2024年3月19日(火)

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19日(火) 10:00 ~ 11:20 A1456(14号館 [5階] 1456)

[A1456-2am] 01. 化学教育・化学史

座長：高原 周一、長南 幸安

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1456-2am-01]
量子アルゴリズムによる量子化学計算ソフトウェア"QURI"を用いた学部講義での実施事例とその教育効果

○松井 亨[1]、大西 駿也[2]、高椋 章太[2] (1. 筑波大学、2. QunaSys)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1456-2am-02]
原子軌道に類似したクラドニ図形を生成する実験装置の開発

○高原 周一[1] (1. 岡山理科大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1456-2am-03]
オンデマンド化学実験教材の開発：実験器具の基本操作法と理解度調査

○種田 将嗣[1]、木村 考佑[1]、神納 理子[1]、嶋田 裕佳子[1]、安積 典子[1]、坂口 隆太郎[2]、Andrew Gung[3] (1. 大阪教育大学、2. 大阪教育大学附属平野小学校、3. ケニス株式会社)

日本語
10:40 ~ 10:50
[A1456-2am-04]
玉ねぎのアップサイクル：緑の染色で配位結合を感じる

○加治屋 大介[1] (1. 足利大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1456-2am-05]
ヒ素の生物濃縮を実感できる実験方法の開発

○長南 幸安[1]、杉山 朝洋[1] (1. 弘前大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1456-2am-06]
アンモニアのエネルギー資源利用に関する授業実践

○杉江 瞬[1]、寺口 侑真[2]、長南 幸安[2] (1. 弘前大学大学院、2. 弘前大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1456-2am-07]
山形大学地域共創STEAM教育推進センターの設立と取組み事例

○安達 茜[1]、栗山 恭直[2] (1. 山形大STEAM、2. 山形大理)

© 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］ | 02. 理論化学・情報化学・計算化学：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 10:00 ~ 11:30 H937(9号館 [3階] 937)

[H937-2am] 02. 理論化学・情報化学・計算化学

座長：山田 篤志、尾形 修司

英語
10:00 ~ 10:10
[H937-2am-01]
一酸化炭素分子の光誘起回転波束ダイナミクスの量子シミュレーション

○飛永 采珠[1]、Erik Lötstedt[1]、山内 薫[1,2] (1. 東京大学理学系研究科、2. 東京大学アト秒レーザー研究機構)

英語
10:10 ~ 10:20
[H937-2am-02]
NISQデバイスを用いた多次元多粒子系の量子ダイナミクスシミュレーションのためのアルゴリズム開発

○通岡 知輝[1]、エリック ローツステッド[1]、山内 薫[1,2] (1. 東京大学大学院理学系研究科、2. 東京大学アト秒レーザー科学研究機構)

日本語
10:20 ~ 10:30
[H937-2am-03]
シラン化合物処理されたアルミニウムとアミン硬化型樹脂との水分で増強される接着の第一原理計算

○尾形 修司[1]、中村 優希[1]、山本 慎太郎[2]、高橋 佑輔[2]、宮前 孝行[3] (1. 名古屋工業大学、2. 神戸製鋼所、3. 千葉大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[H937-2am-04]
光共振器内のもとでの水分子のダイナミクス

○日高 拓海[1]、Nguyen Thanh Phuc[1]、佐藤 啓文[1] (1. 京大工)

日本語
10:50 ~ 11:00
[H937-2am-05]
光電場＋古典電子分子動力学法による水液相の非共鳴表面増強ラマン散乱シミュレーション

○山田 篤志[1] (1. 防衛大学校)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H937-2am-06]
分子動力学計算による脂質フリッパーゼ MurJ の構造変化の解析

○森 貴治[1] (1. 東京理科大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H937-2am-07]
加水分解酵素の機能制御を目指した共溶媒添加効果の全原子MDによる解析

○大坂 龍司[1]、石田 豊和[2]、笠原 健人[1]、松林 伸幸[1] (1. 大阪大学、2. 産総研)

日本語
11:20 ~ 11:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[H937-2am-08]
ルビスコにおける3-ホスホグリセリン酸の挙動に関する分子動力学研究

○佐藤 史弥[1]、沈 君偉[1]、原田 祐希[1]、中村 振一郎[1] (1. 熊本大学)

アカデミックプログラム［A講演］ | 02. 理論化学・情報化学・計算化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 15:55 ~ 16:45 H937(9号館 [3階] 937)

[H937-2vn] 02. 理論化学・情報化学・計算化学

座長：小林 正人、石山 達也

日本語
15:55 ~ 16:05
[H937-2vn-01]
水物性の温度・圧力依存性を取り入れた分極連続体モデルによる高温—高圧領域の平衡同位体分別の計算

○岡田 賢[1]、西澤 学[1] (1. 海洋機構)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H937-2vn-02]
量子化学計算によるSi(100)面及びSi(110)面上の結晶成長機構の解析

○石塚 茉奈[1]、山口 勉功[1]、国吉 ニルソン[1] (1. 早大院)

日本語
16:15 ~ 16:25
[H937-2vn-03]
複数種類のリン脂質分子の加水分解反応における量子化学計算

○程 雲昊[1]、ハラ エミリオサトシ[2]、国吉 ニルソン[1] (1. 早大院、2. 岡大院)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H937-2vn-04]
量子化学計算によるビスフェノールAの熱分解経路の解析

○永積 薫[1]、山口 勉功[1]、国吉 ニルソン[1] (1. 早大理工)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H937-2vn-05]
フェナレニル型配位子を有するガリレンの紫外可視吸収スペクトルの量子化学計算

○川崎 愛矢[1]、中筋 千尋[2]、岸 亮平[2,3,4,5]、北河 康隆[2,3,4,5,6]、向井 虹渡[7]、兒玉 拓也[4,7]、鳶巣 守[4,7] (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工、3. 阪大QIQB、4. 阪大ICS-OTRI、5. 阪大RCSEC、6. 阪大CSRN、7. 阪大院工)

© 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］ | 03. 物理化学—構造：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 9:30 ~ 11:30 A1452(14号館 [5階] 1452)

[A1452-2am] 03. 物理化学—構造

座長：原野 幸治、水野 元博

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1452-2am-01]
DEER法を用いたDNA存在下におけるヘテロクロマチンタンパク質のローカル構造

○徐 異凡[1]、二宮 優世[2]、平居 永名[2]、豊田 和男[1]、塩見 大輔[1]、末武 勲[3]、荒田 敏昭[1]、工位 武治[1]、佐藤 和信[1] (1. 阪公大院、2. 阪市大理、3. 中村学園大)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1452-2am-02]
Cw/パルスESR法による安定なトリチルラジカル誘導体の電子構造と電子スピン緩和

○野呂 帆乃佳[1]、Kevin Kopp[2]、Olav Shiemann[2]、工位 武治[1]、佐藤 和信[1] (1. 大阪公立大学、2. ボン大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1452-2am-03]
時間分解電子スピン共鳴法とパルス電子スピン共鳴法による非フラーレン型有機薄膜太陽電池の界面電荷分離状態の解析

○村山 加純[1]、小堀 康博[1,2,3]、婦木 正明[1,2,3] (1. 神戸大院理、2. 神戸大分子フォト、3. CREST, JST)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1452-2am-04]
透過型電子顕微鏡を用いた多元合金サブナノ粒子の直接観察

○本庄 紗季[1]、赤田 雄治、稲津 美紀、吉田 将隆[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1452-2am-05]
原子ダイナミクスの直接観察による金属サブナノ粒子の動的構造解明

○大黒 諒[1]、赤田 雄治、吉田 将隆[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研)

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1452-2am-06]
透過電子顕微鏡による二元合金サブナノ粒子の元素相溶性評価

○内木 乃亜[1]、赤田 雄治、吉田 将隆[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研)

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1452-2am-07]
(√3x√3)R30° 構造からの一軸性膨張、圧縮により形成されるSi(111)、Ge(111)面上の不整合Pb吸着構造

○山田 正理[1]、佐藤 優大[1]、土師 将裕[1]、長谷川 幸雄[1] (1. 東京大学　物性研究所)

日本語
11:00 ~ 11:10

© 2024 公益社団法人日本化学会

[A1452-2am-08]

パルスレーザー堆積法による黒色斜方晶セシウムスズヨウ化物ペロブスカイト薄膜の構築

○池田 万葉[1]、高張 真美[1]、近松 彰[1]、近藤 敏啓[1] (1. お茶の水女子大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[A1452-2am-09]

*In-situ*電気化学ラマン振動分光法による酸素発生反応触媒の特性評価

○土本 兼廣[1]、福島 知宏[2]、村越 敬[2] (1. 北大院総化、2. 北大院理)

日本語

11:20 ~ 11:30

[A1452-2am-10]

A Study on Improvement of Machine Learning-Assisted QSAR Model for Prediction Acute Toxicity: Focused on Priority Assessment Chemicals

○YUHO YANG[1], YOUNGWOO CHON[1] (1. The Univ. of Inha)

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 A1441(14号館 [4階] 1441)

[A1441-2pm] 04. 物理化学—物性

座長：久保 和也、藤林 将

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1441-2pm-01]

有機トポロジカル物質のバンド構造と結晶構造の関係

○舩津 公輝[1]、平本 朔良[1]、岡 竜平[1]、内藤 俊雄[1,2] (1. 国立大学法人愛媛大学、2. エネルギーの高効率利用と貯蔵に関する材料開発研究ユニット)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1441-2pm-02]

ヘテロ原子置換が単分子電気伝導に与える影響に関するLippmann-Schwinger方程式に基づいた理論研究

○西田 光博[1]、甘水 君佳[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RCSEC、4. 阪大ICS-OTRI、5. 阪大SRN-OTRI)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1441-2pm-03]

アセトンイミニウム誘導体を対カチオンとする新規アクセプター塩α‴-β-[Ni(dmit)$_2$]$_3$(*N*-(2,5-ブロモベンジル)-*N*-イソプロピリデンイミニウム)$_2$Cl·アセトン

○圷 広樹[1]、中澤 康浩[1] (1. 大阪大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1441-2pm-04]

ペロブスカイト型分子結晶ptaH$_2$(NH$_4$)X$_3$(X=Br, I)の構造と物性

○松田 裕海[1]、朝井 廉太朗[2]、鈴木 敦子[2]、綱島 亮[2] (1. 山口大理、2. 山口大院創成科学)

英語
13:40 ~ 13:50
[A1441-2pm-05]

Molecular Assemblies and Physical Properties of Proton-Transferred Octaaminotetraphenylene Phosphate Salts

○Mu Li[1], Takashi Takeda[2], Shun Dekura[1,3], Tomoyuki Akutagawa[1,3] (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2. Faculty of Science, Shinshu University, 3. IMRAM, Tohoku University)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1441-2pm-06]

三元系固溶体dabcoH･(Cl, Br, I)の構造と誘電特性

○大石 優希[1]、三部 宏平[2]、鈴木 敦子[1]、芥川 智行[2,3]、綱島 亮[1] (1. 山口大院創成科学、2. 東北大院工、3. 東北大多元研)

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1441-2pm-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

ネマチック液晶相を示すアルキルアミド置換ベンゼン誘導体の相転移挙動と誘電物性

○若松 佳苗[1]、出倉 駿[1,2]、芥川 智行[1,2] (1. 東北大院工、2. 東北大多元研)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1441-2pm-08]

アゾールカルボン酸誘導体を基盤とした金属錯体結晶の構造と物性

○堤 咲良[1]、出倉 駿[1,2]、芥川 智行[1,2] (1. 東北大院工、2. 東北大多元研)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1441-2pm-09]

アゾ配位子を有するNi(III)錯体の原子価不安定性

○野口 拓海[1]、宮脇 敦大[1]、持田 智行[1]、櫻井 敬博[2]、大久保 晋[3]、太田 仁[3]、髙橋 一志[1] (1. 神戸大学大学院理学研究科、2. 神戸大学研究基盤センター、3. 神戸大学分子フォトサイエンスセンター)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1441-2pm-10]

分子性イオン結晶(Na)([2.2.2]cryptand)[Ni(dmit)$_2$]における選択的吸着挙動と構造・磁性

○高橋 仁徳[1,2]、Xin Zheng[3]、高橋 優太[2]、野呂 真一郎[3]、中村 貴義[1,2] (1. 北大電子研、2. 北大院環境、3. 北大地球環境)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1441-2pm-11]

重元素置換によるEDOTオリゴマー伝導体の高伝導化

○小野塚 洸太[1]、藤野 智子[1]、宮本 辰也[2]、山川 貴士[2]、岡本 博[2]、秋葉 宙[1]、山室 修[1]、大池 広志[3]、森 初果[1] (1. 東大物性研、2. 東大新領域、3. 科学技術振興機構 さきがけ)

英語
15:00 ~ 15:10
[A1441-2pm-12]

Molecular Assembly Structures and Physical Properties of 2,3-Diaminophenazine

○XINYUAN MA[1], Shun Dekura[1,2], Tomoyuki Akutagawa[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University , 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1441-2pm-13]

トリアゾール骨格を有する水素結合型*p*-ベンゾキノン誘導体の合成、構造及び物性

○原田 史織[1]、出倉 駿[2,3]、芥川 智行[2,3] (1. 東北大工、2. 東北大院工、3. 東北大多元研)

日本語
15:20 ~ 15:30
[A1441-2pm-14]

アルカン-α,ω-ジニトリルの相挙動と構造および誘電特性

○小野寺 希望[1]、出倉 駿[2,3]、芥川 智行[2,3] (1. 東北大工、2. 東北大院工、3. 東北大多元研)

日本語
15:30 ~ 15:40
[A1441-2pm-15]

複数のアルキルアミド基を有するベンゼン誘導体の分子集合構造と物性

○飯田 沙織[1]、笠原 遥太郎[2]、芥川 智行[2]、武田 貴志[1] (1. 信大、2. 東北大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

© 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］ | 05. 物理化学—反応：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:20 A1455(14号館 [5階] 1455)

[A1455-2am] 05. 物理化学—反応

座長：永田 利明、奥津 賢一

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1455-2am-01]
衝突誘起解離質量分析によるカドミウム硫黄クラスター$[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4-}$および解離イオンの構造評価

○湯川 圭祐[1]、村松 悟[1]、高畑 遼[2]、寺西 利治[2]、井口 佳哉[1] (1. 広島大学、2. 京都大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1455-2am-02]
イオン移動度質量分析によるフッ化銀クラスターカチオンの幾何構造の研究

○成瀬 優太[1]、坂倉 広也[2]、中島 優斗[2]、大下 慶次郎[2]、美齊津 文典[2] (1. 東北大理、2. 東北大院理)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1455-2am-03]
イオン画像観測法を用いたO_4^+の紫外可視光解離過程に関する研究

○渡部 悠[1]、小柴 拓実[2]、伊藤 悠吏[2]、菅野 学[2]、大下 慶次郎[2]、美齊津 文典[2] (1. 東北大理、2. 東北大院理)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1455-2am-04]
低温イオントラップ—イオン移動度質量分析を用いた分子内プロトン移動反応機構とその速度定数の研究

○角田 健吾[1]、布施 大輝[1]、高崎 佑也[1]、大下 慶次郎[1]、美齊津 文典[1] (1. 東北大学院理学研究科)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1455-2am-05]
低温イオン移動度質量分析によるメチルアンモニウムイオンージベンゾ-24-クラウン-8錯体の異性体構造の研究

○渡辺 喬介[1]、伊藤 亮佑[2]、大下 慶次郎[2]、美齊津 文典[2] (1. 東北大理、2. 東北大院理)

英語
9:50 ~ 10:00
[A1455-2am-06]
有機基板上に担持した単一サイズ銀ナノクラスターの電荷状態と反応性の制御

○西川 高史[1]、四ノ宮 康[1]、井上 朋也[1]、中嶋 敦[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1455-2am-07]
時間波形測定による四塩化炭素液滴中の高次誘導ラマン散乱光発生機構の解明

○片岡 留伊慈[1]、河野 淳也[1] (1. 学習院大学)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:20 ~ 10:30

[A1455-2am-08]

液滴分子線赤外レーザー蒸発法とデジタルイオントラップを用いた気相イオン蛍光分光装置の開発

○奥津 賢一[1]、岡 巧[1]、水村 華子[1]、河野 淳也[1] (1. 学習院大理)

英語

10:30 ~ 10:40

[A1455-2am-09]

Dependence of the oscillation of N_2^+ lasing signals at 391 nm on the wavelength of seed laser pulses

○Tomoya Yamauchi[1], Hiroki Mashiko[2], Toshiaki Ando[1], Erik Lötstedt[1], Atushi Iwasaki[1], Kaoru Yamanouchi[1] (1. The Univ. of Tokyo, 2. NTT Advanced Technology Corporation)

英語

10:40 ~ 10:50

[A1455-2am-10]

Reactions of iron cationic clusters with hydrogen molecules investigated by gas-phase thermal desorption spectrometry

○Xueshan Wu[1], Yufei Zhang[1], Masato Yamaguchi[1], Toshiaki Nagata[1], Ken Miyajima[1], Fumitaka Mafuné[1] (1. The University of Tokyo)

日本語

10:50 ~ 11:00

[A1455-2am-11]

気相昇温脱離法を用いたロジウムクラスターの水素吸蔵性能の研究

○藏下 隼人[1]、Yangkun Wu[1]、工藤 聡[1]、山口 雅人[1]、永田 利明[1]、宮島 謙[1]、真船 文隆[1] (1. 東大)

英語

11:00 ~ 11:10

[A1455-2am-12]

Computational investigation on hydrogen storage capacity of transition metal dimers

○Yufei Zhang[1], Masato Yamaguchi[1], Toshiaki Nagata[1], Satoshi Kudoh[1], Ken Miyajima[1], Fumitaka Mafuné[1] (1. School of Arts and Sciences, The Univ. of Tokyo)

日本語

11:10 ~ 11:20

[A1455-2am-13]

熱的条件下における貴金属クラスターの光電子イメージング

○山口 雅人[1]、立川 慧太郎[1]、永田 利明[1]、宮島 謙[1]、真船 文隆[1] (1. 東京大学)

© 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］ | 05. 物理化学—反応：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:10 A1454(14号館 [5階] 1454)

[A1454-2pm] 05. 物理化学—反応

座長：隈部 佳孝、中曽根 祐介

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1454-2pm-01]
様々な濃度の三種類のアルキル硫酸塩または臭化セチルトリメチルアンモニウムの水溶液に懸濁させたペリレン微結晶のレーザーアブレーションによるナノ粒子の生成

○宮城 塁[1]、玉城 喜章[1] (1. 琉球大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1454-2pm-02]
フェルラ酸の溶液中および固体表面上での蛍光スペクトル変化

○中西 陽菜[1]、上井 幸司[1,2]、飯森 俊文[1,2] (1. 室蘭工大理工、2. 室蘭工大院工)

英語
13:20 ~ 13:30
[A1454-2pm-03]
Monitoring Charge Transfer Dynamics of Trapped Holes in ZnO Utilized for Ethanol Oxidation Using Near-Field Heterodyne Transient Grating and Charge Carrier-Selective Heterodyne Transient Grating Methods

○Younghyun Kim[1], Woon Yong Sohn[1] (1. Chungbuk National University)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1454-2pm-04]
ピコ秒時間分解赤外分光を用いた半導体-金属錯体複合系によるCO_2還元過程の研究

○長尾 陸矢[1]、屋良 雅也[1]、本田 瑛之[1]、江原 巧[1]、小川 知弘[1]、宮田 潔志[1]、恩田 健[1] (1. 九大院理)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1454-2pm-05]
動的平衡状態における水溶液系有機無機ペロブスカイトのその場観測

○竹内 愛斗[1]、隈部 佳孝[2]、立川 貴士[1,2] (1. 神戸大院理、2. 神戸大分子フォト)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1454-2pm-06]
水への安定性を示すスズ系ハライドペロブスカイトの発光挙動

○田中 直純[1]、隈部 佳孝[2]、立川 貴士[1,2] (1. 神戸大、2. 神戸大分子フォト)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1454-2pm-07]
励起フラーレンC_{60}ジアニオンの分子内電子移動

○Chao Lu[1]、小林 真和[1]、藤塚 守[1] (1. 大阪大学)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

14:20 ~ 14:30

[A1454-2pm-08]

マルチヘムタンパク質を用いた分子ヒーターの加熱能の改良

○伊藤 麻鳳[1]、石川 春人[2]、水谷 泰久[2] (1. 阪大理、2. 阪大院理)

日本語

14:30 ~ 14:40

[A1454-2pm-09]

光誘起フォールディング反応ダイナミクスに対するクラウディング効果

○藤原 圭梧[1]、中曽根 祐介[1]、中岡 育也[1]、大田 帆香[3]、川越 聡一郎[2]、石森 浩一郎[3]、斎尾 智英[2]、寺嶋 正秀[1] (1. 京都大学、2. 徳島大学 、3. 北海道大学)

日本語

14:40 ~ 14:50

[A1454-2pm-10]

光センサータンパク質OCPとその制御タンパク質FRPの相互作用ダイナミクス

○渡嘉敷 直志[1]、大畑 貴聖[1]、床次 俊郎[2]、中曽根 祐介[1]、寺嶋 正秀[1] (1. 京都大学、2. 学習院大)

日本語

14:50 ~ 15:00

[A1454-2pm-11]

RAFT剤の置換基が光重合開始ラジカルとの反応に及ぼす影響の検証

○三宅 祐輔[1]、岩見 崇大[1]、田鍋 果歩[1]、金折 賢二[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語

15:00 ~ 15:10

[A1454-2pm-12]

ベンゼンを中心としたカルバゾールオリゴマーの励起状態ダイナミクス

○木村 悠雅[1]、齋藤 竜太[1]、森 重樹[2]、宇野 英満[1]、高瀬 雅祥[1]、石橋 千英[1] (1. 愛媛大学、2. 愛媛大学ADRES)

© 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］ | 06. 分析化学：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 A1453(14号館 [5階] 1453)

[A1453-2am] 06. 分析化学

座長：吉村 英哲、大城 敬人

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1453-2am-01]
「情報伝達物質のサイクリックグアニン分子の１分子識別法の開発」

○福田 佳帆[1]、大城 敬人[2]、小本 祐貴[2]、谷口 正輝[2] (1. 金蘭千里高等学校、2. 大阪大学　産業科学研究所)

英語
9:10 ~ 9:20
[A1453-2am-02]
腫瘍マーカー分子のヒドロキシメチル化シトシン分子の１分子識別法の開発

○中村 心咲[1,2]、大城 敬人[2]、小本 祐貴[2]、谷口 正輝[2] (1. 梅花高等学校、2. 大阪大学　産業科学研究所)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1453-2am-03]
遺伝子発現制御にかかわるアセチル化リジンの１分子検出法の開発

○野津 柚乃[1]、大城 敬人[2]、小本 祐貴[2]、谷口 正輝[2] (1. 兵庫県立加古川東高等学校、2. 大阪大学　産業科学研究所)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1453-2am-04]
筋ジストロフィー症解明・診断に向けたメチルリジン１分子識別法の開発

○濱崎 鈴和[1]、大城 敬人[2]、小本 祐貴[2]、谷口 正輝[2] (1. 大阪大谷高等学校、2. 大阪大学　産業科学研究所)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1453-2am-05]
Cu(111)表面におけるアセチレンの脱水素化反応に関する単一分子レベル研究

○舘田 匠馬[1,2]、李 民喜[1,2]、稲垣 万貴[2]、勝部 大樹[2]、数間 恵弥子[1,2]、金 有洙[1,2] (1. 東大、2. 理研)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1453-2am-06]
走査トンネル顕微鏡を用いた銀表面上におけるCO_2の吸着状態の実空間観測

○小粥 徹[1,2]、李 民喜[1,2]、稲垣 万貴[2]、数間 恵弥子[1,2]、金 有洙[1,2] (1. 東大、2. 理研)

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1453-2am-07]
HS-GCMS分析による構造トリアシルグリセロールの酸化劣化ガスの経時変化

○佐藤 博文[1]、服部 幸太郎[2]、大高 敦[2] (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所、2. 大阪工業大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1453-2am-08]
ケーブル火災の早期検出に向けたガスセンサーシステムの開発

© 2024 公益社団法人日本化学会

○杉谷 元優[1]、田中 航[1]、細見 拓郎[1]、高橋 綱己[1]、Jiangyang Liu[1]、柳田 剛[1,2] (1. 東大、2. 九大)

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1453-2am-09]
ポリプロピレン樹脂に含まれる難燃剤の経皮曝露試験を通じた安全性評価

○井立 寛人[1]、石田 真穂[2]、徳村 雅弘[2]、白井 智大[1]、宮崎 高則[1]、牧野 正和[2] (1. 東ソー株式会社、2. 静岡県立大学)

英語
10:40 ~ 10:50
[A1453-2am-10]
Sbドーパントと金属ナノ粒子触媒を用いた環境変動に対して堅牢なSnO_2ナノフィルムガスセンサ

○WANG XI[1]、本田 陽翔[1]、高橋 綱己[1]、Jirayupat Chaiyanut[1,3]、田中 航[1]、細見 拓郎[1]、Chen Chia-Hsiu[3]、入江 満[3]、柳田 剛[1,2] (1. 東大院工、2. 九大総理工、3. MI-6㈱)

英語
10:50 ~ 11:00
[A1453-2am-11]
界面・構造制御によるナノセルロース水晶振動子湿度センサーの高感度化

○曾 静[1]、田中 航[1]、細見 拓郎[1]、高橋 綱己[1]、劉 江洋[1]、柳田 剛[1,2] (1. 東大院工、2. 九大総理工)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1453-2am-12]
オプトードによるブチリルコリンエステラーゼの簡易測定法の検討

○佐藤 怜[1]、正留 隆[1] (1. 芝浦工業大学)

英語
11:10 ~ 11:20
[A1453-2am-13]
CRISPR/Cas12aシステム及び自己検査用血糖値測定器を組み合わせた核酸定量を可能とする紙基板分析デバイスの開発

○谷藤 遥平[1]、童 国棟[1]、蛭田 勇樹[1]、チッテリオ ダニエル[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[A1453-2am-14]
石英系シングルモード光導波路を用いた尿素濃度計測

○臼倉 拓弥[1]、佐藤 直樹[1]、松原 礼高[1] (1. 古河電気工業株式会社)

日本語
11:30 ~ 11:40
[A1453-2am-15]
プラズモン増強蛍光イメージングによる唾液中のカンジダマンナン変化量評価

○能見 隆登[1]、八子 将也[1]、名和 靖矩[1]、田和 圭子[1]、栗田 浩[2] (1. 関西学院大学院理工、2. 信州大医)

© 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］ | 07. 無機化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 A1444(14号館 [4階] 1444)

[A1444-2am] 07. 無機化学

座長：林 文隆、鈴木 康孝

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1444-2am-01]
高温高圧水素処理によるホウ化水素シートの水素脱離メカニズムの探索

○安田 幸広[1]、後藤 知歩[1]、中平 夕貴[3]、内海 伶那[3]、齋藤 寛之[3]、中野 智志[4]、伊藤 伸一[2]、引地 美亜[2]、折茂 慎一[5,6]、近藤 剛弘[2,5] (1. 筑波大院、2. 筑波大数物・ZeroEFM・TREMS、3. 量子科学技術研究開発機構、4. 物質・材料研究機構、5. 東北大WPI-AIMR、6. 東北大IMR)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1444-2am-02]
$NaBH_4$ を用いたホウ素を含む新規二次元物質の作製

○竹山 日南子[1]、伊藤 伸一[1]、近藤 剛弘[1] (1. 筑波大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1444-2am-03]
二光子蛍光相関分光法を用いたスメクタイトー発光性有機分子複合体のコロイドの評価

○鈴木 康孝[1]、南 佑弥[1]、谷 誠治[1]、川俣 純[1] (1. 山口大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1444-2am-04]
リン酸水素-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル/層状水酸化亜鉛の合成とその熱分解挙動

○堀口 奈湖[1]、會澤 純雄[1]、桑 静[1]、平原 英俊[1]、佐藤 久子[2] (1. 岩手大学、2. 愛媛大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1444-2am-05]
水系懸濁液中での遷移金属酸化物ナノシートの超長周期配列と構造色の発現

○菊地 貴行[1,2]、海老名 保男[1]、坂井 伸行[1]、馬 仁志[1,2]、佐々木 高義[1] (1. 物質・材料研究機構、2. 早稲田大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1444-2am-06]
高結晶性メソポーラスアルミナの合成

○若林 隆太郎[1]、木村 辰雄[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1444-2am-07]
層状複水酸化物結晶を用いたアニオン交換反応の熱力学的解析

○杉谷 広晶[1]、白数 優花[1]、林 文隆[1]、山田 哲也[1]、手嶋 勝弥[1] (1. 信州大学)

日本語
10:20 ~ 10:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[A1444-2am-08]

選択フッ化物イオン吸着を指向した層状複水酸化物結晶のデータ駆動型探索

○林 文隆[1]、原田 隆希[1]、金子 弘昌[2]、山田 哲也[1]、手嶋 勝弥[1] (1. 信州大学、2. 明治大学)

日本語

10:30 ~ 10:40

[A1444-2am-09]

層状ケイ酸塩被覆によるシリコン表面の反射防止効果の発現

中内 悠貴[1]、○岡田 友彦[1] (1. 信州大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[A1444-2am-10]

粒状層状複水酸化物の新規作製法の開発とアンチモン吸着特性評価

○寺島 司[1]、森岡 佑太[1]、浅尾 直樹[1] (1. 信州大学大学院)

日本語

11:00 ~ 11:10

[A1444-2am-11]

Sg(Z=106)を模擬したMoオキシ塩化物の等温ガスクロマトグラフ挙動

○名取 日菜[1,2]、佐藤 哲也[1,2]、浅井 雅人[2]、伊藤 由太[2]、内馬場 優太[1,2]、Gong Gyeongmin[1,2]、塚田 和明[2]、宮地 優太[1,2]、永目 諭一郎[2] (1. 茨城大学、2. 原子力機構先端研)

日本語

11:10 ~ 11:20

[A1444-2am-12]

超重元素溶液化学研究に向けたα線検出器用機能性表面の開発

○佐藤 哲也[1,2]、Gong Gyoengmin[2,1]、本多 真紀[1]、山口 央[2]、宮地 優太[2,1]、名取 日菜[2,1]、塚田 和明[1]、浅井 雅人[1]、伊藤 由太[1]、永目 諭一郎[1] (1. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構、2. 茨城大学)

日本語

11:20 ~ 11:30

[A1444-2am-13]

102番元素ノーベリウムの研究に向けた二族元素のクラウンエーテルを用いた固液抽出実験

○王 瑞麟[1,2]、渡邊 瑛介[3]、板倉 悠大[1,2]、柴本 恭佑[1]、紺野 未夢[1]、金子 政志[1]、永田 光知郎[1]、笠松 良崇[1] (1. 大阪大学、2. 理化学研究所、3. 高エネルギー加速器研究機構)

日本語

11:30 ~ 11:40

[A1444-2am-14]

104番元素ラザホージウムの硫酸塩錯形成における全生成定数の評価

○横北 卓也[1,2]、笠松 良崇[3]、渡邉 瑛介[3]、小森 有希子[2]、重河 優大[2]、森 大輝[2]、王 洋[2]、二宮 秀美[3]、速水 翔[3]、東内 克馬[3]、ゴーシュ コースタブ[2]、篠原 厚[4]、羽場 宏光[2] (1. 東北大学、2. 理化学研究所、3. 大阪大学、4. 大阪青山大学)

© 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］ | 08. 触媒：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 13:30 ~ 15:30 A1457(14号館 [5階] 1457)

[A1457-2pm] 08. 触媒

座長：吉川 聡一、宍戸 哲也

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1457-2pm-01]
TiO_2ナノ粒子内包中空シリカの合成と電極固定化による機能化

○原田 隆史[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1] (1. 阪大)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1457-2pm-02]
立体選択性を切り替える刺激応答性グアニジン触媒の開発

○古市 達也[1]、神出 啓義、今堀 龍志[1] (1. 東京理科大学大学院)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1457-2pm-03]
固体酸触媒を用いた水熱糖化反応における種々のバイオマスの反応性の評価

○須藤 雅也[1]、佘 少 [1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] (1. 東京農工大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1457-2pm-04]
硫酸化TiO_2/SiO_2を用いたリグノセルロース系バイオマスの水熱糖化

○渡辺 ひかる[1]、佘 少樺[1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] (1. 東京農工大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1457-2pm-05]
タイトル$SrTiO_3$ナノ粒子の酸塩基性質へのAサイト金属ドープ効果

○相原 健司[1]、青木 航流[1]、鎌田 慶吾[1] (1. 東工大　フロンティア材料研)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1457-2pm-06]
Cu(I)複合金属酸化物を用いた二酸化炭素還元触媒の開発

○髙橋 渉真[1]、吉川 聡一[1]、山添 誠司[1] (1. 東京都立大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1457-2pm-07]
二酸化炭素水素化によるメタノール合成における金属添加担持金触媒

○野本 賢俊[1]、中川 拓海[1]、三浦 大樹[1,2]、宍戸 哲也[1,2] (1. 東京都立大学、2. 東京都立大学　水素エネルギー社会構築推進研究センター)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1457-2pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

担持Au触媒によるH_2-D_2交換反応

○奥住 雄一郎[1]、中川 拓海[1]、三浦 大樹[1,2]、宍戸 哲也[1,2] (1. 東京都立大学、2. 東京都立大学　水素エネルギー社会構築推進研究センター)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1457-2pm-09]

アミノポリマーを鋳型としたPdAgナノ粒子内包中空シリカ触媒の合成とCO_2からのギ酸合成反応への応用

○櫻井 幹宏[1]、桑原 泰隆[1]、山下 弘巳[1] (1. 大阪大学大学院工学研究科)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1457-2pm-10]

担持AuPd合金触媒を利用した二酸化炭素水素化による連続ギ酸合成

○桐野 凌汰[1]、三浦 大樹[1]、宍戸 哲也[1] (1. 東京都立大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[A1457-2pm-11]

Co系触媒を用いたプラズマ触媒によるCO_2水素化反応

○井上 琴音[1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] (1. 東京農工大学)

© 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］ | 08. 触媒：口頭A講演

2024年3月19日(火) 14:00 ~ 15:40 A1458(14号館 [5階] 1458)

[A1458-2pm] 08. 触媒

座長：岩瀬 和至、泉 康雄

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1458-2pm-01]
ペロブスカイト型構造を持つ$BaZr_{1-x}Co_xO_3$を用いたCO_2水素化

○小畑 直樹[1]、小林 みのり[1]、浪花 晋平[1]、井口 翔之[1]、田中 庸裕[1,2,3]、寺村 謙太郎[1,2,3] (1. 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻、2. 京大ESICB、3. 福井謙一研究記念センター)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1458-2pm-02]
13族金属を添加したセリア系複合酸化物触媒の調製とCO_2水素化反応特性

○日比谷 来希[1]、Chaoqi CHEN[1]、邨次 智[1]、中野 遼[1]、山下 誠[1]、唯 美津木[1] (1. 名古屋大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[A1458-2pm-03]
二酸化炭素水素化反応における元素探索と複合化による挙動評価

○是兼 萌夏[1]、西村 俊[1] (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1458-2pm-04]
CO_2電解還元反応によるギ酸生成におけるCu-Bi触媒の構造評価

○平山 史門[1]、別府 孝介[1]、岡崎 琢也[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1458-2pm-05]
モリブデン白金合金サブナノ粒子によるCO_2活性化

○住久 貴俊[1]、Augie Atqa[1]、森合 達也[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1458-2pm-06]
Ptサブナノ粒子による低温RWGS反応の機構解明

○中条 隼[1]、Augie Atqa[1]、森合 達也[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1458-2pm-07]
担持Pd触媒を用いた逆水性ガスシフト反応におけるMnの添加効果

○大谷 優友[1]、岡 晋太郎[1]、浪花 晋平[1]、井口 翔之[1]、田中 庸裕[1,2,3]、寺村 謙太郎[1,2,3] (1. 京都大学、2. 京都大学ESICB、3. 京都大学福井謙一記念センター)

日本語
15:20 ~ 15:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[A1458-2pm-08]

逆水性ガスシフト反応における$Pd/SrTi_{1-x}Mn_xO_3$触媒への第二金属添加効果

○後藤 啓太[1]、小林 みのり[1]、浪花 晋平[1]、井口 翔之[1]、田中 庸裕[1,2,3]、寺村 謙太郎[1,2,3] (1. 国立大学法人京都大学、2. 京都大学ESICB、3. 京都大学福井謙一記念研究センター)

英語

15:30 ~ 15:40

[A1458-2pm-09]

VOx修飾Ptナノ粒子内包中空多孔シリカナノリアクターによる逆水性ガスシフト反応

○Caiyun Xu[1,2]、桑原 泰隆[1]、山田 剛寛[1]、Shenghu Zhou[2]、山下 弘巳[1] (1. 大阪大学、2. 華東理工大学)

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:30 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-2pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：亀尾 肇、中田 憲男

日本語
13:00 ~ 13:10
[F1231-2pm-01]
四鉄—四炭素骨格を置換基として有する電子供与性ホスフィンの合成と性質

○中山 健太[1]、太田 俊[1]、岡﨑 雅明[1] (1. 弘前大院理工)

日本語
13:10 ~ 13:20
[F1231-2pm-02]
シクロペンタジエニル (Cp) 配位子を有するキュバン型[$Mo_2Fe_2S_4$]クラスターの合成とCO_2還元反応における触媒活性の評価

○下山 さやか[1]、松岡 優音[1]、谷藤 一樹[1]、大木 靖弘[1] (1. 京都大学化学研究所)

日本語
13:20 ~ 13:30
[F1231-2pm-03]
[Mo_3S_4]クラスター部位を有する修飾電極の創出

○渡部 凜[1]、伊豆 仁[1]、谷藤 一樹[1]、近藤 美欧[2]、正岡 重行[3]、大木 靖弘[1] (1. 京大化研、2. 東工大理学院、3. 阪大院工)

英語
13:30 ~ 13:40
[F1231-2pm-04]
PNS型ピンサー配位子を有するルテニウム錯体の開発

○山田 基貴[1]、Marceline Humbert[2]、Julien Monot[2]、Blanca Martin-Vaca[2]、有川 康弘[1]、Didier Bourissou[2] (1. 長崎大学、2. トゥールーズ第三ポール・サバティエ大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[F1231-2pm-05]
非キレート性ジホスフィン架橋ルテニウム二核錯体のアニオンおよび溶媒応答挙動

○加藤 颯真[1]、篠崎 和樹[2]、鈴木 智之[2]、椹木 啓人[2]、桑田 繁樹[1] (1. 立命館大学、2. 東京工業大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[F1231-2pm-06]
o-ジニトロソベンゼン配位子と種々のプロティック配位子を合わせもつルテニウム錯体の合成

金井 崚[2]、○原田 卓弥[1]、椹木 啓人[1]、桑田 繁樹[2] (1. 東京工業大学、2. 立命館大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[F1231-2pm-07]
ホウ素置換内部アルキンのビニリデン転位

○三坪 拓矢[1]、坂尻 浩祐、岩本 貴寛[1]、石井 洋一[1] (1. 中央大学大学院 理工学研究科 応用化学専攻)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
14:20 ~ 14:30
[F1231-2pm-08]
プロティックなピラゾール錯体を用いたナフチルメチルアルコールのアミノ化反応
○藤井 啓輔[1]、田島 直登[2]、梶木 啓人[2]、桑田 繁樹[1] (1. 立命館大学、2. 東京工業大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[F1231-2pm-09]
ビス(アミナール)–1,8-ナフチリジン配位子をもつ多核銅錯体の合成と性質
○御嶽 彩乃[1]、小室 貴士[1]、橋本 久子[1] (1. 東北大)

日本語
14:40 ~ 14:50
[F1231-2pm-10]
大環状配位子内に構築した二核ニッケルおよび銅中心を用いた触媒的C-H水酸化反応
○西村 環[1]、山中 慶太[1]、落合 建太[1]、畑中 翼[1]、舩橋 靖博[1] (1. 阪大院理)

日本語
14:50 ~ 15:00
[F1231-2pm-11]
窒素上がベンゾイミダゾリルメチル基で置換されたイミダゾリウムあるいはその脱プロトン化体を持つニッケル二価錯体の合成と結晶構造
○村上 辰成[1]、岡崎 雅明[1]、太田 俊[1] (1. 弘前大院理工)

日本語
15:00 ~ 15:10
[F1231-2pm-12]
Pd単核I価錯体の生成と反応性
○井上 稜雅[1]、池田 周平[1]、竹内 さゆり[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
15:10 ~ 15:20
[F1231-2pm-13]
ベンゾキノンジオキシム配位子をもつビスキレート型コバルト錯体の合成
○加藤 大智[1]、草野 祐弥[1]、原田 卓弥[2]、桑田 繁樹[1] (1. 立命館大学、2. 東京工業大学)

英語
15:20 ~ 15:30
[F1231-2pm-14]
プロティックなピンサー型イソインドリン－ビス（ピラゾール）配位子を有するコバルト(II)/(III)錯体の相互変換と反応性
○LIN Wei-Syuan[1]、桑田 繁樹[2] (1. 国立大学法人東京工業大学、2. 立命館大学)

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 F1232(12号館 [3階] 1232)

[F1232-2pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：山崎 康臣、谷藤 一樹

日本語
13:00 ~ 13:10
[F1232-2pm-01]
活性中心近傍にメタン結合部位を有する三核銅錯体の合成、構造、メタン酸化

○赤松 杏香[1]、藤川 恭祐[1]、小寺 政人[1] (1. 同志社大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[F1232-2pm-02]
疎水ポケットを持つ六座配位子の二核銅錯体の合成、構造、メタン酸化

○林 佑希哉[1]、藤川 恭祐[1]、小寺 政人[1] (1. 同志社大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[F1232-2pm-03]
グアニジノ基を有するアミン系四座配位子に支持された銅(I)錯体の反応性

○伊藤 凜[1]、杉本 秀樹[1]、伊東 忍[1] (1. 大阪大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[F1232-2pm-04]
酸素分子によるCu(II)-フェノラート錯体からCu(II)-フェノキシルラジカル錯体への変換反応における側鎖インドール基の効果

○金城 星彦[1]、島崎 優一[1]、矢島 辰雄[2] (1. 茨城大学大学院理工学研究科、2. 関西大学化学生命工学部)

日本語
13:40 ~ 13:50
[F1232-2pm-05]
配位の配向効果により自己制御された逐次CuAAC反応の開発

○堀内 栄希[1] (1. 国立大学法人広島大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[F1232-2pm-06]
金属ポルフィリン錯体の電解重合を利用したCO_2還元能を有する電極担持触媒の開発

○勝平 千里[1]、松﨑 拓実[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
14:00 ~ 14:10
[F1232-2pm-07]
Electrochemical CO_2 Reduction by a Framework Catalyst Based on Copper Porphyrin Complex Bearing Pyrene Moieties

○Marc Alec Dominic Ong Yau[1], Kento Kosugi[1], Maho Imai[1], Yutaka Saga[1], Tetsuya Kambe[1], Mio Kondo[2,1,3], Shigeyuki Masaoka[1] (1. Osaka University Graduate School of Engineering, 2. Tokyo Institute of Technology Graduate School of Science, 3. JST PRESTO)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
14:20 ~ 14:30
[F1232-2pm-08]
ピリジンアンカーを有する新規Cuポルフィリン触媒を修飾したTiO_2電極を用いた酸素生成反応

○中村 拓海[1]、小澤 弘宜[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

日本語
14:30 ~ 14:40
[F1232-2pm-09]
新規カチオン性Cuポルフィリン触媒とポリピリジルルテニウム光増感剤を供吸着したTiO_2フォトアノードの作製と酸素生成触媒機能

○Yan Xin[1]、酒井 健[1]、小澤 弘宜[1] (1. 九州大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[F1232-2pm-10]
水をプロトン源とした光触媒的アンモニア合成

○遠藤 佳輝[1]、山﨑 康臣[1]、西林 仁昭[1] (1. 東京大学大学院工学系研究科)

日本語
14:50 ~ 15:00
[F1232-2pm-11]
モリブデンオキソ錯体の窒素固定反応における特異な反応性

○亀田 義勝[1]、杉野目 駿[1]、西林 仁昭[1] (1. 東京大学大学院工学系研究科)

日本語
15:00 ~ 15:10
[F1232-2pm-12]
カチオン性ジルコニウム錯体および$B(C_6F_5)_3$の相乗効果を利用したシランによる二酸化炭素からメタンへの還元反応

○前田 翔海[1]、石井 昭彦[1]、中田 憲男[1] (1. 埼玉大院理工)

日本語
15:10 ~ 15:20
[F1232-2pm-13]
ピリジンを基盤としたMetal-Organic Layerによる触媒反応

○本田 健悟[1]、荒船 博之[2]、澤野 卓大[3]、武内 亮[1] (1. 青山学院大学、2. 鶴岡工業高等専門学校、3. 島根大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[F1232-2pm-14]
可視光エネルギーを用いた触媒的窒素固定反応

○久保 貴裕[1]、山﨑 康臣[1]、西林 仁昭[1] (1. 東京大学大学院)

日本語
15:30 ~ 15:40
[F1232-2pm-15]
新規モリブデンニトリド錯体を用いた窒素分子からイソシアネートへの触媒的変換反応

○杉山 敬太[1]、杉野目 駿[1]、西林 仁昭[1] (1. 東京大学大学院工学系研究科)

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 F1234(12号館 [3階] 1234)

[F1234-2pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：植村 一広、林 幹大

日本語
13:00 ~ 13:10
[F1234-2pm-01]
四価金属イオンを包接した配位高分子のイオン伝導特性

○蒲谷 弥希[1]、貞清 正彰[1] (1. 東理大)

日本語
13:10 ~ 13:20
[F1234-2pm-02]
イオン交換によりマグネシウムイオンを導入した結晶性アニオン性配位高分子の合成とイオン伝導性

○丹羽 真太郎[1]、貞清 正彰[1] (1. 東理大)

英語
13:20 ~ 13:30
[F1234-2pm-03]
Synthesis of Hydrophobic Metal-Organic Frameworks for Proton Conduction

○Tuo Di[1], Yukihiro Yoshida[1], Hiroshi Kitagawa[1] (1. Kyoto University)

英語
13:30 ~ 13:40
[F1234-2pm-04]
Synthesis and Proton Conductivity of Paddlewheel-type Dinuclear Platinum(III) Complex

○Penghao Wang[1], Yukihiro Yoshida[1], Hiroshi Kitagawa[1] (1. Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.)

日本語
13:40 ~ 13:50
[F1234-2pm-05]
ハライドイオンの異なる白金-ロジウム複核錯体の結晶および電子構造

○植村 一広[1] (1. 岐阜大工)

日本語
13:50 ~ 14:00
[F1234-2pm-06]
2-ピレンカルボン酸架橋パドルホイール型二核錯体の構造と電子物性

○高木 恋[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
14:00 ~ 14:10
[F1234-2pm-07]
銀ー硫黄ネットワークおよび親水性側鎖を有する二次元半導体配位高分子の合成と物性評価

○福田 沙取[1]、秋吉 亮平[1]、佐伯 昭紀[2]、中根 崇智[2]、川本 晃大[2]、栗栖 源嗣[2]、田中 大輔[1] (1. 関西学院大学、2. 大阪大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[F1234-2pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

鉛-硫黄無機構造を有する半導体配位高分子の系統的な合成と置換基効果

○井上 実優[1]、秋吉 亮平[1]、佐伯 昭紀[2]、田中 大輔[1] (1. 関西学院大学、2. 大阪大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[F1234-2pm-09]
白金錯体スタックジャンクションの電気伝導度計測

○田中 裕也[1]、本間 寛治[2]、金子 哲[2]、小本 祐貴[3]、大戸 達彦[4]、西野 智昭[2]、吉沢 道人[1] (1. 東工大化生研、2. 東工大理、3. 阪大産研、4. 名古屋工)

日本語
14:40 ~ 14:50
[F1234-2pm-10]
含硫黄半導体配位高分子の光触媒特性の評価

○西垣 綾音[1]、秋吉 亮平[1]、田中 大輔[1] (1. 関西学院大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[F1234-2pm-11]
三次元配位高分子骨格を有する多孔性分子導体のガス吸着特性

○岡 海未[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
15:00 ~ 15:10
[F1234-2pm-12]
ピラジン誘導体を用いたルテニウム三核配位高分子薄膜の合成とエレクトロクロミズム

○星尾 隆徳[1]、下元 直樹[1]、小澤 芳樹[1]、阿部 正明[1] (1. 兵庫県立大学院理)

日本語
15:10 ~ 15:20
[F1234-2pm-13]
長鎖アルキル基を導入した含硫黄二次元鉛半導体配位高分子の合成と相転移挙動の評価

○高村 駿也[1]、秋吉 亮平[1]、佐伯 昭紀[2]、田中 大輔[1] (1. 関西学院大学、2. 大阪大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[F1234-2pm-14]
結晶-アモルファス転移するナノポーラス金属錯体の熱伝導特性

○吉村 元希[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. 名古屋大学、2. 名大院工)

日本語
15:30 ~ 15:40
[F1234-2pm-15]
一次元銅一価半導体配位高分子の合成とガラス特性

○北野 奏葉[1]、秋吉 亮平[1]、佐伯 昭紀[2]、吉川 浩史[1]、田中 大輔[1] (1. 関西学院大学、2. 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］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 13:30 ~ 15:30 F1233(12号館 [3階] 1233)

[F1233-2pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：吉成 信人、邨次 智

日本語
13:30 ~ 13:40
[F1233-2pm-01]
環状金属錯体による分子包接を駆使した新規フラーレン分子集合体の合成と構造

○別所 春佳[1]、大坪 主弥[1] (1. 東京理科大学)

英語
13:40 ~ 13:50
[F1233-2pm-02]
環状ねじれ白金三核錯体の*syn*/*anti*-異性によるらせん反転速度の制御

○中島 朋紀[1]、田代 省平[1]、塩谷 光彦[1] (1. 東大院理)

日本語
13:50 ~ 14:00
[F1233-2pm-03]
キサンテン架橋によるシッフ塩基型多核錯体の中心金属間距離の制御

○濵口 諒一[1]、小川 理渚[1]、山崎 祐太[2]、砂月 幸成[3]、廣津 昌和[4]、鈴木 孝義[1,5] (1. 岡山大院自然、2. 岡山大理、3. 岡山大自然生命科学研究支援センター、4. 神奈川大理、5. 岡山大基礎研)

日本語
14:00 ~ 14:10
[F1233-2pm-04]
シアノ架橋CoFe二核錯体における電子移動制御

○福島 陸[1]、Zhongyue ZHANG[1]、関根 良博[1]、速水 真也[1] (1. 熊本大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[F1233-2pm-05]
ケイ素架橋配位子によって支持されたZnおよびCd二核錯体の構造解析と可視光物性評価

○松尾 絵理[1]、丸地 貴大[1]、和田 啓幹[1,2]、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
14:20 ~ 14:30
[F1233-2pm-06]
可視光吸収を示す亜鉛三核クラスターの合成および光物性評価

○高畠 遼[1]、和田 啓幹[1,2]、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
14:40 ~ 14:50
[F1233-2pm-07]
キュバン型$Ru_4S_4^{2+}$クラスターに対する二座ホスフィン配位子の多様な配位様式

○清野 秀岳[1]、戸田 健太[1]、村上 楠菜[1]、進藤 尚人[1] (1. 秋田大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[F1233-2pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

金属5核錯体に内包されたプロトン動的挙動の開拓

○青木 良太[1]、小杉 健斗[1]、友田 美紗[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)

日本語
15:00 ~ 15:10
[F1233-2pm-09]

N-ヘテロ環状カルベンを補助配位子とするコバルトクラスター錯体の合成と同定

○中川 大夢[1]、清水 裕貴[2]、唯 美津木[2]、檜垣 達也[1]、大木 靖弘[1] (1. 京大化研、2. 名大院理・名大物質国際研)

日本語
15:10 ~ 15:20
[F1233-2pm-10]

ニトロゲナーゼの反応活性中心の周囲環境が電子状態に与える影響に関する理論研究

○本城 一樹[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RCSEC、4. 阪大ICS-OTRI、5. 阪大SRN-OTRI)

日本語
15:20 ~ 15:30
[F1233-2pm-11]

キラル配位子で保護されたサブナノ金クラスターの幾何構造と光特性

○七分 勇勝[1]、鈴木 麟太郎[1]、陳 宇翔[1]、小川 悠里[1]、小西 克明[1] (1. 北大)

© 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19日(火) 15:55 ~ 17:15 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-2vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：砂田 祐輔、水畑 吉行

日本語
15:55 ~ 16:05
[F1231-2vn-01]
ヒドリド還元による無酸素ポリ(ジメチルシリレン)の合成と高分子量ポリカルボシランへの変換

○若山 拓実[1]、本武 陽一[2]、佐藤 光彦[3]、久新 荘一郎[1] (1. 群馬大学、2. 一橋大学、3. 東京工科大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[F1231-2vn-02]
予想外なB-C結合開裂を引き起こすイミノホスホナミドクロロシリレンと$KBHEt_3$との反応

○淡路 拓矢[1]、高橋 慎太郎[1]、石井 昭彦[1]、中田 憲男[1] (1. 埼大院理工)

日本語
16:15 ~ 16:25
[F1231-2vn-03]
イミノホスホナミド配位子により安定化された二配位シリリウミリデンの合成と反応性

○風間 勇悟[1]、中谷 一貴[1]、石井 昭彦[1]、橋爪 大輔[2]、中田 憲男[1] (1. 埼玉大院理工、2. 理化学研究所)

日本語
16:25 ~ 16:35
[F1231-2vn-04]
拡張トリプチシル基を有する高周期14族元素二価化学種の合成と酸化反応

○若狭 優惟[1]、箕浦 真生[1] (1. 立教大理)

日本語
16:35 ~ 16:45
[F1231-2vn-05]
Sn_2C_2四員環1,3-ビススタンニレンの合成とその構造

○浅川 哲平[1]、菅又 功[1]、箕浦 真生[1] (1. 立教大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[F1231-2vn-06]
安定なゲルマニウム(Ⅱ)ヒドリドと二酸化炭素との反応 : 触媒的ヒドロホウ素化反応への展開

○赤間 瞭[1]、渡邉 亮太[2]、石井 昭彦[1]、中田 憲男[1] (1. 埼玉大院理工、2. 埼玉大理)

日本語
16:55 ~ 17:05
[F1231-2vn-07]
ロジウムと 4 価金属からなるオキソ架橋異種多核金属錯体の合成と反応性

○森 裕樹[1]、田中 真司[3]、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、3. 産総研 触媒化学融合RC)

日本語
17:05 ~ 17:15

© 2024 公益社団法人日本化学会

[F1231-2vn-08]

（アミノシリル）ボランを用いるスチリルベンゾフランへのシリレントランスファー：炭素骨格再構築と脱芳香化を伴った含ケイ素環形成

○岡本 良紀[1]、稲垣 実希[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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1111(11号館 [1階] 1111)

[E1111-2pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：安井 孝介、仙波 一彦

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1111-2pm-01]
ニッケル触媒を用いた求電子的アミノ化試薬によるビフェニレン炭素ー炭素結合のアミノ化

○井上 健[1]、西野 創士[1]、安井 孝介[1]、平野 康次[1] (1. 大阪大学院工学研究科)

英語
13:10 ~ 13:20
[E1111-2pm-02]
ニッケル触媒によるアシルシランとノルボルネンとの反応によるシリルエノールエーテル合成の反応機構研究

○松浦 晃久[1]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1111-2pm-03]
新規有機チオメチル化剤を用いたNi触媒によるハロアレーンのチオメチル化

○豊田 冴英[1]、飯泉 慶一朗[1]、山口 潤一郎[1] (1. 早稲田大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1111-2pm-04]
ニッケル触媒によるメタラサイクル形成を鍵とした2-フルオロベンゾフランとアリールホウ酸のカップリング反応

○矢吹 晴菜[1]、森岡 龍太郎[1]、渕辺 耕平[1]、市川 淳士[2]、藤田 健志[2] (1. 筑波大学、2. 相模中央化学研究所)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1111-2pm-05]
トリアリールホウ素を単座配位子として有するニッケル(0)錯体の合成と反応性

○水取 宥敬[1]、山内 泰宏[1]、植竹 裕太[1,2]、櫻井 英博[1,2]、生越 専介[1]、星本 陽一[1,3] (1. 大阪大学、2. 大阪大学ICS-OTRI、3. 大阪大学大学院工学研究科附属フューチャーイノベーションセンター)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1111-2pm-06]
ニッケル触媒を用いたフッ化アシルとTMSCNによるスチレンの光駆動型アシルシアノ化反応

○佐伯 嶺於[1]、奥 直樹[2]、土井 夕梨子[1]、三浦 智也[1] (1. 岡山大院環境生命自然、2. 京大院工)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1111-2pm-07]
PAIPピンサー配位子を有するニッケル錯体の合成と反応性

○浅野 勇翔[1]、長瀬 光太郎、原 尚文、仙波 一彦[1]、中尾 佳亮[1] (1. 京都大学大学院　工学研究科)

日本語
14:30 ~ 14:40

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1111-2pm-08]
Ni-フォトレドックス触媒を用いたアルケニルハライドと含窒素複素環化合物の*E*/*Z*立体収束的カップリング反応の開発

○西野 荘大[1]、首藤 航[1]、倉橋 拓也[1] (1. 関西学院大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1111-2pm-09]
オルトギ酸エステルからのアルコキシラジカル生成を活用したカップリング反応

○重村 早紀[1]、倉橋 拓也[1] (1. 関西学院大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1111-2pm-10]
Ni触媒によるアリールスルホンのクロスカップリングの開発と反応機構解析

○大蔵 竜盛[1]、南保 正和[1]、キャサリン クラッデン[1] (1. 名古屋大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1111-2pm-11]
配向基を導入したポリフェニレンエーテル型ポリマーの合成とニッケル触媒による制御分解

○森田 大貴[1]、小川 敏史[1]、徐 于懿[1]、宇山 浩[1]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1111-2pm-12]
配向基を導入したポリフェニレンスルフィド型ポリマーの合成とニッケル触媒による炭素－硫黄結合切断を経るモノマーへの制御分解

○竹中 菜実樹[1]、小川 敏史[1]、徐 于懿[1]、宇山 浩[1]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1111-2pm-13]
チオールとアルデヒドの光誘起脱水素カップリングによるチオエステル合成

○三木 祥輔[1]、河﨑 泰林[1]、村上 正浩[1]、石田 直樹[1] (1. 京都大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1111-2pm-14]
メカノレドックス/ニッケル協働触媒を用いたC–Oカップリング反応

○久積 怜苑[1]、瀬尾 珠恵[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)

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1112(11号館 [1階] 1112)

[E1112-2pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：山崎 賢、上野 聡

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1112-2pm-01]
アゾール類およびインドールで置換された内部アルキンのビニリデン転位

○穐本 純花[1]、鯉渕 領[2]、岩本 貴寛[1]、北條 博彦[2]、石井 洋一[1] (1. 中央大学、2. 東京大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1112-2pm-02]
オレフィンメタセシス反応による四置換フルオロオレフィン合成のためのカルベン配位子の探索

○上地 達矢[1,2]、稲木 信介[2]、井上 宗宣[1] (1. 相模中研、2. 東工大)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1112-2pm-03]
Ru触媒を用いた動的速度論的光学分割を伴うα-置換β-ケトエステル・ケトアミドの不斉水素化反応

○西原 諒[1]、安田 俊尚[2]、内海 典之[2]、片山 武昭[2]、百合野 大雅[3,4]、大熊 毅[3,4] (1. 北大院総化、2. 関東化学株式会社、3. 北大院工、4. フロンティア化学教育研究センター)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1112-2pm-04]
ケトンをアルケニル求電子剤として用いた有機ホウ素化合物とのルテニウムおよびアミン協働触媒クロスカップリング反応

○畠山 浩平[1]、木暮 裕哉[1]、上野 聡[1] (1. 東京工科大院工)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1112-2pm-05]
鉄触媒による脂肪族グリニャール反応剤のジエンおよびトリエンモノエポキシドへの選択的置換反応

○小林 梢真[1]、阿部 一真[1]、秦 猛志[1] (1. 東京工業大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1112-2pm-06]
カチオン性(η^5-シクロペンタジエニル)(η^6-アレーン)鉄(II)型錯体のワンポット合成

○道場 貴大[1]、浩 張[1]、中村 正治[1] (1. 京都大学)

英語
14:00 ~ 14:10
[E1112-2pm-07]
Iron-Catalyzed C(sp^3)–H Bond Activation/C–C Bond Formation through Hydrogen Atom Transfer

© 2024 公益社団法人日本化学会

○Litian Chen[1], Takahiro DOBA[1], Masaharu NAKAMURA[1] (1. Kyoto Univerisity)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1112-2pm-08]
鉄錯体を光触媒とする酸化剤存在下での脂肪族カルボン酸の脱炭酸アルキル化反応

○長井 友花[1]、草本 哲郎[1]、劔 隼人[1] (1. 阪大院基礎工)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1112-2pm-09]
ラセミ体面不斉1,1'-ジアリルフェロセン類の不斉閉環メタセシス／速度論分割における不斉モリブデン触媒の影響

○今津 陽菜[1]、政岡 翔[1]、鵜池 紗希[1]、小笠原 正道[1] (1. 徳島大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1112-2pm-10]
ビニルケテンイミン鉄錯体を用いた新規反応の開発

○酒井 陽平[1]、岡内 辰夫[1]、北村 充[1] (1. 九州工業大学)

英語
15:00 ~ 15:10
[E1112-2pm-11]
Iron-Catalyzed Enantioconvergent Suzuki-Miyaura Coupling Reaction of Racemic Secondary Propargyl Electrophiles

○Siming Lu[1,2], Satsuki Nomura, Katsuhiro Isozaki[1,2], Masaharu Nakamura[1,2] (1. Institute for Chemical Research, Kyoto University, 2. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1112-2pm-12]
鉄触媒を用いたカルバゾールのC–Nカップリング反応

○呉 東冉[1]、道場 貴大[1]、中村 正治[1] (1. 京都大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1112-2pm-13]
イリジウム触媒によるウレタンのホルムアミドとアルコールへの化学選択的水素化分解

○山田 悠斗[1]、岩﨑 孝紀[1]、野崎 京子[1] (1. 東京大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1112-2pm-14]
グリシン誘導体の可視光駆動型C-Hピリジル化

○秋元 秀太[1]、山崎 賢[1]、三浦 智也[1] (1. 岡山大院環境生命自然)

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1113(11号館 [1階] 1113)

[E1113-2pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：伊藤 正人、武田 洋平

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1113-2pm-01]
ナフタレン縮環イミダゾ[1,2-*a*]ピリジニウム塩の合成と光物性評価

○阿部 壮太[1]、上田 昭子[1]、田端 厚之[2]、南川 慶二[1]、今田 泰嗣[1]、八木下 史敏[1,3] (1. 徳島大院理工、2. 徳島大生物資源、3. 徳島大pLED研)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1113-2pm-02]
二重N-混乱ヘキサフィリン金属(II)錯体を基体とする第三近赤外光応答色素の合成と物性

○西口 友里葉[1]、杉浦 健一[1]、石田 真敏[1] (1. 東京都立大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1113-2pm-03]
空間的分子軌道相互作用を有する1,4-シクロヘキサジエン誘導体合成と光学特性

○古山 翔太[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
13:30 ~ 13:40
[E1113-2pm-04]
インドリンの3位にフェニル基とメチル基を導入したスクアリリウム色素の合成と光学特性

○山縣 拓也[1]、浅野 祥生[2]、堂下 和也[1,3]、岩永 宏平[2] (1. 公益財団法人相模中央化学研究所、2. 東ソー株式会社、3. 北里大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1113-2pm-05]
カチオン性ロジウム触媒を用いた付加環化反応によるπ拡張電子不足アズレンの合成

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

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1113-2pm-06]
ジチエノホスフェピニウム色素における特異な軌道相互作用と光物性

○安藤 慶太[1]、村井 征史[1]、山口 茂弘[1,2] (1. 名大院理、2. 名大ITbM)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1113-2pm-07]
Push-pull型非対称π電子系カチオン種の積層構造とその物性

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

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1113-2pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

U字型ジピリドフェナジンを新規電子アクセプター、ジアリールアミンを電子ドナー、フェニレンをπ-スペーサーとするD-π-A-π-D分子の合成と物性

○竹井 公哉[1]、武田 洋平[1]、南方 聖司[1] (1. 大阪大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1113-2pm-09]

アンギュラー型キナクリドンを基本構造としたドナーーアクセプターードナー型分子の合成と性質

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

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1113-2pm-10]

ナフトキシドとアクリジニウムから構成される過密エチレンの近赤外吸収のスイッチング

○美崎 祐輝[1]、近藤 千尋[2]、香山 綾音[1]、清水 章弘[1]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学、2. 奈良県産業振興総合センター)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1113-2pm-11]

ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、フェノキサジンを電子ドナー、キサンテンをπ-リンカーとするD-π-A-π-D分子の合成と物性

○青田 奈恵[1]、武田 洋平[1]、南方 聖司[1] (1. 大阪大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1113-2pm-12]

分子修飾によるカルバゾール含有狭帯域発光材料の発光色制御

○遠藤 大樹[1]、久保 七海[2]、松本 彬伸[3]、安田 琢麿[2,3] (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大高等研)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1113-2pm-13]

高色純度遅延蛍光を示す*O,O*-架橋型トリフェニルボラン：3,19位の置換基変換による逆項間交差速度定数の向上

○稲川 雅也[1]、北本 雄一[1]、藤本 裕[2]、越水 正典[3]、髙 秀雄[4]、北 弘志[4]、大井 秀一[2]、服部 徹太郎[1] (1. 東北大学大学院　工学研究科　バイオ工学専攻、2. 東北大学大学院　工学研究科　応用科学専攻、3. 静岡大学　電子工学研究所　ナノビジョン研究部門、4. コニカミノルタ株式会社)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1113-2pm-14]

逆項間交差速度に優れた深青色MR-TADF発光材料の設計

○越智 純毅[1]、諫山 康平[2]、田中 恒次郎[1]、山崎 雄暉[3]、小田 晋[4]、近藤 正一[5]、近藤 靖宏[2]、畠山 琢次[1] (1. 京大、2. SK JNC JAPAN株式会社、3. 関西学院大、4. 東洋大、5. JNC株式会社)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1113-2pm-15]

含BN高次アセンの合成とTADF特性

○片岡 宏太[1]、越智 純毅[1]、儘田 正史[1]、畠山 琢次[1] (1. 京都大学)

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:30 E1121(11号館 [2階] 1121)

[E1121-2pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：前田 大光、大城 宗一郎

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1121-2pm-01]
ピレン修飾ペプチド大環状錯体のフォールディング集合

○今野 美陽[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
13:10 ~ 13:20
[E1121-2pm-02]
酸素原子架橋型TriQuinoline（o-TQ）の外郭修飾による発光特性発現

○小林 透威[1]、熊谷 直哉[1,2] (1. 慶大院薬、2. 微化研)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1121-2pm-03]
コンパクトなロタキサンの設計と合成

○松橋 拓也[1]、高山 翔[2]、中薗 和子[3]、矢島 新[2]、斉藤 竜男[2] (1. 東京農大院生命、2. 東京農大生命、3. 東工大院物質)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1121-2pm-04]
フェニレン架橋ジアザ大環状化合物のトリフルオロ酢酸付加体の合成と構造

○松本 謙[1]、稲垣 佑亮[1]、瀬高 渉[1] (1. 東京都立大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1121-2pm-05]
トリプチセンを基盤とした大環状ケージ化合物の合成と芳香族ゲストとの錯形成

○紺矢 優人[1]、三谷 拓示[1]、鶴巻 英治[1]、豊田 真司[1] (1. 東京工業大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1121-2pm-06]
シクロデキストリン被覆型シアニン色素のホスト及びゲストの修飾による物性制御

○張 恵敏[1]、増井 洋一[1]、正井 宏[1]、寺尾 潤[1] (1. 東大院総合)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1121-2pm-07]
フレキシブルなキラルホストによるキラル識別と発光挙動

○種市 温人[1]、下村 修[2]、川野 真太郎[3]、靜間 基博[3] (1. 阪工大院工、2. 阪工大工、3. 阪技術研)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1121-2pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

ヘキサアリールジメチレンシクロブテンの酸化還元に基づくベンゾナフトフルベン誘導体の構築

○津江 大雅[1]、島尻 拓哉[2,3]、石垣 侑祐[2]、鈴木 孝紀[2] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院、3. 北海道大学創成研究機構)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1121-2pm-09]

大環状フェニレンジアミン誘導体の簡便合成および構造特性

○縄田 拓己[1]、増田 朗[1]、森内 敏之[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1121-2pm-10]

トリピレニルアミンの合成と電子的性質

○青地 大輔[1]、小塩 明[1]、伊藤 彰浩[1] (1. 三重大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1121-2pm-11]

パラフェニレンジアミン部位を有するピレン誘導体の合成と電子的性質

○梅本 大祐[1]、小塩 明[1]、伊藤 彰浩[1] (1. 三重大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1121-2pm-12]

アザポルフィリンAu^{III}錯体のイオンペア集合化

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

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1121-2pm-13]

１原子欠損完全平面芳香族分子群の合成とその物性評価

○櫻井 拓也[1]、堤 亮祐[1]、熊谷 直哉[1,2] (1. 慶大院薬、2. 微化研)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1121-2pm-14]

トリアンギュレン型カチオンのイオンペア集合化

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

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1122(11号館 [2階] 1122)

[E1122-2pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：土戸 良高、廣瀬 崇至

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1122-2pm-01]
スルホニウム化による多環芳香族化合物の官能基化と可溶化

○奥村 翼[1]、Johannes Erchinger[1]、天池 一真[1]、八木 亜樹子[1]、伊藤 英人[1]、伊丹 健一郎[1] (1. 名古屋大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1122-2pm-02]
ハロゲン化terphenylとアルキンの反応による多環芳香族炭化水素合成反応の新規開発

○中津 壮人[1]、廣戸 聡[1] (1. 京大)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1122-2pm-03]
芳香族アミンへの亜リン酸を用いた直接的リン原子導入反応による新規π共役分子の合成と物性

○西田 佳史[1]、東野 智洋[1]、石田 圭一[1]、今堀 博[1,2,3] (1. 京大院工、2. 京大WPI-iCeMS、3. 京大ILAS)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1122-2pm-04]
シクロオクタテトラオン等価体の開発と含八員環ラダーアザアセンの合成

○千原 七瀬[1]、前川 海斗[1]、山田 圭悟[1]、伊丹 健一郎[1]、伊藤 英人[1] (1. 名大)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1122-2pm-05]
円環集積型カルバゾールオリゴマーの合成と物性

○齋藤 竜太[1]、木村 悠雅[1]、石橋 千英[1]、森 重樹[2]、宇野 英満[1]、髙瀬 雅祥[1] (1. 愛媛大院理工、2. 愛媛大ADRES)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1122-2pm-06]
アジン含有カーボンナノリングの合成と性質

○井本 大貴[1]、Till Drennhaus[1]、周戸 大季[1]、八木 亜樹子[1]、伊丹 健一郎[1] (1. 名古屋大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1122-2pm-07]
八環性C_{60}断片メテリケンの新規合成

○吉田 匠完[1]、岩澤 哲郎[1] (1. 龍谷大学大学院)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1122-2pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

アゾ基を組込んだ大環状分子における平面・ラジアルπ共役系の相互変換

○井手 智仁[1,2]、堀江 正樹[2] (1. 東京高専、2. 清華大)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1122-2pm-09]
メタフェニレンで架橋された縮合アントラセン環状化合物の合成と特異な構造

○渡邊 公太[1]、鶴巻 英治[1]、豊田 真司[1] (1. 東工大)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1122-2pm-10]
シクロパラフェニレンケトンの還元反応

○岡原 諒汰[1]、茅原 栄一[1]、山子 茂[1] (1. 京大化研)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1122-2pm-11]
アルケン挿入シクロパラフェニレンより生成する金属錯体を用いた環状π共役オリゴマーの合成

○丸 浩輔[1]、長島 千紘[1]、茅原 栄一[1]、山子 茂[1] (1. 京大化研)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1122-2pm-12]
環ひずみによって開殻性を発現するカーボンナノフープの合成と物性

○槙原 優太[1]、西内 智彦[1]、久保 孝史[1] (1. 阪大院理)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1122-2pm-13]
大環状金錯体を経由したジアザペンタセンを含む三角形状ナノフープの合成と酸化特性

○小澤 由佳[1]、土戸 良高[1]、酒巻 大輔[2]、河合 英敏[1] (1. 東理大理、2. 阪公大理)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1122-2pm-14]
メチレン架橋シクロパラフェニレンジカチオンの合成と性質

○甲斐 恒成[1]、河野 英也[1]、八木 亜樹子[1,2]、伊丹 健一郎[1,2] (1. 名古屋大学大学院理学研究科、2. 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1122-2pm-15]
異なるアルキル基を有するフルオレンを含むシクロパラフェニレンの合成

○盛 哲[1]、五十嵐 大也[1]、神原 貴樹[1]、桑原 純平[1] (1. 筑波大院数理物質)

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:30 E1123(11号館 [2階] 1123)

[E1123-2am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：窪田 亮、澤田 知久

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1123-2am-01]
多座配位子内の二面角変化による自己集合性金属錯体のコントロール：幾何学解析

○竹内 啓介[1]、阿部 司[1]、平岡 秀一[1] (1. 東大)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1123-2am-02]
ピリジルベンゾオキサゾール環状多量体を経由する非対称な大環状分子の３ステップ合成

○川本 優也[1]、中村 貴志[1] (1. 筑波大)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1123-2am-03]
ビフェノール骨格をもつ両官能性単量体を用いたsap環状多量体の合成と多核錯体形成

○菅原 孝太郎[1]、中村 貴志[1] (1. 筑波大)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1123-2am-04]
デンドロン修飾クロロフィル超分子ロゼットの自己集合

○工藤 稜央[1]、花山 博紀[2]、民秋 均[3]、矢貝 史樹[4] (1. 千葉大学、2. 千葉大学大学院工学研究院、3. 立命館大学、4. 千葉大学国際高等研究基幹)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1123-2am-05]
アゾベンゼンを導入したアントラセン二量体のナノチューブ形成と光異性化の効果

○友近 里菜[1]、花山 博紀[1]、矢貝 史樹[2] (1. 千葉大学、2. 千葉大学国際高等研究基幹)

英語
9:50 ~ 10:00
[E1123-2am-06]
Azapeptides: Synthesis, Features, and Applications

○Mohamed I. A. Ibrahim[1,2,3], Jacques Bodiguel[2], Koichi Matsuo[1], Marie-Christine Averlant-Petit[2] (1. Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University, Japan, 2. Lorraine University, France, 3. National Institute of Oceanography and Fisheries, Egypt)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1123-2am-07]
ハロゲン多置換型新規電子受容性プロペラ分子の合成と物性

○鈴木 健創[1]、敦賀 柊太[1]、竹原 陵介[1]、庄子 良晃[1]、福島 孝典[1] (1. 東工大化生研)

日本語
10:20 ~ 10:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1123-2am-08]

アニオン会合部位を有する直交型π電子系カチオンのイオンペア集合化

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

日本語

10:30 ~ 10:40

[E1123-2am-09]

ピリジニウム架橋を利用したβシート性ペプチドの環状二量化

○船倉 健史[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

10:40 ~ 10:50

[E1123-2am-10]

ポルフィリンを基盤とした活性化π電子系アニオンのイオンペア集合化

○横山 未結[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

英語

10:50 ~ 11:00

[E1123-2am-11]

Correlation between alkyl chain length and aggregated structures in nitrogen-doped perylene diimide analogues

○Ruoxi Huang[1,2], Craig P Yu[1], Shohei Kumagai[2], Masato Mitani[2], Jun Takeya[1,3], Toshihiro Okamoto[2,3] (1. The Univ. of Tokyo, 2. Tokyo Tech, 3. CREST JST)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1123-2am-12]

分子捕捉能を有する芳香環ミセルの光オリゴマー化

○安上 紫衣奈[1]、岸田 夏月[1]、Catti Lorenzo[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1123-2am-13]

高密度アルキル空間を持つ芳香環ミセルの性質解明

○遠藤 匡哉[1]、青山 慎治[1]、Catti Lorenzo[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1123-2am-14]

凹部に極性官能基を導入したアントラセン二量体の合成

○菊地 悠太[1]、青山 慎治[1]、Catti Lorenzo[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］ | 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:30 E1131(11号館 [3階] 1131)

[E1131-2am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：庄子 良晃、渡邊 雄一郎

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1131-2am-01]
ピリダジンを有するアダマンタン架橋シクロファンによるキラルゲストの包接と構造解析

○富永 昌英[1]、杉本 美久[1]、近藤 沙菜[1]、川幡 正俊[2]、山口 健太郎[1] (1. 徳島文理大学、2. 昭和薬科大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1131-2am-02]
ニトロフェノールを有する二置換アダマンタンによる環状エーテル・エステルの包接と結晶構造解析

○川幡 正俊[1]、牧野 颯瑛[2]、富永 昌英[2]、山口 健太郎[2] (1. 昭和薬科大学、2. 徳島文理大)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1131-2am-03]
新規ベンゾインダンジオン二量体の合成と結晶構造

○引頭 優一[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
9:30 ~ 9:40
[E1131-2am-04]
N,N'-ジプロピルイソインジゴ誘導体の3つの結晶多形

○定塚 渉[1]、金 聖勲[1]、松本 真哉[1] (1. 横浜国立大学大学院環境情報学府)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1131-2am-05]
２種のプロペラ型分子の自己集合により形成されるナノシート積層体の剥離

○敦賀 柊太[1]、山本 蒔恩[1]、竹原 陵介[1]、庄子 良晃[1]、福島 孝典[1] (1. 東工大化生研)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1131-2am-06]
双極性分子ローターユニットの二次元集積化と動的挙動

○小川 竹次郎[1]、石割 文崇[1]、竹原 陵介[1]、庄子 良晃[1]、梶谷 孝[2]、笹川 崇男[3]、矢澤 宏次[4]、福島 孝典[1] (1. 東工大化生研、2. 東工大OFC、3. 東工大フロンティア研、4. 日本電子株式会社)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1131-2am-07]
トリプチセン多座カチオンの合成と無機層状化合物とのインターカレーション複合体形成

○吉江 遼大[1]、庄子 良晃[1]、福島 孝典[1] (1. 東工大化生研)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1131-2am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

Structural modification of two-dimensionally geared intermolecular structures in crystal by introducing silyl groups possessing pseudo–C3 symmetry

○Hikaru Yamamoto[1], Hajime Ito[2,3], Mingoo Jin[3] (1. Graduate school of Chemical Science and Engineering, Hokkaido , 2. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, 3. WPI-ICReDD)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1131-2am-09]
金属配位を利用した孤立4本鎖βシート構造の精密構築

○恒川 英介[1]、澤田 知久[2]、藤田 誠[3,4] (1. 東大院工、2. 東工大・化生研、3. 東大UTIAS、4. 分子研)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1131-2am-10]
結晶スポンジによる食品中活性成分の選択抽出法

○大澤 一弘[1]、吉田 知史[2]、佐藤 晃司[1]、小池 亮[1]、佐藤 宗太[2,3]、藤田 誠[2,3,4] (1. 花王株式会社、2. 東大院工、3. 分子研、4. 東京大学UTIAS)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1131-2am-11]
二種類の一次元細孔をもつ擬ラセミ大環状イミン結晶によるゲスト吸着

○木本 百花[1]、杉山 翔一[1]、熊野 圭悟[1]、稲垣 怜史[1]、伊藤 傑[1,2] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1131-2am-12]
負から正への特異な熱膨張変化を示す有機結晶：メカニズムと多段階光屈曲への寄与

○長谷部 翔大[1]、萩原 佑紀[1]、上野 貴嗣[1]、朝日 透[1]、小島 秀子[1] (1. 早大)

英語
11:10 ~ 11:20
[E1131-2am-13]
Pillar[*n*]arene結晶を反応場とした共役系高分子の合成

○三木 章太郎[1]、大谷 俊介[2]、加藤 研一[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
11:20 ~ 11:30
[E1131-2am-14]
二重螺旋型モノメタロフォルダマーの螺旋反転スイッチングにおける溶媒および金属カチオン依存性

○松村 虎太朗[1]、金城 圭吾[1]、舘野 航太郎[1]、土戸 良高[1]、河合 英敏[1] (1. 東京理科大学)

© 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］ | 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 15:55 ~ 16:35 E1123(11号館 [2階] 1123)

[E1123-2vn] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：小野 公輔、竹澤 浩気

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1123-2vn-01]
動的共有結合を利用したケージ状ペプチドオリゴマーの構築

○佐藤 ゆり[1]、樋口 真弘[1]、松原 翔吾[1] (1. 名古屋工業大学大学院工学研究科)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1123-2vn-02]
オリゴプロリン誘導体の錯形成による超分子ケージの構築

○井上 綸[1]、樋口 真弘[1]、松原 翔吾[1] (1. 名古屋工業大学大学院工学研究科)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1123-2vn-03]
オリゴフェニレンケージ内部に位置するカルボニル基の性質

○松井 祐理子[1]、後藤 敬[1]、小野 公輔[1] (1. 東京工業大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1123-2vn-04]
ゲスト認識能を有する*o*-カルボラン含有マクロサイクルの合成と物性評価

○徳富 芽衣[1]、油原 和公[1]、田中 一生[1] (1. 京都大学)

© 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19日(火) 15:55 ~ 16:35 E1131(11号館 [3階] 1131)

[E1131-2vn] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：大城 宗一郎、鈴木 修一

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1131-2vn-01]
渡環型ジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩による近赤外光吸収特性制御

○檜山 幸暉[1]、鈴木 修一[1]、直田 健[1] (1. 大阪大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1131-2vn-02]
アミドシクロデキストリンが疎水基に応じてリン酸アニオンを認識する機構

○髙柳 駿斗[1]、中畑 雅樹[2]、石井 良樹[3]、渡辺 豪[3,4]、中村 貴志[1] (1. 筑波大、2. 大阪大、3. 北里大、4. 神奈川県産総研)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1131-2vn-03]
過酸化水素検出を可能とするボロン酸含有OFF/ON型蛍光分子プローブの開発

○谷川 智樹[1]、石田 雅司[1]、伊藤 亮孝[2]、仁子 陽輔[1]、和泉 雅之[1]、越智 里香[1] (1. 高知大学、2. 高知工大)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1131-2vn-04]
非対称なナフタレン連結クロロフィル二量体の合成と自己集積

○廣瀬 優輔[1]、石井 辰磨[2]、樋口 真弘[1,3]、民秋 均[2]、松原 翔吾[1,3] (1. 名古屋工業大学工学部、2. 立命館大学大学院生命科学研究科、3. 名古屋工業大学大学院工学研究科)

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:40 E1132(11号館 [3階] 1132)

[E1132-2am] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：佐々木 陽一、大山 陽介

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1132-2am-01]
Tröger塩基で連結したアントラセン二量体を用いた光アップコンバージョン

○宮地 龍一[1]、松井 康哲[1]、大垣 拓也[1]、池田 浩[1] (1. 阪公大)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1132-2am-02]
フロー光化学反応へ向けた多孔性高分子モノリス中でのフォトン・アップコンバージョン

○中川 さくら[1]、松本 尚士[1]、宇治 雅記[1]、金森 主祥[2,4]、中西 和樹[2,3]、楊井 伸浩[1,5] (1. 九州大学、2. 京都大学、3. 名古屋大学、4. JST PRESTO、5. JST CREST)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1132-2am-03]
アズレンダイマーの高次励起状態ダイナミクス

○澤田 侑大[1]、イリアス パパドポロス[2]、高田 亜美[3]、宮田 潔志[3]、恩田 健[3]、佐々木 陽一[2,4]、君塚 信夫[2,4] (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大院理、4. 九大 CMS)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1132-2am-04]
インドール誘導体によるキサンテン系色素光増感一重項酸素の生成抑制

○岡嶋 紀人[1]、八木 幹雄[2]、菊地 あづさ[2] (1. 横浜国立大学理工学府、2. 横浜国立大学工学研究院)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1132-2am-05]
コロール単量体及び二量体の合成と一重項酸素発生能

○善田 悠生[1]、藤村 卓也[1]、笹井 亮[1]、池上 崇久[1] (1. 島根大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1132-2am-06]
環中心にパラジウムイオンを導入したフタロシアニン金属錯体の合成と一重項酸素発生能

○乙原 翔大[1]、藤村 卓也[1]、笹井 亮[1]、池上 崇久[1] (1. 国立大学法人島根大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1132-2am-07]
インディゴ誘導体におけるエネルギー準位の精密制御とシングレットフィッション特性

○正岡 亜樹[1]、Masis Sirim[5]、Ilias Papadopoulos[2]、高田 亜美[3]、宮田 潔志[3]、恩田 健[3]、佐々木 陽一[2,4]、君塚 信夫[2,4] (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大院理、4. 九大CMS、5. マインツ大)

日本語
10:20 ~ 10:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1132-2am-08]
異なる部位で連結させたペリレンジイミド連結体における高効率分子内一重項分裂

○大根田 璽[1]、酒井 隼人[1]、羽曾部 卓[1] (1. 慶大理工)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1132-2am-09]
一重項分裂の発現をめざしたペリレン二量体の合成と光物性

○真保 遼子[1]、酒井 隼人[1]、羽曾部 卓[1] (1. 慶大理工)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1132-2am-10]
光エネルギーを駆動力とするアルデヒドとアルコールの縮合反応

○安藤 早春[1]、田中 健太[2]、髙村 浩由[1]、門田 功[1] (1. 岡山大院自然、2. 岡山大基礎研)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1132-2am-11]
有機フォトレドックス触媒を用いた[2+2]環化付加反応によるハロシクロブタンの合成

○水谷 明日香[1]、田中 健太[2]、髙村 浩由[3]、門田 功[3] (1. 岡山大理、2. 岡山大基礎研、3. 岡山大院自然)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1132-2am-12]
ホウ素錯体を担持した高分子の光励起によるアルキルラジカルの生成とその応用

○石井 良誠[1]、廣畑 智紀[1]、佐藤 宏亮[1]、大宮 寛久[2]、稲木 信介[1] (1. 東京工業大学、2. 京都大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1132-2am-13]
アミンとアントラセン間の光誘起電子移動を利用したCO_2検出が可能な蛍光性ナノゲルの創製

○木村 友香[1]、井福 雅也[3]、本田 竜太朗[2]、小野 利和[3]、星野 友[3] (1. 九州大学工学部、2. JCCL、3. 九州大学大学院工学府)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1132-2am-14]
フェナジン系光増感剤により誘起されるルミノールの化学発光を利用した水分検出システムの構築

○伊田 悠人[1]、大平 一輝[1]、今任 景一[1]、大山 陽介[1] (1. 広島大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1132-2am-15]
ICT-FRET型蛍光性水センサーの開発

○奥谷 恒亮[1]、田尾 和喜[1]、今任 景一[1]、大山 陽介[1] (1. 広島大学)

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:30 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-2am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：桑原 拓也、川本 拓治

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1133-2am-01]
近赤外吸収特性と多段階レドックス特性を有するπ拡張アミノキシルホウ素錯体の合成と性質

○黒田 拓真[1]、百武 梨紗[3]、中村 鞠香、福元 博基[3]、久保 和也[2]、吾郷 友宏[2] (1. 兵庫県立大学理学部、2. 兵庫県立大学理学研究科、3. 茨城大学大学院理工学研究科)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1133-2am-02]
3,3-ジボリルブタ-1-エンの合成とアルデヒドのアリルホウ素化反応への利用

○高柳 ひろ[1]、奥 直樹[2]、山崎 賢[1]、三浦 智也[1] (1. 岡大、2. 京大)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1133-2am-03]
かさ高いフェロセニル基を有するハロアルマンおよびジハロアルマン誘導体の合成と構造

○安濟 統瑚[1]、笹森 貴裕[2] (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1133-2am-04]
ナフタレンユニットによって架橋されたジボラアントラセン二量体の化学反応性

○宮城 亜衣[1]、福島 孝典[1]、庄子 良晃[1] (1. 東工大化生研)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1133-2am-05]
14族チオアシルメタロイドの合成法の開発と反応性に関する検討

○黒木 大生[1]、増田 涼介[1]、草間 博之[1] (1. 学習院大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1133-2am-06]
NHCボランとアリールスルホンを用いたラジカルホウ素化反応の開発

○小松 稜[1]、森岡 翼[1]、Curran Dennis P.[2]、上村 明男[1]、川本 拓治[1] (1. 山口大学、2. ピッツバーグ大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1133-2am-07]
トリス（5,6-アセナフテンジオラート）シリカートの合成

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

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1133-2am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

1,6-ジシラ[4.4.4]プロペランのハロゲン化反応：ケイ素-ケイ素結合の切断および得られた二環式ハロシラン誘導体の反応性

○小林 傑[1]、玉尾 皓平[2]、笹森 貴裕[3] (1. 筑波大院数理、2. 豊田理研、3. 筑波大数理物質・TREMS)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1133-2am-09]

シライミダゾ[1,5-*a*]ピリジン環構築法の開発

○遠藤 功基[1]、芝原 文利[1] (1. 岐阜大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1133-2am-10]

ビス(フェロセニル)スタンニレンの合成・構造と反応性

○飯島 慶介[1]、笹森 貴裕[2] (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1133-2am-11]

9-シラフルオレニルユニットで架橋したシラ[1]フェロセノファンの合成とその開環重合

○薄羽 慎之介[1]、森迫 祥吾[2]、笹森 貴裕[2] (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1133-2am-12]

分子内配位部位を有する2,2-ビス（フェロセニル）トリシランの合成と、ビス（フェロセニル）シリレンの合成への活用

○上野 弘夢[1]、笹森 貴裕[2] (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1133-2am-13]

ジベンゾシレピニルジアニオン種の超共役的反芳香族性に対する置換基効果

○小林 加奈[1]、桑原 拓也[1] (1. お茶大)

© 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］ | 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19日(火) 9:00 ~ 11:40 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-2am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：臼杵 豊展、近藤 梓

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1141-2am-01]
マトリン類縁体の合成研究

○上村 花那[1]、小幡 春輝[1]、野田 毅[2] (1. 神奈川工大院工、2. 神奈川工大)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1141-2am-02]
COVID-19治療薬開発に向けたumifenovir誘導体の合成研究

○石井 宏明[1]、田中 宏明[1]、臼杵 豊展[1] (1. 上智大)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1141-2am-03]
キサントン天然物citreamicin ηのCDEFG環合成研究

○川邉 真里奈[1]、相嶋 孝亮[1]、Samuel Kasmali[1]、栗原 万優[1]、鈴木 由美子[1] (1. 上智大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1141-2am-04]
キサントン天然物termicalcicolanone Bの全合成

○室井 麻緒[1]、小澤 洸太[1]、江島 優希[1]、北原 由梨[1]、鈴木 由美子[1] (1. 上智大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1141-2am-05]
Claisen転位反応によるキサントンの*gem*-ジプレニル化

○星野 匡哉[1]、小林 諒真[1]、本橋 万鈴[1]、重田 雅之[1]、矢内 光[1]、松本 隆司[1] (1. 東薬大薬)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1141-2am-06]
コシノスタチンアグリコンの合成研究：CD環の不斉合成の検討

○柴田 匠翔[1]、岩田 拓実[1]、下岡 弘和[1]、岡内 辰夫[1]、北村 充[1] (1. 九州工業大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1141-2am-07]
ピリジルアルカノール触媒を用いた*trans*-2,3-ジヒドロフラン誘導体の不斉合成

○佐藤 恵[1]、鎌田 祐輝[1]、鹿又 宣弘[1] (1. 早稲田大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1141-2am-08]
パラジウム触媒を用いたBN複素環化合物の*B*－アレニル化反応

© 2024 公益社団法人日本化学会

○盛田 大輝[1,2]、伊藤 暖[2]、中村 浩之[1,2] (1. 東工大化生研、2. 東工大生命理工)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1141-2am-09]
パラジウム触媒による1,5-ジブロモイミダゾ[1,5-*a*]*ピリジンの環化アルケニル化*

○山下 勝史[1]、柴田 理古[1]、芝原 文利[1] (1. 岐阜大)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1141-2am-10]
Teadenolの合成を目指したPd触媒を用いたビニルエポキシドのフェノールとの分子内環化反応の開発

○門倉 祐介[1]、島津 貴大[1]、下岡 弘和[1]、岡内 辰夫[1]、北村 充[1] (1. 九州工業大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1141-2am-11]
[1,2]-ホスファ-ブルック転位を利用した3-ベンジルチオフランの合成およびチエノ[3,2-*b*]フラン合成への応用

○會田 浩平[1]、近藤 梓[1]、寺田 眞浩[1] (1. 東北大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1141-2am-12]
アリールアルケニルエーテルを経由する簡便なベンゾフラン類の合成

○岩田 和音[1]、佐藤 格[1] (1. 茨城大学大学院)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1141-2am-13]
CO_2 の還元と Knoevenagel/oxa-Diels–Alder 反応によるジヒドロピラン類のワンポット合成

高石 和人[1]、○森下 孟[1]、西村 律輝[1]、前田 千尋[1]、依馬 正[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1141-2am-14]
ナフトフラノールの固相熱反応を利用したイソナフトフランの生成

○宮脇 虎太郎[1]、土橋 慶大 (1. 関西学院大学)

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-2pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：清水 洋平、石田 真太郎

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1133-2pm-01]
無置換1-ホスファナフタレンの合成

○森下 豪[1]、高橋 慎太郎[1]、狩野 直和[1] (1. 学習院大)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1133-2pm-02]
モノアニリノペンタクロロシクロトリホスファゼンとチオフェノールとの選択的置換反応

○黒星 学[1]、小柳 傑[1]、田中 秀雄[1] (1. 岡山大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1133-2pm-03]
ホスフィン触媒を用いた2-アルキルピリジン類のsp^3-C-Hアミノ化反応

○平家 嘉人[1]、田方 朝[1]、清水 洋平[1,2]、澤村 正也[1,2] (1. 北大理、2. WPI-ICReDD)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1133-2pm-04]
Arsa-Appel反応の開発とヒ素の酸化還元特性を利用した後続反応の調査

○大河内 千紘[1]、稲葉 凌斗[1]、井本 裕顕[1]、中 建介[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1133-2pm-05]
アミノホスフィン誘導体の新規合成法の開発と応用

○松下 詩穂[1]、太田 英俊[1]、林 実[1] (1. 愛媛大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1133-2pm-06]
立体混雑したトリアリールホスフィンおよびその誘導体の反応性

○佐々木 茂[1]、豊田 耕三[1] (1. 東北大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[E1133-2pm-07]
立体特異的P-Cクロスカップリング反応を用いた大環状ホスフィン化合物の合成と構造

○佐々木 颯斗[1] (1. 愛媛大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1133-2pm-08]
チオフェンのα,β-二官能基化反応におけるヒ素配位子の効果

© 2024 公益社団法人日本化学会

○山本 海星[1]、隅田 滉史[1]、井本 裕顕[1]、中 建介[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1133-2pm-09]
ビスマスローダミンにおけるビスマス元素置換反応

○平山 祐[1]、向峯 あかり[1]、永澤 秀子[1] (1. 岐阜薬大)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1133-2pm-10]
メチレンホスフィンスルフィドの反応性と触媒的異性化

○吉田 有佑[1]、石田 真太郎[1]、岩本 武明[1] (1. 東北大学大学院理学研究科)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1133-2pm-11]
キラルなアミン-ウレアを用いる環状ニトロンとメルドラム酸との不斉[3+2]反応

○内藤 舜介[1]、岩熊 文哉[1]、戸田 泰徳[1]、菅 博幸[1] (1. 信州大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1133-2pm-12]
二酸化炭素固定化反応におけるウレア、チオウレア、およびイソチオウレア二官能性触媒の評価

○戸田 泰徳[1]、末永 大貴[1]、山口 礼[1]、菅 博幸[1] (1. 信州大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1133-2pm-13]
塩基触媒を用いるサリチルアルデヒド誘導体と2-クロロエタンスルホニルクロリドとの反応

○川畑 和輝[1]、福澤 信一[1] (1. 中央大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1133-2pm-14]
酵素類似酸素酸化能を有する可溶性フラボペプチド触媒の開発

○中川 実佳[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)

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-2pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：羽村 季之、藤本 隼斗

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1141-2pm-01]
疑ジェミナル位がアリール基で置換された[2.2]パラシクロファン誘導体の合成

高橋 杏子[1]、○丹羽 節[1,2,3]、隅田 有人[1]、田口 純平[1]、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
13:10 ~ 13:20
[E1141-2pm-02]
アライン中間体を利用したπ拡張[2.2]パラシクロファン誘導体の合成

○宇都 湖菜実[1]、田口 純平[1]、尾本 優太[1]、細谷 孝充[1] (1. 東京医科歯科大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1141-2pm-03]
アライン中間体を用いた*o*-ブロモベンゼンチオール等価体合成法の開発

○田端 慎也[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1141-2pm-04]
トリフェニルメタンチオールのアライン反応を利用した有機硫黄化合物合成法の開発

○渡辺 あゆ[1]、熊谷 幸子[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1141-2pm-05]
ルイス酸を用いる鈴木・宮浦クロスカップリング反応による3-アリールアライン前駆体の合成とその活用

○趙 文康[1]、丹羽 節[2,1]、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
13:50 ~ 14:00
[E1141-2pm-06]
ortho-シリルアリールトリフラート型3-トリアゼニルアライン前駆体を利用した多置換芳香族の合成

○奥山 拓海[1]、田口 純平[1]、細谷 孝充[1] (1. 東京医科歯科大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[E1141-2pm-07]
3度のジエンーアライン反応による多置換トリプチセンの逐次合成法の開発

○沼田 向陽[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
14:20 ~ 14:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1141-2pm-08]

アミノアライン中間体を経るアミノナフタレン類の新規合成法の開発

○岡田 友花[1]、川田 真由[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1141-2pm-09]

脂質ミミックとなるトリプチセンの合成と機能

○東恩納 一樹[1]、岩田 隆幸[2]、木下 祥尚[3]、松森 信明[3]、新藤 充[2] (1. 九大院総理工、2. 九大先導研、3. 九大院理)

日本語

14:40 ~ 14:50

[E1141-2pm-10]

ベンザインとシリルイノールエーテルとの環化付加反応によるベンゾフランの合成

○賀來 武志[1]、岩田 隆幸[2]、新藤 充[2] (1. 九大院総理工、2. 九大先導研)

日本語

15:00 ~ 15:10

[E1141-2pm-11]

アリールボロン酸–ジプロパノールアミン錯体をアライン前駆体に用いた変換反応の開発

○張 ウティ[1]、田口 純平[1]、丹羽 節[1,2,3]、細谷 孝充[1,2] (1. 東京医科歯科大学、2. 理研BDR、3. 九州大学)

日本語

15:10 ~ 15:20

[E1141-2pm-12]

3-フルオロアラインの簡便発生法の開発

○隅田 有人[1]、半矢 実保[1]、渡邊 賢司[2]、田口 純平[1]、丹羽 節[1,2,3]、細谷 孝充[1,2] (1. 医科歯科大生材研、2. 理研BDR、3. 九大院薬)

日本語

15:20 ~ 15:30

[E1141-2pm-13]

3-フルオロアライン前駆体を用いる逐次アライン発生法の開発

○西田 茅也人[1]、隅田 有人[1]、半矢 実保[1]、田口 純平[1]、丹羽 節[1,2,3]、細谷 孝充[1,2] (1. 医科歯科大生材研、2. 理研BDR、3. 九大院薬)

日本語

15:30 ~ 15:40

[E1141-2pm-14]

N-アリールピラゾールを開始剤とするアラインのオリゴマー化

○山村 志悟[1]、藤本 隼斗[1,2]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

© 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19日(火) 15:55 ~ 17:15 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-2vn] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：熊谷 直哉、福田 勉

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1141-2vn-01]
可視光とホウ素錯体形成を利用したキノリンの脱芳香族的[2+2]付加環化反応の開発

○下世 明日葉[1]、石垣 信穂、永島 佑貴[1]、田中 健[1] (1. 東京工業大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1141-2vn-02]
新規C/N型配位子を志向したキノリン–ナフタレン複合型マクロサイクルの合成と物性

○野仲 はる[1]、Wei Xu[1]、熊谷 直哉[1,2] (1. 慶大院薬、2. 微化研)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1141-2vn-03]
Head-to-Head連結型*iso*-TEtraQuinoline (*i*-TEQ)の創製

○八神 諒汰[1]、Wei Xu[1]、熊谷 直哉[1,2] (1. 慶大院薬、2. 微化研)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1141-2vn-04]
アジドイミダゾリニウムを用いるアルキニル共役トリアゼンの合成と反応

○和田 麻友子[1]、津﨑 諒人[1]、浅野 宏成[1]、下岡 弘和[1]、岡内 辰夫[1]、北村 充[1] (1. 九州工業大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[E1141-2vn-05]
フラビン–ヨウ素触媒によるイソキノリン誘導体の酸素酸化的1,3–双極子付加環化反応

○石毛 丹子[1]、三宅 葉月[2]、飯田 拡基[1,2] (1. 島根大学、2. 島根大院自然科学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[E1141-2vn-06]
ニトリルオキシドとジアゾ化合物の反応による複素環合成

○岩本 遼[1]、菅 拓也[1]、添田 貴宏[1]、宇梶 裕[1] (1. 金沢大学)

日本語
17:05 ~ 17:15
[E1141-2vn-07]
アルコール、ニトロアレーン、アルケンを用いた水素移動型反応を介するキノリン誘導体の高効率合成

○堀河 力也[1]、小野寺 玄[1]、福田 勉[1]、木村 正成[1] (1. 長崎大学)

© 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］ | 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19日(火) 9:30 ~ 11:40 E1142(11号館 [4階] 1142)

[E1142-2am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：河崎 悠也、宮岸 拓路

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1142-2am-01]
フローマイクロ法に基づくグルコノラクトンの反応とそのスケールアップ研究

○木室 佑亮[1,2]、宮岸 拓路[2]、芦刈 洋祐[2]、永木 愛一郎[2] (1. 十全化学株式会社、2. 北海道大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1142-2am-02]
フローマイクロリアクターによる炭素カチオン種とアセチリドの同時発生と集積反応

早乙女 広樹[1,2]、○芦刈 洋祐[1]、山下 浩輝[1]、木室 佑亮[1,3]、宅見 正浩[1]、永木 愛一郎[1] (1. 北海道大学、2. AGC株式会社、3. 十全化学株式会社)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1142-2am-03]
高速フロー反応によるハロゲン含有C1カルベノイド種の包括的反応性に関する研究

○岡本 和紘[1]、牟田 健祐[1,2]、山田 秀尚[3]、樋熊 亮輔[4]、芦刈 洋祐[1]、永木 愛一郎[1] (1. 北海道大学、2. セントラル硝子、3. 金沢大学、4. 京都大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1142-2am-04]
インラインフロー分光法による高速アニオン重合反応の直接観測

○米倉 裕哉[1,2]、芦刈 洋祐[1]、吉岡 里佳子[1]、劉 東垠[1]、岡本 和紘[1]、永木 愛一郎[1] (1. 北海道大学大学院、2. 東邦化学工業株式会社)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1142-2am-05]
ケトンを基質とする連続フロー還元的アミノ化反応の開発

○千崎 大誠[1]、西澤 健[1]、齋藤 由樹[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1142-2am-06]
配列制御共重合体の高速フロー合成を志向したアニオン重合の反応速度解析

○押田 秀斗[1]、宮岸 拓路[1]、阪上 穂高[1]、永木 愛一郎[1] (1. 北海道大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1142-2am-07]
2-アジドアクリル酸エステルを用いた逐次分子連結法の開発

○廣政 涼乃[1]、濱田 真代[1]、織本 雅久[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
10:50 ~ 11:00

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1142-2am-08]

3分岐型キメラ化合物の簡便合成法の開発

○谷長 優里[1]、織本 雅久[1]、山田 佳鳳[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1142-2am-09]

準静的な面不斉を有する多官能基化されたオルトシクロフェン類の設計，合成と立体化学挙動解析

○橋本 晋歩[1]、河崎 悠也[1,2]、井川 和宣[3]、友岡 克彦[1,2] (1. 九大院総理工、2. 九大先導研、3. 熊大院先端)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1142-2am-10]

AOCN-MMCの設計, 合成とその機能解析

井川 和宣[2]、○渡邉 優斗[3]、河崎 悠也[1]、友岡 克彦[1] (1. 九大先導研、2. 熊大院先端、3. 熊大院自然)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1142-2am-11]

外的因子による面不斉ヘテロ環分子の立体化学的安定性の制御

○山口 凌[1]、磯 知里[2]、三宅 祐樹[2]、畑山 有介[2]、呉 宗翰[2]、吉岡 由香梨[1]、田中 澄怜[1]、上原 和浩[2]、阿野 勇介[1,4]、井川 和宣[3]、河崎 悠也[1,4]、友岡 克彦[1,4] (1. 九大院総理工、2. 東工大院理工、3. 熊大院先端、4. 九大先導研)

日本語

11:30 ~ 11:40

[E1142-2am-12]

キラルシラオキソラン類の立体特異的求核置換反応

○山根 鉄平[1]、河崎 悠也[1,2]、井川 和宣[3]、友岡 克彦[1,2] (1. 九大院総理工、2. 九大先導研、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19日(火) 9:30 ~ 11:40 E1143(11号館 [4階] 1143)

[E1143-2am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：溝口 玄樹、嶋田 修之

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1143-2am-01]
ペルフルオロカルボン酸誘導体からの還元的脱フッ素化

○江口 結衣[1]、杉石 露佳[1]、網井 秀樹[1] (1. 群馬大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1143-2am-02]
ワンポット・タンデムカップリング反応を駆使した天然物Riccardin類の効率的かつ網羅的合成法の開発

三好 亜季[1]、小畠 美穂[1]、三好 徳和[1]、○上野 雅晴[1] (1. 徳島大学院理工)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1143-2am-03]
酵素加水分解を鍵反応とする光学活性ホモトロピノン類の合成研究

○饗庭 弘樹[1]、高橋 啓仁[1]、西山 昇吾[1]、松本 一嗣[1] (1. 明星大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1143-2am-04]
環縮小型メタレート転位による多置換インダンの立体選択的構築

○溝口 玄樹[1]、古屋 洵太郎[1]、片山 友里[1]、田村 純一[1]、坂倉 彰[1] (1. 岡山大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1143-2am-05]
アミド縮合反応に有効なビス（ボリン酸）触媒の設計

○津田 菜々香[1]、溝口 玄樹[1]、坂倉 彰[1] (1. 岡山大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1143-2am-06]
電子欠乏性α,β-アルケニルカルボン酸アリールプロパルギルエステルのアルキン環化‐水和反応によるテトラヒドロ環合成

○杉浦 弘隆[1]、王 智超[2]、山崎 祥子[3]、小川 昭弥[2]、森本 積[4] (1. 神戸常盤大学、2. 大阪公立大院工、3. 奈良教育大学、4. 奈良先端大)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1143-2am-07]
ボリルシリルイミノメタンを活用した合成反応

○三井 惇央[1]、長尾 一哲[1]、大宮 寛久[1] (1. 京大化研)

日本語
10:50 ~ 11:00

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1143-2am-08]

ボロン酸触媒によるα-アミノ酸エステルを基質としたペプチド結合形成反応の開発

○髙橋 愛梨[1]、高橋 那央也[2]、嶋田 修之[1] (1. 日本大学、2. 北里大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1143-2am-09]

ボロン酸触媒とパラジウム錯体を併用した協働触媒系による位置および立体選択的グリコシル化反応の開発

○神田 敦成[1]、若槻 誠[2]、嶋田 修之[1] (1. 日本大学、2. 北里大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1143-2am-10]

ボロン酸/パラジウム協働触媒系を用いた糖質の位置選択的アリル位置換反応の開発

○入澤 一磨[1]、中村 優生[2]、嶋田 修之[1] (1. 日本大文理、2. 北里大薬)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1143-2am-11]

アルコキシド触媒を用いたシクロプロペンの開環を経る(1-シリル)アリルボランの合成

○藤井 郁哉[1]、平田 悠[1]、茂庭 弘和[1]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学)

日本語

11:30 ~ 11:40

[E1143-2am-12]

協働する二種の銅触媒によるアリールボロン酸のエノンジエステルへの不斉共役付加反応の開発

○國友 紀孝[1]、加納 太一[1] (1. 東農工大院工)

© 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］ | 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19日(火) 13:00 ~ 15:30 E1142(11号館 [4階] 1142)

[E1142-2pm] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：清川 謙介、内倉 達裕

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1142-2pm-01]
動的軸不斉を有する芳香族カルボン酸誘導体の設計，合成と立体化学挙動

○内山 光太郎[1]、河崎 悠也[1,2]、井川 和宣[3]、友岡 克彦[1,2] (1. 九大院総理工、2. 九大先導研、3. 熊大院先端)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1142-2pm-02]
動的キラルな複素環分子の開発と応用I

河崎 悠也[1,2,3]、○石坪 壮祥[3]、堀 晋悟[2]、井川 和宣[4]、友岡 克彦[1,2,3] (1. 九大先導研、2. 九大院総理工、3. 九大工、4. 熊大院先端)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1142-2pm-03]
動的キラルな複素環分子の開発と応用 II

河崎 悠也[1,2,3]、○堀 晋悟[2]、石坪 壮祥[3]、井川 和宣[4]、友岡 克彦[1,2,3] (1. 九大先導研、2. 九大院総理工、3. 九大工、4. 熊大院先端)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1142-2pm-04]
グリーンものづくり：フロー合成における機械学習を用いた離散型変数の最適化

○上田 潤[1]、佐藤 浩平[1]、鳴海 哲夫[1]、間瀬 暢之[1] (1. 静大院)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1142-2pm-05]
ミセル触媒を活用する非修飾α-置換ケトンに対する直截的不斉アルドール反応

○北之園 拓[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1142-2pm-06]
ケミカルリサイクルのための希土類錯体を触媒としたポリカーボネート樹脂の解重合反応

○金原 悠帆[1,2]、石谷 暖郎[2]、小林 修[2] (1. 三井化学株式会社、2. 東京大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1142-2pm-07]
白金担持珪アルミノリン酸を触媒とするフロ酸誘導体の水素化転換

○上村 剛士[1]、石谷 暖郎[1]、川瀬 智也[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1142-2pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

ジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤の可視光励起を利用したアミドのγ位C−Hアミノ化およびアミノアルキル化

○阿部 恵与[1]、清川 謙介[1]、南方 聖司[1] (1. 大阪大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1142-2pm-09]

ホスフィンの光レドックス極性変換を活用した炭素5員環構築法

○安藤 大雅[1,2]、大松 亨介[1,2]、大井 貴史[1,2] (1. 名大院工、2. 名大ITbM)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1142-2pm-10]

EDA-SET/HATを組み合わせた可視光駆動型C-P結合形成反応の開発

○藤川 萌[1]、原 友梨奈、西澤 花音、内倉 達裕[1]、秋山 隆彦[1] (1. 学習院大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1142-2pm-11]

フッ化物イオン共役電子移動を利用した、トリフルオロメチルアレーンの可視光駆動型一電子還元によるジフルオロメチルアレーンの合成

○大橋 夏帆[1]、圷 楓愛[1]、黒澤 なつ[1]、内倉 達裕[1]、秋山 隆彦[1] (1. 学習院大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1142-2pm-12]

ペルフルオロ環状スルホニルアミドの光変換反応

○宮本 康成[1]、伊ヶ崎 翼[1]、上村 明男[1]、川本 拓治[1] (1. 山口大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1142-2pm-13]

フラビン—アミン複合型触媒による光誘起不斉α-オキシアミノ化反応

○立川 慎也[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
15:20 ~ 15:30
[E1142-2pm-14]

新規フェノール光触媒の開発とC–F結合変換反応への応用

○栗本 優[1]、西本 能弘[1]、安田 誠[1] (1. 大阪大学大学院)

© 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］ | 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1143(11号館 [4階] 1143)

[E1143-2pm] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：小田木 陽、楠本 周平

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1143-2pm-01]
リソソーム染色剤LysoTracker Greenの合成研究

村田 貴嗣[1]、○小向 杏佳[1]、陸 穎佳[1]、村田 絵理[1]、佐藤 芙美[1]、平井 陽楓[1]、仙波 悠太[2]、高橋 俊介[2]、長原 礼宗[2]、椎名 勇[1] (1. 東京理科大学、2. 東京電機大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1143-2pm-02]
環境調和型ワンポット・タンデムカップリング反応を用いた光機能性化合物の効率的合成及びその評価

○三好 亜季[1]、大村 聡[2]、三好 德和[1]、上野 雅晴[1] (1. 徳大院理工、2. 新居浜工業高等専門学校)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1143-2pm-03]
グアニジウム/次亜ヨウ素酸塩触媒を用いた3-アリール-2-オキシインドールの合成法の開発

○清水 祐汰[1]、森 偉央[1]、小田木 陽[1]、長澤 和夫[1] (1. 東京農工大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1143-2pm-04]
回収・再利用を目指した求核的トリフルオロメチル化剤の合成と性能評価

○池田 宙夢[1]、杉石 露佳[1]、網井 秀樹[1] (1. 群馬大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1143-2pm-05]
インターロック分子を指向した1,5-アントラセノファン誘導体の合成

○柏倉 大樹[1]、Yixuan Zhu[1]、大森 建[1] (1. 東京工業大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1143-2pm-06]
中員環脂環式エノンの不飽和位置による相対的安定性と、移動脱水素による遠隔位不飽和化

○岩崎 恵[1]、楠本 周平[1]、野崎 京子[1] (1. 東京大学大学院工学系研究科)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1143-2pm-07]
アプリロニンAのC5-C20位セグメント合成

○澤田 龍太郎[1]、南雲 紳史[1] (1. 工学院大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1143-2pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

大量供給を志向した新規セラミド輸送タンパク質阻害剤HPCB-5の合成研究

上野 雅晴[1]、○田島 美来[1]、三好 徳和[1] (1. 徳島大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1143-2pm-09]

キラルジカルボキシレート相関移動触媒を用いたフェノールおよびナフトールの脱芳香族的不斉フッ素化反応

○藤原 杏輔[1]、松林 祐希、三宅 由寛[1]、下垣 実央[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1143-2pm-10]

メチレンシクロプロパンの開環により生成するリンイリドを利用したWittig反応の開発と応用

○小牧 由芽[1]、鈴木 至[2]、芝田 育也[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学環境安全研究管理センター)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1143-2pm-11]

ルイス塩基によるメチレンシクロプロパンの環開裂を利用した活性アルケン類との環化反応

○松本 紗耶未[1]、鈴木 至[2]、芝田 育也[2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学環境安全研究管理センター)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1143-2pm-12]

キラルブレンステッド塩基と光増感剤の協奏的触媒作用による立体選択的[3+2]環化付加反応の開発

○西 健伸[1]、神作 八起[1]、山野本 健[1]、荒巻 吉孝[1]、浦口 大輔[2]、大井 貴史[1] (1. 名大院工・ITbM、2. 北大触研)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1143-2pm-13]

キラルリン酸を用いた窒素上無置換のアルキニルトリフルオロメチルケトイミンに対するエナンチオ選択的アリル化反応

○葛西 志保美[1]、有賀 紅葉[1]、内倉 達裕[1]、秋山 隆彦[1] (1. 学習院大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1143-2pm-14]

不斉有機超強塩基触媒を用いたオートタンデム触媒反応による光学活性ジアリールアルカン誘導体の合成

○加藤 拓郎[1]、Chen Hao[1]、近藤 梓[1]、寺田 眞浩[1] (1. 東北大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1143-2pm-15]

キラルリン酸触媒による不斉アリル化反応を用いたBastimolide Aの合成研究

○品川 尚弥[1]、梅宮 茂伸[1]、寺田 眞浩[1] (1. 東北大学)

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:40 H933(9号館 [3階] 933)

[H933-2am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：中山 淳、堤 大洋

日本語
9:00 ~ 9:10
[H933-2am-01]
多環式炭素骨格をもつヒペルラロンAの合成研究

○飯泉 英忠[1]、高林 徹[1]、大好 孝幸[1]、木越 英夫[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H933-2am-02]
渦鞭毛藻由来ポーチミンAのアセタール部分モデルの合成検討

○高杉 裕一郎[1]、藤原 憲秀[1] (1. 秋田大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H933-2am-03]
ルブロロンAの中央骨格の合成研究

○大山 敦武[1]、川村 あかり[1]、石垣 七海[1]、竹下 愛理咲[1]、藤原 憲秀[1] (1. 秋田大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H933-2am-04]
アポトーシス誘導物質テルペンドール E の合成研究

○木村 瑞貴[1]、堤 大洋[1]、早川 一郎[1] (1. 日大院総合基)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H933-2am-05]
モノテルペンアルカロイドSB-203207の合成研究

○蓮見 聖人[1]、堤 大洋[1]、早川 一郎[1] (1. 日大院総合基)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H933-2am-06]
(+)-Bipenicilisorinの構造決定研究

○福田 瑛吾[1]、藤原 維吹[1]、丸野 翔輝[1]、本村 海輝[1]、品田 哲郎[1]、中山 淳[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H933-2am-07]
ストリキノスアルカロイド類の網羅的合成研究

○中原 晃[1]、細田 忠弘[1]、堤 大洋[1]、早川 一郎[1] (1. 日大院総合基)

日本語
10:10 ~ 10:20
[H933-2am-08]
ストリキノス骨格構築を指向した新規なピロリジン構築法の開発

© 2024 公益社団法人日本化学会

○細田 忠弘[1]、中原 晃[1]、堤 大洋[1]、早川 一郎[1] (1. 日大院総合基)

日本語
10:30 ~ 10:40
[H933-2am-09]
(+)-LL-Z1640-2の合成

中山 淳[1]、○橋本 直樹[2]、難波 康祐[2]、品田 哲郎[1] (1. 大阪公立大学、2. 徳島大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[H933-2am-10]
生体内標的分子の同定を指向したLL-Z1640-2アナログの合成

○山﨑 理佳[1]、品田 哲郎[1]、中山 淳[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[H933-2am-11]
7',8'-Dihydroaigialospirolの全合成

○山中 日出光[1]、品田 哲郎[1]、中山 淳[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H933-2am-12]
骨格転位を鍵とするグラヤナンジテルペノイドの合成研究

○鎌田 英寿[1]、溝口 玄樹[1]、坂倉 彰[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H933-2am-13]
生合成仮説に基づくグラヤナン骨格からカルマネル骨格への骨格転位反応

○鶴山 大河[1]、小林 正治[1] (1. 大阪工業大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[H933-2am-14]
過酸化エルゴステロールの常温異性化反応を鍵とする菌ステロール類の生体模倣合成

○東郷 ひなた[1]、長安 聡紀[1]、小林 正治[1] (1. 大阪工業大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[H933-2am-15]
アミンおよびアミノ酸由来の官能基を含むヘリセノン類の全合成

○田中 健太[1]、中村 咲希[1]、小林 正治[1] (1. 大阪工業大学)

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:30 H935(9号館 [3階] 935)

[H935-2am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：Pradipta Ambara Rachmat、真鍋 良幸

日本語
9:00 ~ 9:10
[H935-2am-01]
蛍光標識リピドAの化学合成

○田中 大暉[1]、下山 敦史[1,2]、Davie Kenneth[1]、深瀬 浩一[1,2] (1. 阪大院理、2. 阪大FRC)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H935-2am-02]
ゴルジ体選択的薬物送達法の開発と糖鎖構造制御への応用

○晦日 光希[1]、真鍋 良幸[1,2]、高倉 陽平[1]、樺山 一哉[1,2]、深瀬 浩一[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
9:20 ~ 9:30
[H935-2am-03]
固体NMR測定を用いたドリコールとドリコールリン酸の配座・運動性解析

○南 裕介[1]、真鍋 良幸[1,2]、小野 莉紗子[1]、平尾 宏太郎[1]、梅川 雄一[1]、村田 道雄[1]、深瀬 浩一[1,2] (1. 大阪大学大学院、2. 大阪大学フォアフロント研究センター)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H935-2am-04]
血中内でのルイス酸触媒反応の開発

○熊倉 蓮[1]、橋本 理一[2]、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
9:40 ~ 9:50
[H935-2am-05]
生体寛容性の有機Lewis酸触媒によるカチオン環化反応の開発

○橋本 理一[1]、田中 克典[1,2] (1. 理化学研究所、2. 東京工業大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H935-2am-06]
骨表面pH を測定するＦＲＥＴ型レシオ蛍光イメージングプローブの開発

○三木 初音[1]、蓑島 維文[1]、菊地 和也[1,2] (1. 大阪大学大学院　工学研究科、2. 大阪大学 免疫学フロンティア研究センター)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H935-2am-07]
脂質膜のLo/Ld相を判別するレシオメトリック型蛍光プローブの開発

○杉 望未[1]、山本 智也[1,2]、菊地 和也[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学免疫学フロンティア研究センター)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:10 ~ 10:20
[H935-2am-08]
液滴の成熟を検知する蛍光プローブの開発研究

○森 明日香[1]、山本 智也[1,2]、菊地 和也[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学免疫学フロンティア研究センター)

日本語
10:30 ~ 10:40
[H935-2am-09]
血中アルブミンを用いた体内での生体適合性人工金属酵素の開発とがん治療応用

○今井 恭祐[1]、六車 共平[2]、中村 亜希子[2]、草刈 百合子[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
10:40 ~ 10:50
[H935-2am-10]
脳腫瘍治療に向けた金触媒による抗がん活性分子合成研究

○原 萌理[1]、大出 雄大[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
[H935-2am-11]
セラノスティクスを指向したがん細胞応答型光感受性分子—蛍光分子ハイブリッドの創製

○松永 ことの[1]、髙橋 南美[1]、加賀谷 つぐみ[1]、高橋 大介[1]、戸嶋 一敦[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H935-2am-12]
エンジイン系抗生物質N1999A2を基本骨格としたがん細胞応答型光感受性分子の創製

○加賀谷 つぐみ[1]、2.高橋 南美[1]、3.松永 ことの[1]、4.高橋 大介[1]、5.戸嶋 一敦[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H935-2am-13]
機械学習を用いたヒトがん細胞に対する化合物の抗がん活性の予測解析

○金子 武史[1]、町田 光史[1]、中尾 洋一[1,2]、神平 梨絵[1]、清野 淳司[1,2] (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研)

日本語
11:20 ~ 11:30
[H935-2am-14]
ラマン分光法による放線菌コロニーからの*in situ*生理活性物質スクリーニング技術の開発

○諏訪 駿之介[1,2]、安藤 正浩[3]、中島 琢自[3]、堀井 俊平[1]、松本 厚子[3]、穴井 豊昭[4]、竹山 春子[1,2,3,5] (1. 早大院・先進理工、2. 産総研・早大 CBBD-OIL、3. 早大・ナノライフ創新研、4. 九大院・農、5. 早稲田大学先進生命動態研究所)

© 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19日(火) 15:55 ~ 16:55 H933(9号館 [3階] 933)

[H933-2vn] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：大好 孝幸、中村 文彬

日本語
15:55 ~ 16:05
[H933-2vn-01]
海洋天然物 Mycalolide C の標的分子および作用機序に関する研究

○海老原 尚平[1]、中谷 優寿[1]、北 将樹[1] (1. 名古屋大学大学院生命農学研究科)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H933-2vn-02]
作用機序解明を指向したAplyronine Aの合成研究

○鈴木 麻戸香[1]、吉田 将人[1]、木越 英夫[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語
16:15 ~ 16:25
[H933-2vn-03]
簡略型ハイブリッドを利用したアプリロニンAの構造活性相関研究

○平野 貴大[1]、大好 孝幸[1]、木越 英夫[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H933-2vn-04]
ジテルペン合成酵素を用いた大環状複素環の合成

○遠藤 聖也[1]、堀 建哉[1]、中山 淳[1]、保野 陽子[2]、葛山 智久[3]、品田 哲郎[1] (1. 大阪公立大学、2. 九州大学、3. 東京大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H933-2vn-05]
ヒストン修飾調節活性を示すミクロネシア産海綿由来化合物の探索

○一藁 拓真[1]、喜納 惟斗[2]、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
16:45 ~ 16:55
[H933-2vn-06]
マレーシア産黒コショウより抽出された、神経幹細胞分化調節活性を有する化合物の探索

○舩木 美穂[1]、玉澤 理彩[2]、神平 梨絵[2]、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)

© 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19日(火) 15:55 ~ 17:15 H935(9号館 [3階] 935)

[H935-2vn] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：足立 惇弥、蓑島 維文

日本語
15:55 ~ 16:05
[H935-2vn-01]
自発的に加水分解するエステル保護基の開発

○光吉 陽香[1]、中山 裕貴[2]、蓑島 維文[1,3]、菊地 和也[1,4] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学産業科学研究所、3. JST さきがけ、4. 大阪大学免疫学フロンティア研究センター)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H935-2vn-02]
可視光応答性保護基HTOを用いたケージド化合物の開発

○山口 拓人[1]、橋本 龍[2]、蓑島 維文[2,3]、菊地 和也[2,4] (1. 大阪大学工学部、2. 大阪大学大学院工学研究科、3. JST さきがけ、4. 免疫学フロンティア研究センター)

英語
16:15 ~ 16:25
[H935-2vn-03]
可逆ラベリングシステムを使用したタンパク質間相互作用を検出するための蛍光プローブの開発

○李 嘉童[1]、蓑島 維文[1]、菊地 和也[1] (1. 大阪大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H935-2vn-04]
可逆的にタンパク質標識可能な赤色蛍光プローブの開発

○飯嶋 航平[1]、Shahi Imam Reja[2]、蓑島 維文[1,3]、菊地 和也[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学免疫学フロンティア研究センター、3. JST さきがけ)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H935-2vn-05]
PYPタグの新規リガンドを用いたOFF-ON-OFF型蛍光プローブの開発とタンパク質分解可視化への応用

○太田 航司郎[1]、足立 惇弥[1]、Jingchi Gao[2]、菊地 和也[2]、堀 雄一郎[1] (1. 九州大学、2. 大阪大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H935-2vn-06]
ホスフィン酸リガンドを有するレシオメトリック型低親和性Ca^{2+}蛍光プローブの開発

○黒沼 柚花[1]、熊田 怜[1]、坂間 亮浩[1]、新藤 豊[1,2]、岡 浩太郎[1,2,3,4]、チッテリオ ダニエル[1]、蛭田 勇樹[1] (1. 慶應義塾大学、2. 北里大学、3. 早稲田大学、4. 高雄医学大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[H935-2vn-07]
酸素中心ラジカルを生成する光反応の開発と含酸素芳香環構築への応用

© 2024 公益社団法人日本化学会

○坂田 洸樹[1,2]、岡村 秀紀[1,2]、川森 有沙[1,2]、永次 史[1,2] (1. 東北大多元研、2. 東北大院理)

日本語
17:05 ~ 17:15
[H935-2vn-08]

GLUT4相互作用タンパク質検出を目的としたビオチン化プローブと基質の開発

○御手洗 拓真[1]、足立 惇弥[1]、寺下 功一郎[2]、菊地 和也[2,3]、堀 雄一郎[1] (1. 九州大学大学院理学府、2. 大阪大学大学院工学府、3. 大阪大学免疫学フロンティアセンター)

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:20 H931(9号館 [3階] 931)

[H931-2am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：坂本 清志、三木 卓幸

日本語
9:00 ~ 9:10
[H931-2am-01]
人工シデロフォア金属錯体を用いた微生物の選択的蛍光標識

○森 玲央[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
9:10 ~ 9:20
[H931-2am-02]
親電子性低分子ライブラリによる天然変性概日時計転写因子を標的としたコバレント阻害剤の探索

○山中 和也[1]、今西 未来[2]、大神田 淳子[1] (1. 信州大学、2. 京都大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H931-2am-03]
リジン選択的な共有結合修飾を指向した新規反応化学の開発

○田中 雄大[1]、谷川 敦哉[1]、善明 直輝[1]、鉄川 涼[2]、喜多 俊介[3]、前仲 勝美[3]、進藤 直哉[1,3]、王子田 彰夫[1] (1. 九大院薬、2. 九大薬、3. 北大院薬)

英語
9:30 ~ 9:40
[H931-2am-04]
PhoxID light-driven proximity labeling (1): Application to GPCR interactome mapping

○Fatima Yuri Tanimura Valor[1], Mikiko Takato[1], Tomonori Tamura[1], Itaru Hamachi[1] (1. Kyoto University)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H931-2am-05]
光駆動型近傍ラベリングPhoxIDの新展開(2):リン脂質近傍プロテオミクス

○杉本 直樹[1]、田村 朋則[1]、浜地 格[1] (1. 京都大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H931-2am-06]
がん細胞内で起こる[4+4]付加環化反応の生物学的な意義の解明に向けて

○関口 拓真[1]、吉岡 広大[2]、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
10:10 ~ 10:20
[H931-2am-07]
がんでの[4+4]付加環化反応を利用したがん細胞内でのポリマーの合成研究

○川口 慎司[1]、石渡 明弘[2]、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

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:20 ~ 10:30

[H931-2am-08]

がん細胞におけるDiels-Alder反応を活用したプロドラッグ法の開発

○眞﨑 夢樹[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

10:40 ~ 10:50

[H931-2am-09]

金属触媒を用いたがん細胞内一酸化炭素の抗がん活性分子への変換

○河合 雅行[1]、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

[H931-2am-10]

タンパク質間相互作用を制御する分子ナノカーボンの構造活性相関研究

○レ ミンギア[1]、駒城 龍人[1]、山田 早人[1,2]、天池 一真[1]、伊丹 健一郎[1,3] (1. 名古屋大学大学院理学研究科、2. 名古屋大学学際統合物質科学研究機構、3. 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所)

日本語

11:00 ~ 11:10

[H931-2am-11]

水溶性ナノベルトの哺乳類細胞における動態解析

○河野 英也[1]、Konstantin Günther[1]、周戸 大季[1]、天池 一真[1]、八木 亜樹子[1]、伊丹 健一郎[1] (1. 名古屋大学)

英語

11:10 ~ 11:20

[H931-2am-12]

Giant Extracellular Vesicles Formed through the Interaction of Living Cells with Covalent Organic Frameworks Decorated with Guanidinium Moieties

○Young Kyoung Hong[1], Hyuna Jo[1], Takayuki Miki[1], Takuzo Aida[1] (1. The Univ. of Tokyo)

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:40 H934(9号館 [3階] 934)

[H934-2am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：寺 正行、松浦 和則

日本語
9:00 ~ 9:10
[H934-2am-01]
分子シミュレーションを用いた糖鎖の水和構造解析

○古原 正康[1]、龍岡 博亮[1]、山口 拓実[1,2,3] (1. 北陸先端大マテリアル、2. 名市大院薬、3. 自然科学研究機構ExCELLS)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H934-2am-02]
膜から出芽する人工ウイルスキャプシドの創製

○松浦 和則[1]、平原 未海[1]、坂本 健太郎[1]、古川 寛人[1]、稲葉 央[1] (1. 鳥取大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H934-2am-03]
糖鎖の動的立体構造アンサンブルと糖転移酵素の相互作用評価法の開発

○関 健仁[1,2,3]、山口 拓実[3,4,5]、矢木 宏和[3,4]、加藤 晃一[1,2,3,4] (1. 総研大、2. 分子研、3. 名市大院薬、4. 自然科学研究機構 ExCELLS、5. 北陸先端大マテリアル)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H934-2am-04]
*Leishmania*原虫の糖衣糖1-リン酸繰り返し構造の効率的な合成法の開発

○川戸 一輝[1]、佐藤 一樹[1]、和田 猛[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H934-2am-05]
外部刺激に応答したリポソームの非対称膜形成システムの開発とタンパク質集積への応用

○李 水民[1]、神谷 厚輝[1] (1. 群馬大院理工)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H934-2am-06]
脂質-タンパク質非対称膜の張力変化による機械刺激依存性チャネルを介した分子輸送観察

○馬塲 康太朗[1]、鈴木 允人[1]、神谷 厚輝[1] (1. 群馬大学大学院理工学府)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H934-2am-07]
両親媒性タンパク質膜による小胞膜上でのタンパク質集積

○鈴木 允人[1]、神谷 厚輝[1] (1. 群馬大院理工)

日本語
10:10 ~ 10:20
[H934-2am-08]
両親媒性タンパク質を用いた脂質混在膜の作成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○長井 佑樹[1]、神谷 厚輝[2] (1. 群馬大理工、2. 群馬大院理工)

英語
10:30 ~ 10:40
[H934-2am-09]
アジド修飾ヒアルロン酸と水溶性歪みジインを足場材とした生細胞封入ゲルの作製

○LILIANA ALEJANDRA HERNANDEZ PANIAGUA[1]、佐藤 史也[1]、Arvind Chandel[2]、飯嶋 雄太[1]、稲垣 奈都子[2]、伊藤 大知[2]、吉野 大輔[1]、寺 正行[1] (1. 東農工大院工、2. 東大院工)

日本語
10:40 ~ 10:50
[H934-2am-10]
フロー法を用いた迅速糖ペプチド合成法の開発

○山口 真太郎[1]、真木 勇太[1,2]、岡本 亮[1,2]、Bradley Pentelute[3]、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、3. マサチューセッツ工科大学化学科)

日本語
10:50 ~ 11:00
[H934-2am-11]
化学合成法を利用したシアリル糖鎖とタンパク質間相互作用相関関係の解明研究

○岩崎 理沙[1]、岡本 亮[1,2]、真木 勇太[1,2]、梶原 康弘[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
11:00 ~ 11:10
[H934-2am-12]
二量体化モチーフと巻き戻し法を利用した二重特異性抗体の調製法の開発

○北山 友香[1]、廣野 琳子[1]、熊谷 泉[1]、浅野 竜太郎[1] (1. 東京農工大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H934-2am-13]
シアノバクテリア*Synechocystis* sp. PCC 6803株を用いた機能的な低分子二重特異性がん治療抗体の調製

○光部 美紅[1]、葛西 豪太[1]、小林 俊一[1]、真壁 幸樹[2]、早出 広司[3]、浅野 竜太郎[1] (1. 東京農工大学、2. 山形大学、3. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

日本語
11:20 ~ 11:30
[H934-2am-14]
中間径フィラメントネスチンのテール領域伸展が誘起するテール結合タンパク質の解離

○山岸 彩奈[1,2]、徳岡 里奈[2]、飯嶋 益巳[3]、黒田 俊一[4]、中村 史[1,2] (1. 産総研、2. 東農工大、3. 東農大、4. 阪大)

英語
11:30 ~ 11:40
[H934-2am-15]
Investigating antibodies as CLIC1 blockers to inhibit chloride ion channel and cancer cell invasion in human breast cancer.

○Samrat Mukherjee[1,2], Ayana Yamagishi[2,1], Chikashi Nakamura[2,1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and 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］ | 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19日(火) 15:55 ~ 17:05 H932(9号館 [3階] 932)

[H932-2vn] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：高橋 俊太郎、寺 正行

英語
15:55 ~ 16:05
[H932-2vn-01]

核酸化学のNew Data Science (4): 擬似細胞システムと機械学習を用いたG-四重らせん構造を標的としたハイスループット・スクリーニング法の開発

○大山 達也[1]、建石 寿枝[1]、川内 敬子[2]、高橋 俊太郎[1]、田中 成典[3]、杉本 直己[1,2] (1. 甲南大学　先端生命工学研究所（FIBER)、2. 甲南大学　フロンティアサイエンス研究科(FIRST)、3. 神戸大学　システム情報学)

英語
16:05 ~ 16:15
[H932-2vn-02]

New Data Science in Nucleic Acids Chemistry (5): Effect of local environments on the stability of nucleic acids in mitochondria

○Saptarshi Ghosh[1], Lutan Liu[1], Shuntaro Takahashi[1], Tamaki Endoh[1], Naoto Yoshinaga[3], Keiji Numata[3,4], Naoki Sugimoto[1,2] (1. FIBER, Konan University, 2. FIRST, Konan University, 3. RIKEN, 4. Kyoto University)

英語
16:15 ~ 16:25
[H932-2vn-03]

New Data Science in Nucleic Acids Chemistry (6): Complementary effect of hydrogen bonding and base stacking on the stability of double-stranded nucleic acids

○Lutan Liu[1], Shuntaro Takahashi[1], Naoki Sugimoto[1,2] (1. FIBER, Konan University, 2. FIRST, Konan University)

英語
16:25 ~ 16:35
[H932-2vn-04]

New Data Science in Nucleic Acids Chemistry (7): Quantitative study of formation of DNA tetraplexes during cell cycle

○SINJAN DAS[1], SHUNTARO TAKAHASHI[1], NAOKI SUGIMOTO[1,2] (1. FIBER, Konan University, 2. FIRST, Konan University)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H932-2vn-05]

四重鎖DNAを内包した人工ウイルスキャプシドの創製

○石井 楽乃[1]、稲葉 央[1]、遠藤 玉樹[2]、建石 寿枝[2]、杉本 直己[2]、松浦 和則[1] (1. 鳥取大院工、2. 甲南大学 先端生命工学研究所)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H932-2vn-06]

ループ領域が決定するDNA四重らせん構造の構造形成速度

○中田 実紀[1]、小坂 直暉[1]、三好 大輔[1] (1. 甲南大学)

日本語
16:55 ~ 17:05

© 2024 公益社団法人日本化学会

[H932-2vn-07]

チオフラビンT誘導体/グアニン四重鎖複合体の多価金属イオンに対する蛍光特性評価

○割石 智子[1]、片岡 由佳[1]、藤田 博仁[1]、笠原 勇矢[2,3]、小比賀 聡[2,3]、桒原 正靖[1] (1. 日大院総合基、2. 医薬基盤健栄研、3. 阪大院薬)

© 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19日(火) 15:55 ~ 17:15 H936(9号館 [3階] 936)

[H936-2vn] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：加藤 俊介、天尾 豊

日本語
15:55 ~ 16:05
[H936-2vn-01]
不斉反応のためのピリジル基で化学修飾した銅配位人工金属酵素の構築

○久保 裕暉[1]、松本 隆聖[1]、森田 能次[1]、藤枝 伸宇[1,2] (1. 大阪公立大学、2. 大阪府立大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H936-2vn-02]
立体選択的ケトン還元反応を触媒する人工金属酵素の創製

○松本 航紀[1]、北澤 想人[1]、松本 隆聖[2]、森田 能次[2]、藤枝 伸宇[1,2] (1. 大阪府立大学、2. 大阪公立大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[H936-2vn-03]
異種発現系による天然N末端配列を持つクピンタンパク質の調製と特性評価

○森川 才翔[1]、松本 隆聖[2]、森田 能次[2]、藤枝 伸宇[1,2] (1. 大阪府立大学、2. 大阪公立大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H936-2vn-04]
セレノシステインとチロシン残基が架橋されたクピンタンパク質の創製

○木下 結貴[1]、松本 紘依[1]、森田 能次[1]、藤枝 伸宇[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H936-2vn-05]
PEGを結合した人工金属酵素の合成と反応性評価

○岩渕 祥吾[1]、森田 能次[2]、藤枝 伸宇[1,2] (1. 大阪府立大学、2. 大阪公立大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H936-2vn-06]
モリブデン結合タンパク質を利用した人工ハイパーアキュムレーターの創製

○垣内 憲吾[1]、清水 奎多[2]、森田 能次[2]、藤枝 伸宇[1,2] (1. 大阪府立大学、2. 大阪公立大学)

英語
16:55 ~ 17:05
[H936-2vn-07]
光免疫療法薬剤に関する合成研究(VI)：二機能性シリコンフタロシアニンの合成とストレプトアビジンへの結合活性評価

○斎藤 栞奈[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
17:05 ~ 17:15
[H936-2vn-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

酵素及び白金微粒子を触媒としたギ酸分解に基づく光制御型水素製造

○吉川 真太郎[1]、天尾 豊[2] (1. 大阪市立大学、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］ | 18. 高分子：口頭A講演

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 D341(3号館 [4階] 341)

[D341-2am] 18. 高分子

座長：井本 裕顕、青木 大輔

日本語
9:00 ~ 9:10
[D341-2am-01]
イソブチル基とフェニル基を有するかご型シルセスキオキサン共重合体の合成

○長嶋 夏秋[1]、冨岡 由宇[1]、田中 涼太[1]、井本 裕顕[1]、中 建介[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[D341-2am-02]
水素結合性有機ユニット修飾ダンベル型POSSの超分子ゲルの形成

○武内 仁志朗[1]、徳網 一陽[1]、井本 裕顕[1]、中 建介[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[D341-2am-03]
糖鎖デンドリマーの合成研究 (I): αグリコシド型GlcNAc含有デンドリマーの合成

○冨山 紋[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、3. 埼大戦略研究)

日本語
9:30 ~ 9:40
[D341-2am-04]
低原子数白金サブナノ粒子の鋳型合成

○木下 平頼[1]、神戸 徹也[1,2]、森合 達也[1,2]、塚本 孝政[1,2,3]、今岡 享稔[1,2]、山元 公寿[1,2] (1. 東工大　化生研、2. JST-ERATO、3. JST-さきがけ)

日本語
9:40 ~ 9:50
[D341-2am-05]
光触媒存在下C-O結合開裂で実現する分解性高分子の設計

○新田 恭之[1]、中島 悠成[1]、西形 孝司[1] (1. 山口大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[D341-2am-06]
酸触媒によるポリフェニレンオキシドの解重合の可能性

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

日本語
10:00 ~ 10:10
[D341-2am-07]
多目的ベイズ最適化によるコポリマー合成プロセスの探索とその解釈

○山田 大夢[1]、・高須賀 聖五[1]、及川 駿登[1]、原嶋 庸介[1]、高山 大鑑[1]、Aniruddha Nag[1]、脇内 新樹[1,3]、 安藤 剛[1]、菅原 哲徳[3]、畑中 美穂[2]、宮尾 知幸[1]、松原 崇充[1]、大西 裕也[3]、網代 広治[1]、藤井 幹也[1] (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. 慶應義塾大学、3. JSR株式会社)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:20 ~ 10:30

[D341-2am-08]

チオホスフィノ基を有するポリマーの合成と応用

○岡﨑 映美[1]、林 実[1]、太田 英俊[1] (1. 愛媛大学)

日本語

10:30 ~ 10:40

[D341-2am-09]

主鎖への官能基の導入による酸化分解性ビニルポリマーの合成

○梶原 光平[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[D341-2am-10]

酸化分解により自己崩壊するポリウレタンの開発

○渋谷 土筆[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語

10:50 ~ 11:00

[D341-2am-11]

窒素酸化物を用いたポリ（ジアシルヒドラジン）の乾式分解

○金子 卓弘[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[D341-2am-12]

脂肪族ポリカーボネートを基本骨格に有する架橋高分子の合成とアンモニアによる分解

○仁木 陸翔[1]、谷口 竜王[2]、唐津 孝[2]、青木 大輔[2] (1. 千葉大学工学部総合工学科共生応用化学コース、2. 千葉大学大学院工学研究院)

日本語

11:10 ~ 11:20

[D341-2am-13]

結合交換反応を利用した糖由来ポリカーボネートの改質

○坂上 智哉[1]、谷口 竜王[1]、唐津 孝[1]、青木 大輔[1] (1. 千葉大学)

日本語

11:20 ~ 11:30

[D341-2am-14]

光散乱法による温度応答性ポリマーの形態変化と側鎖長効果の解明

○平泉 冴響[1]、呉羽 拓真[1] (1. 弘大)

日本語

11:30 ~ 11:40

[D341-2am-15]

ハイドロゲルの膨潤・力学特性に与えるポリマー側鎖末端官能基の効果

○若山 佑香[1]、呉羽 拓真[1] (1. 弘前大学)

© 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］ | 18. 高分子：口頭A講演

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:30 D342(3号館 [4階] 342)

[D342-2am] 18. 高分子

座長：長尾 祐樹、落合 文吾

日本語
9:00 ~ 9:10
[D342-2am-01]
スルホベタインとpH及び金属イオン応答性部位を側鎖に持つ共重合体の合成と水溶液中における物性評価

○酒井 理奈[1]、大須賀 秀次[1,2]、坂本 英文[1,2] (1. 和歌山大院システム工、2. 和歌山大システム工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[D342-2am-02]
CO_2、エポキシド、ジエポキシドの三元共重合による架橋型ポリカーボネートの合成

前田 千尋[1]、○仁木 海斗[1]、川端 健太[1]、佐古 侑馬[1]、沖原 巧[1]、高石 和人[1]、依馬 正[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
9:20 ~ 9:30
[D342-2am-03]
ナフタレンテトラカルボン酸無水物の位置異性体を用いたリチウムイオン伝導性スルホン化ポリイミドの合成と物性

○山口 祐樹[1]、青木 健太郎[1]、生田 聖也[1]、是津 信行[2]、長尾 祐樹[1] (1. 北陸先端大、2. 信州大工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[D342-2am-04]
中性子反射率法を用いたスルホン化ポリイミド薄膜の界面構造

○長尾 祐樹[1]、青木 健太郎[1]、生田 聖也[1]、宮﨑 司[2]、宮田 登[3]、青木 裕之[4,5]、Attila Taborosi[6]、古山 通久[6]、永野 修作[7]、山本 勝宏[8] (1. 北陸先端大、2. 京大産連本部、3. 総合科学研究機構、4. 原子力機構、5. 高エネ機構、6. 信大先鋭材料研、7. 立教大院理、8. 名工大院工)

日本語
9:40 ~ 9:50
[D342-2am-05]
水素結合部位を導入したナノグラフェンの自己集合

○森口 遥日[1]、関谷 亮[1]、灰野 岳晴[1,2] (1. 広島大院先進理工、2. 広島大WPI-SKCM2)

日本語
9:50 ~ 10:00
[D342-2am-06]
三層ポリエチレンテレフタラートフィルムを用いた繰り返し湾曲の疲労抑制

○山下 日菜子[1]、岸本 勇勝[1]、久野 恭平[1]、宍戸 厚[1] (1. 東工大化生研)

英語
10:00 ~ 10:10
[D342-2am-07]
PISAプロセスに基づくアレンのリビング配位ブロック共重合による高分子ナノ構造体の合成と超撥水性表面コーティングへの応用

○Lin Yang[1] (1. 東京工業大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:20 ~ 10:30
[D342-2am-08]
ヨウ素末端高分子ドーマントを用いた精密UV硬化による階層性マクロ／ミクロ相分離構造の形成

○麓 穂花[1]、阿部 修平[1]、望月 彩音[1]、小柳津 研一[1]、須賀 健雄[1] (1. 早大理工)

英語
10:30 ~ 10:40
[D342-2am-09]
精密UV硬化に基づく無機ナノ粒子の共連続ミクロドメインへの選択導入

○William Alexander Budiman[1]、望月 彩音[1]、小柳津 研一[1]、須賀 健雄[1] (1. 早大理工)

日本語
10:40 ~ 10:50
[D342-2am-10]
末端に官能基を導入したテレケリック型ブラシポリマーの設計

○寺尾 好弘[1]、岸田 龍祐[1]、小柳津 研一[1]、須賀 健雄[1] (1. 早大理工)

日本語
10:50 ~ 11:00
[D342-2am-11]
糖由来ポリカーボネートの添加剤による物性改質およびそのリサイクルシステムの構築

○藤又 俊介[1]、谷口 竜王[1]、唐津 孝[1]、青木 大輔[1] (1. 千葉大学)

英語
11:00 ~ 11:10
[D342-2am-12]
Design of highly selective PDMS membranes for CO_2 separation

○Aleksandar Staykov[1], Shigenori Fujikawa[1] (1. Kyushu University)

日本語
11:10 ~ 11:20
[D342-2am-13]
ポリオレフィンの強靭化に向けた五員環カーボネート構造の適用可能性の検討

○小泉 花夏[1]、落合 文吾[1] (1. 山形大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[D342-2am-14]
重合性官能基を含むカルボン酸ビスマスポリマーとビニルモノマーの共重合によるX線遮蔽性透明材料の開発

○神谷 燎[1]、田中 博康[2]、上田 英輝[2]、上等 和良[2]、古川 喜久夫[2]、西村 喜男[2]、松村 吉将[3]、落合 文吾[1] (1. 山形大学、2. 三菱瓦斯化学、3. 阪工大)

© 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］ | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 9:30 ~ 11:20 A1443(14号館 [4階] 1443)

[A1443-2am] 19. コロイド・界面化学

座長：内田 紀之、伴野 太祐

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1443-2am-01]
レオロジーと小角散乱を用いた分岐アルキル鎖を有する糖型界面活性剤が形成する会合体の構造解析

○王 珊[1]、矢田 詩歩[2]、吉村 倫一[1] (1. 奈良女大、2. 東理大)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1443-2am-02]
芳香環を有するフェニルアラニンを用いたアミノ酸ー糖ハイブリッド界面活性剤の界面化学的性質

○高見 風夏[1]、矢田 詩歩[2]、吉村 倫一[1] (1. 奈良女大、2. 東理大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1443-2am-03]
単一鎖長ポリオキシブチレンーポリオキシエチレン系新規非イオン界面活性剤の合成と物性

○金子 理香[1]、稲本 正[2]、吉田 健二[2]、矢田 詩歩[3]、吉村 倫一[1] (1. 奈良女大、2. （株）ニイタカ、3. 東理大)

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1443-2am-04]
単一鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩系アニオン界面活性剤 / スルホベタイン型両性界面活性剤混合系における泡沫特性

○亀田 太朗[1]、近藤 行成[1]、矢田 詩歩[1] (1. 東京理科大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1443-2am-05]
キラルユニットを導入したポルフィリンAu^{III}錯体のイオンペア集合化

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

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1443-2am-06]
リオトロピック液晶性を発現する両親媒性ポルフィリンAu^{III}錯体イオンペアの創製

○丸山 優斗[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

英語
10:40 ~ 10:50
[A1443-2am-07]
Visible-light responsive glycomacrocyclic azobenzene derivatives for cholesteric liquid crystals exhibiting multistimuli-tunable optical switching

○Yuna Kim[1], Reo Hatano[1], Runze Lin[2], Chaoqi Lin[3], Stéphane Maisonneuve[3], Ken-ichi Iimura[1], Nobuyuki Tamaoki[2], Juan Xie[3] (1. Utsunomiya Univ., 2. Hokkaido University, 3. ENS Paris-Saclay)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1443-2am-08]
らせん状ナノファイバーによるアゾ化合物へのキラル光学特性の付与
○今村 賢登[1]、河合 武司[1] (1. 東理大工)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1443-2am-09]
長鎖アミドアミン誘導体水溶液のゲル化の光スイッチング
○池田 拓翔[1]、河合 武司[1] (1. 東理大工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1443-2am-10]
温度応答性発色エマルションにおける第四級アンモニウム塩の影響
○藤原 知洋[1]、河合 武司[1] (1. 東京理科大学)

© 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］ | 19. コロイド・界面化学：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 10:00 ~ 11:40 A1442(14号館 [4階] 1442)

[A1442-2am] 19. コロイド・界面化学

座長：猿山 雅亮、北山 雄己哉

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1442-2am-01]
白金２点担持ポリスチレン粒子の自走挙動

○舟本 思紀[1]、河合 武司[1] (1. 東京理科大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1442-2am-02]
ポリスチレン粒子表面へのスパイラル状銀ナノ粒子集合体の作製

○関沢 美穂[1]、河合 武司[1] (1. 東京理科大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1442-2am-03]
光還元法を用いた銅ナノ粒子/PNIPAM複合材料の合成と熱応答性の評価

○山岸 樹[1]、岡部 拓馬[2]、坂根 駿也[2,3]、田中 秀樹[2] (1. 中央大学大学院、2. 中央大学、3. 茨城大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1442-2am-04]
銅ナノ粒子-酸化チタン複合体を触媒としたアルコール酸化反応における置換基効果

○三村 ちはる[1]、鈴木 雅博、坂根 駿也[2,3]、田中 秀樹[2] (1. 中央大学大学院、2. 中央大学、3. 茨城大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1442-2am-05]
電気化学触媒に向けた酸化物担持Ptサブナノ粒子の精密合成

○小林 真由[1]、森合 達也[1,2]、神戸 徹也[1,2]、今岡 享稔[1,2]、山元 公寿[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JST-ERATO)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1442-2am-06]
無機ナノシートの協働による二次元的波構造の生成

○星 翔太[1]、海老名 保男[2]、佐々木 高義[2]、石田 康博[3]、佐野 航季[1,4] (1. 信州大、2. 物材機構、3. 理研、4. JSTさきがけ)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1442-2am-07]
無機ナノシートを利用した動的プラズモニックフォトニック結晶

○油井 聖也[1]、海老名 保男[2]、佐々木 高義[2]、佐野 航季[1,3] (1. 信州大、2. 物材機構、3. JSTさきがけ)

日本語
11:20 ~ 11:30
[A1442-2am-08]
紫外線照射によるポリスチレン粒子へのキラル空孔の作製

© 2024 公益社団法人日本化学会

○名和 真生斗[1]、河合 武司[1] (1. 東京理科大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[A1442-2am-09]
キラル光学特性を有する網目状Auナノワイヤーの合成

○田中 理沙[1]、河合 武司[1] (1. 東京理科大学)

© 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］ | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 A1442(14号館 [4階] 1442)

[A1442-2pm] 19. コロイド・界面化学

座長：佃 達哉、白幡 直人

英語
13:00 ~ 13:10
[A1442-2pm-01]
ポリビニルピロリドンで安定化された新規魔法数クラスターAu_{69}の合成と触媒性能の評価

○大澤 拓也[1]、増田 晋也[1]、高野 慎二郎[1]、佃 達哉[1] (1. 東大院理)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1442-2pm-02]
異種金属を導入したジホスフィン配位金クラスターの合成と特性

○森田 空翔[1]、村田 千夏[1]、齋藤 結大[2]、七分 勇勝[1,2]、小西 克明[1,2] (1. 北大院環境、2. 北大地球環境)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1442-2pm-03]
近赤外応答を示すAg-Au-Te量子ドットの液相合成と光化学特性制御

○吉川 篤史[1]、宮前 千恵[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、佐藤 弘規[2]、大嶋 優輔[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学大学院、2. 田中貴金属工業（株）)

英語
13:30 ~ 13:40
[A1442-2pm-04]
Controllable Plasmonic Properties of Cu-Ge-S Multinary Quantum Dots with Ag^{+} Doping

○YUNING MU[1], Kazutaka Akiyoshi[1], Tatsuya Kameyama[1], Fujihira Norikazu[2], Torimoto Tsukasa[1] (1. Nagoya University, 2. Murata Manufacturing Co., Ltd)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1442-2pm-05]
酸素還元反応触媒用の$L1_1$型Pt–Cu–Co三元合金ナノ粒子の合成

○松本 憲志[1]、坂口 妃万里[2]、佐藤 良太[1]、内本 喜晴[3]、寺西 利治[1,2] (1. 京都大学化学研究所、2. 京都大学大学院理学研究科、3. 京都大学大学院人間・環境学研究科)

英語
13:50 ~ 14:00
[A1442-2pm-06]
多元素金属硫化物ナノシートの合成

○向吉 恵[1]、北川 宏[1] (1. 京大院理)

英語
14:00 ~ 14:10
[A1442-2pm-07]
超臨界流体を用いた金属及び酸化物ナノ粒子の新規同時フロー合成

○宮下 星河アートス[1]、草田 康平[2,3]、北川 宏[3] (1. 京都大学理学部、2. 京大白眉センター、3. 京大院理)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

14:10 ~ 14:20

[A1442-2pm-08]

フロー式画像解析によるCNTアグリゲートの分散評価マップ

○小橋 和文[1]、フタバ ドン[1]、室賀 駿[1]、山田 健郎[1]、岡崎 俊也[1]、畠 賢治[1] (1. 産業技術総合研究所)

日本語

14:30 ~ 14:40

[A1442-2pm-09]

遠心分離・再分散によって精製した銀ナノ粒子凝集体のSERS特性

○小山 奈津季[1]、福岡 隆夫[2,3]、奥 健夫[4]、秋山 毅[4] (1. 滋賀県立大学大学院、2. アーカイラス株式会社、3. 京都大学、4. 滋賀県立大学)

日本語

14:40 ~ 14:50

[A1442-2pm-10]

粒子界面に蛍光部位を導入したシリカコート金ナノロッドの創製

○新森 英之[1]、山﨑 圭[1] (1. 山梨大)

日本語

14:50 ~ 15:00

[A1442-2pm-11]

MOFと金属ナノ粒子からなる新規コアーサテライト複合体の合理的合成

○村上 由依[1]、髙嶋 洋平[1]、鶴岡 孝章[1]、赤松 謙祐[1] (1. 甲南大学)

日本語

15:00 ~ 15:10

[A1442-2pm-12]

超音波浮揚液滴を利用したリキッドマーブルの作製

○中澤 歩美[1]、佐川 拓矢[1]、松原 輝彦[2]、佐藤 智典[2]、橋詰 峰雄[1] (1. 東京理科大学、2. 慶應義塾大学)

日本語

15:10 ~ 15:20

[A1442-2pm-13]

ポルフィリン誘導体を有するラトル型シリカナノ粒子による金属イオンの蛍光検出

○川島 愛未[1]、中原 佳夫[1]、渡辺 充[2]、玉井 聡行[2]、矢嶋 摂子[1] (1. 和歌山大学、2. 大阪産業技術研究所)

日本語

15:20 ~ 15:30

[A1442-2pm-14]

生理的条件下で安定に分散する金ナノ粒子の合成

○赤池 駿弥[1]、隅田 泰生[1]、若尾 雅広[1]、新地 浩之[1] (1. 鹿児島大・院理工)

日本語

15:30 ~ 15:40

[A1442-2pm-15]

硫化亜鉛ナノ結晶における配位子脱離反応の形状依存性

○松尾 和香[1]、吉岡 大祐[1]、岡安 祥徳[1]、永井 邑樹[1]、小林 洋一[1,2] (1. 立命館大学、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］ | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 A1443(14号館 [4階] 1443)

[A1443-2pm] 19. コロイド・界面化学

座長：河合 武司、河合 里紗

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1443-2pm-01]
アゾベンゼン骨格を有する分岐型両親媒性分子を含むベシクルの光応答性

○涛崎 僚平[1]、伴野 太祐[1]、朝倉 浩一[1]、佐々木 翔生[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1443-2pm-02]
光照射下での可逆的なベシクルーコアセルベートの構造転移

○久保島 健太[1]、小島 知也[1]、朝倉 浩一[1]、伴野 太祐[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1443-2pm-03]
エステルおよびチオエステル結合を有する両親媒性分子水溶液中での液滴の構造転移

○川脇 勇人[1]、朝倉 浩一[1]、伴野 太祐[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1443-2pm-04]
界面活性剤共存下での金クラスターのナノ結晶化と光学応答

○中島 捷吾[1]、須田 綾乃[1]、齋藤 結大[2]、七分 勇勝[1,2]、石田 康博[3]、小西 克明[1,2] (1. 北大院環境、2. 北大院地球環境、3. 理研CEMS)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1443-2pm-05]
【講演取り下げ】アントシアニン色素を含有した植物由来フォトクロミックゲル

○安間 美宥[1]、河野 芳海[2]、柴田 雅史[1] (1. 東京工科大学、2. 静岡大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1443-2pm-06]
【講演取り下げ】カリン果実粉体を用いたピッカリング乳化における粒子径と乳化性能の関係

○島田 歌乃[1]、柴田 雅史[1] (1. 東京工科大学)

英語
14:00 ~ 14:10
[A1443-2pm-07]
非天然アミノ酸を有する環状ジペプチドからなる超分子ヒドロゲルの創製と共集合アプローチによる特性調整

○新谷 勇喜[1]、片桐 洋史[3,4]、池田 将[1,2,5] (1. 岐阜大院連合創薬、2. 岐阜大iGCORE、3. 山形大院理工、4. 山形大院有機、5. 岐阜大COMIT)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

14:10 ~ 14:20

[A1443-2pm-08]

化学修飾クラウンエーテルとタンニン酸からなる複合体へのタンパク質内包

○皿井 茉洋[1]、稲場 健斗[1]、幡野 明彦[2]、新倉 謙一[1] (1. 日本工業大学、2. 芝浦工業大学)

日本語

14:30 ~ 14:40

[A1443-2pm-09]

ヒアルロン酸を構造化剤として用いた高内相エマルションの作製

○宍戸 祐太[1]、佐川 拓矢[1]、橋詰 峰雄[1] (1. 東京理科大学)

日本語

14:40 ~ 14:50

[A1443-2pm-10]

双性イオンポリマーの利用による難溶性薬剤の析出抑制

○松岡 沙恵[1]、松田 佑也[1]、石崎 建[1]、黒田 浩介[1] (1. 金沢大学)

英語

14:50 ~ 15:00

[A1443-2pm-11]

Au_{25} クラスターの凝集挙動に対する PEG 修飾リガンドの影響

○胡 暁雨[1]、齋藤 結大[2]、七分 勇勝[1,2]、小西 克明[1,2] (1. 北大院環境、2. 北大院地球環境)

日本語

15:00 ~ 15:10

[A1443-2pm-12]

鎖長の異なる単分散PEG化分子の水溶性に関する実験的検証および理論的考察

○濵口 怜[1]、木幡 愛[1]、菅井 祥加[2]、池口 満徳[3]、金原 数[1,2] (1. 東京工業大学、2. 国際先駆研究機構、3. 横浜市立大学)

日本語

15:10 ~ 15:20

[A1443-2pm-13]

アビジン‐ビオチン結合を利用した高分子マイクロチューブモーターの合成

○木村 光里[1]、小松 晃之[1] (1. 中央大学)

日本語

15:20 ~ 15:30

[A1443-2pm-14]

ペプチドナノワイヤ感応材料の堆積法に着目した水晶振動子マイクロバランスガスセンサの開発

○武田 勝学[1]、田中 航[1]、高橋 綱己[1]、細見 拓郎[1]、柳田 剛[1,2]、Jiangyang Liu[1] (1. 東京大学、2. 九州大学)

日本語

15:30 ~ 15:40

[A1443-2pm-15]

第二高調波発生を用いた気水界面における両親媒性ビナフチル分子の力学的応答性のその場観察

○森 泰蔵[1]、Mikk Lippmaa[2]、中前 秀一[2]、小林 真隆[2]、秋山 英文[2] (1. 京大化研、2. 東大物性研)

© 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］ | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 15:55 ~ 17:15 A1442(14号館 [4階] 1442)

[A1442-2vn] 19. コロイド・界面化学

座長：近藤 行成、酒井 俊郎

日本語
15:55 ~ 16:05
[A1442-2vn-01]
液中レーザー粉砕法によるナノ粒子作製におけるプルロニック系界面活性剤添加効果

○鍋谷 涼介[1]、内田 陸斗[1]、石橋 千英[1]、朝日 剛[1] (1. 愛媛大学院理工)

英語
16:05 ~ 16:15
[A1442-2vn-02]
Development of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites for Electrochromic Application

○Ahmed Rasel[1], Yuna Kim[1], Ken-ichi Iimura[1] (1. Utsunomiya University)

日本語
16:15 ~ 16:25
[A1442-2vn-03]
化学沈殿法によるPbTe系熱電半導体の合成

○出本 悟[1]、藤原 良輔[1]、髙嶋 洋平[2]、鶴岡 孝章[2]、赤松 謙祐[2] (1. 甲南大学大学院、2. 甲南大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[A1442-2vn-04]
繊維に付着した油汚れのバブル水洗浄

○中村 智哉[1]、小寺 孝範[2,3]、酒井 俊郎[1,3] (1. 信州大学大学院、2. 花王株式会社、3. 信州大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[A1442-2vn-05]
液－液相分離を安定化するグラフトポリマーの開発と生体分子の高感度検出

○樋口 元気[1]、村岡 貴博[1,2]、内田 紀之[1] (1. 東京農工大学、2. KISTEC)

日本語
16:55 ~ 17:05
[A1442-2vn-06]
放熱グリースの粒子分散状態と熱伝導率に関する考察

○小川 貴裕[1]、植田 貴広[1] (1. 住友金属鉱山株式会社)

日本語
17:05 ~ 17:15
[A1442-2vn-07]
ポリオキシエチレン鎖をリンカーとして有するスチルベン化合物の弾性結晶の基礎物性

○大場 将生[1]、福田 泰生[1]、山田 和輝[1]、矢田 詩歩[1]、近藤 行成[1] (1. 東京理科大学)

© 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］ | 20. 材料化学—基礎と応用：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 C442(4号館 [4階] 442)

[C442-2pm] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：河野 芳海、天野 佳正

日本語
13:00 ~ 13:10
[C442-2pm-01]
無機粒子含有ペーストの印刷性に関わる要素

○相川 達男[1] (1. 住友金属鉱山株式会社)

日本語
13:10 ~ 13:20
[C442-2pm-02]
Q_8^Hを用いた部分シリル化体の合成

○岡村 直哉[1]、山本 一樹[1]、五十嵐 正安[2]、郡司 天博[1] (1. 東理大創域理工、2. 産総研触媒セ)

日本語
13:20 ~ 13:30
[C442-2pm-03]
側鎖にビニルアズレンを有するカゴ型シルセスキオキサンの合成と性質

○福田 夏櫻[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東理大創域理工)

日本語
13:30 ~ 13:40
[C442-2pm-04]
PAN繊維表面のピリジン系窒素の*N*-メチル化により促進される水中の硝酸イオンの吸着

○福原 誠大[1]、天野 佳正[2,3]、町田 基[2,3] (1. 千葉大学工学部共生応用化学コース、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
13:40 ~ 13:50
[C442-2pm-05]
ハイドロタルサイト層間へ複合化した没食子酸の周囲環境に応じた放出制御

○豊嶋 淳也[1]、小玉 大雄[2]、河野 芳海[3] (1. 静大院総合科学技術、2. 神谷理研（株）、3. 静岡大工)

日本語
13:50 ~ 14:00
[C442-2pm-06]
構造色を示すポリスチレンナノ粒子修飾電極上のエレクトロクロミック反応

○白井 颯太[1]、山口 桃奈[1]、小林 範久[1]、中村 一希[1] (1. 千葉大学)

英語
14:10 ~ 14:20
[C442-2pm-07]
モンモリロナイト層間に複合化したアントシアニンの側鎖の違いが安定性向上に与える影響

○THU NGUYEN[1]、河野 芳海[1]、柴田 雅史[2]、渡部 綾[1]、福原 長寿[1] (1. 静岡大学、2. 東京工科大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[C442-2pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

非溶媒誘起相分離法を用いた有機ー無機ハイブリッド多孔質膜の作製

○谷畑 直哉[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東京理科大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[C442-2pm-09]
POSSデンドリマーをフィラーとした有機ー無機ハイブリッド膜の水分離特性

○吉田 美咲[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東理大創域理工)

日本語
14:40 ~ 14:50
[C442-2pm-10]
水酸基を有するかご型シロキサンを添加した有機-無機ハイブリッド逆浸透膜の調製と評価

○永井 里佳[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東理大創域理工)

日本語
14:50 ~ 15:00
[C442-2pm-11]
チタンホスホネートクラスターの合成と光触媒性能の評価

○木村 裕紀[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東京理科大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[C442-2pm-12]
高フッ素化POSSをフィラーとした新奇フッ素化高分子ハイブリッド材料の創出

○國光 達明[1]、柴原 渓介[2]、権 正行[2]、田中 一生[2] (1. 京大、2. 京大院工)

英語
15:10 ~ 15:20
[C442-2pm-13]
ガリウム-インジウム共晶液体金属の粉体化と機能性ハイブリッド開発への応用

○嶋村 クリストファ大海[1]、伊藤 峻一郎[1]、田中 一生[1] (1. 京都大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[C442-2pm-14]
ポリアクリル酸を用いた有機架橋型ポリシルセスキオキサン系逆浸透膜の開発

○杉野 雅人[1]、郡司 天博[1]、山本 一樹[1] (1. 東京理科大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[C442-2pm-15]
機械学習を活用したペロブスカイト薄膜の安定性評価

○深澤 亮[1]、朝日 透[1]、谷口 卓也[2] (1. 早大院先進理工、2. 早大データ科学)

© 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］ | 20. 材料化学—基礎と応用：口頭 A 講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 14:20 C443(4号館 [4階] 443)

[C443-2pm] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：三木 康嗣、藤田 正博

日本語
13:00 ~ 13:10
[C443-2pm-01]
金属ナフタロシアニン前駆体のGSH応答性turn-on型光音響造影剤への応用

○片岡 優介[1]、野北 康平[1]、菅原 嵩弥[1]、Huiying Mu[1]、三木 康嗣[1]、大江 浩一[1] (1. 京都大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[C443-2pm-02]
セルロースオリゴマーと水溶性多糖の共集合化による植物–動物キメラ型細胞外マトリックス様構造体の形成

○井田 貴子[1]、秦 裕樹[1]、澤田 敏樹[1]、芹澤 武[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
13:20 ~ 13:30
[C443-2pm-03]
ペプチドアレイを利用した水溶性高分子の識別と分類

○田能 佑紀[1]、澤田 敏樹[1]、齊藤 彰吾[1]、田中 祐圭[1]、大河内 美奈[1]、芹澤 武[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
13:30 ~ 13:40
[C443-2pm-04]
ウイルス不活化性を有する微細凹凸構造コーティングの開発

○泉谷 佑[1] (1. 三菱電機)

日本語
13:40 ~ 13:50
[C443-2pm-05]
生分解性高分子と水酸アパタイトの複合化による環境循環材料の開発(I) -リンゴ酸の導入検討-

○西村 瑠海[1]、藤田 正博[1]、陸川 正弘[1]、竹岡 裕子[1] (1. 上智大)

日本語
13:50 ~ 14:00
[C443-2pm-06]
直線偏波マイクロ波による沈殿能の異なるペプチドを用いた$CaCO_3$沈殿物の形状変化

○平尾 莞[1]、中西 伸浩[2]、栢森 史浩[1]、臼井 健二[1] (1. 甲南大学FIRST、2. 株式会社ディーエスピーリサーチ)

日本語
14:00 ~ 14:10
[C443-2pm-07]
モンモリロナイト層間の環境制御による青色化β-カロテンの安定性向上

○田中 太陽[1]、河野 芳海[1]、柴田 雅史[2]、渡部 綾[1]、福原 長寿[1] (1. 静岡大学、2. 東京工科大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[C443-2pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

ハイドロタルサイトとの複合化による黄色化ルチンの安定性向上

○鈴木 貴博[1]、河野 芳海[1]、柴田 雅史[2]、渡部 綾[1]、福原 長寿[1] (1. 静岡大学、2. 東京工科大学)

© 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］ | 01. 化学教育・化学史：口頭A講演

2024年3月19日(火) 10:00 ~ 11:20 A1456(14号館 [5階] 1456)

[A1456-2am] 01. 化学教育・化学史

座長：高原 周一、長南 幸安

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1456-2am-01]
量子アルゴリズムによる量子化学計算ソフトウェア”QURI”を用いた学部講義での実施事例とその教育効果
○松井 亨[1]、大西 駿也[2]、高椋 章太[2] (1. 筑波大学、2. QunaSys)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1456-2am-02]
原子軌道に類似したクラドニ図形を生成する実験装置の開発
○高原 周一[1] (1. 岡山理科大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1456-2am-03]
オンデマンド化学実験教材の開発：実験器具の基本操作法と理解度調査
○種田 将嗣[1]、木村 考佑[1]、神納 理子[1]、嶋田 裕佳子[1]、安積 典子[1]、坂口 隆太郎[2]、Andrew Gung[3] (1. 大阪教育大学、2. 大阪教育大学附属平野小学校、3. ケニス株式会社)

10:30 ~ 10:40
休憩

日本語
10:40 ~ 10:50
[A1456-2am-04]
玉ねぎのアップサイクル：緑の染色で配位結合を感じる
○加治屋 大介[1] (1. 足利大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1456-2am-05]
ヒ素の生物濃縮を実感できる実験方法の開発
○長南 幸安[1]、杉山 朝洋[1] (1. 弘前大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1456-2am-06]
アンモニアのエネルギー資源利用に関する授業実践
○杉江 瞬[1]、寺口 侑真[2]、長南 幸安[2] (1. 弘前大学大学院、2. 弘前大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1456-2am-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

山形大学地域共創STEAM教育推進センターの設立と取組み事例

○安達 茜[1]、栗山 恭直[2] (1. 山形大STEAM、2. 山形大理)

© 2024 公益社団法人日本化学会

量子アルゴリズムによる量子化学計算ソフトウェア”QURI”を用いた学部講義での実施事例とその教育効果

（筑波大院数物[1]・QunaSys[2]）○松井　亨[1]・大西　駿也[2]・高椋　章太[2]

Case study on Quantum Chemical Calculation Software “QURI” Using Quantum Algorithms in Undergraduate Lectures and its Educational Effects ([1]*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*QunaSys Inc.*) ○Toru Matsui,[1] Shunya Onishi,[2] Shota Takamuku[2]

In recent years, human resource development has emerged as an urgent issue in the rapidly advancing field of quantum technology. Among these advancements, quantum computers have gained attention as the next-generation computing paradigm leveraging quantum technology. One of the most promising applications is in the field of chemistry. On the contrary, the utilization of quantum technology is inadequate in this field due to (1) students' limited familiarity with quantum computers, and (2) a scarcity of experts (mentors) capable of bridging both chemistry and quantum computing. Among such circumstance, software called “QURI” has been developed, enabling simplified execution of quantum chemical computations through a graphical user interface (GUI).

This study aims to present findings and discussions regarding the impact of using our developed materials, including QURI, in lectures on students' interest and understanding in the quantum technology. Specifically, we investigated the educational effect among undergraduate students majoring in chemistry (in four universities such as University of Tsukuba) regarding their shifting awareness and levels of interest in quantum computation before and after lectures using QURI. The results indicated a noticeable improvement in awareness and interest regarding quantum technology. These results were consistent across lectures conducted at all educational institutes.

Keywords : Quantum Computer; Quantum Chemical Calculation; Case Study

近年, 急速に発展している量子技術において, 人材の育成が喫緊の課題となっている. その中で, 量子コンピュータは量子技術を用いた次世代のコンピュータとして注目されている. その応用先として最も期待されている分野の一つが化学である. しかしながら化学の分野では (1) 学生は量子コンピュータやこれに関連する分野に対して馴染みが薄いこと (2)化学と量子コンピュータの双方をカバーしている指導者が限られること から量子技術を十分に活用できていない. そのような状況の中で, 量子アルゴリズムによる量子化学計算を GUI にて簡便に実行できるソフトウェア”QURI”が開発された.

本発表では, QURI を含む我々が開発した Web ベースで計算が実施可能な教材を講義に使うことで, 学生の量子技術への興味・理解についての教育効果および考察を述べる. 具体的には, QURI を用いた講義の実施前後における化学系学部学生(筑波大学など 4 大学)に対し, 量子計算に対する意識の変化や関心度合いの変化を問うアンケートを実施した. その結果, 量子技術に関する意識・興味について明らかな向上が見られた. この結果は, どの大学の講義でも似たような傾向が得られた.

1) 内閣府 科学技術・イノベーション推進事務局. “量子未来産業創出戦略 概要”. 内閣府ホームページ. 2023. https://www8.cao.go.jp/cstp/ryoshigijutsu/230414_mirai_gaiyo.pdf (2024 年 1 月 8 日アクセス).

© The Chemical Society of Japan

原子軌道に類似したクラドニ図形を生成する実験装置の開発

（岡山理科大学）〇高原 周一
Development of an experimental device that generates Chladni figures similar to atomic orbitals (Okayama University of Science) 〇Shuichi Takahara

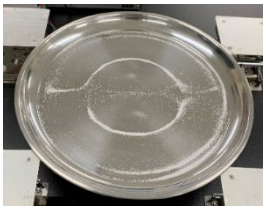
Atomic orbitals are presented as solutions of the Schrödinger equation, but it is difficult for beginners to understand that atomic orbitals represent the shape of electron waves. The cross section of the atomic orbitals resembles the vibration patterns of a disk with a fixed circumference. Therefore, in order to increase interest in atomic orbitals and deepen understanding of orbital shapes, a device for demonstration experiments was developed that can generate Chladni figures similar to various types of atomic orbitals.
Keywords : Atomic Orbital, Chladni Figures, Experimental Device

原子軌道はシュレディンガー方程式の解として提示されるが、初学者にとって原子軌道が電子波の形状を表しているということを理解することは難しい。原子軌道の断面は円周を固定した円板の振動パターンに類似している。そこで、原子軌道への興味を喚起し、軌道の形状への理解を深めるために、原子軌道に類似したクラドニ図形を生成できる演示実験装置を開発した。この装置は直径 36 cm のステンレス製円形トレーを 4 つのジャッキで支え、トレーの下に発振器に接続されたスピーカーを置いたものである。トレーの上に食塩の粒を撒いた後にスピーカーから音を出すことで、振動の節に食塩が集まってクラドニ図形が生成する。トレーの縁が固定端の役割を果たすとともに、食塩の飛散を防ぐ。周波数やスピーカーの位置を変えることによって、下図に例示するような様々な原子軌道に類似したクラドニ図形を生成することができた。具体的には、同心円状の節をもつ図形（2s 型、3s 型）、円の中心を通る直線の節をもつ図形（3d 型、4f 型）、およびこれらのハイブリッドの図形（3p 型、4d 型、5f 型）が再現できた。また、周波数が高くなると節の数が増加することも確認できた。


実験装置全景


2s 型図形 (257 Hz)


3s 型図形 (526 Hz)


3p 型図形 (359 Hz)


3d 型図形 (178 Hz)


4d 型図形 (462 Hz)


4f 型図形 (248 Hz)


5f 型図形 (588 Hz)

© The Chemical Society of Japan

オンデマンド化学実験教材の開発：実験器具の基本操作法と理解度調査

（大阪教育大[1]・大阪教育大附属平野小[2]・ケニス株式会社[2]）○種田 将嗣[1]・木村 考佑[1]・神納 理子[1]・嶋田 裕佳子[1]・安積 典子[1]・坂口 隆太郎[2]・Andrew Gung[3]

Development of Teaching Materials for On-Demand Chemical Experiments; handling of laboratory wares and survey about comprehension of the fundamental experimentation

([1] *Faculty of Education, Osaka Kyoiku University*, [2] *Hirano Elementary School attached to Osaka Kyoiku University*, [3] *KENIS LIMITED*) ○ Masatsugu Taneda,[1] Kousuke Kimura,[1] Riko Kamino,[1] Yukako Shimada,[1] Noriko Asaka,[1] Ryutaro Sakaguchi,[2] Andrew Gung[2]

Due to the influence of COVID-19, the GIGA school program has accelerated and then internet environment at elementary school and junior high school is improved. Recently demand has been growing for teaching materials that can be used online and/or on-demand. We have developed educational materials for chemical experiments to use online and/or on-demand classes at post-corona. We have already used the educational materials in some online and on-demand lectures at the university of education. In the experiments, safety labwares made from plastic were used. The advantages for the online experiments are detail instruction and handling students at an unpredictable accident. Although on-demand experiments must be carried out on own responsibility, the course can be taken when it is convenient for students. Thus, it will be a useful tool for teachers, who don't have enough time to learn, to obtain knowledge and skills they need.

In this work, we supply on-demand chemical experiments, which include fundamental experiments for learn handling of laboratory wares. Undergraduate students majoring in educational science took the on-demand experimental lecture and we survey their understanding for the fundamental knowledge about handling laboratory wares.

Keywords：on-demand Chemical experiments; training of teachers; primary education; ICT

COVID-19 の影響で、GIGA スクール構想の前倒しをはじめとした ICT に関連した環境の整備が急速に展開し、オンライン、オンデマンドに対応した教材の需要が高まりつつある。当研究室ではポストコロナを見据えた化学実験教材の開発に取り組んでおり、教育大学の講義で、安全な器具を使用したオンライン、およびオンデマンド形式による化学実験を実施することに成功している。オンライン実験の場合、実験上の細かな指導や、不測の事態への対応が可能であるというメリットがある。これに対しオンデマンドによる実験の実施は、自己責任を伴うものの場所や時間による制約が少なく、時間がない学校教員が必要な時に必要な知識、技術を教授することを目的とする場合に有力な手段となる。

本研究では、化学実験で使用する基本的な実験器具の基本操作法を題材として、動画を主体としたものと文字および画像を主体とした教材をそれぞれ作成した。これを教材としたオンデマンド実験を、教育大学で理科を専攻している学部 2 年生を対象として実施して、理解度調査等を行った。

[謝辞]:本研究は JSPS 科研費 JP21K02520 の助成を受けたものです。

© The Chemical Society of Japan

玉ねぎのアップサイクル：緑の染色で配位結合を感じる

（足利大学共通教育セ [1]）○加治屋 大介 [1]
Upcycling of onion: green-color dyeing to feel coordinate bond ([1]*Center for Liberal Arts and Sciences, Ashikaga University*) ○Daisuke Kajiya[1]

Onion skins can be used to dye cloth green. To dye it green, students need to add alum. The aluminum ion contained in alum is not a transition element, so it does not seem to be the green color due to the d-metal complex. Here, we will report on an activity of chemistry education in which first-year undergraduate students of non-science majors experience the dyeing experiments to strengthen the learning about coordinate bonds, coordination complex, and acid-bases.
Keywords：General, Demonstrations, Materials Science, Colors, Light

緑色の染色で配位結合を感じる化学実験法を報告いたします。背景として，身の回りの野菜や植物を用いた草木染めでは一般に，緑の色を出すのは容易ではありません。黄色の染色は様々な色材で可能であり，青色の染色は例えば藍の葉を用いると可能であり，黄色と青色を重ねると緑色に見えることから，まず白色布を黄色に染め，次に黄色布を青色染めするといった２段階染色で緑色に染める実験がよく知られています。

一方，赤玉ねぎの皮の絞り汁を染色液として用いると，one pot で布を緑色に染めることができます。緑色に染めるためにはミョウバンを加える必要があります。ミョウバンに含まれるアルミニウムイオンは遷移元素ではありませんから d 金属錯体での緑色発色ではなさそうです。この染色実験を非科学専攻の大学１年生が体験しながら配位結合，錯体，酸塩基の学びを強化する化学教育事例を報告いたします。実験の特徴は，１）染め液が赤にもかかわらず，布が緑に染まるという意外性，２）赤と緑は補色関係にあり視覚的インパクトが強い可能性，３）緑に染めた布はレモンなど酸性物質に触れると赤色へ変化，４）水道水や重曹水溶液など赤色布をゆすぐと緑色に戻る，５）実験を通じ，黄色の色素であるケルセチンと Al^{3+}イオンの配位結合，色が pH で変化するアントシアニンと Al^{3+}イオンの配位結合を考察です。

私達は近年，色の化学実験のレパートリーを報告しております。虹色 [1]，紫色 [2]，青水色 [3]，モノクロ [4]，青色 [5]，黄色 [6] をテーマ色とした内容に続き，今回は緑色の実験を報告する次第です。

1) D. Kajiya, *J. Chem. Educ.* **2020**, *97*, 154. 2) *J. Chem. Educ.* **2020**, *97*, 4084. 3) *J. Chem. Educ.* **2021**, *98*, 1712. 4) *J. Chem. Educ.* **2021**, *98*, 3968. 5) *J. Chem. Educ.* **2022**, *99*, 3346. 6) *J. Chem. Educ.* **2023**, *100*, 4147.

© The Chemical Society of Japan

ヒ素の生物濃縮を実感できる実験方法の開発

（弘大教育）○長南 幸安・杉山 朝洋

Development of Experimental Methods to Realize the Bioconcentration of Arsenic

(*Faculty of Education, Hirosaki University*) ○Yukiyasu Chounan, Tomohiro Sugiyama

Arsenic in seawater is known to bioconcentrate in seaweeds. We developed the experimental methods to realize this bioconcentration of arsenic. As a method, we found experimental conditions under which arsenic can be detected from marine product samples using a commercially available measurement set for geological and water quality research. As a result, we succeeded in quantitative detection of arsenic from hijiki. A Comparisons were also made with arsenic concentrations in other marine products and in various regions.

Keywords : Arsenic; Bioconcentration; Seaweed; Hijiki; Environmental Education

本研究室では、教育現場で生物濃縮を実感できる実験方法の開発を行い、地質・水質用の水銀測定セットで海産物の簡易的な水銀の定性的・定量的生物濃縮実験が可能なことを報告している。海水中のヒ素は海藻などに生物濃縮することから知られている。今回は、「ヒ素」の生物濃縮を定量的に実感できる実験方法の開発を行ったのでその詳細を報告する。

ヒ素含有の海産物として知られているヒジキを酸分解した後、ラインシュ法やモリデンブルー法を用いてヒ素が含まれているかを確認することができた。しかしどちらの実験法もヒ素が含まれているかどうかを陽性・陰性という定性的な判断することができず、定量化することはできなかった。

定量的実験方法として、水銀の生物濃縮を定量的に検出できた方法に倣い、市販の地質・水質調査用測定セットを使用して海産物サンプルからヒ素を検出できる実験条件を見いだした。その結果、ヒジキからヒ素の定量的検出に成功した。また他の海産物との比較や、産地の違いによるヒ素濃度の違いなども比較を行った。

ヒジキは異なる産地や部位ごとに異なる数値を示した。本論文中で使用したヒジキでは九州産（国産）のものより中国産のものの方がヒ素の含有量が多かった。ひ素測定用検知管の目盛りの上限が 0.3 mg/L のため、使用するヒジキの酸分解液が 0.3 mg/L 以上の数値を示す場合は酸分解液のヒジキの濃度を調整し目盛りの中に収める必要がある。

ヒジキは使用したすべての種類でヒ素を確認することができ、ヒジキ以外の海藻ではヒ素を確認できなかった。そのためヒジキの生物濃縮を実感する方法として「ひ素測定セット」を使用したヒ素の測定が適していると考える。

© The Chemical Society of Japan

アンモニアのエネルギー資源利用に関する授業実践

(弘大院地社[1]・弘大教育[2])　○杉江 瞬[1]・寺口 侑真[2]・長南 幸安[2]

Classroom Practice on the Use of Ammonia as an Energy Resource

(*[1]Graduate School of Regional Studies, Hirosaki University, [2]Faculty of Education, Hirosaki University*)○Shun Sugie,[1] Yuma Teraguchi,[2] Yukiyasu Chounan[2]

In Japan, energy is needed to replace inefficient resources such as coal in order to realize a carbon-recycling society. In this context, we have focused on "ammonia" as a new energy resource. Ammonia is not only combustible, but also has a higher boiling point than other gases, and its potential as a resource is expanding because it can generate hydrogen through thermal decomposition. Since ammonia is used as fuel for ships, this research was conducted at a fisheries high school.

In the class practice, students learned why ammonia fuel will be used for thermal power generation and ships in the future, and why ammonia is an alternative fuel due to its carbon dioxide emissions, hydrogen carrier, and other characteristics. In addition, "ammonia combustion" and "ammonia condensation" were conducted to confirm the characteristics of ammonia as a fuel. In "ammonia combustion," combustion was confirmed by mixing ammonia and oxygen, and the amounts of carbon dioxide and nitrogen oxides produced by the combustion were confirmed by the reaction of a measuring instrument and reagents. In "ammonia condensation," we confirmed that ammonia can be transported easily unlike other gaseous fuels by comparing condensation temperatures.

Keywords : Science Teaching Material; Ammonia; Combustion experiments; Energy Education; Classroom Practice

日本では炭素循環社会の形成に向けて、石炭などの非効率的な資源から代替の資源が模索されている。その資源の中で、本研究では新しいエネルギー資源として注目されている「アンモニア」に着目した。アンモニアは可燃性をもつだけでなく、他の気体に比べ沸点が高く、熱分解により水素を生成できるため、将来的に資源としての可能性が広がっている。また、アンモニアは船舶の燃料として用いられることから、本研究では水産高等学校で授業実践を行った。

授業実践では、アンモニア燃料は将来的に火力発電や船舶に利用され、どうしてアンモニアが代替燃料として注目されるのか、二酸化炭素の排出量や水素キャリアといった特徴から学習した。また、アンモニアの燃料としての特徴を確認するため、「アンモニアの燃焼」と「アンモニアの凝縮」を行った。「アンモニアの燃焼」では、アンモニアと酸素を混合することで、アンモニアの燃焼を確認することができることと、燃焼によって発生する二酸化炭素や窒素酸化物の量を測定器や試薬の反応によって確かめた。ま「アンモニアの凝縮」では、アンモニアが他の気体燃料と異なり、運搬が行い易いことを、凝縮する温度の比較で確かめた。



© The Chemical Society of Japan

山形大学地域共創 STEAM 教育推進センターの設立と取組み事例

（山形大 STEAM[1]・山形大理[2]）○安達 茜[1]・栗山 恭直[2]
Establishment and practical example of Center for STEAM education in Yamagata University
([1]*Education for STEAM Education, Yamagata University,* [2]*Faculty of Science, Yamagata University*) ○Akane Adachi,[1] Yasunao Kuriyama[2]

Yamagata University established the “Center for STEAM Education (YU★STEAM)” in April 2022. The center engaged in activities to deliver “diverse knowledge (STEAM education)” to children in Yamagata Prefecture (Figure 1). We plan and operate programs that enable all children in Yamagata Prefecture to enjoy rich learning without regional handicaps, improve their divergent thinking and program solution skills, and acquire the ability to survive in the future. Utilizing the unique knowledge and technology in Yamagata University, we not only organize interest-exploring type events, but also support inquiry-based learning in schools. We are also constructing the system to improve abilities of university students and active teachers. In this report, we give some information on the position of our center within the prefecture and specific examples of our efforts for children.
Keywords : STEAM Education; STEM Education; Inquiry-based learning; Chemistry education

山形大学は 2022 年 4 月に「地域共創 STEAM 教育推進センター（YU★STEAM）」を設立し、山形県の子どもたちに「多様な知（STEAM 教育）」を届ける活動を開始した(Figure 1)。山形県の子どもたちだれもが地域的ハンディキャップなく豊かな学びにアクセスし、拡散的思考力と課題解決力を高めて未来を生き抜く力を身に付けることが可能なプログラムの企画・運営を実施している。大学ならではの知や技術を活用し、STEAM 教育を盛り込んだ興味開拓型のイベント（「やまだいキッズラボ！」等）を開催するのみならず、小中高校の探究サポート（生徒向け講演会や出前授業等）やヤマガタステムアカデミーの実施等の探究活動型プログラムの実施も進めている。大学生を対象とした実践型授業や現役の小中高校教員を対象とした教員研修も行い、指導者の実践スキル向上ならびに STEAM 教育の教育現場での活用に向けた指導も進めている。これらの活動により、2022 年度は 5,833 人、2023 年度（11 月末時点）は 15,815 人の子ども・教育者に STEAM 教育を届けることに成功した。

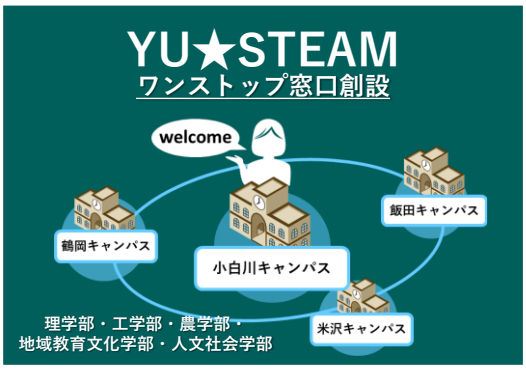


Figure 1. 山形大学地域共創 STEAM 教育推進センター（YU★STEAM）の概略図.

本発表では、当センターの県内での位置づけならびに県全域の子どもたちに向けた具体的な取り組み事例について報告する。

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 02. 理論化学・情報化学・計算化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 10:00 ~ 11:30 H937(9号館 [3階] 937)

[H937-2am] 02. 理論化学・情報化学・計算化学

座長：山田 篤志、尾形 修司

英語
10:00 ~ 10:10
[H937-2am-01]
一酸化炭素分子の光誘起回転波束ダイナミクスの量子シミュレーション

○飛永 采珠[1]、Erik Lötstedt[1]、山内 薫[1,2] (1. 東京大学理学系研究科、2. 東京大学アト秒レーザー研究機構)

英語
10:10 ~ 10:20
[H937-2am-02]
NISQデバイスを用いた多次元多粒子系の量子ダイナミクスシミュレーションのためのアルゴリズム開発

○通岡 知輝[1]、エリック ローツステッド[1]、山内 薫[1,2] (1. 東京大学大学院理学系研究科、2. 東京大学アト秒レーザー科学研究機構)

日本語
10:20 ~ 10:30
[H937-2am-03]
シラン化合物処理されたアルミニウムとアミン硬化型樹脂との水分で増強される接着の第一原理計算

○尾形 修司[1]、中村 優希[1]、山本 慎太郎[2]、高橋 佑輔[2]、宮前 孝行[3] (1. 名古屋工業大学、2. 神戸製鋼所、3. 千葉大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[H937-2am-04]
光共振器内のもとでの水分子のダイナミクス

○日高 拓海[1]、Nguyen Thanh Phuc[1]、佐藤 啓文[1] (1. 京大工)

10:40 ~ 10:50
休憩

日本語
10:50 ~ 11:00
[H937-2am-05]
光電場＋古典電子分子動力学法による水液相の非共鳴表面増強ラマン散乱シミュレーション

○山田 篤志[1] (1. 防衛大学校)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H937-2am-06]
分子動力学計算による脂質フリッパーゼ MurJ の構造変化の解析

○森 貴治[1] (1. 東京理科大学)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

11:10 ~ 11:20

[H937-2am-07]

加水分解酵素の機能制御を目指した共溶媒添加効果の全原子MDによる解析

○大坂 龍司[1]、石田 豊和[2]、笠原 健人[1]、松林 伸幸[1] (1. 大阪大学、2. 産総研)

日本語

11:20 ~ 11:30

[H937-2am-08]

ルビスコにおける3-ホスホグリセリン酸の挙動に関する分子動力学研究

○佐藤 史弥[1]、沈 君偉[1]、原田 祐希[1]、中村 振一郎[1] (1. 熊本大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

Quantum simulation of light-induced rotational wave-packet dynamics of carbon monoxide

([1]*School of Science, The Univ. of Tokyo*, [2]*Institute for Attosecond Laser Facility, The Univ. of Tokyo*) ○Kotomi Tobinaga,[1] Erik Lötstedt,[1] Kaoru Yamanouchi[1,2]

Keywords: Quantum Computing; Molecular Alignment; Molecular Orientation; Intense Laser Field; Carbon Monoxide

Quantum computers are now becoming available for scientific explorations thanks to the recent advances in quantum computing technologies. Because currently available quantum computers are all noisy intermediate-scale quantum (NISQ) devices and the results of calculations performed by such a NISQ device suffer from the noise, we need to perform error mitigations to derive meaningful results. In order to demonstrate quantum computing of alignment and orientation processes of molecules in an intense laser field, we convert the corresponding time-evolution operator into a quantum circuit composed of quantum gates and measure the populations in the rotational levels by executing the quantum circuits using a superconducting quantum computer (*ibm_kawasaki*[1]) and an ion-trap quantum computer (Quantinuum H1-1[2]).

When a diatomic molecule is exposed to two temporally overlapping ultrashort laser pulses with the different angular frequencies, ω and 2ω, the populations are transferred among the rotational levels. We solve the time-dependent Schrödinger equation by the Suzuki-Trotter (ST) decomposition. By adopting this ST decomposition and expressing the Hamiltonian as a sum of Pauli products, we implement the time-evolution operator as a series of gates on a quantum circuit (Fig. 1). When executing the time evolution on *ibm_kawasaki*, we optimize the circuit to reduce the number of gates, so that the effect of the noise is mitigated and the population transfer process can be calculated with high accuracy. We also run the circuit on H1-1 and confirm that the population transfer process can be calculated with high accuracy without any circuit optimizations.

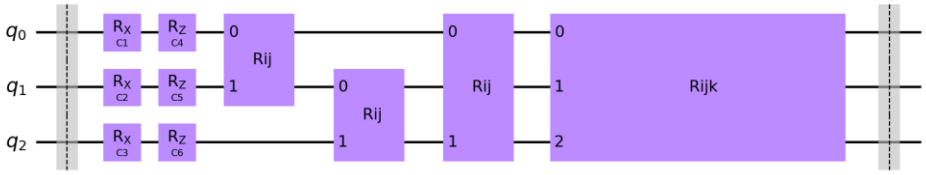


Fig. 1. Quantum circuit of one ST step to calculate the time-dependent populations in the eight lowest-energy rotational levels.

References

1) IBM Quantum, *ibm_kawasaki* Eagle r3, **2023**.
2) Quantinuum, H1-1, **2023**.

© The Chemical Society of Japan

Algorithm development for multi-dimensional and multi-particle simulation of quantum dynamics using NISQ devices

([1]*School of Science, The Univ. of Tokyo*, [2]*Institute for Attosecond Laser Facility, The Univ. of Tokyo*) ○Kazuki Tsuoka,[1] Erik Lötstedt,[1] Kaoru Yamanouchi[1,2]

Keywords: Quantum Computer; Quantum Dynamics; Quantum Simulation

One of the promising applications of quantum computing is a simulation of the dynamical processes of quantum systems, and several methods adopting quantum Fourier transform (QFT) have been proposed to simulate the dynamical processes of quantum systems in real space [1,2]. In order to perform a time propagation of a wave function of the system by QFT in which $\Theta(n^2)$ CNOT gates are used, we need to introduce $\Omega(n^2M)$ CNOT gates in the quantum circuit for the entire simulation, where n and M represent respectively the number of qubits and the number of time steps. Therefore, as long as noisy intermediate-scale quantum (NISQ) devices are adopted, it is not realistic to set the time step sufficiently short so that quantum dynamics can be simulated with a reasonable level of accuracy. Here, we propose an alternative approach to simulate quantum dynamics in real space on a NISQ device and demonstrate its performance for a one-dimensional one-particle system using *ibm_kawasaki* [3]. In this approach, the finite difference method is adopted to solve the Schrödinger equation and the wave function is represented by the one-hot encoding. The x coordinate is discretized by the 15 points, each of which is represented by one qubit. Consequently, a total of 15 qubits are used in quantum computing. The one-hot encoding results in the reduction of the number of CNOT gates from $\Omega(n^2M)$ to $O(nM)$, indicating that the numerical calculation on a NISQ device is expected to be less erroneous. The results of the time evolution of the wave packet of a particle in a one-dimensional harmonic potential are shown in Fig. 1. It is found that the results obtained by *ibm_kawasaki* agree well with those obtained by the simulator within the first few time steps, but the deviation becomes larger as the number of time steps increases.

[1] I. Kassal, S. P. Jordan, P. J. Love, M. Mohseni, and A. Aspuru-Guzik, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105**, 18681–18686 (2008). [2] G. Benenti and G. Strini, *Am. J. Phys.* **76**, 657–662 (2008). [3] IBM Quantum, *ibm_kawasaki* falcon r5.11, 2021.

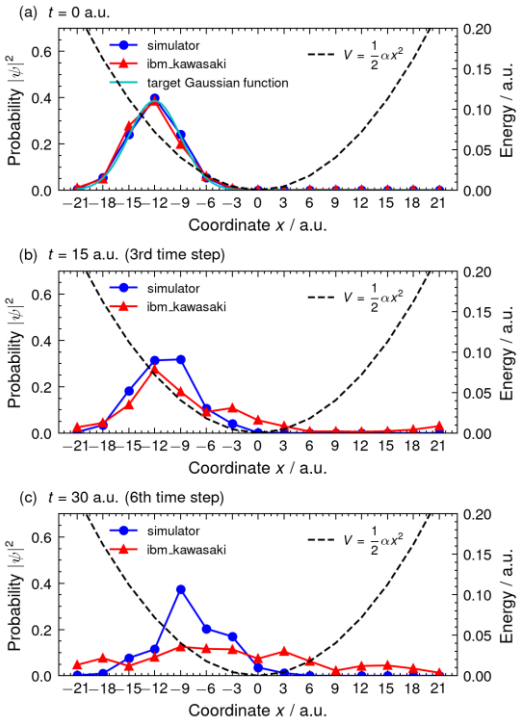


Fig. 1 Temporal evolution of $|\psi|^2$ at (a) $t = 0$ a.u., (b) $t = 15$ a.u., and (c) $t = 30$ a.u. obtained using a simulator with no noise (filled circles) and *ibm_kawasaki* (triangles). As the potential parameter, $\alpha = 0.001$ a.u. is adopted.

© The Chemical Society of Japan

シラン化合物処理されたアルミニウムとアミン硬化型樹脂との水分で増強される接着の第一原理計算

(名工大[1]・神戸製鋼[2]・千葉大[3]) ○尾形 修司[1]・○中村 優希[1]・山本 慎太郎[2]・高橋 佑輔[2]・宮前 孝行[3]

Enhanced Adhesion of Silane-Treated Aluminum and Amine-Cured Epoxy Resin Originating from H_2O-Assisted Proton Transfer: A First-Principles Simulation Study ([1]*Nagoya Institute of Technology,* [2]*Kobe Steel, Ltd.,* [3]*Chiba University*) ○Shuji Ogata,[1] Yuki Nakamura,[1] Shintaro Yamamoto,[2] Yusuke Takahashi,[2] Takayuki Miyamae[3]

It has been reported that surface treatment with a silane compound that contains no reactive functional groups significantly improve adhesion between epoxy resin and aluminum substrate and its moisture durability [1]. This study elucidates its reasons through first-principles simulations and (de)protonation free-energy calculations in moist environments. We modeled the surface oxide of aluminum by HO-terminated gamma-alumina with proper protonation in pH 7 water. Amine-cured epoxy formed from Bisphenol A diglycidyl ether and 2,2'-Diaminodiethylamine (DGEBA), for adhesive. For the non-reactive silane coupling agent, we considered a mutually bridged 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE); its -CH_3CH_2 parts were converted to -H considering hydration reaction and were connected to the HO-terminated gamma-alumina through dehydration. First-principles molecular dynamics simulations with the density-functional theory demonstrated that a few H_2O molecules surrounding the contact region assist proton-transfer from an OH group of BTSE to an amino group of the resin and thereby create a strong chemical bond between them. Its detailed mechanisms are explained through (de)protonation free-energy calculations of their principal moieties such as OH and amino groups in water using the H^+-shift method [2.3].

Keywords : Adhesion; Water Molecule; Aluminum; Epoxy; Silane Compound

最近, 反応性官能基を持たないシラン化合物でアルミニウムの表面処理する場合に, エポキシ樹脂とアルミニウムとの接着力及びその水分耐久性が大きく向上することがあると報告された[1]．本研究では，そのミクロなメカニズムを，第一原理 MD シミュレーションと湿潤環境での（脱）プロトン化自由エネルギー計算を通じて解き明かした．アルミニウム表面の自然酸化皮膜は HO 終端化γ-アルミナであらわし，その一部には加水分解した BTSE 分子同士を架橋させたのち脱水反応で結合させた．また，DGEBA 分子からなるアミン硬化系エポキシ樹脂を用いた．DFT を用いた MD シミュレーションにより, 自然吸着に相当する極少量の水分子が樹脂と BTSE との接触部に存在する場合, 水分子群の助けにより BTSE 端のプロトンは樹脂側のアミノ基へ移動し，水素結合よりも格段に大きな結合力が生じる現象を発見した．さらにその理由を，H^+-shift 法を用いた脱プロトン化自由エネルギー計算により説明した[2,3].

[1] Y. Takahashi, S. Yamamoto et al., *Kobe Steel Eng. Rep.* **2023**, 72, 130.

[2] S. Ogata and M. Uranagase, *J. Phys. Chem. B* **2023**, 127, 2629.

[3] S. Ogata and M. Uranagase, *J. Phys. Chem B* **2021**, 125, 8989.

© The Chemical Society of Japan

光共振器内のもとでの水分子のダイナミクス

（京大工[1]・京大院工[2]）・○日高拓海[1]・Nguyen Thanh Phuc[2]・佐藤啓文[2]
Dynamics of water molecules in optical cavity ([1]*Faculty of Engineering, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Takumi Hidaka,[1] Nguyen Thanh Phuc,[2] Hirofumi Sato[2]

Various experiments have demonstrated that the physical properties and chemical reactivity of molecular systems can be significantly modified by strongly coupling molecular excitations to an optical cavity, leading to the formation of molecular polariton, a hybrid state of light and matter [1]. However, the mechanisms underlying these changes remain unclear. One of the difficulties is due to the inherently collective nature of molecular polariton in systems containing many molecules while performing a fully quantum mechanical dynamic simulation is prohibitively expensive for such a complex hybrid system.

On the other hand, it is possible for the strong coupling to occur in the absence of light due to the quantum nature of the electromagnetic field. The optical mode has zero-point energy, which results in vacuum fluctuations. We have, therefore, developed a semiclassical theory of molecular-vibration-polariton dynamics that is applicable to large molecular systems while simultaneously capturing the quantum character of photons in the optical cavity [2]. It is based on the truncated Wigner approximation (TWA), in which the equation of motion for the Wigner function in the phase-space representation is truncated at the leading order in the expansion with respect to the parameter characterizing the quantum fluctuation. The developed TWA theory is then applied to study the effect of molecular-vibration-polariton formation on the dynamics of a system of water molecules, whose O-H stretch mode is strongly coupled to an infrared cavity [3]
Keywords : Molecular Dynamics; Optical Cavity;

励起状態と光共振器が強結合することで、分子系の物理的性質や化学反応性が大きく変化し、光と物質のハイブリッド状態である分子ポラリトンの形成につながることが、さまざまな実験で実証されている[1]。しかし、このような変化の根底にあるメカニズムは依然として不明である。このような複雑なハイブリッド系に対して、完全な量子力学的動力学シミュレーションを行うことは法外なコストがかかる。

一方、電磁場の量子的性質により、光がなくても強結合が起こる可能性がある。そこで我々は、光共振器内の光子の量子的性質を捉えながら、大規模な分子系に適用可能な分子振動-ポラリトンダイナミクスの半古典理論を開発した[2]。この理論は、位相空間表現におけるウィグナー関数を、量子揺らぎを特徴づけるパラメータに関する展開の一次で切断する、切断ウィグナー近似（TWA）に基づいている。開発された TWA 理論は、O-H 伸縮モードが赤外共振器と強結合している水分子の系のダイナミクスに対する分子振動-ポラリトン形成の効果を研究するために適用される[3]。

[1] K. Nagarajan, A. Thomas, T. W. Ebbesen, J. Am. Chem. Soc. 143, 16877 (2021).
[2] N. T. Phuc, arXiv:2311.07827 (2023).
[3] T. Hidaka, H. Sato, N. T. Phuc, in preparation (2024).

© The Chemical Society of Japan

光電場＋古典電子分子動力学法による水液相の非共鳴表面増強ラマン散乱シミュレーション

（防衛大[1]）○ 山田 篤志[1]

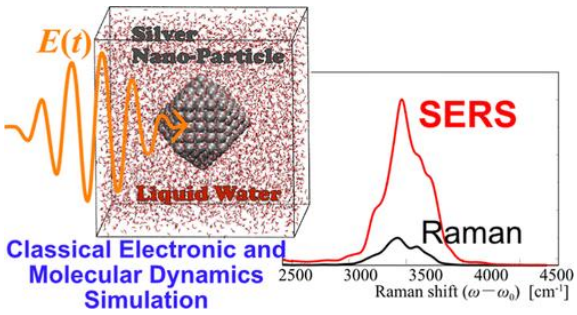
Light electric field + classical electronic and molecular dynamics simulation of nonresonant surface-enhanced Raman scattering of liquid water ([1]*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy of Japan*) ○Atsushi Yamada[1]

We have applied our recently developed simulation, light electric-field + classical electronic and molecular dynamics [1,2], to nonresonant surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy to verify the simulation method[3]. The method is capable of treating plasmon resonance excitation of metal by incorporating classical equation of motion of free electrons into metal force-field. We analyzed signal enhancement process of the Raman scattering of liquid water containing a metal nanoparticle under the visible electric field.

Keywords： SERS, Light + classical electronic and molecular dynamics simulation, plasmon resonance, metal nanoparticle, liquid water

我々は近年、可視領域での溶液内金属の光応答を原子レベルかつ優れた計算効率で記述可能にするための新たな分子シミュレーションを開発した[1,2]。これは力場による分子動力学法の枠組みに金属内自由電子の古典運動ならびに光振動電場を組み入れた計算手法である（光電場＋古典電子分子動力学法）。この手法を用いることにより、可視領域における光吸収やプラズモン共鳴励起といったナノ金属の光応答を時間領域で記述することができる。また、分極可能力場モデルを溶媒分子の光 - 分子相互作用に利用することで、非共鳴な領域での光電場に対する電子分極，ラマン散乱，溶媒効果等を適切に取り入れることができる。

今回は上記手法を水液相に対する非共鳴表面増強ラマン分光（SERS）の系へ適用した[3]。金属ナノ粒子を含む水溶液に対して可視光を入射すると、金属粒子によるプラズモン共鳴により、水液相のラマン散乱シグナルが大きく増強される。従来の計算研究は単一低分子を標的としたSERSであったのに対し、本研究は液相の扱いが可能になった。本講演では、こうした近接場分光に対する本手法の有効性を検証した結果を報告する。



1) A. Yamada, "Classical electronic and molecular dynamics simulation for optical response of metal system", *J. Chem. Phys.*, **155**, 174118 (2021)
2) A. Yamada, "Computational analyses of plasmonics of a silver nanoparticle in a vacuum and in a water solution by classical electronic and molecular dynamics simulations", *J. Phys. Chem. A*, **126**, 4762 (2022)
3) A. Yamada, "Molecular Simulation Study of Surface-Enhanced Raman Scattering of Liquid Water", *J. Phys. Chem. A*, *To be published* (2023) : https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c05027

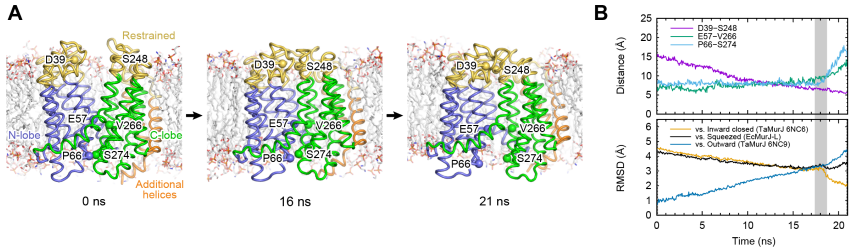
© The Chemical Society of Japan

分子動力学計算による脂質フリッパーゼ MurJ の構造変化の解析

（東理大・理 [1]）○森貴治 [1]
Molecular dynamics simulations of the lipid flippase MurJ ([1]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Takaharu Mori [1]

Lipid flippase MurJ is a membrane protein that plays an important role in the transport of Lipid II, the main component of cell wall peptidoglycan, from intracellular to extracellular space. Recent X-ray crystallography has suggested that MurJ undergoes transitions between Inward and Outward forms during its functional cycle. Additionally, in recent years, the existence of a Squeezed form, considered as an intermediate state, has been elucidated.[1)] To investigate whether this structure indeed exists as an intermediate state, we conducted two MD simulations: (1) conventional MD simulations for the Squeezed form, and (2) Targeted MD (TMD) simulations inducing a structural transition from the Outward to Inward form. The results showed that (1) the Squeezed form approached the Inward form, and (2) the Squeezed form was observed as an intermediate state in TMD, as confirmed by RMSD and distance analyses (see figure below). From these results, we suggest that the newly elucidated Squeezed form represents an intermediate state in the functional cycle of MurJ.
Keywords : Molecular Dynamics Simulation, Membrane Protein

脂質フリッパーゼ MurJ は、細胞壁の主成分であるペプチドグリカンの素となる Lipid II を細胞内から細胞外へと反転輸送するのに重要な役割を果たしている膜タンパク質である。近年、X 線結晶構造解析実験により、MurJ は Inward 型および Outward 型構造を遷移することで脂質輸送を行なっていると考えられていたが、さらに近年、その中間状態とみられる Squeezed 型構造が解かれた [1)]。しかしながら、この構造が、実際に機能サイクルにおける中間状態として存在しうるかどうか自明ではなかった。これを明らかにするために、（１）Squeezed 型に対する通常の MD 計算、および（２）Outward 型から Inward 型へと構造を変化させる Targeted MD (TMD) 計算を実施したところ、（１）Squeezed 型は Inward 型に近づく様子が観察され、（２）Outward 型から Inward 型へ変化する過程で Squeezed 型を経由しながら変化する様子が RMSD および距離の解析から確認された（下図）。以上の結果から、新たに解かれた Squeezed 型は、Outward から Inward 型へ遷移する過程の中間状態であることが示唆された。本発表では、機能サイクルにおけるイオンの役割についても議論する予定である。



1) H. Kohga et al., *Structure*, **30**, 1–10 (2022).

© The Chemical Society of Japan

加水分解酵素の機能制御を目指した共溶媒添加効果の全原子 MD による解析

（阪大院基礎工[1]・産総研[2]）○大坂 龍司[1]・石田 豊和[2]・笠原 健人[1]・松林 伸幸[1]
All–atom molecular dynamics analysis of the effect of co–solvent addition for controlling the function of hydrolytic enzymes([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)*) ○Ryuji Osaka[1], Toyokazu Ishida[2] , Kento Kasahara[1] , Nobuyuki Matubayasi[1]

Xylanase is an enzyme that degrades glycosidic bonds in sugars and has recently attracted attention for its industrial applications. In this study, the effect of co-solvent addition on the enzymatic activity of xylanase was evaluated by calculating the activation free energy using MD simulation and the energy–representation method. The results show that DMSO promotes the reaction, while urea, ethylene glycol, and 1,6-hexanediol inhibit the reaction.
Keywords : molecular dynamics simulation; co–solvent; solvation free energy; Xylanase

キシラナーゼは生体触媒の一種で、細胞壁に多く含まれるキシランを分解する加水分解酵素として様々なアプローチによる研究成果が報告されている。その中でも量子力学/分子力学（QM/MM）法を用いてキシラナーゼの遷移状態の構造を特定した先行研究(1)によって、計算化学を用いた活性化エネルギーの評価が可能になった。
そこでタンパク質の活性化障壁を小さくするために、溶媒環境の変調を利用すると共溶媒濃度という連続変数に依拠することで微細制御の可能性が拓かれ、操作も比較的安価に行うことができる。本研究ではキシラナーゼの酵素活性に対する共溶媒添加効果を分子動力学シミュレーションとエネルギー表示法を用いて計算した。またタンパク質に対するリガンドとしては糖鎖であるβ-1,4 キシランを用い、グリコシド結合の加水分解過程における遷移状態へ移行する際の活性化自由エネルギー変化を計算した。純水中と混合溶媒中のそれを比較することで系の安定性を定量的に議論し、共溶媒添加による酵素活性の改善を目指す。

Fig.1 に R と TS における混合溶媒系の溶媒和自由エネルギーを示す。点線は純水系における値であり、これとの差をとることで算出した活性化自由エネルギー変化$\delta\Delta G_{act}$ を Table.1 に示す。標準誤差の値を考慮すると、DMSO が反応を促進、尿素、エチレングリコール、1,6–ヘキサンジオールは反応を阻害することがわかった。

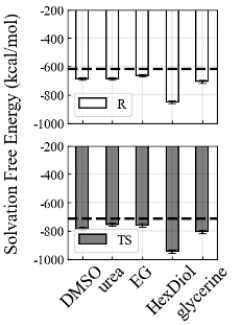


Table.1. $\delta\Delta G_{act}$ and standard error in mixed solvent systems

diff.

cosolvent (-)	$\delta\Delta G_{act}$ (kcal/mol)	error (kcal/mol)
DMSO	-2.6	2.0
urea	3.6	2.3
EG	1.7	1.4
HexDiol	5.1	2.0
glycerine	-0.7	2.2

Fig. 1. SFE for pure water (dotted line) and mixed solvent systems in R and TS

1) T. Ishida, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17966-17980.

© The Chemical Society of Japan

ルビスコにおける 3-ホスホグリセリン酸の挙動に関する分子動力学法研究

（熊本大学 [1]）○佐藤 史弥 [1]・沈 君偉 [1]・原田 祐希 [1]・中村 振一郎 [1]

Molecular dynamics study on the behavior of 3-phosphoglyceric acid in Rubisco.

([1]*Kumamoto University*) ○Fumiya Sato,[1] Junwei Shen,[1] Yuki Harada,[1] Shinichiro Nakamura,[1]

Rubisco is the most abundant protein on earth and is thought to catalyze carbon fixation reactions in photosynthesis. The crystal structures of a series of reactants and products have been determined. However, the details of these reaction processes remain unknown. In this study, molecular dynamics (MD) was used to analyze the behavior of 3-phosphoglyceric acid (3PGA) molecules, which are formed after cleavage of the C2-C3 bond in the carbon fixation reaction of Rubisco.

MD simulations based on the crystal structure (PDB ID: 1AA1) revealed the existence of several different patterns in the behavior of the molecules coordinated to Mg ions in the reaction center of Rubisco. The correlation between these different bonding patterns and the subsequent reduction of 3PGA to triose phosphate is under investigation.

Keywords : Molecular Dynamics; Rubisco; 3-Phosphoglyceric acid

ルビスコは地球上で最も多量に存在しているたんぱく質であり、光合成において炭素固定反応を触媒するとされている。一連の反応の反応物および生成物の結晶構造についてはいくつか決定されている(Fig 1)[1]。しかし、これらの反応の詳細については未だにわかっていないことが多く残っている。本研究では、分子動力学法を用いて炭素固定反応の過程において C2-C3 結合切断後に生成した 2 分子の 3-ホスホグリセリン酸(3PGA)のルビスコ内での挙動について解析を行った。

結晶構造(PDB ID: 1AA1)を基に MD を行ったところ、Rubisco 内に存在する 8 か所の Mg イオンを中心として配位している分子はいくつかの異なる結合パターンが確認できた(Fig 2)。これらの結合形式と後続の 3PGA 還元プロセスとの関連性について検討中である。

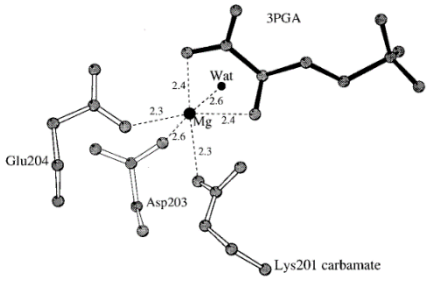


Fig 1.Mg と配位分子

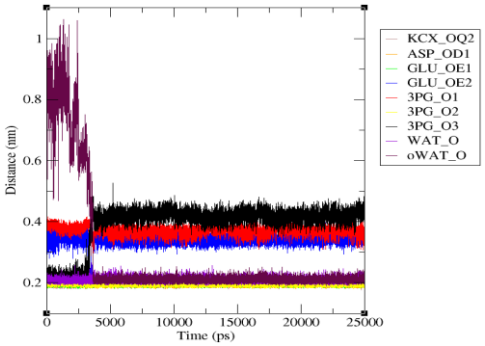


Fig 2.Mg と周囲の配位分子間の距離

1)Structure of a Product Complex of Spinach Ribulose-1,5-bisphosphate Carboxylase/ Oxygenase. Thomas C. Taylor ,Inger Andersson, *Biochemistry.* **1997**, *36*, 4041-4046.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 02. 理論化学・情報化学・計算化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 15:55 ~ 16:45 H937(9号館 [3階] 937)

[H937-2vn] 02. 理論化学・情報化学・計算化学

座長：小林 正人、石山 達也

日本語
15:55 ~ 16:05
[H937-2vn-01]
水物性の温度・圧力依存性を取り入れた分極連続体モデルによる高温—高圧領域の平衡同位体分別の計算

○岡田 賢[1]、西澤 学[1] (1. 海洋機構)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H937-2vn-02]
量子化学計算によるSi(100)面及びSi(110)面上の結晶成長機構の解析

○石塚 茉奈[1]、山口 勉功[1]、国吉 ニルソン[1] (1. 早大院)

日本語
16:15 ~ 16:25
[H937-2vn-03]
複数種類のリン脂質分子の加水分解反応における量子化学計算

○程 雲昊[1]、ハラ エミリオサトシ[2]、国吉 ニルソン[1] (1. 早大院、2. 岡大院)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H937-2vn-04]
量子化学計算によるビスフェノールAの熱分解経路の解析

○永積 薫[1]、山口 勉功[1]、国吉 ニルソン[1] (1. 早大理工)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H937-2vn-05]
フェナレニル型配位子を有するガリレンの紫外可視吸収スペクトルの量子化学計算

○川崎 愛矢[1]、中筋 千尋[2]、岸 亮平[2,3,4,5]、北河 康隆[2,3,4,5,6]、向井 虹渡[7]、兒玉 拓也[4,7]、鳶巣 守[4,7] (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工、3. 阪大QIQB、4. 阪大ICS-OTRI、5. 阪大RCSEC、6. 阪大CSRN、7. 阪大院工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

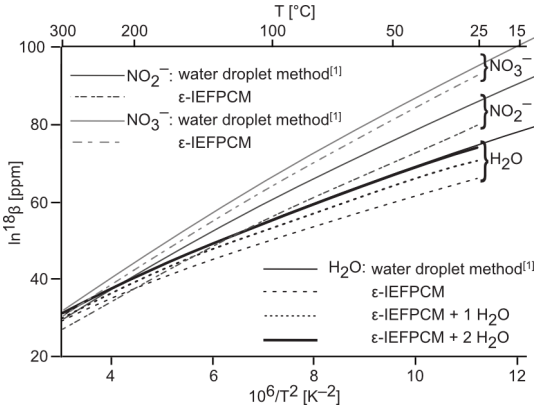
水物性の温度・圧力依存性を取り入れた分極連続体モデルによる高温—高圧領域の平衡同位体分別の計算

（海洋機構[1]）○岡田 賢[1]・西澤 学[1]

Calculation of equilibrium isotope fractionation factor by polarized continuum model considering water properties at high temperature and pressure ([1]*Institute for Extra-cutting-edge Science and Technology Avant-garde Research (X-star), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology*) ○Satoshi Okada,[1] Manabu Nishizawa[1]

Reduced partition function ratio, β, describes the equilibrium isotope fractionation factor between an atom in a specific bond environment and its atomic form. The β factor of nitrogen oxides by N/O-substitution, ^{15}β and ^{18}β, are most calculated to study environmental materials cycle and the origin of life because of their abundance in the crustal fluids and deep-sea hydrothermal fluids on Earth. The β factor is calculated from vibration states of two solvated isotopologues, where solvated water is introduced either by polarized continuum model (PCM) or by accurate but high-cost “water-droplet” model that calculate additional tens of explicit surrounding water molecules [1]. We realized that the PCM lacks change in water properties under high pressure (p)/ temperature (T) and explicit hydrogen bonding under low temperature. Here we included p/T-dependent dielectric constant, ε(p,T) and several explicit coordinative water to PCM to calculate β(p, T) similar to “water-droplet” model at low computational cost. We also found p-dependence of β due to gas-liquid phase transition at low pressure.
Keywords : Isotope Fractionation; Solvation; Quantum Chemistry; Nitrogen Cycle

平衡同位体分別の指標である換算分配関数比 β の温度依存性は、物質循環や生命の起源を知る鍵として、特に窒素酸化物の窒素・酸素同位体置換（^{15}β、^{18}β）の計算が進んでいる 。β は同位体異性体分子の振動準位から算出され、分極連続体モデル（PCM）や、それに加え第 2–3 水和圏の水分子を陽に計算する水滴法により水和が表現される。水滴法は PCM 法より正確とされるが計算コストが高い[1]。我々は、高温/高圧環境における水物性の変化と低温での水素結合の欠如が、PCM の不正確性に寄与していると考えた。本研究では、誘電率の温度・圧力依存性 ε(p,T)と配位水 1–2 分子を考慮した PCM 計算により、水滴法より低い計算コストで同等の β が算出できることを見出し、また気液相転移が関与する β の圧力依存性も見出した。



1) He, Y.; Li, L. *Appl. Geochem.* **2022**, *139*, 105265

本研究は科研費 23K13211 の支援を受け、地球シミュレータ上で計算を実行した。

© The Chemical Society of Japan

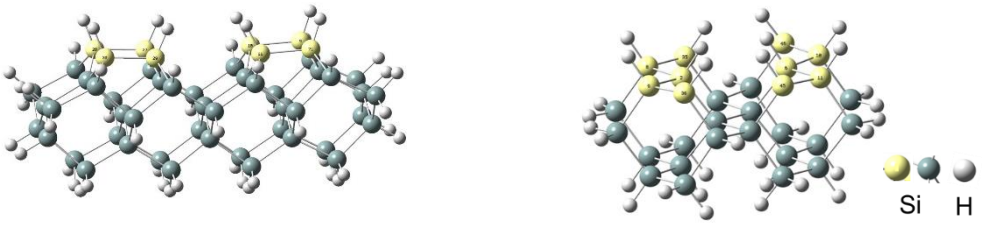
量子化学計算による Si(100)面及び Si(110)面上の結晶成長機構の解析

（早大院）○石塚茉奈・山口勉功・国吉ニルソン
Analysis of crystal growth mechanism at Si(100) and Si(110) surfaces via quantum chemical calculation (*Grad. Sch. Sci. Eng., Waseda University*)
○Mana Ishizuka, Katsunori Yamaguchi, Nilson Kunioshi

The CVD method is one of the processing technologies used to improve the quality of silicon wafers, and semiconductor substrates. This study focuses on the adsorption/desorption reactions of chemical species ($SiCl_2$, H_2, HCl, etc.) on/from Si(100) surface and Si(110) surface, which has excellent electrical properties, to unravel the epitaxial growth mechanism of silicon crystal using CVD method. The quantum chemical calculation software Gaussian 16 was used in the study. The activation energies and the reaction rate coefficients calculated based on the transition state theory were used as indices for evaluating how easily a reaction proceeds. A novel epitaxial growth route on Si(100) surface was proposed assuming a larger cluster than used in previous studies. The adsorption reactions of $SiCl_2$ and H_2 molecules on Si(110) surface were analyzed and compared with those on Si(100) surface, suggesting that there is no transition state in the adsorption reaction of $SiCl_2$ and the adsorption of H_2 molecules may be comparable to that on Si(100) surface.
Keywords： Chemical Vapor Deposition, Reaction Dynamics, Transition State Theory

半導体の基板であるシリコンウェーハの品質を担保する加工技術の一つに CVD 法が挙げられる．本研究では Si(100)面と，優れた電気的特性を持つ Si(110)面に気相中の化学種($SiCl_2$、H_2、HCl など）が吸脱着する反応に焦点を当て、CVD 法を用いたシリコン結晶のエピタキシャル成長機構を解明する。

研究には量子化学計算ソフトウェア Gaussian 16 を使用した。また反応の起こりやすさを比較する指標に活性化エネルギーと，遷移状態理論に基づいて算出した反応速度係数を用いた。Si(100)面において先行研究よりも広い表面を想定し、エピタキシャル成長する過程を新たに提示した。また Si(110)面に $SiCl_2$ 分子と H_2 分子が吸着する反応を解析し，(100)面と比較を行った。$SiCl_2$ の吸着反応には遷移状態が存在せず，また H_2 分子の吸着は(100)面と同程度である可能性が示唆された。



© The Chemical Society of Japan

複数種類のリン脂質分子の加水分解反応における量子化学計算

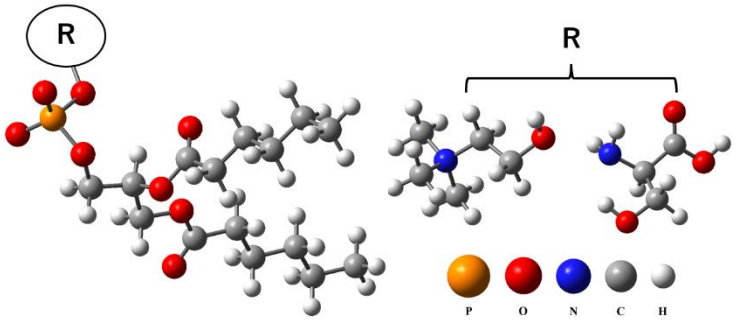
（早大院理工[1]・岡山大歯[2]）
○程雲昊[1]・ハラエミリオサトシ[2]・国吉ニルソン[1]

Quantum chemical calculations of the mineralization reactions of phospholipids

([1]*Graduate School of Science and Engineering, Waseda University*, [2]*Graduate School of Medicine, Dentistry and Pharmaceutical Sciences, Okayama University*)
○Yunhao Cheng,[1] Hara Emilio Satoshi,[2] Nilson Kunioshi[1]

Hydroxyapatite obtained from phospholipid molecules constituting the cell membrane is a kind of material used in artificial bones. It has been experimentally confirmed that phospholipid molecules can be mineralized, but its mechanism has not been clarified yet. In order to clarify the mechanism of the mineralization of phospholipid molecules, calculations were carried out using the Gaussian 16 quantum chemical calculation software. By using the B3LYP/6-31G (d, p) level, the structures before, during and after the reaction were optimized, and a high accuracy activation energy was obtained at the APFD/6-311+G (2d, p) level. There were several kinds of phospholipid molecules, and the simulation of hydrolysis reactions were carried out on phosphatidylcholine (PC) and phosphatidylserine (PS). There are several bonds that can be the hydrolyzed. The activation energies of PC and PS reactions were compared, and the mechanism of hydrolysis of phospholipid molecules was examined.

細胞膜を構成するリン脂質分子から得たハイドロキシアパタイトは人工骨として応用される材料である。リン脂質分子が石灰化することは実験的に確認されているが、その反応機構は明確ではない。本研究では、リン脂質分子の石灰化機構を解明するために、Gaussian16 量子化学計算ソフトウェアを用いて計算を行った。B3LYP/6-31G(d,p)レベルを用いて、反応前、遷移状態、反応後の構造を最適化し、APFD/6-311+G(2d,p)レベルにて高精度の活性化エネルギーを求めた。リン脂質分子には複数種類が存在し、そのうち phosphatidylcholine (PC)と phosphatidylserine (PS)を研究対象として加水分解反応のシミュレーションを行った。2 個のリン脂質分子とカルシウムイオンと繋がった集合体に加水分解反応を起こす結合は複数ある。PC と PS が起こす各反応経路の活性化エネルギーを比較し、リン脂質分子の加水分解反応の機構を検討した。



© The Chemical Society of Japan

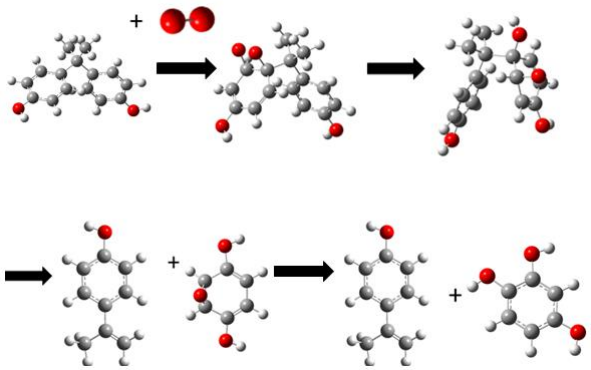
日本化学会 第104春季年会 (2024)

量子化学計算によるビスフェノール A の熱分解経路の解析

（早大理工）〇永積薫・山口勉功・国吉ニルソン
Analysis of Thermal Decomposition Pathways of Bisphenol A via Quantum Chemical Calculations (*Sch. Sci. Eng., Waseda University*)〇Kaori Nagazumi, Katsunori Yamaguchi, Nilson Kunioshi

One of the hazardous substances present in exhaust gases generated during manufacturing processes in factories is Bisphenol A (BPA). BPA is produced during the manufacturing and processing of epoxy resins, requiring treatment, and is typically processed through methods such as combustion and adsorption. In this study, we focus on the thermal decomposition process of BPA, specifically highlighting the decomposition pathways involving chemical species in the gas phase (such as O_2, H_2O, and reactive oxygen species). Quantum chemistry software, Gaussian 16 were employed for the research. Indicators comparing the likelihood of reactions included activation energy and transition state theory. Previous studies primarily addressed reactions involving OH radicals generated from photocatalysts. In addition to these reactions, this study suggests alternative decomposition pathways under atmospheric and high temperature conditions.
Keywords: Thermal decomposition, Simulation, Quantum chemical calculations, Transition State Theory

工場での製造過程等で発生した排ガスに含まれる有害物質の一つにビスフェノール A (BPA)がある。BPA は、エポキシ樹脂の製造や処理過程において発生し、処理が必要であり、燃焼や吸着などの方法で処理されている。本研究では、BPA の分解過程の中でも、大気中の化学種（O_2、H_2O、活性酸素種など）による熱分解過程を示す。研究には量子化学計算ソフトウェア Gaussian 16 を使用した。反応の起こりやすさを比較する指標には、活性化エネルギーと遷移状態理論を用いた。先行研究では、光触媒



等から発生する OH ラジカルによる反応を主に取り扱われている。これに加えて、本研究では熱および大気中の分子との反応における分解経路が存在することが示唆された。

© The Chemical Society of Japan

フェナレニル型配位子を有するガリレンの紫外可視吸収スペクトルの量子化学計算

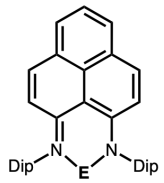
（阪大基礎工 [1]・阪大院基礎工 [2]・阪大 QIQB[3]・阪大 ICS-OTRI[4]・阪大 RCSEC[5]・阪大 CSRN[6]・阪大院工 [7]）○川崎 愛矢 [1]・中筋 千尋 [2]・岸 亮平 [2,3,4,5]・北河康隆 [2, 3, 4, 5, 6]・向井 虹渡 [7]・兒玉 拓也 [4, 7]・鳶巣 守 [4, 7]

Quantum Chemical Calculations for the UV/vis Absorption Spectrum of Gallylene Bearing a Phenalenyl-based Ligand ([1]*Faculty of Engineering Science, Osaka University,* [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [3]*QIQB, Osaka University,* [4]*ICS-OTRI, Osaka University,* [5]*RCSEC, Osaka University,* [6]*CSRN, Osaka University,* [7]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Manaya Kawasaki,[1] Chihiro Nakasuji,[2] Ryohei Kishi,[2, 3, 4, 5] Yasutaka Kitagawa[2, 3, 4, 5, 6] Nijito Mukai,[7] Takuya Kodama,[4, 7] Mamoru Tobisu[4, 7]

Recently, germylene and gallylene complexes with a phenalenyl (PLY)-based ligand have been synthesized. Theoretical spectral assignments of these complexes are important for the analysis of their electronic structures, which are the origin of their interesting reactions and physico-chemical properties. In this study, we investigated UV/vis absorption spectrum of the gallylene by quantum chemical calculations.

Keywords : Phenalenyl; Gallylene; Quantum Chemical Calculations

配位結合部位を導入した PLY は、典型元素や遷移元素と錯体を形成し、触媒反応における優れた電子バッファ部位として作用するため、これらのカルベン様錯体は興味深い反応性や物性を示す。最近、フェナレニル（PLY）型配位子を有するガリレン錯体が合成された [1)]。トルエン溶媒中での紫外可視吸収スペクトルの測定から、λ_{max} = 505 nm に極大を持つ吸収帯が観測された。現在、この錯体が関与する反応について検討が行われており、その反応機構の解明において量子化学計算に基づくスペクトルの帰属は重要となる。本研究では、ガリレン錯体ならびに、同じ配位子を有する開殻のゲルミレン錯体 [2)] に対する励起状態計算を実行し、両錯体の紫外可視吸収スペクトルの実験結果との比較から、計算手法の依存性を検討し議論した。



E=Ge、Ga

1) Kodama, T. et al., *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 6554-6559.
2) Kodama, T. et al., *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 7861-7867.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 03. 物理化学—構造：口頭A講演

2024年3月19日(火) 9:30 ~ 11:30 A1452(14号館 [5階] 1452)

[A1452-2am] 03. 物理化学—構造

座長：原野 幸治、水野 元博

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1452-2am-01]
DEER法を用いたDNA存在下におけるヘテロクロマチンタンパク質のローカル構造
○徐 異凡[1]、二宮 優世[2]、平居 永名[2]、豊田 和男[1]、塩見 大輔[1]、末武 勲[3]、荒田 敏昭[1]、工位 武治[1]、佐藤 和信[1] (1. 阪公大院、2. 阪市大理、3. 中村学園大)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1452-2am-02]
Cw/パルスESR法による安定なトリチルラジカル誘導体の電子構造と電子スピン緩和
○野呂 帆乃佳[1]、Kevin Kopp[2]、Olav Shiemann[2]、工位 武治[1]、佐藤 和信[1] (1. 大阪公立大学、2. ボン大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1452-2am-03]
時間分解電子スピン共鳴法とパルス電子スピン共鳴法による非フラーレン型有機薄膜太陽電池の界面電荷分離状態の解析
○村山 加純[1]、小堀 康博[1,2,3]、婦木 正明[1,2,3] (1. 神戸大院理、2. 神戸大分子フォト、3. CREST, JST)

10:00 ~ 10:10
休憩

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1452-2am-04]
透過型電子顕微鏡を用いた多元合金サブナノ粒子の直接観察
○本庄 紗季[1]、赤田 雄治、稲津 美紀、吉田 将隆[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1452-2am-05]
原子ダイナミクスの直接観察による金属サブナノ粒子の動的構造解明
○大黒 諒[1]、赤田 雄治、吉田 将隆[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研)

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1452-2am-06]
透過電子顕微鏡による二元合金サブナノ粒子の元素相溶性評価
○内木 乃亜[1]、赤田 雄治、吉田 将隆[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研)

10:40 ~ 10:50
休憩

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1452-2am-07]
(√3x√3)R30° 構造からの一軸性膨張、圧縮により形成されるSi(111)、Ge(111)面上の不整合Pb吸着構造
○山田 正理[1]、佐藤 優大[1]、土師 将裕[1]、長谷川 幸雄[1] (1. 東京大学　物性研究所)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1452-2am-08]
パルスレーザー堆積法による黒色斜方晶セシウムスズヨウ化物ペロブスカイト薄膜の構築
○池田 万葉[1]、高張 真美[1]、近松 彰[1]、近藤 敏啓[1] (1. お茶の水女子大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1452-2am-09]
*In-situ*電気化学ラマン振動分光法による酸素発生反応触媒の特性評価
○土本 兼廣[1]、福島 知宏[2]、村越 敬[2] (1. 北大院総化、2. 北大院理)

日本語
11:20 ~ 11:30
[A1452-2am-10]
A Study on Improvement of Machine Learning-Assisted QSAR Model for Prediction Acute Toxicity: Focused on Priority Assessment Chemicals
○YUHO YANG[1], YOUNGWOO CHON[1] (1. The Univ. of Inha)

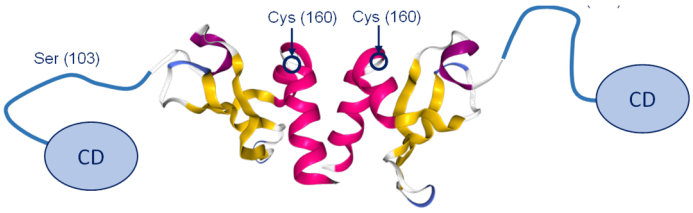
© 2024 公益社団法人日本化学会

DEER 法を用いた DNA 存在下におけるヘテロクロマチンタンパク質のローカル構造

(阪公大院理[1]・阪市大理[2]・中村学園大[3]) ○徐 異凡[1]・二宮優世[2]・平居永名[2]・豊田和男[1]・塩見大輔[1]・末武勲[3]・荒田敏昭[1]・工位武治[1]・佐藤和信[1]
Local structure of heterochromatin protein in the presence of DNA by pulsed DEER spectroscopy ([1]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*/[2]*Osaka City University*, [3]*Nakamura Gakuen University*) ○Yihan Xu[1], Yusei Ninomiya[2], Ena Hirai[2], Kazuo Toyota[1], Daisuke Shiomi[1], Isao Suetake[3], Toshiaki Arata[1], Takeji Takui[1], Kazunobu Sato[1]

Heterochromatin protein 1 (HP1) has two functionally distinct domains, chromodomain (CD) and chromo-shadow domain (CSD). CD and CSD are connected by a hinge region (HR) intrinsically disordered. CSD is known to be dimerized. In this study, we have applied site-directed spin-labeling ESR spectroscopy to HP1 in the presence of DNA to study local structure including the hinge region. Spin distances between nitroxide spin-labels have been measured based on the analysis of pulsed electron-electron double resonance (DEER) spectra, discussing the local structure of HP1 related to the hinge region.
Keywords : Site-Directed Spin-Labeling ESR, DEER, Heterochromatin Protein 1, DNA

ヘテロクロマチンタンパク質 HP1 は、ほ乳類で 3 種存在（α、β、γ）することが知られ、ヒストン H3 の 9 番目のリシンがメチル化されたものを認識し、転写を不活性化させる機能を持つ[1]。また、HP1 は図に示すようにクロモドメイン(CD)、クロモシャドウドメイン(CSD)、CD と CSD をつなぐヒンジ部位(HR)で構成され、CSD が二量化していることが知られている。HP1α の構造に関しては、CD、CSD(二量体)の結晶構造が明らかとなっているが、ヒンジ部位の構造は未解明である。我々は、これまでパルス電子-電子二重共鳴（PELDOR/DEER）法を HP1 に適用し、部位特異的に CD、CSD をスピン標識化した HP1α に対して適用し、HP1α のローカル構造について考察を行ってきた[2]。本研究では、構造解明に至っていないヒンジ部位を含む構造を明らかにするため、HP1α のヒンジ部位に属する 103 番目(S103C)と CSD に含まれる 160 番目(C160)のアミノ酸に着目した。システインを導入することによりスピン標識化した部位間の距離分布を DEER 法により調べ、HP1α 二量体の構造を検討した。特に、DNA が存在する場合としない場合において距離分布に違いが生じることを明らかにし、DNA の有無によりローカル構造が変化していることがわかった。



ヘテロクロマチンタンパク質 HP1

1) Y. Mishima, I. Suetake et al. *Nucl. Acids Res.* **2015**, *43*, pp.10200-10212.
2) I. Suetake, T. Arata et al. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2021**, *567*, pp.42-48.

© The Chemical Society of Japan

Cw/パルス ESR 法による安定なトリチルラジカル誘導体の電子構造と電子スピン緩和

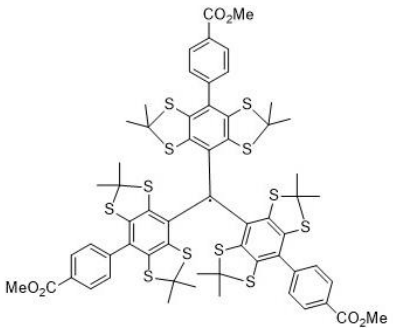
（阪公大院理 [1]・ボン大理論物理化学研 [2]）○野呂 帆乃佳 [1]・Kevin Kopp[2]・Olav Schiemann[2]・工位 武治 [1]・佐藤 和信 [1]

Electronic Structure and Electron Spin Relaxation of a Stable Trityl Radical Derivative as Studied by CW/Pulsed ESR Spectroscopy ([1]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University;* [2]*Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Bonn University*) ○Honoka Noro,[1] Kevin L. Kopp,[2] Olav Schiemann,[1] Takeji Takui,[1] Kazunobu Sato[1]

The search for material-based quantum bits suitable for quantum information processing (QIP) is an important issue. Organic radicals with small spin-orbit interaction have long electron spin relaxation times, having advantages on QIS. A tetrathiatriarylmethyl radical, known as stable Finland-trityl radical, have a relatively long spin-spin relaxation time. In this study, we applied cw- and pulsed ESR techniques to trityl radical derivatives extended by introducing substituent groups. The spin-lattice and spin-spin relaxation times based on pulsed ESR methods were measured to investigate ^{13}C nuclear spin effects. Compared to the relaxation times of ESR without any carbon isotopes, the spin-spin relaxation times were reduced for radical species containing only one ^{13}C isotope. The effect of ^{13}C nuclear spins will be discussed in conjunction with the analysis of the spin-lattice relaxation times.

Keywords : pulsed ESR, quantum bit, electron spin relaxation time, trityl radical, electronic structure

量子ビットに適した物質の探求は、量子コンピュータなどの量子情報処理に重要な課題である。スピン軌道相互作用の小さい有機ラジカル系は長い電子スピン緩和時間を持ち、量子状態の保持に有利であることから、量子ビットとしての特性を持ち合わせている。Finland-トリチルラジカルとして知られるテトラチアトリアリルメチルラジカルは、特に長い位相緩和時間をもつ。本研究では、フェニル基を導入して拡張したトリチルラジカル誘導体 **1** に cw-及びパルス ESR 法を適用し、**1** の電子状態と ^{13}C-核スピンがもたらす電子スピン緩和時間への影響を考察した。室温で測定した cw-ESR スペクトルは、全構成炭素が ^{12}C のみであるトリチルラジカルと ^{13}C 核を 1 個だけ含む複数の同位体ラベル種の重ね合わせで説明できる。観測された ESR 遷移のスピン-格子緩和時間、及びスピン-スピン緩和時間の測定を行い、炭素同位体を含まない ESR 遷移の緩和時間に比べて、^{13}C を 1 個だけ含むラジカル種ではスピン-スピン緩和時間が減少していることを明らかにした。スピン-格子緩和時間の解析と併せて、^{13}C の核スピンの影響について考察を行う。



トリチルラジカル **1**

© The Chemical Society of Japan

時間分解電子スピン共鳴法とパルス電子スピン共鳴法による非フラーレン型有機薄膜太陽電池の界面電荷分離状態の解析

（神戸大院理[1]・神戸大分子フォト[2]・CREST, JST[3]）○村山 加純[1]・小堀 康博[1,2,3]・婦木 正明[1,2,3]

Analysis of Interfacial Charge-Separated State in Non-Fullerene Organic Solar Cells by Time-Resolved and Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy ([1]*Graduate School of Science, Kobe University*, [2]*Molecular Photoscience Research Center, Kobe University*, [3]*CREST, JST*) ○Kasumi Murayama,[1] Kobori Yasuhiro, [1,2,3] Masaaki Fuki[1,2,3]

Organic solar cells are attracting attention as next-generation solar cells, and the development of new non-fullerene acceptors has greatly improved their photoelectric conversion efficiency. However, the mechanism of photoelectric conversion is still not completely understood. In this study, we focused on the photoinduced charge separation process in organic thin films using derivatives of ITIC, a typical acceptor with high efficiency, and PBDB-T as a donor. Complementary measurements and analyses were performed by using time-resolved electron paramagnetic resonance (TREPR) and pulsed electron paramagnetic resonance (pulsed EPR) methods. The analysis of OOP-ESEEM measured by pulsed EPR provides the distance distributions between radical pairs in the charge-separated states. The average value of the charge separation distances agrees well with the value obtained from the TREPR analysis, emphasizing the validity of the parameters obtained from the TREPR analysis, such as singlet and triplet charge recombination constants and the conformation of the molecules. These provide insights into the photoinduced charge separation process.

Keywords : TREPR; Pulse EPR; Non-Fullerene Acceptor; OOP-ESEEM

有機薄膜太陽電池は次世代太陽電池として注目されており、新しい非フラーレン型アクセプターの開発によって光電変換効率は大幅に向上している。しかしその一方で光電変換のメカニズムについては完全には解明されていない状況である。本研究では、高効率を実現できる代表的なアクセプターである ITIC の誘導体 ITIC-4F と、ドナーに PBDB-T を用いた有機薄膜における光電荷分離過程に注目した。時間分解電子スピン共鳴(TREPR)法とパルス電子スピン共鳴(パルス EPR)法を用いることで相補的な測定と解析を行った。

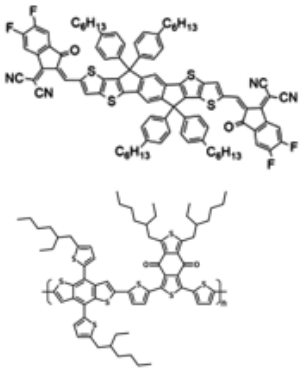


Fig. 1 ITIC-4F（上）、PBDB-T（下）

パルス EPR で測定した Out Of Phase Electron Spin Echo Envelope Modulation (OOP-ESEEM)の解析で、電荷分離状態にあるラジカル対間の距離分布が求められた。得られた距離の平均値と TREPR の解析から決定された距離の値はよく一致し、TREPR の解析から導かれるパラメータの妥当性を強調する結果となった。TREPR の解析によって得られる、一重項・三重項荷再結合定数や分子の相対配向などから、光電荷分離過程への洞察を得る。

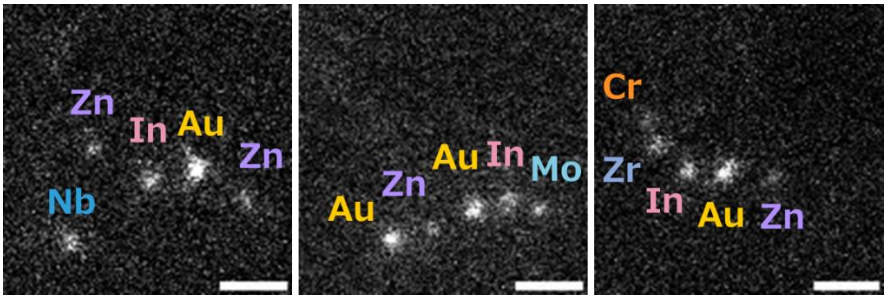
© The Chemical Society of Japan

透過型電子顕微鏡を用いた多元合金サブナノ粒子の直接観察

（東工大化生研 [1]）○本庄 紗季 [1]・赤田 雄治・稲津 美紀・吉田 将隆 [1]・今岡 享稔 [1]・山元 公寿 [1]
Direct observation of multi-alloy sub-nanoclusters using transmission electron microscopy ([1]Labratory for chemistry and life science institute of innovative research, *Tokyo Institute of Technology*) ○Saki Honjo,[1] Yuji Akada, Minori Inazu, Masataka Yoshida, [1] Takane Imaoka,[1] Kimihisa Yamamoto[1]

This study aims at direct observation and the structural analysis of multi-element alloy sub-nanoclusters using atomic resolution STEM. This microscopic analysis enables statistical analysis of structure by directly observing each atom one by one rather than the average structure based on XAFS and X-ray diffraction methods. Identification of elements at the monatomic scale in the image is essential for structural analysis using electron microscopy. In the previous study, multi-element samples were prepared, and elemental identification by brightness difference based on the Z-contrast principle of ADF-STEM was carried out and succeeded in the elemental identification of Au, Ag, and Cu. This study aims to expand the identifiable elemental species. In this study, we have improved our ability to identify elements by tracking and analyzing movies of atomic dynamics, and have succeeded in direct observation of atomic dynamics in quaternary and quintet alloy clusters combining various metal species.
Keywords : STEM; clusters; alloy

本研究は、原子分解能を有する走査型透過電子顕微鏡法 (STEM)を用いた直接観察による多元合金サブナノ粒子の構造解明を目的としている。XAFS や X 線回折で得られる平均構造ではなく、粒子の構成原子 1 つ 1 つを直接観察することによる原子配列構造の解明と統計的な解析を目指す。電子顕微鏡を用いた構造解析には、画像中の単原子スケールでの元素の識別が不可欠である。先行研究では、ADF-STEM の Z コントラストの原理に基づいた輝度の差による元素識別を行い、3 元系 (Au, Ag, Cu) までの元素識別に成功している [1)]。本研究では識別可能な元素種の拡張を目指す。今回は原子動態の動画をトラッキング解析することにより、元素識別能を向上させ、様々な金属種を組み合わせた 4 元系、5 元系の合金クラスターの原子ダイナミクスの直接観察に成功したため報告する。



1) M. Inazu *et al.*, *Nat. Commun.* 2022, **13**, 2968.

© The Chemical Society of Japan

原子ダイナミクスの直接観察による金属サブナノ粒子の動的構造解明

（東工大化生研[1]）○大黒 諒[1]・赤田 雄治[1]・吉田将隆[1]・今岡 享稔[1]・山元 公寿[1]
Elucidation of the dynamic structure of metal clusters by direct observation of atomic dynamics ([1]Labratory for chemistry and life science institute of innovative research, *Tokyo Institute of Technology*) ○Ryo Oguro,[1] Yuji Akada,[1] Masataka Yoshida[1], Takane Imaoka,[1] Kimihisa Yamamoto[1]

Sub-nano scale (about 1 nm in diameter) metallic materials, so-called metallic sub-nano particles, exhibit unique properties that differ from those of nanoparticles and bulk metals, such as significant changes in catalytic activity and other physical properties due to slight differences in atomic number and composition. Because of the dynamic atomic coordinate of metallic sub-nano particles, structural analysis methods such as X-ray diffraction using spectroscopy and diffraction cannot be applied to them, and their atomic coordinate structures are still unknown in many cases.
In this study, we will directly and real-time observe the atomic coordinate structure of metal sub-nano particles using an annular dark-field scanning transmission electron microscope (ADF-STEM) with atomic resolution to explore their structural properties. ADF-STEM observations of graphene-supported Au_n and Pt_n (n = 3~6) are performed (**Fig.**) to collect data on the atomic coordinate structure. By introducing dimensionality reduction, we will develop a method to analyze the distribution and structural change of the atomic coordinate structure, and report the similarities and differences among the elemental species.
Keywords : Electron microscopy, metal clusters, structural analysis

サブナノスケール(粒径 1 nm 程度)の微小な金属材料、いわゆる金属サブナノ粒子は、原子数や組成のわずかな違いで触媒活性等の物性が大きく変化するなど、ナノ粒子やバルク金属とは異なる独特の性質を示す。金属サブナノ粒子は、次々と変化する動的な原子配列構造を持つことから、分光や回折を用いる X 線回折等の構造解析手法が適用できず、その原子配列構造については未だに解明されていないことが多い。
本研究では、原子分解能を有する環状暗視野走査型透過電子顕微鏡(ADF-STEM)を用いて金属サブナノ粒子の原子配列構造を直接・リアルタイムに観察し、その構造的特性の探索を行う。グラフェン担持 Au_n, Pt_n (n = 3~6) の ADF-STEM 観察を行い(**Fig.**)、原子配列構造についてのデータを収集する。次元削減を導入することで原子配列構造の分布及び構造変化の解析手法を構築し、元素種ごとの共通点と相違点を報告する。

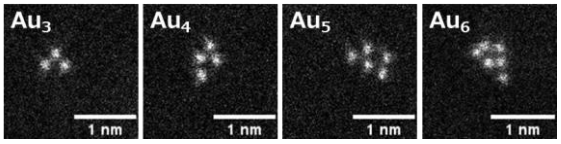


Fig. ADF-STEM image of Au_n (n = 3~6) on a graphene sheet (magnification: 12 million times, acceleration voltage: 80 kV).

© The Chemical Society of Japan

透過電子顕微鏡による二元合金サブナノ粒子の元素相溶性評価

（東工大化生研）○内木乃亜, 赤田雄治, 吉田将隆, 今岡享稔, 山元公寿

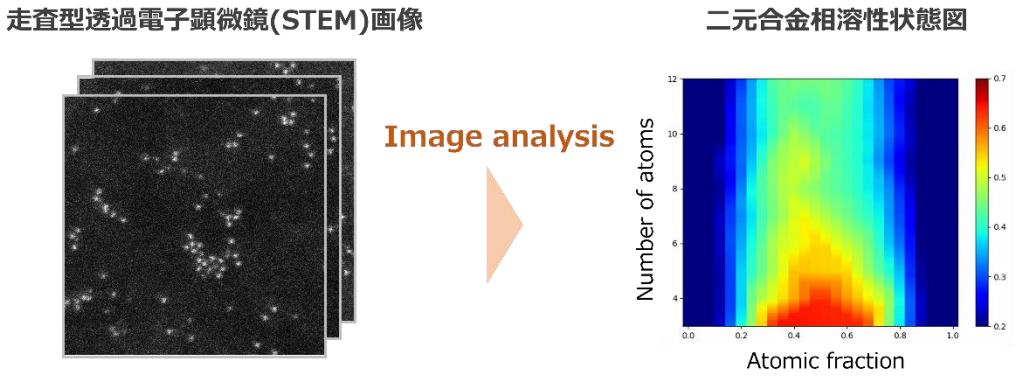
Miscibility of binary alloy sub-nanoclusters elucidated by transmission electron microscopy.
([1]*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Naiki Noa, Yuji Akada, Masataka Yoshida, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto[1]

Although it is known that alloy sub-nanoparticles can form homogeneous mixtures even with combinations of metallic elements that are phase-separated in the bulk, the mechanism by which the elements mix within them is not well understood. In this study, we aim to evaluate the compatibility of elements at the sub-nanoscale using an atomic resolution electron microscope to directly observe atomic dynamics.

We observed alloy sub-nanoparticles and recorded ADF-STEM images. By analyzing these images, we succeeded in identifying the elements and obtaining the coordinates of atoms. The counting of inter-atomic was carried out, and compatibility was calculated based on the number of bonds within the cluster. Using these methods, we report on the similarities and differences in elemental compatibility of alloy sub-nanoparticles, categorized by composition and atomicity.
Keywords : Alloy; Metal Cluster; Electron Microscopy

合金サブナノ粒子はバルクで相分離する金属元素の組み合わせであっても均一に混ざり合うことが知られている一方、その内部で元素が混ざり合うメカニズムは解明されていない。 本研究は原子分解能を有する電子顕微鏡を用いて原子動態を直接観察し、サブナノスケールの元素相溶性評価を目指している。

合金サブナノ粒子の Annular-Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy (ADF-STEM)観察と画像解析によって元素の識別、及び金属原子の座標の取得に成功した。原子間距離を基に結合の有無を判定し、クラスター内部の結合数に基づいた相溶性について調査した。これらの手法により得られた合金サブナノ粒子の元素相溶性について、原子組成と構成原子数による共通点と相違点を報告する。



(Figure) Phase diagram of alloy sub-nanoparticles generated by STEM image analysis.

© The Chemical Society of Japan

(√3×√3)R30°構造からの一軸性膨張、圧縮により形成される Si(111)、Ge(111)面上の不整合 Pb 吸着構造

（東大物性研 [1]）○山田 正理 [1]・佐藤 優大 [1]・土師 将宏 [1]・長谷川 幸雄 [1]

Incommensurate Structures of Pb/Si(111) and Pb/Ge(111) derived from Uniaxial Expansion and Compression of the Corresponding (√3×√3)R30° Structures

([1]*The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo*)
○Masamichi Yamada[1], Yudai Sato[1], Masahiro Haze[1], Yukio Hasegawa[1]

Lead (Pb) adsorption on Si(111) or Ge(111) surface leads to the development of striped-incommensurate (SIC) phase at the completion of a close-packed Pb monolayer. However, the detailed atomic structure of the SIC phase has not been solved yet. We propose here a simple model derived from a √3x√3 structure. Pb atoms occupy stable H3 sites (honeycomb center) or T4 sites (directly above the second layer atoms) and extra three Pb atoms fill the gap in the √3x√3 structure. We show that the characteristics of experimentally-obtained STM images are well explained by the model in which the √3x√3 structure is expanded (Pb/Si(111)) or slightly compressed (Pb/Ge(111)) uniaxially in the <1-10> direction.

Keywords : Scanning Tunneling Microscopy; Lead; Silicon; Germanium; Incommensurate Structure

Si(111)や Ge(111)表面への鉛(Pb)吸着では、二次元最密充填構造の Pb 第一層完成時、SIC(striped incommensurate)相ができる。しかし、この構造は不整合あるいは長周期であるため、第一原理計算による取扱いは難しい[1)]。本講演では、Pb 原子が安定な H3 サイト((111)面のハニカム中心)あるいは T4 サイト(第 2 層原子直上)を占め、間隙を 3 個の Pb 原子が埋めた、仮想的√3x√3 構造から出発し、Pb 吸着層の緩和を考慮した単純なモデルを提案する。Pb 原子直径の 2 倍が 7.00Å程度であり、√3 距離が Si(111)面上では 6.65Å、Ge(111)では 6.93Åであることを考慮すると、この仮想的√3x√3 構造は、Si(111)面上では大きな圧縮応力下にあり、Ge(111)面上ではほぼ整合していることになる。Si(111)面上では、この圧縮応力を緩和するため、等価点の間隔が最も狭い<-110>方向に、Pb 吸着層が一軸的に膨張すると考えられる。約 4.2%膨張させたモデルで、STM 像で見られたストライプの周期、輝点列並びなど、実験結果の特徴がよく説明できることが分かった。一方、Ge(111)面上では、表面に特有な引張応力のため、仮想的√3x√3 構造からわずかに圧縮された構造をとっていると考えられる。

1) L.V. Bondarenko. A.Y. Tupchaya, Y.E. Vekovshinin, D.V. Gruznev, TachianaV. Utas, A.N. Mihalyuk, N.V. Denisov, A.V. Zotov, A.A. Saranin, *Phys. Rev. B* **2023**, *108*, 115428.

© The Chemical Society of Japan

パルスレーザー堆積法による黒色斜方晶セシウムスズヨウ化物ペロブスカイト薄膜の構築

（お茶女大院[1]）○池田 万葉[1]・高張 真美[1]・近松 彰[1]・近藤 敏啓[1]

Construction of Thin Films of Black Orthorhombic Phased Cesium Tin Iodide ($CsSnI_3$) Perovskite Using Pulsed Laser Deposition Technique ([1]*Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University*) ○Kazuha Ikeda,[1] Mami Takahari ,[1] Akira Chikamatsu,[1] Toshihiro Kondo[1]

Perovskite solar cells have the potential to achieve higher efficiency than current mainstream silicon solar cells. Black orthorhombic (B-γ) phased cesium tin iodide ($CsSnI_3$) perovskite, which contains no lead and organic content, and is thermally stable and environmentally friendly, has attracted much more attention[1)] than methylammonium lead iodide ($MAPbI_3$), which is the most commonly used photosensitive layer in the perovskite solar cells. However, its photoelectric efficiency is much lower than that of $MAPbI_3$. So, the interface structure is required to be controlled, as defects at the interface may reduce the photoelectric efficiency. In this study, we constructed $CsSnI_3$ perovskite thin films on various solid substrates at room temperature using the pulsed laser deposition (PLD) method, in which crystal growth can be controlled at an atomic level. The results of x-ray diffraction (XRD) measurements revealed that the films were oriented mainly in the [010] direction regardless of the substrate type. We discuss this phenomenon and report the photoelectrochemical behavior.

Keywords : Perovskite Solar Cell; Cesium Tin Iodide Perovskite; Pulsed Laser Deposition : Crystalline Orientation

ペロブスカイト型太陽電池は、現在主流のシリコン太陽電池よりも高い光電効率を実現することが期待され、開発が進められている。このペロブスカイト型太陽電池の光感応層として最もよく用いられているのがメチルアンモニウム鉛ヨウ化物（$MAPbI_3$）であるが、有機分や鉛を含まず、熱安定性が高く環境に優しい黒色斜方晶（B-γ）セシウムスズヨウ化物（$CsSnI_3$）ペロブスカイトが注目されている[1)]。しかし$CsSnI_3$ペロブスカイト薄膜と電荷輸送層との界面の欠陥により、$MAPbBr_3$ペロブスカイト薄膜に比べて光電効率が著しく低いのが現状であり、界面構造の制御が課題となっている。そこで本研究では、結晶成長を原子レベルで制御可能な方法であるパルスレーザー堆積（PLD）法を用い、室温で種々の固体基板上に$CsSnI_3$ペロブスカイト薄膜を構築することを試みた。その結果、X 線回折（XRD）法より、基板の種類に関わらず、[010]方向に配向性を持つ薄膜が得られた。その現象について詳しく検討するとともに、光電気化学挙動について現在検討中である。

1) Zhuo Chen, Jian J. Wang, Yuhang Ren, Chonglong Yu, Kai Shum, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 093901.

© The Chemical Society of Japan

In-situ 電気化学ラマン振動分光法による酸素発生反応触媒の特性評価

（北大院総化[1]・北大院理[2]）○土本 兼廣[1]・福島 知宏[2]・村越 敬[2]
Characterization of oxygen evolution reaction catalysts by *in-situ* electrochemical Raman vibrational spectroscopy (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University)
○Kenkou Tsuchimoto, Tomohiro Fukushima, Kei Murakoshi

Understanding of the complex reaction mechanisms of oxygen evolution reaction (OER) is important for further catalyst design. In this study, we examined *in-situ* Raman vibrational spectroscopy of Ni-based electrodes to probe the OER intermediate states under electrochemical potential control. The heterogeneity of the electrode surface was investigated by Raman imaging measurements. Raman vibrational peaks can be assigned to the reaction intermediates Ni-OH and Ni-OOH depending on the electrochemical potential. Dependence of the OER intermediate were discussed with relation to the heterogeneity and structure of the electrodes.
Keywords：Oxygen evolution reaction; Electrocatalysis; Raman scattering spectroscopy

【序論】電極触媒によるアルカリ水電解は、効率的な水素製造法として注目されているが、エネルギー効率の点で酸素発生反応(OER)の過電圧低減が課題である。この過電圧は反応中間体の形成に由来しており、反応素過程の理解が触媒設計において重要である。本研究では、OER 中間体のラマン分光測定により、電解質溶液および電極触媒による反応中間体の変化について調査した。また、ラマンイメージング測定により、電極表面の不均一性について調査し、電極表面の高活性サイトの解明を目指した。
【実験】作用極に Ni 系電極基板、対極に Pt、参照極に Ag/AgCl を用いた三極式電気化学ラマンセルを構築し、0.3 M NaOH + 0.7M $NaClO_4$ の電解質水溶液(pH = 13)における OER 電位制御下でのラマンイメージング測定 (水深式対物レンズ 100 倍、レーザー波長 633 nm、強度 1 mW、露光時間 1 s、測定間隔 10 μm)による計測を行った。
【結果と考察】OER 中間体である Ni-OH の伸縮 (480 cm^{-1}) および Ni-OOH 伸縮 (560 cm^{-1}) 由来のピークが観測された(Fig.)。これらのスペクトル強度ならびに波数は、電気化学電位に依存して変化した。特に Ni 表面酸化反応が誘起される 1.4 V vs. RHE 付近では、各ピーク強度は 1 桁以上増大し、NiOOH 由来 (1000 cm^{-1} 付近) のブロードなスペクトルも観測され、OER 電流と表面反応生成物との相関が議論可能となった。ピーク波数および相対ピーク強度比の変化から、電解質溶液や電極触媒に依存した反応素過程への影響が確認された。ラマンイメージング計測から、高活性サイトの反応中間体のスペクトル特性についての知見が得られた。これらの結果は、高活性電極触媒の設計において重要な指針となる。

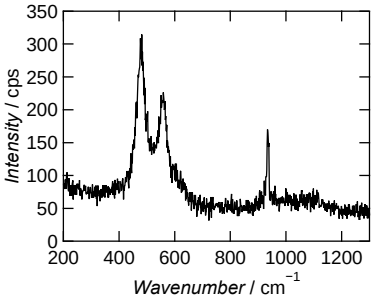


Fig. Representative Raman spectra of Ni-based electrode in pH 13 solution at 1.5 V vs. RHE. 934 cm^{-1} peak can be assigned to Cl-O stretching mode.

© The Chemical Society of Japan

A Study on Improvement of Machine Learning-Assisted QSAR Model for Prediction Acute Toxicity: Focused on Priority Assessment Chemicals

([1]*Graduate School of Engineering, Inha University*, [2]*Professor of Engineering, Inha University*) ○Yuho Yang,[1] Youngwoo Chon[2]

Keywords: *Quantitative Structure Activity Relationship; Molecular descriptor; Priority Assessment Chemicals*

The " Chemical Substance Control Law " (Law No. 117 of the 48th year of the Shōwa era) establishes a system requiring the submission of information on the quantity of substances handled when manufacturing or importing priority assessment chemical substances in quantities exceeding 1 ton annually, starting from the year 2010. The Ministry of Economy, Trade and Industry is responsible for receiving such reports. The Ministry of Health, Labour and Welfare regularly manages priority assessment chemical substances by annually designating new substances for priority assessment, excluding substances from the existing list, and overseeing other regulatory aspects.

When selecting substances for reporting, if there is a judgment that the substance may pose risks to human health and the environment through toxicity and screening assessments, it is designated and announced as a priority assessment chemical substance. The toxicity assessments performed in this process involve ethical concerns due to the inefficiency of obtaining experimental data in terms of time and economic considerations, and the ethical issues associated with animal testing.

To address these problems, ongoing research both domestically and internationally is utilizing Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) to systematize data in lieu of conducting experiments. However, the reliability of data derived from QSAR, when compared to experimentally obtained values, varies for each chemical substance, presenting a challenge.

In this study, aims to select target chemicals from priority assessment chemical substances and construct an artificial neural network algorithm based on chemical property and mechanisms of chemical reaction derived from the molecular descriptor calculation process. The QSAR model developed through machine learning can be utilized to assess changes in toxicity values and compared with existing experimental data. The results of this research can serve as foundational material for quickly understanding the process of evaluating numerical toxicity data.

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 A1441(14号館 [4階] 1441)

[A1441-2pm] 04. 物理化学—物性

座長：久保 和也、藤林 将

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1441-2pm-01]
有機トポロジカル物質のバンド構造と結晶構造の関係

○舩津 公輝[1]、平本 朔良[1]、岡 竜平[1]、内藤 俊雄[1,2] (1. 国立大学法人愛媛大学、2. エネルギーの高効率利用と貯蔵に関する材料開発研究ユニット)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1441-2pm-02]
ヘテロ原子置換が単分子電気伝導に与える影響に関するLippmann-Schwinger方程式に基づいた理論研究

○西田 光博[1]、甘水 君佳[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RCSEC、4. 阪大ICS-OTRI、5. 阪大SRN-OTRI)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1441-2pm-03]
アセトンイミニウム誘導体を対カチオンとする新規アクセプター塩α‴-β-[Ni(dmit)$_2$]$_3$(*N*-(2,5-ブロモベンジル)-*N*-イソプロピリデンイミニウム)$_2$Cl·アセトン

○圷 広樹[1]、中澤 康浩[1] (1. 大阪大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1441-2pm-04]
ペロブスカイト型分子結晶ptaH$_2$(NH$_4$)X$_3$(X=Br, I)の構造と物性

○松田 裕海[1]、朝井 廉太朗[2]、鈴木 敦子[2]、綱島 亮[2] (1. 山口大理、2. 山口大院創成科学)

英語
13:40 ~ 13:50
[A1441-2pm-05]
Molecular Assemblies and Physical Properties of Proton-Transferred Octaaminotetraphenylene Phosphate Salts

○Mu Li[1], Takashi Takeda[2], Shun Dekura[1,3], Tomoyuki Akutagawa[1,3] (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2. Faculty of Science, Shinshu University, 3. IMRAM, Tohoku University)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1441-2pm-06]
三元系固溶体dabcoH･(Cl, Br, I)の構造と誘電特性

○大石 優希[1]、三部 宏平[2]、鈴木 敦子[1]、芥川 智行[2,3]、綱島 亮[1] (1. 山口大院創成科学、2. 東北大院工、3. 東北大多元研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1441-2pm-07]
ネマチック液晶相を示すアルキルアミド置換ベンゼン誘導体の相転移挙動と誘電物性
○若松 佳苗[1]、出倉 駿[1,2]、芥川 智行[1,2] (1. 東北大院工、2. 東北大多元研)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1441-2pm-08]
アゾールカルボン酸誘導体を基盤とした金属錯体結晶の構造と物性
○堤 咲良[1]、出倉 駿[1,2]、芥川 智行[1,2] (1. 東北大院工、2. 東北大多元研)

14:20 ~ 14:30
休憩

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1441-2pm-09]
アゾ配位子を有するNi(III)錯体の原子価不安定性
○野口 拓海[1]、宮脇 敦大[1]、持田 智行[1]、櫻井 敬博[2]、大久保 晋[3]、太田 仁[3]、髙橋 一志[1] (1. 神戸大学大学院理学研究科、2. 神戸大学研究基盤センター、3. 神戸大学分子フォトサイエンスセンター)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1441-2pm-10]
分子性イオン結晶(Na)([2.2.2]cryptand)[Ni(dmit)$_2$]における選択的吸着挙動と構造・磁性
○高橋 仁徳[1,2]、Xin Zheng[3]、高橋 優太[2]、野呂 真一郎[3]、中村 貴義[1,2] (1. 北大電子研、2. 北大院環境、3. 北大地球環境)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1441-2pm-11]
重元素置換によるEDOTオリゴマー伝導体の高伝導化
○小野塚 洸太[1]、藤野 智子[1]、宮本 辰也[2]、山川 貴士[2]、岡本 博[2]、秋葉 宙[1]、山室 修[1]、大池 広志[3]、森 初果[1] (1. 東大物性研、2. 東大新領域、3. 科学技術振興機構 さきがけ)

英語
15:00 ~ 15:10
[A1441-2pm-12]
Molecular Assembly Structures and Physical Properties of 2,3-Diaminophenazine
○XINYUAN MA[1], Shun Dekura[1,2], Tomoyuki Akutagawa[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University , 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1441-2pm-13]
トリアゾール骨格を有する水素結合型*p*-ベンゾキノン誘導体の合成、構造及び物性
○原田 史織[1]、出倉 駿[2,3]、芥川 智行[2,3] (1. 東北大工、2. 東北大院工、3. 東北大多元研)

日本語
15:20 ~ 15:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[A1441-2pm-14]

アルカン-α,ω-ジニトリルの相挙動と構造および誘電特性

○小野寺 希望[1]、出倉 駿[2,3]、芥川 智行[2,3] (1. 東北大工、2. 東北大院工、3. 東北大多元研)

日本語

15:30 ~ 15:40

[A1441-2pm-15]

複数のアルキルアミド基を有するベンゼン誘導体の分子集合構造と物性

○飯田 沙織[1]、笠原 遥太郎[2]、芥川 智行[2]、武田 貴志[1] (1. 信大、2. 東北大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

有機トポロジカル物質のバンド構造と結晶構造の関係

（愛大院理工[1]・E-USE[2]）○舩津 公輝[1]・平本 朔良[1]・岡 竜平[1]・内藤 俊雄[1,2]
Relationship between Band and Crystal Structures of Organic Topological Materials
([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*, [2]*E-USE, Ehime University*)
○Koki Funatsu,[1] Sakura Hiramoto,[1] Ryuhei Oka,[1] Toshio Naito[1,2]

Recently, an increasing number of topological materials (=TMs) with Dirac cones (DCs) or Nodal lines (NLs) have been discovered in organic charge-transfer complexes[1,2]. α-ET_2I_3 (ET: Fig. 1a) belongs to the TMs with anisotropic and tilted DCs, where pressure (*P*) suppresses the anisotropy and tilting angles[3]. The analogue compounds of α-ET_2I_3, α-STF_2I_3[1] (STF: Fig. 1b) and α'-STF_2IBr_2[2], also share such features of the TMs. The band structure of α-STF_2I_3 is characterized by DCs with small anisotropy (Fig. 1c)[4], while that of α'-STF_2IBr_2 is close to NLs or tilted DCs with large anisotropy (Fig. 1d)[2]. The temperature (*T*) dependence of resistivity of α'-STF_2IBr_2 at 2.0 GPa is close to that of α-STF_2I_3 at ambient pressure[2], which suggests that pressure transforms the band structures from NL- to DC-types. Systematic studies on the organic TMs would enable to delve into the Dirac fermion systems based on a unified *P-T* phase diagram.
Keywords : Organic Topological Materials; Charge Transfer; Band Structure; Anisotropy

有機分子性導体でも Dirac cone(DC)や Nodal line(NL)のような特殊なバンド構造を持つ物質（トポロジカル物質）が報告された[1,2]。中でもα-ET_2I_3(ET: Fig. 1a)は異方性が大きく、円錐の軸が傾いた DC を持つ。この DC の傾きと異方性は圧力の印加で小さくなることが理論計算により報告された[3]。α-ET_2I_3 と類似の結晶構造を持つα-STF_2I_3[1] (STF: Fig. 1b)とα'-STF_2IBr_2[2]もトポロジカル物質に特徴的なバンド構造を持つ。α-STF_2I_3 は異方性が小さい DC（Fig. 1c）を持ち[4]、α'-STF_2IBr_2 は NL や傾いた DC のような異方性が大きいバンド構造（Fig. 1d）を持つ[2]。また、α'-STF_2IBr_2 に 2.0 GPa の圧力を印加するとα-STF_2I_3 に近い抵抗率の温度依存性を示す[2]。この変化から圧力の印加によりバンド構造が NL から DC に変化していることが示唆される。有機トポロジカル物質のバンド構造と結晶構造/電子物性を調べることで圧力―温度統一相図が得られ、Dirac 電子系の理解が深まると期待される。

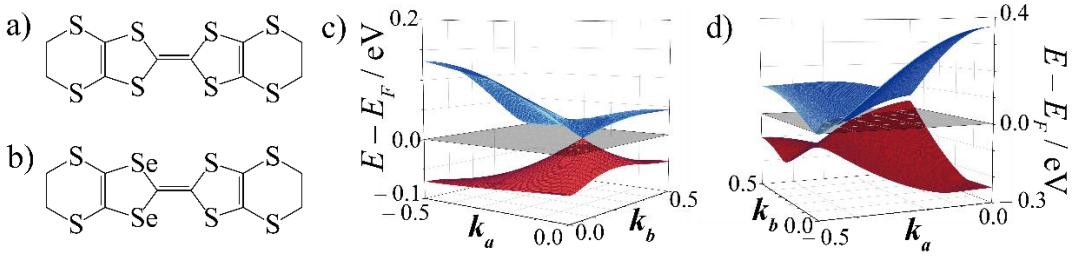


Fig. 1 Molecular structures of a) ET and b) STF. Band structures of c) α-STF_2I_3, d) α'-STF_2IBr_2.

1) R. Oka, *et al.*, *Magnetochemistry*, **2023**, 9, 153.
2) K. Funatsu, *et al.*, *Crystals*, **2023**, 13, 1606.
3) Y. Suzumura, *et al.*, *Crystals*, **2012**, 2, 266－283.
4) T. Naito, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2020** 89, 023701.

© The Chemical Society of Japan

ヘテロ原子置換が単分子電気伝導に与える影響に関する Lippmann-Schwinger 方程式に基づいた理論研究

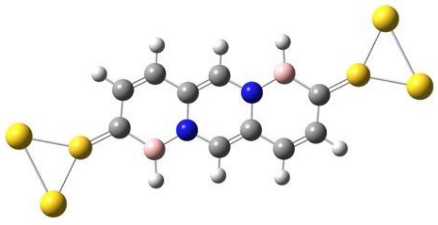
（阪大院基礎工[1]・阪大 QIQB[2]・阪大 RCSEC[3]・阪大 ICS-OTRI[4]・阪大 SRN-OTRI[5]）
◯西田光博[1]・甘水君佳[1]・岸亮平[1,2,3,4]・北河康隆[1,2,3,4,5]

Theoretical Study Using Lippmann-Schwinger Equation: Influence of Heteroatom Substitution on Single-Molecule Electrical Conductance ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.,* [2]*QIQB, Osaka Univ.,* [3]*RCSEC, Osaka Univ.,* [4]*ICS-OTRI, Osaka Univ.,* [5]*SRN-OTRI, Osaka Univ.)* ◯ Mitsuhiro Nishida,[1] Naoka Amamizu,[1] Ryohei Kishi,[1,2,3,4] Yasutaka Kitagawa[1,2,3,4,5]

π-conjugated molecules are of great interest for organic electronics due to their interesting electrical properties. By controlling these properties through the heteroatom substitution, it is expected that new materials having properties suitable for specific purposes can be designed. For example, various BN-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been investigated. On the other hand, such heteroatom substitution has been mainly examined for the bulk property rather than the single-molecule conductivity. In addition, in molecular electronics, where single molecules are used as electronic components, electron scattering at the electrode-molecule-electrode junction is important for the electrical conduction. In this study, therefore, the effect of heteroatom substitution in PAHs on single-molecule electrical conduction was investigated based on the Lippmann-Schwinger equation from the perspective of applications in molecular electronics.

Keywords : heteroatom substitution; Lippmann-Schwinger equation; Density Functional Theory; real space grid; single-molecule electrical conduction

π 共役をもつ分子は、興味深い電気的性質を持ち、有機エレクトロニクス分野での応用のために大きな関心がもたれている。これらの分子の特性をヘテロ原子置換により制御することで、目的に応じた物性をもつ新規材料が設計出来ると期待されている。特に、BN 置換された様々な多環芳香族炭化水素(PAHs)が合成され、光物理的特性、酸化還元特性が調べられている[1)]。一方で、π 共役分子へのヘテロ原子置換はバルクでの利用を目指して行われることが多く、単分子の電気伝導への影響はあまり調べられていない。加えて、単分子をエレクトロニクス素子として用いる分子エレクトロニクスでは、電極-分子-電極接合における電子散乱が電気伝導の考察で重要となる。そこで、本研究では分子エレクトロニクスへの応用という観点から、PAHs におけるヘテロ原子置換が単分子電気伝導に与える影響を Lippmann-Schwinger 方程式[2)]に基づいて調べた。



1) X. Y. Wang, J. Y. Wang, J. Pei, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21,* 3528 – 3539.
2) Y. Egami et al., *Phys. Rev. E* **2015**, *92*, 033301.

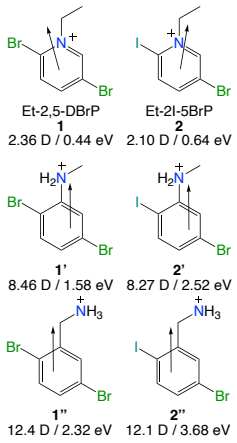
© The Chemical Society of Japan

アセトンイミニウム誘導体を対カチオンとする新規アクセプター塩 α‴-β-[Ni(dmit)$_2$]$_3$(*N*-(2,5-ブロモベンジル)-*N*-イソプロピリデンイミニウム)$_2$Cl· アセトン

（阪大院理）○圷 広樹・中澤 康浩
A new Ni(dmit)$_2$ salt with an acetone iminium cation, α‴-β-[Ni(dmit)$_2$]$_3$(*N*-(2,5-dibromobenzyl)-*N*-isopropylideneiminium)$_2$Cl· acetone (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

We have tried to prepare a Ni(dmit)$_2$ salt with 2,5-dibromobenzylammonium as a counter cation, which is expected to become a Nagaoka ferromagnet having a higher transition temperature. However, the electrocrystallisation in acetone gave the title salt with an acetone iminium cation, which appears to be obtained by a reaction of the ammonium with acetone.
Keywords ：Organic Conductors; Nagaoka ferromagnet; Ni(dmit)$_2$

Ni(dmit)$_2$ の分極対カチオン層のドープ量によって、ドープの少ない順から反強磁性(AFM)、弱い強磁性(WFM)、強磁性(FM)、そして金属(Metal)が実現していること、つまり長岡強磁性の実現が報告された[1]。そこで、右のようにカチオンの正電荷の位置を動かすことにより、電荷移動塩の双極子モーメントのコントロールを試みた。今回は、ドープがほぼ起きていなくて AFM の Ni(dmit)$_2$ 塩を与える **1** とわずかなドープがあり WFM を示す塩を与える **2** に注目し、正電荷を有する N を分子の外側に動かした **1'**, **2'**, **1"**, **2"**の Ni(dmit)$_2$ 塩の作成を試みたので報告する。



1'Cl を既存の方法で合成した。CH_3CN で再結晶したところ、一部が CH_3CN と反応し、**1an**Cl に変化した。**2'**の合成も同じ方法で試みたが、I が外れてしまうため、断念した。**1"**Cl と **2"**Cl は購入した。**1"**と Ni(dmit)$_2$ の電解では板状晶が得られ、対カチオンは **1'**とアセトンが脱水縮合した **1ac** になっていた(Fig. 1)。詳しくは当日報告する。得られた結晶がわずかなため、物性測定はできていない。このように **1'**, **1"**, **2"**の Ni(dmit)$_2$ 塩は今のところ得られていない。

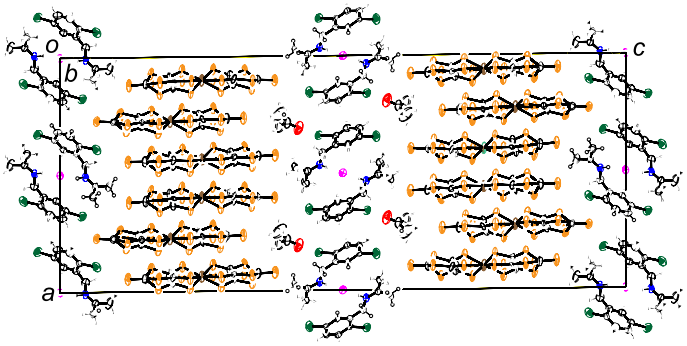


Fig. 1. [Ni(dmit)$_2$]$_3$(**1ac**)$_2$Cl·acetone (R = 5.5 %, 17℃)。

1) R. Yoshimoto, S. Yamashita, H. Akutsu, Y. Nakazawa, T. Kusamoto, Y. Oshima, T. Nakano, H. M. Yamamoto, R. Kato, *Scientific Reports* **2021**, *11*, 1332.
【謝辞】本研究は、池谷科学技術振興財団の助成を受けて実施されました。

© The Chemical Society of Japan

ペロブスカイト型分子結晶 $ptaH_2(NH_4)X_3$(X = Br, I)の構造と物性

（山口大理[1]・山口大院創成科学[2]）○松田 裕海[1]・朝井 廉太朗[2]・鈴木 敦子[2]・綱島 亮[2]

Structure and Property of Perovskite-type Molecular Crystal $ptaH_2(NH_4)X_3$(X = Br, I)
([1]*Faculty of Science, Yamaguchi University*, [2]*Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University*) ○ Yumi Matsuda,[1] Rentaro Asai,[2] Atsuko Masuya-Suzuki,[2] Ryo Tsunashima[2]

We have reported ferroelectricity of the perovskite-type molecular crystal using diprotonated hexamethylenetetramine (hmta). In this study, we report structure, dielectricity and luminescence property of newly prepared perovskite-type molecular crystals with diprotonated 1,3,5-triaza-7-phosphoadamantane, as is the analogy with one P atom replaced from N atom in hmta.

Keywords : Perovskite; Dielectric property; Luminescence

金属を含まないペロブスカイト型分子結晶は、環境負荷の低い強誘電体や発光材料として注目され、新規物質の開発や物性制御に高い関心が集まっている。$A(NH_4)X_3$ の組成が一般的で、A サイト分子の対称性や相互作用は$(NH_4)X_6$ 八面体のひずみと相関がある。これまで、我々は非中心対称なヘキサメチレンテトラミン(hmta)が同様のペロブスカイト型構造をとることが可能であり、強誘電性を示すことを明らかにしてきた[1]。一方、1,3,5-トリアザ-7-ホスファアダマンタン(pta)は hmta の N 原子を一つ P 原子に置換することで低対称化した分子であり、同様のペロブスカイト型構造をとることが期待できる。今回、$ptaH_2(NH_4)X_3$(X＝Br, I)(**pta-Br**, **pta-I**)の作製及び、構造と誘電特性、蛍光性を評価したので報告する。

単結晶 X 線構造解析から、**pta-Br**、**pta-I** は ABX_3 型のペロブスカイト型構造であり、**pta-Br** は極性の空間群 *Pna*2_1、**pta-I** は非極性の空間群 *Cmce* の構造が最適化された。**Pta-Br** は pta の NH^+の配向と$(NH_4)Br_6$ 八面体の NH_4^+の変位により-*c* 軸方向に自発分極を有し、熱分析から 417 K で *Pna*2_1 から柔粘性結晶相 *Pm*-3*m* への秩序-無秩序相転移が明らかになった。*P-E* ヒステリシス測定を行ったところ、強誘電性を示唆するヒステリシスが観測された。また、励起波長 322, 327, 365 nm における **pta-I** について、蛍光スペクトルを Figure 1 に示した。励起波長の長さによらず、550 nm 付近に極大吸収が現れた。これはアンモニウムハライド系で見られる自己束縛励起子発光と帰属できる。当日は、Br^-と I^-の相違による強誘電性や蛍光性についての詳細を議論する。

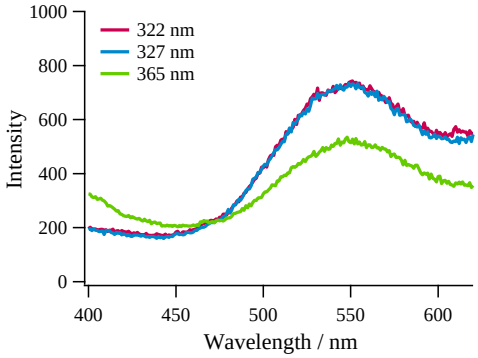


Fig 1. **pta-I** の蛍光スペクトル

1) H. Morita, R. Tsunashima *et al*., *Angew*. *Chem*. *Int*. *Ed*., **2019**, *58*, 9184–9187.

© The Chemical Society of Japan

Molecular Assemblies and Physical Properties of Proton-Transferred Octaaminotetraphenylene Phosphate Salts

○Mu Li[1], Takashi Takeda[2], Dekura Shun[1,3], Tomoyuki Akutagawa[1,3]
[1]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*
[2]*Faculty of Science, Shinshu University*
[3] *Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*

Keywords: Proton-transferred salt, o-Phenylenediamine, Tetraphenylene, Cyclooctatetraene

Anhydrous solid-state proton conductors have attracted considerable attention as a new class of solid electrolytes for fuel cells. While polymer and porous materials have been mainly studied for this purpose anhydrous crystalline molecular proton conductors could offer an ideal platform due to well-defined molecular arrangements coupled with unique molecular properties. Organic acid (A) − base (HD) proton-transferred salt of $(HA^+)(D^-)$ have emerged as ideal conductive materials since the donors/acceptors of the building block can be regarded as proton sources.[1] In this work, *o*PD-COT, a saddle-shaped molecule with dynamic molecular motion, has been combined with H_3PO_4, to form a cation-anion hydrogen-bonding salt, and the dielectric and proton conducting properties were investigated.

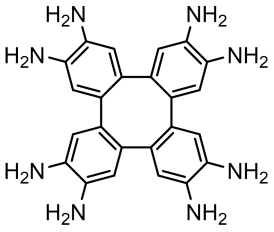


Fig. 1 Molecular structure of *o*PD-COT.

*o*PD-COT were synthesized according to the previous literature.[2] The proton-transferred salt showed thermal stability up to 440 K. DSC charts of *o*PD-COT·4(H_3PO_4) showed an irreversible peak at 360-370 K in the heating process. The XRD pattern showed the phosphonate anions as proton carriers form a three-dimensional network structure (Figs. 2a, b). The temperature (*T*) dependent dielectric responses of *o*PD-COT·4(H_3PO_4) showed anomalous frequency-dependent behavior in the *T*-range of 300−400 K. An imaginary part dielectric constant ε_2 showed a *T*-dependent dielectric peak. The *T*-dependence of the Cole-Cole plots also showed a semicircular trace over the entire *T*-range. The logσ–T^{-1} plots were obtained for *T* above 370 K, and the proton conductivity at 400 K was observed at 1.23×10^{-6} S cm^{-1} with the activation energy of 0.66 eV. Below 370 K, the short-range dynamic motion reflected in the frequency dependence of ε_2 behavior is thermally excited, whereas a change to long-range proton conduction occurred above 370 K, which corresponds to the DSC anomaly around 360−370 K.

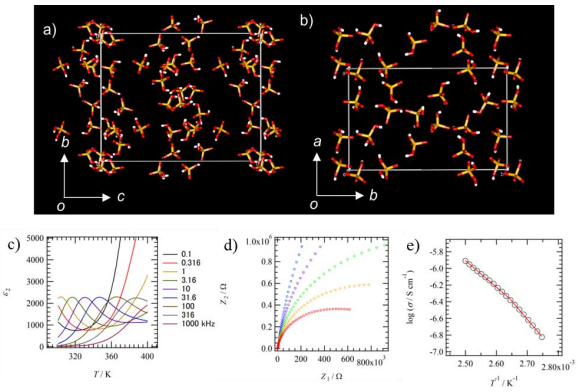


Fig 2. Array of phosphonate anions in *o*PD-COT·4(H_3PO_4) viewed along the a) *a*-axis and b) *c*-axis. c) *T*- and *f*-dependent ε_2. d) Cole-Cole plots and e) logσ–T^{-1} plots.

【References】

[1] G. Yuan et al. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 1861−1871.
[2] I. Ahmad et al. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 14398−14403.

© The Chemical Society of Japan

三元系固溶体 dabcoH･(Cl, Br, I)の構造と誘電特性

（山口大院創成科学[1]・東北大院工[2]・東北大多元研[3]）
○大石 優希[1]・三部 宏平[2]・鈴木 敦子[1]・芥川 智行[2,3]・綱島 亮[1]

Crystal Structure and Dielectric Property of Ternary Solid Solution dabcoH･(Cl, Br, I)

([1]*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,* [2]*Graduate School of Engineering, Tohoku University,* [3]*IMRAM, Tohoku University*)
○Yuki Ohishi,[1] Kohei Sambe,[2] Atsuko Masuya-Suzuki,[1] Tomoyuki Akutagawa,[2,3] Ryo Tsunashima[1]

DabcoH$^+$ forms one-dimensional chain and its polarization order is governed by counter anions. We have previously reported changes in hydrogen bond and phase transition behavior of binary halide solid solutions. In this study, we investigated ternary solid solutions by Cl^-, Br^-, and I^- to understand an effect by mixing halides on polarization order and phase transition behavior.

Keywords : Halide Solid Solution; Conductivity; Dielectricity; Structural Analysis; Molecular Crystal

DabcoH$^+$は水素結合性の一次元鎖を形成し、プロトン変位による強誘電性を示す。対アニオンは水素結合鎖間に生じた間隙を占め、その半径、分極率、対称性が温度依存性と分極秩序に強い影響を与える。これら水素結合型強誘電体の知見を深め、物性の精密制御や新規相の創出につなげる目的から我々はこれまで、ハロゲン化物イオンの二元系固溶体に着目し、混合するイオン種や比の制御が水素結合や相転移挙動の変化を誘起できることを明らかにしてきた。本研究では、新たに三元系 dabcoH･(Cl, Br, I)について、固溶化による構造や相転移挙動、誘電特性の変化を調査し、dabco 一次元鎖系におけるハライド固溶化が与える影響の理解を進めたので報告する。

固溶体は dabco : HCl : HBr : HI を 3 : 1 : 1 : 1 の割合で調整した混合溶液を数日間、溶媒蒸発させ、無色針状結晶を得た。元素分析と SEM-EDS から組成と均一性を評価し、dabcoH･($Cl_{0.325}$, $Br_{0.175}$, $I_{0.50}$)と決定した。単結晶 X 線構造解析から評価した結晶構造(112 K)のパッキング図を **Fig. 1** に示す。端成分や二元系とは異なり、Cl^-と Br^-は占有率 0.65 : 0.35 で同一サイトを占め、2 つの dabcoH$^+$分子と相互作用したイオン対を形成し、I^-は *c* 軸方向に一次元配列していた。単結晶を用いて複素誘電率の温度依存性の異方性を評価したところ、300 K 付近に *c* 軸方向のみ誘電異常がみられ、I^-の高い運動状態が示唆された。発表では、固溶体 dabcoH･($Cl_{0.325}$, $Br_{0.175}$, $I_{0.50}$)の構造の温度依存性や誘電特性について相転移挙動と併せて詳細な議論を行う。

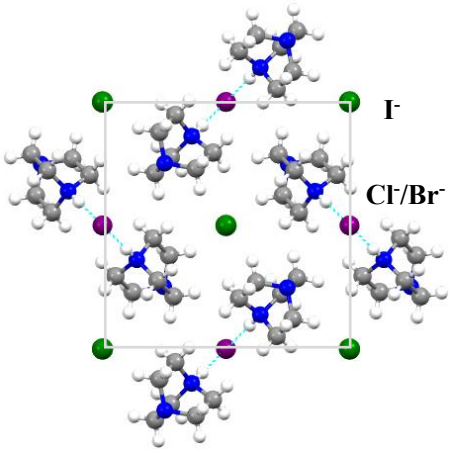


Fig. 1 Crystal structure viewed from *ac* plane

© The Chemical Society of Japan

ネマチック液晶相を示すアルキルアミド置換ベンゼン誘導体の相転移挙動と誘電物性

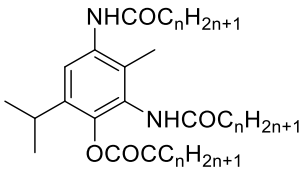
（東北大院工[1]・東北大多元研[2]）○若松佳苗[1]・出倉駿[1,2]・芥川智行[1,2]
Phase Transition Behavior and Dielectric Properties of Alkylamide-Substituted Nematic Liquid Crystalline Benzene Derivative ([1]*Graduate School of Engineering, Tohoku University,* [2]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○Kanae Wakamatsu,[1] Shun Dekura,[1,2] Tomoyuki Akutagawa[1,2]

Alkylamide-substituted benzene derivatives exhibit a liquid crystalline hydrogen-bonding ferroelectrics based on the inversion of intermolecular hydrogen bonds. In this study, we investigated the phase transition behaviors, molecular assembly structures, and dielectric properties of two types of 4-alkanoyloxy-1,3-alkylamide-substituted benzene derivatives with different chain lengths (**C11BDA** and **C15BDA**).

Based on the DSC, POM, and PXRD, **C11BDA** and **C15BDA** showed L→LC→S2→S1 phase transitions upon cooling, for which the S1, S2 and LC phases were hexagonal crystal and discotic nematic liquid crystal phases, respectively. In the polarization–electric field curves, only **C11BDA** showed ferroelectric hysteresis in S2 and S1 phases in the frequency range of 0.1–10 Hz and temperature range of 353‐298 K. **C15BDA** is less likely to invert amide groups in contrast with **C11BDA**.

Keywords : Ferroelectricity; Alkylamide; Hydrogen bonding; Molecular assembly; Liquid crystal

アルキルアミド置換ベンゼン誘導体は、水素結合による自己組織化及び液晶相を示し、電場印加によって分子間水素結合の協同的反転による強誘電性を示す。本研究では、鎖長の異なる 2 種類の 4-アルカノイルオキシ-1,3-アルキルアミド置換ベンゼン誘導体(**C11BDA**, **C15BDA**)に着目し、その相転移挙動、分子集合体構造と誘電物性を評価した (Fig. 1)。



C11BDA (n = 11)
C15BDA (n = 15)

Fig. 1 Molecular structure of **C11BDA** and **C15BDA**

DSC 測定、偏光顕微鏡観察および PXRD 測定から、**C11BDA** と **C15BDA** は、ともに冷却過程で L→LC→S2→S1 相転移を示し、S1、S2 相は六方晶結晶相、LC 相はディスコチックネマチック液晶相と帰属された。電場－分極曲線を測定した結果、**C11BDA** のみ S2 および S1 相において周波数範囲 0.1 Hz－10 Hz、温度範囲 353－298 K で強誘電体に特徴的なヒステリシスを示した (Fig. 2)。アルキル鎖長が長い **C15BDA** では、ヒステリシスが観測され無いことから、極性アミド基の分極反転が生じにくい分子集合体構造になっていると考えられる。

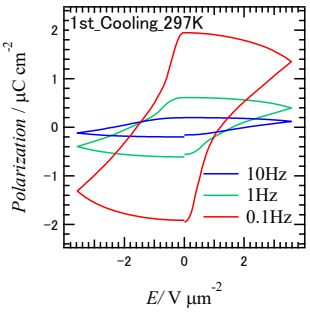


Fig. 2 *P-E* curve of **C11BDA**

[1] T. Akutagawa, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 239, 141.

© The Chemical Society of Japan

アゾールカルボン酸誘導体を基盤とした金属錯体結晶の構造と物性

（東北大院工[1]・東北大多元研[2]）○堤 咲良[1]・出倉 駿[1,2]・芥川 智行[1,2]
Structure and physical properties of metal complex crystals based on azole carboxylic acid derivatives ([1]*Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.*; [2]*IMRAM, Tohoku Univ.*)
○Sakura Tsutsumi,[1] Shun Dekura,[1,2] Tomoyuki Akutagawa,[1,2]

Materials having a proton-transferable azole moiety coexisting with an electron-active metal complex moiety are expected to exhibit interesting physical properties based on dynamic proton and electronic functions. In this study, we synthesized a metal complex (**Cu-3mPz4COO**) using 3-methyl-2*H*-pyrazole-4-carboxylic acid (**3mPz4COOH**) and Cu(II) ion. The coordination structure of **Cu-3mPz4COO** was clarified to be 2D layered structure (Fig. 1). Temperature dependence of the d.c. magnetic susceptibility (Fig. 2) showed a peak at ca. 6.5 K, suggesting the existence of antiferromagnetic interactions between the $S = 1/2$ spin on Cu(II) ions. The data was well fitted by the equation considering the 2D square lattice Heisenberg model[1)] with the exchange interaction $|J| = 7.3$ K. Therefore, it is considered that a ligand-mediated super-exchange interaction occurs.
Keywords : Metal complexes, copper (II) ions, magnetic properties, dielectric properties

プロトン授受可能なアゾール部位と電子活性な金属錯体部位が共存した物質では、動的プロトンと電子機能に由来する興味深い物性が期待される。本研究では、3-メチル-2*H*-ピラゾール-4-カルボン酸 (**3mPz4COOH**) と銅 (II) イオンから金属錯体 (**Cu-3mPz4COO**) を合成した。得られた錯体結晶に対して単結晶 X 線構造解析を行った結果、**3mPz4COOH** のピラゾール部位の N およびカルボキシル基の O が、それぞれ Cu(II)イオンに 2 つずつ配位した平面四配位構造が形成し、これが *bc* 面に広がった 2 次元配位高分子であることが明らかになった (Fig. 1)。この錯体の多結晶試料を用いて 2–300 K の温度範囲で直流磁化率の温度依存性を測定した。結果、通常の Curie 常磁性とは異なり 6.5 K にピークが観測され、$S = 1/2$ Cu(II)上のスピン間に反強磁性的相互作用の存在が示唆された (Fig. 2)。この磁化率の温度依存性は、2 次元正方格子 Heisenberg 模型[1)]でよく再現され、磁気交換相互作用の大きさは$|J| = 7.3$ K と見積もられた。以上の結果から、**Cu-3mPz4COO** では配位子を介した Cu(II)間の超交換相互作用が働いていると考えられる。当日は誘電特性についても議論する。

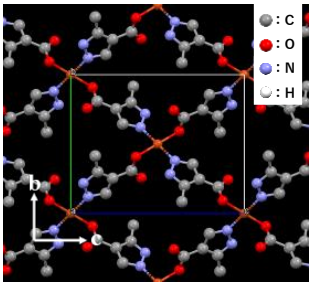


Fig. 1 Crystal structure of **Cu-3mPz4COO**

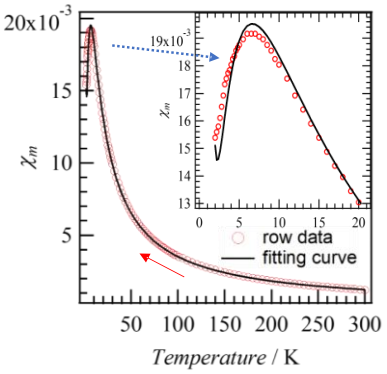


Fig. 2 Fitting data for magnetic susceptibility

1) M. E. Lines, *J. Phys. Chem. Solids*, **1970**, *31*, 101.

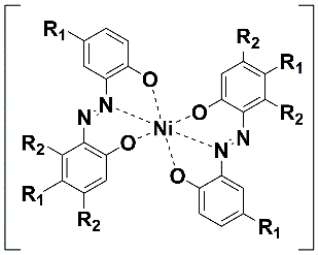
© The Chemical Society of Japan

アゾ配位子を有する Ni(III)錯体の原子価不安定性

(神戸大院理[1]・神戸大研究基盤セ[2]・神戸大分子フォト[3]) ○野口 拓海[1]・宮脇 敦大[1]・持田 智行[1]・櫻井 敬博[2]・大久保 晋[3]・太田 仁[3]・髙橋 一志[1]
Valence Instability of Ni(III) Complexes with Azo Ligands ([1]*Grad. Sch. Sci., Kobe Univ.*, [2]*CSREA Kobe Univ.*, [3]*MPRC Kobe Univ.*) ○ Takumi Noguchi,[1] Atsuhiro Miyawaki,[1] Tomoyuki Mochida,[1] Takahiro Sakurai,[2] Susumu Okubo,[3] Hitoshi Ohta,[3] Kazuyuki Takahashi[1]

Recently, we observed the Ni(III) complex **1** with the redox-active azo ligands exhibited a thermal increase in magnetic susceptibility, suggesting the occurrence of either valence tautomerism or spin-crossover. In this study, we will discuss the mechanism of this magnetic change based on the results of single-crystal X-ray structure analysis and various measurements for the thermal treatment samples of the parent Ni(III) complex **1**, which are compared with those of its derivative complexes. All the results indicate that the electron transfer from the ligand to the central Ni(III) ion would take place in **1** upon heating. The structural comparison among the Ni(III) complexes suggests that a π-overlap between the ligands in **1** may contribute to the valence instability.
Keywords : Valence Tautomerism, *Spin Crossover*, *Nickel (III) Complexes*, *Redox-active Ligands*

最近、酸化還元活性なアゾ配位子[1)]を有する Ni(III)錯体 **1** を合成したところ、原子価互変異性もしくはスピンクロスオーバーを示唆する温度上昇に伴う磁化率の上昇が確認された。我々はこの磁性変化の原因について明らかにするため、**1** の加熱処理後のサンプルの単結晶 X 線構造解析や各種スペクトル測定を行い、誘導体 **2**、**3** と比較考察したので報告する。



1: R_1 = Me, R_2 = H
2: R_1 = Me, R_2 = Me
3: R_1 = *t*Bu, R_2 = H
Figure 1. 錯アニオンの分子構造

合成して得られた **1** を **1-pr**、350 K で 260 分間加熱した錯体を **1-h**、加熱後 5 か月間室温で保管した錯体を **1-ag** とし、それぞれについて磁化測定と XPS 測定を行った。**1-pr** の $\chi_M T$ 値は 300 K で 0.43 cm^3 K mol^{-1} で Ni(III)の低スピン状態であることが示唆された。一方、**1-h** は 300 K で 0.73 cm^3 K mol^{-1}、**1-ag** は Ni(II)に相当する 1.09 cm^3 K mol^{-1} となった (Figure 2)。また、**1-ag** の XPS スペクトルは Ni(II)錯体のスペクトルとほぼ一致したことから、350 K 加熱により配位子から Ni(III)中心へ電子移動が示唆された。**1** と **2**、**3** の錯アニオン間の分子配列を比較すると、**1** のみπ-πスタックを形成していたことから、今回の原子価不安定性は結晶のパッキング効果によるものと考えられる。

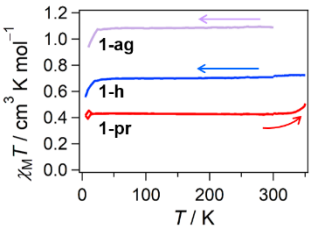


Figure 2. **1-pr**, **1-h**, **1-ag** の磁化率の温度依存性

1) K. Takahashi *et al.*, *Inorganics*, **2022**, *10*, 84.

© The Chemical Society of Japan

分子性イオン結晶(Na)([2.2.2]cryptand)[Ni(dmit)$_2$]における選択的吸着挙動と構造・磁性

（北大電子研[1]・北大院環境科学[2]・北大院地球環境[3]）○高橋 仁徳[1,2]，Xin Zheng[3]，高橋 優太[2]，野呂 真一郎[3]，中村 貴義[1,2]

Selective Sorption Behavior, Crystal Structure, and Magnetism of Molecular Ionic Crystal, (Na)([2.2.2]cryptand)[Ni(dmit)$_2$]

([1]RIES, Hokkaido Univ., [2]Grad. School of Env. Sci, Hokkaido Univ., [3]Faculty of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.) ○Kiyonori Takahashi,[1,2] Xin Zheng,[3] Yuta Takahashi,[2] Shin-ichiro Noro,[3] Takayoshi Nakamura[1,2]

Crystals of (Na^+)([2.2.2]cryptand)[Ni(dmit)$_2$]$^-$•2CH_3CN (**1**•2CH_3CN) were synthesized. The [Ni(dmit)$_2$]$^-$ anions in the crystals were aligned parallel to the *ab* plane, forming two-dimensional (2D) layers. Each supramolecular cation and CH_3CN formed 1D chain along the *b*-axis and alternately arranged along the *a*-axis between the 2D layers of [Ni(dmit)$_2$]$^-$. Upon heating, CH_3CN was desorbed from crystal **1**•2CH_3CN, resulting in crystal **1**, which retained its single-crystalline nature. In crystal **1**, the supramolecular cations rearranged to avoid molecular contact with the penetrating [Ni(dmit)$_2$]$^-$ and filled the voids from which CH_3CN desorbed. The alternation of magnetic properties associated with CH_3CN desorption and selective molecular sorption in crystal **1** are discussed.

Keywords : [Ni(dmit)$_2$]; Molecular Magnetism; Single-crystal-to-single-crystal transformation; Selective Adsorption

[2.2.2]cryptand はアルカリ金属イオン等を強く包接し，超分子構造を形成する．超分子は球形に近い構造で，[2.2.2]cryptand の分子鎖は結晶内においても比較的柔軟であり，分子内・間に溶媒分子を取り込んで結晶化する．今回，結晶(Na^+)([2.2.2]cryptand)[Ni(dmit)$_2$]$^-$•2CH_3CN (**1**•2CH_3CN) (dmit^{2-} = 1,3-dithiole-2-thioxo-4,5-dithiolate)を合成し，溶媒分子の吸脱着に伴う構造および磁性について検討を行った．

結晶 **1**•2CH_3CN の *b* 軸投影図を図 1a に示す．[Ni(dmit)$_2$]$^-$ は *ab* 面と平行に配列し，2 次元 (2D) 層を形成していた．超分子カチオンおよび CH_3CN はそれぞれ *b* 軸方向に 1 次元鎖を形成し，*a* 軸に沿って交互に並び [Ni(dmit)$_2$]$^-$ の 2D 層間に配列していた．結晶 **1**•2CH_3CN を加熱することで CH_3CN が脱離し，結晶 **1** が得られた（図 2b）．結晶 **1**•2CH_3CN において 2D 配列していた [Ni(dmit)$_2$]$^-$ の半数は超分子カチオンの 2D 層に貫入した．また，超分子カチオンは貫入した[Ni(dmit)$_2$]との分子接触を避けるように再配列し，CH_3CN が脱離した空隙を埋めていた．当日は構造変化・選択的な CH_3CN 吸着特性・溶媒吸脱着前後における磁性の詳細を報告する．

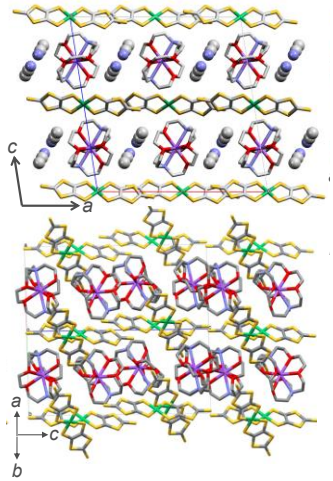


図 1 (a) 結晶 **1**•2CH_3CN の *b* 軸投影図 (b) 結晶 **1** の [110] 投影図

© The Chemical Society of Japan

重元素置換による EDOT オリゴマー伝導体の高伝導化

（東大物性研[1]・東大新領域[2]・JST さきがけ[3]）小野塚洸太[1]、藤野 智子[1]、宮本辰也[2]、山川貴士[2]、岡本博[2]、秋葉 宙[1]、山室 修[1]、大池 広志[3]、森初果[1]
Higher conductivity of EDOT oligomer conductors by heavy element substitution
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [3]*JST PRESTO*) ○Kota Onozuka[1], Tomoko Fujino[1], Tatsuya Miyamoto[2], Takashi Yamakawa[2], Hiroshi Okamoto[2], Osamu Yamamuro[1], Hiroshi Akiba[1], Hiroshi Oike[3], and Hatsumi Mori[1]

We have developed an oligomer-type organic conductor modeled PEDOT that models doped PEDOT family. In this study, we focused on the "terminal group" to further improve the conductivity. We replaced the SMe end group, which was introduced to improve stability and expand the conjugated system, with a SeMe group. The heavy atom substitution was easily obtained by simply changing the substrate to a Se compound in the final step of the synthesis. The SeMe derivatives showed an increase in conductivity compared to the SMe derivatives.
Keywords : Charge-transfer salts; Oligothiophene; Molecular crystal; Electrical conductivity; Radical cation

有機電子デバイスの発展に伴い，有機伝導体の伝導性制御への要求が高まっている。現在広く普及している導電性高分子は、合成時に生じる分子量分布のため、伝導性機構の解明，伝導性制御のための指針確立が困難である。上記問題解決のため、我々は近年、導電性高分子ドープ型 PEDOT の単分子量オリゴマーモデル ***n*O•*X***（n = 2–3, X : BF_4, ClO_4, PF_6）(Figure 1a)[1), 2)]を開発している。オリゴマー型伝導体は，単結晶構造解析を通じた詳細な構造情報を入手できるうえ、鎖長や配列などの豊富な構造制御因子によって電子状態の調節を可能であることから、伝導性制御に最適な材料といえる。これまでに，3 量体に対して、混合配列を導入することにより共役系拡大による分子内クーロン反発の低減に起因すると考えられる抵抗率の減少（**3O**•$PF_6(CH_2Cl_2)_m$ 室温抵抗率：$1.0 \times 10^3\ \Omega\ cm$[2)]、**OSO**•$PF_6(solvent)_m$ 室温抵抗率：$3.6 \times 10^2\ \Omega$ cm）加えて、**OSO**•$Br_{1.3}(solvent)_m$ において、バンドフィリング変調によるさらなる抵抗率の減少を報告している。($1.8\times 10^{-2}\ \Omega$ cm)[3)] 本研究では、抵抗率の減少が見られた **OSO** ドナーに対して、これまで導入していた SMe 末端基の代わりに SeMe 末端基を導入することで、更なる抵抗率の減少を検討した。(Figure 1) その結果 BF_4 塩に関して、SMe 体では、1:1 塩だったのに対して、SeMe 体では、ドナー1 分子に対して BF_4 が 1.3 分子存在しバンドフィリング変調が見られ、室温での電気抵抗率は、**OSO**•$BF_4(solvent)_m$ と比較して大幅に減少した。

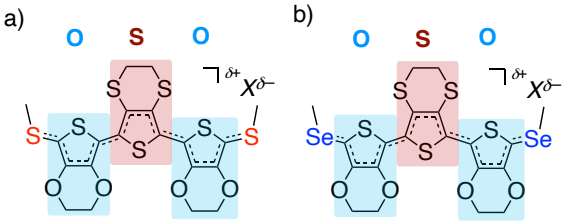


Figure 1. Chemical structures a of (a) **OSO**•$X^{3)}$, and (b) **OSO**-2SeMeX.

[1] R. Kameyama, T. Fujino, S. Dekura, M. Kawamura, T. Ozaki, H. Mori, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6696.
[2] R. Kameyama, T. Fujino, S. Dekura, H. Mori, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2022**, *24*, 9130.
[3] 藤野 智子、佐藤 駿、小野塚 洸太、出倉 駿、森 初果 第 103 回日本化学会春季年会, **2023**, K204-2pm-07

© The Chemical Society of Japan

Molecular Assembly Structures and Physical Properties of 2,3-Diaminophenazine

○Ma Xinyuan[1], Dekura Shun[1,2], and Tomoyuki Akutagawa[1,2]
[1]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*
[2]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*

Keywords: 2,3-Diaminophenazine, Proton-electron transfer, Proton conduction, Molecular assembly, Hydrogen bond

2,3-Diaminophenazine (DAP) exhibits significant fluorescent emission in solution, which has been utilizing in the field of ion recognition as a fluorescent probe. Large π-π conjugated system and hydrogen bonding interactions of DAP derivative enables the formation of protonated salt of $HDAP^+$ to exhibit a unique self-assembly structure, forming a network of water channels and the proton conduction pathway. In this study, we prepared the single crystals of $(HDAP^+)(Cl^-)•3(H_2O)$, which crystal structure, redox behavior, , dielectric properties, and proton conduction property were evaluated.

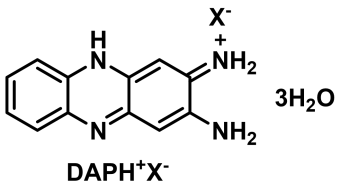


Fig.1 Molecular structure of $HDAP^+X^-$

Protonated 2,3-diaminophenazine salt of $(HDAP^+)(Cl^-)•3(H_2O)$ was obtained by the addition of aqueous $FeCl_3$ solution into *o*-phenylenediamine under ambient conditions. By recrystallizing the precipitation with deionized water, purple single crystals of the $(HDAP^+)(Cl^-)•3(H_2O)$ can be obtained. Single crystal X-ray structural analysis revealed that the $HDAP^+$ molecules forms a water channel network suitable for proton conduction through hydrogen-bonding network (Fig. 2a). Dielectric spectra showed temperature and frequency dependent behavior above 360 K, suggesting dynamic behavior of polar structural unit. The semicircular trace of the Cole-Cole plots at high temperatures indicates its proton conduction properties (Fig. 2b). The proton conductivity at 430 k was 1 nS cm^{-1} with an activation energy of 0.88 eV.

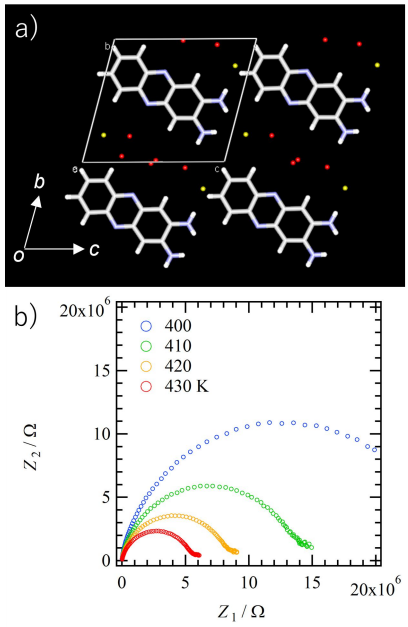


Fig. 2 Crystal structure and dielectric response of $(HDAP^+)(Cl^-)•3(H_2O)$. Unit cell viewed along the *a*-axis. b) *T*-dependent Cole-Cole plots and c) log σ−T^{-1} plots.

© The Chemical Society of Japan

トリアゾール骨格を有する水素結合型 *p*-ベンゾキノン誘導体の合成、構造及び物性

（東北大工[1]・東北大院工[2]・東北大多元研[3]）○原田史織[1]・出倉駿[2,3]・芥川智行[2,3]
Synthesis, Structures, and Physical Properties of Hydrogen-bonded *p*-Benzoquinone Derivatives with Triazole Unit ([1]*School of Engineering, Tohoku University*, [2]*Graduate School of Engineering, Tohoku University,* [3]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○Shiori Harada,[1] Shun Dekura,[2,3] Tomoyuki Akutagawa[2,3]

In recent years, Interesting multi- or coupled-functions derived from the combination of degrees of freedom for π-electrons and protons has attracted much attention.[1] In this study, we synthesized bistriazole-*p*-benzoquinone (**H_2BTBQ**),[2] where electron accepting *p*-benzoquinone is fused with triazole possessing proton tautomerism and electron-withdrawing property. The crystal structure and physical properties of **H_2BTBQ**, anion, and dianion salts of **NaHBTBQ** and **Na_2BTBQ** were investigated in solid state. The crystals of **H_2BTBQ**, **NaHBTBQ**·2H_2O, and **Na_2BTBQ**·4H_2O were identified. Among these, the hydrate crystals can adsorb and desorb H_2O molecules reversibly, which was confirmed by H_2O sorption isotherm at 293 K. The dielectric properties of these compounds are also discussed.
Keywords : Triazole, p-Benzoquinone, Hydrogen-bond, Water sorption

π電子系とプロトンの自由度が相関した系では興味深い多重機能や相関物性の発現が期待される[1]。筆者らは、電子受容性の*p*-ベンゾキノンに電子求引性と水素結合性を持つトリアゾールを縮環した **H_2BTBQ** の結晶構造と溶液中の酸化還元特性を報告したが[2]、**H_2BTBQ** の固体物性は未開拓であった。本研究では、**H_2BTBQ** に加え、そのナトリウム塩である **NaHBTBQ** および **Na_2BTBQ** を合成し、固体状態における構造および物性を評価した（Fig. 1）。

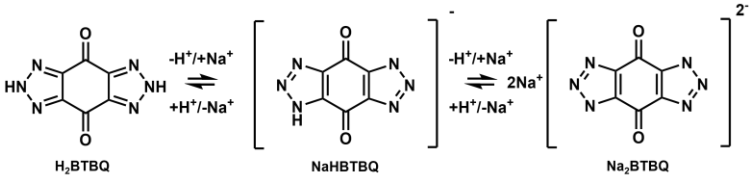


Fig. 1 本研究で対象とした化合物

元素分析から、**H_2BTBQ**、**NaHBTBQ**·2H_2O、**Na_2BTBQ**·4H_2O の組成の結晶が得られることが明らかになった。熱重量分析では、水和結晶は、いずれも H_2O の脱離後の無水結晶が安定に存在することが確認された。各結晶の水蒸気吸着等温線を 293 K で測定したところ、**H_2BTBQ** は水を吸着しなかった一方で、**NaHBTBQ** および **Na_2BTBQ** は可逆に二水和物および四水和物となることが示された（Fig. 2）。当日は、これらの H_2O 吸着挙動の相違を結晶構造から議論するとともに、誘電特性についても議論を行う。

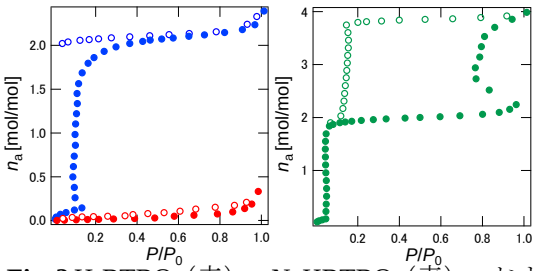


Fig. 2 H_2BTBQ（赤）、NaHBTBQ（青）、およびNa_2BTBQ（緑）の293 Kにおける水蒸気吸着等温線（closed: 吸着過程、open: 脱着過程）

[1] H. Mori *et al.*, *Chem. Commun*., **2022**, *58*, 5668. [2] M. Sato *et al.*, *CrystEngComm*, **2017**, *19*, 910.

© The Chemical Society of Japan

アルカン-α,ω-ジニトリルの相挙動と構造および誘電特性

（東北大工[1]・東北大院工[2]・東北大多元研[3]）○小野寺 希望[1]・出倉 駿[2,3]・芥川 智行[2,3]

Phase behaviors, Structures and Dielectric Properties of Alkane-α,ω-dinitriles

([1]*School of Engineering, Tohoku University*, [2]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, [2]Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)○Nozomi Onodera,[1] Shun Dekura,[2,3]Tomoyuki Akutagawa[2,3]

Alkane-α,ω-dinitriles are molecules having two cyano groups with high polarity. Succinonitrile (SN) has attracted attention as an ionic conductor because of its high polarity and plastic crystalline phase which shows mechanically flexibility. Plastic crystalline phase is an intermediate phase between solid and liquid phases in which orientations of molecules are disordered while maintaining the translational symmetry of the center of gravity. While SN has been extensively studied as an ionic conductor, its polarization properties have not yet been reported.[1)] In this study, we investigated the phase behavior, structure, and dielectric properties of SN, and found that SN exhibits ferroelectric hysteresis in plastic crystalline phase. More detailed properties of SN including a comparison with the properties of another alkane-α,ω-dinitrile will be discussed.

Keywords : Succinonitrile; Malononitrile; Molecular dynamics; Molecular dynamics; Ferroelectrics

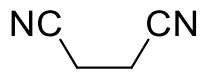


Fig. 1 SN の分子構造

アルカン-α,ω-ジニトリルは、高極性のシアノ基を二つ持つ分子であり、特に、スクシノニトリル (SN)は、その極性の高さと、機械的に柔軟である柔粘性結晶 (PC) 相を示すことからイオン伝導体として注目されている。PC 相は、構成分子が重心の並進対称性を保持したまま配向が無秩序化した、固体と等方性液体の中間相である。その分子運動の容易さから、PC 相に隣接する結晶相で強誘電性が報告されている[1)]。

SN はイオン伝導体として多くの研究がされているが、その分極特性は未報告である。本研究では、SN の相挙動、構造および誘電物性を評価した。固相から PC 相に相転移後の 240 K 以上の温度域において誘電率の周波数依存性を示すことを明らかにした。また、240 K において電場－分極曲線で、強誘電体に特徴的なヒステリシスを示すことが明らかになった。

講演では、他のアルカン-α,ω-ジニトリルの結果も加えて、SN の電気特性について議論する。

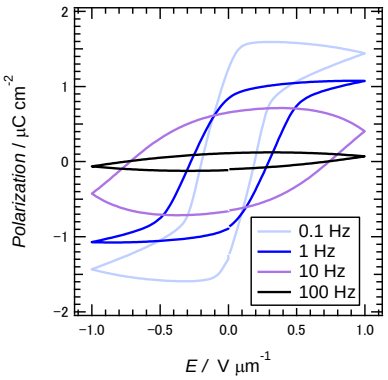


Fig. 2 SN の 240 K における電場-分極曲線

1) J. Harada *et. al*, *Nature Chem.*, 2016, **8**, 946-952

© The Chemical Society of Japan

複数のアルキルアミド基を有するベンゼン誘導体の分子集合構造と物性

(信大理[1]・東北大院工[2]・東北大多元研[3]) ○飯田 沙織[1]・笠原 遥太郎[2]・芥川 智行[2,3]・武田貴志[1]

Molecular Assembly and Physical Properties of Benzene Derivatives with Multiple Alkylamide Groups ([1]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University,* [2]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, [3]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○ Saori Iida,[1] Yotaro Kasahara,[2] Tomoyuki Akutagawa,[2,3] Takashi Takeda[1]

Benzene carboxamide derivatives [$C_6H_{6-n}(CONHR)_n$] (n = 2-6, R = $C_{14}H_{29}$) form ferroelectric columnar (liquid) crystalline phases.[1] Their molecular assembly structures and ferroelectric properties would be significantly modulated by simple alternation of the bonding direction of the amide groups. Herein, we focused benzene amide derivatives [$C_6H_{6-n}(NHCOR)_n$] and prepared tetradecyl amide substituted benzene derivatives (**2BA-4BA**, Figure 1). Their molecular assembly structures, phase transition behavior and dielectric properties will be discussed.

Keywords : Amide, Molecular Assembly, Hydrogen Bond, Dielectric Property, Structure-Property Relationship

ベンゼンカルボキサミド誘導体[$C_6H_{6-n}(CONHR)_n$] (n = 2-6, R = $C_{14}H_{29}$)はカラムナー結晶/液晶相を形成し、強誘電性を示す[1]。本研究では、アミド基の導入方向を反転させたベンゼンアルキルアミド誘導体 **2BA-4BA** (図 1)に着目し、分子間水素結合の変化に伴う集合体構造および誘電物性への影響を調査することを目的とした。**2BA-4BA** は対応するアミンとペンタデカン酸塩化物との反応により合成した。^{1}H NMR 測定において **2BA**, **3BA** はシャープなシグナルが観測された一方で、**4BA** ではベンゼンカルボキサミド誘導体と同様に、シグナルのブロードニング化が観測された。このことからアミド基の数によって分子集合能が異なることが示唆される。現在 **2BA-4BA** の分子集合構造、相転移挙動および誘電物性を調査している。

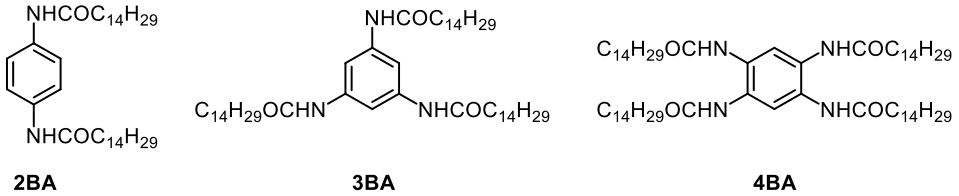


図 1. **2BA**, **3BA**, **4BA** の分子構造

1) Y. Shishido, H. Anetai, T. Takeda, N. Hoshino, S. Noro, T. Nakamura, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 21204–21214.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 05. 物理化学—反応：口頭A講演

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:20 A1455(14号館 [5階] 1455)

[A1455-2am] 05. 物理化学—反応

座長：永田 利明、奥津 賢一

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1455-2am-01]
衝突誘起解離質量分析によるカドミウム硫黄クラスター$[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4-}$および解離イオンの構造評価

○湯川 圭祐[1]、村松 悟[1]、高畑 遼[2]、寺西 利治[2]、井口 佳哉[1] (1. 広島大学、2. 京都大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1455-2am-02]
イオン移動度質量分析によるフッ化銀クラスターカチオンの幾何構造の研究

○成瀬 優太[1]、坂倉 広也[2]、中島 優斗[2]、大下 慶次郎[2]、美齊津 文典[2] (1. 東北大理、2. 東北大院理)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1455-2am-03]
イオン画像観測法を用いたO_4^+の紫外可視光解離過程に関する研究

○渡部 悠[1]、小柴 拓実[2]、伊藤 悠吏[2]、菅野 学[2]、大下 慶次郎[2]、美齊津 文典[2] (1. 東北大理、2. 東北大院理)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1455-2am-04]
低温イオントラップ—イオン移動度質量分析を用いた分子内プロトン移動反応機構とその速度定数の研究

○角田 健吾[1]、布施 大輝[1]、高崎 佑也[1]、大下 慶次郎[1]、美齊津 文典[1] (1. 東北大学院理学研究科)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1455-2am-05]
低温イオン移動度質量分析によるメチルアンモニウムイオンージベンゾ-24-クラウン-8錯体の異性体構造の研究

○渡辺 喬介[1]、伊藤 亮佑[2]、大下 慶次郎[2]、美齊津 文典[2] (1. 東北大理、2. 東北大院理)

英語
9:50 ~ 10:00
[A1455-2am-06]
有機基板上に担持した単一サイズ銀ナノクラスターの電荷状態と反応性の制御

○西川 高史[1]、四ノ宮 康[1]、井上 朋也[1]、中嶋 敦[1] (1. 慶應義塾大学)

10:00 ~ 10:10
休憩

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:10 ~ 10:20

[A1455-2am-07]

時間波形測定による四塩化炭素液滴中の高次誘導ラマン散乱光発生機構の解明

○片岡 留伊慈[1]、河野 淳也[1] (1. 学習院大学)

日本語

10:20 ~ 10:30

[A1455-2am-08]

液滴分子線赤外レーザー蒸発法とデジタルイオントラップを用いた気相イオン蛍光分光装置の開発

○奥津 賢一[1]、岡 巧[1]、水村 華子[1]、河野 淳也[1] (1. 学習院大理)

英語

10:30 ~ 10:40

[A1455-2am-09]

Dependence of the oscillation of N_2^+ lasing signals at 391 nm on the wavelength of seed laser pulses

○Tomoya Yamauchi[1], Hiroki Mashiko[2], Toshiaki Ando[1], Erik Lötstedt[1], Atushi Iwasaki[1], Kaoru Yamanouchi[1] (1. The Univ. of Tokyo, 2. NTT Advanced Technology Corporation)

英語

10:40 ~ 10:50

[A1455-2am-10]

Reactions of iron cationic clusters with hydrogen molecules investigated by gas-phase thermal desorption spectrometry

○Xueshan Wu[1], Yufei Zhang[1], Masato Yamaguchi[1], Toshiaki Nagata[1], Ken Miyajima[1], Fumitaka Mafuné[1] (1. The University of Tokyo)

日本語

10:50 ~ 11:00

[A1455-2am-11]

気相昇温脱離法を用いたロジウムクラスターの水素吸蔵性能の研究

○藏下 隼人[1]、Yangkun Wu[1]、工藤 聡[1]、山口 雅人[1]、永田 利明[1]、宮島 謙[1]、真船 文隆[1] (1. 東大)

英語

11:00 ~ 11:10

[A1455-2am-12]

Computational investigation on hydrogen storage capacity of transition metal dimers

○Yufei Zhang[1], Masato Yamaguchi[1], Toshiaki Nagata[1], Satoshi Kudoh[1], Ken Miyajima[1], Fumitaka Mafuné[1] (1. School of Arts and Sciences, The Univ. of Tokyo)

日本語

11:10 ~ 11:20

[A1455-2am-13]

熱的条件下における貴金属クラスターの光電子イメージング

○山口 雅人[1]、立川 慧太郎[1]、永田 利明[1]、宮島 謙[1]、真船 文隆[1] (1. 東京大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

衝突誘起解離質量分析によるカドミウム硫黄クラスター $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4-}$ および解離イオンの構造評価

（広島大理[1]・広島大院先進[2]・京大化研[3]）○湯川 圭祐[1]・村松 悟[2]・高畑 遼[3]・寺西 利治[3]・井口 佳哉[2]

Collision induced dissociation mass spectrometry of cadmium-sulfide cluster $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4-}$ and fragments ions

([1]*School of Science, Hiroshima Univ.*, [2]*Grad. School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.* [3] *Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.*) ○Keisuke Yukawa[1], Satoru Muramatsu[2], Ryo Takahata[3], Toshiharu Teranishi[3], Yoshiya Inokuchi[2]

We performed collision induced dissociation mass spectrometry (CID-MS) of two cadmium-sulfur clusters $[Cd_9S_4(SPh)_{12}]^{2-}$ (**Cd9**) and $[Cd_9S_4(SPh)_{11}]^{-}$ (**Cd9'**), which were obtained by prompt partial dissociation of $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4-}$ upon electrospray ionization. It was revealed that the dissociation energy of **Cd9'** is much (by ca. 0.25 eV) larger than **Cd9**. Quantum chemical calculations implied that **Cd9** takes a three-fold symmetric pyramidal structure similar to $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4-}$, whereas **Cd9'** has rather low-symmetry structure with more Cd–S bonds. We concluded that the above-described large structural difference accounts for the higher durability of **Cd9'** against the collision.

Keywords : Metal cluster; Transition metal chalcogenide; Mass spectrometry; Collision induced dissociation; Quantum chemical calculation

近年，衝突誘起解離質量分析（CID-MS）を配位子保護金属クラスターに適用することで，クラスターコア構造を反映した特異な解離メカニズムが明らかにされてきた(1)。本研究では，正四面体型構造を持つカドミウム硫黄クラスター$[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4-}$(2)にこの手法を適用し，コア構造が解離パターン・解離エネルギーに与える影響を調べることを目的とした。

$[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}](NMe_4)_4$／アセトニトリル溶液のエレクトロスプレーイオン化（ESI）質量分析を行うと，対象クラスターの速やかな解離によって生じた Cd 9 量体クラスター$[Cd_9S_4(SPh)_{12}]^{2-}$（**Cd9**）および $[Cd_9S_4(SPh)_{11}]^{-}$（**Cd9'**）が観測された。これらは SPh^- 配位子の数が 1 つだけ異なる。そこで，それぞれを質量選別して CID-MS を試みたところ，解離に要するエネルギーが大きく（約 0.25 eV）異なることが見出された（Fig. 1）。量子化学計算によると，**Cd9** は$[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4-}$の構造を反映した 3 回対称のピラミッド構造をとるのに対し，**Cd9'**は一部の$(Cd–S)_3$ 6 員環ユニットを崩して$(Cd–S)_2$ 4 員環を形成することで低対称ながらより多くの Cd–S 結合数を持つコア構造をとり（Fig. 1），上述の解離エネルギーの違いに寄与することが示唆された。すなわち，本研究により，カドミウム硫黄クラスターの構造および安定性が配位子 1 つに大きく依存することが明らかになった。

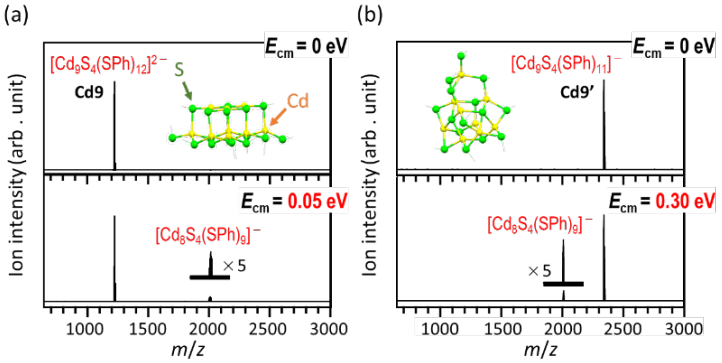


Fig. 1. CID mass spectra of (a) **Cd9** and (b) **Cd9'**. E_{cm} represents collision energy in the center-of-mass frame. Insets show DFT-optimized most stable structures while substituting the Ph groups to Me groups (wireframe).

(1) Muramatsu, S.; et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 5641. (2) Dance, I.; et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1982**, *21*, 1246.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

イオン移動度質量分析によるフッ化銀クラスターカチオンの幾何構造の研究

（東北大理[1]・東北大院理[2]）○成瀬 優太[1]・坂倉 広也[2]・中島 優斗[2]・大下 慶次郎[2]・美齊津 文典[2]

Structures of silver fluoride cluster cations studied by ion mobility-mass spectrometry ([1]*Faculty of Science, Tohoku University*, [2]*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Yuta Naruse,[1] Hiroya Sakakura,[2] Yuto Nakajima,[2] Keijiro Ohshimo,[2] Fuminori Misaizu[2]

Neutral silver fluoride clusters Ag_nF_n (n = 2 - 5) have been reported to have stable planar ring structures, which are different from the bulk crystal structures [1], by quantum chemical calculations. In this study, geometrical structures of the silver fluoride cluster cations $Ag_nF_m^+$ were studied by ion mobility-mass spectrometry and quantum chemical calculations. The $Ag_nF_m^+$ clusters were generated by reacting laser-evaporated silver ions with a 2.5% SF_6/He gas mixture under the vacuum condition. 2D plots of m/z vs arrival time for $Ag_nF_m^+$ were obtained from the experiments (Fig. 1). The results of mass spectrometry indicated that $Ag_nF_{n-1}^+$, which has one less halogen atom than the metal atom ($m = n - 1$), was dominantly observed, as well as alkali halide clusters such as $Na_nF_m^+$ [2]. The collision cross sections were calculated from the arrival times, and the geometrical structures were assigned. Experimentally obtained collision cross sections indicate that the clusters $Ag_nF_m^+$ (n = 2 - 4) exhibit one- or two-dimensional structures, while a three-dimensional structural isomer emerges for n = 5.

Keywords: ion mobility-mass spectrometry; cluster; silver fluoride

フッ化銀中性クラスターAg_nF_nはn = 2 - 5 の組成において、バルク結晶とは異なる平面環状構造が安定であることが量子化学計算によって報告されている[1]。本研究では、イオン移動度質量分析と量子化学計算を用いて、クラスターカチオン$Ag_nF_m^+$の幾何構造を調べた。$Ag_nF_m^+$は真空中でレーザー蒸発させた Ag イオンと 2.5%SF_6/He 混合ガスとの反応により生成した。実験から質量電荷比ー到達時間 2 次元プロットが得られた（Fig. 1）。質量スペクトルには、$Na_nF_m^+$ [2]などのアルカリハライドクラスターと同様に、金属原子数に対してハロゲン原子数が 1 個不足した組成（$m = n - 1$）をもつ$Ag_nF_{n-1}^+$イオンが強く観測された。実験と計算結果との比較から、n = 2 - 4 の$Ag_nF_m^+$クラスターでは一次元・二次元構造を形成し、n = 5 ではこれらに加えて三次元構造の異性体も共存することが明らかになった。

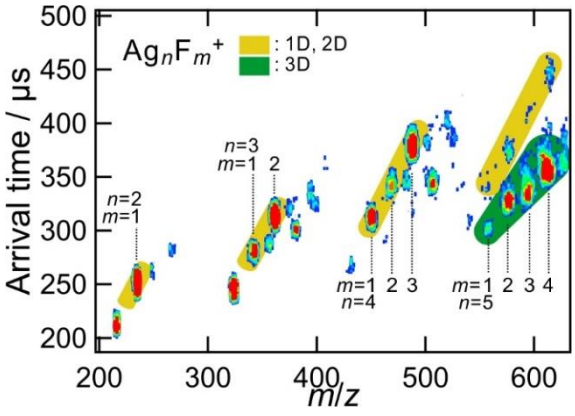


Fig. 1. 2D plot of m/z vs arrival time for $Ag_nF_m^+$.

[1] C.Song et al., *Comput. Theor. Chem.* **1074**, 157 (2015).

[2] K. Ohshimo et al., *J. Phys. Chem. A.* **118**, 9970-9975 (2014).

© The Chemical Society of Japan

イオン画像観測法を用いた O_4^+ の紫外可視光解離過程に関する研究

（東北大理[1]・東北大院理[2]）○渡部 悠[1]・小柴 拓実[2]・伊藤 悠吏[2]・菅野 学[2]・大下 慶次郎[2]・美齊津 文典[2]

Ion imaging study on UV-Vis photodissociation processes of O_4^+

([1]*Faculty of Science, Tohoku Univ.*, [2]*Graduate School of Science, Tohoku Univ.*) ○Yu Watabe,[1] Takumi Koshiba,[2] Yuri Ito,[2] Manabu Kanno,[2] Keijiro Ohshimo,[2] Fuminori Misaizu[2]

O_4^+ clusters, known to be in the ionosphere of the Earth, have broad photodissociation cross sections in the UV-Vis range[1]. However, its photodissociation process is unclear. Therefore, we have performed ion imaging experiments for photofragment O_2^+ ions dissociated from O_4^+.

Mass-selected O_4^+ were irradiated with a linearly-polarized photolysis laser (355 nm), and the O_2^+ fragment ions were detected as a 2D image (**Fig. 1**). The image represented a highly positive anisotropy, which is consistent with the computational results demonstrating that the 4^2A_u excited state has a repulsive potential energy surface as indicated in **Fig. 2** and that the transition dipole moment $\boldsymbol{\mu}$ is parallel to the dissociation axis. Total kinetic energy release (TKER) derived from the obtained image was found to be a small fraction (less than 30 %) of the available energy (3.02 eV) as shown in **Fig. 1**. The large residual energy is partitioned into the electronic excitation, in addition to the rovibrational energies of the photofragments.

Keywords : Ion imaging; Photodissociation; Reaction dynamics; Molecular cluster; Atmospheric chemistry

酸素二量体クラスターカチオン O_4^+ は地球の電離層に存在し、紫外可視領域に幅広い光吸収断面積を持つことが知られている [1]。本研究では O_4^+ の光吸収反応のダイナミクスを調べるためにイオン画像観測実験を行った。

質量選別された O_4^+ に直線偏光の解離レーザー(355 nm)を照射して生じる解離生成物 O_2^+ の散乱分布画像を得た(**Fig. 1**)。得られた二次元画像は高い正の異方性を示した。これは紫外励起で生じる電子励起状態 4^2A_u が斥力的なポテンシャルをもつという励起状態計算の結果(**Fig. 2**)と対応している。また解離生成物の全並進エネルギー(TKER)は余剰エネルギー(3.02 eV)の 30 %以下にとどまり(**Fig. 1**)、多くのエネルギーは解離生成物の電子励起や振動回転エネルギーに分配されることが分かった。

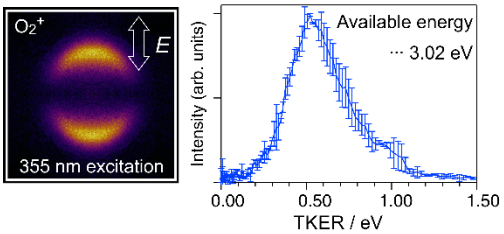


Fig. 1 An observed image (left panel) and a TKER distribution (right panel) of photofragments. (***E***: polarization direction of the photolysis laser)

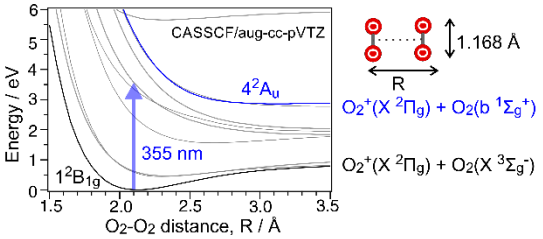


Fig. 2 Potential energy curves of the ground state (1^2B_{1g}) and the excited state (4^2A_u).

1) G. P. Smith *et al.*, *J. Chem. Phys.* **69**, 5393 (1978).

© The Chemical Society of Japan

低温イオントラップ—イオン移動度質量分析を用いた分子内プロトン移動反応機構とその速度定数の研究

（東北大院理）○角田 健吾、布施 大輝、高崎 佑也、大下 慶次郎、美齊津 文典

Study of intramolecular proton transfer reaction mechanisms and their rate constants using cryogenic temperature ion trap-ion mobility mass spectrometry

(*Graduate School of Science, Tohoku University*)
○Kengo Tsunoda, Daiki Fuse, Yuya Takasaki, Keijiro Ohshimo, Fuminori Misaizu

Proton transfer reactions play an important role in chemical reactions in various environments. There are two isomers (protomers) in protonated *p*-aminobenzoic acid (PABA·H^+). We showed in a previous study using ion mobility-mass spectrometry that a single NH_3 molecule transports a proton between the two protonated sites in the reaction of PABA·H^+ with NH_3. In this study, the structure was determined for the reaction intermediates formed in a cooled ion trap. The proton transfer reaction rate constants were also determined. A correlation was found between the rate constants and the binding energies of ions with NH_3.

Keywords : Ion mobility-mass spectrometry; Proton transfer reaction; Vehicle mechanism; Grotthuss mechanism

プロトン付加 *p*-アミノ安息香酸（PABA·H^+）には、アミノ基の N 原子にプロトンが付加した N-プロトマー（**N-pr.**）と、カルボキシ基の O 原子にプロトンが付加した O-プロトマー（**O-pr.**）の 2 種の異性体が存在する。イオン移動度質量分析（IM-MS）では緩衝ガスとの相互作用の違いを利用してイオンを分離検出できる。以前に我々は IM-MS を用いて、PABA·H^+と NH_3 との衝突により NH_3 単分子がプロトンを運搬し **N-pr.**から **O-pr.**への異性化反応が起こることを示した[1]。本研究では反応場であるイオントラップを冷却し、その反応中間体（**PABA·H^+·NH_3**）の構造を同定した。結果としてイオントラップを 120 K まで冷却すると **PABA·H^+·NH_3** が観測され、イオンと緩衝ガスとの衝突断面積の比較から **O-pr.**への NH_3 付加物と同定された（**Fig. 1**）。この **PABA·H^+·NH_3** は理論計算からも最も安定な中間体であると帰属された。また 2 種類のイオンで反応速度定数を決定し、反応速度定数と NH_3 との結合エネルギーの間に相関があることを見出した。

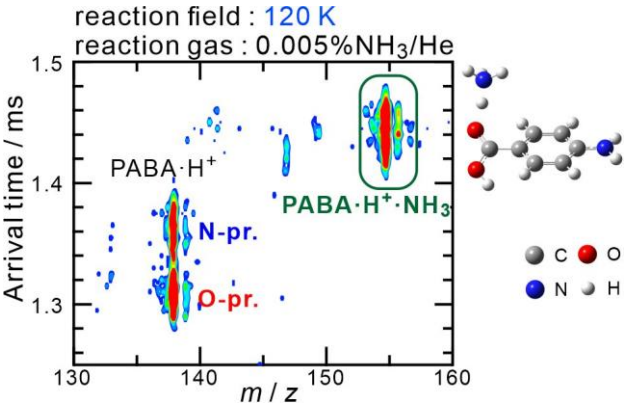


Fig. 1. 2D plots of arrival time vs mass number (*m*/*z*) for PABA·H^+. Structure of PABA·H^+·NH_3 is also shown.

[1] 大下、高崎、角田、伊藤、美齊津、日本化学会第 103 春季年会、野田、2023 年 3 月。

[2] K. Ohshimo, Y. Takasaki, K. Tsunoda, F. Misaizu et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 8281 (2023).

© The Chemical Society of Japan

低温イオン移動度質量分析によるメチルアンモニウムイオンージベンゾ-24-クラウン-8 錯体の異性体構造の研究

（東北大理 [1]・東北大院理 [2]）○渡辺喬介 [1]・伊藤亮佑 [2]・大下慶次郎 [2]・美齊津文典 [2]

Isomer structures of dibenzo-24-crown-8 complex with methylammonium ion studied by cryogenic ion mobility-mass spectrometry ([1]*Faculty and* [2]*Graduate School of Science, Tohoku Univ.*) ○Kyosuke Watanabe, [1] Ryosuke Ito, [2] Keijiro Ohshimo, [2] Fuminori Misaizu[2]

We performed cryogenic ion mobility-mass spectrometry of the methylammonium ion - dibenzo-24-crown-8 [$CH_3NH_3^+$(DB24C8)] complex. A bimodal feature was obtained for the ion arrival time distribution. The components with short and long arrival times were assigned to the conformers in which the methyl groups of $CH_3NH_3^+$ were oriented in the same and opposite directions as the two benzene rings, respectively. We thus concluded that the direction of the guest ion determines the two conformations of the complex with different cross sections.
Keywords : Structural isomer; Host-guest compounds; Ion mobility-mass spectrometry; Crown ether

クラウンエーテルは、ホスト分子としての選択性やその構造変換の容易さから、アルカリ金属イオンを始めとした様々な無機イオンのセンサーに用いられている。ジベンゾ-24-クラウン-8（DB24C8, Fig. 1a）は NH_4^+とも錯形成し、NH_4^+(DB24C8)の低温イオン移動度質量分析（IM-MS）により、二つのベンゼン環の間の距離が異なる 2 種類のコンフォマー（closed, open）が共存することが知られている [1)]。本研究では $CH_3NH_3^+$(DB24C8)の異性体を低温 IM-MS で分離し、その構造を同定した。

到達時間分布は NH_4^+(DB24C8)と同様に 2 成分に分かれ、到達時間が遅い成分は NH_4^+(DB24C8)と同様の open 構造（Fig. 1b）に帰属した。一方、速い成分の衝突断面積（CCS）は closed 構造（Fig. 1c）に加えて、NH_4^+(DB24C8)とは異なる最安定構造（Fig. 1d）の CCS の計算値とも一致した。Open 構造では $CH_3NH_3^+$のメチル基が二つのベンゼン環の側を向いているが、closed 構造と最安定構造ではメチル基が二つのベンゼン環とは反対側を向いていることが分かった。したがって、ゲストイオンが配位する方向によって、錯体の立体構造が変わると結論した。

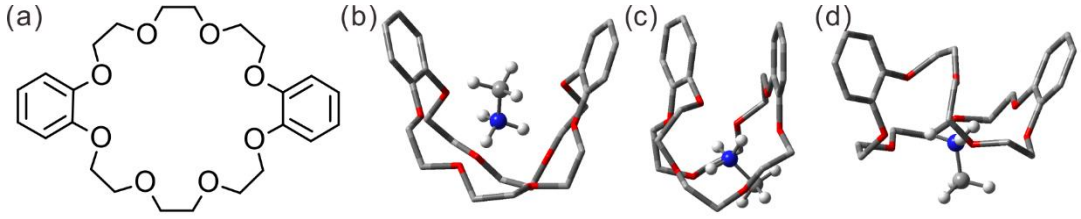


Fig. 1. (a) Structural formula of DB24C8, stable structures of (b) open and (c) closed conformers, and (d) the most stable structure of $CH_3NH_3^+$(DB24C8) optimized at M06-2X/6-311++G(d,p) level.

1) R. Ito, K. Ohshimo, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* **794**, 139510 (2022).

© The Chemical Society of Japan

Control of charge state and reactivity of single-sized silver nanoclusters supported on organic substrates

([1]*Keio University*) ○Takashi Nishikawa[1], Koh Shinomiya[1], Tomoya Inoue[1], Atsushi Nakajima[1]
Keywords: Nanocluster; Silver; Oxidative reactivity; X-ray photoelectron spectroscopy;

Silver (Ag) is widely used in industrially essential catalytic reactions, such as Ullmann-type coupling reactions. Nanoclusters (NCs), composed of dozens of atoms, can design a variety of electronic states and high reactivity by atomically defining their size and by controlling their charge states. Developing NC-based catalysts requires a chemically stable surface support that prevents poisoning and degradation caused by reactions with unwanted gas molecules. An example of poisoning is the reaction with molecular oxygen (O_2), the most common active gas in the atmosphere. In this study, single-sized Ag_{21} NCs were deposited on *p*-type hexa-*tert*-butyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronene ($C_{66}H_{66}$: HB-HBC) modified substrates[1], and their charge states and reactivity at room temperature with O_2 were measured by ultraviolet/X-ray photoelectron spectroscopy (UPS/XPS).

Cationic Ag NCs synthesized in the gas phase by magnetron sputtering were size-selected using a quadrupole mass spectrometer and deposited under soft landing conditions. 0.6 monolayer (ML) of Ag_{21}^+ was deposited on graphite substrates modified with a 2 nm thick HB-HBC layer. The samples were transported to a photoelectron spectrometer while maintaining ultra-high vacuum (~10^{-8} Pa) to investigate the charge and chemical state of the NCs by UPS/XPS measurements (He I α: $h\nu$ = 21.22 eV, Mg Kα: $h\nu$ = 1253.6 eV). The sample was exposed to O_2 molecules defined in Langmuir (10^{-6} Torr・s) units at room temperature, and the reactivity of the surface-supported Ag_{21} was evaluated using XPS measurements. Figure 1(a) shows the UPS spectra before and after Ag_{21} deposition on the HB-HBC substrate. The peak position of the HOMO−2 of Ag_{21}/ HB-HBC is about 0.7 eV larger than the 3.31 eV of the HB-HBC$^+$ substrate (green line) where the HB-HBC is +1-valent. This suggests that the Ag_{21} deposited HB-HBC substrate is strongly positively charged, while the Ag_{21} takes on a large negative charge, forming a multivalent charge transfer state in Ag_{21}/ HB-HBC. Figure 1(b) shows the XPS spectra around O 1*s* core levels before and after exposing 10^{14} L of O_2 to Ag_{21}/HB-HBC. There is almost no difference in intensity before and after exposure. Therefore, by using an HB-HBC modified substrate, we achieved a surface-supporting method that controls the charge state and suppresses poisoning by O_2. These results are promising for the development of nanocatalysts based on nanoclusters that can be used under atmospheric pressure.

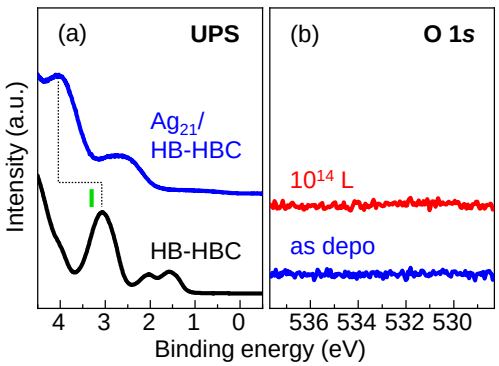


Fig. 1. (a) UPS spectra for an HB-HBC substrate before and after 0.6 ML of Ag_{21} deposition. (b) XPS spectra of O 1*s* core levels for Ag_{21}/HB-HBC (0.6 ML) before and after 10^{14} L of O_2 exposure.

1) *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, *26*, 10889−10899

© The Chemical Society of Japan

時間波形測定による四塩化炭素液滴中の高次誘導ラマン散乱発生機構の解明

（学習院大理）○片岡　留伊慈・河野　淳也

Generation of multiorder stimulated Raman scattering in CCl_4 droplets studied by temporal profiles (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University*)

○Ruiji Kataoka, Jun-ya Kohno

A droplet acts as an optical cavity. When a droplet is irradiated with a laser, Raman scattered light gains its intensity by resonance at the droplet surface. In this study, we measured temporal waveforms of multiorder stimulated Raman scattered light (SRS) generated by laser irradiation to a single droplet and colliding droplets of CCl_4. Obtained Raman spectra consist of many peaks assignable to the multiorder SRS of CCl_4. Here, we focus on the multiorder SRS bands of the symmetric stretching vibrational mode of CCl_4. The temporal waveforms of the SRS were measured for each laser pulse simultaneously with the spectrum or the image.

Figure 1a shows a typical temporal waveform of the first order SRS. The temporal waveform consists of two peaks, which are fitted by Gaussian functions. Figure 1b shows the generation times of the two peaks are function of the number of the SRS order. The generation time decreases as the number of the order increases. This result indicates that the lower the order number is, the longer the SRS light resonates in the droplet before the emission from the droplet. In the presentation, we discuss the origin of the two peaks in the temporal waveforms.

Keywords : microdroplets; multiorder stimulated Raman scattering, cavity enhancement

液滴は光共振器として働く。液滴にレーザーを照射すると、ラマン散乱光は液滴表面で共振し、誘導ラマン散乱光(SRS)として増強する。また、SRS を光源とする高次 SRS の発生も見られる。本研究では、その増強機構を明らかにするため、四塩化炭素の微小液滴へのレーザー照射により発生する高次 SRS の発生時間の測定を行った。四塩化炭素には四つの振動モードがあり、それらの重ね合わせによって多くのラマンスペクトルのピークが観測される。その中でも、全対称伸縮振動に注目して実験を行った。ピエゾ素子駆動のノズルによって生成された微小液滴に Nd:YAG レーザーの第二高調波である 532 nm の光を照射した。発生したラマン散乱光を 7:3 のビームスプリッターで分離し、3 割の光で画像を観測した。残った 7 割の光はハーフミラーでさらに二つに分離し、それぞれ時間波形とラマンスペクトルの測定に用いた。時間波形は画像またはスペクトルと同時にレーザーパルス毎に測定した。

測定した時間波形(Fig.1a)には二つのピークがあった。この二つのピークのガウス関数フィッティングにより高次 SRS の発生時間を求めた。得られた発生時間の次数依存性を Fig.1b に示す。ここから、次数が大きくなるにつれて発生時間が短くなっていることが分かった。これは、低次光が高次光に比べて長く液滴内で共振していて、液滴から光が出るまで時間がかかるからであると考えられる。発表では二つのピークの生成機構を含めて詳細に議論する。

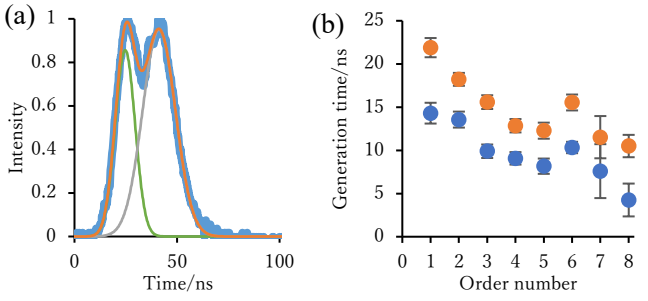


Fig. 1　(a) Temporal waveform of the first order SRS. (b) The generation times of the multiorder SRS as a function of the order number.

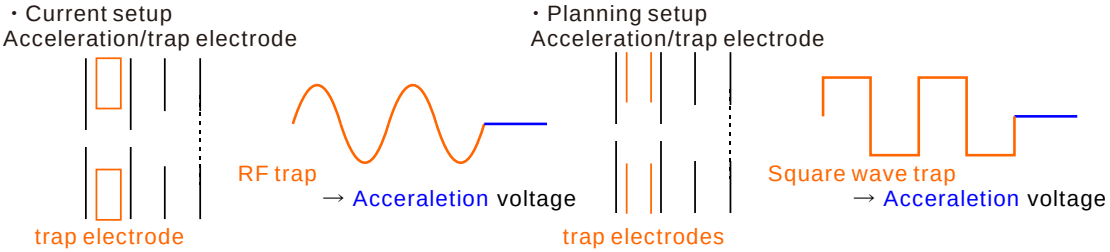
© The Chemical Society of Japan

液滴分子線赤外レーザー蒸発法とデジタルイオントラップを用いた気相イオン蛍光分光装置の開発

（学習院大理）○奥津 賢一・岡 巧・水村 華子・河野 淳也
Development of gas-phase ion fluorescence spectrometer combined with digital ion trap using droplet-beam IR laser ablation method (*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Kenichi Okutsu, Takumi Oka, Hanako Mizumura, and Jun-ya Kohno

We have been using the Droplet-Beam Laser Ablation Mass Spectrometry (DB-LAMS) method to investigate the structure and properties of biomolecules. This technique allows us to observe biomolecules in a state close to the solution phase, as it generates ions with lower charge states compared to the electrospray ionization method. Previously, we have developed and reported a gas-phase resonance Raman / fluorescence spectroscopy apparatus combined with this method. Also, we have developed a new method to extract the fluorescence out of the vacuum chamber directly to a spectrometer in the atmosphere, aiming for more efficient observations. Additionally, in order to improve the mass resolution, we are planning to introduce square wave voltage, also known as digital ion trap[1)], in combination with “plate” electrodes. By using the plate shape electrode, it will be able to achieve ideal electrostatic field for ion acceleration. We will report the results of the mass spectrum of trapped Rhodamine 6G (Rh6G) ions and the fluorescence extraction examined by using Rh6G aqueous droplets.
Keywords : Fluorescence spectroscopy; Apparatus development; Droplet; Digital ion trap; Mass spectrometry

我々のグループでは液滴分子線赤外レーザー蒸発(DB-LAMS)法を用いて気相生体分子の構造や物性などを調べてきた。この手法ではイオン化においてエレクトロスプレーイオン化法と比べ価数の低いイオンが生成し、生体分子を溶液中に近い状態で観測できる。これまでに DB-LAMS 法と組み合わせた気相蛍光/共鳴ラマン分光装置を開発し報告した。一方、気相単離されたイオンの蛍光分光において、例えばその溶媒和などを調べるためには高い質量分解能が求められる。そこで我々はイオントラップに矩形波電圧を適用するデジタルイオントラップ(DIT)[1)]を電極「板」の導入と合わせて進めている。DIT の導入により周波数の変更が容易になり、また電極板の導入によりイオン加速に適した電場勾配を作り出すことが期待できる。本発表ではトラップしたローダミン 6G イオンの質量スペクトルおよび蛍光取り出し結果について報告する。



1) A digital ion trap mass spectrometer coupled with atmospheric pressure ion sources. L. Ding, M. Sudakov, et al. *J. Mass Spectrom.* **2004**, *39*, 471-484.

© The Chemical Society of Japan

Dependence of the oscillation of N_2^+ lasing signals at 391 nm on the wavelength of seed laser pulses

([1] *School of Science, University of Tokyo*, [2]*NTT Advanced Technology Corporation*)
○Tomoya Yamauchi,[1] Hiroki Mashiko,[2] Toshiaki Ando,[1] Erik Loetstedt,[1] Atsushi Iwasaki,[1] Kaoru Yamanouchi[1]
Keywords: air lasing; N_2^+; strong field ionization; population transfer; intense field science

When an intense femtosecond near-infrared laser (NIR) pulse is focused into air, a coherent light at 391 nm is emitted from the ionized nitrogen molecules via the $B^2\Sigma_g^+$–$X^2\Sigma_u^+$ (0,0) transition. This phenomenon is called "air lasing",[1] and one mechanism proposed to explain this is the superradiance-type emission[2]. By NIR-UV pump-probe experiments, the time dependent amplification of the air lasing signal has been investigated[3]. Among the observed oscillations, those appearing when the pump and probe pulses overlap temporally have not been investigated thoroughly. Here we examine the origin of the characteristic oscillations by NIR-UV pump-probe measurements in which the spectrum of the probe pulses is varied systematically using a 4-*f* system. In the 4-*f* system, the shorter wavelength side of the spectrum of the seed pulse was cut off by the movable beam block placed at the Fourier plane.

Figure 1 shows the observed lasing intensity as a function of the pump-probe time delay. As can be seen in (b) and (c) in Fig. 1, when the components resonant to the B–X transition are cut off, the amplification occurs only when the pump and probe pulses temporally overlap. In addition, as can be seen in (a) and (b) in Fig. 1, a fast oscillation appears in this delay time region, whose period becomes longer when the spectrum of the probe pulse becomes narrower. This oscillation can be attributed to the interference between the phase in the coherence induced by the off-resonant components and that induced by the resonant 391 nm components. Even when only the off-resonant components are included, the coherence increases during the temporal overlap between the pump and probe pulses. The increase in the coherence is considered to be caused by the AC Stark shift induced by the pump pulse.

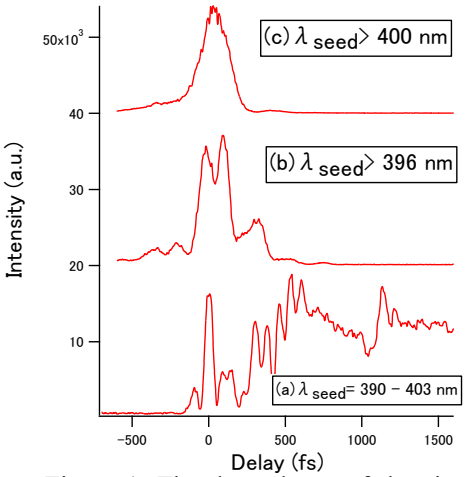


Figure 1. The dependence of the signal intensity of N_2^+ lasing at 391.8 nm on the pump-probe delay time. The spectral ranges of the seed pulses are (a) λ_{seed} = 390–403 nm, (b) λ_{seed} > 396 nm, and (c) λ_{seed} > 400 nm.

1) L. Yuan, et al., *Adv. Quantum Technol.* **2019**, *2*, 1900080. 2) H. Chao, et al., *Opt. Lett.*, **48**, 526 (2023). 3) M. Britton, et al., *Phys. Rev. A*, **100**, 013406 (2019).

© The Chemical Society of Japan

Reactions of Iron Cationic Clusters with Hydrogen Molecules Investigated by Gas-phase Thermal Desorption Spectrometry

(*Graduate School of Arts and Science, The University of Tokyo*) ○ Xueshan Wu, Yufei Zhang, Masato Yamaguchi, Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

Keywords: Gas-phase Cluster, Temperature Programmed Desorption, Iron Hydride, Mass Spectrometry

The interaction of hydrogen with transition metals plays a significant role in the field of hydrogen storage, among which iron has attracted considerable attention as one of the most common elements on Earth.[1,2] Previous studies have revealed that Fe cluster cations show a large size effect against H_2.[1,3] This study investigated the desorption of H_2 using gas-phase thermal desorption spectrometry (TDS).

$Fe_nH_m^+$ clusters were prepared by laser ablation of an iron rod with 1% H_2 seeded He carrier gas and then were heated from 330 K to 1000 K. At 330 K, the fraction of hydrogenated clusters ($m \geq 1$) for small Fe clusters (n = 4–6) was higher than that for larger clusters (n = 7–12). During the heating process, sequential desorption of H_2 was observed.

Fig. 1 shows the average number of H atoms (m_{ave}) and m_{ave} per Fe atom (m_{ave}/n; atomic ratio) in $Fe_nH_m^+$ clusters. The m_{ave} slightly decreased for $Fe_{4–9}H_m^+$ in the low-temperature range (<550 K), whereas for large clusters ($Fe_{10–12}H_m^+$), it stayed almost constant. Hydrogen desorption from the clusters was observed at 550–750 K, and most desorption was completed at 800 K. $Fe_4H_m^+$ clusters continuously released hydrogen up to 1000 K, demonstrating exceptional thermal durability. For large clusters ($n \geq 8$), m_{ave}/n increased with an increase in the size of the clusters (Fig. 1b).

It is worth mentioning that not only n = 4 but also n = 5 has a significantly high m_{ave}/n of approximately 0.97 at 330 K, indicating large H atom uptake.

Among the Fe_n^+ clusters, $Fe_{4,5}^+$ exhibited unique desorption features for both large H atom uptake and thermal durability. To further investigate the results, the details of the structures and desorption energies of the $Fe_{4,5}H_m^+$ clusters are discussed.

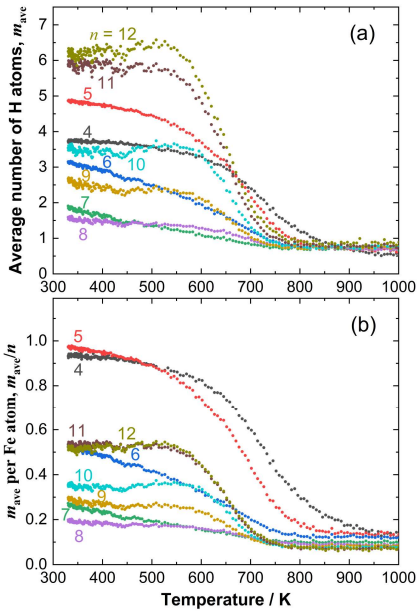


Fig. 1. Temperature dependence of (a) average number of H atoms in $Fe_nH_m^+$ clusters, m_{ave}, and (b) average number of H atoms per Fe atom, m_{ave}/n.

1) I. Swart, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, P. Gruene, G. Meijer, and A. Fielicke, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 1139. 2) T. J. Dhilip Kumar, P. Tarakeshwar, and N. Balakrishnan, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 205415. 3) R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor, and A. Kaldor, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 54, 1494.

© The Chemical Society of Japan

気相昇温脱離法を用いたロジウムクラスターの水素吸蔵性能の研究

（東大・総合文化）○藏下 隼人・呉 楊琨・工藤 聡・山口 雅人・永田 利明・宮島 謙・真船 文隆

Hydrogen Storage Capacity of Rhodium Clusters Studied by Thermal Desorption Spectrometry in the Gas Phase (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*)○Hayato Kurashita, Yangkun Wu, Satoshi Kudoh, Masato Yamaguchi, Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

Gas-phase Rh clusters as well as Pd and V clusters are known to adsorb and release hydrogen, and have been studied in the context of hydrogen storage alloys. In this study, hydrogenated rhodium clusters, $Rh_nH_m^+$, were prepared by the laser ablation method in the presence of H_2. The temperature dependence of their compositions was investigated by the gas-phase thermal desorption spectrometry to elucidate the hydrogen storage capability.

$Rh_nH_m^+$ clusters possessed 2–5 times as many H atoms as Rh atoms ($m/n \approx 2$–5) at 300 K. More than half of the H atoms desorbed at 500 K. Rh clusters were found to adsorb more hydrogen atoms at 300 K and desorbed hydrogen molecules at lower temperatures than Pd, V, and Al-Nb clusters.

Keywords : Rhodium; Cluster; Hydrogen; Thermal Desorption Method

パラジウムなどの金属は水素吸蔵能力があることが知られている。水素吸蔵の詳細な機構を知るため各金属の気相クラスターを用いた研究が行われており、パラジウム、バナジウムなどと同様にロジウムのクラスターの水素吸着が報告されている [1–4]。本研究では気相中で $Rh_nH_m^+$を生成し、気相昇温脱離法により各温度での組成を調べ、Pd, V , Al–Nb 合金クラスターの結果と比較し、水素との親和性の違いを検討した。

$Rh_nH_m^+$ (n = 2–7)は 300 K において、各サイズとも Rh 原子数の 2–5 倍程度の H 原子を吸着し($m/n \approx 2$–5)、500 K までの加熱で過半数の水素原子が脱離した(Fig. 1)。Fig. 2 は $Rh_4H_m^+$, $Pd_4D_m^+$, $V_4H_m^+$, $Al_4NbH_m^+$について H/D 原子数の加重平均を温度ごとにプロットしたものである。室温で $Rh_4H_m^+$の m の加重平均は 15 を超えていたのに対し、$Pd_4D_m^+$は 4 に満たなかった。また 350–600 K の間に $Rh_4H_m^+$は H 分子を多く脱離する一方、$Pd_4D_m^+$, $Al_4NbH_m^+$, $V_4H_m^+$はあまり H/D を脱離しなかった。$Rh_4H_m^+$クラスターで観測された H の最大吸着数が多く、加熱により速やかに脱離する傾向は n = 4 以外のサイズでも見られた。このことから Rh は水素吸蔵合金の特性を向上させることが期待される。

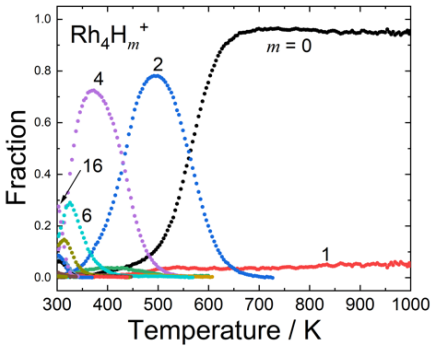


Fig. 1 Fraction of $Rh_4H_m^+$ as a function of the temperature.

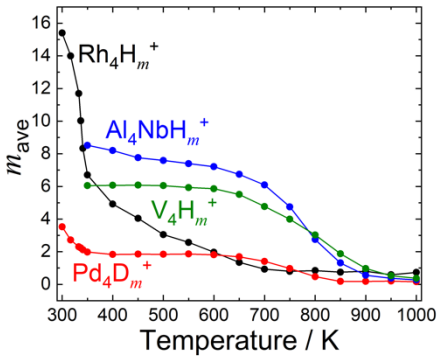


Fig. 2 Average m (m_{ave}) of $Rh_4H_m^+$, $Pd_4D_m^+$, $Al_4NbH_m^+$, and $V_4H_m^+$.

1) M. Takenouchi, S. Kudoh, K. Miyajima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 6766–6772.
2) Y. Zhang, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14, 5734–5739.
3) Y. Wu, K. Miyajima, S. Kudoh, T. Nagata, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **2023**, 127, 8821–8827.
4) P. Ferrari, H. T. Pham, J. Vanbuel, M. T. Nguyen, A. Fielicke, E. Janssens, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 9518-9521

© The Chemical Society of Japan

Computational Investigation on Hydrogen Storage Capacity of Transition Metal Dimers

(*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*)
○Yufei Zhang, Masato Yamaguchi, Toshiaki Nagata, Satoshi Kudoh, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

Keywords: Gas phase clusters; Hydrogen storage; Transition metal; DFT calculation

Hydrogen is known as a promising alternative energy carrier which has advantages such as clean combustion and light weight compared with carbon-based fossil fuel.[1] Appropriate storage material for hydrogen is necessary to achieve practical application. Hydrides of light metals such as Al are one of the ideal storage materials. However, Al hydrides cannot be formed under practical conditions. Previous researches suggested that doping of transition metal (TM) can tune the hydrogen dissociation from bulk-phase materials to the cluster level.[2,3] Therefore, understanding of interaction between TM atoms and hydrogen becomes important. In this study, hydrogen adsorption on TM (Co, Rh, Ir, and Cu) dimers was investigated by gas-phase experiments and DFT calculations.

TM dimers were prepared by laser ablation of a TM rod in a H_2 seeded He carrier gas. Fig. 1a shows the fractional distribution of $Co_2H_i^+$, $Rh_2H_i^+$,[4] $Ir_2H_i^+$, and $Cu_2H_i^+$ in gas phase experiments. Co_2^+ and Cu_2^+ show less reactivity against hydrogen. Fig. 1b presents the binding energies of H_2 molecules on $M_2H_{2(p-1)}^+$ obtained by DFT calculations. Co_2^+ and Cu_2^+ have smaller binding energies than these of Rh_2^+ and Ir_2^+ while the first H_2 adsorbs molecularly, suggesting that H_2 adsorption and desorption reach the equilibrium. As the result, further H_2 adsorption on Co_2^+ and Cu_2^+ was hindered. The details of hydrogen adsorption forms on those dimers as well as their electronic structures will be discussed.

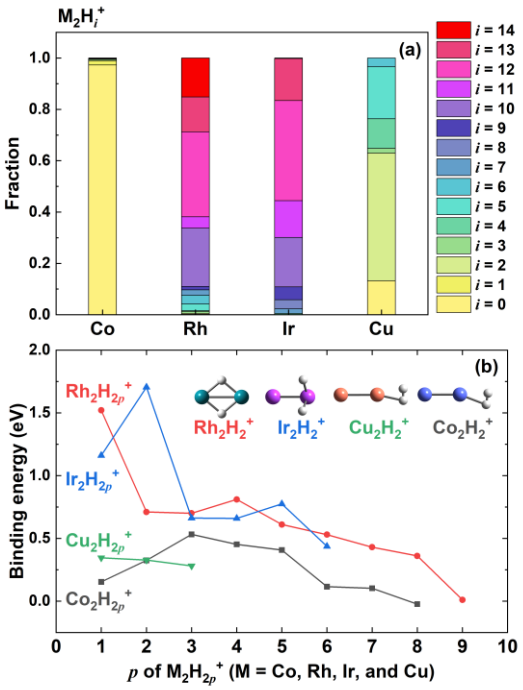


Figure 1 (a) Fractional distribution of $M_2H_i^+$ at room temperature. (b) Binding energies of H_2 on $M_2H_{2(p-1)}^+$ and geometries of $M_2H_2^+$; M = Co (blue), Rh (cyan), Ir (purple), and Cu (pink).

1) J. Graetz, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 73–82.
2) S. Chaudhuri, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11404–11415.
3) Y. Zhang, *et. al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14, 25, 5734–5739.
4) H. Kurashita, *et. al.*, The 17th Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science, **2023**, 4P064.

© The Chemical Society of Japan

熱的条件下における貴金属クラスターの光電子イメージング

(東大院総合) ○山口 雅人，立川 慧太郎，永田利明，宮島 謙，真船 文隆
Photoelectron Spectroscopy of Precious Metal Clusters under Heating Conditions
(The University of Tokyo) ○Masato Yamaguchi, Keitaro Tatsukawa, Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

The adsorption forms of reactants on catalysts are important for their reactivity. In this study, we focused on how the electronic/geometric structures were changed after the clusters underwent heating. The Rh_3NO^- clusters were generated by laser ablation of a Rh rod in the presence of a He/NO mixture in the gas phase. The clusters were heated and then spatially separated by TOF-MS before being irradiated with a laser (355 nm, 3.55 eV) to obtain photoelectron images using velocity map imaging (VMI). The heating of the Rh_3NO^- clusters induced some changes in the photoelectron spectrum; a peak around 2.1 eV in binding energy decayed gradually with increasing temperature up to 500 K.

Keywords：Gas-Phase Cluster, Photoelectron Spectroscopy, Precious Metal

本研究では小分子の吸着したクラスターが熱的条件下でどのような電子・幾何構造変化を起こすのかに着目した．NO/He 混合気体存在下で Rh 金属試料をレーザー蒸発することで Rh_nNO^-を生成した．生成したクラスターは温度制御した加熱管を通過した後，TOF-MS によって空間的に分離された．目的のクラスターに対し，光電子脱離用レーザー(355 nm, 3.55 eV)を照射し，velocity map imaging (VMI)により光電子スペクトルを取得した．Rh_3NO^-は加熱することで特定の結合エネルギーのピークが消滅する[1–2]. 50 K 刻みで室温から 800 K まで温度を変更しながら光電子スペクトルを取得し比較を行った．その結果，2.1 eV 付近に観測されたピークは室温から加熱すると徐々に強度が減少しほぼ 500 K で消失した(Figure 1)．一方，>2.3 eV のピークは加熱によって線幅が広がるなどの形状変化は見られるものの，他のピークとの相対強度が大きく変わることはなかった．これらの観測結果を時間依存密度汎関数法(TD-DFT)による量子化学計算と合わせて議論する．

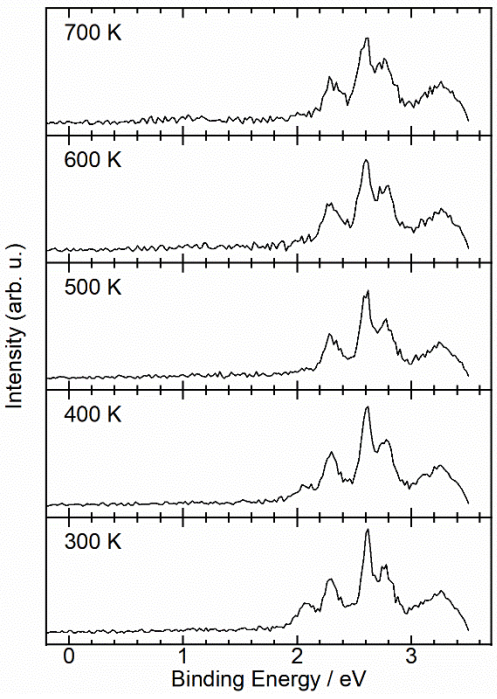


Figure 1. Temperature dependence of photoelectron spectra of Rh_3NO^-.

[1] 山口 雅人，日本化学会 第 102 春季年会, F102-1am-08 (2022)
[2] 立川 慧太郎，第 16 回分子科学会, 1B01 (2022)

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 05. 物理化学—反応：口頭A講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:10 A1454(14号館 [5階] 1454)

[A1454-2pm] 05. 物理化学—反応

座長：隈部 佳孝、中曽根 祐介

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1454-2pm-01]
様々な濃度の三種類のアルキル硫酸塩または臭化セチルトリメチルアンモニウムの水溶液に懸濁させたペリレン微結晶のレーザーアブレーションによるナノ粒子の生成

○宮城 塁[1]、玉城 喜章[1] (1. 琉球大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1454-2pm-02]
フェルラ酸の溶液中および固体表面上での蛍光スペクトル変化

○中西 陽菜[1]、上井 幸司[1,2]、飯森 俊文[1,2] (1. 室蘭工大理工、2. 室蘭工大院工)

英語
13:20 ~ 13:30
[A1454-2pm-03]
Monitoring Charge Transfer Dynamics of Trapped Holes in ZnO Utilized for Ethanol Oxidation Using Near-Field Heterodyne Transient Grating and Charge Carrier-Selective Heterodyne Transient Grating Methods

○Younghyun Kim[1], Woon Yong Sohn[1] (1. Chungbuk National University)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1454-2pm-04]
ピコ秒時間分解赤外分光を用いた半導体-金属錯体複合系によるCO_2還元過程の研究

○長尾 陸矢[1]、屋良 雅也[1]、本田 瑛之[1]、江原 巧[1]、小川 知弘[1]、宮田 潔志[1]、恩田 健[1] (1. 九大院理)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1454-2pm-05]
動的平衡状態における水溶液系有機無機ペロブスカイトのその場観測

○竹内 愛斗[1]、隈部 佳孝[2]、立川 貴士[1,2] (1. 神戸大院理、2. 神戸大分子フォト)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1454-2pm-06]
水への安定性を示すスズ系ハライドペロブスカイトの発光挙動

○田中 直純[1]、隈部 佳孝[2]、立川 貴士[1,2] (1. 神戸大、2. 神戸大分子フォト)

14:00 ~ 14:10
休憩

日本語
14:10 ~ 14:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

[A1454-2pm-07]
励起フラーレンC_{60}ジアニオンの分子内電子移動

○Chao Lu[1]、小林 真和[1]、藤塚 守[1] (1. 大阪大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[A1454-2pm-08]
マルチヘムタンパク質を用いた分子ヒーターの加熱能の改良

○伊藤 麻鳳[1]、石川 春人[2]、水谷 泰久[2] (1. 阪大理、2. 阪大院理)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1454-2pm-09]
光誘起フォールディング反応ダイナミクスに対するクラウディング効果

○藤原 圭梧[1]、中曽根 祐介[1]、中岡 育也[1]、大田 帆香[3]、川越 聡一郎[2]、石森 浩一郎[3]、斎尾 智英[2]、寺嶋 正秀[1] (1. 京都大学、2. 徳島大学 、3. 北海道大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1454-2pm-10]
光センサータンパク質OCPとその制御タンパク質FRPの相互作用ダイナミクス

○渡嘉敷 直志[1]、大畑 貴聖[1]、床次 俊郎[2]、中曽根 祐介[1]、寺嶋 正秀[1] (1. 京都大学、2. 学習院大)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1454-2pm-11]
RAFT剤の置換基が光重合開始ラジカルとの反応に及ぼす影響の検証

○三宅 祐輔[1]、岩見 崇大[1]、田鍋 果歩[1]、金折 賢二[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1454-2pm-12]
ベンゼンを中心としたカルバゾールオリゴマーの励起状態ダイナミクス

○木村 悠雅[1]、齋藤 竜太[1]、森 重樹[2]、宇野 英満[1]、高瀬 雅祥[1]、石橋 千英[1] (1. 愛媛大学、2. 愛媛大学 ADRES)

© 2024 公益社団法人日本化学会

様々な濃度の三種類のアルキル硫酸塩または臭化セチルトリメチルアンモニウムの水溶液に懸濁させたペリレン微結晶のレーザーアブレーションによるナノ粒子の生成

(琉大院理工) ○宮城塁・玉城喜章

Formation of nanoparticles by laser ablation of perylene microcrystals in aqueous solutions of three different alkyl sulfates or cetyltrimethylammonium bromide at various concentrations of the surfactants. (*Graduate School of Engineering and Science, Univ. of the Ryukyus*) ○ Rui Miyagi, Yoshiaki Tamaki

Perylene microcrystals in aqueous solutions of four surfactants, three alkyl sulfates and cetyltrimethylammonium bromide, at various concentrations of the surfactants were irradiated with nanosecond pulsed laser. The irradiation resulted in formation of colloidal nanoparticles, which were dispersed in the solution. The absorbance of the resulting solution and the particle size of the nanoparticles dispersed in the solution were measured and plotted against the concentration of each surfactant, and the plots will be discussed taking account of adsorption of the surfactants on the nanoparticles.

Keywords：Laser Ablation；perylene；Cetyltrimethylammonium Bromide；Alkyl sulfate ；Nanoparticles

本実験では、３種のアルキル硫酸塩または臭化セチルトリメチルアンモニウムの計４種の界面活性剤の水溶液にペリレン微結晶を懸濁させナノ秒レーザー光を照射した。なお、水溶液中のペリレンの質量%濃度はどの界面活性剤水溶液中でも 0.025wt%で統一した。これによりペリレンナノ粒子が生成し、コロイドとして分散した。得られたコロイド溶液の波長 458nm における吸光度とナノ粒子の平均粒径を測定し、界面活性剤濃度に対するプロットを作成し、４つの界面活性剤で比較した。

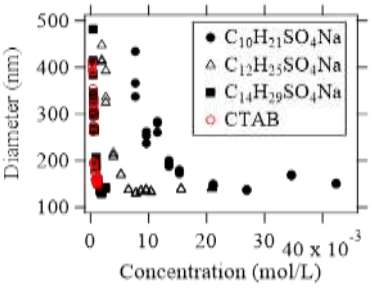


Fig1.Plot of the size of the perylene particles vs the concentration of the surfactants

粒径対濃度のプロットは図 1 のようになり、いずれの界面活性剤水溶液中でも濃度が高いほど、平均粒径が小さくなり、それぞれの界面活性剤で平均粒径が下限値に達する濃度は異なるが、下限値となる平均粒径の値はどの界面活性剤水溶液中でもほぼ 130nm である。このことから下限値の粒径の値は界面活性剤の種類に依存せず、レーザーの光強度や照射時間に依存すると考えられる。そして、界面活性剤はこれらのナノ粒子の再凝集を抑える効果があることが考えられる。

吸光度対濃度のプロットは、いずれの界面活性剤水溶液中でも濃度が高いほどペリレンナノ粒子の吸光度が高くなり、ある濃度で約 0.35 の値から上がらなくなった。このことから、界面活性によって吸光度の上限に達する濃度は異なるが、吸光度の上限の値は界面活性剤の種類に依存しないと考えられる。

© The Chemical Society of Japan

フェルラ酸の溶液中および固体表面上での蛍光スペクトル変化

（室蘭工大理工[1]・室蘭工大院工[2]）○中西 陽菜[1]・上井 幸司[1,2]・飯森 俊文[1,2]
Fluorescence spectrum change of trans-ferulic acid in solutions and on solid surface ([1]*Muroran Tech.*, [2]*Graduate School of Engineering, Muroran Tech.*) ○Hina Nakanishi[1], Koji Uwai[1,2], Toshifumi Iimori[1,2]

Blue-green fluorescence from plant leaves is believed to originate mainly from ferulic acid. However, the fluorescence spectrum and photophysical processes of ferulic acid are not understood. In this study, we report the fluorescence properties of ferulic acid in solution and on solid surfaces. The fluorescence properties of ferulic acid were investigated at different pH since the pH in plant leaves changes by a variety of factors. The fluorescence spectrum of ferulic acid changed with the change in pH. The fluorescence lifetime changed in solvent and on a solid surface.
Keywords : Excited State; pH; Cellulose

植物の葉は紫外線を照射すると蛍光を発することが知られている。近年、我々は生きた葉の蛍光スペクトル測定を利用して、植物に含まれる機能性分子含有量を非破壊的に測定する技術の開発に取り組んでいる [1,2)]。植物の葉にはヒドロキシケイ皮酸類が含まれ、青色～緑色の蛍光スペクトルは主にフェルラ酸に由来していると推測されている。しかしフェルラ酸の蛍光スペクトルと光物理過程には未解明な点が多く残されている。そこで本研究ではフェルラ酸の溶液中および固体表面上での蛍光スペクトルについて研究した。植物中では様々な要因で pH が変化することから、溶媒の pH を変えて吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定したところ、フェルラ酸のスペクトルは pH によって変化した（Fig. 1,2）。さらに、溶液中とセルロースの固体表面上で蛍光寿命が変化することを明らかにした。

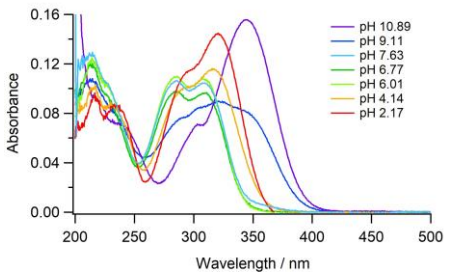


Fig. 1. 吸収スペクトル.

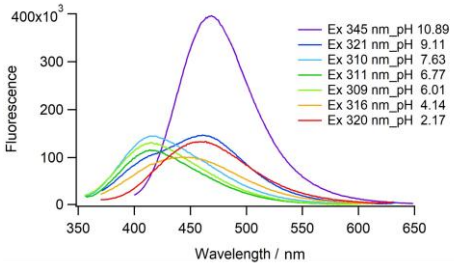


Fig. 2. 蛍光スペクトル.

1) Sano, H.; Kawaguchi, S.; Iimori, T.; Kuragano, M.; Tokuraku, K.; Uwai, K. On-Site Evaluation of Constituent Content and Functionality of *Perilla frutescens* var. *crispa* Using Fluorescence Spectra. *Molecules* **2023**, *28*, 7199.
2) 佐野・川口・飯森・倉賀野・徳樂・上井：シソの蛍光スペクトルを利用した RSI および NRSI 解析による成分量と機能性のフィールド評価法の開発，日本農芸化学会 2023 年度広島 大会（2023 年 3 月）.

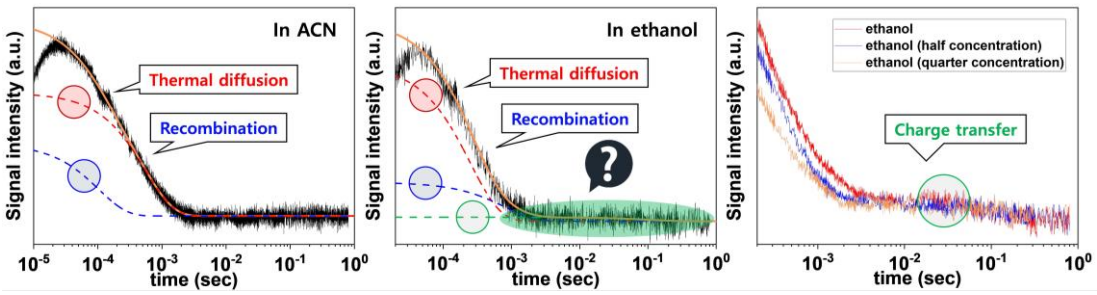
© The Chemical Society of Japan

Monitoring Charge Transfer Dynamics of Trapped Holes in ZnO Utilized for Ethanol Oxidation Using Near-Field Heterodyne Transient Grating and Charge Carrier-Selective Heterodyne Transient Grating Methods

(*Department of Chemistry, Chungbuk National University*) ○Younghyun Kim, Woon Yong Sohn

Keywords: ZnO; Photo-excited Charge Carrier Dynamics; NF-HD-TG; CS-HD-TG; Time-resolved Spectroscopy

Zinc Oxide (ZnO) is actively researched as a photocatalyst.[1] Photocatalysis of ZnO can be initiated by the charge transfer of long-lived charge carriers on its surface.[2] However, the detection of these carriers is challenging due to their small quantities. To monitor these photo-induced charge carriers, we applied the near-field heterodyne transient grating (NF-HD-TG) method, known for its capability to sensitively observe physical and chemical phenomena at the liquid/solid interface.[3] In this study, we measured the NF-HD-TG responses of the ZnO film and observed three components: one attributed to thermal diffusion, another to the recombination of trapped electrons, along with an additional component. To understand the additional component, we measured NF-HD-TG responses at different ethanol concentrations, confirming its association with the transfer of trapped holes in ZnO to ethanol. Furthermore, we determined the energetic position of the surface trap state employing the charge-carrier selective transient grating (CS-HD-TG) method,[4] revealing that the state lies between 0.6 eV and 1.1 eV. This position is appropriately below the oxidation potential of ethanol as suggested by the previous research.[5]



1) K. Ayeb, N. Moussa, M. F. Nsib, React. Kinet. Mech. *Catal.* **2020**, 129, 1103-1113. 2) H. Park, H.-i. Kim, G.-h. Moon, W. Choi, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 411-433. 3) K. Katayama, K. Sato, H. Sugiya, T. Shoji, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 479, 306-309. 4) Y. H. Kim, Y. G. Bae, W. Y. Sohn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 11981-11985. 5) Z. H. N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G. I. N. Waterhouse, J. *Catal.* **2015**, 329, 355-367.

© The Chemical Society of Japan

ピコ秒時間分解赤外分光を用いた半導体-金属錯体複合系による CO_2 還元過程の研究

(九大院理) ○長尾 陸矢・屋良 雅也・本田 瑛之・江原 巧・小川 知弘・宮田 潔志・恩田 健

Study of the CO_2 Reduction Process by Semiconductor-Metal-Complex Hybrid Systems Using Picosecond Time-Resolved Infrared Spectroscopy (*Department of Chemistry, Kyushu University*) ○Rikuya Nagao, Masaya Yara, Teruyuki Honda, Takumi Ehara, Tomohiro Ogawa, Kiyoshi Miyata, Ken Onda

CO_2 photoreduction using semiconductor-metal-complex hybrid systems have been investigated through various combinations of semiconductors and metal complexes aiming at their practical applications. However, the detailed reaction mechanism has not yet been elucidated due to their complexity. We addressed the N-Ta_2O_5/Ru complex photocatalysts (Fig. 1) and studied the electron transfer mechanism in semiconductor-metal-complex hybrid systems after photoexcitation of the semiconductor using picosecond time-resolved infrared spectroscopy (TR-IR). As a result, we succeeded in observing the CO peak in the Ru complex and the background signal from the photocarriers in the conduction band of N-Ta_2O_5, separately (Fig. 2). By analyzing carefully these data ranging from picoseconds to microseconds, we discussed the mechanism that the photogenerated carriers transfer to the Ru complex.

Keywords : Semiconductor-Metal-Complex Hybrid Systems; Time-Resolved Infrared Spectroscopy; CO_2 Photoreduction;

半導体-金属錯体複合系を用いた CO_2 光還元は、その実用化に向けて半導体と金属錯体の様々な組み合わせが研究されている。しかしながら、系の複雑さからその詳細な反応機構にいては未だ解明されていない。本研究では、N-Ta_2O_5/Ru 錯体複合系光触媒(Fig. 1) についてピコ秒時間分解赤外分光測定を行い、半導体光励起後の複合系内電子移動過程を調べた。その結果、Ru 錯体内 CO に由来するピークと N-Ta_2O_5 伝導帯内の光キャリアに由来するバックグラウンドを区別して観測することに成功した(Fig. 2)。さらに、それぞれの時間変化をピコ秒からマイクロ秒にわたり詳細に調べることによって、光励起キャリアが錯体へ移動する機構を議論した。

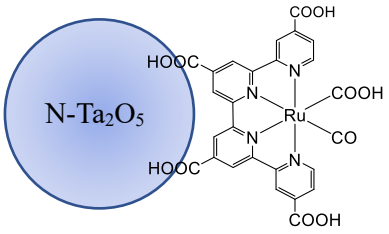


Fig. 1. Chemical structure of N-Ta_2O_5/Ru complex

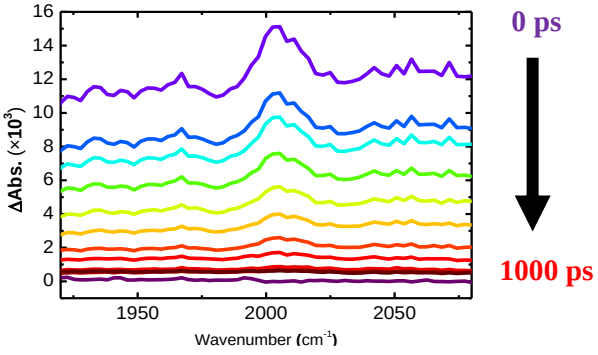


Fig. 2. TR-IR spectra of N-Ta_2O_5/Ru complex after photoexcitation of N-Ta_2O_5

© The Chemical Society of Japan

動的平衡状態における水溶液系有機無機ペロブスカイトのその場観測

(神戸大院理[1]・神戸大分子フォト[2]) ○竹内 愛斗[1]・隈部 佳孝[2]・立川 貴士[1,2]
In situ observation of organic–inorganic perovskites under dynamic equilibrium in aqueous solution ([1]*Graduate School of Science, Kobe University*, [2]*Molecular Photoscience Research Center, Kobe University*) ○Aito Takeuchi,[1] Yoshitaka Kumabe,[2] Takashi Tachikawa[1,2]

In recent years, it has been revealed that organic–inorganic perovskites such as $CH_3NH_3PbI_3$ are stably exist in aqueous solution by achieving dynamic equilibrium between perovskite precipitates and dissolved ones. In this condition, perovskites can work as hydrogen-producing photocatalysts or photosensitizers when combined with other semiconductor materials such as TiO_2 under visible light irradiation. However, fundamental understandings of this dynamic equilibrium in aqueous solution are not available yet. In this study, we observed photoluminescence and structural properties of perovskites under dynamic equilibrium condition by using fluorescence microscope at the single-particle level.

Under dynamic equilibrium with 405-nm cw laser irradiation, mixed-halide perovskite showed emission color change which implies spatial distribution of halide anions in perovskite was changed by light-induced phase segregation. The phase segregated perovskite crystal was decomposed due to accumulation of photogenerated charge carriers. Intriguingly, the decomposed perovskite exhibited self-healing behavior by dynamic equilibrium.

Keywords : Perovskites; Dynamic Equilibrium; Single-Particle Spectroscopy; Photocatalysts; Fluorescence Microscope

近年、水に対する不安定性が課題であったペロブスカイトが動的平衡状態に達することで、水溶液中でも分解せずに安定に存在し、水素生成光触媒として機能することが報告された[1)]。この動的平衡状態をその場観測した例はほとんどなく[2)]、基礎的理解は進んでいない。本研究では、動的平衡状態にあるペロブスカイトの発光を単一粒子レベルで蛍光顕微鏡によって観測した。

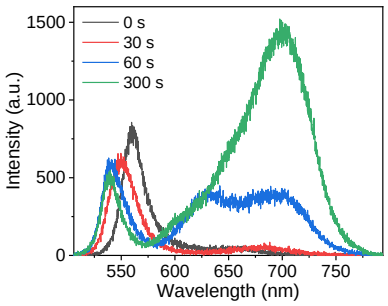


Fig. 1. Spectral changes of the mixed-halide perovskite under photoirradiation.

Fig. 1 に、動的平衡状態におけるハロゲン混合型ペロブスカイトの発光の時間変化を示す。励起光照射に伴い、発光が長波長へとシフトした。これは励起により生じた電荷キャリアが相分離が誘起したためであると考えられる[3)]。講演では、相分離の後に続くペロブスカイトの自己修復挙動についても報告する。

1) S. Park et al., *Nat. Energy.* **2017**, *2* (1), 1–8.
2) A. Takeuchi et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14* (10), 2565–2572.
3) M. C. Brennan et al., *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (1), 204–213.

© The Chemical Society of Japan

水への安定性を示すスズ系ハライドペロブスカイトの発光挙動

（神戸大院理 [1]・神戸大分子フォト [2]）○田中 直純 [1]・隈部 佳孝 [2]・立川 貴士 [1,2]
Photoluminescence behaviors of water-stable tin halide perovskites ([1]*Graduate School of Science, Kobe University*, [2]*Molecular Photoscience Research Center, Kobe University*)
○Naozumi Tanaka,[1] Yoshitaka Kumabe,[2] Takashi Tachikawa,[1,2]

Organic metal halide perovskites are known as photofunctional materials. Owing to their appropriate properties, they are used not only to solar cells, but to photocatalysts for hydrogen evolution reaction. In particular, tin halide perovskites have gained attention for their lower toxicity than the most popular lead halide perovskites. However, they have not been studied in the field of photocatalysis due to instability of tin against water and oxygen. In this study, we investigated the photoluminescence behaviors of water-stable tin halide perovskites by means of single-particle microspectroscopy to understand the relationship between their stability and photocatalytic performance.
Keywords : halide perovskites; fluorescence microscopy

有機無機ペロブスカイトはその優れた光機能性から、太陽電池だけでなく、水素生成光触媒への応用も進められている。しかし、一般的な鉛系に比べ低毒性のスズ系ペロブスカイトはスズの不安定性から、光触媒分野への応用例は少なく、基礎的な理解も乏しい。本研究では、水安定性が報告されているスズ系有機無機ペロブスカイトである $DMASnI_3$ (DMA=dimethylammonium)[1]について、単一粒子分光法を用いた発光測定を行い、表面局所構造の安定性と光触媒性能との関連について議論した。アルゴン雰囲気下において水中の $DMASnI_3$ は 570–600 nm にピークを持つブロードな発光を示し、大気曝露後は 750 nm 付近にピークを持つ発光を示した。また、構造中のヨウ化物イオンをパッシベーションするキャッピング剤の添加により、長波長の発光は観測されなくなり、大気曝露前の発光に類似する発光が観測された。XPS からは、水中ではスズイオンの酸化が抑制される事がわかり、$DMASnI_3$ 中のスズおよびヨウ素の両方の状態が、発光過程に加え、構造安定性や光機能性に寄与することが示唆された。

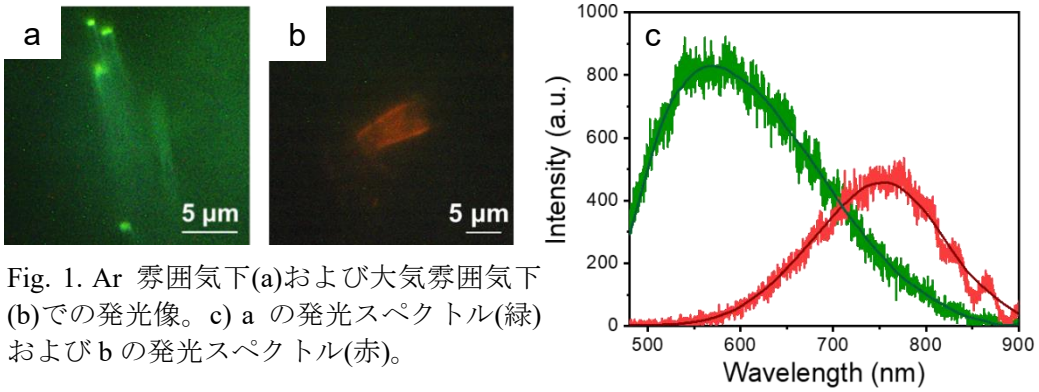


Fig. 1. Ar 雰囲気下(a)および大気雰囲気下(b)での発光像。c) a の発光スペクトル(緑)および b の発光スペクトル(赤)。

1) D. Ju, X. Zheng, J. Liu, Y. Chen, J. Zhang, B. Cao, H. Xiao, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, X. Tao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14868–14872.

© The Chemical Society of Japan

励起フラーレン C_{60} ジアニオンの分子内電子移動

（阪大産研）○Chao Lu・小林 真和・藤塚 守
Intramolecular Electron Transfer of Excited Fullerene C_{60} Dianion (*SANKEN (The Institute of Scientific and Industrial Research), Osaka University*) ○Chao Lu, Masakazu Kobayashi, Mamoru Fujitsuka

This study represents the first direct investigation into the dynamics of excited fullerene dianions and their intramolecular electron transfer (ET) processes. Femtosecond transient absorption measurements were employed on selectively reduced C_{60} and its derivatives. Upon excitation with a near-infrared laser pulse, the excited C_{60} dianion exhibited two states with lifetimes of less than one ps and several tens of ps. Additionally, the variation in the ET rate constants from the excited C_{60} dianion in C_{60}-contained dyad molecules highlighted difference in the driving force for ET.
Keywords : Photochemistry; Photo-Induced Electron Transfer; Time-Resolved Spectroscopy

ラジカルアニオンなどの反応中間体を光励起することで生成する励起反応中間体は高い酸化還元電位を示すことから、広範な反応の先駆体として注目されている。我々はこれまで高い電子受容性・供与性を持つ分子系に着目し、フラーレンなどの励起ラジカルアニオンの性質を明らかにしてきた[1-3]。本研究では、フラーレンラジカルアニオンを更に一電子還元で得られるジアニオンの励起状態について、過渡吸収測定により新たな知見を得たので報告する[4]。

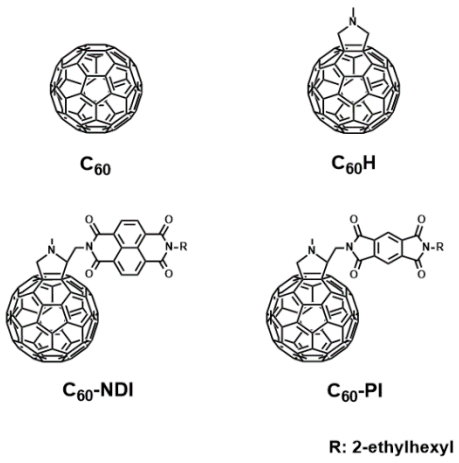


Figure 1. Chemical structures of C_{60}, $C_{60}H$, C_{60}-NDI, and C_{60}-PI.

化学還元剤により選択的に二電子還元された C_{60} とピロリジノ[60]フラーレン（$C_{60}H$）、さらにフラーレン部位を二電子還元した C_{60}-ナフタレンジイミド（NDI）と C_{60}-ピロメリットイミド（PI）ダイアッド（Figure 1）に対してフェムト秒過渡吸収測定を行った。近赤外レーザーパルスを用いた励起により、C_{60} と $C_{60}H$ の励起ジアニオンは 1 ピコ秒未満と数十ピコ秒の寿命を持つ二つの状態を示した。また、C_{60}^{2-}-$NDI^{\bullet-}$および C_{60}^{2-}-$PI^{\bullet-}$のダイアッド分子では、励起 C_{60} ジアニオンからの電子移動過程が確認された。電子移動速度は電子移動の自由エネルギー変化に依存することが示された。

1) M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2018**, *35*, 25.
2) M. Fujitsuka, T. Ohsaka, T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 31030.
3) C. Lu, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, T. Majima, *J. Phys. Chem. C.* **2018**, *122*, 13385.
4) C. Lu, M. Kobayashi, M. Fujitsuka, *J. Phys. Chem. A.* **2023**, *127*, 8330.

© The Chemical Society of Japan

マルチヘムタンパク質を用いた分子ヒーターの加熱能の改良

（阪大理[1]・阪大院理[2]）○伊藤 麻鳳[1]・石川 春人[2]・水谷 泰久[2]
Improvement of the heating ability of a multiheme protein-based molecular heater ([1]*School of Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Mao Ito,[1] Haruto Ishikawa,[2] Yasuhisa Mizutani[2]

Heat serves not only as an energy source to drive chemical reactions but also as a signal to transmit information in living cells. To understand the mechanism of the heat-induced signaling, it is required to develop a technique for site-selective heating of cells. Protein molecular heaters have been developed by utilizing the rapid non-radiative relaxation of photoexcited heme. In this study, we examined the heating ability of 2-heme 4D2, a *de novo* protein containing two hemes, by observing the temperature rise of solvent water using Raman spectroscopy. Presence of two hemes in 2-heme 4D2 allows higher density of heme per volume and, thus, 2-heme 4D2 is expected to be a more efficient molecular heater than proteins containing a single heme.

Sample solutions containing 2-heme 4D2 were irradiated with CW light of 532 nm for the heating. Raman scattering was observed by CW light of 405 nm. Spectral changes in the OH stretching bands at 2800–3800 cm^{-1} were observed, which were attributed to the temperature rise of the solvent water. Figure 1 shows the dependence of the temperature rise on pump laser power. These observations indicated that the temperature rise is almost proportional to the pump laser power and the temperature of water can be raised by 5.0 K upon 100 mW irradiation.
Keywords : Photothermal conversion; Heme protein; Raman spectroscopy

熱は、細胞内において化学反応の駆動や情報伝達のシグナルとして働く。熱による情報伝達の機構を理解し制御するためには、細胞を部位選択的に加熱する技術が必要である。これまでに、光誘起されたヘムの高速な無輻射緩和を利用して、光エネルギーを熱エネルギーに変換する分子ヒーターの開発が行われてきた [1)]。本研究では、2つのヘムを含む *de novo* タンパク質である 2-heme 4D2 に着目し、ラマン分光法を用いて水溶媒の温度上昇を観測した。2-heme 4D2 はタンパク質 1 分子に 2 つのヘムを含んでおり、体積当たりのヘム濃度を高くすることができるため、より高効率な分子ヒーターとして利用できることが期待される。

実験では、2-heme 4D2 を含む溶液に励起光として波長 532 nm の CW 光を照射し、波長 405 nm の CW 光でラマン散乱を観測した。2800–3800 cm^{-1} の OH 伸縮振動バンドに変化が見られ、この変化は水の温度上昇に帰属できた。図 1 は、上昇温度の励起光出力依存性を示している。実験結果から、上昇温度は励起光出力にほぼ比例し、100 mW のポンプ光照射下では水溶媒の温度が 5.0 K 上昇することが明らかになった。

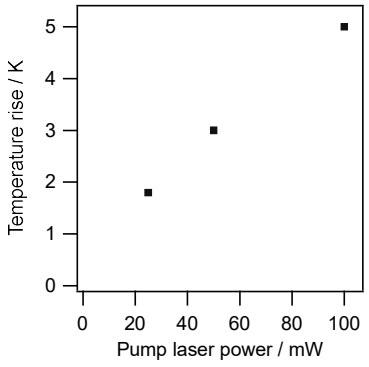


図 1. 上昇温度の励起光出力依存性

1) Y. Mizutani, M. Mizuno, *J. Chem. Phys.* **2022**, 157, 240901.

© The Chemical Society of Japan

光誘起フォールディング反応ダイナミクスに対するクラウディング効果

（京都大学[1]・徳島大学[2]・北海道大学[3]）○藤原 圭梧[1]・中曽根 祐介[1]・中岡 育也[1]・大田 帆香[3]・川越 聡一郎[2]・石森 浩一郎[3]・斎尾 智英[2]・寺嶋 正秀[1]
Crowding effects on light-induced folding dynamics ([1]*Kyoto University*, [2]*Tokushima University,* [3]*Hokkaido University*) ○Keigo Fujiwara,[1] Yusuke Nakasone,[1] Ikuya Nakaoka,[1] Honoka Ohta,[3] Soichiro Kawagoe,[2] Koichiro Ishimori,[3] Tomohide Saio,[2] Masahide Terazima[1]

The intracellular environment is highly crowded with various macromolecules, leading to significant differences in protein behavior compared to dilute solutions. Therefore, it is necessary to carry out experiments in crowded environments to analyze biomolecular reactions occurring in the intercellular environment. Previously, we utilized the photoisomerization of azobenzene to optically control protein folding. In this study, we investigated the folding reaction in crowding environments using time-resolved transient grating (TG) spectroscopy. We found that significant changes in the TG signal under crowded conditions compared to dilute solutions. Notably, within the Ficoll70-crowded environment, we observed that the unfolding state exhibits a larger diffusion coefficient than the folding state, indicating that the unfolded state becomes more compact due to the size-excluded volume effect. Our findings unveiled alterations in molecular shape within crowded environments, with significant variations dependent on the type of crowding agent employed. We also discuss the crowding effect on kinetic parameters of folding reaction.
Keywords : Transient Grating method; Crowding effects, AzoGB1, Protein folding

生体内は様々な分子が混在するクラウディング環境であり、タンパク質の挙動も希薄溶液中とは大きく異なると考えられている。そのため生体内で実際に起こっている反応の解析にはクラウディング環境を模倣した溶液中での実験が必要である。本研究で取り上げる AzoGB1 は、Gタンパク質 B1 ドメインのヘリックス構造にアゾベンゼンを導入した人工タンパク質であり、アゾベンゼンの光異性化反応を利用して、高次構造の形成・崩壊を光可逆的に制御できる。これまでに過渡回折格子（TG）法を用いた解析により、タンパク質のフォールディング反応が光励起後ミリ秒の時間スケールで起こることを明らかにした。本研究ではこのフォールディング反応に対するクラウディング効果を調べるために、高分子（PEG200, PEG6000, Ficoll70 など）を高濃度に溶かした溶液中での反応解析を行った。その結果、TG 信号の強度や形が希薄バッファー中と比較して大きく変化することがわかった。特に、多糖である Ficoll70 をクラウディング剤として用いた環境下では、アンフォールド状態がフォールド状態よりも拡散係数が大きいことがわかった。これは希薄バッファー中とは逆の挙動であり、その要因として排除体積効果によりアンフォールド状態の分子形状がコンパクトになった可能性を考えている。本会では、こうした分子形状に対するクラウディング効果に加えて、速度論的解析の結果も併せて議論する。

© The Chemical Society of Japan

光センサータンパク質 OCP とその制御タンパク質 FRP の相互作用ダイナミクス

(京大院理[1]・学習院大理[2]) ○渡嘉敷 直志[1]・大畑 貴聖[1]・床次 俊郎[2]・中曽根 祐介[1]・寺嶋 正秀[1]

Interaction dynamics between blue-green light sensor protein OCP and its regulation protein FRP ([1]*Graduate School of Science, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Science, Gakushuinn University*) ○Tadayuki Tokashiki[1], Takatoshi Ohata,[1] Shunrou Tokonami[2] , Yusuke Nakasone[1], Masahide Terazima[1]

Orange Carotenoid Protein (OCP) is a blue-green light sensor protein in cyanobacteria, and it is involved in the non-photochemical quenching of photosystems. Previously, we have elucidated that photoexcitation of OCP leads to structural change and dimerization using the time-resolved transient grating (TG) method. In this study, to gain a deeper understanding of the signaling mechanisms, we purified the protein FRP, which is known to downregulate OCP activity, and investigated the intermolecular interaction dynamics between FRP and OCP upon photoexcitation. The intensity of the TG signal is significantly increased by the presence of FRP (Fig. 1), representing the light-dependent interaction with FRP. Furthermore, from the grating wavenumber dependence of the TG signal (Fig. 2), we revealed the transient formation the hetero-complex of OCP with FRP in a time-resolved manner.

Keywords : Transient Grating method, Orange Carotenoid Protein, Light Sensor Protein, Downstream protein, Intermolecular interaction dynamics

オレンジカロテノイドタンパク質 OCP はシアノバクテリアが持つ青緑色光センサータンパク質で、光化学系 II の消光的防御作用に関わる。我々はこれまでに OCP が光励起により分子内の構造変化後に二量体を形成するという反応を時間分解で明らかにした。本研究では、OCP の活性を抑制することで知られるタンパク質 FRP に注目し、OCP との分子間相互作用を調べた。OCP は光励起により光状態となったのちに、自発的に暗状態へと戻るが、FRP 存在下ではその暗回復速度が非常に速くなることが知られている。今回我々はその分子間相互作用ダイナミクスを過渡回折格子法(TG 法)により調べた。まず、OCP のみのときと比べて FRP が存在することで分子拡散信号の強度が顕著に増大することがわかった(Fig.1)。これは、FRP 存在下では、より大きな拡散係数変化が起こっていることを意味し、OCP と FRP の複合体形成を示唆する。さらに、その反応ダイナミクスを調べるために TG 信号の格子波数依存性を調べたところ(Fig.2)、OCP の構造変化に続いて、FRP と過渡的な複合体を形成することを時間分解で明らかにした。

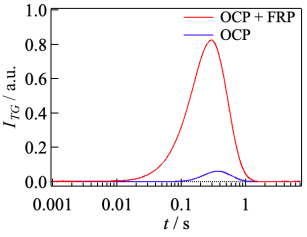


Fig. 1 TG signals of OCP and OCP-FRP
(Normalized by concentration of OCP)

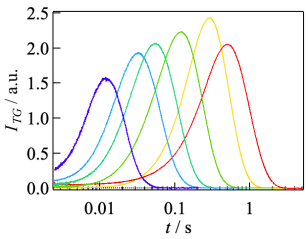


Fig. 2 Grating wavenumber dependence of TG signals

© The Chemical Society of Japan

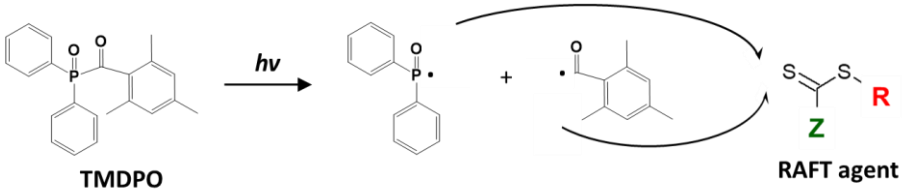
RAFT 剤の置換基が光重合開始ラジカルとの反応に及ぼす影響の検証

（京都工繊大 分子化学）○三宅 祐輔・岩見 崇大・田鍋 果歩・金折 賢二

Verification of the effect of substituents in RAFT agents on their reaction with photo-initiated radicals (*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering*, *Kyoto Institute of Technology*) ○ Yusuke Miyake, Takahiro Iwami, Kaho Tanabe, Kenji Kanaori

Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, a type of living radical polymerization, enables simple and precise polymer design and reaction control only by adding a RAFT agent. Self-assembly formation under control of temperature further could expand the design of functional polymers, and the use of photoinduced initiation reactions is required. In this study, we focused on the photo-polymerization initiator diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TMDPO), which has been reported to realize efficient and relatively highly controllable polymerization. Reaction mechanism and reactivity between the radicals generated from TMDPO and RAFT agents with different structural characteristics were evaluated using electron spin resonance (ESR) spectroscopy, and the possibility of side reactions in the use of TMDPO were discussed. The structure of the reaction intermediate radical species observed by ESR spectroscopy differed depending on the structure of the RAFT agents. Furthermore, the reactivity between benzoyl radicals and RAFT agents showed particularly significant differences depending on the structure of the RAFT agents. They suggested the influence of the structural characteristics of the RAFT agent on side reactions.
Keywords : Photo-initiator; RAFT agent; ESR spectroscopy; Radical reaction mechanism

リビングラジカル重合法の一種である可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合法は RAFT 剤添加により簡易かつ精密な高分子設計と反応制御を実現する。自己集合体形成は更なる機能性ポリマーのデザイン性を更に広げるが、温度コントロールが重要となり、光誘起開始反応の利用が求められる。[1] 本研究では効率的かつ比較的制御性の高い重合の実現例が報告される光重合開始剤 Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine Oxide (TMDPO)に着目した。開始剤より生じるラジカルと、構造的特徴の異なる RAFT 剤との反応性および反応機構について、電子スピン共鳴（ESR）分光法により評価し、TMDPO 利用における副反応の可能性および RAFT 剤の構造的特徴との相関性の検証を行った。ESR 分光法により観測された反応中間体ラジカル種の構造と、TMDPO より生じるベンゾイルラジカルとの反応性において特に顕著な差が見られ、RAFT 剤の構造的特徴が副反応に及ぼす影響が示唆された。



1) J. Tan, J. He, X. Li, Q. Xu, C. Huang, D. Liu, L. Zhang, *Polym. Chem*. **2017**, *8*, 6853.

© The Chemical Society of Japan

ベンゼンを中心としたカルバゾールオリゴマーの励起状態ダイナミクス

（愛媛大院理工[1]・愛媛大ADRES[2]）○木村悠雅[1]・齋藤竜太[1]・森重樹[2]・宇野英満[1]・高瀬雅祥[1]・石橋千英[1]
Excited-state dynamics of benzene-centered carbazole oligomers
([1]Ehime Univ.; [2]ADRES Ehime Univ.) ○Kimura Yuga,[1] Saito Ryuta,[1] Mori Shigeki,[2] Uno Hidemitsu,[1] Takase Masayoshi,[1] Ishibashi Yukihide[1]

In this study, we synthesized a benzene-centered carbazole hexamer (**Bz-6Cz**) and performed steady-state absorption/fluorescence and ultrafast time-resolved spectroscopies. As a result, the absorption spectrum showed a new absorption band from 360 nm to 400 nm due to the mutual interaction between neighboring carbazole groups in addition to the absorption of phenylcarbazole. This interaction induced the broadening and the red-shift of fluorescence. The transient absorption spectroscopy revealed that the absorption band due to the carbazole cation with a peak at 825 nm was observed just after the excitation. In the presentation, we will detail the excited-state dynamics of **Bz-6Cz** and compare it with those of benzene-centered carbazole oligomers having different numbers of carbazole groups.

Keywords : Excited-state dynamics; Toroidal molecular arrangement; Femtosecond transient absorption spectroscopy

本研究では、Fig. (a)に示すベンゼンを中心としその周囲にカルバゾール基が 6 つ配置した化合物(**Bz-6Cz**)を合成し、定常吸収・蛍光分光および超高速時間分解分光法を用いてジクロロメタン溶液中における **Bz-6Cz** の励起状態ダイナミクスを調べた。その結果、吸収スペクトルにおいてフェニルカルバゾール(**Bz-1Cz**)の吸収帯に加え、360 nm から 400 nm においてカルバゾール基が集積したことによる新たな吸収帯が観測された(Fig. (b))。蛍光スペクトルは、その相互作用によってブロードになり、レッドシフトした。また過渡吸収分光測定により、励起直後に **Bz-1Cz** には観測されなかった 825 nm 付近のカルバゾールカチオンの吸収信号が現れることが分かった(Fig. (c))。またベンゼンを中心としその周囲のカルバゾール基が 3 つ以上隣接した化合物(**Bz-nCz**, n=3~5)では、励起直後にカルバゾールカチオンの吸収信号が観測された。つまり、カルバゾールカチオンの生成には、カルバゾール基の集積が影響していることが示唆された。発表では、**Bz-nCz** (n=1~5)の結果を含め、**Bz-6Cz** の励起状態緩和過程を詳細に議論する。

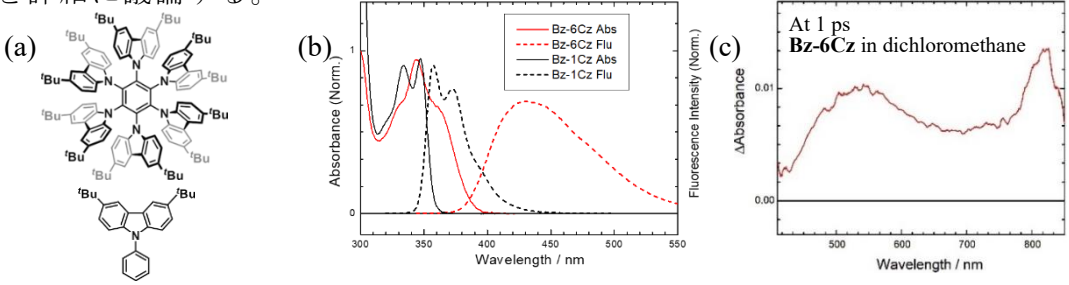


Fig. (a)Molecular structure of **Bz-6Cz** (above) and **Bz-1Cz** (below). (b)Steady-state absorption (solid line) and fluorescence (dashed line) spectra of **Bz-6Cz** (red) and **Bz-1Cz** (black). (c)Transient absorption spectrum of **Bz-6Cz** at 1 ps after the excitation (375 nm exc. and 150 fs FWHM).

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 06. 分析化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 A1453(14号館 [5階] 1453)

[A1453-2am] 06. 分析化学

座長：吉村 英哲、大城 敬人

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1453-2am-01]
「情報伝達物質のサイクリックグアニン分子の１分子識別法の開発」
○福田 佳帆[1]、大城 敬人[2]、小本 祐貴[2]、谷口 正輝[2] (1. 金蘭千里高等学校、2. 大阪大学　産業科学研究所)

英語
9:10 ~ 9:20
[A1453-2am-02]
腫瘍マーカー分子のヒドロキシメチル化シトシン分子の１分子識別法の開発
○中村 心咲[1,2]、大城 敬人[2]、小本 祐貴[2]、谷口 正輝[2] (1. 梅花高等学校、2. 大阪大学　産業科学研究所)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1453-2am-03]
遺伝子発現制御にかかわるアセチル化リジンの１分子検出法の開発
○野津 柚乃[1]、大城 敬人[2]、小本 祐貴[2]、谷口 正輝[2] (1. 兵庫県立加古川東高等学校、2. 大阪大学　産業科学研究所)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1453-2am-04]
筋ジストロフィー症解明・診断に向けたメチルリジン１分子識別法の開発
○濱崎 鈴和[1]、大城 敬人[2]、小本 祐貴[2]、谷口 正輝[2] (1. 大阪大谷高等学校、2. 大阪大学　産業科学研究所)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1453-2am-05]
Cu(111)表面におけるアセチレンの脱水素化反応に関する単一分子レベル研究
○舘田 匠馬[1,2]、李 民喜[1,2]、稲垣 万貴[2]、勝部 大樹[2]、数間 恵弥子[1,2]、金 有洙[1,2] (1. 東大、2. 理研)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1453-2am-06]
走査トンネル顕微鏡を用いた銀表面上におけるCO_2の吸着状態の実空間観測
○小粥 徹[1,2]、李 民喜[1,2]、稲垣 万貴[2]、数間 恵弥子[1,2]、金 有洙[1,2] (1. 東大、2. 理研)

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1453-2am-07]
HS-GCMS分析による構造トリアシルグリセロールの酸化劣化ガスの経時変化
○佐藤 博文[1]、服部 幸太郎[2]、大高 敦[2] (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所、2. 大阪工業大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1453-2am-08]
ケーブル火災の早期検出に向けたガスセンサーシステムの開発
○杉谷 元優[1]、田中 航[1]、細見 拓郎[1]、高橋 綱己[1]、Jiangyang Liu[1]、柳田 剛[1,2] (1. 東大、2. 九大)

10:20 ~ 10:30
休憩

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1453-2am-09]
ポリプロピレン樹脂に含まれる難燃剤の経皮曝露試験を通じた安全性評価
○井立 寛人[1]、石田 真穂[2]、徳村 雅弘[2]、白井 智大[1]、宮崎 高則[1]、牧野 正和[2] (1. 東ソー株式会社、2. 静岡県立大学)

英語
10:40 ~ 10:50
[A1453-2am-10]
Sbドーパントと金属ナノ粒子触媒を用いた環境変動に対して堅牢なSnO_2ナノフィルムガスセンサ
○WANG Xl[1]、本田 陽翔[1]、高橋 綱己[1]、Jirayupat Chaiyanut[1,3]、田中 航[1]、細見 拓郎[1]、Chen Chia-Hsiu[3]、入江 満[3]、柳田 剛[1,2] (1. 東大院工、2. 九大総理工、3. MI-6㈱)

英語
10:50 ~ 11:00
[A1453-2am-11]
界面・構造制御によるナノセルロース水晶振動子湿度センサーの高感度化
○曾 静[1]、田中 航[1]、細見 拓郎[1]、高橋 綱己[1]、劉 江洋[1]、柳田 剛[1,2] (1. 東大院工、2. 九大総理工)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1453-2am-12]
オプトードによるブチリルコリンエステラーゼの簡易測定法の検討
○佐藤 怜[1]、正留 隆[1] (1. 芝浦工業大学)

英語
11:10 ~ 11:20
[A1453-2am-13]
CRISPR/Cas12aシステム及び自己検査用血糖値測定器を組み合わせた核酸定量を可能とする紙基板分析デバイスの開発
○谷藤 遥平[1]、童 国棟[1]、蛭田 勇樹[1]、チッテリオ ダニエル[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[A1453-2am-14]
石英系シングルモード光導波路を用いた尿素濃度計測
○臼倉 拓弥[1]、佐藤 直樹[1]、松原 礼高[1] (1. 古河電気工業株式会社)

日本語
11:30 ~ 11:40
[A1453-2am-15]

© 2024 公益社団法人日本化学会

プラズモン増強蛍光イメージングによる唾液中のカンジダマンナン変化量評価

○能見 隆登[1]、八子 将也[1]、名和 靖矩[1]、田和 圭子[1]、栗田 浩[2] (1. 関西学院大学院理工、2. 信州大医)

© 2024 公益社団法人日本化学会

情報伝達物質のサイクリックグアニン分子の１分子識別法の開発

（金蘭千里高等学校 [1]，大阪大学 [2]）○福田佳帆 [1]，大城 敬人 [2]、小本 祐貴 [2]、谷口 正輝 [2]
Development of a Single-Molecule Identification Method for cGMP for understanding a Second messenger molecules ([1]Kinransenri High School, [2] *Osaka University*) ○ Kaho Fukuda[1], Takahito Ohshiro[2], Yuki Komoto[2], Masateru Taniguchi[2]

Cyclic guanosine monophosphate (cGMP), a second messenger, is involved in many physiological processes such as neurotransmission, vascular regulation, cell proliferation, plasticity, and cardiac function, and requires precise regulation. is important. In this study, we conducted high-speed current measurements of cyclic guanosine (cGMP) and its control molecule GMP using nanogap electrodes, and performed machine learning by extracting features from the signals. As a result, we achieved high discrimination ability from similar substances such as cAMP and GMP. Since cGMP is associated with a variety of diseases, this technology will contribute to the advancement of future medical research.
Keywords：Single-Molecule Detection; Nucleotide; Epigenetic modification; Nano-device

情報伝達物質であるサイクリックグアノシン一リン酸(cGMP)は、生物機能を考えるうえで、神経伝達、血管調節、細胞増殖、可塑性、心臓機能など、多くの生理学的プロセスに関与し、正確な調整が重要である。そもそも cGMP は，体内では細胞内のエネルギー伝達やシグナル伝達に使われるグアノシン三リン酸（GTP）から生成され、さらに cGMP は加水分解され GMP に分解される（図 1）.

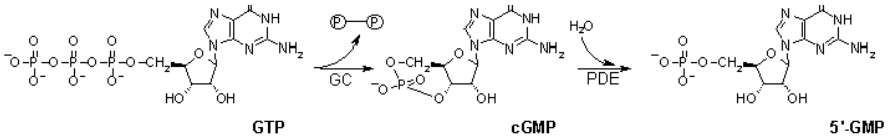


図 1　cGMP の合成、分解スキーム

本研究では、サイクリックグアノシン(cGMP)の１分子識別を目的とする．これまで，当研究室では核酸塩基などの生体分子の１分子識別に成功している [1)-4)]．　cGMP の識別では，その類似分子である GMP や GTP，cAMP との識別が必要となる．測定溶液として、cGMP および類似分子である GTP や GMP，cAMP の水溶液を濃度 1μM に調製しこれを用いた．この溶液を１分子ごとの電気伝導度を，ナノギャップ電極により高速電流計測を行った．その結果、１分子ごとの電流シグナルを得ることに成功した．このシグナルから特徴量を抽出し，機械学習による１分子の識別を試みた。その結果，類似物質と F1 値 0.7 以上の識別を達成した．このことから，cGMP の１分子識別により，生体内での情報伝達の理解をすすめることにつながると考えられる．

引用: 1) *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 19304, 2) Sci.Rep., **2019**, 9, 3886，3）*Nat. Nanotech.* **2014**, 9,835-840 4) *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 15867−15873

© The Chemical Society of Japan

Development of a Single-Molecule Identification Method for Hydroxymethyl Cytosine in Tumor Marker Molecules

([1]*Baika High School,* [2] *Osaka University, ISIR*) ○Misaki Nakamura[1], Takahito Ohshiro[2], Yuki Komoto[2], Masateru Taniguchi[2]

Keywords: DNA, RNA, Single-Molecule Detection, Tunnel-Current, Epigentics

Cancer is the most common cause of death in Japan, and it is said that one in two people will develop cancer at some point in their lifetime [1)]. Early diagnosis can reduce the burden of treatment and lower the mortality rate [2)]. Therefore, there is a demand for fast and accurate diagnostic methods. Hydroxymethyl cytidine (5-hmC: See Figure) is gaining attention as an epigenetic marker for cancer. 5-hmC can be detected before symptoms appear, enabling early detection. Conventional detection methods include mass spectrometry and conversion of modified nucleic acids (5-hmC) to different nucleobases followed by sequencing.

In this study, we focused on hydroxymethyl cytidine (5-hmC), an oxidized modification of cytosine in DNA and RNA, and employed single-molecule quantum measurement for the detection of this modified molecule (5-hmC). This method has the advantage of directly detecting and identifying molecules in an aqueous solution on a single-molecule basis. So far, we have successfully identified single molecules of nucleobases and amino acids using highly sensitive and rapid electrical measurement technology with a nano-gap electrode device [3)-6)]. For the measurement solution, we adjusted the concentration to 1uM using 5-hmC and cytidine (C), a control molecule. We conducted rapid current measurements with the nano-gap electrode. As a result, we successfully obtained current signals for each molecule. From these signals, we extracted characteristic features and attempted to identify single molecules through machine learning. As a result, we successfully created a classifier with an F-measure value of over 0.8 for distinguishing between 5-hmC and C. This technology is expected to be applied to early diagnosis and prognostic evaluation of cancer.

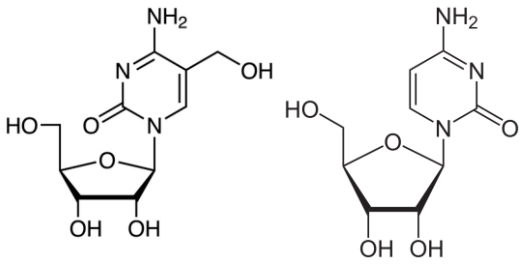


Figure:(Left) Hydroxymethyl Cytidine (5-hmC), (Right): Cytidine

Reference: 1). 国立がん研究センターがん情報サービス (https://ganjoho.jp/reg_stat/statistics/stat/summary.html) 2). 国立がん研究センター https://www.ncc.go.jp/jp/information/pr_release/2020/0317/ncc_press_release_20200317_01.pdf. 3) *Sci. Rep.* 2021, 11, 19304, 4) *Sci.Rep.*, 2019, 9, 3886, 5) *Nat. Nanotech.* 2014, 9,835-840 6) *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 15867−15873

© The Chemical Society of Japan

遺伝子発現制御にかかわるアセチル化リジンの１分子検出法の開発

(兵庫県立加古川東高等学校[1]、 大阪大学[2]) ○野津柚乃[1]、大城 敬人[2]、小本 祐貴[2]、谷口 正輝[2]

Development of a Single-Molecule Detection Method for Acetylated Lysine in Gene Expression Regulation ([1]Hyogo Prefectural East Kakogawa High School, [2] Osaka University, ISIR) ○Yuno, Notsu[1], Takahito Ohshiro[2], Yuki Komoto[2], Masateru Taniguchi[2]

This study developed a method to identify and measure acetylated lysine, a crucial marker in histone acetylation, at the single-molecule level. Detecting acetylated lysine is vital for understanding gene expression control mechanisms through quantifying histone acetylation. Using a nano-gap electrode, we measured both acetylated and unmodified lysine molecules. Machine learning analysis of the measured signals revealed high discriminative ability. Future detection of acetylated lysine in histones is expected to enable quantitative visualization of gene expression.
Keywords : Single-Molecule Detection; Nucleotide; Epigenetic modification; Nano-device

タンパク質のエピジェネティクス研究は、細胞の発生、成長、疾患の発症における重要なプロセスを理解に繋がり、将来的に疾患の治療や予防に役立つ可能性がある重要な分野である。これまでタンパク質のアミノ酸修飾として、アセチル化とメチル化などが報告されており、アセチル化は主に転写活性化に寄与し、メチル化は遺伝子発現の調節と染色体の安定性に関与することが知られている。

本研究では、遺伝子発現の制御理解に不可欠であるヒストン中のリジンのアセチル化に注目し、アセチル化リジンの一分子レベル識別・計測法の開発を試みた。ナノギャップ電極を用いて、アセチル化リジンと未修飾リジン分子の高速電気計測技術を行った．これまでに、ナノギャップ電極デバイスによる高速電気計測技術を利用し、核酸塩基・アミノ酸などの生体分子の１分子識別に成功している[1)-4)]。実験はまず、測定溶液として、アセチル化リジン および対照分子であるリジンの水溶液を濃度 1μM に調製し、これを用いた。ナノギャップ電極を用いてこの溶液の高速電流計測を行った。その結果、１分子ごとの電流シグナルを得ることに成功した。このシグナルから特徴量を抽出し、機械学習による１分子の識別を試みた。その後，アセチル化リジンとリジンの 1 分子シグナルのデータの 80%をもちいて分類器を学習させ、残りのテスト用データを識別し精度を評価した。その結果、精度 0.8 以上の分類器の作成に成功した。本研究は、ヒストンのアセチル化リジン検出を通じた遺伝子発現の定量的可視化が期待される。

引用: 1) Sci. Rep. 2021, 11, 19304, 2) Sci.Rep., 2019, 9, 3886，3）Nat. Nanotech. 2014, 9,835-840 4) J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 15867−15873

© The Chemical Society of Japan

筋ジストロフィー症解明・診断に向けたメチルリジン１分子識別法の開発

（大阪大谷高等学校[1], 阪大[2]）○濵﨑鈴和[1]，大城 敬人[2]、小本 祐貴[2]、谷口 正輝[2]
Development of a Single-Molecule Identification Method for Methyllysine Towards Elucidating and Diagnosing Muscular Dystrophy ([1]Osaka Ohtani High School, [2]Osaka University, ISIR) ○ Ririna Hamasaki[1], Takahito Ohshiro[2], Yuki Komoto[2], Masateru Taniguchi[2]

This study developed a method to identify and measure methylation modifications of lysine related to muscular dystrophy. Utilizing a nano-gap electrode device for high-sensitivity, rapid electrical measurements, methylated lysine molecules were identified at the single-molecule level. The data obtained were analyzed using machine learning, with the discriminative ability assessed based on the F-value. The results confirmed a high capability in distinguishing differences in methylation and the presence or absence of methylation. This method holds promise for applications in diagnosing muscular dystrophy, understanding its pathology, and developing treatments.
Keywords : RNA; Single-Molecule Detection; Tunnel-Current; Epigentics

筋肉が弱くなる老化現象や, 若年で筋肉が徐々に弱くなる筋ジストロフィーという疾患がある．この原因の一つとして，筋肉のミオシン中に存在するアミノ酸であるリジンの後天的修飾が，筋力低下に関係していることが報告されている．本研究では筋ジストロフィーに関連するリジンのメチル修飾に注目し，この修飾検出法として 1 分子検出法を用いることとした。これまで，ナノギャップ電極デバイスによる高感度・高速の電気計測技術を利用し、核酸塩基・アミノ酸などの生体分子の１分子識別に成功している [1)-4)].

本研究では、メチルリジン モノメチル体：1Mlys1Mlys，ジメチル体:2Mlys，トリメチル体：3 Mlys の１分子識別を目的とする． メチルリジンの識別では，その類似分子であるリジンとの識別が必要となる．測定溶液として、メチルリジン（1Mlys，3 MlysMlys）および類似分子であるリジンの水溶液を濃度 1 μ M に調製し，これを用いた．この溶液を，ナノギャップ電極により高速電流計測を行った．その結果、１分子ごとの電流シグナルを得ることに成功した. このシグナルから特徴量を抽出し，機械学習による 1 分子の識別を試みた。その結果，類似物質リジンでと各メチル化リジンとの識別能が F 値としては 0 5 以上とする学習器を作成することに成功した．ここでは，メチル化リジン分子を一分子レベルで識別を目的とする機械学習による F 値評価で高い識別能を得られたことから、メチル化の有無や程度の差異を明確に検出できることを示唆している。この技術は筋ジストロフィーの診断、病態理解、治療法開発に応用が期待される。

引用: 1) Sci. Rep. 2021, 11, 19304, 2) Sci.Rep., 2019, 9, 3886，3）Nat. Nanotech. 2014, 9,835-840, 4) J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 15867−15873

© The Chemical Society of Japan

Cu(111)表面におけるアセチレンの脱水素化反応に関する単一分子レベル研究

（東大[1]・理研[2]）○舘田 匠馬[1,2]・李 民喜[1,2]・稲垣 万貴[2]・勝部 大樹[2]・数間恵弥子[1,2]・金 有洙[1,2]

Single-molecule study of acetylene dehydrogenation on Cu(111) surface ([1]*The Univ of Tokyo*, [2]*RIKEN*) ○Shoma Tateda[1,2], Minhui Lee[1,2], Maki Inagaki[2], Daiki Katsube[2], Emiko Kazuma[1,2], Yousoo Kim[1,2]

Acetylene is used as a carbon source in the synthesis of graphene[1] and silicon carbide[2] by chemical vapor deposition. For these syntheses using acetylene, a dehydrogenation reaction occurs on the surface as the first step of the reaction. In this study, we deposited acetylene on Cu(111) single crystalline surface and investigated the dehydrogenation reaction of a single acetylene molecule by scanning tunneling microscopy (STM). The combination of the STM analysis and density functional theory calculation allows us to elucidate the process of the dehydrogenation reaction. When the tunneling current was applied at the bias of 3.0 V from the STM tip above a single acetylene molecule, the dehydrogenation reaction was observed (Fig. 1). The current trace measurements show that the two hydrogen atoms dissociated at one step or almost simultaneously (Fig. 2).

Keywords : Surface Reaction; Single-molecule study; Dehydrogenation; Scanning Tunneling Microscope; Density Functional Theory

アセチレンは化学気相成長法によるグラフェン[1]や炭化ケイ素[2]の合成において炭素源として利用される。これらの合成では、反応の第一段階として表面における脱水素化が進行すると考えられる。本研究は、表面におけるアセチレンの脱水素化過程を単一分子レベルで明らかにすることを目的とし、Cu(111)単結晶表面に吸着したアセチレン単一分子の脱水素反応を走査トンネル顕微鏡（STM）により観測した。STMによる反応の解析と密度汎関数理論を用いた計算を比較することで、単一分子の脱水素反応の反応過程を解明した。アセチレン単一分子の上に STM 探針を配置し+3.0 V の電圧を印加すると、分子の反応が観察された（Fig. 1）。また、トンネル電流の変化から、2 つの水素がほぼ同時に解離していることが明らかとなった（Fig. 2）。

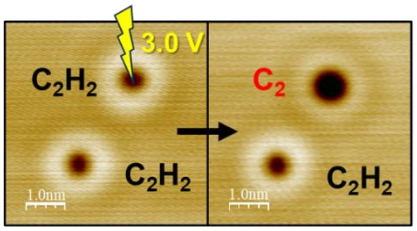


Fig.1 Dehydrogenation reaction of acetylene induced with tunneling current.

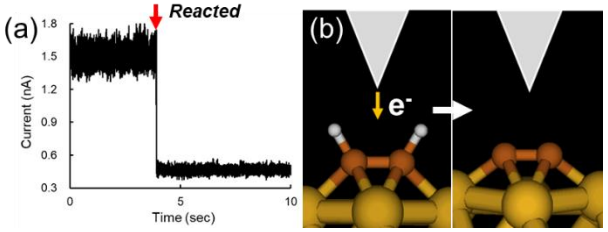


Fig.2 (a) Current trace measurement. (b) Schematic illustration of dehydrogenation reaction with STM tip.

[1] H. Ago *et al.*, *Appl. Phys. Express* **2013**, 6, 075101. [2] C. F. Wang and D. S. Tsai, *Mater. Chem. Phys.* **2000**, 63, 196.

本研究は環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」の支援の下で実施された。

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

走査トンネル顕微鏡を用いた銀表面上における CO_2 の吸着状態の実空間観測

(東大[1]・理研[2]) ○小粥 徹[1,2]・李 民喜[1,2]・稲垣 万貴[2]・数間 恵弥子[1,2]・金 有洙[1,2]
Real-space observation of CO_2 adsorption on silver surface using a scanning tunneling microscope (*[1]The Univ. of Tokyo [2]RIKEN*) ○Toru Okai[1,2], Minhui Lee[1,2], Maki Inagaki[2], Emiko Kazuma[1,2], Yousoo Kim[1,2]

Recently, many studies have been conducted on CO_2 reduction using metal catalysts. Most studies have been based on macroscopic analysis and microscopic analysis of interaction between metal surfaces and CO_2 molecules is not sufficiently performed. In this study, we focused on the adsorption process which is the first step of metal-catalyzed reactions. We conducted microscopic analyses of the adsorption structure of CO_2 molecules on Ag(110) using a scanning tunneling microscope at a molecular level. We found that CO_2 molecules formed islands on Ag(110) (Fig 1), with unit cells composed of two different states of molecules (P and L). To further investigate the interactions between the surface and molecules, we applied a voltage pulse on a single molecule of P and L. The molecule under the tip was desorbed at a negative voltage (Fig 2). We found the desorption energies of P and L are different, which indicates that the degree of surface-molecule interactions is different for P and L.
Keywords : CO_2, Adsorption structure, Analysis of single molecule, Scanning tunneling microscope

近年、金属触媒を用いた CO_2 還元反応の研究が盛んに行われている。既往研究の多くは巨視的な分析に留まり、金属表面と CO_2 分子の微視的な相互作用に関する分析が不足している。本研究では金属触媒反応における複数の素過程の中で、第一段階である吸着過程に着目し、分子分解能を持つ走査トンネル顕微鏡を用いて Ag(110) 上に吸着した CO_2 分子を実空間観測し、分子の吸着状態の微視的な分析を行なった。

CO_2 分子は Ag(110) 表面上において島を形成し(Fig 1)、島は二つの異なる吸着状態の分子(P、L)からなる単位格子を持つことがわかった。さらに分子と基板の相互作用について分析するため、P、L 分子それぞれの直上に探針から電圧を印可し、その前後での形態変化を観測すると、探針直下の分子の脱離現象が確認された(Fig 2)。しかし脱離する電圧の閾値には違いが見られた。この脱離エネルギーの違いは、P と L で分子と基板の間に存在する相互作用が異なることによって生じたと考えられる。

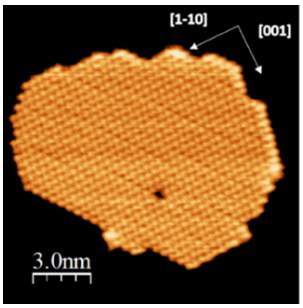


Fig 1. CO_2 island on Ag(110). (V = 20 mV、I = 100 pA)

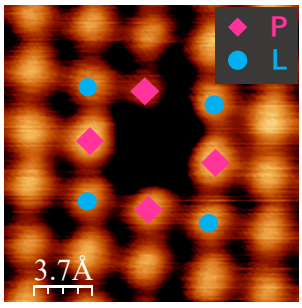


Fig 2. Desorption of L species under the tip. (V = 20 mV、I = 100 pA)

© The Chemical Society of Japan

HS-GCMS 分析による構造トリアシルグリセロールの酸化劣化ガスの経時変化

((地独)大阪産業技術研究所 [1]・大阪工業大学 [2]) ○佐藤 博文 [1]・服部 幸太朗 [2]・大高 敦 [2]

Time Course Analysis of Oxidative Deterioration Gas from Structural Triacylglycerol Evaluated by HS-GCMS ([1]*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*, [2]*Osaka Institute of Technology*) ○Hirofumi Sato,[1] Kotaro Hattori,[2] Atsushi Ohtaka[2]

Triacylglycerol (TAG), a major component of edible lipids, is degraded by various factors to produce deterioration gaseous compouds such as aldehydes and carboxylic acids. Previous studies have shown that radicals around the double bond are generated and the methylene double bond is peroxidized, from which various alkyl aldehydes are formed. In our study, we observed the aldehydes generated from structural lipids, such as triolein, as substrates over time, and observed the formation of shorter chain aldehydes that did not conform to the known cleavage pattern. Therefore, when we observed degradation behavior using nonanal as a substrate, we found that formates and alcohols were formed, suggesting that a Beyer-Villiger-type carbon reducing reaction was taking place (Figure 1).

Keywords : Lipid oxidation; Oxidative degradation, Deterioration gaseous compounds; Head space gas chromatography

食用脂質の主成分であるトリアシルグリセロール (TAG) は種々の要因で劣化してアルデヒドやカルボン酸などの劣化ガスを生じる。これまでの研究で二重結合周辺にラジカルが発生し、二重結合メチレン周辺がペルオキシド化され、ここから種々のアルキルアルデヒドが生成することが知られている。我々の研究では、構造脂質、たとえばトリオレインを基質にして発生するアルデヒドを経時的に観測したところ、時間とともに既知の開裂パターンに合致しない短鎖アルデヒドの生成も確認された。そこで、ノナナールを基質に劣化挙動を観察したところ、ギ酸エステルやアルコールが生成していることがわかり、バイヤービリガー型の減炭素反応が起きていることが示唆された (図 1)。

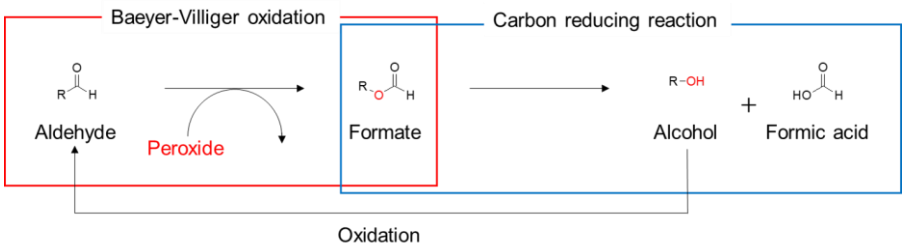


図 1 減炭素反応の予想メカニズム

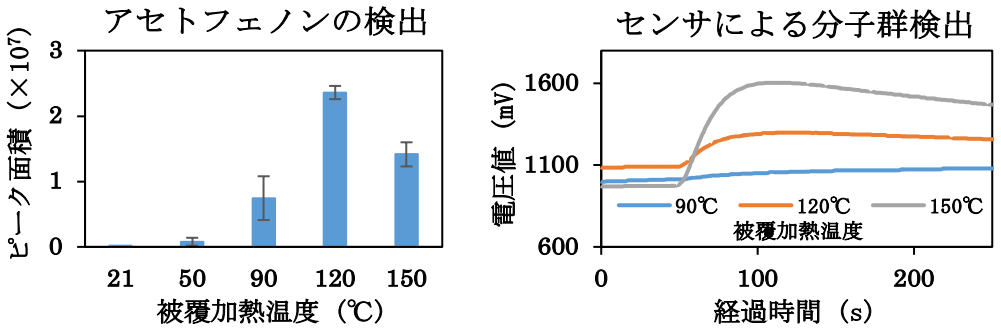
© The Chemical Society of Japan

ケーブル火災の早期検出に向けたガスセンサーシステムの開発

（東大院工 [1]・九大先導研 [2]）○杉谷 元優 [1]・田中 航 [1]・細見 拓郎 [1]・高橋 綱己 [1]・Jiangyang Liu[1]・柳田 剛 [1,2]
Development of gas sensor system for early detection of cable fires ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University*, [2]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Motomasa Sugitani,[1] Wataru Tanaka,[1] Takuro Hosomi,[1] Tunaki Takahashi,[1] Jiangyang Liu,[1] Takeshi Yanagida[1,2]

Electrical fires are most common fires in factories and workspaces. One of the main causes of electrical fires is abnormal overheating of electrical cables. For early detection of the overheating, infrared cameras are practically used to monitor the temperature of electrical cables. However, infrared cameras cannot detect the temperature of crowded electrical cables. In this study, we aim to construct a semiconductor gas sensor system that can detect odor molecules released from the insulation films and the sheaths as the temperature of electrical cables rise. A 600 V vinyl insulated wire (IV wire) was heated and the released gas were analyzed by gas chromatography mass spectrometry. We detected several volatile organic molecules released at temperatures higher than the conventional working temperature and lower than the melting temperature of the IV wire. In addition, we successfully detected these molecules by two commercially available semiconductor gas sensors.
Keywords : Cable fires; Early detection; Semiconductor gas sensor; Gas chromatography mass spectrometry

電気火災は、工場・作業所における火災で最も大きな割合を占める。電気火災の主な原因の 1 つに、電気ケーブルの過熱異常があげられる。過熱異常の早期発見に向けて、赤外線カメラを用いた電気ケーブルの温度をリアルタイムモニタリングするシステムが実用化されているが、混み合った配線の温度検知が困難という課題がある。本研究では、電気ケーブル火災を未然に防ぐために、電気ケーブルの温度上昇に伴い絶縁被膜・シースから放出される匂い分子を検出可能な半導体ガスセンサシステムの構築を目的とする。600V ビニル絶縁電線(IV 線)の絶縁被膜・シースを加熱して、ガスクロマトグラフィー質量分析を行ったところ、正常温度より高温かつ溶融温度より低温でアセトフェノンなど複数の分子が放出されることが分かった(左図)。また、市販の 2 種類の半導体ガスセンサによって、これらの分子群の検出に成功した(右図)。



© The Chemical Society of Japan

ポリプロピレンに含まれる難燃剤の経皮曝露試験を通じた安全性評価

（東ソー株式会社[1]・静岡県立大[2]）○井立 寛人[1]・石田 真穂[2]・徳村 雅弘[2]・白井 智大[1]・宮崎 高則[1]・牧野 正和[2]
Safety evaluation of Flame Retardants in polypropylene by dermal exposure ([1]*Tosoh Corporation*, [2]*University of Shizuoka*) ○Hiroto Idate,[1] Maho Ishida,[2] Masahiro Tokumura,[2] Tomohiro Shirai,[1] Takanori Miyazaki,[1] Masakazu Makino[2]

Flame retardants (FRs) are indispensable chemicals to our safe and affluent lives, which are used to improve the fire resistance performance of materials such as plastics and fibers. On the other hand, there are concerns about the adverse effects of some FRs on the human body and the environment, and the safety evaluation of FRs has attracted much attention in recent years. In this study, we evaluated the safety of polypropylene resin containing brominated flame retardants (BFRs) by a dermal exposure test using an artificial skin model. The results indicated that skin absorption of BFRs with relatively large molecular weight and high lipophilicity (Log K_{ow} = 6.6~13.0) was below the detection limit. On the other hand, BFRs with low molecular weight and moderate lipophilicity (Log K_{ow} = 4.5) exhibited skin permeability. In the presentation, we will also report the result of a similar dermal exposure test on polymeric BFRs.
Keywords : Flame Retardants; Dermal Exposure; Safety Evaluation

難燃剤はプラスチックや繊維などの可燃性を低下させる添加剤であり、我々の豊かな生活に欠かせない化学物質である。一方、難燃剤の中にはヒトや生態系に害を及ぼす可能性があり、その安全性評価は近年ますます重要となっている[1, 2]。

本研究では、臭素系難燃剤を含むポリプロピレン樹脂と人工皮膚モデルを使用した経皮曝露試験にて、難燃剤種と樹脂劣化状態が皮膚吸収に与える影響を解析した。その結果、比較的に分子量が大きく親油性が高い（logK_{ow}=6.6～13.0）難燃剤の皮膚透過量は検出限界以下であった。一方で、低分子量かつ適度な親油性を有する（logK_{ow}=4.5）難燃剤は皮膚吸収を認めた。また、高分子型の臭素系難燃剤に関して同様の経皮曝露試験を実施したので、併せて報告する。

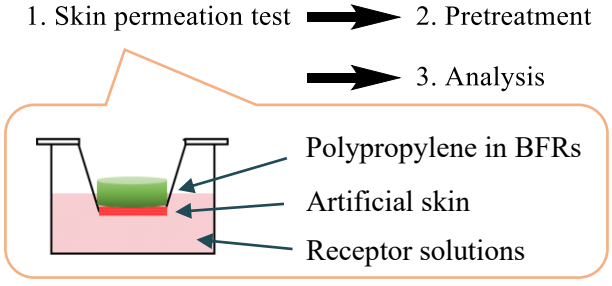


Fig. 1 Procedure of skin permeation measurement of BFRs

Table. 1 Skin permeation test results

BFRs	MW	log K_{ow}	Skin Permeation (ng / mL)
A	778	4.5	530
B	951	6.6	<20
C	1067	13.0	<20
D	943	13.0	<20

1) Liu, X. et al. *Chemosphere* **2017**, *168*, 272.
2) Abdallah, M. A.; Harrad, S. *Environ. Int.* **2018**, *118*, 26.

© The Chemical Society of Japan

Robust SnO_2 Nanofilm Gas Sensor with Sb Dopant and Metal Nanoparticle Catalysts under Environmental Variation

([1]*The Univ. Tokyo,* [2]*MI-6 Ltd.,* [3]*Kyushu Univ.*) ○ Xi Wang,[1] Haruka Honda,[1] Tsunaki Takahashi,[1] Chaiyanut Jirayupat,[1,2] Wataru Tanaka,[1] Takuro Hosomi,[1] Chia-Hsiu Chen,[2] Mitsuru Irie,[2] and Takeshi Yanagida[1,3]

Keywords: Gas Sensor; Metal Oxide Semiconductor; Robustness; Metal Catalyst; Doping

Environmental fluctuations, particularly in ambient humidity, can impact the metal oxide gas sensors' responses. In this study, we propose a strategic approach to mitigate the effects of environmental variability on the responses of metal oxide semiconductor gas sensors through the utilization of a heavily doped metal oxide nanofilm channel (2 wt% antimony-doped tin oxide: ATO) and metal catalyst nanoparticles.

Although the sensor response of ATO channels to ethylene decreased significantly compared to that of non-doped SnO_2 channels, the change in sensor response under humidity variation was much less than that of SnO_2 (Fig. 1). XPS analysis indicate that the amount of oxygen on the ATO surface is smaller than that on non-doped SnO_2, indicating reduced redox reactions between gas molecules and surface oxygen (Fig. 2). In addition, the Sb doping could have a masking effect on the changes in sensor electrical resistance due to undesired redox reactions because the number of Sb-induced carriers is much larger than defect-induced carriers (e.g., oxygen vacancies) which are affected by redox reactions.[1] Therefore, ATO is considered to be a robust sensor channel with low activity in redox reactions. Furthermore, Pt nanoparticle modification of ATO surface significantly improves the sensor response with reduced variation of sensor response under humidity fluctuations. This may be due to the electrical and catalytic effects of the Pt particles on ATO surface.[2] As a result, the LOD values were lowest for the sensor with Pt particles modified on ATO.

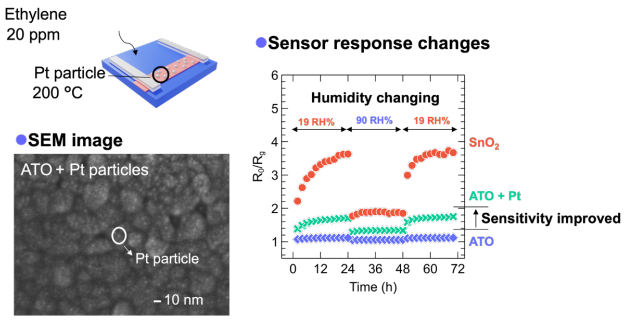


Fig. 1 SEM image and ATO with Pt nanoparticles sensor response during humidity variation.

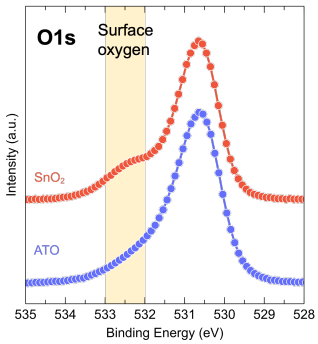


Fig. 2 O1s XPS spectra of SnO_2 and ATO

1) *Sensors and Actuators: B. Chemical.* **2022**, 371, 132603.
2) C. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6265.

© The Chemical Society of Japan

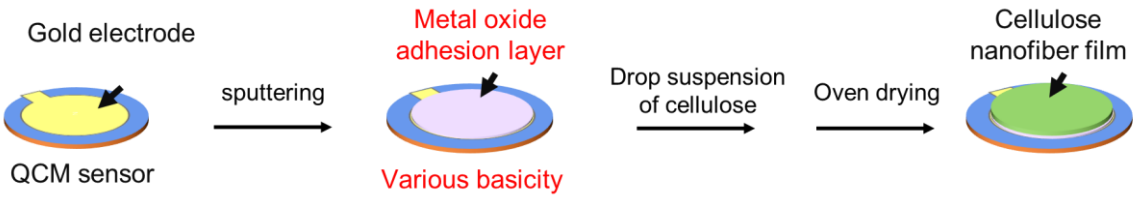
Interfacial engineering and structure control for highly sensitive nanocellulose quartz crystal microbalance humidity sensor

([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Graduate School of Engineering Science, Kyushu University*) ○ Jing Zeng,[1] Wataru Tanaka,[1] Takuro Hosomi,[1] Tsunaki Takahashi,[1] Jiangyang Liu,[1] Takeshi Yanagida[1,2]

Keywords: Humidity sensor; Cellulose; Metal oxide; Adhesive layer

Cellulose, a highly hydrophilic, abundant, and renewable bioresource, is emerging as an effective humidity sensing material. Cellulose coated on Quartz crystal microbalance (QCM) as humidity sensor is attracting scientific attention recently. Many researchers have modified functional group of cellulose as well as combined cellulose with polymer or carbon materials to further increase the sensing performance of cellulose coated QCM sensors. But few research has studied the interfacial effect between the electrode and the sensing layer. Because of the insufficient adhesive strength between the cellulose and the Au electrode of QCM, a robust adhesive layer is worthy of investigation to enhance the stability and sensitivity of the sensors.

Herein, a Quartz crystal microbalance (QCM) sensor coated with metal oxide thin film and 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO)-oxidized cellulose which contains abundant carboxy acid groups has been fabricated as a humidity sensor by simple dropping and oven drying method. Four types of metal oxide species are fabricated at Au electrode of QCM sensor via radio frequency sputtering as interfacial layer, including Nickel Oxide (NiO), Zinc Oxide (ZnO), Titanium Oxide (TiO_2), Tungsten Trioxide (WO_3). The NiO interfacial layer shows better humidity sensitivity enhancement, owing to its higher basicity and hydrophobicity, leading to intensive bulk shape of dispersion solution, resulting in denser and thicker sensing film of cellulose on QCM. To study the enhancement mechanism, the bulk shape of sensing film, the hydrophilicity of metal oxides interfacial layer was studied.



© The Chemical Society of Japan

オプトードによるブチリルコリンエステラーゼの簡易測定法の検討

○佐藤 怜[1], 正留 隆[1] (1. 芝浦工業大学)

A Simple Method for Measuring Butyrylcholinesterase by Optode

○Ryo Sato[1], Takashi Masadome[1] (1. Shibaura Institute of Technology)

Butyrylcholinesterase (BuChE) is produced in the liver, making it possible to quantify liver metabolic function through blood tests. The disadvantages of the conventional BuChE assay recommended by the Japanese Society for Clinical Chemistry (JSCC) are the use of expensive reagents and the need for expensive automated analyzers. In addition, there is a need for a rapid and simple BuChE assay that can screen emergency patients. μ-Paper Based Analytical Devices (μPADs) are chemical analysis systems in which a detection unit is placed on a piece of paper and a solution is permeated into the unit. The decrease in concentration of myristoylcholine chloride (MyrCh), a substrate of BuChE, is detected by an optode that responds to MyrCh. As a result, determination of BuChE is possible. In this study, we investigated a simple, inexpensive, and rapid detection method for BuChE using μPAD with an optode as a detector. A linear relationship between ΔE and BuChE concentration was obtained in the BuChE concentration range of 0-0.2 units-mL^{-1}.

Keywords : Optode, Enzymes, Simplified Analytical Method, μ-Paper Based Analytical Devices

ブチリルコリンエステラーゼ(BuChE)は肝臓で生成されることから，血液検査によって肝臓の代謝機能を数値化することが可能である. BuChE の従来の測定法である日本臨床化学会勧告法は，高価な試薬や，自動分析装置を用いることが欠点である．さらに，救急患者のスクリーニングが可能な BuChE の迅速，簡便な測定法も求められている． μ-Paper Based Analytical Devices (μPADs)は，紙上の感応部に試料溶液を浸透させることで，化学分析を実現するものである. BuChE の基質である塩化ミリストイルコリン(MyrCh) が分解されることによる MyrCh の濃度減少を MyrCh に応答するオプトードで検出することで, BuChE 濃度の間接的定量が可能となる．そこで，本研究では，この原理を利用して BuChE の μPADs オプトードによる簡便，安価，迅速な検出法を検討した．その結果, Fig. 1 に示すように, 0～0.2 units･mL^{-1} の濃度範囲の BuChE 水溶液に対して，感応部の色差(ΔE)と BuChE 濃度との間に直線関係が得られた.

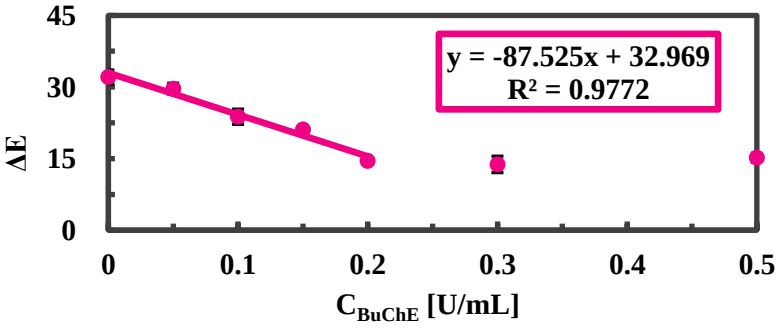


Fig. 1 BuChE に対する検量線

© The Chemical Society of Japan

Paper-based Device for Point-of-care Nucleic Acid Quantification Using CRISPR/Cas System and Personal Glucose Meter

([1]*Graduate School of Science and Technology, Keio University*) ○Yohei Tanifuji,[1] Guodong Tong,[1] Yuki Hiruta,[1] Daniel Citterio[1]

Keywords: *DNA quantification; CRISPR/Cas; Paper-based device*

Recently, clustered regularly interspaced short palindromic repeat (CRISPR)-based assays have been reported as attractive tools for nucleic acid detection due to their high specificity and sensitivity. Taking advantage of the low cost and wide availability of personal glucose meters (PGMs), methods combining the CRISPR/Cas system and PGMs for nucleic acid quantification have been reported for point-of-care testing (POCT). They rely on the conversion of the target nucleic acid concentration into a glucose signal through an enzymatic reaction. However, most reported assays require multi-step operations involving pipetting and separation, which is against the concept of POCT.

In this work, we developed a paper-based biosensor for quantification of nucleic acids by combining the CRISPR/Cas system and PGMs. Pre-deposition of all required reagents on a multi-layer paper device enables assays to be performed by end-users without multiple operation steps and reagent handling. The device consists of three layers of hydrophobic wax-patterned paper (Fig. 1). A target DNA-specific Cas12a-CRISPR RNA (crRNA) complex and single-stranded DNA-conjugated invertase immobilized on magnetic beads (MB probe) are deposited on the first layer, while sucrose is dried on the third layer. Application of a sample containing target DNA (tgDNA) onto the first layer of the paper device activates the Cas12a-crRNA complex, resulting in release of invertase through nonspecific trans-cleavage of ssDNA at the surface of the MB probe. After the cleavage reaction, removing a hydrophobic film separating the first and second paper layers allows the released invertase to flow through the second filter layer, while magnetic beads are retained. When reaching the third layer, the released invertase converts the pre-deposited sucrose to glucose, which is subsequently detected by the PGM. A tgDNA concentration response was obtained from a single sample application (10 μL) without any further user intervention except for the hydrophobic film removal and washing buffer application (Fig. 2). For proof-of-concept, the detection of human papillomavirus-DNA (43 base pairs) has been achieved.

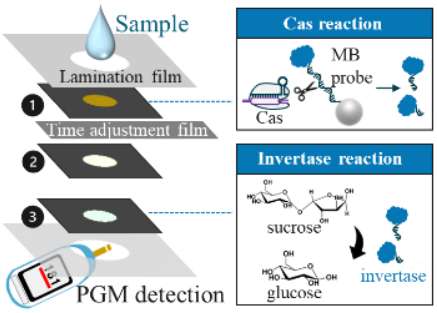


Fig. 1 Device design

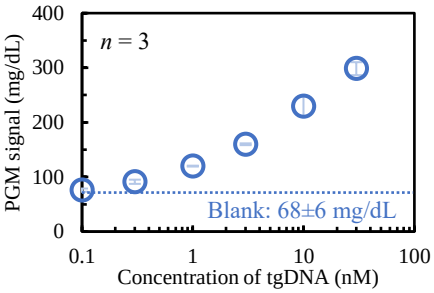


Fig. 2 Calibration curve with device

© The Chemical Society of Japan

石英系シングルモード光導波路を用いた尿素濃度計測

（古河電工[1]）○臼倉 拓弥[1]・佐藤 直樹[1]・松原 礼高[1]
Urea Concentration of Measurement Using Silica-based Single-mode Optical Waveguides
([1]*FURUKAWA Electric co. ltd*) ○Takumi Usukura,[1] Naoki Sato,[1] Noritaka Matsubara[1]

The optical sensing technology is widely used in various fields such as industry, environment, and healthcare due to its resistance to electromagnetic noise. In this study, we investigated the feasibility of a sensor device based on a silica-based single-mode planar lightwave circuit (PLC) using the Attenuated Total Reflection (ATR) method. Silica is a material with transparency in the visible and near-infrared regions, as well as high chemical and heat resistance. Additionally, the single-mode PLC allows for precise control of waveguide and cladding thickness, enabling accurate adjustment of light absorption.

We developed an ATR-PLC device by monolithically integrating multiple single-mode waveguides with different optical path lengths on a single chip (Figure 1a). Near-infrared light (wavelength: 1400 nm) was introduced into the device, and the absorption intensity of the evanescent wave was measured by contacting the device surface with a urea solution. As a result, we observed a monotonic increase in the absorption intensity with respect to the ratio of optical path lengths, where the minimum path length was set to 1 (Figure 1b). We also obtained a correlation between the concentration of the urea solution and the absorption intensity. These results suggest the potential of ATR measurements using PLC as an optical sensor, and further details will be presented in the upcoming presentation.
Keywords : Silica-based optical waveguide; single mode; ATR; Urea;

光センシング技術は電磁ノイズに強く、工業、環境、医療などの幅広い分野で利用されている。本研究では、ATR（Attenuated Total Reflection）法を利用した石英系シングルモード光導波路(Planar Lightwave Circuit ： PLC)を用いて、エバネッセント波の光吸収によるセンサデバイスの検討を行った。石英は可視帯と近赤外帯で透明性があり、耐薬耐熱性も高い材料である。また、シングルモード光導波路は導波路やクラッド厚を微細に制御することで、光吸収量を高い精度で調整することができる。

光路長の異なる複数のシングルモード光導波路をワンチップにモノリシック集積したATR-PLCデバイスを作製した(図1a)。本デバイスに近赤外光(λ：波長1400nm)を入射させ、尿素水溶液をデバイス表面へ接触させて光吸収強度を測定した。その結果、最小光路長を1とした光路長の比に対して単調的な増加（図1b)を観測し相関が得られた。また尿素水溶液の濃度依存性についても光吸収強度を測定し相関が得られた。本結果はPLCを用いたATR測定が光センサとして利用できることを示唆しており、当日の発表にて詳細を報告する。

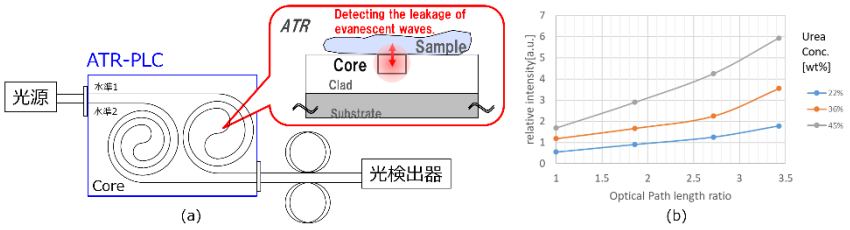


図 1. (a)ATR-PLC 概念図　(b) 相対光強度と光路長の関係

© The Chemical Society of Japan

プラズモン増強イメージングによる唾液中のカンジダマンナン定量評価

(関西学院大院理工[1]・信州大医[2]) ○能見 隆登[1]・八子 将也[1]・名和 靖矩[1]・田和 圭子[1]・栗田 浩[2]

Evaluation of amount of *Candida* mannan in a saliva by plasmon-enhanced fluorescence imaging ([1]*Kwansei Gakuin Univ.*, [2]*Shinshu Univ.*) ○Ryuto Noumi[1], Masaya Yako[1], Yasunori Nawa[1], Keiko Tawa[1], Hiroshi Kurita[2]

Candida mannan contained in oral *Candida* serves as an immunity marker. Highly sensitive and rapid quantitative detection of *Candida* mannan can be used for health management. In our laboratory, *Candida* mannan has been detected using an angle-scanning type of surface plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy and quantitatively evaluated in saliva. In this study, *Candida* mannan was detected in saliva using simple and rapid technique of fluorescence microscopy. A sandwich assay was constructed with capture antibody, *Candida* mannan extracted by heat treatment of saliva, detection antibody, and fluorescently labeled antibody. Fluorescence intensity in the *Candida* mannan assay was evaluated using an upright microscope with a Cy5 filter and a 4x objective lens. As a result, 9.7-fold fluorescence intensity was observed on the plasmonic pattern of a chip by analyzing fluorescence images. *Candida* mannan in saliva was detected at concentrations of 0.08 and 0.25 ng/ml.

Keywords : Candida Mannan; Saliva; Plasmon; Immunosensor; Microscope

口腔カンジダ菌に含まれるカンジダマンナンは、免疫力マーカーとしての役割を果たすことが栗田らによって示されてきた[1]。カンジダマンナンの高感度かつ迅速定量検出が可能になれば、この数値を基準にした健康管理ができる。これまで当研究室では、角度走査型表面プラズモン増強蛍光測定装置を用いてカンジダマンナンの検出を行い、唾液検体中のカンジダマンナンを 0.05～0.25 $ngml^{-1}$ の濃度範囲で定量的に評価できた[2]。本研究では、より簡便で迅速な評価ができる蛍光顕微鏡を用いた唾液検体中のカンジダマンナンの検出に取り組んだ。カンジダマンナン捕捉抗体をチップ表面に結合し、唾液の熱処理から得られたカンジダマンナン、カンジダマンナン検出抗体、Alexa647 標識二次検出抗体でサンドイッチアッセイを構築した。

蛍光観察では Cy5 フィルターと 4 倍の対物レンズを用いた。蛍光落射像の解析から、プラズモニックパターン上での蛍光増強度が 9.7 倍であることがわかった。また、唾液検体中のカンジダマンナンを濃度 0.08 ng/ml と 0.25 ng/ml で定量的な評価ができた(Fig.1)。

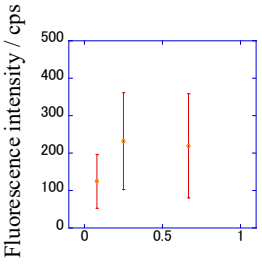


Fig.1 Fluoresce intensity plotted against the concentration of *Candida* mannan in saliva.

1) K. Hayashi, et al, *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, Medicine, and Pathology* **2017**, 29, 65.
2) M. Yako et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2023**, 62, SG1028.

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:40 A1444(14号館 [4階] 1444)

[A1444-2am] 07. 無機化学

座長：林 文隆、鈴木 康孝

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1444-2am-01]
高温高圧水素処理によるホウ化水素シートの水素脱離メカニズムの探索

○安田 幸広[1]、後藤 知歩[1]、中平 夕貴[3]、内海 伶那[3]、齋藤 寛之[3]、中野 智志[4]、伊藤 伸一[2]、引地 美亜[2]、折茂 慎一[5,6]、近藤 剛弘[2,5] (1. 筑波大院、2. 筑波大数物・ZeroEFM・TREMS、3. 量子科学技術研究開発機構、4. 物質・材料研究機構、5. 東北大WPI-AIMR、6. 東北大IMR)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1444-2am-02]
$NaBH_4$を用いたホウ素を含む新規二次元物質の作製

○竹山 日南子[1]、伊藤 伸一[1]、近藤 剛弘[1] (1. 筑波大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1444-2am-03]
二光子蛍光相関分光法を用いたスメクタイトー発光性有機分子複合体のコロイドの評価

○鈴木 康孝[1]、南 佑弥[1]、谷 誠治[1]、川俣 純[1] (1. 山口大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1444-2am-04]
リン酸水素-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル/層状水酸化亜鉛の合成とその熱分解挙動

○堀口 奈湖[1]、會澤 純雄[1]、桑 静[1]、平原 英俊[1]、佐藤 久子[2] (1. 岩手大学、2. 愛媛大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1444-2am-05]
水系懸濁液中での遷移金属酸化物ナノシートの超長周期配列と構造色の発現

○菊地 貴行[1,2]、海老名 保男[1]、坂井 伸行[1]、馬 仁志[1,2]、佐々木 高義[1] (1. 物質・材料研究機構、2. 早稲田大学)

9:50 ~ 10:00
休憩

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1444-2am-06]
高結晶性メソポーラスアルミナの合成

○若林 隆太郎[1]、木村 辰雄[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

日本語
10:10 ~ 10:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

[A1444-2am-07]
層状複水酸化物結晶を用いたアニオン交換反応の熱力学的解析
○杉谷 広晶[1]、白数 優花[1]、林 文隆[1]、山田 哲也[1]、手嶋 勝弥[1] (1. 信州大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1444-2am-08]
選択フッ化物イオン吸着を指向した層状複水酸化物結晶のデータ駆動型探索
○林 文隆[1]、原田 隆希[1]、金子 弘昌[2]、山田 哲也[1]、手嶋 勝弥[1] (1. 信州大学、2. 明治大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1444-2am-09]
層状ケイ酸塩被覆によるシリコン表面の反射防止効果の発現
中内 悠貴[1]、○岡田 友彦[1] (1. 信州大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[A1444-2am-10]
粒状層状複水酸化物の新規作製法の開発とアンチモン吸着特性評価
○寺島 司[1]、森岡 佑太[1]、浅尾 直樹[1] (1. 信州大学大学院)

10:50 ~ 11:00
休憩

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1444-2am-11]
Sg(Z=106)を模擬したMoオキシ塩化物の等温ガスクロマトグラフ挙動
○名取 日菜[1,2]、佐藤 哲也[1,2]、浅井 雅人[2]、伊藤 由太[2]、内馬場 優太[1,2]、Gong Gyeongmin[1,2]、塚田 和明[2]、宮地 優太[1,2]、永目 諭一郎[2] (1. 茨城大学、2. 原子力機構先端研)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1444-2am-12]
超重元素溶液化学研究に向けたα線検出器用機能性表面の開発
○佐藤 哲也[1,2]、Gong Gyoengmin[2,1]、本多 真紀[1]、山口 央[2]、宮地 優太[2,1]、名取 日菜[2,1]、塚田 和明[1]、浅井 雅人[1]、伊藤 由太[1]、永目 諭一郎[1] (1. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構、2. 茨城大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[A1444-2am-13]
102番元素ノーベリウムの研究に向けた二族元素のクラウンエーテルを用いた固液抽出実験
○王 瑞麟[1,2]、渡邊 瑛介[3]、板倉 悠大[1,2]、柴本 恭佑[1]、紺野 未夢[1]、金子 政志[1]、永田 光知郎[1]、笠松 良崇[1] (1. 大阪大学、2. 理化学研究所、3. 高エネルギー加速器研究機構)

日本語
11:30 ~ 11:40
[A1444-2am-14]
104番元素ラザホージウムの硫酸塩錯形成における全生成定数の評価

© 2024 公益社団法人日本化学会

○横北 卓也[1,2]、笠松 良崇[3]、渡邉 瑛介[3]、小森 有希子[2]、重河 優大[2]、森 大輝[2]、王 洋[2]、二宮 秀美[3]、速水 翔[3]、東内 克馬[3]、ゴーシュ コースタブ[2]、篠原 厚[4]、羽場 宏光[2] (1. 東北大学、2. 理化学研究所、3. 大阪大学、4. 大阪青山大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

高温高圧水素処理によるホウ化水素シートの水素脱離メカニズムの探索

（筑波大院数物[1]・筑波大数物・TREMS[2]・ゼロ CO_2 エミッション機能性材料開発研究センター[3]・量子科学技術研究開発機構[4]・物質・材料研究機構[5]・東北大 WPI-AIMR[6]・東北大 IMR[7]）○安田 幸広[1]・後藤 知歩[1]・野口 夏未[1]・中平 夕貴[4]・内海 伶那[4]・齋藤 寛之[4]・中野 智志[5]・伊藤 伸一[2]・引地 美亜[2]・折茂 慎一[6,7]・近藤 剛弘[2,3,6]

Exploration of Hydrogen Desorption Mechanism of HB Sheets by High-Temperature and High-Pressure Hydrogen Treatment ([1]*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,* [2]*Department of Materials Science and Tsukuba Research Center for Energy Materials Science, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,* [3]*R&D Center for Zero CO_2 Emission with Functional Materials, University of Tsukuba,* [4]*National Institutes for Quantum Science and Technology (QST),* [5]*National Institute for Materials Science,* [6]*The Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University,* [7]*Institute for Materials Research, Tohoku University*) ○ Yukihiro Yasuda[1], Kazuho Goto[1], Natsumi Noguchi[1], Yuki Nakahira[4], Reina Utsumi[4], Hiroyuki Saitoh[4], Satoshi Nakano[5], Shin-ichi Ito[2], Miwa Hikichi[2], Shin-ichi Orimo[6,7], and Takahiro Kondo[2,3,6]

Hydrogen boride sheets (HB sheets), new two-dimensional materials[1)], have two types of bonds between B and H[2)]. The hydrogen release over a wide temperature range that occurs when HB sheets are heated was thought to be due to the change of the bonding configurations during heating, but the details were not known. In this study, hydrogen release properties and bonding states were evaluated for HB sheets heat-treated under various conditions of high-hydrogen partial pressure and ultrahigh-pressure. The results showed that the bonding state is preserved even after the heat treatments. Hydrogen release characteristics of HB sheets consist of lower (~350 ºC) and higher temperature ranges: while release character is different depending on the HB-lots for lower temperature, smaller amount release was always observed independent on HB-lots for higher temperature. Based on these facts and the theoretically predicted report that hydrogen release from HB sheets is due to bonding to adjacent hydrogen atoms between sheets[3)], we developed a new model of hydrogen release properties focusing on hydrogen atoms between sheets. The detail of the model will be presented.
Keywords : hydrogen boride sheets; hydrogen storage materials; two-dimensional materials

新しい二次元物質であるホウ化水素シート[1)](HB シート)は B-H 間に 2 種類の結合を持つ[2)]。HB シートを加熱した際に生じる広い温度領域での水素放出は加熱により刻々と変化する結合形態の変化によるものだと考えられていたが、詳しくはわかっていなかった。本研究では、高圧水素や超高圧の様々な条件下で加熱処理した HB シートについて水素放出特性と結合状態を評価した。その結果、水素とホウ素の結合状態は加熱や水素量によって大きく変化していないことがわかった。一方、HB シートの水素放出特性にはロット間で異なる特徴を示す~350 ℃での水素放出と、ロット間で違いが少ない高温域での少ない量の水素放出があることがわかっている。以上の結果と HB シートからの水素放出はシート間の隣接する水素原子に結合によるという理論研究の報告[3)]を踏まえ、我々はシート間の水素原子に着目した新たな水素放出特性のモデルを考案した。本講演ではこの詳細について報告する。
1) H. Nishino, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13761. 2) S. Tominaka, et al., *Chem.* **2020**, *6*, 406.
3) T. A. Abtew, et al., *Phys. Rev. B.* **2011**, *83*, 094108.

© The Chemical Society of Japan

$NaBH_4$を用いたホウ素を含む新規二次元物質の作製

（筑波大応用理工[1]・筑波大数理物質[2]）○竹山 日南子[1]・伊藤 伸一[2]・近藤 剛弘[2]
Fabrication of boron-based new two-dimensional material by using $NaBH_4$ ([1]*Colledge of Engineering Sciences, University of Tsukuba*, [2]*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Kanako Takeyama,[1] Ito Shinichi,[1] Takahiro Kondo[2]

The objective of this work is to form a new layered material using sodium borohydride. Scanning electron microscopy revealed that the hexagonal layered material grows in methanol in a self-organized manner at room temperature in air (Fig. 1), with a width of several tens to hundreds of micrometers and a thickness of several micrometers. Moreover, the crystal has a hexagonal shape so that it found out that the material is different from sodium tetramethoxyborate or sodium tetrahydroxyborate. So far, the formation of a new layered material using sodium borohydride has not yet been realized, while potassium borohydride has successfully produced a new layered material [1]. Thus, this could be an unprecedented discovery. We will discuss the formation conditions and stability of this crystal along with possible crystal structures.
Keywords : two-dimensional material; self-organization

本研究の目的は水素化ホウ素ナトリウムを原料として新しい層状物質を形成することである。幅が数十から数百マイクロメートルの大きさで厚さが数マイクロメートル程度の六角形の層状物質が室温大気下のメタノール中（*Fig. 1*）で自己組織化的に結晶成長することが走査電子顕微鏡観察から明らかとなった。また、その結晶が六角形であることから、水素化ホウ素ナトリウムとメタノールとの反応で予測される生成物である、水素化テトラメトキシホウ素ナトリウムやテトラヒドロキシホウ酸ナトリウムとは違う物質であることもわかった。これまで、水素化ホウ素カリウムを原料とした新しい層状物質の形成は示されてきたが[1]、水素化ホウ素ナトリウムを原料とした新しい層状物質の形成は示されておらず、我々が知る限り本研究が初めてである。この結晶の生成条件や安定性などを、考えられる結晶構造とともに議論する。

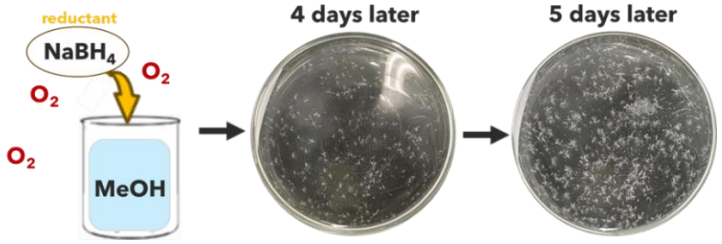


Figure1: After several days passed, a new layered material formed in methanol solution with a hexagonal shape.

Reference

[1] T. Kambe, R. Hosono, S. Imaoka, A Kuzume, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 33.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

二光子蛍光相関分光法を用いたスメクタイト－発光性有機分子複合体のコロイドの評価

（山口大学 [1]）○鈴木 康孝 [1]、南 佑弥 [1]、谷 誠治 [1]、川俣 純 [1]

Evaluation of colloid consisting of smectite-luminescence dye by two-photon fluorescece correlation spectroscopy ([1]*Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University*)○Yasutaka Suzuki [1], Yuya Minami [1], Seiji Tani [1], Jun Kawamata [1]

In-situ evaluation of hybrid colloid of clay nanosheet-luminescence dye by means of two-photon fluorescence correlation spectroscopy was conducted in this study. As a result, increasing of the size of hybrid and followed by decreasing the particle number were observed during several tens of minutes. Size of hybrid depending on the location of sample was also observed.

Keywords : Fluorescence correlation spectroscopy, laser spectroscopy, inorganic-organic hybrid

二光子蛍光相関分光法（TP-FCS）は蛍光標識した粒子の動く速さをしらべることにより粒子の大きさや数を求める手法である。本研究では、この測定技術を粘土と有機分子のハイブリッド分散液に利用することで、有機化合物の吸着量によるハイブリッドの凝集挙動の直接観察を試みた。

ホストとなる粘土鉱物に合成サポナイト（SSA）を、有機化合物には蛍光性の 2,5-dimethoxy-1,4-bis[N-methyl-4-(1,3-butadien-1-yl)pyrinium]benzene iodide（MPBBI:図１）を用いた。SSA への有機化合物の吸着量は、陽イオン交換容量に対する百分率（%CEC）として表記した。TP-FCS の測定の光源には波長 1030 nm の Fs-ファイバーレーザーを使用し蛍光シグナルを 30 秒間取得し 5 回の測定の平均を最終結果として使用した。

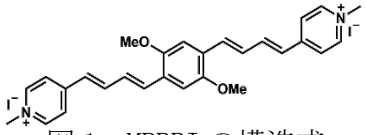


図 1. MPBBI の構造式

図２に 1～10 %CEC(上)、10～50%CEC(下)のハイブリッドの自己相関曲線を示す。1～10%CEC においては自己相関曲線の減衰がほとんど同じであった。一方、20 %CEC 以上の場合%CEC が増加するにつれ減衰時間が徐々に遅くなっていった。これは%CEC の増加に伴い蛍光粒子の大きさが大きくなっていることを示している。1～10 %CEC では SSA の粒子径と同等のサイズの粒子が計測されたが、20～50%CEC では 200～500 nm の凝集している粒子が観測された。このように TP-FCS を用いるとコロイド中のハイブリッドを評価可能であることが分かった。

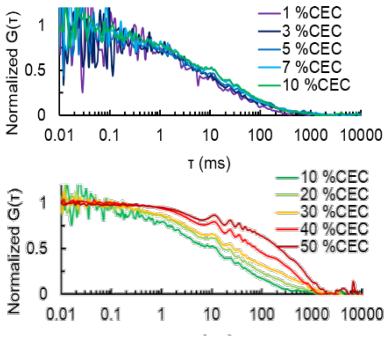


図 2. MPPBI－SSA ハイブリッドの自己相関曲線

1) Iodine-catalyzed amidation reaction using iminoiodinane has been reported. A. A. Lamar, K. M. Nicholas, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7644.

© The Chemical Society of Japan

リン酸水素-1,1’-ビナフチル-2,2’-ジイル/層状水酸化亜鉛の合成とその熱分解挙動

（岩手大院総 [1]・愛媛大理 [2]）○堀口奈湖 [1]・會澤純雄 [1]・平原英俊 [1]・桑静 [1] 佐藤久子 [2]

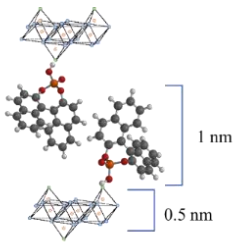
Synthesis and thermal decomposition behavior of 1,1’-binaphtyl-2,2’-diyl hydrogen phosphate/layered zinc hydroxide

([1]*Iwate University*, [2]*Ehime University*) ○ Nami Horiguchi,[1] Sumio Aisawa,[1] Hidetoshi Hirahara,[1] Jing Sang,[1] Hisako Sato[2]

Layered zinc hydroxide (LZH) is composed of a positively charged basal layer of zinc hydroxide with anion-exchange capability. 1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl phosphate (BNDHP) is an optically active substance and is used as a ligand in asymmetric catalysis. This study investigates the synthesis of BNDHP/LZH using a mixing method and the thermal decomposition behavior of BNDHP/LZH. To synthesize BNDHP/LZH, an ethanol solution of BNDHP and $Zn(NO_3)_2$ was mixed and stirred. The pH was then adjusted with NaOH. The XRD pattern displays diffraction peaks at d=1.56~1.60 nm. The FT-IR spectra exhibit absorption bands of -POO and -P=O from BNDHP, as well as OH and NO groups from LZH. These findings suggest the formation of BNDHP/LZH. Calcination of BNDHP/LZH at temperatures ranging from 450°C to 800°C resulted in the observation of the diffraction pattern of α-zinc phosphate in the XRD. The absorption bands of OH decreased, and POO and -P=O absorption bands were observed in the FT-IR spectra. The results show that the calcination process of BNDHP/LZH eliminated BNDHP and produced α-zinc phosphate.

Keywords: *Layered zinc hydroxide; Layered compound;1,1’-binaphtyl-2,2’-diyl hydrogen phosphate*

層状水酸化亜鉛 (LZH) は基本層が水酸化亜鉛からなり、正電荷に帯びているため陰イオン交換能を持つ。リン酸水素 1,1’-ビナフチル-2,2’-ジイル (BNDHP) は光学活性物質であり、不斉触媒の配位子として利用されている。本研究では LZH の層間に BNDHP を取り込んだ BNDHP/LZH を合成し、さらに BNDHP/LZH の熱分解挙動について検討を行った。BNDHP/LZH の合成は、BNDHP と $Zn(NO_3)_2$ を混合したエタノール溶液をかく拌、NaOH で pH を調整する混合法を用いた。XRD 図から、LZH 層間への BNDHP の取り込みを示す d=1.56~1.60 nm の回折ピーク、FT-IR スペクトル図からは BNDHP 由来の-POO, -P=O と LZH 由来の OH 基と NO 基の吸収バンドが観察されたため、BNDHP/LZH の生成が明らかとなった。BNDHP/LZH を 450℃から 800℃で焼成を行った結果、XRD 図からは α-リン酸亜鉛の回折パターン、FT-IR スペクトル図からは OH 基の吸収バンドが減少し-POO、-P=O の吸収バンドが観察された。このことから BNDHP/LZH の焼成により、BNDHP が除去され、α-リン酸亜鉛が生成することがわかった。



Scheme 1Schematic illustration of BNDHP/LZH.

© The Chemical Society of Japan

水系懸濁液中での遷移金属酸化物ナノシートの超長周期配列と構造色の発現

(物材機構[1]・早大理工[2]) ○菊地 貴行[1,2]・海老名 保男[1]・坂井 伸行[1]・馬 仁志[1,2]・佐々木 高義[1]

Ultralong periodic arrangement of various transition metal oxide nanosheets in aqueous solutions and resultant structural color ([1]*National Institute for Materials Science*, [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*)○Takayuki Kikuchi,[1,2] Yasuo Ebina,[1] Nobuyuki Sakai,[1] Renzhi Ma,[1,2] Takayoshi Sasaki[1]

Recently, it has been reported that when the ionic strength in a titanate nanosheet suspension is decreased, the nanosheets are aligned in parallel at a huge spacing and structural color is evolved.[1] The study on structural color may help understand the dispersion behavior of two-dimensional colloids, which is still largely unexplored. In this study, to clarify the influence of nanosheet properties on dispersion behavior, we compared the structural color for various nanosheets ($Ti_{1.73}O_4$, $TiNbO_5$, Ti_2NbO_7) with different compositions and structures. All system showed clear color and it was found that a larger value of zeta potential tends to produce a larger intersheet spacing (Fig. 1) under the same conditions (e.g., nanosheet concentration and electrolyte concentration), suggesting that zeta potential is an important parameter affecting the ultralong periodic arrangement of two-dimensional nanosheets.

Keywords : Nanosheet; Colloid; Structural color

近年、酸化チタンナノシート懸濁液中の電解質濃度を低下させると、平行に配列したナノシート間隔が拡大され、構造色を発現することが報告された[1)]。この構造色はナノシートの超長周期配列に由来するため、その性質を調べることで未解明な部分の多い二次元コロイドの分散挙動への理解に繋がると考えられる。本研究では、ナノシートの物性が分散挙動に与える影響を明らかにするため、組成や構造が異なる種々のナノシート懸濁液($Ti_{1.73}O_4$, $TiNbO_5$, Ti_2NbO_7)を合成し、その構造色を比較した。その結果、同じ条件下(平均ナノシートサイズ・ナノシート濃度・電解質濃度)では、ナノシートのゼータ電位の絶対値が大きいほどナノシート間隔が大きくなる傾向が確認され(Fig. 1)、ゼータ電位はナノシートの超長周期配列を安定化する主要因であることが示唆された。

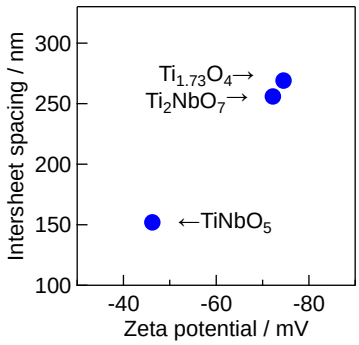


Fig.1 Dependence of intersheet spacing on zeta potential

1) K. Sano et al., *Nat. Commun*. **2016**, *7*, 12559.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

高結晶性メソポーラスアルミナの合成

（産総研）○若林 隆太郎・木村辰雄
Synthesis of highly crystalized mesoporous alumina (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST-Chubu*) ○Ryutaro Wakabayashi, Tatsuo Kimura

A porous alumina is useful as a high-surface-area catalyst support. Mesoporous materials prepared utilizing the self-assembly of amphiphilic organic molecules are one of the examples. Aluminum alkoxides have often been used as the alumina source for the synthesis of ordered mesoporous alumina. Sol-gel derivative alumina frameworks derived by the hydrolysis of the alkoxides are amorphous, being proved by XRD. In general, the alumina frameworks have been required to crystallize to its γ-phase for the use as a catalyst support. However, during the removal of amphiphilic organic molecules by calcination, mesoporous structures are deformed and/or collapsed by extra progress of crystallization of alumina framework, leading to with the decrease in specific surface area.

In this study, we report a synthetic method of high-surface-area-mesoporous alumina with the utilization of an alumina source helpful for suppressing the deformation of alumina frameworks by crystallization. A boehmite sol was utilized as an alumina source capable of a topotactic structural conversion to its γ-phase at low temperature. A boehmite sol, that can be prepared by using an aluminum alkoxide, was mixed with an amphiphilic organic molecule (Pluronic P123) and solidified by using a spray dryer with the evaporation of solvents. The XRD pattern showed the formation of γ-alumina even after calcination at low temperature e.g., 400°C. The N_2 adsorption-desorption isotherm was type IV, indicating the presence of mesopores. The specific surface area was reached up to 430 m^2 g^{-1}.
Keywords : Alumina; Mesoporous; Self-Assembly

多孔質アルミナは高比表面積の触媒担体として有用である。その一つとして、両親媒性有機分子の自己組織化を利用して合成するメソポーラス材料がある。メソポーラスアルミナのアルミナ源にはアルミニウムアルコキシドが多用されるが、加水分解から開始するゾルゲル反応を経由したアルミナ骨格は、X 線回折測定により、アモルファス構造であることが示されている。触媒担体として利用する際は一般にアルミナ骨格をγ化することが望まれる。しかしながら、焼成により両親媒性有機分子を除去する過程でアルミナ骨格の結晶化を進行させ過ぎるとメソポーラス構造が変形或いは崩壊してしまい、比表面積が著しく減少する。

本研究では、結晶化による構造変化の抑制に役立つアルミナ源を利用した高比表面積のメソポーラスアルミナの合成法を報告する。低温でγ相へトポタクティックに変化するアルミナ源であるベーマイトに着目した。アルミニウムアルコキシドから調製したベーマイトのゾルに両親媒性有機分子（Pluronic P123）を溶解させ、スプレードライにより溶媒を除去することで固体生成物を回収した。XRD 回折測定により、400℃という低温で焼成しただけでγ相が生成したことを確認した。窒素吸着測定により、メソ孔の存在を示す IV 型の吸着等温線を観測し、比表面積が 430 m^2 g^{-1} に達していることを確認した。

© The Chemical Society of Japan

層状複水酸化物結晶を用いたアニオン交換反応の熱力学的解析

（信州大[1]）○杉谷 広晶[1]・白数 優花[1]・林 文隆[1]・山田 哲也[1]・手嶋 勝弥[1]
Thermodynamic Analysis of Anion Exchange Reactions in Layered Double Hydroxide Crystal
([1]*Shinshu University*) ○ Hiroaki Sugitani,[1] Yuka Shirasu,[1] Fumitaka Hayashi,[1] Tetsuya Yamada,[1] Katsuya Teshima[1]

Layered double hydroxide (LDH) is a layered inorganic compound with the general formula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}\cdot mH_2O$ ($[x = 0.20-0.40]$, A = Cl^-, F^-, $H_2PO_3^-$, etc.). The anion exchange reaction in LDH is dominated by electrostatic interactions, and in general, the more highly charged ions are easily adsorbed. In this study, we studied the selective ion exchange properties of Ni-Fe-LDH and analyzed the standard Gibbs energy changes in the anion exchange reactions using Kielland plots of anion exchange. We found that the affinity sequence for the Ni-Fe-LDH was SO_4^{2-} > $H_2PO_3^-$ > F^- > NO_3^- > $H_2PO_2^-$. We discussed the difference of affinity for the Ni-Fe-LDH based on the characterization results.
Keywords : Ion Exchange, Layered Double Hydroxides, Thermodynamics, Layered Materials

層状複水酸化物（LDH）は，一般式$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}\cdot mH_2O$（$x$ = 0.20−0.40, A = Cl^-, CO_3^{2-}, etc.）で表される層状無機化合物である。正に帯電した金属水酸化物層，ならびに陰イオンと水からなるゲスト層が交互積層した構造をもち，イオン交換体として機能する。LDH の陰イオン交換反応は，静電相互作用が支配的であり，一般に高電荷のイオンほど吸着されやすい[1]。本研究では，陰イオン交換反応のキーランドプロットから反応標準ギブズエネルギー変化を見積もり，Ni-Fe 系 LDH のアニオン交換選択性の理解を目指した。Ni-Fe-LDH 結晶（x = 0.30）は，トポタクティック法にて作製した。はじめに，吸着等温線を活用して，各種陰イオンに対する吸着容量を評価した。F^-，$H_2PO_2^-$および $H_2PO_3^-$の吸着容量は，それぞれ 2.17，0.11 および 1.28 mmol·g^{-1} と見積もられた。図 1 に，陰イオン交換反応のキーランドプロットを示す。反応標準ギブズエネルギー変化（ΔG^0）を算出すると，$H_2PO_3^-$，F^-，NO_3^-および $H_2PO_2^-$のΔG^0 は，それぞれ−9.16，−6.86，+1.20 および+1.44 kJ·mol^{-1} であり，各種陰イオンの親和性序列は $H_2PO_3^-$ ≃ F^- > NO_3^- > $H_2PO_2^-$となった。当日の発表では，各種陰イオンに対する親和性と LDH の構造との相関性を深く議論する。

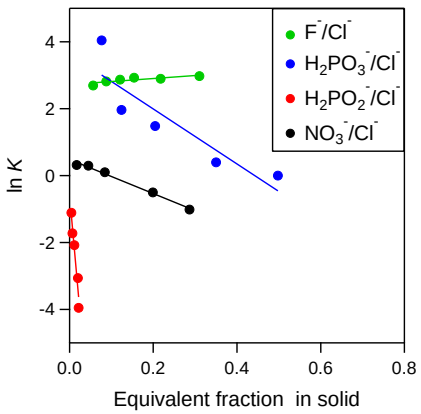


Fig.1 Kielland plot of anion exchange reactions on Ni-Fe-LDH.

参考文献　1）S. Miyata, Clays and Clay Minerals, 1983, 31, 305-311.
謝辞　本研究の一部は，内閣府 SIP 事業，科研費基盤研究 A（22H00568），科研費新学術（22H04533）および TAKEUCHI 育英奨学会の支援をうけた。ここに謝意を表す。

© The Chemical Society of Japan

選択フッ化物イオン吸着を指向した層状複水酸化物結晶のデータ駆動型探索

(信州大[1]・明治大[2]) ○林 文隆・原田 隆希[1]・金子 弘昌[2]・山田 哲也[1]・手嶋 勝弥[1]

Data-Driven Exploration Approach for Layered Double Hydroxides Crystals with Selectivity of F- ([1]*Shinshu University*) ○Fumitaka Hayashi,[1] Ryuki Harada,[1] Hiromasa Kaneko,[2] Tetsuya Yamada,[1] Katsuya Teshima[1]

In African countries, the presence of harmful fluoride ions (F^-) dissolved in groundwater has been a long-standing issue, leading to health problems. Layered double hydroxides (LDH: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}\cdot mH_2O$ ([x = 0.20−0.40], A = Cl^-, F^-, etc.) act as anion exchangers due to their crystal structure, which consists of positively charged metal hydroxide layers alternating with guest layers composed of anions and water molecules. Various compositions of LDH have been synthesized, and their anion exchange characteristics have been investigated so far. The fluoride ion affinity of previous LDHs has been moderate, and the optimal composition for F^- adsorption has not been definitively determined. Herein we employed process informatics (PI) to explore LDHs promising for F^- adsorption. Specifically, we constructed a machine learning model based on F^- adsorption test data and used Bayesian optimization to search for promising F^- adsorbing LDHs.

Keywords : Layered double hydroxide; Process Informatics; Bayesian optimization; Ion exchange

アフリカ諸国では，地下水に有害なフッ化物イオン F^-が溶けているため，古くから健康被害に悩まされている。層状複水酸化物{LDH, $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]\,[Cl^-]_x\cdot mH_2O$}は，正に帯電した金属水酸化物層，ならびに陰イオンおよび水からなるゲスト層が交互に積層した結晶構造をもつ。そのため，陰イオン交換体として働くことが知られている。これまで多様な組成の LDH が合成され，陰イオン交換特性が調べられてきた。既往の LDH の F^-親和性は中程度であり，F^-吸着に最適な組成の LDH は未だ確定していない。本研究では，プロセス・インフォマティクス（PI）を駆使し，F^-吸着に有望な LDH を探索した。データセットとして，当研究室の 73 点の実験データを活用した。目的変数の 1 つを F^-吸着量とした。ベイズ最適化を用い，LDH の外挿領域を含む M^{2+}が 1 種類，M^{3+}が 2 種類の 3 元系の任意の組み合わせから探索した。その結果，従来，あまり注目されていない Ni-Fe-Ga や Ni-Al-Ga 系 LDH が提案された。さらに，2 価元素種の溶出量も目的変数に加えて探索したところ，Zn-Al-Ga や Ni-Cr-Y 系 LDH は，高い F^-吸着特性と化学的安定性を併せもつことがわかった。当日は，提案された LDH の構造的特徴と F^-吸着特性あるいは化学的安定性との相関性を議論する。

謝辞：本研究の一部は，内閣府 SIP 事業，科研費基盤研究 A（22H00568），科研費新学術（22H04533）および TAKEUCHI 育英奨学会の支援をうけた。ここに謝意を表す。

© The Chemical Society of Japan

層状ケイ酸塩被覆によるシリコン表面の反射防止効果の発現

(信州大工[1]) 中内 悠貴[1]・○岡田 友彦[1]

Anti-reflection Effects of Silicon Occurring by Surface Coverage with a Layered Silicate

([1]*Faculty of Engineering, Shinshu University*) Yuki Nakauchi,[1] ○Tomohiko Okada[1]

The moth-eye like structures on silicon were fabricated by direct crystallization of a smectite-like layered silicate. The fine crystals were thorn-like morphology with size of sub-hundred nanometers, lowering reflectance of silicon in the wavelength range from 400 to 800 nm. Spectral red shift was observed in the reflectance edge by both rising reaction temperature and reaction period, indicating that the size of the thorns enlarged in the moth-eye structures.

Keywords : Layered Silicates; Silicon; Anti-reflection; Moth-Eye Structure; Crystal Growth

モスアイ構造とは、可視光の波長よりも小さい突起が一定間隔で多数並んだ構造体であり、優れた反射防止作用を示すことから、LED や太陽光パネル等の光学部品へ応用が期待されている。フォトリソグラフィーに代表されるトップダウン式に対し、突起物（微結晶）を基板から成長させるボトムアップ式は比較的簡便かつ安価な手法ではあるが、突起サイズの制御が容易でないために報告例が少ない。本研究では、シリコン（屈折率約 3.5）表面において層状ケイ酸塩の微結晶を直接成長させることで発現する反射防止効果について報告する。

当研究室ではシリカ表面等でヘクトライト様層状ケイ酸塩（理想組成：$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$: M=層間陽イオン）が直接結晶成長する現象を報告している[1]。また、水溶液中の塩化物イオンは、シリコンを加水分解する触媒として作用する[2]ので、この加水分解物が層状ケイ酸塩の SiO_4 四面体源となることを期待した。そこで、LiF、$MgCl_2$ および尿素の混合水溶液に、シリコンを所定量加えてテフロン内筒型容器内で 2 日間加温（80~150℃）するだけの方法で試した。その結果、いずれの温度でも層状ケイ酸塩はシリコン表面でのみ成長した。また複合物の反射率は反応温度の増加とともに減少し（**Fig. 1a**）、150℃ではシリコン表面で高さ約 100 nm の微細な棘状構造を形成している様子がみられた（**Fig. 1b**）。棘状構造（層状ケイ酸塩の結晶）のサイズの増大が、スペクトルの反射端を長波長側へシフトさせるという、従来のモスアイ構造で見られる現象がみられた。$MgCl_2$ に代えて $ZnCl_2$ で同様の反応を行なった結果、より低温（80℃）で同様の反射防止効果が発現した。

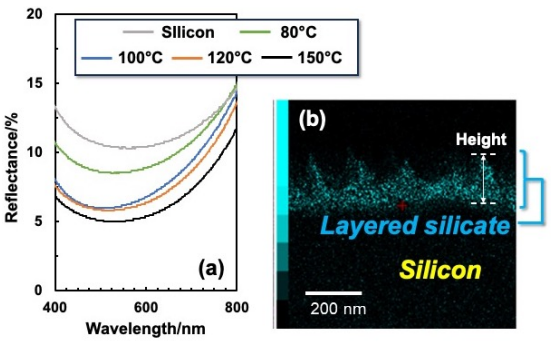


Fig. 1. (a) 生成物の拡散反射スペクトル; (b) Mg の EDX 元素マッピング像

1) T. Okada, *Chem. Rec*., 2018, **18**, 829–839; 2) L. Yin, et al., *Adv. Mater*., 2015, **27**, 1857–1864.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

粒状層状複水酸化物の新規作製法の開発とアンチモン吸着特性評価

(信州大院総理工) ○寺島 司、森岡 佑太、浅尾 直樹
Unprecedented fabriaction method of granular layered double hydroxide with remarkable antimony adsorption properties (Graduate School of Science and Technology, Shinshu University) ○Tsukasa Terashima, Yuta Morioka, Naoki Asao

Layered double hydroxides (LDHs) are layered compounds consisting of divalent and trivalent metal hydroxide layers and interlayer anions. Since these materials show anion adsorption capabilities, they have been investigated for capturing antimonate ions from industrial wastewater. However, most of the adsorbents reported are given in powder-forms, which require the granulation process for the practical use in the clolumn operation. Here we report a direct synthetic method of granular LDH via the formation of phosphate compounds. This method does not need granulation process, and the weight of samples with a size of 0.3~2 mm obtained by sieving accounts for 98% of the total weight. The materials exhibit not only high adsorption capacity but also excellent removal efficiency in the presence of competitive anions with high concentrations. Further adsorption results under a fixed bed column system will be discussed.
Keywords : Layered double hydroxide, Adsorption, Antimony, Clay mineral, Granular compound

層状複水酸化物（LDHs）は二価と三価金属の水酸化物層と層間アニオンで構成される層状化合物である。本材料はアニオン吸着剤として機能するため、工業廃水に含まれるアンチモンに対する吸着研究が進められているが、カラム通水条件で吸着を行う際には、粉状で合成される LDHs を粒状に造粒化する必要がある。今回我々は、リン酸化合物を介在させることで LDH が粒状物として得られることを見出した。本作製法は造粒化プロセスが不要であり、生成物をふるいにかけて得られた 0.3~2 mm 粒径の重量は、全体重量の 98 %であった (Fig. 1)。本材料は、高いアンチモン吸着容量を有し、また高濃度の競合アニオン存在下においても高い除去率を示した (Fig. 2)。更に、カラムを用いた通水条件での吸着結果についても報告する。

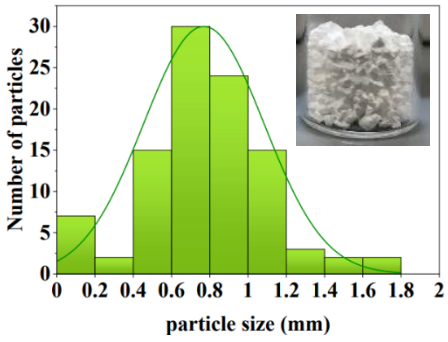


Figure1. Particle size distribution and digital photo (inset) of granular LDH.

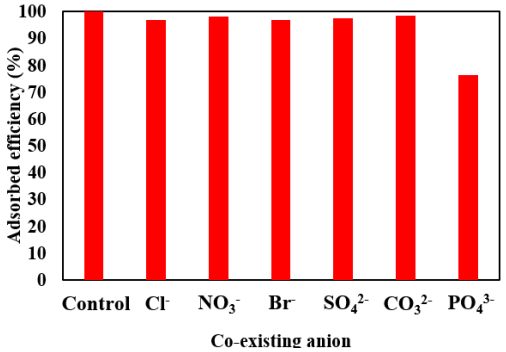


Figure2. Effect of coexisting anions on Sb(V) adsorption. Initial concentration: Sb(V) = 0.2 mM, other anions = 100 mM; dosage of LDH = 0.5 g/L.

© The Chemical Society of Japan

Sg(Z=106)を模擬した Mo オキシ塩化物の等温ガスクロマトグラフ挙動

(茨城大学 [1]・原子力機構先端研 [2]) ○名取日菜 [1,2]・佐藤哲也 [1,2]・浅井雅人 [2]・伊藤由太 [2]・内馬場優太 [1,2]・Gong Gyeongmin[1,2]・塚田和明 [2]・宮地優太 [1,2]・永目諭一郎 [2]

Isothermal Gas Chromatographic Behavior of Mo Oxychlorides as a Model of Sg (Z=106)

([1] *Ibaraki Univ.*, [2] *ASRC, JAEA*) ○[1,2] Hina Natori, [1,2] Tetsuya K.Sato, [2] Masato Asai, [2] Yuta Ito, [1,2] Yuta Uchibaba, [1,2] Gong Gyeongmin, [2] Kazuaki Tsukada, [1,2] Yuta Miyachi, [2] Yuichiro Nagame

Towards the gas-phase experiments to elucidate the chemical properties of element 106, seaborgium (Sg), we have constructed an off-line isothermal gas chromatographic system. This apparatus is to perform model experiments using short-lived molybdenum (Mo) isotopes, a homolog of Sg, produced in spontaneous fission of ^{252}Cf. After searching for the optimal conditions of gas phase experiments for volatile oxychlorides, we observed isothermal gas chromatographic behaviors of the short-lived Mo isotopes. We have successfully determined experimental values of the adsorption enthalpies of oxychlorides on the quartz column surface for three Mo isotopes, ^{104}Mo (half-life $T_{1/2}$ = 60 s), ^{105}Mo ($T_{1/2}$ = 35.6 s), and ^{106}Mo ($T_{1/2}$=8.7 s). The values were in good agreement with each other and with the value estimated from the sublimation enthalpy of the compounds.

Keywords : *Superheavy Elements*; *Seaborgium*; *Group-6 Elements*; *Isothermal Gas Chromatography*; *Adsorption Enthalpy*

原子番号が 100 を超える超重元素では、強い相対論効果の影響によって、化学的性質が同族元素からの予想とは異なる可能性が指摘されている。我々の研究グループでは、106 番元素シーボーギウム (Sg) の化学的性質を明らかにするため、迅速性に優れる気相化学分離法の開発を進めている。

本研究では、Sg のモデル実験のため、オフライン等温ガスクロマトグラフ装置を構築し、Sg の同族元素であるモリブデン (Mo)を対象に、オキシ塩化物の揮発性を調べた。^{252}Cf の自発核分裂で生成する 3 つの短寿命 Mo 同位体 ^{104}Mo (半減期 $T_{1/2}$ = 60 s)および ^{105}Mo ($T_{1/2}$ = 35.6 s)、^{106}Mo ($T_{1/2}$ = 8.7 s)について得られた等温カラム温度-収率曲線（図）から石英表面に対する吸着エンタルピーを求めたところ、得られた値は半減期に関わらず互いによく一致した。対象となる揮発性化合物の昇華エンタルピーからの推定値と矛盾しないことから、Mo がたしかにオキシ塩化物として分離されていることを確かめた。

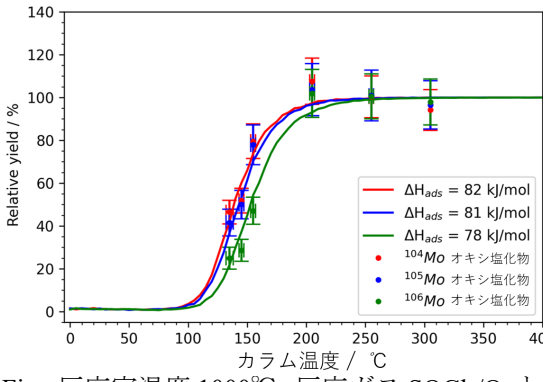


Fig. 反応室温度 1000℃、反応ガス $SOCl_2/O_2$ としたときに $^{104\sim106}$Mo について得られたカラム温度-収率曲線および吸着エンタルピー.

© The Chemical Society of Japan

超重元素溶液化学研究に向けたα線検出器用機能性表面の開発

(原子力機構[1]・茨城大院理工[2]・茨城大理[3]) Gong Gyoengmin[1,2]・○佐藤 哲也[1,2]・本多 真紀[1]・山口 央[3]・宮地 優太[1,2]・名取 日菜[1,2]・内馬場 優太[1,2]・塚田 和明[1]・浅井 雅人[1]・伊藤 由太[1]・永目 諭一郎[1]

Development of functional surface for α particle detector toward superheavy element liquid chemistry ([1]*Japan Atomic Energy Agency*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*, [3]*College of Science, Ibaraki University*) Gong Gyoengmin,[1,2] ○Tetsuya K. Sato,[1,2] Maki Honda,[1] Akira Yamaguchi,[3] Yuta Miyachi,[1,2] Hina Natori,[1,2] Yuta Uchibaba,[1,2] Kazuaki Tsukada,[1] Masato Asai,[1] Yuta Ito,[1] Yuichiro Nagame[1]

To elucidate the chemical properties of superheavy elements (Z > 100) in the liquid phase, we have been developing a flow-type liquid-phase chemical separation system. In this work, we have developed an ion exchange surface that can be applied to α-particle detectors in the system. To form the functional surface, Self-Assembled Monolayers (SAMs) onto the Au surface using functionalized thiol was employed. We confirmed the formed SAMs surface has sufficient durability in nitric acid for long hours and an ion exchange function using a short-lived Hf isotope, ^{175}Hf, a homolog of rutherfordium (Rf, Z=104).

Keywords : *superheavy elements* ; *ion exchange* ; *alpha particle detector* ; *Self-Assembled Monolayer (SAM)*

原子番号が 100 を超える超重元素は、すべて人工元素であり、短寿命かつ低生成率のため、その化学的性質はよくわかっていない。超重元素の化学研究を目的に、迅速かつ高効率な化学操作を実現するため、フロー型液相化学分離装置の開発を進めている。本装置では、核反応によって合成した核反応生成物を連続的に実験装置へと搬送し、溶液化装置にて溶液化したのちに、化学修飾された検出器表面と相互作用させて放射線検出をおこなう。

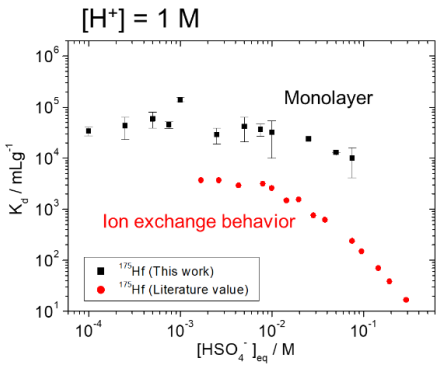


Fig.1 Adsorption behavior of ^{175}Hf as a function of HSO_4^- concentration on the SAMs surface (■) and an ionic exchange resin (CA08Y) (●) in a mixed acid of H_2SO_4 and HNO_3 ($[H]^+$ = 1 M) [1].

本研究では、同システムにおいてα線検出器として使用する Si PIN フォトダイオード検出器に適用するための、イオン交換能をもつ機能性表面の開発をおこなった。機能性表面の形成試験のため、検出器表面を模擬したガラス片上に金をスパッタ蒸着し、機能性アルカンチオールを結合させた。サイクリックボルタンメトリー法によって表面に結合した分子数を調べたところ、(4.2 ± 0.8)×10^{14} 分子/cm^2 の数密度で自己組織化単分子膜(SAMs)が形成されていることがわかった。さらに、^{nat}Lu(p, n)反応で合成した短寿命 Hf 同位体を用いて、官能基としてスルホン酸基をもつ同表面がイオン交換能を持つことを確かめた(Fig.1)。

[1] Z. J. Li et al. Radiochim. Acta **100** (2012) 157-164.

© The Chemical Society of Japan

102 番元素ノーベリウムの化学研究に向けた 2 族元素のクラウンエーテルを用いた固液抽出実験

(大阪大学[1]・理化学研究所[2]・高エネルギー加速器研究機構[3]) ○王 瑞麟[1,2]、渡邊 瑛介[3]、板倉 悠大[1,2]、柴本 恭佑[1]、紺野 未夢[1]、金子 政志[1]、永田 光知郎[1]、笠松 良崇[1,2]

Solid-liquid extraction experiments of group 2 elements using crown ether toward the chemical study on element 102, nobelium.

([1]Osaka University,[2]RIKEN,[3]KEK)○Ruilin Wang[1,2], Eisuke Watanabe[3], Yudai Itakura[1,2], Kyosuke Shibamoto[1], Miyu Konno[1], Masashi Kaneko[1], Kojiro Nagata[1], Yoshitaka Kasamatsu[1,2]

Element 102, nobelium (No), is the second element from the back of the actinide series. Unlike all other lanthanides and actinides, No exists as a divalent ion rather than trivalent in aqueous solutions and was reported to have similar chemical properties to those of alkaline earth metals[1]. Our previous solid-liquid experiment of ^{255}No in Sr resin/HNO_3 system has suggested that No exhibits similar behaviors to that of Pb, which is softer than alkaline earth metals[2]. For the systematic understanding of the chemical property of No, further investigation is needed. This study performed extraction experiments using radioactive tracers of alkaline earth metals (Ca, Sr, and Ba) by Sr resin (tBuCH18O6 impregnated resin) in dithiophosphate to investigate the properties of nobelium as a soft metal. As a result, the extraction reaction of ^{47}Ca, ^{88}Sr, and ^{133}Ba, reached the equilibrium state within 1 min of shaking. This result indicates the Sr resin/dithiophosphate system would apply to experiments with ^{255}No with a half-life of 3.5 min. Subsequently, a series of experiments were conducted to explore the suitable conditions for an online experiment using an automated batch-type solid-liquid extraction apparatus (AMBER)[3].

Keywords : Element 102, nobelium, crown ether, dithiophosphate

102 番元素ノーベリウム(No)はアクチノイドの後ろから 2 番目の元素であり、他の f ブロック元素と異なり、水溶液中では主に 2 価の陽イオンとして安定に存在し、化学的性質もアルカリ土類金属と似ている[1]。近年我々の研究グループで行った Sr レジンを用いた硝酸系オンライン抽出実験では、No のアルカリ土類金属より軟らかい酸であると類似した挙動が示唆され[2]、さらなる No の化学研究が求められている。本研究は No イオンの軟らかい酸としての性質を調べるために、Sr レジン(tBuCH18O6 含浸樹脂)を用いてアルカリ土類元素(Ca, Sr, Ba)の放射性トレーサーのジチオリン酸系の固液抽出を調べる基礎実験を行った。結果として、^{47}Ca,^{85}Sr,^{133}Ba について振とう時間一分で平衡到達することがわかり、半減期 3.5 分の ^{255}No 実験に適用できる見込みがあることが分かった。その後、バッチ型固液抽出装置(AMBER)[3]を用いるオンライン実験の条件を探索するために連続実験を行った。

[1]R. Silva et al., Inorg. Chem. **13**, 2233-2237 (1974).
[2]渡邊瑛介, 大阪大学大学院理学研究科博士論文(2023).
[3] Y. Kasamatsu et al., Radiochim. Acta **103**, 513-521 (2015)

© The Chemical Society of Japan

104 番元素ラザホージウムの硫酸塩錯形成における全生成定数の評価

（東北大 ELPH[1]・理研仁科セ[2]・阪大院理[3]・大阪青山大[4]）○横北 卓也[1,2]・笠松 良崇[3]・渡邉 瑛介[3]・小森 有希子[2]・重河 優大[2]・森 大輝[2]・王 洋[2]・二宮 秀美[3]・速水 翔[3]・東内 克馬[3]・ゴーシュ コースタブ[2]・篠原 厚[4]・羽場 宏光[2]
Estimation of overall formation constants of sulfate complexation reaction of element 104, rutherfordium ([1]*Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University*, [2]*Nishina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN*, [3]*Graduate School of Science, Osaka University*, [4]*Osaka Aoyama University*) ○Takuya Yokokita,[1,2] Yoshitaka Kasamatsu,[3] Eisuke Watanabe,[3] Yukiko Komori,[2] Yudai Shigekawa,[2] Daiki Mori,[2] Yang Wang,[2] Hidemi Ninomiya,[3] Sho Hayami,[3] Katsuma Tounai,[3] Kaustab Ghosh,[2] Atsushi Shinohara,[4] Hiromitsu Haba[2]

To study the sulfate complexation of the element 104, Rf, we performed anion exchange of Rf, Zr, Hf, and Th. From the obtained data and literature data, the overall formation constants of the sulfate complexation of Rf were estimated. It was found that the sulfate complexation ability of Rf is much weaker than those of Zr and Hf, and dominant chemical species of Rf are deduced to be cationic and/or neutral species in 0.060–0.46 M H_2SO_4. In this presentation, we discuss the overall formation constants of Rf by comparing with those from a relativistic theoretical calculation.

Keywords：Rutherfordium; Superheavy element; Sulfate complex; Overall formation constant

原子番号 104 番以降の超重元素は、単一原子でしか取り扱うことができないため、実験手法が限られ、詳しい化学的性質はわかっていない。我々は 104 番元素 Rf の硫酸塩錯形成を調べるため、Rf と同族元素の Zr と Hf、4 価のアクチノイド元素の Th の硫酸系の陰イオン交換を行ってきた。今回、この実験により得られた分配係数 (K_d) と既報の Zr と Hf の全生成定数[1)]、Th の化学種情報[2)]、Rf、Zr、Hf、Th の硫酸系の陽イオン交換結果[3)]を基に、Rf と硫酸イオンとの全生成定数 (β_{1-3}) を評価した。

Rf の硫酸塩錯形成反応が Zr、Hf、Th と同じであると仮定すると、これらの元素の硫酸塩錯形成及び陰イオン交換反応はそれぞれ以下のように表すことができる。

$M^{4+} + nSO_4^{2-} \rightleftarrows [M(SO_4)_n]^{4-2n}$ (M = Rf, Zr, Hf, Th; n = 1–3)

$[M(SO_4)_3]^{2-} + 2RHSO_4 \rightleftarrows R_2[M(SO_4)_3] + 2HSO_4^-$ ($RHSO_4$ は陰イオン交換樹脂を表す)

陰イオン交換反応の平衡定数を K_{ex} とすると K_d 値は以下の式で表すことができる。

$$K_d = (K_{ex}\beta_3[SO_4^{2-}]^3[RHSO_4]^2) / \{[HSO_4^-]^2(1 + \beta_1[SO_4^{2-}] + \beta_2[SO_4^{2-}]^2 + \beta_3[SO_4^{2-}]^3)\}$$

実験により得られた K_d 値及び文献[1–3)]を基に、これらの式を用いて、Rf の β_{1-3} を評価した。Rf の β_{1-3} から、実験を行った硫酸濃度領域では、Rf の化学種は主として陽イオンあるいは中性錯体であることが示唆された。また、導出した $\beta_{2,3}$ と相対論的量子化学計算の結果[4)]を比較したので報告する。

1) D. Ryabchikov et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 965. 2) C. Henning *et al.*, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5882. 3) Z. J. Li *et al.*, *Radiochim. Acta* **2012**, *100*, 157. 4) V. Pershina *et al.*, *Radiochim. Acta* **2006**, *94*, 407.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 08. 触媒：口頭A講演

2024年3月19日(火) 13:30 ~ 15:30 A1457(14号館 [5階] 1457)

[A1457-2pm] 08. 触媒

座長：吉川 聡一、宍戸 哲也

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1457-2pm-01]
TiO_2ナノ粒子内包中空シリカの合成と電極固定化による機能化

○原田 隆史[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1] (1. 阪大)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1457-2pm-02]
立体選択性を切り替える刺激応答性グアニジン触媒の開発

○古市 達也[1]、神出 啓義、今堀 龍志[1] (1. 東京理科大学大学院)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1457-2pm-03]
固体酸触媒を用いた水熱糖化反応における種々のバイオマスの反応性の評価

○須藤 雅也[1]、佘 少 [1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] (1. 東京農工大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1457-2pm-04]
硫酸化TiO_2/SiO_2を用いたリグノセルロース系バイオマスの水熱糖化

○渡辺 ひかる[1]、佘 少樺[1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] (1. 東京農工大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1457-2pm-05]
タイトル$SrTiO_3$ナノ粒子の酸塩基性質へのAサイト金属ドープ効果

○相原 健司[1]、青木 航流[1]、鎌田 慶吾[1] (1. 東工大　フロンティア材料研)

14:20 ~ 14:30
休憩

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1457-2pm-06]
Cu(I)複合金属酸化物を用いた二酸化炭素還元触媒の開発

○髙橋 渉真[1]、吉川 聡一[1]、山添 誠司[1] (1. 東京都立大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1457-2pm-07]
二酸化炭素水素化によるメタノール合成における金属添加担持金触媒

© 2024 公益社団法人日本化学会

○野本 賢俊[1]、中川 拓海[1]、三浦 大樹[1,2]、宍戸 哲也[1,2] (1. 東京都立大学、2. 東京都立大学　水素エネルギー社会構築推進研究センター)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1457-2pm-08]
担持Au触媒によるH_2-D_2交換反応

○奥住 雄一郎[1]、中川 拓海[1]、三浦 大樹[1,2]、宍戸 哲也[1,2] (1. 東京都立大学、2. 東京都立大学　水素エネルギー社会構築推進研究センター)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1457-2pm-09]
アミノポリマーを鋳型としたPdAgナノ粒子内包中空シリカ触媒の合成とCO_2からのギ酸合成反応への応用

○櫻井 幹宏[1]、桑原 泰隆[1]、山下 弘巳[1] (1. 大阪大学大学院工学研究科)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1457-2pm-10]
担持AuPd合金触媒を利用した二酸化炭素水素化による連続ギ酸合成

○桐野 凌汰[1]、三浦 大樹[1]、宍戸 哲也[1] (1. 東京都立大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[A1457-2pm-11]
Co系触媒を用いたプラズマ触媒によるCO_2水素化反応

○井上 琴音[1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] (1. 東京農工大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

TiO_2ナノ粒子内包中空シリカの合成と電極固定化による機能化

（阪大院基礎工）○原田 隆史・神谷 和秀・中西 周次

Synthesis of TiO_2 nanoparticles encapsulated in a hollow silica sphere and its functionalization by electrode immobilization (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*)
○Takashi Harada, Kazuhide Kamiya, Shuji Nakanishi

It has been reported that capsule-like structures encapsulating TiO_2 particles in a hollow sphere exhibit various properties by using the pore structure and internal space of the hollow sphere.[1-3] In general, many of them require multiple steps for synthesis. Therefore, it is necessary to develop a simple synthesis method and to precisely control shell pores and internal space for efficient reactions. In this study, we synthesized capsule-like structures encapsulating TiO_2 nanoparticles in a hollow silica sphere (TiO_2@SiO_2) by using Ti-containing metal organic frameworks (MIL-125) as templates. The MIL-125 particles were coated with silica and calcined to remove the organic ligands to obtain TiO_2@SiO_2 (Figure 1). Without the silica coating, the TiO_2 nanoparticles were agglomerates of 40 nm in diameter, but with the silica coating, agglomeration was suppressed and TiO_2 particles of about 10 nm in diameter were highly dispersed in a hollow silica space. TiO_2@SiO_2 with controlled shell thickness were immobilized on electrodes and its photoelectrochemical reactions were investigated.
Keywords : capsule-like structure; Titanium dioxide; hollow silica sphere

TiO_2粒子を中空状の粒子に内包したカプセル型構造体は、中空粒子のシェル構造や内部空間をうまく利用することで様々な特性を示すことが報告されている。[1-3]このような特徴から微小なナノリアクターとしての利用が期待されている。しかしながら、合成に多段のステップを要することが課題としてあげられる。そのため、簡便に合成する手法の開発や、効率的な反応のためにシェル細孔や内部空間を精密に制御することが求められる。本研究では、Ti 含有金属有機構造体（MIL-125）粒子を鋳型として、シリカで被覆した後に焼成し有機配位子を除去することで、TiO_2ナノ粒子を中空シリカに内包したカプセル型構造体（TiO_2@SiO_2）を得た（図１）。シリカで被覆しない場合、焼成後には 40 nm の TiO_2 粒子の凝集体となるが、シリカで被覆することで、凝集を抑制し 10 nm 程度の TiO_2 粒子を内包したカプセル型構造体を得ることができた。シェルの厚みを制御したカプセル型構造体を電極上に固定化し、光電気化学反応を行った結果についても報告する。

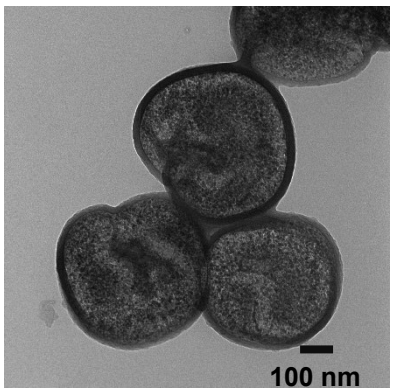


図１　TiO_2@SiO_2の TEM 像

1) S. Ikeda, H. Kobayashi, T. Sugita, Y. Ikoma, T. Harada, M. Matsumura, *Appl. Catal. A*, **2009**, 363, 216.
2) R. Purbia, S. Paria, *Nanoscale* **2015**, 7, 19789.
3) Y. Kuwahara, Y. Sumida, K. Fujiwara, H. Yamashita, ChemcatChem, 2016, 8, 2781.

© The Chemical Society of Japan

立体選択性を切り替える刺激応答性グアニジン触媒の開発

（東理大院工）○古市 達也・神出 啓義・今堀 龍志

Development of stimuli-responsive guanidine catalyst switching stereoselectivity

(*Graduate School of Engineering, Tokyo University of science*) ○Tatsuya Furuichi, Masayoshi Jinde, Tatsushi Imahori

Stimuli-responsive catalysts that switch the catalytic functions by external stimuli have been increasingly developed in recent years. However, stimuli-responsive catalysts switching selectivity or reaction type have not been developed well. In this study, we designed and developed an azobenzene-based stimuli-responsive guanidine catalyst that switches the stereoselectivity of the catalysis. We envisioned that the shielding environment of the catalytic active center, guanidine, would be inversed by the photo-responsive structural changes of the azobenzene core to switch the stereoselectivity of the catalysis. In the *trans*-azobenzene state, a phenyl group of the chiral acetal would shield front side of the guanidine as shown in Figure 1. On the other hands, in the *cis*-azobenzene state, the benzene ring of azobenzene would shield the back side of the guanidine, we assumed. The synthesized catalyst was utilized in 1,4-addition reaction of 1,3-diesters to nitrostyrene and Friedel-Crafts reaction of indole and pyruvate to evaluate their switchable functions.

Keywords : Stimuli-responsive catalyst, asymmetric synthesis, guanidine, azobenzene

外部刺激によって触媒機能を切り替える刺激応答性触媒は、単一反応性の触媒では困難な高度な化学変換を実現できるため、研究開発が進められている。我々のグループも、光や熱で異性化するアゾベンゼンを骨格に用いて刺激応答性触媒の開発を行ってきた[1]。これまでに開発された刺激応答性触媒の多くは、触媒活性を切り替えるものであるが、より高度な化学変換を実現するためには立体選択性や反応の種類を切り替える刺激応答性触媒の開発が必要である[2]。

本研究では、反応の立体選択性を切り替える刺激応答性グアニジン触媒の開発を行った。アゾベンゼンの外部刺激応答性の構造変換を利用し、触媒活性中心であるグアニジン近傍の遮蔽環境を反転させ、触媒反応の立体選択性の切り替えを試みた。触媒の*trans*-アゾベンゼン体では、キラルなアセタールのフェニル基が触媒活性中心のグアニジンの図表側を遮蔽し、*cis*-アゾベンゼン体では、アゾベンゼンのベンゼン環がグアニジンの図裏側を遮蔽すると想定した(**Figure 1**)。合成した触媒をニトロスチレンと 1,3-ジカルボニル化合物の 1,4-付加反応、インドールとピルベートの Friedel-Crafts 反応に適用し、触媒の機能評価を行った。

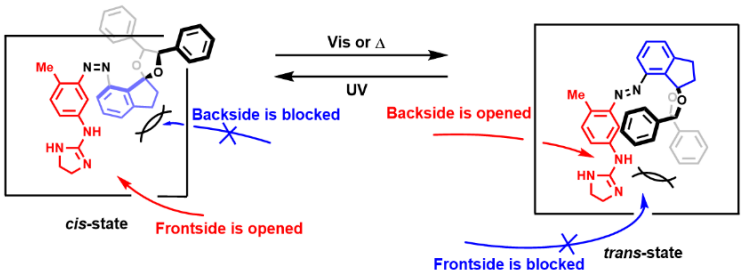


Figure 1. Design of photo-switchable guanidine catalyst that switches stereoselectivity

1) T. Imahori, R. Yamaguchi, S. Kurihara *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10802-10807.
2) B. L. Feringa, J. Wang *Science*. **2011**, *331*, 1429-1432.

© The Chemical Society of Japan

固体酸触媒を用いた水熱糖化反応における種々のバイオマスの反応性の評価

（農工大工）○須藤雅也・佘少桦・神谷憲児・銭衛華
Evaluation of Hydrothermal Reactivity of Various Lignocellulosic Biomass in Hydrothermal Saccharification Using Solid Acid Catalyst (*Tokyo University of Agriculture and Technology*)
○Masaya Sudo, She Shaohua, Kenji Kamiya, Eika W. Qian

Hydrothermal saccharification of lignocellulosic biomass using solid acid catalysts has attracted much attention. However, existing solid acid catalysts still have a problem of low monosaccharide yield. In addition, biomass is diverse and reactivity varies. In this study, hydrothermal saccharification of various herbaceous biomass was performed using commercial and synthetic solid acid catalysts, and their reactivity was evaluated.

The results of hydrothermal saccharification of several types of biomasses using Amberlyst-35d are shown in Fig. 1. During the reaction, a 60 cc pressure-resistant metal tube was used as a reactor, and the temperature was increased to 150 ℃ in an incubator with a vibration function and oscillated at 120 Hz to investigate the effect of reaction time on the monosaccharide yield. Regardless of the reaction time, Rice straw1 had the lowest monosaccharide yield and liquefaction rate. For the other biomasses, the increase in monosaccharide yield was significantly attenuated after 45 min. It can be considered that the reaction of Rice straw1 is slow due to the high percentage of cellulose in the biomass, and the fact that almost all of the hemicellulose in the other biomass was converted to monosaccharides at the 45 min reaction time.

Keywords：Solid Acid Catalyst; Lignocellulosic Biomass; Hydrothermal Reaction; Rice Straw

固体酸触媒を用いたリグノセルロース系バイオマスの水熱糖化は注目されている．一方，既存の固体酸触媒では単糖収率が未だ低いという問題点がある．また，バイオマスは多様で反応性も異なる．本研究では，市販や合成した固体酸触媒を用い，様々な草木質系バイオマスの水熱糖化反応を行い，それぞれの水熱糖化反応性を評価した．

Amberlyst-35d を使用して数種類のバイオマスの水熱糖化実験を行った結果を Fig. 1 に示す．なお，実験では 60 cc 耐圧チューブリアクターを使用して，振動機能付き恒温槽で 150 ℃まで昇温して 120 Hz で振動しながら反応を行い，反応時間の変化の単糖収率への影響を調べた．反応時間によらず，Rice straw1 は，単糖収率，液化率共に低かった．また，それ以外のバイオマスは反応時間 45 min から単糖収率の増加量が大きく減衰していた．これは，Rice straw1 ではバイオマス中のセルロースの割合が多いために反応が遅いことが，それ以外のバイオマスでは物質中のヘミセルロースが 45 min の時点でほぼ全て単糖に変換されたことがそれぞれの原因であると考えられる．

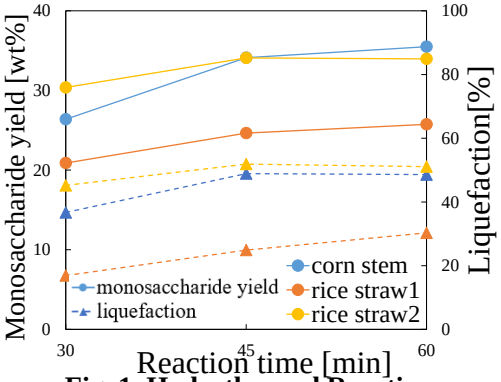


Fig. 1 Hydrothermal Reaction of Biomass with Amberlyst-35d

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

硫酸化 TiO_2/SiO_2 を用いたリグノセルロース系バイオマスの水熱糖化

（農工大工）・○渡辺 ひかる・佘 少樺・神谷 憲児・銭 衛華
Hydrothermal saccharification of Lignocellulosic Biomass by Using Sulfated TiO_2/SiO_2
(*Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Hikaru Watanabe, Shaohua She, Kenji Kamiya, Eika W. Qian

Substitution of petroleum resources with biomass-derived resources will solve the resource depletion problem and environmental problem. Cellulose and hemicellulose, which are components of lignocellulosic biomass such as corn stems, can be hydrolyzed into monosaccharides such as C5 sugars and C6 sugars in the presence of acid catalysts. Attaching oxo acid such as sulfuric acid to the surface of metallic oxide, extremely strong acidity develops. In this study, we performed a saccharification reaction on corn stems utilizing sulfated TiO_2/SiO_2 and assessed its hydrothermal reactivity.

Feed, catalyst, and water were placed in a tube reactor and heated and vibrated in a constant temperature bath. After the reaction, the solution was measured by HPLC. At a reaction temperature 160 ℃, the monosaccharide concentration was highest when TiO_2/SiO_2 = 0.3. Although the reaction temperature was varied, 160 ℃ was the optimal temperature.
Keywords : Lignocellulosic Biomass; Saccharification; Catalyst; Solid Acid Catalyst; Sulfated Titania

石油資源からバイオマス由来の資源への代替は、資源枯渇問題や環境問題の解決につながる。リグノセルロース系バイオマスに含まれるセルロース・ヘミセルロースは、酸触媒の存在下で単糖である C5 糖や C6 糖へと分解することができる。硫酸などのオキソ酸を金属酸化物の表面に固定すると、非常に強い酸性が発現する。そこで本研究では、SiO_2 に TiO_2 をコーティングし硫酸化した固体酸触媒を開発した。また、糖化の研究が進んでいる稲わらの代わりにトウモロコシの茎を原料とした。そして、水熱糖化反応における TiO_2 コーティング量の影響を検討した。

チューブリアクターに原料・触媒・水を入れ恒温槽で加熱・振動し、反応後水溶液を HPLC で分析したところ、反応温度 160 ℃では TiO_2/SiO_2 = 0.3 のときに単糖濃度が最も高かった。また反応温度を変えて反応させたものの、160 ℃が最適温度であった。

Table 1 Liquefaction rate and concentration of products from hydrolysis trials using sulfated TiO_2/SiO_2.

Temperature	TiO_2/SiO_2	Time	K_{liq} [a]	Concentration [wt%]				
[°C]	ratio [-]	[min]	[%]	S_{og} [b]	C_5	C_6	S_{mono} [c]	HF [d]
	0.1	120	38.5	0.91	0.10	0.07	0.18	0.06
160	0.2	120	42.0	0.93	0.13	0.09	0.22	0.07
	0.3	120	44.2	0.97	0.16	0.12	0.28	0.07
140	0.3	180	34.4	0.97	0.09	0.14	0.23	0.02
180	0.3	60	47.7	0.76	0.19	0.07	0.26	0.13

[a] K_{liq}: liquefaction rate; [b] S_{og}: oligosaccharide; [c] S_{mono}: monosaccharide; [d] HF : HMF and furfural

© The Chemical Society of Japan

© The Chemical Society of Japan

$SrTiO_3$ナノ粒子の酸塩基性質へのAサイト金属ドープ効果

（東工大 フロンティア材料研）○相原 健司・青木 航流・鎌田 慶吾

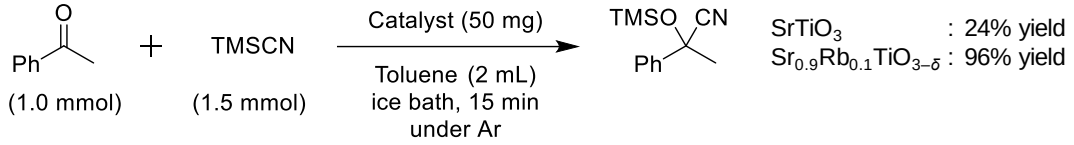
Effect of A-site doping on the acid–base properties of $SrTiO_3$ nanoparticles

○Takeshi Aihara, Wataru Aoki, Keigo Kamata (MLS, Tokyo Tech)

Metal doping into perovskite oxides leads to the formation of oxygen vacancies and high-valence metals, which increases catalytic performance of perovskite oxides. However, there are few papers about doping effect on acid-base properties of perovskite oxides. Recently, we reported highly active $SrTiO_3$ nanoparticles for base-catalyzed reactions. In this study, the effect of A-site doping on acid-base properties of $SrTiO_3$ catalyst were investigated. The catalytic performance for the cyanosilylation of acetophenone with TMSCN was strongly affected by the types of doing metal and 10% Rb-doped $SrTiO_3$ ($Sr_{0.9}Rb_{0.1}TiO_{3-\delta}$) showed the highest activity compared to the other metal-doped or pristine $SrTiO_3$. No significant difference in the XRD patterns between the fresh and used $Sr_{0.9}Rb_{0.1}TiO_{3-\delta}$ was observed, suggesting that the catalyst is stable during the reaction. The recovered catalyst was reused without a substantial loss of performance.

Keywords : Perovskite oxides, $SrTiO_3$, Acid-base catalyst, Doping

ペロブスカイト酸化物に対する異種金属ドープは、酸素欠陥や高原子価金属の生成に寄与し、材料の触媒活性を大きく向上させることが知られている[1]。その一方、ドーピングがペロブスカイト酸化物の酸塩基性質に与える影響は、検討例が少ない。我々はこれまでに $SrTiO_3$ が液相の塩基触媒反応に対して優れた活性を示すことを報告しているが[2,3]、さらなる活性の向上を目指し、$SrTiO_3$ に対するアルカリ金属のドープ効果を検討した。アルカリ金属を 10%ドープした $SrTiO_3$ 触媒を用いてアセトフェノンのシアノシリル化を検討したところ、触媒活性はドープ金属に強く依存し、中でも Rb をドープした触媒 ($Sr_{0.9}Rb_{0.1}TiO_{3-\delta}$) は、最も高い触媒性能を示した (Scheme)。反応前後で $Sr_{0.9}Rb_{0.1}TiO_{3-\delta}$ の XRD パターンに変化がなかったことから、バルク構造は安定であることが示され、さらに本触媒は、活性が低下することなく再利用可能であった。



Scheme. Cyanosilylation of acetophenone with TMSCN over $SrTiO_3$ and $Sr_{0.9}Rb_{0.1}TiO_{3-\delta}$.

1) S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10292.
2) T. Aihara, W. Aoki, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata, M. Hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 17957.
3) T. Aihara, W. Aoki, M. Hara, K. Kamata, *Catal. Today* **2024**, *428*, 114448.

© The Chemical Society of Japan

Cu(Ⅰ)複合金属酸化物を担体とした触媒開発

（都立大理[1]）○髙橋 渉真[1]・吉川 聡一[1]・山添 誠司[1]
Development of catalysts using Cu(I)-based mixed metal oxides as a support material ([1]*Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Shoma Takahashi,[1] Soichi Kikkawa,[1] Seiji Yamazoe[1]

Metal nanoparticles (MNPs) are widely used as catalysts and are supported on materials such as metal oxides to increase their catalytic surface area with high dispersion. Cu(I)-based mixed metal oxides (Cu(I)MMOs) are expected as support materials to have geometric and electronic interaction with the supported MNPs due to their unique coordination environment and characteristic band structure with shallow potential energy of the valence band consisted of monovalent Cu species. In this study, MNPs were supported on various Cu(I)MMO by an impregnation method, and the catalytic properties were evaluated by using gas phase CO_2 hydrogenation reactions. Cu(I)MMOs were prepared by a solid-solution reaction method. As for $CuAlO_2$, Cu_2O and Al_2O_3 were mixed and pelletized, and the pellet was calcined at 1050°C under N_2 flow[2]. MNP catalysts were fabricated by an impregnation of metal salt precursors onto the obtained Cu(I)MMO, followed by calcination and reduction. In the presentation, the structure of the resulting supported MNPs and the CO_2 hydrogenation activity will be discussed.
Keywords : Copper-based composite metal oxide; Supported metal nanoparticles catalyst; metal-support interaction

金属ナノ粒子は触媒として広く用いられており，触媒反応に有効な表面積を増やすため，金属酸化物などの支持体上に分散担持して調製される．Cu(I)を含む複合金属酸化物は，その特異な配位環境や１価の Cu 種に由来する浅い価電子帯のポテンシャルエネルギーによる特徴的なバンド構造を有しているため，担体として担持金属ナノ粒子との幾何・電子的な相互作用が期待できる（図１）[1]．本研究では，種々の Cu(I)複合金属酸化物の担体としての応用を目的とし，金属ナノ粒子を含浸法により担持した触媒を調製し，触媒特性を気相 CO_2 水素化反応から評価した．Cu(I)を含む複合金属酸化物は固相合成法により調製した．例えば，$CuAlO_2$ は既報に従い Cu_2O 及び Al_2O_3 を混合して錠剤成型し，N_2 流通下，1050℃で焼成した[2]．得られた複合金属酸化物に金属塩前駆体を含浸担持し，焼成，還元することで Cu(I)複合金属化合物を担体とした金属ナノ粒子触媒を調製した．発表では，得られた担持金属ナノ粒子の構造と CO_2 水素化反応活性について議論する．

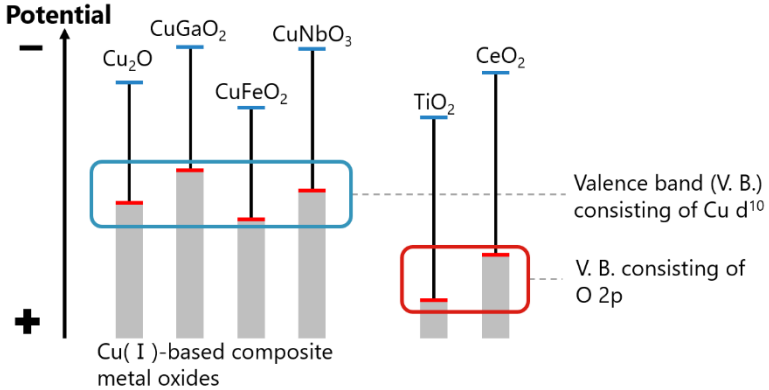


図１. Cu(I)複合金属酸化物と TiO_2 及び CeO_2 のバンド構造

1) K. Rajeshwar *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, H3192
2) A. N. Banerjee *et al.*-, *Thin Solid Films.* **2003**, 440, 5

© The Chemical Society of Japan

二酸化炭素水素化によるメタノール合成における金属添加担持金触媒

（東京都立大学[1]・東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター[2]）○野本賢俊[1]・中川 拓海[1]・三浦 大樹[1,2]・宍戸 哲也[1,2]
Hydrogenation of carbon dioxide to methanol over metal-doped supported gold catalyst ([1]*Tokyo Metropolitan University*, [2]*Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University*) ○ Katsutoshi Nomoto,[1] Takumi Nakagawa,[1] Hiroki Miura,[1,2] Tetsuya Shishido,[1,2]

Hydrogenation of carbon dioxide to methanol is an important reaction to achieve carbon neutrality. Zirconium oxide-supported gold catalyst (Au/ZrO_2) exhibited higher turnover frequency than copper catalysts in methanol synthesis[1]. Kinetic study suggested that hydrogenation of the intermediate is the rate-determining step. Therefore, rhodium with high hydrogenation activity was doped on Au/ZrO_2 ($xAu1Rh/ZrO_2$: x=Au/Rh molar ratio). $10Au1Rh/ZrO_2$ showed lower CO_2 conversion and methanol selectivity (Fig. 1). $1Au1Rh/ZrO_2$ exhibited higher methanol selectivity (34.8%) than bare Au/ZrO_2 (18.7%) and lower methane selectivity (7.3%) than Rh/ZrO_2 (19.0%) at the same Rh loading as $1Au1Rh/ZrO_2$. These results indicate that doping Au/ZrO_2 with appropriate amount of Rh improves the methanol selectivity.
Keywords : Hydrogenation of carbon dioxide; Methanol; Supported gold catalyst

二酸化炭素水素化によるメタノール合成は、カーボンニュートラルに貢献できる重要な反応である。酸化ジルコニウム担持金触媒(Au/ZrO_2)は銅系触媒より高いメタノール生成の触媒回転頻度を示す[1]。速度論的検討から、中間体の水素化の過程が律速段階に関与することが示唆された。

そこで、水素化能の高いロジウムを添加した Au/ZrO_2 触媒($xAu1Rh/ZrO_2$: x=Au/Rh molar ratio)を調製した。Au/ZrO_2 と比較して、$10Au1Rh/ZrO_2$ は CO_2 転化率とメタノール選択率が減少した(Fig. 1)。一方で、$1Au1Rh/ZrO_2$ は Au/ZrO_2(18.7%)より高いメタノール選択率(34.8%)を示し、同じ Rh 担持量の Rh/ZrO_2(19.0%)より低いメタン選択率(7.3%)を示した。これらの結果は、適量の Rh 添加が Au/ZrO_2 のメタノール選択性を向上することを示している。

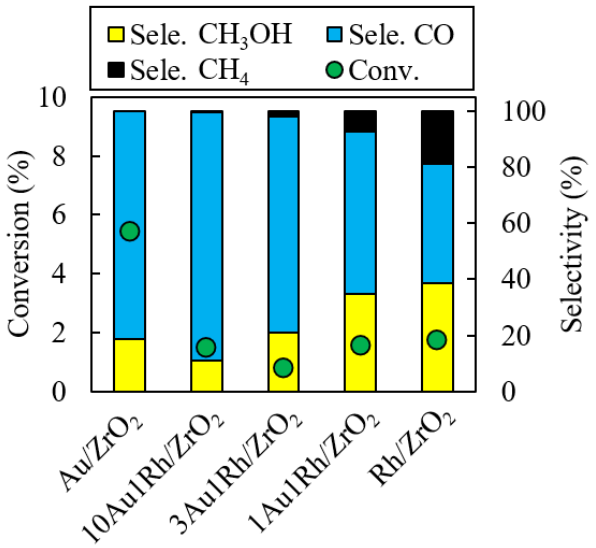


Fig. 1 Catalytic performance in CO_2 hydrogenation. Conditions: 200 °C, 4 MPa ($H_2/CO_2/Ar$=72/24/4), 100 mL min^{-1} g_{cat}^{-1}.

1) 中川拓海，三浦大樹，宍戸哲也，第132 回触媒討論会，北海道大学，2023, 3D18.

© The Chemical Society of Japan

担持 Au 触媒による H_2-D_2 交換反応

（東京都立大学 [1]・水素エネルギー社会構築推進センター[2]）○奥住　雄一郎 [1]・中川 拓海 [1]・三浦　大樹 [1,2]・宍戸哲也 [1,2]
H_2-D_2 exchange reaction over supported gold catalysts ([1]*Tokyo Metropolitan university,* [2]*Research center for Hydrogen Energy-based society*) ○ Yuichiro Okuzumi[1], Takumi Nakagawa[1], Hiroki Miura[1,2], Tetsuya Shishido[1,2]

The catalytic conversion of CO_2 with green hydrogen to value-added products such as methanol and formic acid is an important technology to achieve a carbon-neutral society. Supported gold catalysts exhibit higher TOF values for methanol production by CO_2 hydrogenation at lower temperatures than conventional copper-based catalysts. Based on the kinetic analysis, we proposed that the rate-determining step in methanol synthesis is the hydrogenation of intermediates (HCOO- to CH_3O-). In this study, the H_2-D_2 exchange reaction was performed to evaluate the hydrogen activation ability of supported gold catalysts with different gold particle sizes, and the correlation between the hydrogen activation ability and the activity for the methanol synthesis was discussed.

The order of activities for the H_2-D_2 exchange by supported gold catalysts with different gold particle sizes on the same support was consistent with that for methanol synthesis. Moreover, these activities were correlated with the length of the perimeter between gold and support. This result strongly suggests that the perimeter interface between the gold and the support is the main active site for both the H_2-D_2 exchange and methanol synthesis.

Keywords : Hydrogenation of carbon dioxide; H_2-D_2 exchange reaction ;Methanol, Supported gold catalyst

カーボンニュートラル社会実現のために大気や排ガスから回収した CO_2 を再生可能エネルギー由来のグリーン水素と反応させメタノール(CH_3OH)等の有用化製品に転換する触媒技術は重要である。担持金触媒は、CO_2 水素化による CH_3OH 合成反応に対して、工業的に用いられている銅系触媒より低温域でメタノール生成に対する高い TOF 値を示す。また、このとき CH_4 をほとんど生成しない [1,2]。我々は、担持金触媒を用いた速度論的検討から、CH_3OH 合成反応での律速段階が中間体の水素化過程であると推定している。本研究では、水素重水素交換反応（H_2-D_2 交換反応）によって金粒子径を変化させた担持金触媒による水素の活性化能を評価し、水素の活性化能と CH_3OH 合成反応の活性との相関を考察した。

同一の担体で金粒子径が異なる担持金触媒による H_2-D_2 交換反応、CH_3OH 合成反応の活性に対する活性の序列は一致しており、いずれの反応についても金と担体との接合界面の量に相関していた。この結果は、金と担体との接合界面がいずれの反応についても主な活性点であることを示唆している。

1)H. Sakurai at al., *Appl. Catal. A* **1993**, *102*, 125 – 136.
2)中川, 三浦, 宍戸, 第 130 回触媒討論会 1G22.

© The Chemical Society of Japan

アミノポリマーを鋳型としたPdAgナノ粒子内包中空シリカ触媒の合成とCO_2からのギ酸合成反応への応用

（阪大院工）○櫻井 幹宏・桑原 泰隆・山下 弘巳

Synthesis of aminopolymer-templated hollow silica catalysts encapsulating PdAg nanoparticles and their application to formic acid synthesis from CO_2 (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Mikihiro Sakurai, Yasutaka Kuwahara, Hiromi Yamashita

We have previously reported that a hollow silica catalyst encapsulating PdAg alloy nanoparticles and aminopolymer (poly(ethyleneimine):PEI) improved CO_2 hydrogenation to formate under basic conditions[1]. Formate synthesis under basic conditions requires post-treatment to obtain formic acid. Therefore, formic acid synthesis under neutral conditions is desired. In this study, we synthesized a hollow silica catalyst encapsulating PdAg alloy nanoparticles and PEI and applied it to formic acid synthesis in pure water. The hollow silica catalyst (PdAg+PEI@HSS) was synthesized by using PEI as a template and by forming a silica shell around the conjugate of PEI and PdAg nanoparticles[2]. The synthesized catalyst showed about three times higher activity than that without alloying with Ag due to the improvement of HCO_3^- hydrogenation activity by alloying Pd with Ag. The catalytic activity was also dramatically enhanced by encapsulating PEI inside the shell. The hollow silica also prevented elution of PEI, making it possible to use it repeatedly.

Keywords : CO_2 Hydrogenation; Formic Acid; Hollow Structure Catalyst; Aminopolymer; PdAg Alloy Nanoparticles

我々はこれまでに PdAg 合金ナノ粒子とアミノポリマー(poly(ethyleneimine):PEI)を中空シリカに内包し複合化することで、塩基性条件下において高効率に CO_2 をギ酸塩へ変換できることを報告している[1]。塩基性条件下では純粋なギ酸を得るための後処理が必要になるため、中性条件下での効率的なギ酸合成が望まれる。本研究では PdAg 合金ナノ粒子と PEI を内包した中空構造触媒を合成し、純水中でのギ酸合成反応へと応用するとともに、PdAg 合金ナノ粒子およびポリマーの果たす役割について調査した。中空構造触媒(PdAg+PEI@HSS)は PdAg ナノ粒子と PEI からなる複合体をテンプレートとし、周囲にシリカシェルを形成させる手法で合成した[2]。調製した中空構造触媒は Ag と合金化しない場合に比べて約 3 倍の触媒活性を示した。これは Ag との合金化により HCO_3^- に対する水素化能が向上しためと考えられる。また、中空空間への PEI の内包により触媒活性が飛躍的に向上した。さらに、中空シリカの保護効果により触媒は繰り返し利用が可能であった。

Table. Production of formic acid from CO_2 and H_2*

Entry	Catalyst	TON
1	Pd+PEI@HSS	30
2	PdAg+PEI@HSS	86
3	PdAg@HSS	3
4	PdAg@HSS+PEI	21

*catalyst (50 mg), solvent (H_2O, 10 mL), H_2 (2.0 MPa), CO_2 (2.0 MPa), 40 °C, 6 h

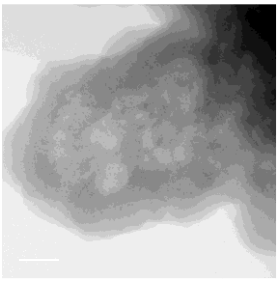


Fig. TEM image of PdAg+PEI@HSS.

1) Y. Kuwahara, Y. Fujie, T. Mihogi, H. Yamashita, *ACS Catal*., **10**, 6356 (2020).
2) Y. Kuwahara, H. Kango, H. Yamashita, *ACS Catal*., **9**, 1993 (2019).

© The Chemical Society of Japan

担持 AuPd 合金触媒を利用した二酸化炭素水素化による連続ギ酸合成

（東京都立大学[1]・東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター[2]）○桐野 凌汰[1]・三浦 大樹[1,2]・宍戸 哲也[1,2]

Continuous production of formic acid by hydrogenation of carbon dioxide over supported AuPd alloy catalysts ([1] *Tokyo Metropolitan University*, [2] *Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University*) ○Ryota Kirino,[1] Hiroki Miura,[1, 2] Tetsuya Shishido,[1, 2]

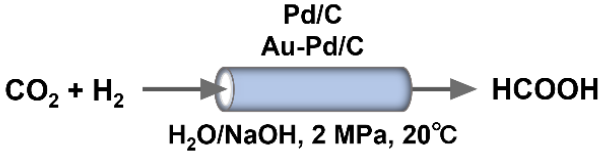
Highly efficient synthesis of hydrogen carriers is one of the key technologies to achieve a hydrogen society. Formic acid (HCOOH) is one of the promising hydrogen carrier candidates to meet the U.S. Department of Energy (DOE) 2025 target (1.3 $kWhL^{-1}$). Selective formic acid synthesis by carbon dioxide hydrogenation using various catalysts has been studied mostly in batch reactors. On the other hand, there have been few studies on the continuous synthesis of formic acid using a flow reactor. In this study, we investigated the continuous synthesis of formic acid in a flow reactor using supported AuPd alloy catalysts.

Formic acid was selectively and continuously formed using a supported AuPd alloy catalyst (Au:Pd ratio = 1:1) at 20 °C under CO_2/H_2 mixed gas and NaOH aqueous solution. The formation rate of formic acid reached about 3 times per catalyst weight and 10 times per Pd weight compared to the supported Pd catalyst.

Keywords : Hydrogenation of carbon dioxide; Formic acid, Flow reaction; Supported metal catalysts

高効率な水素キャリアの合成は、水素の高度な利活用において重要な技術の一つである。ギ酸は、米エネルギー省（DOE）の 2025 年目標（1.3 $kWhL^{-1}$）を満たす有望な水素キャリアの候補の一つである。これまで様々な触媒を用いた二酸化炭素水素化による選択的ギ酸合成はそのほとんどがバッチ式反応器によって検討され、ギ酸の連続合成に関する検討例は少ない。本研究では、担持 AuPd 合金触媒を用いてフロー反応器による連続ギ酸合成について検討を行った。

担持 AuPd 合金触媒（Au:Pd 比=1:1）を用いて CO_2/H_2 混合ガスおよび NaOH 水溶液流通下、20℃で反応を行ったところ、ギ酸（HCCOH）が選択的かつ連続的に生成した。ギ酸生成速度は、担持 Pd 触媒と比較して触媒重量あたりで約 3 倍、Pd 重量あたりで約 10 倍に達した。



© The Chemical Society of Japan

Co 系触媒を用いたプラズマ触媒による CO_2 水素化反応

（農工大工）○井上 琴音・神谷 憲児・銭 衛華
Plasma catalytic CO_2 hydrogenation using Co-based catalysts (*Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Kotone Inoue, Kenji Kamiya, Eika W. Qian

CCU that synthesize C_{2+}hydrocarbons and alcohols from CO_2 are important to reduce the CO_2 content in the atmosphere. Previous studies have reported that Co catalysts are superior for C-H bond formation in plasma catalytic CO_2 hydrogenation, but there are few reported cases of Co-based binary catalysts.[1] Since we consider that Fe could enhance formation of C-C bond and alcohol, Ru could improve hydrogenation, and Mn could make carbon chain to grow, in this study, these were added on to Co catalyst.[2–5] When the Mn-Co catalyst was used, the maximum H_2 and CO_2 conversions were 60% and 45%, respectively, and the CH_4 selectivity was 87%, indicating that improved conversion and CH_4 selectivity were possible. The formation of C_{2+}hydrocarbons and alcohols were also observed, indicating the usefulness of the metal support.
Keywords : Cobalt catalyst; CCU; hydrogenation; Plasma

C_{2+}炭化水素やアルコールは、化成品の原料や燃料になりうる有用な化合物である。大気中の CO_2 含有量の削減のため、CO_2 からこれらの化合物を合成する CCU が重要である。CCU 技術の一つであるプラズマ触媒反応は、熱触媒反応と比較して温和な条件で行うことができ、電力での駆動が可能であるため、再生可能エネルギーと組み合わせることに適している。既往研究では Co 触媒が C-H 結合生成に優位であることが報告されているが、Co 系二元触媒の報告例は殆どない [1)]。本研究では、Co 触媒に助金属を担持し、助金属が生成物に与える影響を調査した。Fe は炭素鎖成長とアルコール生成、Ru は水素化能力、Mn はアルコール生成を促進すると考え、これらを助触媒として Co 触媒に担持し、これらの Co 系触媒を用いてプラズマ CO_2 水素化反応を行った [2–5)]。無触媒条件では H_2、CO_2 転化率は 6%、14%、CH_4 選択率は 1%程度であった。しかし Mn-Co 触媒を使用した場合、最大で H_2、CO_2 転化率は 60%、45%、CH_4 選択率は 87%となり、転化率向上、CH_4 選択性の向上が可能であった。また、C_{2+} 炭化水素やアルコールの生成も確認されており、金属担持の有用性も示された。

Table 1 Conversion and product selectivity in plasma catalytic CO_2 hydrogenation.

Experiment	Conversion [%]		Selectivity [%]		
	H_2	CO_2	CO	CH_4	C_2H_6
No catalyst	5.86	14.2	74.9	0.86	0.00
Al_2O_3	6.32	20.8	83.1	1.41	0.00
Co/Al_2O_3	54.4	43.8	18.7	82.0	2.64
$Fe\text{-}Co/Al_2O_3$	7.48	8.11	26.9	60.7	2.08
$Ru\text{-}Co/Al_2O_3$	42.6	35.3	23.0	78.7	1.35
$Mn\text{-}Co/Al_2O_3$	60.3	44.5	12.3	87.7	2.42

1) J. Wang *et al*., *Green Chem.* **2021**, *23*, 1642–1647. 2) Y. Ma *et al*., *J. Am. Chem. Soc*. **2023**, *145*, 20792–20800. 3) S. Meng *et al*., *AIChE J*. **2023**, *69*, e18154. 4) B. Ashford *et al*., *J. CO2 Util*. **2022**, *57*, 101882. 5) J. Huang *et al*., *Ind. Eng. Chem. Res*. **2022**, *61*, 7266–7274.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 08. 触媒：口頭A講演

2024年3月19日(火) 14:00 ~ 15:40 A1458(14号館 [5階] 1458)

[A1458-2pm] 08. 触媒

座長：岩瀬 和至、泉 康雄

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1458-2pm-01]
ペロブスカイト型構造を持つ$BaZr_{1-x}Co_xO_3$を用いたCO_2水素化

○小畑 直樹[1]、小林 みのり[1]、浪花 晋平[1]、井口 翔之[1]、田中 庸裕[1,2,3]、寺村 謙太郎[1,2,3] (1. 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻、2. 京大ESICB、3. 福井謙一研究記念センター)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1458-2pm-02]
13族金属を添加したセリア系複合酸化物触媒の調製とCO_2水素化反応特性

○日比谷 来希[1]、Chaoqi CHEN[1]、邨次 智[1]、中野 遼[1]、山下 誠[1]、唯 美津木[1] (1. 名古屋大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[A1458-2pm-03]
二酸化炭素水素化反応における元素探索と複合化による挙動評価

○是兼 萌夏[1]、西村 俊[1] (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1458-2pm-04]
CO_2電解還元反応によるギ酸生成におけるCu-Bi触媒の構造評価

○平山 史門[1]、別府 孝介[1]、岡崎 琢也[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1458-2pm-05]
モリブデン白金合金サブナノ粒子によるCO_2活性化

○住久 貴俊[1]、Augie Atqa[1]、森合 達也[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研)

14:50 ~ 15:00
休憩

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1458-2pm-06]
Ptサブナノ粒子による低温RWGS反応の機構解明

○中条 隼[1]、Augie Atqa[1]、森合 達也[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1458-2pm-07]
担持Pd触媒を用いた逆水性ガスシフト反応におけるMnの添加効果

© 2024 公益社団法人日本化学会

○大谷 優友[1]、岡 晋太郎[1]、浪花 晋平[1]、井口 翔之[1]、田中 庸裕[1,2,3]、寺村 謙太郎[1,2,3] (1. 京都大学、2. 京都大学ESICB、3. 京都大学福井謙一記念センター)

日本語

15:20 ~ 15:30

[A1458-2pm-08]

逆水性ガスシフト反応における$Pd/SrTi_{1-x}Mn_xO_3$触媒への第二金属添加効果

○後藤 啓太[1]、小林 みのり[1]、浪花 晋平[1]、井口 翔之[1]、田中 庸裕[1,2,3]、寺村 謙太郎[1,2,3] (1. 国立大学法人京都大学、2. 京都大学ESICB、3. 京都大学福井謙一記念研究センター)

英語

15:30 ~ 15:40

[A1458-2pm-09]

VOx修飾Ptナノ粒子内包中空多孔シリカナノリアクターによる逆水性ガスシフト反応

○Caiyun Xu[1,2]、桑原 泰隆[1]、山田 剛寛[1]、Shenghu Zhou[2]、山下 弘巳[1] (1. 大阪大学、2. 華東理工大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ペロブスカイト型構造を持つ $BaZr_{1-x}Co_xO_3$ を用いた CO_2 水素化

（京大院工[1]・京大 ESICB[2]・京大福井センター[3]）○小畑 直樹[1]・小林 みのり[1]・浪花 晋平[1]・井口 翔之[1]・田中 庸裕[1,2,3]・寺村 謙太郎[1,2,3]
Hydrogenation of CO_2 over $BaZr_{1-x}Co_xO_3$ with perovskite-type structure ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]*ESICB, Kyoto University*, [3]*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) ○Naoki Kobata[1], Minori Kobayashi[1], Shimpei Naniwa[1], Shoji Iguchi[1], Tsunehiro Tanaka[1,2,3], Kentaro Teramura[1,2,3]

Hydrogenation of CO_2 is one of the most promising methods to catalytically convert carbon dioxide into useful chemical feedstocks. Although supported metal catalysts are highly active for the hydrogenation, they sometimes suffer from low durability and high cost. In this study, we found that the hydrogenation of CO_2 proceeds efficiently using cobalt-substituted $BaZrO_3$ ($BaZr_{1-x}Co_xO_3$) synthesized by the polymerized complex method.[1)] Although $BaZrO_3$ showed negligible activity at 673 K, it afforded CO selectively with a yield of 18.6% upon a substitution of 5% Zr by Co (x = 0.05). When the amount of Co was further increased, $BaZr_{1-x}Co_xO_3$ produced both CO and CH_4.
Keywords : CO_2 hydrogenation; Perovskite-type oxide

CO_2 水素化は，二酸化炭素を触媒的に有用な物質へと変換する手法の一つである．本反応に従来使用されてきた担持金属触媒は，熱凝集による失活と貴金属使用に伴うコストの増加が課題であった．近年，熱耐久性向上と金属使用量低減を両立する触媒材料として，異種金属で置換したペロブスカイト型金属酸化物に注目が集まっている．本研究では，ペロブスカイト型金属酸化物である $BaZrO_3$ の Zr サイトの一部を Co に置換した $BaZr_{1-x}Co_xO_3$ を錯体重合法 [1)]によって調製し，それらを触媒として CO_2 水素化活性試験を実施した．

その結果，Co を 5%置換した試料（$BaZr_{0.95}Co_{0.05}O_3$）では選択的に CO が得られた一方で，10%以上の Co を置換した試料では CH_4 の生成も見られた（Fig. 1）．発表では，X 線回折（XRD）や X 線吸収分光（XAS）による構造解析や H_2-TPR 測定を用いた還元特性評価をもとに，反応における Co 種の作用機構について議論する．

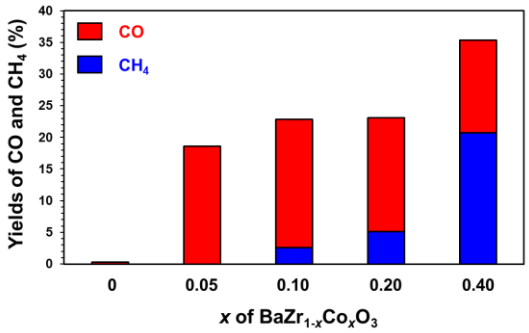


Fig. 1 Yields of CO and CH_4 in the hydrogenation of CO_2 over $BaZr_{1-x}Co_xO_3$ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40) at 673 K.

1) C.D Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kasper, *J, Catal.*, **1997**, *166*, 98.

© The Chemical Society of Japan

13 族金属を添加したセリア系複合酸化物触媒の調製と CO_2 水素化反応特性

(名大院理[1]・名大物国セ[2]) ○日比谷 来希[1]・Chaoqi CHEN[1]・邨次 智[1]・中野 遼[2]・山下 誠[2]・唯 美津木[1,3]

Preparation and CO_2 Hydrogenation Performances of Boron Group Metal-Incorporated Ceria Catalysts ([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [3]*Research Center for Materials Science, Nagoya University*) ○ Raiki Hibiya,[1] Chaoqi CHEN,[1] Satoshi Muratsugu,[1] Ryo Nakano[1], Makoto Yamashita[1], Mizuki Tada[1,2]

Transformation of CO_2 to methanol is one of the useful reactions to produce valuable chemicals from CO_2. We prepared new mixed metal ceria incorporating Cu and the group 13 metals (Ga and In, respectively) and evaluated their catalytic CO_2 hydrogenation performances. The mixed metal ceria, denoted as $Cu_xM_yCeO_z$ (M = Ru, Ga, In) was prepared by hydrothermal synthesis, and their structures were characterized by XRD, ICP-OES, BET, and XAFS. The CO_2 hydrogenation activity of the prepared $Cu_xM_yCeO_z$ was investigated: methane (CH_4) was identified as a main product when $Cu_{0.17}Ru_{0.04}CeO_z$ was used, while Ga-incorporated $Cu_{0.17}Ga_{0.01}CeO_z$ showed improved CH_3OH selectivity. $Cu_{0.17}In_{0.05}CeO_z$ incorporated with In showed high CH_3OH selectivity (99%).

Keywords：Mixed Metal Ceria, Indium, Gallium, Copper, CO_2 hydrogenation

水素を用いた二酸化炭素 (CO_2) のメタノール (CH_3OH) への変換反応は、カーボンリサイクルの観点からも意義の高い反応である。本研究では、CO_2 水素化反応による CH_3OH の選択的生成に有用な触媒の開発を目指し、CO_2 活性化に有効であることが期待される遷移金属 Cu と、CH_3OH 選択性向上に有効であることが期待される 13 族金属 M (Ga, In) を同時にセリア (CeO_2) に組み込んだ複合酸化物触媒の調製を行い、その触媒活性を評価した。

複合酸化物 $Cu_xM_yCeO_z$ (M = Ga, In) は、$Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$, $In(NO_3)_3{\cdot}3H_2O$ /$Ga(NO_3)_3{\cdot}nH_2O$ (n = 7~9) を原料として、水熱合成法を用いて調製し、ICP-OES により、各金属種の組成比を決定した。調製した $Cu_{0.17}Ga_{0.01}CeO_z$, $Cu_{0.17}In_{0.05}CeO_z$ の XRD からは、CeO_2 に類似した結晶構造を有すること、及び Cu, Ga, In の酸化物は表面に高分散していることを確認した。13 族金属の添加効果を確認するために、比較として Cu と Ru を CeO_2 に複合化した複合酸化物 $Cu_{0.17}Ru_{0.04}CeO_z$ も調製した。

調製した $Cu_xM_yCeO_z$ の CO_2 水素化反応活性を評価した (反応条件: Cu: 0.028 mmol, CO_2: 1 MPa, H_2: 3 MPa, Ar: 0.1 MPa, 473 K, 16 h, $Cu/Ar/CO_2/H_2$=1/10/100/300)。$Cu_{0.17}Ru_{0.04}CeO_z$ を用いた場合は、メタン (CH_4) が主生成物として得られた (CH_4 収率: 9.7% : **Table 1, Entry 1**)。一方、Ga を用いた $Cu_{0.17}Ga_{0.01}CeO_z$ では、CH_3OH が主生成物として検出された (CH_3OH 収率: 0.34%, CH_3OH 選択性: 68% : **Table 1, Entry 2**)。Ga の代わりに In を用いた $Cu_{0.17}In_{0.05}CeO_z$ では、同条件で CH_3OH の選択性がさらに向上した (CH_3OH 収率: 0.848%, CH_3OH 選択性: 99% : **Table 1, Entry 3**)。

Table 1. Results for CO_2 Reduction with H_2

Entry	Sample	Yield [%]		
		CH_3OH	CH_4	CO
1	$Cu_{0.17}Ru_{0.04}CeO_z$	0.022	9.7	N.D.
2	$Cu_{0.17}Ga_{0.01}CeO_z$	0.34	0.002	0.15
3	$Cu_{0.17}In_{0.05}CeO_z$	0.89	0.001	N.D.

Reaction conditions: Cu: 0.028 mmol, CO_2: 1.0 MPa, H_2: 3.0 MPa, Ar (internal standard): 0.1 MPa, 473 K, 16 h, $Cu/Ar/CO_2/H_2$=1/10/100/300, N.D.: Not detected.

© The Chemical Society of Japan

二酸化炭素水素化反応における元素探索と複合化による挙動評価

（北陸先端大院 [1]）○是兼 萌夏 [1]・西村 俊 [1]

Systematic investigation of metal-supported catalyst and evaluation of combined effects for hydrogenation of carbon dioxide ([1]*Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology*) ○Moeka Korekane,[1] Shun Nishimura[1]

Methanation and reverse water gas shift (RWGS) reactions have been received attracted attentions as carbon cycling technologies for the utilization of carbon dioxide via hydrogenation, and various systematic investigations of heterogeneous catalyst have been studied[1-3]. Herein, the reaction behaviors of each metal element and its locations on the periodic table are systematically evaluated in the hydrogenation reaction of carbon dioxide. In particular, extracted 15 metal elements from the periodic table have been compared by the yields of carbon monoxide and methane as the reaction temperature. It is observed that there are clear differences among the metal elements in the reactivity of CO_2 hydrogenation. Effect of combined use of elements such as binary-element supported catalysts are further examined. It is very interesting that some combinations of element exhibit specific performance, which is hardly expectable based on the catalytic behavior of the monometal-supported catalyst.

In this talk, the results of attractive catalyst behaviors in composition with the relevance of the elements located nearby on the periodic table area are discussed. Also, effect of ternary-metal supported catalyst would be demonstrated (in part).

Keywords : Hydrogenation of carbon dioxide; Reverse water gas shift; Methanation; Metal-supported catalyst; Combined effect

二酸化炭素の利用のために水素化反応を経た炭素循環技術としてのメタネーション反応や逆水性ガスシフト反応が注目され、様々な固体触媒システムが開発されている [1-3]。本研究では、各金属元素の反応挙動と周期表上での配置に着目し、二酸化炭素の水素化反応を体系的に評価した。周期表より 15 種の金属元素を抽出し、反応温度に対する一酸化炭素とメタンのそれぞれの収率変化を比較したところ、元素ごとに大きな違いがあることが確認できた。更に、金属元素を組み合わせたバイメタル触媒について金属の相互作用による触媒能の変化を探索した。バイメタル化挙動を考察したところ、単一の金属の触媒挙動からは予測できない特異な反応挙動を発現する組み合わせがあることが明らかとなった。

本発表では、特徴的な組み合わせ効果に注目し、周期表で近傍に位置する元素との関連性や金属元素を添加した際の挙動変化を交えて結果を示す。

1) Recent advances in CO_2 hydrogenation to value-added products – Current challenges and future directions. S. Saeidi, S. Najari, V. Hessel, K. Wilson, F. J. Keil, P. Concepción, S. L. Suib, A. E. Rodrigues, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2021**, *85*, 100905. 2) High-Throughput Screening of Stable Single-Atom Catalysts in CO_2 Reduction Reactions. R. Qi, B. Zhu, Z. Han, Y. Gao, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 8269. 3) Partially sintered copper–ceria as excellent catalyst for the high-temperature reverse water gas shift reaction. H. Liu, S. Li, W. Wang, W. Yu, W. Zhang, C. Ma, C. Jia, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 867.

© The Chemical Society of Japan

CO_2 電解還元反応によるギ酸生成における Cu-Bi 触媒の構造評価

（東京都立大学都市環境[1]）○平山 史門[1]・別府 孝介[1]・岡崎 琢也[1]・天野 史章[1]

Structural analysis of Cu-Bi electrocatalysts for formic acid synthesis in CO_2 reduction reaction

([1]*Faculty of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*) ○ Shimon Hirayama,[1] Kosuke Beppu,[1] Takuya Okazaki,[1] Fumiaki Amano[1]

Formic acid produced from electrochemical CO_2 reduction reaction (CO_2RR) has been paid much attention as a useful hydrogen career and fuel for fuel cells. A bimetal catalyst comprising Cu and Bi (Cu-Bi catalyst) has high formic acid selectivity in CO_2RR. However, the structural change of the Cu-Bi catalyst during CO_2RR has not been reported in detail. In this study, we investigate the structure change of Cu-Bi catalysts with various Cu-Bi ratios during CO_2RR. Cu_1Bi_1 catalyst, which has 1:1 of Cu-Bi ratio and is comprised of $CuBi_2O_4$ and CuO, showed high CO_2RR activity and formic acid selectivity. Figure 1 shows the result of in-situ Bi L_3-edge XANES spectra of Cu_1Bi_1. During CO_2RR, Bi^{3+} species in Cu_1Bi_1 were changed into distorted coordination environments like Bi_2O_3 and reduced to metallic Bi. No such reduction behavior was observed in Cu_1Bi_2 comprised of $CuBi_2O_4$. These results indicate that Cu-Bi catalysts have different reduction pathways depending on the Cu-Bi ratio during CO_2RR.

Keywords: Electrochemical CO_2 reduction, Copper, Bismuth, X-ray absorption spectroscopy

電気化学的 CO_2 還元反応（CO_2RR）により生成する水素キャリアの一つとしてギ酸が着目されている。Cu と Bi からなる二元金属触媒（Cu-Bi 触媒）は高いギ酸選択性を示すことが近年報告されているが [1]、CO_2RR 中における詳細な触媒構造については明らかとなっていない。そこで本研究では種々の Cu-Bi 比を有する Cu-Bi 触媒の CO_2RR 中における構造変化を調べた。

CO_2RR の結果、Cu-Bi 比が 1:1 の組成を持ち、$CuBi_2O_4$ と CuO から構成される Cu_1Bi_1 触媒が優れた活性とギ酸選択性を示した。CO_2RR 中における局所構造変化を in-situ XANES 測定により評価したところ、Cu_1Bi_1 中の Bi 種は電位の印加により、一度 Bi_2O_3 のような歪んだ配位状態へと変化してから金属 Bi へと還元される様子が認められた（Fig. 1）。$CuBi_2O_4$ から構成される Cu_1Bi_2 ではこのような還元挙動は見られず、Bi 種は直接金属 Bi へと還元されていた。以上より、Cu-Bi 触媒はその Cu-Bi 比に応じて CO_2RR 中の還元経路が異なることが明らかとなった。

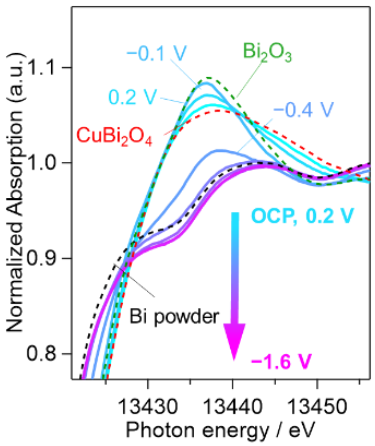


Figure 1. In-situ Bi L_3-edge XANES spectra of Cu_1Bi_1. Potentials are presented in the RHE standard.

1) H. Ren et al. *J. Energy Chem.* **2023**, *79*, 263.

© The Chemical Society of Japan

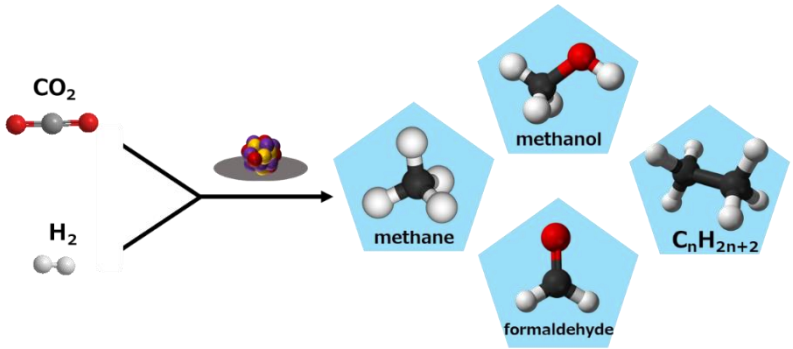
モリブデン白金合金サブナノ粒子による CO_2 活性化

住久 貴俊[1]、Augie Atqa[1]、森合 達也[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研)

CO_2 activation by molybdenum-platinum alloy sub-nanoparticles ([1]*Lab Chem Life Sci., Tokyo Tech*) Takatoshi Sumihisa, Augie Atqa, Tatsuya Moriai, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto

Catalysts capable of selectively reducing carbon dioxide at low temperatures and pressures to produce valuable compounds are highly sought after. Recent attention has been drawn to metal and alloy particles with sub-nanometer sizes, approximately 1 nm, due to their exceptional catalytic properties, which are not observed in larger particles or bulk materials. Despite this interest, systematic research on the composition and catalytic properties of these sub-nano particles for CO_2 reduction has been limited.
This study focuses on evaluating the catalytic properties of various alloy sub-nano particles for carbon dioxide reduction, seeking catalysts that can efficiently synthesize useful methanol and hydrocarbons as energy carriers. Previous studies have demonstrated that sub-nano particles of molybdenum and platinum, around 1 nm in size, showed promising catalytic activity in the room-temperature water-gas shift reaction (RWGS), even at lower temperatures.
In this presentation, we discuss the synthesis of various alloy sub-nano particles based on these elements and report on their conversion rates and selectivity in the catalytic hydrogenation.
Keywords: *Hydrogenation of carbon dioxide ; Metal sub-nanoparticles*

二酸化炭素を低温低圧で還元し有用な化合物を選択的に得られる触媒が渇望されている。粒径が 1nm 程度の金属や合金サブナノ粒子は、ナノ粒子やバルクにはない優れた触媒特性を示すことがあり近年注目を集めているが、サブナノ粒子の組成とその CO_2 還元触媒特性を系統的に調査した研究はこれまでにない。
本研究は種々の合金サブナノ粒子の二酸化炭素に対する触媒特性を評価、エネルギー担体としての利用価値の高いメタノールや炭化水素の合成を可能にする触媒の探索を目的としている。これまでに粒径 1 nm 程度のモリブデンと白金の合金サブナノ粒子が RWGS 反応に室温から反応したことが報告されている。この反応は吸熱反応であり、高温条件下でないと反応が進行しにくいが室温から反応したことで高い触媒活性が期待されている。
本発表ではこれら元素を基軸とする様々な合金サブナノ粒子の合成及び、これを触媒とした CO_2 水素化反応における転化率と選択性について報告する。



© The Chemical Society of Japan

Pt サブナノ粒子による低温 RWGS 反応の機構解明

Elucidation of the mechanism of low-temperature RWGS reaction with Pt sub-nanoparticles

（東工大化生研 [1]）○中条隼 [1]・Augie atqa[1]・今岡享稔 [1]・山元公寿 [1]
([1]*Lab. Chem. Life Sci*) ○Hayato Nakajyo[1], Augie Atqa[1], Takane Imaoka[1], Kimihisa Yamamoto[1]

We recently discovered that Pt sub-nanoparticles supported on TiO_2 in the reverse water gas shift (RWGS) reaction exhibit catalytic activity at low temperatures, which is not observed for nanoparticles. In this study, Pt/TiO_2 catalysts consisting of a wide range of particle sizes in the sub-nano- to nano-region were synthesized, and the size effect on RWGS activity was examined using the synthesized catalysts. The catalytic activity was highest at sub-nanometer sizes, and the reaction initiation temperature was about 40°C. An increase in the reaction initiation temperature and a decrease in activity with increasing particle size were observed. (Fig. 1) Furthermore, the activation energy Eα was calculated from the CO_2 conversion rate using an Arrhenius plot. Eα decreased with decreasing Pt particle size and was lowest at sub-nanometer sizes. This result is consistent with the actual catalytic activity results and supports the high catalytic activity of Pt sub-nanoparticles. These results confirm the high catalytic activity specific to sub-nanoparticles in the RWGS reaction.
Keywords : Reverse Water Gas Shift Reaction, Metal cluster

我々は逆水性ガスシフト(RWGS)反応において TiO_2 上に担持された Pt サブナノ粒子が、ナノ粒子には見られない低温での触媒活性(Fig.1)の発現を最近発見した。[1)]本研究では Pt/Ti02 触媒の合成を行い合成した触媒を用いて、サブナノからナノ領域の幅広い粒径からなる Pt 粒子/TiO_2 触媒の RWGS 活性におけるサイズ効果を検証した。触媒活性はサブナノサイズで最も高く、反応開始温度は約 40℃であった。また、粒径の増大に伴い、反応開始温度の上昇・活性低下が確認された。さらに、CO_2 変換率よりアレニウス・プロットを用いて活性化エネルギー E_α を算出した。E_α は Pt 粒子の粒径微小化に伴って減少し、サブナノサイズで最も低い値を示した。この結果は実際の触媒活性の結果と一致し、Pt サブナノ粒子の高い触媒活性を支持する結果が得られた。以上から、RWGS 反応におけるサブナノ粒子に特有の高い触媒活性を確認した。

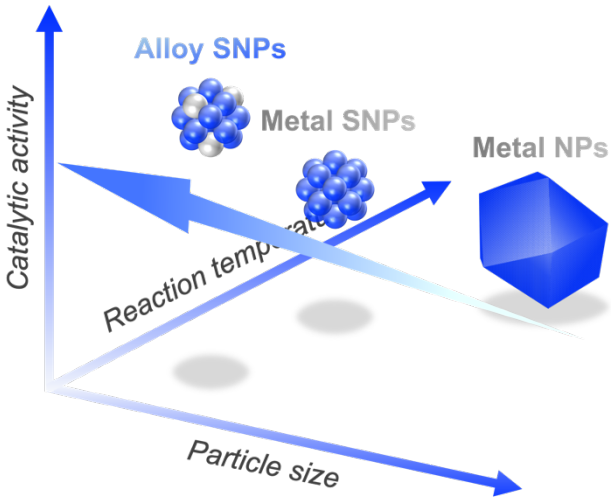


Fig.1 粒径と合金化効果による活性の比較

1) A.Atqa *et al*., *Chem Comm*, **2023**, 59, 11947

© The Chemical Society of Japan

担持 Pd 触媒を用いた逆水性ガスシフト反応における Mn の添加効果

([1] 京大院工・[2] 京大 ESICB ・[3] 京大福井センター) ○大谷 優友 [1]・岡 晋太朗 [1]・浪花 晋平 [1]・井口 翔之 [1]・田中 庸裕 [1,2,3]・寺村 謙太郎 [1,2,3]

Addition effect of Mn in reverse water gas shift reaction over supported Pd catalysts ([1] *Graduate School of Engineering, Kyoto University,* [2]*ESICB, Kyoto University,* [3]*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) Yuto Ohtani,[1] Shintaro Oka,[1] Shimpei Naniwa,[1] Shoji Iguchi,[1] Tsunehiro Tanaka,[1,2,3] Kentaro Teramura[1,2,3]

The reverse water gas shift (RWGS) reaction is an important reaction for the conversion of atmospheric CO_2 into synthesis gas. Although supported metal catalysts are widely employed for the RWGS, they suffer from low selectivity to the RWGS due to sequential hydrogenation of CO to CH_4.[1)] In this study, we found that the addition of Mn to supported Pd catalysts enables the selective formation of CO. When the hydrogenation of CO_2 was carried out at 723 K over a ZrO_2-supported Pd catalyst (1.0 mol%), the RWGS and methanation proceeded to afford both CO and CH_4 with 29% and 15% yields, respectively (Figure 1). In contrast, when 1 mol% Pd and 10 mol% Mn were co-impregnated, the reaction afforded CO selectively with 45% yield.
Keywords：Catalyst; Hydrogenation; Reverse water gas shift; co-loading; Metal oxide

CO_2 から CO を得る逆水性ガスシフト反応（RWGS）は，大気中の CO_2 を合成ガスとして資源化できる重要な反応である．RWGS には貴金属を金属酸化物担体に担持した担持金属触媒が用いられることが多いが，生成した CO の逐次的な水素化により CH_4 も生成することが問題である [1)]．本研究では，担持 Pd 触媒に Mn を添加すると，CO が選択的に生成することを見出した．723 K において ZrO_2 担持 Pd 触媒（1.0 mol%）を用いた場合，CO と CH_4 が 29%および 15%の収率でそれぞれ生成した（図 1）．この触媒に 10 mol%の Mn を添加すると，CH_4 の生成が抑制され，選択率ほぼ 100％で CO が得られた（収率 45％）．

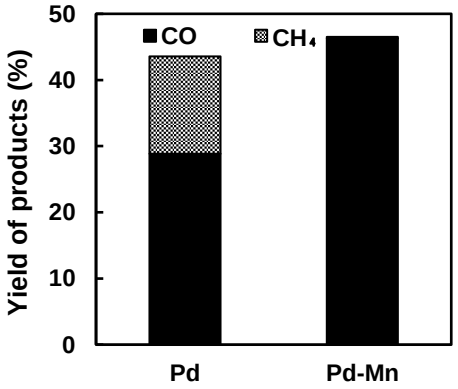


図 1 ZrO_2 担持 Pd または Pd-Mn 触媒を用いた CO_2 水素化における，723 K での CO または CH_4 収率

1) X. Wang, H. Shi, J. H. Kwak, and J. Szanyi, *ACS Catal.* **2015**, 5, 11, 6337–6349

© The Chemical Society of Japan

逆水性ガスシフト反応における $Pd/SrTi_{1-x}Mn_xO_3$ 触媒への第二金属添加効果

（京大院工[1]・京大 ESICB[2]・京大福井センター[3]）○後藤 啓太[1]・小林 みのり[1]・浪花 晋平[1]・井口 翔之[1]・田中 庸裕[1,2,3]・寺村 謙太郎[1,2,3]
Effect of secondary metal addition to $Pd/SrTi_{1-x}Mn_xO_3$ catalysts for reverse water gas shift reaction ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University,* [2]*ESICB, Kyoto University,* [3]*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) ○ Keita Goto,[1] Minori Kobayashi,[1] Shimpei Naniwa,[1] Shoji Iguchi,[1] Tsunehiro Tanaka,[1,2,3] Kentaro Teramura[1,2,3]

The reverse water gas shift (RWGS) reaction, which produces CO and H_2O from CO_2 and H_2, is a promising technology to synthesize various chemical products such as synthetic fuels. We previously reported that $SrTi_{1-x}Mn_xO_3$, in which Mn substituted a part of Ti sites in $SrTiO_3$, exhibited high activity for the RWGS.[1)] The reaction over this material proceeded through the reverse Mars-van Krevelen mechanism, in which H_2 reduced lattice oxygen to form oxygen vacancies and the vacancies dissociate CO_2 into CO. Although the loading of Pd on $SrTi_{1-x}Mn_xO_3$ promoted the formation of oxygen vacancies and thus enhanced the activity for the RWGS, it also promoted the formation of CH_4 as a side reaction. In the present study, we found that the addition of Ag to Pd-loaded $SrTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($Pd/SrTi_{1-x}Mn_xO_3$) enhanced the selectivity toward CO evolution. When the reaction test was performed at 873 K with $Pd/SrTi_{0.8}Mn_{0.2}O_3$, both CO and CH_4 were formed with 52% and 11% yields, respectively, leading to 83% selectivity toward the formation of CO. In contrast, the reaction over $SrTi_{0.8}Mn_{0.2}O_3$ co-loaded with Pd and Ag afforded CO with 62% yields and 98% selectivity.
Keywords: Catalyst; Reverse Water Gas shift; oxygen vacancy

CO_2 と H_2 から CO と H_2O を生成する逆水性ガスシフト反応（RWGS）は，大気中の CO_2 を合成燃料など様々な化学製品に変換することができる有用な反応である．我々はこれまでに，ペロブスカイト型酸化物である $SrTiO_3$ の一部の Ti を Mn で置換した $SrTi_{1-x}Mn_xO_3$ が，RWGS に高い活性を示すことを報告した[1)]．$SrTi_{1-x}Mn_xO_3$ 触媒では，H_2 が格子酸素を引き抜いて生成する酸素空孔が CO_2 を CO に解離する逆 Mars-van Krevelen 機構で反応が進行した．$SrTi_{1-x}Mn_xO_3$ に Pd を添加するとさらに活性は向上したが，副生成物として CH_4 が生成したことが問題である．本研究では，Pd 添加 $SrTi_{1-x}Mn_xO_3$（$Pd/SrTi_{1-x}Mn_xO_3$）に Ag を添加すると，RWGS が選択的に進行することを見出した．873 K において 5wt%の Pd を添加した $Pd/SrTi_{0.8}Mn_{0.2}O_3$ を用いた場合，CO と CH_4 が 52%と 11%の収率で生成し，CO への選択率は 83%であった．一方 Pd と Ag を添加した試料を用いると，CO が 62%の収率で生成し，選択率は 98%であった．

1) H. Matsuo, M. Kobayashi, S. Naniwa, S. Iguchi, S. Kikkawa, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka, and K. Teramura, *J. Phys. Chem. C,* **2023**, 127, 19, 8946–8952.

© The Chemical Society of Japan

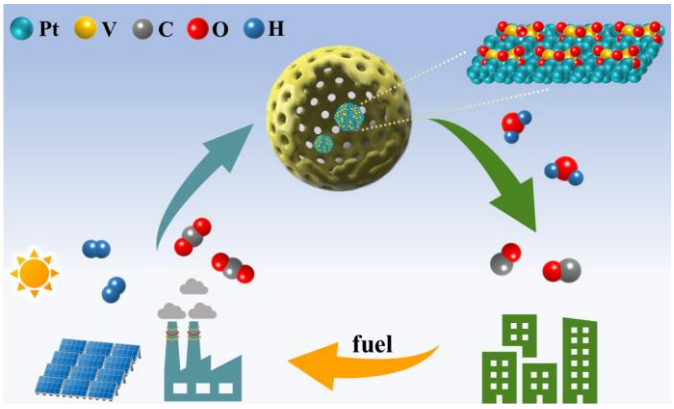
Hollow Porous Silica Nanoreactors Encapsulating VO_x-decorated Pt Nanoparticles for the Reverse Water-Gas Shift Reaction

([1]*Osaka University*, [2]*East China University of Science and Technology*) ○Caiyun Xu,[1,2] Yasutaka Kuwahara,[1] Takehiro Yamada,[1] Shenghu Zhou,[2] Hiromi Yamashita[1]

Keywords: RWGS reaction; CO_2 hydrogenation; metal nanoparticles; porous hollow silica; hollow nanoreactors

Reverse water-gas shift (RWGS) reaction is a desirable strategy for achieving CO_2 utilization and enhancing CO production. Due to the endothermic nature of this reaction, the reaction is typically conducted at high temperatures (300~500 ºC). However, high temperatures conditions lead to the sintering of the catalyst, resulting in a catalyst deactivation.

Herein we report the synthesis[1,2] of a Pt and metal oxide (V and Mo oxide) encapsulated in hollow porous silica nanoreactors[3] (HPSNs) which shows high activity and stability in RWGS performance at 500 ºC. The HPSNs encapsulating VO_x-decorated Pt nanoparticles (Pt-VO_x@HPSNs) achieve a 1.8-fold increase of activity compared with Pt@HPSNs for the RWGS reaction with a net CO production rate of 1140.3 mmol/g-cat/h and with nearly 100 % CO selectivity. In situ V K-edge XAFS measurements reveal that the redox ability of V species confers the catalyst enhanced adsorption and activation capability of CO_2. Besides, the interplay of Pt and V oxide, which simultaneously activate H_2 and CO_2, respectively, leads to a lowering of the activation energy and a faster CO production rate. Furthermore, the Pt-VO_x@HPSNs catalyst retains over 92 % activity after 50 h of continuous operation with the help of a protective silica shell. This work offers a strategy for the design and development of an efficient and stable heterogeneous catalyst for RWGS reactions.



1) C. Xu, K. Li, H. Yu, M. Liu, S. Zhou, *J. Colloid Interface Sci.* **2023**, *630*, 334. 2) C. Xu, R. Hu, K. Li, D. Liu, Y. Ma, H. Yu, H. Yin, S. Zhou, *Microporous Mesoporous Mater*. **2023**, *351*, 112490. 3) Y. Kuwahara, H. Kango, H. Yamashita, *ACS Catalysts*. **2019**, *9*, 1993.

© The Chemical Society of Japan

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:30 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-2pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：亀尾 肇、中田 憲男

日本語
13:00 ~ 13:10
[F1231-2pm-01]
四鉄—四炭素骨格を置換基として有する電子供与性ホスフィンの合成と性質

○中山 健太[1]、太田 俊[1]、岡﨑 雅明[1] (1. 弘前大院理工)

日本語
13:10 ~ 13:20
[F1231-2pm-02]
シクロペンタジエニル (Cp) 配位子を有するキュバン型[$Mo_2Fe_2S_4$]クラスターの合成とCO_2還元反応における触媒活性の評価

○下山 さやか[1]、松岡 優音[1]、谷藤 一樹[1]、大木 靖弘[1] (1. 京都大学化学研究所)

日本語
13:20 ~ 13:30
[F1231-2pm-03]
[Mo_3S_4]クラスター部位を有する修飾電極の創出

○渡部 凜[1]、伊豆 仁[1]、谷藤 一樹[1]、近藤 美欧[2]、正岡 重行[3]、大木 靖弘[1] (1. 京大化研、2. 東工大理学院、3. 阪大院工)

英語
13:30 ~ 13:40
[F1231-2pm-04]
PNS型ピンサー配位子を有するルテニウム錯体の開発

○山田 基貴[1]、Marceline Humbert[2]、Julien Monot[2]、Blanca Martin-Vaca[2]、有川 康弘[1]、Didier Bourissou[2] (1. 長崎大学、2. トゥールーズ第三ポール・サバティエ大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[F1231-2pm-05]
非キレート性ジホスフィン架橋ルテニウム二核錯体のアニオンおよび溶媒応答挙動

○加藤 颯真[1]、篠崎 和樹[2]、鈴木 智之[2]、樫木 啓人[2]、桑田 繁樹[1] (1. 立命館大学、2. 東京工業大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[F1231-2pm-06]
o-ジニトロソベンゼン配位子と種々のプロティック配位子を合わせもつルテニウム錯体の合成

金井 崚[2]、○原田 卓弥[1]、樫木 啓人[1]、桑田 繁樹[2] (1. 東京工業大学、2. 立命館大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[F1231-2pm-07]
ホウ素置換内部アルキンのビニリデン転位

○三坪 拓矢[1]、坂尻 浩祐、岩本 貴寛[1]、石井 洋一[1] (1. 中央大学大学院 理工学研究科 応用化学専攻)

© 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
[F1231-2pm-08]
プロティックなピラゾール錯体を用いたナフチルメチルアルコールのアミノ化反応
○藤井 啓輔[1]、田島 直登[2]、樫木 啓人[2]、桑田 繁樹[1] (1. 立命館大学、2. 東京工業大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[F1231-2pm-09]
ビス(アミナール)–1,8-ナフチリジン配位子をもつ多核銅錯体の合成と性質
○御嶽 彩乃[1]、小室 貴士[1]、橋本 久子[1] (1. 東北大)

日本語
14:40 ~ 14:50
[F1231-2pm-10]
大環状配位子内に構築した二核ニッケルおよび銅中心を用いた触媒的C-H水酸化反応
○西村 環[1]、山中 慶太[1]、落合 建太[1]、畑中 翼[1]、舩橋 靖博[1] (1. 阪大院理)

日本語
14:50 ~ 15:00
[F1231-2pm-11]
窒素上がベンゾイミダゾリルメチル基で置換されたイミダゾリウムあるいはその脱プロトン化体を持つニッケル二価錯体の合成と結晶構造
○村上 辰成[1]、岡崎 雅明[1]、太田 俊[1] (1. 弘前大院理工)

日本語
15:00 ~ 15:10
[F1231-2pm-12]
Pd単核I価錯体の生成と反応性
○井上 稜雅[1]、池田 周平[1]、竹内 さゆり[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
15:10 ~ 15:20
[F1231-2pm-13]
ベンゾキノンジオキシム配位子をもつビスキレート型コバルト錯体の合成
○加藤 大智[1]、草野 祐弥[1]、原田 卓弥[2]、桑田 繁樹[1] (1. 立命館大学、2. 東京工業大学)

英語
15:20 ~ 15:30
[F1231-2pm-14]
プロティックなピンサー型イソインドリンービス（ピラゾール）配位子を有するコバルト(II)/(III)錯体の相互変換と反応性
○LIN Wei-Syuan[1]、桑田 繁樹[2] (1. 国立大学法人東京工業大学、2. 立命館大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

四鉄ー四炭素骨格を置換基として有する電子供与性ホスフィンの合成と性質

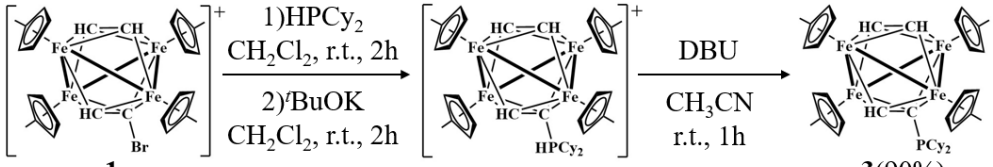
（弘前大院理工[1]）○中山 健太[1]・太田 俊[1]・岡﨑 雅明[1]

Synthesis and Properties of Strongly Electron-donating Phosphines with a Tetrairon-tetracarbon Core as Substituent ([1]*Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*) ○Kenta Nakayama[1], Shun Ohta[1], Masaaki Okazaki[1]

Our group has successfully synthesized a tetrairon cluster bridged by two acetylene molecules. The cluster has been shown to be electron-rich and exhibit multi-step redox behavior.[1] Incorporation of the cluster core into a phosphine ligand as a substituent would lead to alternation of reactivity and selectivity of metal centers.[2] Herein, we report the synthesis and properties of a redox-active phosphine ligand **3** possessing a [4Fe–4C] core and two cyclohexyl groups as substituents. The reaction of **1** with $HPCy_2$ and ^{t}BuOK in CH_2Cl_2 at room temperature afforded **2** in 81% yield. The further reaction of **2** with DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene) in CH_3CN gave **3** in 90% yield. The crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction studies. **3** reacted with H_2O_2, S_8, and Se to give phosphine oxide, phosphine sulfide, and phosphine selenide, respectively, and this reactivity is characteristic of tertiary phosphines. To estimate an electron-releasing character of **3**, the *s* character of the lone pair orbital will also be discussed based on the coupling constant $^1J_{PSe}$ of phosphine selenide.
Keywords:cluster chemistry; phosphine ligand; redox activity

我々はこれまでにバタフライ型構造をとる四鉄骨格に 2 つのアセチレンが架橋配位したクラスターの合成に成功した[1]。このクラスターは電子豊富であり、多段階の酸化還元挙動を示すことから、機能性分子への応用が期待され、この四鉄骨格と 2 つのフェニル基を置換基として有するホスフィン配位子の合成に成功している[2]。本研究では、フェニル基を電子供与性の高いシクロヘキシル基へと変更し **3** を合成したため、その性質について以下報告する。

1 の CH_2Cl_2 溶液に $HPCy_2$ および ^{t}BuOK を加え反応させることで、**2** を収率 81%で得た。また、**2** と DBU (1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)との反応を CH_3CN 中室温で行ったところ、**3** を収率 90%で得た(**Scheme 1**)。**2** および **3** の構造は単結晶 X 線構造解析により決定した。**3** は三級ホスフィンに特徴的な反応を示し、H_2O_2、S_8、Se との反応では、ホスフィンオキシド、ホスフィンスルフィド、ホスフィンセレニドがそれぞれ得られた。本発表では、^{31}P NMR における $^1J_{PSe}$ 値より非共有電子対の軌道の *s* 性を評価することで、ホスフィン配位子の電子供与性についても議論する。



Scheme 1. Synthesis of complexes **2** and **3**

1) Okazaki, M. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9135-9138.
2) Okazaki, M. *et al. Organometallics*, **2009**, *28*, 7055-7058.

© The Chemical Society of Japan

シクロペンタジエニル（Cp）配位子を有するキュバン型 $[Mo_2Fe_2S_4]$クラスターの合成と CO_2 還元反応における触媒活性の評価

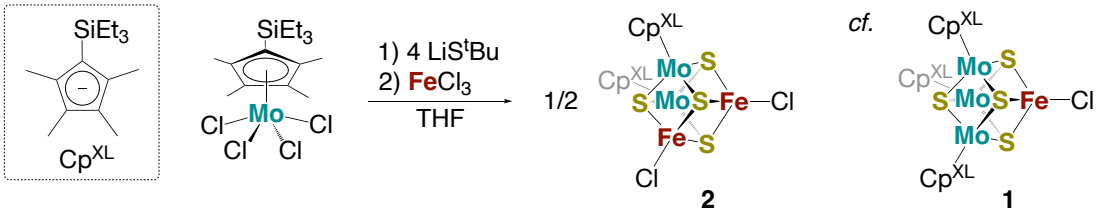
（京大化研）○下山 さやか・松岡 優音・谷藤 一樹・大木 靖弘

Synthesis of a Cuboidal $[Mo_2Fe_2S_4]$ Cluster Bearing Cyclopentadienyl (Cp) Ligands and Its Catalytic Activity for CO_2 Reduction (*ICR, Kyoto U.*) ○Sayaka Shimoyama, Yuto Matsuoka, Kazuki Tanfuji, Yasuhiro Ohki

Transition metal-sulfur clusters catalyze reductions of inert small molecules as enzymatic cofactors. FeMoco ([(*R*-homocitrate) $MoFe_7S_9C$]) is the catalytic active site of nitrogenase and is known to reduce CO_2 as well as N_2. We have synthesized $[Cp^{XL}{}_3Mo_3FeS_4Cl]$ （**1**, Cp^{XL} = $C_5Me_4SiEt_3$）as a structural and functional analog of FeMoco and demonstrated its N_2 and CO_2-reducing activity. For further investigating the influence of the number of Fe reaction sites and steric hindrance of provided by Cp ligands on the product profiles, $[Cp^{XL}{}_2Mo_2Fe_2S_4Cl_2]$ (**2**), containing two Fe sites, was synthesized and tested as a catalyst in CO_2 reduction. Cluster **2** was characterized through X-ray and electrochemical analyses and exhibited higher activity in the catalytic conversion of CO_2 to CH_4 than cluster **1** with single Fe site.
Keywords : Metal-sulfur cluster; Fe; Mo; CO_2 reduction

遷移金属-硫黄クラスターは、酵素活性中心として不活性小分子の還元反応を担っている。中でもニトロゲナーゼの活性中心である FeMoco ([(*R*-homocitrate) $MoFe_7S_9C$]) は N_2 や CO_2[1] の還元を触媒するため、その特異な活性を志向して類縁体の合成が試みられてきた。当研究室では、FeMoco の部分構造を模した$[Cp^{XL}{}_3Mo_3FeS_4Cl]$ （**1**, Cp^{XL} = $C_5Me_4SiEt_3$）[2] の Fe を反応点として触媒的な N_2 シリル化反応を達成し[3]、さらに CO_2 から炭化水素への還元反応へ応用を進めている。本研究では、反応点となる Fe サイトの数と配位子の立体効果の触媒活性への影響について調査するため、2 つの Fe を持つ$[Cp^{XL}{}_2Mo_2Fe_2S_4Cl_2]$ (**2**) を合成し、その CO_2 還元に対する触媒活性を調査した。

Cp* (C_5Me_5) を配位子とする類縁体の合成反応[4] を参考に、$Cp^{XL}MoCl_4$ に対して 4 当量の LiS^tBu、1 当量の $FeCl_3$ を順に反応させたところ、目的の **2** が収率 21%で得られた。**2** は結晶構造解析によりその分子構造を明らかにし、電気化学測定によりその酸化還元挙動を調査した。また、クラスター**1**、**2** を触媒とする CO_2 還元において、**2** は **1** より多くの CH_4 を与えた。



1) Lee, C. C.; Hu, Y.; Ribbe. M. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*,1219 –1222. 2) Ohki, Y. *et al*. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5230-5240. 3) Ohki, Y. *et al*. *Nature* **2022**, *607*, 86-90. 4) Kawaguchi, H.; Yamada, K.; Ohnishi, S.; Tatsumi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10871-10872.

© The Chemical Society of Japan

[Mo_3S_4]クラスター部位を有する修飾電極の創出

（京大化研[1]・東工大理学院[2]・阪大院工[3]）○渡部凜[1]・伊豆仁[1]・谷藤一樹[1]・近藤美欧[2]・正岡重行[3]・大木靖弘[1]

Construction of Modified Electrodes with [Mo_3S_4] Clusters ([1]*Institute for Chemical Research*, *Kyoto University*, [2]*Graduate School of Science*, *Tokyo Institute of Technology*, [3]*Graduate School of Engineering*, *Osaka University*) ○Rin Watanabe,[1] Hitoshi Izu,[1] Kazuki Tanifuji,[1] Mio Kondo,[2] Shigeyuki Masaoka,[3] Yasuhiro Ohki[1]

In biological reductions of inert molecules such as N_2 and CO_2, clusters containing multiple metals and sulfur act as the catalytic active centers. Based on our bio-inspired [Mo_3S_4Fe] cluster catalysts ([$Cp^R{}_3Mo_3S_4FeCl$], where Cp^R = C_5Me_5, etc.) that catalyze N_2 reduction, this study focuses on the development of electrodes that accumulate cubane-type [Mo_3S_4M] clusters (M: a transition metal for the reaction site) and charge transfer sites, aiming for the electrochemical reduction of inert small molecules. Our novel ligands, containing a coordination site and a charge transfer site, were observed to bind to a [Mo_3S_4] cluster. Applying an oxidation potential to the resultant complex led to a polymerization reaction through the dimerization of the charge transfer units and gave a modified electrode with the cluster immobilized.

Keywords：Metal-sulfur cluster; Electrochemistry; Modified electrode

N_2 や CO_2 に代表される不活性小分子を還元する酵素では、複数の金属と硫黄を有するクラスターが触媒活性中心として働く。最近我々は、酵素の活性中心に着想を得た[Mo_3S_4Fe]クラスター触媒（[$Cp^R{}_3Mo_3S_4FeCl$], $Cp^R = C_5Me_5$ など）を開発し、これらが N_2 の還元に有効であることを見出している[1)]。この知見を踏まえて本研究では、不活性小分子の電気化学的還元を志向して、キュバン型[Mo_3S_4M]クラスター（M: 反応点となる遷移金属）を電荷伝達サイトを介して連結させた修飾電極の創出を目指した。

カルバゾールを電荷伝達サイト並びに電解重合の起点とする既報論文[2)]を参考に、tris(pyrazolyl)-methyl (Tpm)基とカルバゾールを連結させた配位子を新たに設計、合成し、$[Mo_3S_4]^{4+}$イオンと反応させた。得られた錯体に対して有機溶媒中で酸化電位を印加したところ、カルバゾール部位の二量化を起点とする重合反応が進行し、クラスターが固定化された修飾電極が得られた（Figure 1）。この修飾電極を構成する[Mo_3S_4]部位に反応サイトとなる金属 M を導入してキュバン型[Mo_3S_4M]クラスターへ誘導すれば、金属-硫黄酵素に倣った電極触媒となりうる。

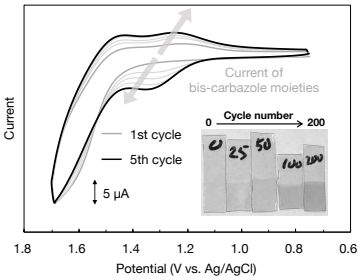


Figure 1. Cyclic voltammogram of a [Mo_3S_4] cluster bearing carbazole-functionalized Tpm ligands. Inset: A photograph of the resultant modified electrodes. The numbers on the electrodes indicate the scan cycles.

1) Y. Ohki et al. *Nature* **2022**, *607*, 86–90.
2) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5965–5969.

© The Chemical Society of Japan

Syntheses of Ruthenium Complexes having a Non-Innocent PNS-Type Pincer Ligand

([1]*Graduate School of Engineering, Nagasaki University*, [2]*Université Toulouse III - Paul Sabatier*) ○Motoki Yamada[1], Marceline Humbert[2], Julien Monot[2], Blanca Martin-Vaca[2], Yasuhiro Arikawa[1], Didier Bourissou[2]

Keywords: PNS-type pincer ligand; Dearomatization; Ruthenium

Transition metal complexes featuring pincer ligands play a major role in synthesis, bond activation, and homogeneous catalysis. In this work, we synthesized two ruthenium complexes having a novel PNS-type pincer ligand and we started to explore the dearomatization of the PNS ligand.

Reaction of $[Ru(CO)ClH(PPh_3)_3]$ with 1.5 equiv. of a PNS-type pincer ligand at 65 ℃ for 1h afforded [(PNS)Ru(CO)ClH] (**1**) in 89 % yield. Also, $[(PNS)RuCl_2(PPh_3)]$ (**2**) was synthesized by the reaction of $[RuCl_2(PPh_3)]$ with a PNS-type pincer ligand. The X-ray structural analysis of **2** revealed that two chloride ligands were located in the trans position. Then, we studied the dearomatization of the PNS ligand by deprotonation. Complex **1** was reacted with 1 equiv. of ^{t}BuOK in THF at r.t. for 1h to give a dearomatized species, which was confirmed by NMR spectra. However, this dearomatized species decomposed after evaporation of the reaction solution. Therefore, to avoid this decomposition treatment of **1** with 1.2 equiv. of ^{t}BuOK in the presence of PMe_3 resulted in a dearomatized ruthenium complex $[(PNS)Ru(CO)H(PMe_3)]$ (**3**). The ^{31}P NMR spectrum showed a new additional signal and the ^{1}H NMR spectrum exhibited a hydride signal, which was more shielded than that of the condition without adding PMe_3. Additionally, one PNS side arm's ^{1}H NMR signal disappeared. These indicated that PNS ligand was dearomatized. This complex may display metal-ligand cooperativity.

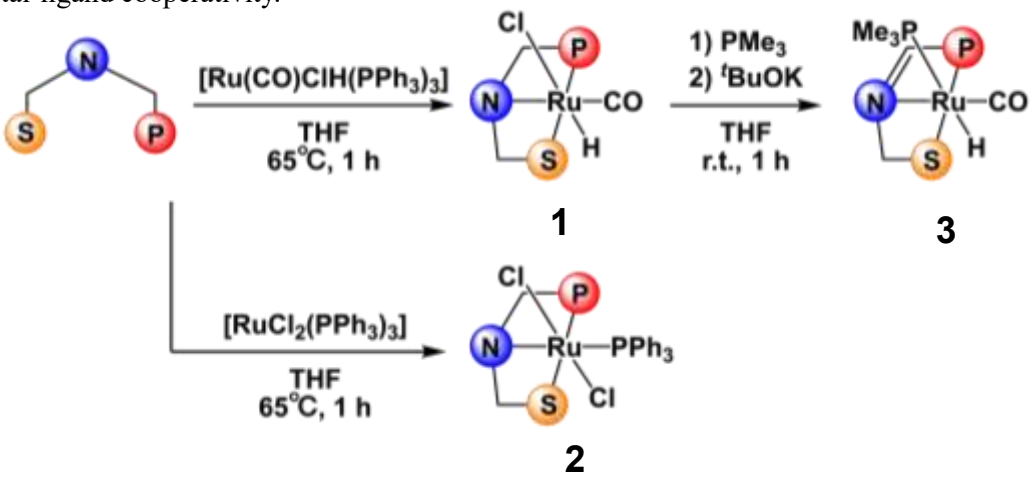


Figure 1. Syntheses of ruthenium complexes having a PNS-type pincer ligand and dearomatized reaction of **1**

© The Chemical Society of Japan

非キレート性ジホスフィン架橋ルテニウム二核錯体のアニオンおよび溶媒応答挙動

（立命館大生命[1]・東工大物質理工[2]）○加藤 颯真[1]・篠崎 和樹[2]・鈴木 智之[2]・梶木 啓人[2]・桑田 繁樹[1]

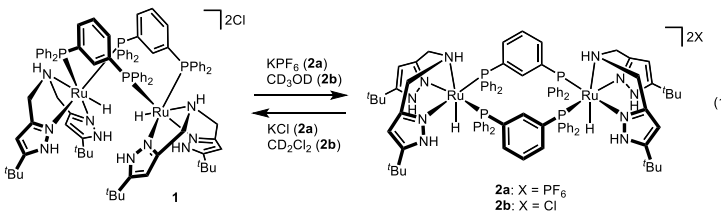
Anion and Solvent-Response of Diruthenium Complexes with Bridging Non-Chelate Diphosphine Ligands ([1]*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*, [2]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Soma Kato,[1] Kazuki Shinozaki,[2] Satoshi Suzuki,[2] Yoshihito Kayaki,[2] Shigeki Kuwata[1]

We have recently synthesized a diruthenium complex **1** bearing a non-chelate diphosphine, 1,3-bis(diphenylphosphino)benzene (DPPBz), as the bridging ligands. Complex **1** has a closed $Ru_2(dppbz)_2$ skeleton owing to the hydrogen bonds between the protic pyrazole ligands and chloride counteranion. Addition of PF_6 anion to **1** led to conformational change of the $Ru_2(dppbz)_2$ core to an open structure. We report here a solvent-response of the structure of **1**.

A CD_3OD solution of **1** exhibited two ^1H signals for the *t*Bu groups as well as two ^{31}P signals and *t*Bu signals in contrast to the CD_2Cl_2 solution. The spectra indicate that the conformation of **1** changed from the C_{2v}-symmetrical closed structure to an open one, in which one of the two DPPBz ligands flipped (eq 1). Evaporation of the solvent and dissolution in CD_2Cl_2 reproduced the original NMR spectra.

Keywords : Ruthenium; Dinuclear Complex; Hydrido Complex; Proton-responsive Ligand; Hydrogen Bond

当研究室では最近、非キレート型のジホスフィン配位子である 1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）ベンゼン（DPPBz）によって連結されたルテニウム二核錯体 **1** を合成した。プロティックなピラゾール配位子とクロリドアニオンとの水素結合によって、$Ru_2(dppbz)_2$ 骨格が U 字の closed 型となった錯体 **1** に PF_6 アニオンを加えると、U 字が開いた open 型構造をもつ錯体 **2a** へと変化することが明らかになっている（式１）[1]。本研究では、錯体 **1** の溶媒に対する構造応答を調査した。



錯体 **1** のメタノール-d_4 溶液の NMR スペクトルを測定したところ、塩化メチレン-d_2 溶液とは異なり、リン核のシグナルおよび *t*Bu 基の ^1H シグナルがそれぞれ２種類ずつ観測された。極性溶媒中では錯体 **1** が、C_{2v} 対称な closed 型から、DPPBz 配位子の片方が反転した open 型の構造へと変化していることを示唆している（式１）。溶液を乾固し、塩化メチレン-d_2 に再溶解したところ、NMR スペクトルはメタノール溶解前のものと一致した。

1) S. Shinozaki, S. Suzuki, Y. Kayaki, S. Ando, S. Kuwata, *The 103rd CSJ Annual Meeting*, **2023**, K504-2pm-14.

© The Chemical Society of Japan

o-ジニトロソベンゼン配位子と種々のプロティック配位子を合わせもつルテニウム錯体の合成

（立命館大生命[1]・東工大物質理工[2]）金井 崚[1]・○原田 卓弥[2]・樫木 啓人[2]・桑田 繁樹[1]

Synthesis of Ruthenium Complexes Bearing *o*-Dinitrosobenzene Ligands and Various Protic Ligands. ([1]*College of Life Sciences*, *Ritsumeikan University*, [2]*School of Materials and Chemical Technology*, *Tokyo Institute of Technology*) Ryo Kanai,[1] ○Takuya Harada,[2] Yoshihito Kayaki,[2] Shigeki Kuwata[1]

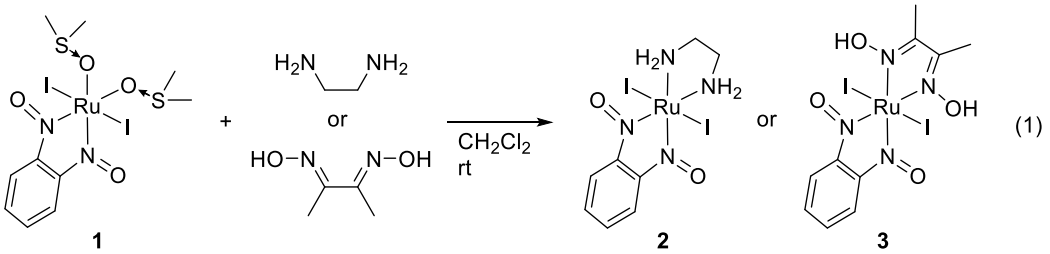
Ortho-dinitrosobenzene (L^{ox}) is a non-innocent ligand, which undergoes reversible reduction to *o*-benzoquinone dioximate ligand L^{red} having a quinoid structure.[1] We previously reported hydrogen transfer between the L^{ox} and L^{red} ligands in $[RuI_2(L^{ox})(L^{red}H_2)]$ obtained from the reaction of the dinitrosobenzene complex $[RuI_2(dmso)_2(L^{ox})]$ (**1**) and $L^{red}H_2$.[2] Here, we introduced various protic chelate ligands to **1**.

Reactions of **1** with ethylenediamine and dimethylglyoxime led to the formation of the corresponding bis(chelate) complexes **2** and **3**, respectively (eq 1). The structures of **2** and **3** were determined by single crystal X-ray structural analysis. The redox properties and proton response of complexes will be discussed.

Keywords : Ruthenium; Oxime Complex; Nitroso Complex; Amine Complex

o-ジニトロソベンゼン L^{ox} 配位子は、キノイド構造をもつ *o*-ベンゾキノンジオキシマト配位子 L^{red} へと可逆的に還元できる non-innocent な配位子である[1)]。われわれはジニトロソベンゼンルテニウム錯体$[RuI_2(dmso)_2(L^{ox})]$ (**1**)とベンゾキノンジオキシム $L^{red}H_2$ の反応で得られるビスキレート型の錯体$[RuI_2(L^{ox})(L^{red}H_2)]$において、キレート配位子間での酸化還元を伴った水素移動がおきることを明らかにした[2)]。今回、錯体**1**に対して種々のプロティックなキレート配位子を導入したジニトロソベンゼン錯体を合成した。

錯体**1**に対して1当量のエチレンジアミンあるいはジメチルグリオキシムを加えると、対応するキレート錯体**2**および**3**が得られた（式1)。錯体**2**、**3**の構造は単結晶X線構造解析によって決定した。これらの錯体の酸化還元挙動やプロトン応答性について議論する。



1 **2** **3**

1) T. Harada, S. Ando, S. Kuwata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200293.
2) T. Harada, S. Kuwata, *The 101st Annual Meeting of CSJ*, **2021**, A14-4pm-02.

© The Chemical Society of Japan

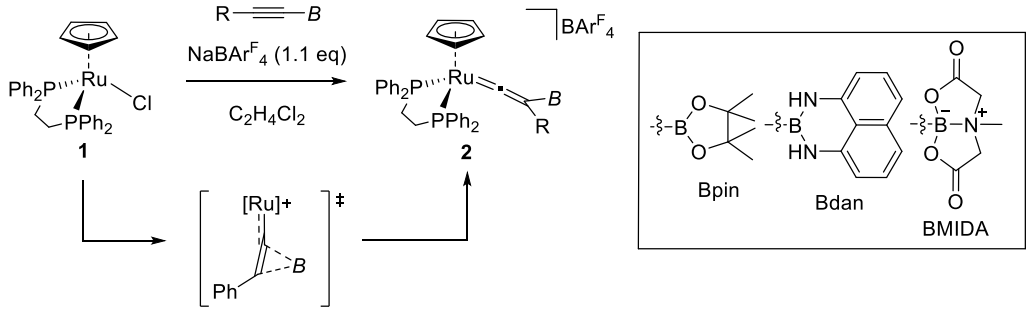
ホウ素置換内部アルキンのビニリデン転位

（中大理工）○三坪 拓矢・坂尻 浩祐・岩本 貴寛・石井 洋一
Vinylidene Rearrangement of Internal Alkynes with a Boryl Group (*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Takuya Mitsubo, Kosuke Sakajiri, Takahiro Iwamoto, Youichi Ishii[1]

Vinylidene rearrangement of alkynes provides a well-established and powerful method for alkyne transformations, while use of borylalkynes is still limited to one example with a terminal alkyne despite the synthetic utility of organoboron compounds. We herein report the first vinylidene rearrangement of internal borylalkynes, in which commonly used tricoordinate boryl groups are applicable in addition to a tetracoordinate borate-type group. Mechanistic study revealed that the rearrangement proceeds via 1,2-boryl migration regardless of the coordination number of the boron center, and that the electrophilic tricoordinate boryl group dramatically facilitates the rearrangement. The migration mode was elucidated by theoretical calculations to imply that the migration of the tricoordinate boryl groups is estimated to be an electrophilic process.
Keywords : Ruthenium; Boryl Group; Vinylidene Rearrangement; Internal Alkyne

ホウ素を利用した分子変換は近年活発に研究されているが、遷移金属錯体上でのビニリデン転位の例は BMIDA 基を持つ末端アルキンに限られている [1]。加えて、本ビニリデン転位はボリル基の 1,2-転位により進行することが提唱されているが、ビニリデン転位における水素の高い転位能を鑑みると転位置換基は明らかではない。本研究では、ボリル基を持つ内部アルキンを用いてビニリデン転位の検討を行った。

遷移金属として[CpRuCl(dppe)] (1)を用いて、$NaBAr^F_4$ 存在下で種々のボリル置換内部アルキンとの反応を検討したところ、内部アルキンにおいてもビニリデン転位が進行することを見出した。本反応は、求核的なボリル基である BMIDA 基に加えて、求電子的なボリル基 (Bdan、Bpin) を持つアルキンに対しても適用可能であった。また、ビニリデン転位の速度がホウ素中心のルイス酸性に強く依存していることを見出すと共に、同位体標識実験からホウ素中心の配位数に関わらず、ボリル基の 1,2-転位により進行していることを明らかにした。発表では、置換基の電子的効果やホウ素の転位様式についても併せて報告する。



(1) F, Hill. *et al*. *Dalton Trans*. **2015**, *44*, 5713-5726.

© The Chemical Society of Japan

プロティックなピラゾールルテニウム錯体を用いたナフチルメチルアルコールのアミノ化反応

（立命館大生命 [1]・東工大物質理工 [2]）○藤井 啓輔 [1]・田島 直登 [2]・樋木 啓人 [2]・桑田 繁樹 [1]

Amination of Naphthylmethyl Alcohols with Protic Pyrazole Complexes of Ruthenium

([1]*College of Life Sciences, Ritsumeikan University,* [2]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Keisuke Fujii,[1] Naoto Tashima,[2] Yoshihito Kayaki,[2] Shigeki Kuwata[1]

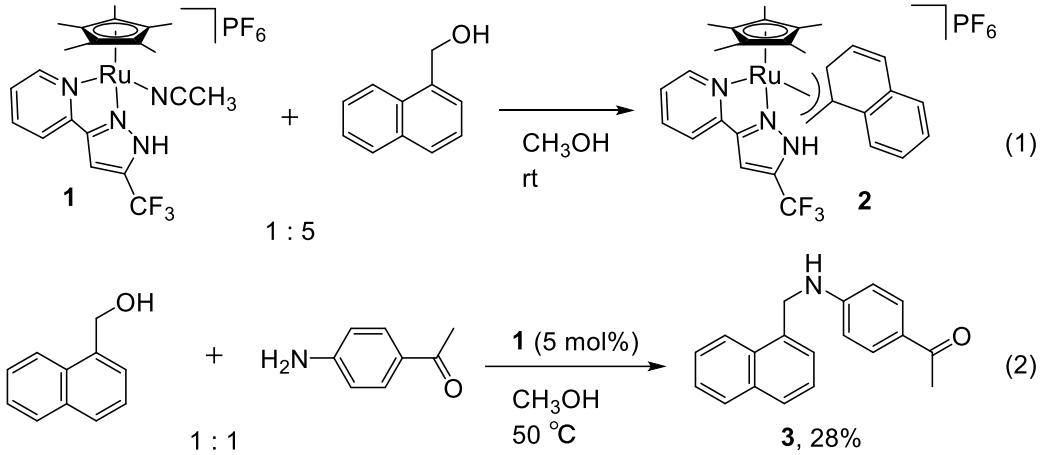
We have synthesized a variety of β-protic pyrazole complexes and explored their metal–ligand cooperative reactivities.[1,2] For example, we have revealed that a ruthenium pyrazole complex **1** reacts with 1-naphthylmethyl alcohol to give the π-benzyl complex **2**.[3] We report here amination of 1-naphthylmethyl alcohol catalyzed by **1**.

The reaction of 1-naphthylmethyl alcohol with an equimolar amount of *p*-acetylaniline in the presence of 5 mol% of **1** resulted in formation of the benzylic substitution product **3** in 28% yield. The reaction mechanism and substituent effect of aniline will be discussed.

Keywords: Ruthenium; Pyrazole Complex; π-Benzyl Complex; Amination

当研究室では、金属β位にブレンステッド酸点をもつピラゾール錯体を種々合成し、その金属と配位子が協働する反応性について研究している[1,2]。その一環として以前、式１に示すようにルテニウムピラゾール錯体 **1** が 1-ナフチルメチルアルコールと反応して、πベンジル錯体 **2** を与えることを明らかにした[3]。今回、錯体 **1** が 1-ナフチルメチルアルコールのアミノ化の触媒となることを見いだしたので報告する。

5 mol%の錯体 **1** の存在下、1-ナフチルメチルアルコールと１当量の *p*-アセチルアニリンをメタノール中 50 °C で撹拌すると、ベンジル位置換生成物 **3** が収率 28%で得られた（式２）。反応機構やアニリンの置換基が本反応に与える影響について議論する。



1) W.-S. Lin, S. Kuwata, *Molecules* **2023**, *28*, 3529.
2) N. Tashima, S. Ohta, S. Kuwata, *Faraday Discuss.* **2019**, *220*, 364.
3) N. Tashima, S. Kuwata, *The 99th Annual Meeting of CSJ,* **2019**, 2D1-36.

© The Chemical Society of Japan

ビス(アミナール)–1,8-ナフチリジン配位子をもつ多核銅錯体の合成と性質

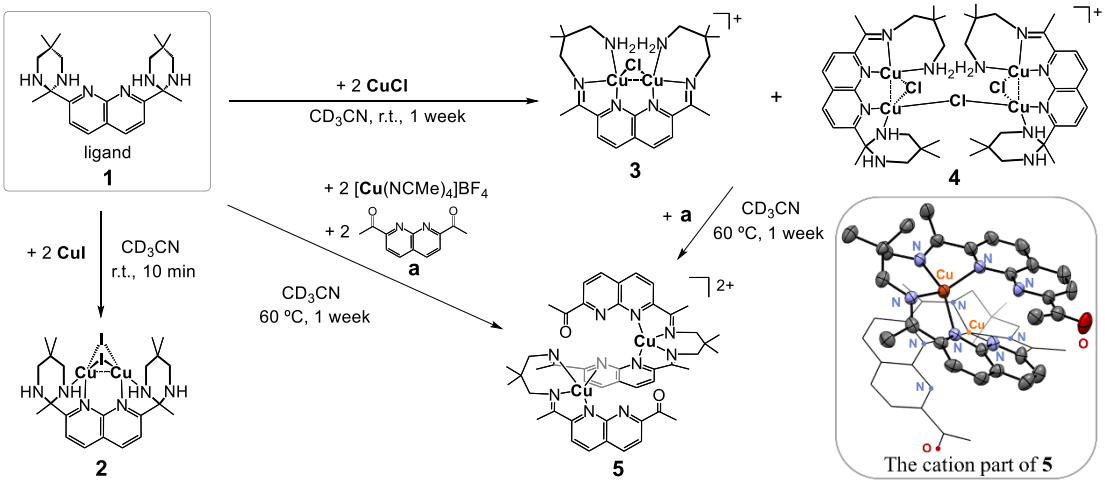
（東北大院理）○御嶽 彩乃・小室 貴士・橋本 久子

Synthesis and Properties of Multinuclear Copper Complexes Supported by a Bis(aminal)–1,8-Naphthyridine Ligand (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Ayano Mitake, Takashi Komuro, Hisako Hashimoto

Multi-nuclear copper complexes supported by nitrogen-based chelate ligands are of great interest due to their relevance to the active centers of metalloenzymes such as tyrosinase.[1] In this study, we developed a new multidentate ligand **1** composed of a rigid 1,8-naphthyridine backbone and cyclic aminal moieties, which was then used for the synthesis of several multinuclear complexes **2**–**4**. For example, treatment of **1** with CuI afforded **2**. Meanwhile, treatment of **1** with CuCl afforded **3** and **4** through the ring opening of the aminal moieties. Although **3** and **4** were not separable, addition of 2,7-diacethyl-1,8-naphthyridine **a** to the mixture gave a helical-type dicopper complex **5** as the main product. Complex **5** was also obtained directly from **1**, **a**, and $[Cu(NCMe)_4]BF_4$.

Keywords : Multinuclear Complex; Copper Complex; Naphthyridine; Cyclic Aminal; Crystal Structure

窒素多座配位子をもつ多核銅錯体は，チロシナーゼなどの金属酵素の活性中心の機能モデルとして注目されている [1]。本研究では，剛直な 1,8-ナフチリジン骨格と，開環により柔軟に配位様式が変わりうる環状アミナール部位とを組み合わせた新規配位子 **1** を開発し，銅試薬との反応により多核錯体 **2**–**4** へと誘導した。例えば，**1** と CuI との反応では **2** が瞬時に生成した。一方，**1** と CuCl との反応では，アミナール部位の開環を伴い，**3** と **4** が生成した。これらは分離できなかったが，**3** と **4** の混合物に 2,7-ジアセチル-1,8-ナフチリジン **a** を反応させると，錯体 **5** が生成した。また，錯体 **5** は，**1**, **a** および$[Cu(NCMe)_4]BF_4$からも直接合成できた。X 線結晶構造解析から，錯体 **5** が珍しいらせん型構造をもつ二核錯体であることを明らかにした。



1) M. Rolff, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuczek, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4077–4098.

© The Chemical Society of Japan

大環状配位子内に構築した二核ニッケルおよび銅中心を用いた触媒的 C-H 水酸化反応

（阪大院理）○西村環・山中慶太・落合建太・畑中翼・舩橋靖博
Catalytic C-H Hydroxylation by Dinickel and Dicopper Centers supported by a Macrocyclic Ligand (*Osaka Univ.*) ○ Tamaki Nishimura, Keita Yamanaka, Kenta Ochiai, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

To achieve more efficient and selective hydroxylation of hydrocarbon, we performed synthesis and reaction of dinickel and dicopper complexes having a macrocyclic ligand. The macrocyclic ligand has two bis(aminnomethyl)pyridine moieties, and thus is capable of retaining dinuclear metal centers. Reaction of the ligand with nickel salts or copper salts provided desired complexes **1**-**3**, confirmed by X-ray diffraction, respectively. The complexes **1**-**3** were found to promote hydroxylation of benzene and cyclohexane in the presence of hydrogen peroxide as an oxidant, and to be highly durable in comparison with the reported catalysts.
Keywords : Catalytic Hydroxylation; Dinuclear Complexes; Macrocyclic Ligands; Multidentate Ligands; Hydrogen Peroxide

ベンゼンやアルカンの直接的な水酸化反応は、それらが持つ大きな結合解離エネルギーにより困難であり、温和な条件で高効率で駆動する触媒開発が課題となっている。本研究では、より高効率で高選択的な触媒的 C-H 水酸化を目指して、大環状配位子を用いて二核ニッケルおよび銅錯体を合成し、反応を検討した。用いた大環状配位子はビス(アミノメチル)ピリジン部位を 2 つ有しており、二核構造をそれぞれ三座で外側から保持するため、結果として反応に関与する配位座が向かい合い、また立体的に空いた状態となることが特徴である。

目的とする二核ニッケルおよび二核銅錯体 **1**-**3** は、大環状配位子に酢酸ニッケル(II)、酢酸銅(II)、または銅(II)トリフラートを作用させることで合成した(**Figure 1**)。X線構造解析により、いずれの錯体においても 2 つの金属中心が比較的近い位置にあることがわかった。錯体 **1**-**3** を用いて過酸化水素を酸化剤とした触媒的水酸化を試みたところ、ベンゼンやシクロヘキサンの水酸化が可能であることを見出した。生成物の収量を時間追跡したところ、触媒回転頻度(TOF)や選択性は既報の二核錯体と同程度であったが、一方で触媒が非常に長寿命であり、最終的な触媒回転数(TON)がベンゼンで 2.5×10^4、シクロヘキサンで 5.6×10^3 に到達することがわかった。

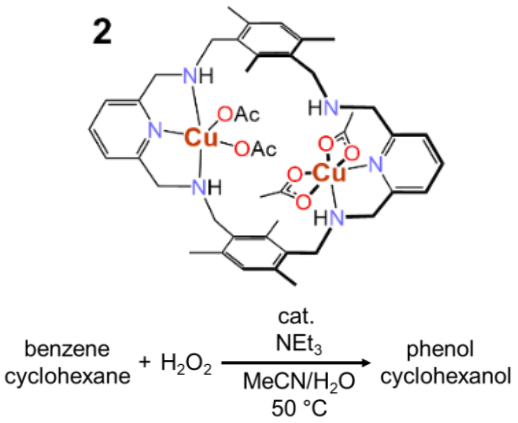


Figure 1. 二核銅アセテート錯体 **2**(上)および触媒的水酸化反応(下)

© The Chemical Society of Japan

窒素上がベンゾイミダゾリルメチル基で置換されたイミダゾリウムあるいはその脱プロトン化体を持つニッケル二価錯体の合成と結晶構造

（弘前大院理工 [1]）○村上 辰成 [1]・岡崎 雅明 [1]・太田 俊 [1]

Synthesis and Crystal Structures of Ni(II) Complexes Having an *N*-Benzimidazolylmethylated Imidazolium or Its Deprotonated Form

([1] *Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*) ○Tatsunari Murakami,[1] Masaaki Okazaki,[1] Shun Ohta[1]

Transition metal complexes bearing benzimidazole derivatives form various network structures as the benzimidazole ring serves as the site for hydrogen bonds and/or π-π interactions.[1] In this study, we newly synthesized complexes **1** and **2** (Figs. 1c and 1d) and investigated the network structures in their crystalline states.

Keywords : Nickel Complex; Imidazolium Salt; Benzimidazole; Single Crystal X-ray Structure Analysis; Hydrogen Bond

ベンゾイミダゾール誘導体を配位子とする遷移金属錯体は、ベンゾイミダゾール環が水素結合点やπ-π相互作用部位としてはたらくため、結晶状態においてさまざまなネットワークを形成する [1)]。我々も Fig. 1a に示す 2 つのベンゾイミダゾール環が炭素原子で連結された配位子を持つ錯体 **A** や **B** のネットワーク構造をこれまで明らかにしてきた [2)]。本研究では、炭素原子を介してベンゾイミダゾール環とイミダゾリウム塩が連結した配位子 **L**（Fig. 1b）あるいはその脱プロトン化体を持つ錯体 **1** と **2**（Fig. 1c および 1d）を合成し、結晶状態を調べた。

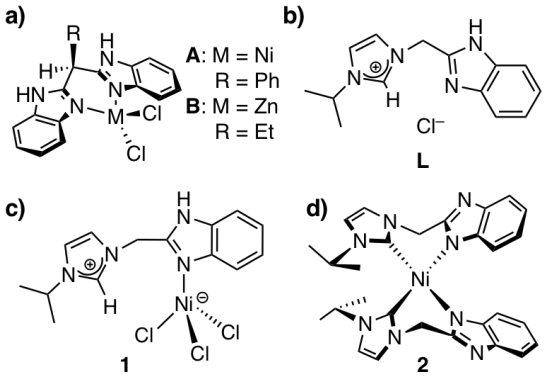


Fig. 1 Structures of (a) **A**, **B** (b) **L**, (c) **1**, and (d) **2**.

錯体 **1** は、$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ に対して配位子 **L** を作用させることにより合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は隣接する分子間で N–H···Cl 水素結合、C–H···Cl 水素結合および π–π 相互作用を形成していることが分かった（Fig. 2）。一方錯体 **2** は、**L** を KO^{t}Bu で処理した後、半当量の $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ と反応させることで合成した。発表では、錯体 **2** のネットワーク構造も報告する。

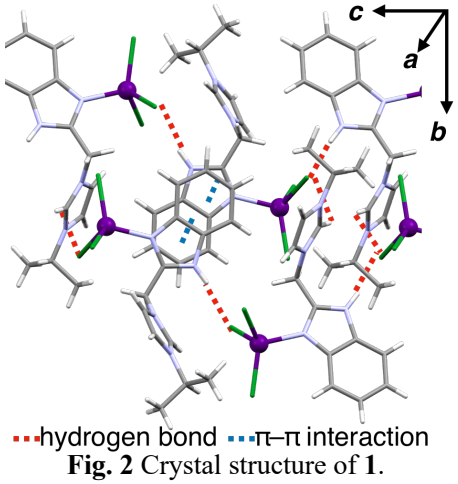


Fig. 2 Crystal structure of **1**.

1) Wang, Y.-Y. *et al.*, *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 1106–1121. 2) Ohta, S. *et al.*, (a) *Cryst. Growth. Des.* **2020**, *20*, 4046–4053. (b) *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 19890–19898.

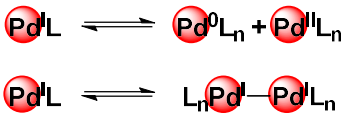
© The Chemical Society of Japan

Pd 単核(I)錯体の生成と反応性

(東工大物質理工[1]・防衛大応化[2]) ○井上 稜雅[1]・池田 周平[1]・竹内 さゆり[1]・山本 浩二[2]・重田 翼[1]・村橋 哲郎[1]
Generation and Reactivity of Monovalent Palladium Mononuclear Complexes (*School of Material and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*[1]; *Department of Applied Chemistry, National Defense Academy*[2]) ○Ryoga Inoue[1], Shuhei Ikeda[1], Sayuri Takeuchi[1], Koji Yamamoto[2], Tsubasa Omoda[1], Tetsuro Murahashi[1]

Mononuclear Pd(I) radical complexes with d^9 electron configuration have been thought to be unstable due to the facile disproportionation to Pd(0) and Pd(II) species or dimerization through the formation of a Pd–Pd bond. There are few reports on the synthesis and reactivity of mononuclear Pd(I) complexes. Our group has successfully synthesized mononuclear Pd(I) complexes containing phosphine ligands. In this presentation, we will report the generation of the mononuclear Pd(I) complexes and some reactions.
Keywords: Monovalent Palladium

ラジカル型の単核 Pd(I)錯体は、Pd(0)と Pd(II)に不均化するほか、Pd–Pd 結合を形成して二量化する傾向があるため、合成が難しいとされてきた。このため、Pd 単核(I)錯体の反応性の調査もこれまでにほとんど行われてきていない。当研究室では最近、ホスフィン配位子を有する単核 Pd(I)価錯体の合成に成功している。今回、ホスフィン配位子を用いた単核 Pd(I)錯体の合成に関する新たな知見と反応性に関して報告する。



© The Chemical Society of Japan

ベンゾキノンジオキシム配位子をもつビスキレート型コバルト錯体の合成

（立命館大生命[1]・東工大物質理工[2]）○加藤 大智[1]・草野 祐弥[1]・原田 卓弥[2]・桑田 繁樹[1]

Synthesis of Bis(chelate) Cobalt Complexes Bearing Benzoquinone Dioxime Ligands

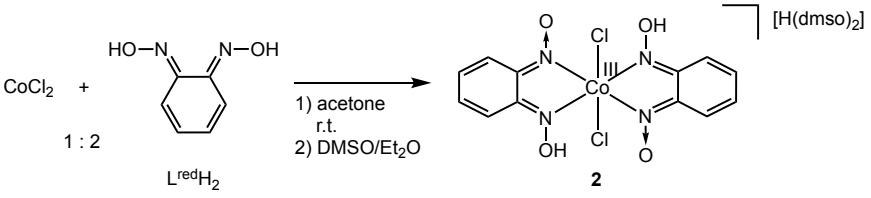
([1]*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*, [2]*School of Materials Science and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Daichi Kato,[1] Yuya Kusano,[1] Takuya Harada,[2] Shigeki Kuwata[1]

Ortho-benzoquinone dioxime $L^{red}H_2$ is expected to be a non-innocent ligand participating in proton and electron transfer.[1] For example, the ruthenium complex $[RuI_2(L^{ox})(L^{red}H_2)]$ (**1**) contains the deprotonated oxime ligand L^{red} and two-electron oxidized form L^{ox}, which undergo facile hydrogen transfer between them.[2] We report here related cobalt complexes.

Reaction of anhydrous cobalt(II) dichloride and two equiv of $L^{red}H_2$ and subsequent recrystallization from DMSO led to the formation of the anionic cobalt(III) complex $[H(dmso)_2][CoCl_2(L^{red}H)_2]$ (**2**) in 56% yield. The sharp signals in the ^{1}H NMR spectrum of **2** suggested the diamagnetic nature of **2**. X-ray analysis revealed that detailed structure of **2** bearing two singly-deprotonated, monoanionic $L^{red}H$ ligands. The redox behavior and proton response of **2** will also be discussed.

Keywords：*Cobalt; Oxime Ligand; Redox*

オルトベンゾキノンジオキシム $L^{red}H_2$ は、プロトン応答だけでなく酸化還元にも直接関与する non-innocent な配位子として期待される[1)]。例えばルテニウム錯体$[RuI_2(L^{red}H_2)(L^{ox})]$ (**1**)は、脱プロトン化された $L^{red}H_2$ が２電子酸化を受けた形のジニトロソベンゼン配位子 L^{ox} を有しており、酸化状態が異なる二つのキレート配位子間での水素原子移動が素早く進行する[2)]。今回、関連するコバルト錯体について報告する。無水塩化コバルト(II)と２当量の $L^{red}H_2$ をアセトン中で撹拌した後に、ジメチルスルホキシドから再結晶したところ、アニオン性コバルト(III)錯体$[H(dmso)_2][CoCl_2(L^{red}H)_2]$ (**2**)が収率 56%で得られた（式）。錯体 **2** の ^{1}H NMR スペクトルは鋭いシグナルを示し、反磁性であることが示唆された。さらに単結晶 X 線構造解析によって **2** の構造を明らかにした。結晶中には錯体あたり３分子の DMSO が含まれており、オキシムや外圏のプロトンと水素結合を形成している。ルテニウム錯体 **1** とは異なり、二つのキレート配位子はともにオキシム型の酸化状態にあり、オキシムの片側が脱プロトン化されている。錯体の酸化還元挙動やプロトン応答性についても述べる。



$L^{red}H_2$ **2**

1) T. Harada, S. Ando, S. Kuwata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200293.
2) T. Harada, S. Kuwata, *The 67th Symposium on Organometallic Chemistry*, **2021**, PA-42.

© The Chemical Society of Japan

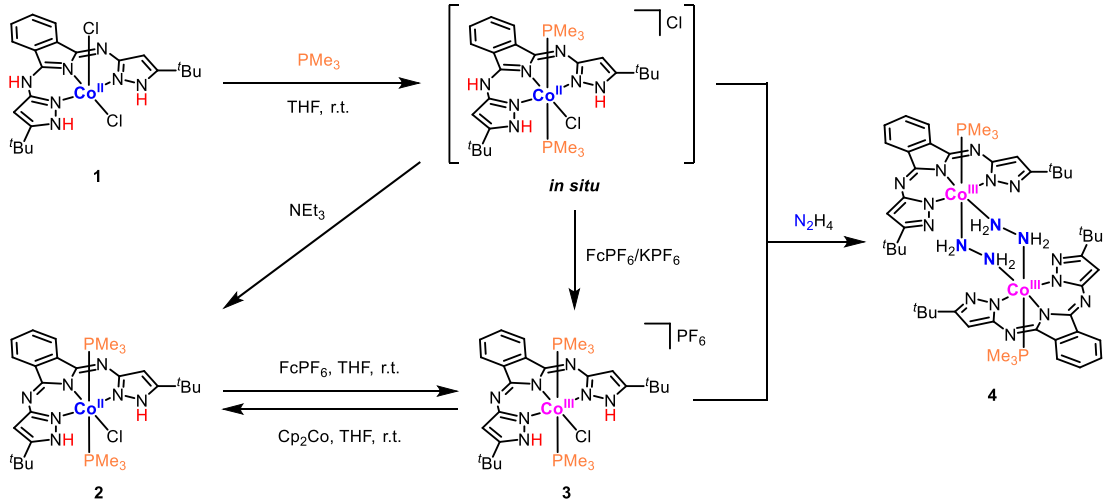
Redox Interconversion and Reactivities of Isoindoline-Based Polyprotic Cobalt(II)/(III) Pincer Complexes

([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Wei-Syuan Lin,[1] Shigeki Kuwata[2]

Keywords: Cobalt; Pincer Ligand; Pyrazole; Isoindoline; One-electron Redox

Protic pyrazole has been attractive ligands in coordination chemistry owing to their proton-responsive nature.[1] Recently, our group has introduced two protic pyrazoles into diiminoisoindoline framework to synthesize a new type of pincer ligand, $^{t\mathrm{Bu}}\mathrm{LH_3}$ (1,3-bis(5-*tert*-butylpyrazol-3-ylimino)isoindoline), which has a total of three ionizable NH groups. We have also isolated a series of its iron and cobalt complexes and explored their reactivity.[2,3] In this work, we investigated the redox interconversion between cobalt(II)/(III) complexes as well as their reactivity.

The reaction of $[\mathrm{CoCl_2}(^{t\mathrm{Bu}}\mathrm{LH_3})]$ (**1**) with $\mathrm{PMe_3}$ in a 1:2 ratio resulted in the formation of a cobalt(II) transient species, which was observed by ^{1}H NMR spectrum. Subsequent addition of an equimolar amount of $\mathrm{NEt_3}$ and $\mathrm{FcPF_6}$/$\mathrm{KPF_6}$ (Fc = $\mathrm{Cp_2Fe}$) afforded cobalt(II) and cobalt(III) bis(phosphine) complexes $[\mathrm{CoCl(PMe_3)_2}(^{t\mathrm{Bu}}\mathrm{LH_2})]^{n+}$ (n = 0 (**2**), 1 (**3**)) with a mono-deprotonated, $\mathrm{L_2X}$-type ligand, respectively. The interconversion of **2** and **3** could be achieved with $\mathrm{FcPF_6}$ and $\mathrm{Cp_2Co}$, which highlights the one-electron redox ability of the cobalt complexes. On the other hand, addition of hydrazine to the transient species or **3** afforded the hydrazine-bridged cobalt(III) complex $[\mathrm{Co(PMe_3)}(^{t\mathrm{Bu}}\mathrm{L})]_2(\mu_2\text{-}\mathrm{N_2H_4})_2$ (**4**) with dissociation of a phosphine ligand. The products **1**–**4** were fully characterized by X-ray diffraction analysis along with ESI-MS and ^{1}H, ^{31}P NMR spectroscopy.



1) W.-S. Lin, S. Kuwata, *Molecules* **2023**, *28*, 3529.
2) T. Toda, S. Kuwata, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 1471.
3) W.-S. Lin, S. Kuwata, *The 73rd Conference of JSCC*, 1Aa-01 (**2023**).

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 F1232(12号館 [3階] 1232)

[F1232-2pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：山崎 康臣、谷藤 一樹

日本語
13:00 ~ 13:10
[F1232-2pm-01]
活性中心近傍にメタン結合部位を有する三核銅錯体の合成、構造、メタン酸化

○赤松 杏香[1]、藤川 恭祐[1]、小寺 政人[1] (1. 同志社大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[F1232-2pm-02]
疎水ポケットを持つ六座配位子の二核銅錯体の合成、構造、メタン酸化

○林 佑希哉[1]、藤川 恭祐[1]、小寺 政人[1] (1. 同志社大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[F1232-2pm-03]
グアニジノ基を有するアミン系四座配位子に支持された銅(I)錯体の反応性

○伊藤 凜[1]、杉本 秀樹[1]、伊東 忍[1] (1. 大阪大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[F1232-2pm-04]
酸素分子によるCu(II)-フェノラート錯体からCu(II)-フェノキシルラジカル錯体への変換反応における側鎖インドール基の効果

○金城 星彦[1]、島崎 優一[1]、矢島 辰雄[2] (1. 茨城大学大学院理工学研究科、2. 関西大学化学生命工学部)

日本語
13:40 ~ 13:50
[F1232-2pm-05]
配位の配向効果により自己制御された逐次CuAAC反応の開発

○堀内 栄希[1] (1. 国立大学法人広島大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[F1232-2pm-06]
金属ポルフィリン錯体の電解重合を利用したCO_2還元能を有する電極担持触媒の開発

○勝平 千里[1]、松﨑 拓実[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
14:00 ~ 14:10
[F1232-2pm-07]
Electrochemical CO_2 Reduction by a Framework Catalyst Based on Copper Porphyrin Complex Bearing Pyrene Moieties

© 2024 公益社団法人日本化学会

○Marc Alec Dominic Ong Yau[1], Kento Kosugi[1], Maho Imai[1], Yutaka Saga[1], Tetsuya Kambe[1], Mio Kondo[2,1,3], Shigeyuki Masaoka[1] (1. Osaka University Graduate School of Engineering, 2. Tokyo Institute of Technology Graduate School of Science, 3. JST PRESTO)

14:10 ~ 14:20
休憩

日本語
14:20 ~ 14:30
[F1232-2pm-08]
ピリジンアンカーを有する新規Cuポルフィリン触媒を修飾したTiO_2電極を用いた酸素生成反応

○中村 拓海[1]、小澤 弘宜[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

日本語
14:30 ~ 14:40
[F1232-2pm-09]
新規カチオン性Cuポルフィリン触媒とポリピリジルルテニウム光増感剤を供吸着したTiO_2フォトアノードの作製と酸素生成触媒機能

○Yan Xin[1]、酒井 健[1]、小澤 弘宜[1] (1. 九州大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[F1232-2pm-10]
水をプロトン源とした光触媒的アンモニア合成

○遠藤 佳輝[1]、山﨑 康臣[1]、西林 仁昭[1] (1. 東京大学大学院工学系研究科)

日本語
14:50 ~ 15:00
[F1232-2pm-11]
モリブデンオキソ錯体の窒素固定反応における特異な反応性

○亀田 義勝[1]、杉野目 駿[1]、西林 仁昭[1] (1. 東京大学大学院工学系研究科)

日本語
15:00 ~ 15:10
[F1232-2pm-12]
カチオン性ジルコニウム錯体および$B(C_6F_5)_3$の相乗効果を利用したシランによる二酸化炭素からメタンへの還元反応

○前田 翔海[1]、石井 昭彦[1]、中田 憲男[1] (1. 埼玉大院理工)

日本語
15:10 ~ 15:20
[F1232-2pm-13]
ピリジンを基盤としたMetal-Organic Layerによる触媒反応

○本田 健悟[1]、荒船 博之[2]、澤野 卓大[3]、武内 亮[1] (1. 青山学院大学、2. 鶴岡工業高等専門学校、3. 島根大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[F1232-2pm-14]
可視光エネルギーを用いた触媒的窒素固定反応

○久保 貴裕[1]、山﨑 康臣[1]、西林 仁昭[1] (1. 東京大学大学院)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
15:30 ~ 15:40
[F1232-2pm-15]
新規モリブデンニトリド錯体を用いた窒素分子からイソシアネートへの触媒的変換反応
○杉山 敬太[1]、杉野目 駿[1]、西林 仁昭[1] (1. 東京大学大学院工学系研究科)

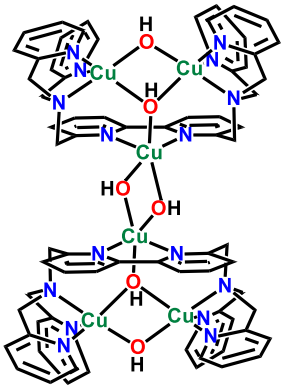
© 2024 公益社団法人日本化学会

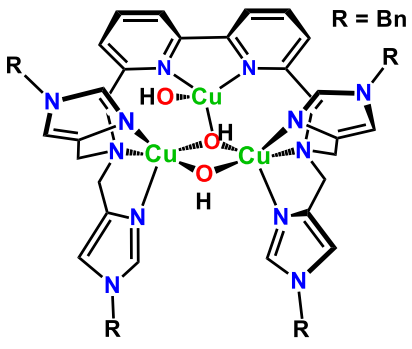
活性中心近傍にメタン結合部位を有する三核銅錯体の合成，構造，メタン酸化

（同志社大理工[1]，同志社大院理工[2]）○赤松　杏香[1]・藤川　恭祐[2]・小寺 政人[1,2]
Synthesis, structure, and methane oxidation of a tricopper complex with a methane-binding sites near the active center
([1]*Undergraduate School of Science and Engineering, Doshisha University,* [2]*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Kyoka Akamatsu[1], Kyosuke Fujikawa[2], Masahito Kodera[1,2]

Recently, we found that a hexacopper complex with octadentate 6-hpa^{C0} ligand [$Cu_6(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu\text{-}OH)_4$(6-hpa^{C0})$_2$]$(ClO_4)_6$ (**1**) efficiently catalyzes methane oxidation with H_2O_2. A μ-oxyl radical tricopper [$Cu_3(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}O\bullet)(O_2\bullet)$(6-hpa^{C0})]$^{3+}$ was proposed as the active species for methane oxidation. However, solvent oxidation may occur to decrease the catalytic activity. In this study, we synthesized a tricopper complex with new octadentate ligand L^{bnim} having hydrophobic methane binding pocket for the selective and efficient methane oxidation. Pyridyl groups of 6-hpa^{C0} ligand are replaced by *N*-benzylimidazole groups in L^{bnim} where the benzyl groups may function as a methane binding site. The ligand L^{bnim} forms a tricopper complex [$Cu_3(\mu\text{-}OH)_2$(OH)(L^{bnim})]$^{3+}$ (**2**). Here, the synthesis, structure, and methane oxidation of **2** will be presented.
Keywords : tricopper complex; O_2 activation; μ-oxyl radical; alkane oxidation; methane oxidation;

我々は，6-hpa^{C0}の六核銅錯体[$Cu_6(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu\text{-}OH)_4$(6-hpa^{C0})$_2$]$(ClO_4)_6$ (**1**)の H_2O_2 活性化で，酸化活性種として[$Cu_3(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}O\bullet)(O_2\bullet)$(6-hpa^{C0})]$^{3+}$が生成して高いメタン酸化活性を示すことを見出した．しかし，**1** のメタン酸化では，基質酸化と同時に溶媒酸化が進行した．そこで，活性部位周辺にメタン結合部位を導入して選択的にメタン酸化を進行させる必要があると考えた．本研究では，活性中心近傍にメタン結合部位を導入し，選択的で高活性なメタン酸化触媒の開発を目指した．今回は，6-hpa^{C0}配位子のピリジル基をベンジルイミダゾール基に置換した新たな八座配位子 L^{bnim} を開発し，その三核銅錯体[$Cu_3(\mu\text{-}OH)_2$(OH)(L^{bnim})]$^{3+}$ (**2**)を合成したので，その合成，構造，触媒活性について報告する．


hexacopper complex 1



tricopper complex 2

© The Chemical Society of Japan

疎水ポケットを持つ六座配位子の二核銅錯体の合成、構造、メタン酸化

（同志社大理工）○林　佑希哉・藤川　恭祐・小寺 政人

Synthesis, structure, and methane oxidation of a dicopper complex with hexadentate ligand having a hydrophobic pocket

(*Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha Univ*) ○Yukiya Hayashi, Kyosuke Fujikawa, Masahito Kodera

It has been reported that copper complexes of bidentate and tridentate amine ligands react with H_2O_2 in a 2:1 ratio to form μ-η^2:η^2-peroxo and bis-μ-oxo dicopper complexes. However, the H_2O_2 activation by these complexes in the catalytic reactions is still unclear. We studied cyclohexane (CyH) oxidation with H_2O_2 catalyzed by monocopper complex $[Cu(Medpa)(X)_2]^{2+}$ (**1**) of *N*-methyldi(2-piycolyl)amine (Medpa) tridentate ligand. The reaction of **1** with a large excess of H_2O_2 added at once caused Fenton type reaction to produce HO•, and fast CyH oxidation occured in the initial reaction, but the TON was low where HO• nonspecifically oxidized Medpa ligand of **1**. Meanwhile, in the reaction when H_2O_2 added dividedly, μ-O• bridged dicopper active species was mainly formed, and TON in CyH oxidation increased significantly. A dicopper complex $[Cu_2(L)(\mu\text{-}OH)_2]^{2+}$ (**2**) with a new hexadentate ligand L, two dpa units linked by a biphenyl group, gave large TON in CyH oxidation even when a large excess of H_2O_2 was added at once because it mainly forms a μ-O• bridged dicopper active species but not HO•. In this study, a new hexadentate ligand L1 having a hydrophobic pocket as a methane binding site was synthesized. Here, we report the synthesis of L1 and its dicopper complex (**3**).

Keywords：Dicopper(II) complex; H_2O_2 activation; Alkane oxidation; methane oxidation

二座や三座のアミン系配位子では銅錯体と H_2O_2 が 2:1 の比で反応し，μ-η^2:η^2-peroxo や bis-μ-oxo 二核銅錯体が生成することが報告されている．しかし，これらの錯体を触媒として用いた反応については不明な点が多い．我々は，*N*-methyldi(2-piycolyl)amine (Medpa)三座配位子の単核銅錯体$[Cu(Medpa)(X)_2]^{2+}$ (**1**)が触媒する H_2O_2 によるシクロヘキサン(CyH)酸化を詳細に調べた．**1** は大過剰の H_2O_2 を一度に加えた反応では，Fenton 反応が主反応で HO•を生成し，反応初期に高速の CyH 酸化が起こるが, **1** の Medpa 配位子が非特異的に酸化されて失活するため, TON は低い．一方，H_2O_2 を少量ずつ加えた反応では **μ-O•架橋**構造を持つ二核銅酸化活性種が主に生成し，CyH 酸化に対する **1** の TON は大きく増加した．２つの di(2-pyridylmethyl)amine (dpa)をビフェニル基でつないだ新規六座二核化配位子 L の二核銅錯体$[Cu_2(L)(\mu\text{-}OH)_2]^{2+}$ (**2**)は大過剰の H_2O_2 と反応しても **μ-O•架橋**構造を持つ二核銅酸化活性種が主に生成するために配位子は酸化されず，CyH 酸化で高い TON を示した．本研究では，**μ-O•架橋**構造を持つ二核銅酸化活性種の近傍にメタン結合部位として疎水場を導入するために新規六座二核化配位子 L1 を合成した．今回は，L1 及びその二核銅錯体(**3**)の合成について報告する．

© The Chemical Society of Japan

グアニジノ基を有するアミン系四座配位子に支持された銅(I)錯体の反応性

(阪大院工[1]) ○伊藤　凛・杉本秀樹・伊東　忍

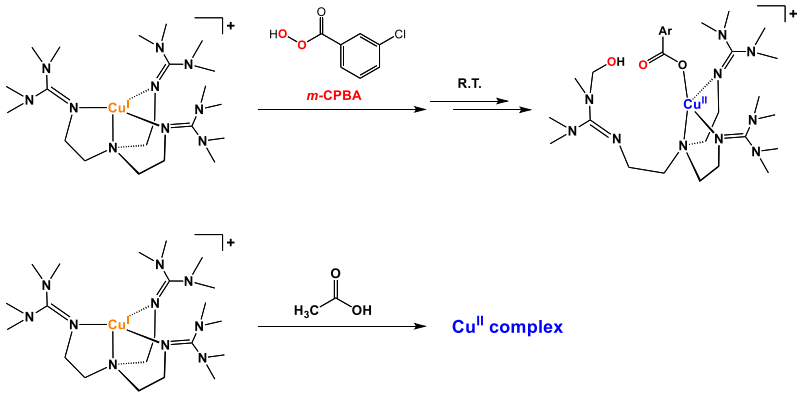
Reactivity of Copper(I) Complexes Supported by a Tetradentate Amine Ligand Bearing Guanidino Groups with peracids or acids.

(*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Rin Ito, Hideki Sugimoto, Shinobu Itoh

Mononuclear copper-active oxygen complexes are important active species in various biological and catalytic oxidation reactions. However, the mononuclear copper-oxide or -oxyl complexes has not yet been identified. In this study, we examined the reaction of a copper(I) complex supported by a tetradentate tren type ligand bearing tetramethyl-guanidino groups and *m*-CPBA (*m*-chloroperbenzoic acid). As a result, we found that the methyl group of the ligand was hydroxylated, suggesting the involvement of the copper(II)-oxyl species. In addition, when an acid, such as acetic acid, was allowed to interact with the copper(I) complex under anaerobic conditions, we found that the copper(I) complex was oxidized to a copper(II) complex, where reduction of proton may take place. We will discuss the reaction mechanism of these reactions.

Keywords : Copper(I) Complex, Peracid, Acid, Reactive Oxidant, Reaction Mechanism

単核銅活性酸素錯体は各種生体反応や多くの触媒的酸化反応において重要な役割を果たしており、その構造、物性および反応性を解明するため、精力的に研究されてきた。これまでに多くの単核銅活性酸素錯体が報告されてきたが、銅(II)オキシル種の報告例は未だない。本研究では、嵩高く、高い電子ドナー性を有するテトラメチルグアニジノ基を導入した tren 型の四座配位子 TMG_3tren に支持された銅(I)錯体と *m*-CPBA の反応により銅(II)オキシル種の創成を検討した。その結果、配位子のメチル基が水酸化されることがわかり、銅(II)オキシル種の関与が示唆された。また、酢酸などの酸を嫌気性条件で同様の銅(I)錯体と作用させると、銅(II)錯体へと酸化されることがわかった。この場合、プロトンの還元が起こっていると考えられる。これらの反応の反応機構について検討を行った結果を報告する。



© The Chemical Society of Japan

酸素分子による Cu(II)-フェノラート錯体から Cu(II)-フェノキシルラジカル錯体への変換反応における側鎖インドール基の効果

（茨大院理工[1]・関西大化学生命工[2]）○金城 星彦[1]・矢島 辰雄[2]・島崎 優一[1]
The effect of a side-chain indole group for conversion of Cu(II)-phenolate to Cu(II)-phenoxyl radical complexes by O_2 ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*, [2]*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○ Hoshihiko Kaneshiro,[1] Tatsuo Yajima,[2] Yuichi Shimazaki[1]

Non-covalent interactions play important roles in biological systems. For example, the indole group of tryptophan side chain has been known to stabilize not only the phenoxyl radical through π-π stacking interaction but also the Cu(I) species by interaction with Cu(I) ion. In this study, the effect of the side-chain indole group was investigated in the conversion of Cu(II)-phenolate to Cu(II)-phenoxyl radical by O_2 using the phenolate ligands with a pendent indole moiety. The Cu(II)-dimethylaminophenolate complex having a side-chain indole group formed Cu(I)-phenoxyl radical species in CH_2Cl_2 solution. On the other hand, the Cu(II)-phenolate complex without side-chain indole group showed no conversion to Cu(II)-phenoxyl radical by O_2. These results suggest that the Cu(I)-phenoxyl radical species is important in the conversion of Cu(II)-phenolate complexes to Cu(II)-phenoxyl radical complexes by O_2 and the side-chain indole group contributes to the stabilization of Cu(I)-phenoxyl radical.
Keywords : Copper; Side-chain indole group; Phenoxyl radical; Phenolate ligand; Oxidation

非共有結合性相互作用は生体内で重要な役割をしており、トリプトファンの側鎖基であるインドール基は、π-π スタッキング相互作用によるフェノキシルラジカルの安定化や、Cu(I)種の安定化に寄与している。本研究では、配位子の側鎖にインドール基を導入し、O_2 による Cu(II)-フェノラート錯体から Cu(II)-フェノキシルラジカル錯体への変換反応におけるインドール基の効果を検討した。側鎖にインドール基を有する Cu(II)-フェノラート錯体(**1**)は CH_2Cl_2 溶液中で Cu(I)-フェノキシルラジカル種へ変換され、O_2 と反応して Cu(II)-フェノキシルラジカル錯体(**2**)を生成した。一方、側鎖インドール基がない銅(II)-フェノラート錯体では、O_2 による Cu(II)-フェノキシルラジカルへの変換は見られなかった。このことは、O_2 による Cu(II)-フェノラート錯体の酸化では、側鎖インドール環により安定化された Cu(I)-フェノキシルラジカル種を経由していることを示唆している。

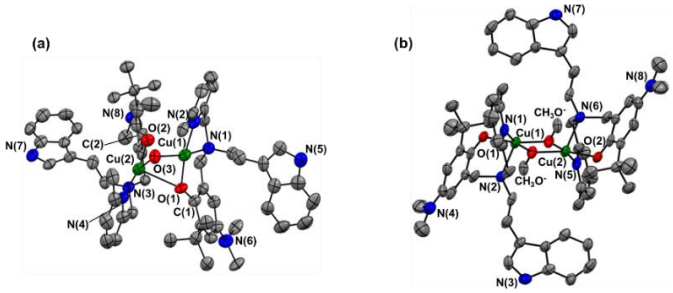


Figure 1. 錯体 **1** (a)と錯体 **2** (b)の結晶構造

© The Chemical Society of Japan

エチニル近傍の窒素の配向効果による CuAAC 反応の制御

(広島大理[1]・広島大院先進理工[2]) ○堀内 栄希[1]・水田 勉[2]・久保 和幸[2]・Shang Rong[2]・久米 晶子[2]

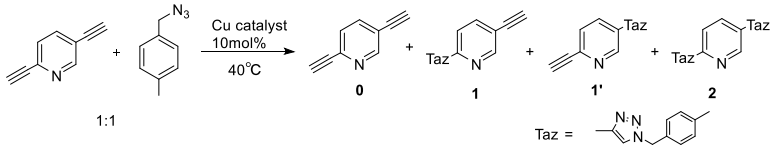
Control of CuAAC reaction by orientational effect of nitrogen near ethynyl ([1]*School of Science, Hiroshima University*, [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○ Haruki Horiuchi,[1] Tsutomu Mizuta,[2] Kazuyuki Kubo,[2] Shang Rong,[2] Shoko Kume[2]

Azide-Alkyne cycloaddition (CuAAC) is a widely applied click reaction. Its facile reactivity, together with undefined active Cu(I) intermediate makes it difficult to select a specific reaction point when multiple ethynyl groups exist.[1] We have reported that a coordinatively encapsulated Cu(I) with multiple ethynyl groups proceeds the CuAAC reaction in specific order.[2] To elucidate the directional and structural factor by Cu(I) coordination, competitive CuAAC reaction in simplified 2,5-diethynylpyridine with 1 equivalent 4-azidemethyltoluene with $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ and base was monitored. In $CDCl_3$, conversion of 2-ethynyl group was favored than 5-position, in contrast to rather random conversion in CH_3CN. It is considered that pre-coordination of the pyridyl group leads to selective activation of the 2-ethynyl group, which is less effective in the coordinative CH_3CN.

Keywords : CuAAC reaction; selectivity; sequential transformation; directed activation; autocatalysis

アジドアルキン環化付加(CuAAC)反応は生体内、高分子など様々な場で実用的に用いられているクリック反応である。一方その容易な反応性と、活性 Cu(I)の構造が不明確なことは、複数のエチニル基を選択的に反応させることを困難にしている[1]。当研究室では Cu(I)の周囲に配位によって複数のエチニル基の配置を決めると、特異な順序で CuAAC 反応を進行できることを見出した[2]。本発表では配位による CuAAC への配向効果をより明確にするため、構造的に単純化した 2,5-diethynylpyridine における CuAAC 反応の選択的進行について報告する。

2,5-diethynylpyridine および 4-azidemethyltoluene を 1:1 で混合し、$[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ および塩基を加えて 40℃で反応させた。$CDCl_3$ 中では **1** が選択的に生じたのに対し、CH_3CN 中では **1'**の生成比が増加した。したがって、ピリジル基の配位は、2 位のエチニル基を選択的に活性化するが、配位性の CH_3CN 中ではその効果が弱まっているといえる。現在、2 段階の CuAAC 反応の進行について時間追跡で検討を行っている。



	Yield / %			
solvent	**0**	**1**	**1'**	**2**
$CDCl_3$	14	46	4	36
CH_3CN	13	35	19	33

1) Fokin *et al.*, *Science*, **2013**, *340*, 457-459
2) 澁江拓哉, 日本化学会第 103 春期年会, 1vn-07

© The Chemical Society of Japan

金属ポルフィリン錯体の電解重合を利用した CO_2 還元能を有する電極担持触媒の開発

(大阪大学[1]・東工大院理[2]・JST さきがけ[3])○勝平 千里[1]・松﨑 拓実[1]・神戸 徹也[1]・嵯峨 裕[1]・近藤 美欧[1,2,3]・正岡 重行[1]

Development of Electrode-Supported Catalysts with CO_2 Reduction Ability Using Electrochemical Polymerization of Metal Porphyrin Complexes ([1]*Osaka Univ.*, [2]*Tokyo Tech.* [3]*JST PRESTO*) ○Senri Katsuhira[1], Takumi Matsuzaki[1], Tetsuya Kambe[1], Yutaka Saga[1], Mio Kondo[1,2,3], Shigeyuki Masaoka[1]

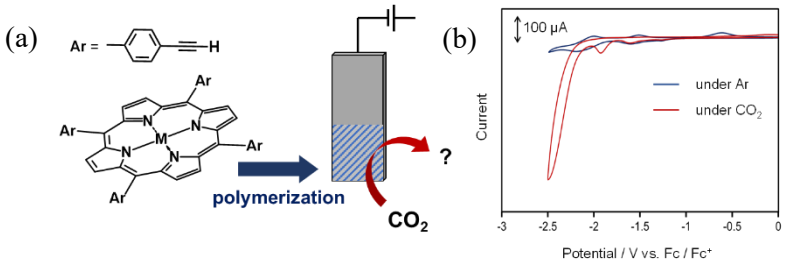
CO_2 reduction reaction is an attractive reaction that can convert CO_2 into high-value-added substances, and the development of highly active catalysts is demanded. In this study, we succeeded in the fabrication of a conductive polymer catalyst by the electrochemical polymerization of a Cu porphyrin complex bearing an alkyne moiety. We also achieved a CO_2 reduction reaction by using the polymer attached to an electrode as an effective heterogeneous catalyst.

Keywords : Porphyrin, CO_2 Reduction, Electrochemical Polymerization, Heterogeneous Catalyst

電気化学的 CO_2 還元反応は CO_2 を高付加価値な化学資源へと変換することが可能な魅力的な反応であり、本反応を実現しうる高活性な触媒の開発が望まれている。

当研究室ではこれまでに、電解重合を利用したポリマー型触媒材料を開発し、小分子変換反応の触媒活性を大幅に向上させることに成功している [1)]。本研究では、CO_2 還元反応活性を有する銅ポルフィリンに、導電性を有するポリアセチレンを構築可能なアルキン部位を導入した新規触媒材料(**Cu-TEPP**)を設計・合成し、電解重合を利用して電極上に担持することで新たな CO_2 還元触媒の創製を試みた(図 a)。

Cu-TEPP を電極上に担持した **poly-Cu-TEPP** 電極を用いて有機溶媒中、Ar 雰囲気下および CO_2 雰囲気下で CV 測定を行ったところ、CO_2 雰囲気下において触媒電流が観測された(図 b)。加えて、**poly-Cu-TEPP** 電極を用いて有機溶媒中で−2.29 V (*vs.* Fc/Fc^+)で定電位電解を行うと、CO が 81.8%のファラデー効率で生成することが確認された。当日は、本 Cu ポリマー電極を用いた触媒活性評価、並びに中心金属に様々な金属を導入したポリマー電極の触媒活性評価についても報告する予定である。



1) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2021**, *60*, 5965.

© The Chemical Society of Japan

Electrochemical CO_2 Reduction by a Framework Catalyst Based on Copper Porphyrin Complex Bearing Pyrene Moieties

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology,* [3]*JST PRESTO*) ○Marc Alec Dominic Ong Yau[1], Kento Kosugi[1], Maho Imai[1], Yutaka Saga[1], Tetsuya Kambe[1], Mio Kondo[1,2,3], Shigeyuki Masaoka[1]

Keywords: CO_2 Reduction, Framework Catalyst, Electrochemistry, Porphyrin, Metal Complex

The electrochemical reduction of carbon dioxide (CO_2) to value-added carbon products is a promising approach to simultaneously address global environmental and energy demand issues. Therefore, extensive efforts have been made to develop catalysts for CO_2 reduction with high activity, selectivity and stability. In this context, molecule-based heterogeneous catalysts have attracted much attention since they satisfy the advantages of both homogeneous and heterogeneous systems. Our group recently introduced the concept of supramolecular framework catalyst[1], which is constructed by the self-assembly of discrete catalyst modules bearing catalytic sites and intermolecular interaction sites via noncovalent interactions, to construct a molecule-based heterogeneous catalyst. In this work, we aim to develop a novel supramolecular framework catalyst using a copper(II) porphyrin complex bearing pyrene moieties as the catalyst modules.

The target molecule **CuBPPy** (Figure a), 5,10,15,20-tetrakis(4-(7-(tert-butyl)pyren-2-yl)phenyl)porphyrinato copper (II), was synthesized by inserting copper into the free-base porphyrin, 5,10,15,20-tetrakis(4-(7-tert-butyl)pyren-2-yl)phenyl)porphyrin (**HBPPy**). By the simple recrystallization in *o*-dichlorobenzene and DMF, the framework catalyst (**FC1**) structure was obtained and its structure was confirmed via X-ray diffraction (Figure b). It was observed that the CH-π interactions between the pyrene units stabilizes the porous structure. Then, the light absorption, gas adsorption, and electrochemical properties of **FC1** were all studied. Finally, the catalytic ability of **FC1** for CO_2 reduction was investigated, both in photochemical and electrochemical systems, and formic acid is observed as the main product.

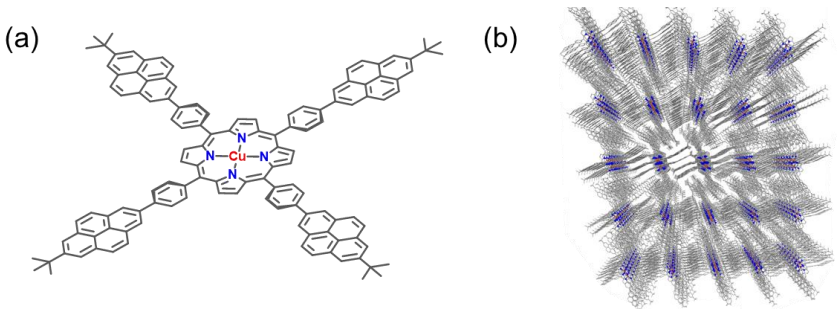


Figure (a) Chemical structure of **CuBPPy**. (b) Framework structure of **FC1**.

References: [1] (a) T. Itoh, M. Kondo, M. Kanaike, S. Masaoka, *CrystEngComm*. **2013**, *15*, 6122. (b) M. Tasaki, M. Kondo, S. Masaoka, et al. *Small*. **2021**, *17*, 2006150. (c) K. Kosugi, M. Kondo, S. Masaoka, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 10451.

© The Chemical Society of Japan

ピリジンアンカーを有する新規 Cu ポルフィリン触媒を修飾した TiO_2 電極を用いた酸素生成反応

（九大理化[1]）○中村 拓海[1]、酒井 健[1]、小澤 弘宜[1]

Electrochemical Water Oxidation by a TiO_2 Electrode Modified with a Novel Cu Porphyrin Molecular Catalyst Having a Pyridyl Anchor

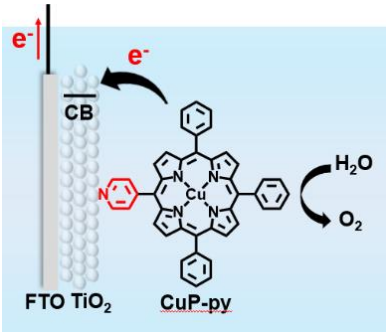
([1]*Dept. Chem., Kyushu Univ.*) ○Takumi Nakamura[1], Ken Sakai[1], Hironobu Ozawa[1]

Recently, we have reported that solar-driven water splitting efficiently proceeds only by giving a small applying bias by using the molecular-based TiO_2 photoanode modified with both a polypyridyl ruthenium photosensitizer and a Ru(bda)-type water oxidation catalyst (WOC). Nevertheless, photoelectrocatalytic performance of the TiO_2 photoanode is found to gradually decrease with time due to the desorption of the multi-electron-oxidized species of Ru(bda)-type WOC. In this study, a novel copper porphyrin WOC with a pyridyl anchor (CuP-py) has been synthesized to effectively suppress the desorption of multi-electron-oxidized species of WOC due to the extremely lower water solubility. Electrocatalytic water oxidation performance of the CuP-py-modified TiO_2 electrode will be presented.

Keywords : Water Oxidation, Copper Porphyrin, TiO_2, Electrocatalyst

最近我々は、ピリジルアンカーを有するポリピリジルルテニウム光増感剤と Ru(bda)型酸素生成触媒を共吸着させた TiO_2 電極をフォトアノードとして用いた分子性光電気化学セルにおいて、わずかな外部電圧を印加することによって非常に高い効率で太陽光水分解が進行することを報告した[1]。一方、多電子酸化された酸素生成触媒が TiO_2 電極表面から脱離することによって光触媒機能が徐々に低下してしまうことも明らかとなっている。

本研究では、カチオン性 Cu ポルフィリン CuPTMpy (PTMpy = meso-tetra(4-N-methylpyridyl)porphyrinato)[2] が高い酸素生成触媒機能だけでなく高い安定性も併せ持つことに着目し、ピリジルアンカーを導入した新規 Cu ポルフィリン酸素生成触媒(CuP-py、右図)の合成と、これを修飾した TiO_2 電極の作製を行った。極めて水溶性が低い CuP-py を酸素生成触媒として用いることよって、多電子酸化体が TiO_2 電極表面から脱離することを抑制できると期待される。講演では、CuP-py を修飾した TiO_2 電極の酸素生成触媒機能について発表する予定である。



[1] X. Yan, K. Sakai, H. Ozawa, *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 13456.
[2] R. Cao, *et al, Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 2613.

© The Chemical Society of Japan

新規カチオン性 Cu ポルフィリン触媒とポリピリジルルテニウム光増感剤を共吸着した TiO_2 フォトアノードの作製と酸素生成触媒機能

(九大院理 [1]) ○Xin Yan,[1] 酒井 健,[1] 小澤 弘宜 [1]

Photoelectrocatalytic Water Oxidation Performance of the TiO_2 Photoanode Modified with Novel Cationic Cu Porphyrin and Polypyridyl Ruthenium Photosensitizer

(*Kyushu Univ.* [1]) ○Xin Yan,[1] Ken Sakai,[1] Hironobu Ozawa[1]

Recently, we have achieved the second highest solar-to-hydrogen conversion efficiency by using the molecular-based TiO_2 photoanode modified with both a polypyridyl ruthenium photosensitizer (**Ru-qpy**) and a Ru(bda)-type water oxidation catalyst (**WOC**). Nevertheless, photoelectrocatalytic performance of the TiO_2 photoanode is found to gradually decrease with time due to the desorption of the multi-electron-oxidized species of Ru(bda)-type **WOC**. In this study, a novel cationic copper porphyrin **WOC** with a pyridyl anchor (**CuP(Hpy)$_3$-py**) has been synthesized to further improve the long-term stability of the TiO_2 photoanode. Photoelectrocatalytic performance of the TiO_2 photoanode modified with both **Ru-qpy** and **CuP(Hpy)$_3$-py** will be presented.

Keywords: *solar water splitting; copper porphyrin; water oxidation; photosensitizer; TiO_2 photoanode*

最近我々は、ピリジルアンカーを有するポリピリジルルテニウム光増感剤(**Ru-qpy**、図 1)と Ru(bda)型酸素生成触媒(Ru(bda)-py、bda = 2,2′-bipyridine-6,6′-dicarboxylic acid)を共吸着した TiO_2 電極をフォトアノードとして用いた分子性光電気化学セルにおいて、非常に高い太陽光-水素変換効率を達成することに成功した。[1]

一方、この TiO_2 フォトアノードにおいては、多電子酸化された Ru(bda)-py が TiO_2 表面から脱離することによって光触媒機能が徐々に低下することも明らかとなっている。本研究では、カチオン性 Cu ポルフィリン CuPTMpy (PTMpy = meso-tetra(4-N-methylpyridyl)porphyrinato)[2]が高い酸素生成触媒機能だけでなく高い安定性も併せ持つことに着目し、ピリジルアンカーを有し、かつ高い疎水性を示す新規カチオン性 Cu ポルフィリン酸素生成触媒(**CuP(Hpy)$_3$-py**、図 **1**)の合成を行った。講演では、**CuP(Hpy)$_3$-py** と **Ru-qpy** を共吸着させた TiO_2 フォトアノードの光酸素生成触媒機能について発表する予定である。

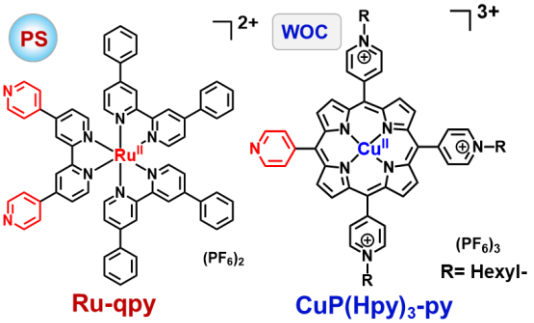


図 **1**. **Ru-qpy** と **CuP(Hpy)$_3$-py** の構造

[1]. X. Yan, K. Sakai, H. Ozawa, *ACS Catal*., **2023**, *13*, 13456.

[2]. Y. J. Liu, Y. Z. Han, Z. Y. Zhang, W. Zhang, W. Z. Lai, Y. Wang, R. Cao, *Chem. Sci*., **2019**, *10*, 2613.

© The Chemical Society of Japan

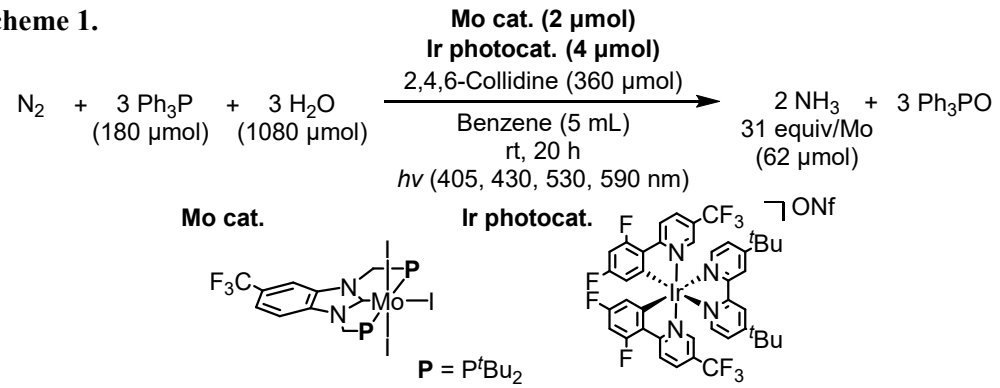
水をプロトン源とした光触媒的アンモニア合成

(東大院工) ○遠藤 佳輝・山﨑 康臣・西林 仁昭
Photocatalytic Ammonia Production with Water as Proton Source (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yoshiki Endo, Yasuomi Yamazaki, Yoshiaki Nishibayashi

In recent years, ammonia has attracted attention as a new energy carrier and synthetic methods for green ammonia are desired to build a sustainable society. Previously we studied photocatalytic ammonia production driven by visible light irradiation as a pioneering method for green ammonia.[1)] In this study, we have successfully developed a new photocatalytic system for ammonia production using a tertiary phosphine as an electron source and water as a proton source in the presence of a molybdenum complex and an iridium complex as a catalyst and a photosensitizer, respectively (Scheme 1). This photoreaction was promoted by adding a pyridine derivative such as 2,4,6-collidine and the maximum amount of produced ammonia reached 31 equiv based on the molybdenum atom of the catalyst. In the presentation, we will also report on the optimization of reaction conditions and the investigation of the reaction mechanism based on stoichiometric reactions.
Keywords : Ammonia; Nitrogen Fixation; Photocatalytic Reaction; Water

近年、アンモニアは新たなエネルギーキャリアとして注目されており、持続可能な社会の実現に向けたグリーンアンモニア合成法の開発が熱望されている。当研究室ではこれまでグリーンアンモニア合成法の先駆けとして可視光照射により駆動する光触媒的アンモニア合成反応を開発してきた[1)]。今回我々は、第三級ホスフィンを電子源として用いることで、触媒量のモリブデン及びイリジウム錯体存在下、水をプロトン源とした光触媒的アンモニア合成反応が進行することを見出した (Scheme 1)。本光反応は、2,4,6,-コリジン等の塩基を加えることで、反応活性が大きく向上することが明らかになり、アンモニア生成量は最大でモリブデン錯体あたり 31 当量に達した。発表では、反応条件の検討結果及び量論反応による反応機構の検証結果を併せて報告する。

Scheme 1.



1) Y. Ashida, Y. Onozuka, K. Arashiba, A. Konomi, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Yamazaki, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7263.

© The Chemical Society of Japan

モリブデンオキソ錯体の窒素固定反応における特異な反応性

（東大院工）○亀田 義勝・杉野目 駿・西林 仁昭
Unique Reactivity of Molybdenum-Oxo Complexes for Nitrogen Fixation (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○ Yoshikatsu Kameda, Shun Suginome, Yoshiaki Nishibayashi

Ammonia is an important compound used as a raw material for fertilizers, various chemical products, and as energy carrier. We have succeeded in catalytic ammonia formation by the reaction of nitrogen gas at ambient temperature and pressure with appropriate reductants and proton sources in the presence of molybdenum trihalogen complexes bearing pincer ligands[1].

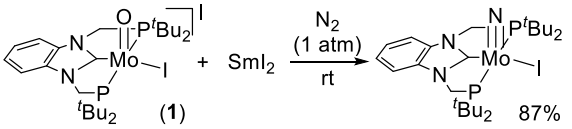
In this study, we report on the unique reactivity of a newly developed oxo complex (**1**, **Scheme 1**) from a molybdenum triiodide complex bearing a pincer ligand. Oxo complex **1** can be converted to a nitride complex as active species for ammonia synthesis in a good yield by reduction under nitrogen atmosphere (**Scheme 1**), and we found that ammonia can be synthesized from nitrogen gas at room temperature and pressure using **1** as a catalyst (**Scheme 2**). This result contrasts with that oxo complexes are generally regarded as inactive species in ammonia synthesis. By taking advantage of its unique reactivity, **1** was adsorbed on MOF-808[2] composed of zirconium(IV) clusters and used as a supported catalyst for ammonia synthesis.

Keywords : Ammonia, Nitrogen Fixation, Metal–Organic Framework (MOF), Supported Catalyst, Oxo Complex

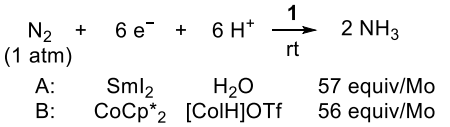
アンモニアは肥料や様々な化成品の原料、エネルギーキャリアとして利用される重要な物質である。当研究室はこれまでにピンサー配位子を有するモリブデントリハロゲン錯体の存在下、常温常圧の窒素ガスと適切な還元剤及びプロトン源を反応させることにより、触媒的なアンモニア合成に成功している[1]。

本講演では、ピンサー配位子を有するモリブデントリヨード錯体を原料として新たに開発したオキソ錯体 (**1**, **Scheme 1**) の特異な反応性について報告する。オキソ錯体 **1** は窒素雰囲気下での還元によりアンモニア合成の活性種であるニトリド錯体へと変換でき (**Scheme 1**)、また **1** を触媒として窒素ガスから常温常圧の条件下でアンモニア合成が可能であることを見出した (**Scheme 2**)。この結果は、オキソ錯体が一般にアンモニア合成の失活種とみなされていることと対照的である。さらに、錯体 **1** の反応性を活かした応用として、ジルコニウム(IV)クラスターを有する MOF である MOF-808[2] へと **1** を吸着させ、アンモニア合成の担持触媒として用いることに成功した。

Scheme 1: Conversion of Oxo Complex to Nitride Complex



Scheme 2: Catalytic Ammonia Formation Using **1**



(1) Ashida *et al*., *Nat. Synth.* **2023**, *2,* 635–644.
(2) Furukawa *et al*., *J. Am. Chem. Soc*. **2014**, *136*, 4369–4381.

謝辞：この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）の委託事業（JPNP21020）の結果得られたものです。

© The Chemical Society of Japan

カチオン性ジルコニウム錯体および $B(C_6F_5)_3$ の相乗効果を利用したシランによる二酸化炭素からメタンへの還元反応

（埼玉大院理工）○前田 翔海・石井 昭彦・中田 憲男

Reduction of carbon dioxide to methane with silanes by using the synergistic effect of cationic zirconium complexes and $B(C_6F_5)_3$

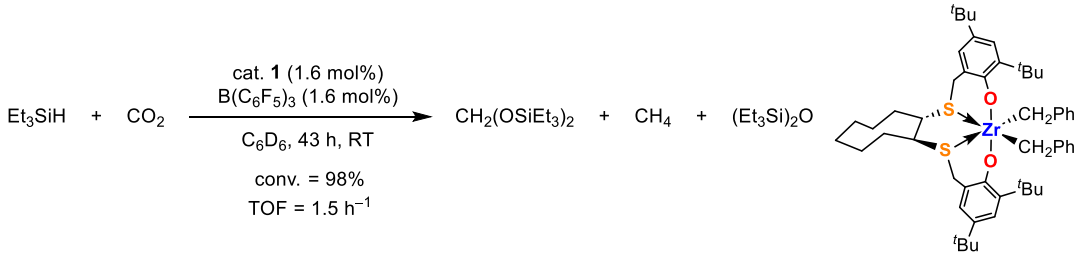
(*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Kakeru Maeda, Akihiko Ishii, Norio Nakata

Carbon dioxide, known as a greenhouse gas, is an abundant and stable C1 carbon source, and has been expected to be used as a raw material for various chemical products. Although catalytic reduction of carbon dioxide by hydroboration and hydrosilylation reactions have been reported so far, there are few examples of the reduction of carbon dioxide up to methane. In this presentation, we describe the reduction of carbon dioxide with silanes catalyzed by cationic zirconium(IV) complexes supported by [OSSO]-type ligands and $B(C_6F_5)_3$ as a catalyst. The reduction of carbon dioxide (1 atm) with Et_3SiH in the presence of 1.6 mol% dibenzyl zirconium(IV) complex **1** and $B(C_6F_5)_3$ proceeded in C_6D_6, and after 43 h, the formation of bis(siloxy)methane, methane, and siloxane were confirmed by NMR spectroscopies (98% conversion).

Keywords : zirconium, carbon dioxide, hydrosilylation, borane, methane

温室効果ガスとして知られる二酸化炭素は，豊富に存在する安定な C1 炭素源であり，様々な化成品の原料としての利用が期待されている．これまでに，触媒的に二酸化炭素を還元するヒドロホウ素化反応やヒドロシリル化反応が報告されているが，メタンまで還元する例は限定的である [1,2]．当研究室では，硫黄・酸素混合ドナー四座配位子を導入したジルコニウム錯体を合成しており，これらが様々なα–オレフィン類の精密重合における前触媒として作用することを明らかにしている [3]．本研究では，一連の[OSSO]型四座配位子を有するカチオン性ジルコニウム錯体と $B(C_6F_5)_3$ を触媒とするシランを用いた二酸化炭素の還元反応を検討したので報告する．

1.6 mol%のジルコニウム錯体 **1** および $B(C_6F_5)_3$ 存在下，1 気圧の二酸化炭素と Et_3SiH を重ベンゼン中で作用させたところ，43–時間で反応が 98%進行し，ビス(シロキシ)メタン，メタン及びシロキサンの生成を各種 NMR スペクトルにより確認した．



1

1) Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362–12363.
2) Wehmschulte, J. R.; Saleh, M.; Powell, R. D. *Organometallics* **2013**, *32*, 6812–6819.
3) Nakata, N.; Toda, T.; Ishii A. *Polym. Chem.* **2011**, ***2***, 1597–1610.

© The Chemical Society of Japan

ピリジンを基盤とした Metal-Organic Layer による触媒反応

（青学大理工[1]・鶴岡高専[2]・島根大材エネ[3]）○本田 健悟[1]・荒船 博之[2]・澤野 卓大[3]・武内 亮[1]

Catalytic Reactions with Pyridine-Based Metal-Organic Layer ([1]*Department of Chemistry and Biological Science, Aoyama Gakuin University,* [2]*National Institute of Technology, Tsuruoka College,* [3]*Faculty of Materials for Energy, Shimane University*) ○Kengo Honda,[1] Hiroyuki Arafune,[2] Takahiro Sawano,[3] Ryo Takeuchi[1]

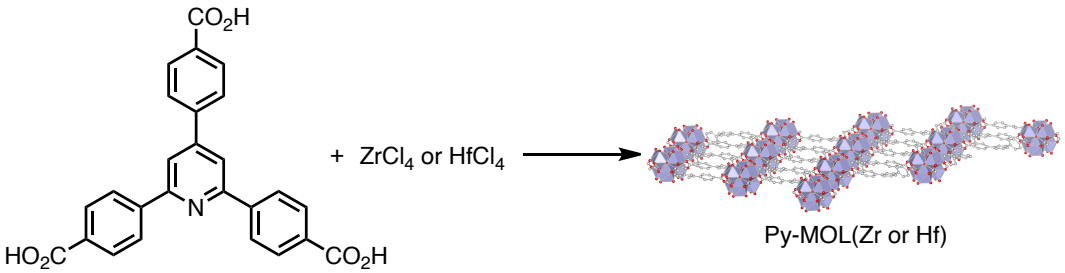
As an emerging class of porous molecular materials, metal-organic frameworks (MOFs) synthesized from metal salts and organic linkers provide a highly tunable platform to realize highly active heterogeneous catalysts. Among MOFs, two dimensional MOFs are categorized as Metal-Organic Layers (MOLs), and MOLs have been regarded as excellent platform with the accessible active sites for catalytic reactions. Our laboratory has recently synthesized novel pyridine-based MOLs.

A mixture of zirconium tetrachloride or hafnium tetrachloride and a tricarboxylic acid containing a pyridine formed new two MOLs. The measurement of powder X-ray diffraction (PXRD) of the MOLs provided similar peaks to a known MOL.[1] The synthesized MOL metalated with a cobalt salt showed high catalytic activity for hydrogenation of alkenes.

Keywords : Metal-Organic Layer; Heterogeneous Catalyst; Pyridine; Hydrogenation; Zr-MOF

金属塩と有機リンカーから合成される Metal-Organic Framework (MOF)は新しい種類の多孔性分子材料であり、高い活性をもつ不均一系触媒を実現するための自在に調節可能なプラットフォームを提供する。MOF の中でも２次元構造を持つ MOF は Metal-Organic Layer (MOL)と呼ばれ、活性点に近づきやすいという特徴をもつため触媒反応に適している。我々は最近、ピリジンを基盤とした新たな MOL の作成に成功した。

塩化ジルコニウムまたは塩化ハフニウムとピリジンを含むトリカルボン酸から新たな MOL を作成した。作成した２つの MOL の粉末 X 線結晶構造解析は既存の MOL と同様のピークを示した [1]。また、得られた MOL はコバルト錯体を用いてメタル化することが可能であり、アルケンの水素化反応に優れた触媒活性を示した。



1) Feng, X.; Song, Y.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8184−8192.

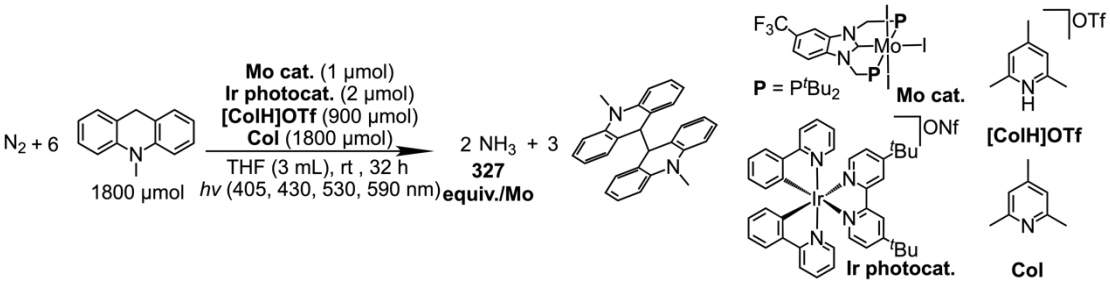
© The Chemical Society of Japan

可視光エネルギーを用いた触媒的窒素固定反応

（東大院工）○久保 貴裕・山﨑 康臣・西林 仁昭
Catalytic Nitrogen Fixation Using Visible-Light Photosensitizers (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○ Takahiro Kubo, Yasuomi Yamazaki, Yoshiaki Nishibayashi

Recently, we successfully developed visible-light-driven uphill-type ammonia production. Ammonia was photocatalytically produced from the reaction with dihydroacridine as a hydrogen atom donor in the presence of a molybdenum complex and an iridium complex as a catalyst and a photosensitizer, respectively, under ambient conditions and visible-light irradiation. In this reaction system, the amount of produced ammonia was up to only 40 equivalents based on the molybdenum atom of the catalyst. Therefore, further improvement in the catalytic activity is required. In this study, we have investigated effective additives to enhance ammonia production. The amount of produced ammonia and reaction rate were largely improved when adding both a pyridine derivative and its conjugate acid. This is probably because the pyridine derivative functioned as a proton mediator to promote both the proton-coupled electron transfer, which is the key process in the ammonia production from nitrogen, and the deprotonation of dihydroacridine to form a dimer from the dihydroacridine. Furthermore, the amount of produced ammonia reached 327 equivalents when a methyl group was introduced at the nitrogen atom of the dihydroacridine. In the presentation, we will also report on the optimization of reaction conditions and the investigation of the reaction mechanism based on the stoichiometric reactions and absorption spectroscopy during the photolysis.
Keywords : Ammonia; Nitrogen Fixation; Photocatalytic Reaction; Molybdenum Complexes

当研究室はこれまでエネルギー蓄積型の光触媒的アンモニア合成反応の開発を行ってきた。その中でモリブデン錯体触媒（**Mo cat.**）、イリジウム光増感錯体（**Ir photocat.**）、ジヒドロアクリジン（水素原子供与体）を用いた際に、室温・常圧の温和な反応条件下、可視光照射により窒素からアンモニアが光触媒的に生成することを見出した[1]。しかし、本反応系におけるアンモニア生成量は最大でモリブデン錯体あたり 40 当量と十分ではなく改善が望まれた。そこで今回我々は、反応を促進できる添加物を模索した。ピリジン誘導体及びその共役酸を同時に加えたところ、アンモニア生成量及び生成速度の両方が向上することが明らかになった。これはピリジン誘導体がプロトンメディエーターとして機能し、窒素からアンモニアへの変換に必要な「プロトン共役電子移動反応」とジヒドロアクリジンから二量化した酸化生成物への変換に必要な「脱プロトン化反応」の両方を促進したためと考えられる。さらにジヒドロアクリジンの窒素原子上にメチル基を導入したところ、反応活性が向上して最大のアンモニア生成量は 327 当量に達した。発表では、反応条件の検討結果に加え、量論反応及び光照射中の吸収スペクトル測定結果に基づく反応機構の検討結果も併せて報告する。



1) Y. Ashida, Y. Onozuka, K. Arashiba, A. Konomi, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Yamazaki, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7263.

© The Chemical Society of Japan

新規モリブデンニトリド錯体を用いた窒素分子からイソシアネートへの触媒的変換反応

（東大院工）○杉山 敬太・杉野目 駿・西林 仁昭
Catalytic Conversion of Dinitrogen to Isocyanate with Newly Prepared Molybdenum−Nitride Complexes (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Keita Sugiyama, Shun Suginome, Yoshiaki Nishibayashi

Recently, direct and catalytic synthesis of organonitrogen compounds from dinitrogen under ambient conditions has attracted attention considering enormous energy required to produce ammonia as an intermediate. Our group for the first time reported the catalytic reaction to produce isocyanate (NCO^-) as one of the organonitrogen compounds directly from dinitrogen by using molybdenum-nitride-iodo complexes as catalysts.[1)]

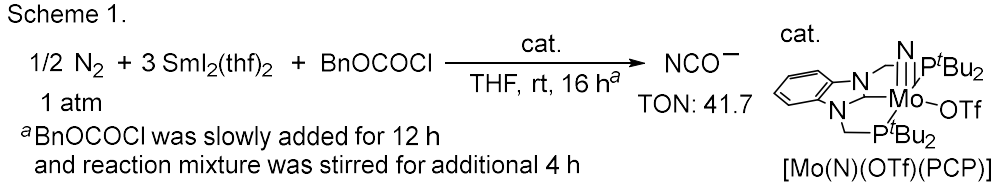
Herein, we have investigated the reaction mechanism of NCO^- formation in detail, and newly designed molybdenum complexes to further improve catalytic activity. As a result, we achieved the direct synthesis of over 40 equivalents of NCO^- per the catalysts from dinitrogen by using molybdenum-nitride-triflate complexes as catalysts and benzyl chloroformates as carbon-centered electrophiles (Scheme 1).

Keywords : molybdenum-nitride complex; isocyanate; organonitrogen compound; pincer-type ligand; nitrogen fixation

近年、生産に多量のエネルギーが必要なアンモニアを経由せず、常温常圧の温和な条件下で窒素分子から直接、含窒素有機化合物へと触媒的に変換する反応の開発が期待されている。当研究室は以前、前述の反応の初めての例として、PCP 型ピンサー配位子を有するモリブデンニトリドヨード錯体を触媒とし、還元剤としてヨウ化サマリウム、炭素求電子剤としてクロロギ酸メチルを用いて窒素分子から直接的に含窒素有機化合物の一つであるイソシアネート(NCO^-)へと変換する触媒反応を報告した[1)]。

今回我々は、NCO^-生成反応の機構解析を行うとともに、より高い活性を持つ新規モリブデン錯体の設計・合成を行った。その結果、新規に開発したモリブデンニトリドトリフラート錯体を触媒とし、炭素求電子剤としてクロロギ酸ベンジルを用いることで、触媒あたり 40 当量以上の NCO^-を窒素分子から直接合成できることを見出した(Scheme 1)。講演では、量論反応の結果を踏まえ、反応機構について詳細に報告する予定である。

Scheme 1.



[a] BnOCOCl was slowly added for 12 h and reaction mixture was stirred for additional 4 h

1) Itabashi, T.; Arashiba, K.; Egi, A.; Tanaka, H.; Sugiyama, K.; Suginome, S.; Kuriyama, S.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6161.

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 F1234(12号館 [3階] 1234)

[F1234-2pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：植村 一広、林 幹大

日本語
13:00 ~ 13:10
[F1234-2pm-01]
四価金属イオンを包接した配位高分子のイオン伝導特性
○蒲谷 弥希[1]、貞清 正彰[1] (1. 東理大)

日本語
13:10 ~ 13:20
[F1234-2pm-02]
イオン交換によりマグネシウムイオンを導入した結晶性アニオン性配位高分子の合成とイオン伝導性
○丹羽 真太郎[1]、貞清 正彰[1] (1. 東理大)

英語
13:20 ~ 13:30
[F1234-2pm-03]
Synthesis of Hydrophobic Metal-Organic Frameworks for Proton Conduction
○Tuo Di[1], Yukihiro Yoshida[1], Hiroshi Kitagawa[1] (1. Kyoto University)

英語
13:30 ~ 13:40
[F1234-2pm-04]
Synthesis and Proton Conductivity of Paddlewheel-type Dinuclear Platinum(III) Complex
○Penghao Wang[1], Yukihiro Yoshida[1], Hiroshi Kitagawa[1] (1. Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.)

日本語
13:40 ~ 13:50
[F1234-2pm-05]
ハライドイオンの異なる白金-ロジウム複核錯体の結晶および電子構造
○植村 一広[1] (1. 岐阜大工)

日本語
13:50 ~ 14:00
[F1234-2pm-06]
2-ピレンカルボン酸架橋パドルホイール型二核錯体の構造と電子物性
○高木 恋[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
14:00 ~ 14:10
[F1234-2pm-07]
銀ー硫黄ネットワークおよび親水性側鎖を有する二次元半導体配位高分子の合成と物性評価
○福田 沙取[1]、秋吉 亮平[1]、佐伯 昭紀[2]、中根 崇智[2]、川本 晃大[2]、栗栖 源嗣[2]、田中 大輔[1] (1. 関西学院大学、2. 大阪大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
14:10 ~ 14:20
[F1234-2pm-08]
鉛-硫黄無機構造を有する半導体配位高分子の系統的な合成と置換基効果
○井上 実優[1]、秋吉 亮平[1]、佐伯 昭紀[2]、田中 大輔[1] (1. 関西学院大学、2. 大阪大学)

14:20 ~ 14:30
休憩

日本語
14:30 ~ 14:40
[F1234-2pm-09]
白金錯体スタックジャンクションの電気伝導度計測
○田中 裕也[1]、本間 寛治[2]、金子 哲[2]、小本 祐貴[3]、大戸 達彦[4]、西野 智昭[2]、吉沢 道人[1] (1. 東工大化生研、2. 東工大理、3. 阪大産研、4. 名古屋工)

日本語
14:40 ~ 14:50
[F1234-2pm-10]
含硫黄半導体配位高分子の光触媒特性の評価
○西垣 綾音[1]、秋吉 亮平[1]、田中 大輔[1] (1. 関西学院大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[F1234-2pm-11]
三次元配位高分子骨格を有する多孔性分子導体のガス吸着特性
○岡 海未[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
15:00 ~ 15:10
[F1234-2pm-12]
ピラジン誘導体を用いたルテニウム三核配位高分子薄膜の合成とエレクトロクロミズム
○星尾 隆徳[1]、下元 直樹[1]、小澤 芳樹[1]、阿部 正明[1] (1. 兵庫県立大学院理)

日本語
15:10 ~ 15:20
[F1234-2pm-13]
長鎖アルキル基を導入した含硫黄二次元鉛半導体配位高分子の合成と相転移挙動の評価
○高村 駿也[1]、秋吉 亮平[1]、佐伯 昭紀[2]、田中 大輔[1] (1. 関西学院大学、2. 大阪大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[F1234-2pm-14]
結晶-アモルファス転移するナノポーラス金属錯体の熱伝導特性
○吉村 元希[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. 名古屋大学、2. 名大院工)

日本語
15:30 ~ 15:40
[F1234-2pm-15]
一次元銅一価半導体配位高分子の合成とガラス特性

© 2024 公益社団法人日本化学会

○北野 奏葉[1]、秋吉 亮平[1]、佐伯 昭紀[2]、吉川 浩史[1]、田中 大輔[1] (1. 関西学院大学、2. 大阪大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

四価金属イオンを包接した配位高分子のイオン伝導特性

（東理大[1]）○蒲谷 弥希[1]・貞清 正彰[1]
Ion-Conductive Property of a Metal–Organic Framework Including Tetravalent Ions ([1]*Tokyo University of Science*) ○Mitsuki Kabaya,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Metal–organic frameworks (MOFs) are porous solids constructed through self-assembly of metal ions and organic ligands, and have attracted much attention as a new class of solid-state ion conductors. Although ionic conduction of tetravalent metal ion is expected to be impossible in solid at room temperature, we tried to explore the possibility of creation of novel tetravalent ion conductors using MOFs as the ion-conductive pathways. In this study, we selected hafnium (IV) triflate $Hf(OTf)_4$ as the ionic carriers and MOF-808 as the mother framework. We synthesized MOF-808⊃$\{Hf(OTf)_4\}_x$ and characterized the prepared samples by X-ray powder diffraction, nitrogen adsorption isotherms measurements and ICP-AES measurements. The ionic conductivity of MOF-808⊃$\{Hf(OTf)_4\}_x$ was also evaluated through alternating current impedance method under dry nitrogen or the presence of guest vapors.
Keywords : Metal–organic framework; Tetravalent ions; Ionic conductor

配位高分子(PCP または MOF)は、金属イオンと有機配位子が自己集積することによって形成される多孔質固体である。特に近年では、配位高分子のナノ細孔を利用した新たな固体イオン伝導体の研究が盛んに行われている。室温における固体中での高イオン伝導は、二価以下の価数のイオンについては多数報告されている一方で、四価金属イオンの固体中でのイオン伝導は高温でのみ可能であり、室温における高イオン伝導は困難であると考えられている[1)]。本研究では配位高分子のナノ細孔をイオン伝導の経路として利用することにより、室温において高イオン伝導を示す四価金属イオン伝導体を創出する可能性について検討するため、四価金属イオンを細孔内に包接した配位高分子を合成し、そのイオン伝導特性を評価した。

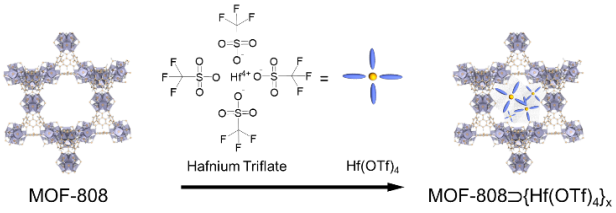


図 1. MOF-808⊃$\{Hf(OTf)_4\}_x$ の合成の概念図

包接する四価金属イオンとしてハフニウム(IV)トリフラート $Hf(OTf)_4$ を選定し、それらに耐性のある母骨格として MOF-808 を選定した。MOF-808 を既報[2)]に従い合成し、$Hf(OTf)_4$ を包接した試料 MOF-808⊃$\{Hf(OTf)_4\}_x$ を合成した(図 1)。得られた試料は、粉末 X 線回折測定、窒素吸着等温線測定、および誘導結合プラズマ発光分光測定により同定し、包接する $Hf(OTf)_4$ の最大量を決定した。最大のキャリア濃度を有する試料を用いて窒素流通下およびゲスト分子存在下における交流インピーダンス測定を行い、そのイオン伝導特性を評価した。

1) N. Imanaka, et al., *Chem. Mater*. **2002**, *14*, 4481–4483.
2) H. Furukawa, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.

© The Chemical Society of Japan

イオン交換によりマグネシウムイオンを導入した結晶性アニオン性配位高分子の合成とイオン伝導性

（東理大 [1]）○丹羽　真太郎 [1]・貞清　正彰 [1]
Synthesis and Ionic Conductivity of a Crystalline Anionic Metal–Organic Framework Including Magnesium Ions ([1]*Tokyo University of Science*) ○ Shintaro Niwa,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Porous metal–organic frameworks (MOFs) have been developed as ionic conductors because of their pores which act as ion-conducting pathways. We have focused on creating magnesium ion (Mg^{2+})-conductive MOFs which are expected to be applied for next generation secondary batteries. We reported a Mg^{2+}-conductive anionic MOF, MOF-688-Mg, which was prepared by introduction of Mg^{2+} as a counter cation into its pores through ion exchange. However, MOF-688-Mg has low crystallinity. In this study, we selected a robust anionic MOF, SU-102, as the mother framework and synthesized a Mg^{2+}-containing MOF with high crystallinity (SU-102-Mg). It showed high ionic conductivity of around 10^{-5} S cm^{-1} at room temperature.

Keywords : Metal–organic framework; Magnesium ion; Ionic conductor

配位高分子(PCP または MOF)は金属イオンと架橋配位子からなる多孔質結晶性固体である。MOF の細孔はイオン伝導経路として適しているため、イオン伝導性 MOF の研究は盛んに行われている。我々は次世代二次電池の電解質としても重要であり、報告例の少ないマグネシウムイオン(Mg^{2+})伝導体の創製を指向して研究を行っている。これまでに我々は、アニオン性 MOF の細孔内に Mg^{2+}のみを導入した MOF-688-Mg を合成し、そのイオン伝導度はアセトニトリル蒸気下において室温で 10^{-5} S cm^{-1} 程度に達することを報告した [1]。しかしながら、MOF-688-Mg は非晶質であり、優れたイオン伝導経路が実現できていない可能性が考えられた。そこで本研究では、より堅牢な構造をもつアニオン性 MOF である SU-102 を母骨格として選定することでさらなる Mg^{2+}伝導性の向上を目的とした [2]。既報に従い、SU-102 を合成し、得られた試料を $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)のアセトニトリル溶液に浸漬させることで Mg^{2+}を SU-102 の細孔内にイオン交換により導入し、SU-102-Mg を合成した。粉末 X 線回折(XRPD)測定の結果から SU-102-Mg はイオン交換後も高い結晶性を保っていることが明らかになった(図 1)。核磁気共鳴法(^{1}H-NMR)及び誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)によりイオン交換が化学量論的に進行したことを確認し、先行研究 [1]と同様に有機溶媒蒸気下におけるイオン伝導度を交流インピーダンス法により測定した。その結果、SU-102-Mg はアセトニトリル下において室温で 10^{-5} S cm^{-1} 程度のイオン伝導度を示すことが明らかとなった。この結果から、ゲスト分子存在下においてもアニオン性骨格と Mg^{2+}の静電相互作用が強く、アニオン性 MOF ではイオン伝導度が比較的低い傾向にあることが示唆された。

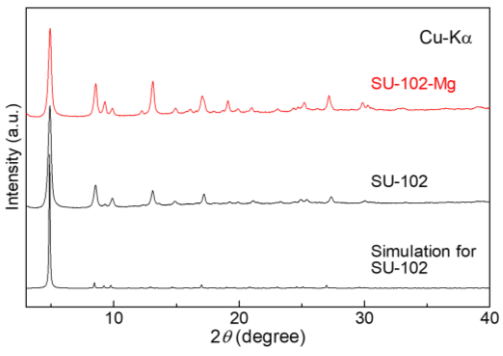


図 1. SU-102-Mg の XRPD パターン

1)　S. Niwa, M. Sadakiyo, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 12037–12040.
2)　E. S. Grape, A. K. Inge, et al., *Nat. Water.* **2023**, *1*, 433–442.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of Hydrophobic Metal-Organic Frameworks for Proton Conduction

([1]*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Tuo Di,[1] Yukihiro Yoshida,[1] Hiroshi Kitagawa[1]

Keywords: Metal–organic framework; Proton conduction; Hydrophobic framework

Whereas proton conduction in hydrophilic environment has been thoroughly investigated in past years, the effect of hydrophobicity on proton conduction remains obscure. A recent paper demonstrated that, although stable water clusters cannot be formed in hydrophobic channels, the hydrophobic channels can facilitate the fast diffusion of water by a virtue of unique arrangements under hydrophobic interactions.[1] In this study, a series of isoreticular metal-organic frameworks (MOFs), Zn_2(BDC-F_x)(tmBDC)(DABCO) (BDC^{2-}: terephthalate; $tmBDC^{2-}$: tetramethylterephthalate; DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) coined as **DMOF-0F** (x = 0), **DMOF-1F** (x = 1), and **DMOF-2F** (x = 2) with 1D square channels having different hydrophilicity/hydrophobicity, were synthesized to clarify the correlation between proton conduction behavior and hydrophobicity.

Three above-mentioned MOFs, which were prepared by a solvothermal method, have isomorphous structures. The 2D square grids were constructed by bridging Zn dimers with bis-bidentate 2-fluoro-BDC ligands in a square-planar geometry in the *ab* plane. The paddlewheel units are connected by nitrogen atoms of DABCO molecules along the *c*-axis, thereby expanding to the 3D network structure (Figure 1a). Different hydrophobic channels while keeping the channel structure unchanged can be acquired by varying the number of F atoms on the ligands. It is possible that the structural features lead to a different water network manner from those of reported MOFs. Water vapor sorption measurements showed a gradual decrease in water uptake with the increase in the number of F atoms on the ligands (Figure 1b), which is an increase in framework hydrophobicity. In relation, the MOFs with a higher number of F atoms showed a lower proton conductivity under a given temperature and relative humidity (Figure 1c).

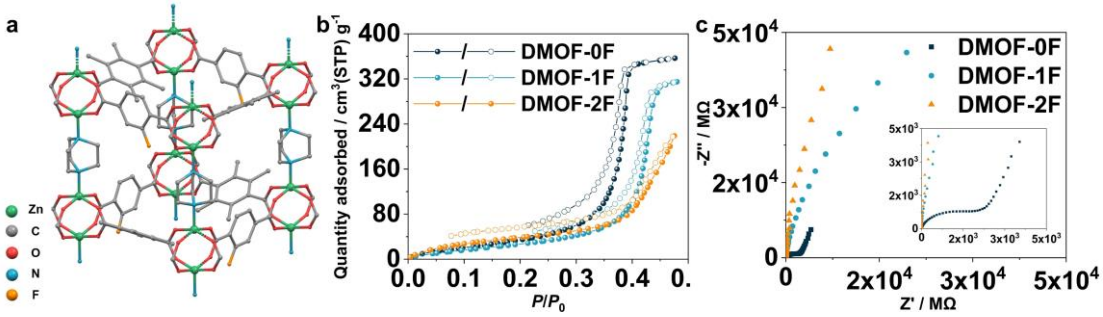


Figure 1. (a) Framework structure of **DMOF-1F**, where hydrogen atoms are omitted for clarity. (b) Water vapor sorption isotherms of three MOFs. (c) Nyquist plots of three MOFs at 45 ºC and 50% RH.

1) Y. Itoh *et al.*, *Science* **2022**, *376*, 738.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and Proton Conductivity of Paddlewheel-Type Dinuclear Platinum(III) Complexes

([1]*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Penghao Wang,[1] Yukihiro Yoshida,[1] Hiroshi Kitagawa[1]

Keywords: Platinum complex, Dimer structure, Proton conductivity

Pt-based paddlewheel unit is well known by its potential to have various valence state of Pt ions. If basic ligands that can serve as a proton hopping site coordinate to the Pt ions, the change in the valence state possibly affects the basic ability of the ligands to control the proton migration in the solid. In this study, the paddlewheel-type Pt(III) complex anion with squarate (sq^{2-}) ligands (pK_{a2} of H_2sq: 3.5; Fig. 1a) was combined with a protonated 1,2,4-triazolium (Htrz) cation (pK_a = 2.5) as a proton source; $(Htrz)_2[Pt_2(sq)_4(trz)_2]\cdot 2H_2O$ (**1**) and $(Bu_4N)_2[Pt_2(sq)_4(trz)_2]\cdot 3H_2O$ (**2**). Single-crystal X-ray structure analyses revealed that both complexes involved paddlewheel-type Pt dimer units, in which the valence state of Pt ions was estimated to be +3 based on XPS analyses. Proton conductivity of **1** under a certain condition was significantly higher than that of **2** because of the continuous hydrogen bond pathway including the Htrz cations (Fig. 1b); for example, σ = 1.00 x 10^{-4} S cm^{-1} for **1** and 8.53 x 10^{-8} S cm^{-1} for **2** at 25 ºC and 98% RH. This result indicates that the protonated triazolium cation has a great ability to form an infinite hydrogen bond pathway for enhancing the proton conductivity. The proton conductivity of **1** under 98% RH is more than 5 orders magnitude higher than that under 30% RH at 25 ºC, while the corresponding increase of **2** is only about 10^2 times. Although there is a large difference in proton conductivity, both showed comparable activation energies under 98% RH (E_a = 0.64 eV for **1** and 0.61 eV for **2**). The high E_a values may be associated with the possible inclusion of proton tautomeric process in the proton migration.

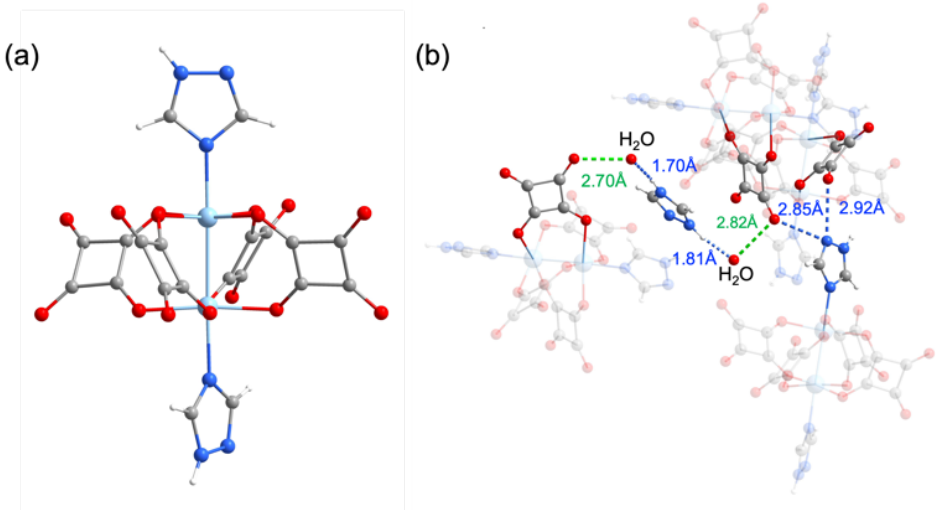


Figure 1. (a) Pt-based paddlewheel structure of **1**. (b) Hydrogen bond pathway composed of squarate, triazole, water, and triazolium cations in **1**. Atoms color: C, gray; H, white; N, blue; O, red; Pt, cyan. The green and blue dotted lines represent O…O and O…N hydrogen bonds.

© The Chemical Society of Japan

ハライドイオンの異なる白金-ロジウム複核錯体の結晶および電子構造

（岐阜大工 [1]）○植村 一広 [1]
Crystal and electronic structures of platinum and rhodium dinuclear complexes containing different halide ions ([1]*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Kazuhiro Uemura[1]

[PtRhX$_3$(en)(piam)$_2$] (X = Cl$^-$, Br$^-$, or I$^-$, en = ethylenediamine, piam = pivalamidate) has dinuclear structure where platinum and rhodium atoms are bridged by two piam ligands, and rhodium is axially and equatorially coordinated by three halide ions. Single-crystal X-ray analyses revealed that Pt–Rh and Rh–X distances in I$^-$ coordinated complex are longer than those in Cl$^-$ coordinated one. The electronic structures will also be shown, discussing the crystal structures, DFT calculations, absorption spectra, and cyclic voltammetry.
Keywords : Dinuclear complex; Hetero-metal; Electronic structure; Electrolytic spectra

これまで、合成に成功している白金-ロジウム複核錯体の[PtRhCl$_3$(NH$_3$)$_2$(piam)$_2$]（piam＝pivalamidate）は、白金とロジウムが 2 つのピバロアミダートによって架橋された構造をとる（図 1）[1)]。形式的な金属酸化数は Pt(+2)–Rh(+3)で、両金属 dz^2 軌道による σ*軌道に LUMO をもち、配位子を変えて電子構造および多核化形成能をコントロールできる。例えば、PPh$_3$ を加えると、ロジウムのアキシャル位に配位し、[PtRhCl$_2$(NH$_3$)$_2$(piam)$_2$PPh$_3$]$^+$となり、平面性の[MCl$_4$]$^{2-}$と、Ph–Pt–M–Pt–Rh と金属結合で一次元伸長化できる [2)]。本研究では、[PtRhCl$_3$(en)(piam)$_2$]（**1**, en = ethylenediamine）の 3 つの Cl$^-$を、Br$^-$もしくは I$^-$と変え、電子構造および酸化還元能を追跡した。

既報 [1)]に基づき、**1** を合成した。**1** を MeCN 中、3 等量の AgNO$_3$ と一晩撹拌し、析出した白色粉末を除去後、KBr もしくは KI を加えて、[PtRhBr$_3$(en)(piam)$_2$]（**2**）と[PtRhI$_3$(en)(piam)$_2$]（**3**）を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、**2** と **3** は複核構造を維持し、ロジウムには 3 つの Br$^-$もしくは I$^-$が配位していることがわかった（図 1）。Pt–Rh 間距離は、**1**: 2.5717(6)、2.5830(6) Å、**2**: 2.5907(10) Å、**3**: 2.6473(16) Å であり、ロジウムとハライドイオンの結合距離も、**1**＜**2**＜**3** であった。MeCN 中での紫外可視吸収スペクトルは、**1**＜**2**＜**3** と長波長シフトしていた。当日は、DFT 計算と酸化還元挙動の結果についても発表する予定である。

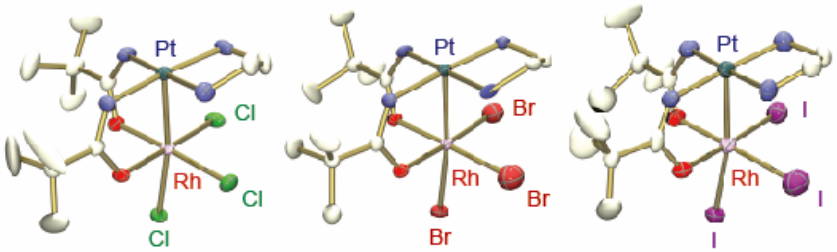


図 1. **1**（左）、**2**（中央）、**3**（右）の複核構造.

1) *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 809. 2) *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*, e202204057.

© The Chemical Society of Japan

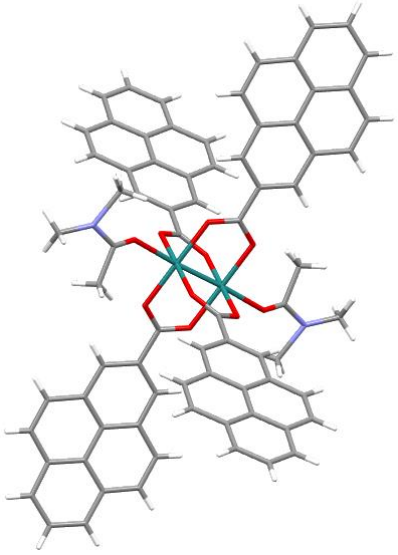
2-ピレンカルボン酸架橋パドルホイール型二核錯体の構造と電子物性

（名大院工）○高木 恋・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口 弘章・松田 亮太郎
Structures and Electronic Properties of Paddlewheel-type Dinuclear Complexes with 2-Pyrenecarboxylate Bridging Ligands (*Graduate School of Enginneering, Nagoya University*)
○Ren Takaki, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

The redox properties of dinuclear ruthenium and rhodium complexes have been widely studied. In addition, some dinuclear rhodium complexes with π-conjugated planar ligands have been known to form porous frameworks in the solid state by stacking interactions between the ligands. In this study, we synthesized dinuclear ruthenium and rhodium complexes bridged by 2-pyrenecarboxylate ligands as large π-conjugated planar moieties. Although the Ruthenium complexes were in the Ru(II,II) oxidation state, where the δ* orbital is doubly occupied, the larger the stacking interaction, the higher the electrical conductivity was. This result suggests that a δ-π conjugation affects the electrical conductivity.

Keywords : Paddle-wheel type complex; Electrical conductivity; π-Stacking; Ruthenium

パドルホイール型二核錯体は２つの金属イオンを４つの配位子が架橋した十字型錯体であり、金属イオンの d 軌道同士の相互作用に基づく多様なフロンティア軌道を有する。この錯体はその電子構造に由来した磁性や触媒特性などのユニークな性質を示し、中でもルテニウムやロジウムの二核錯体における中心金属の酸化還元特性は広く研究されている。また、ロジウム二核錯体などでは固体中でπ共役平面分子同士の積層相互作用により、多孔性フレームワークが形成されることも知られている [1]。本研究では、広いπ共役平面部位を有する 2-ピレンカルボン酸配位子($pyrCOO^-$)で架橋されたルテニウム、ロジウムの二核錯体$[M_2(pyrCOO)_4(L)_2]$ (M: Ru, Rh; L: 軸配位した溶媒分子)を合成した(図)。これらの錯体では、δ*軌道と配位子のπ軌道とが相互作用した δ-π 共役に由来する電子物性が発現すると期待されるが、合成されたルテニウム二核錯体の酸化状態は Ru(II,II)であり、δ*軌道は完全に占有されていると考えられる。しかし、ルテニウム錯体のペレット試料の電気伝導度測定を行ったところ、ピレン骨格の積層相互作用が大きいものほど伝導度が高くなる傾向があり、δ-π 共役が伝導物性に影響を与えている可能性が示唆された。



1) S. Masaoka et al, *CrystEngComm,* 2013, **15**, 6122

© The Chemical Society of Japan

銀–硫黄ネットワーク及び親水性側鎖を有する二次元配位高分子の合成と物性評価

(関西学院大理[1]・阪大院工[2]・阪大蛋白研[3]) ○福田 沙取[1]・秋吉 亮平[1]・佐伯 昭紀[2]・中根 崇智[3]・川本 晃大[3]・栗栖 源嗣[3]・田中 大輔[1]

Synthesis and Characterization of Two-Dimensional Semiconductive Coordination Polymers with Silver–Sulfur Network and Hydrophilic Chains ([1]*School of Science, Kwansei Gakuin University,* [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University,* [3]*Institute for Protein Research, Osaka University*) ○Satori Fukuta,[1] Ryohei Akiyoshi,[1] Akinori Saeki,[2] Takanori Nakane,[3] Akihiro Kawamoto,[3] Genji Kurisu,[3] Tanaka Daisuke,[1]

Sulfur-coordinated coordination polymers (S-CPs) have attracted much attention due to their high charge mobility arising from $(–M–S–)_n$ network. However, typical S-CPs featured a rigid structures with hydrophobicity, thereby restricting processability and application range. In this study, we report semiconductive Ag(I) coordination polymers $[Ag(MEE)]_n$ and $[Ag(MEEE)]_n$ (MEE = 2-(2-mercaptoethoxy)ethanol, MEEE = 2-[2-(2-mercaptoethoxy)ethoxy]ethanol) with both inorganic $(–Ag–S–)_n$ structures and hydrophilic chains. The obtained compounds exhibited photoconductivity originating from the inorganic $(–Ag–S–)_n$ network and water dispersibility derived from the hydrophilic side chains.

Keywords : *Coordination Polymer; Semiconductive Property; Ag*

硫黄を配位原子とする含硫黄配位高分子（S-CPs）は、金属–硫黄無機構造に起因する高いキャリア移動特性の発現が期待され、活発に研究が行われている。しかし、既存の S-CPs の大半は、構造が硬くまた疎水性であるため、加工プロセスや応用範囲に制約がある。本研究では、親水性エチレングリコール鎖を有する含硫黄配位子を用いて S-CPs を構築することで、高いキャリア移動特性および構造柔軟性·親水性の両方を有する半導体 S-CPs の合成を目指した。

硝酸銀と 2-(2-メルカプトエトキシ)エタノール（MEE）をアセトニトリル溶媒中で室温攪拌することで白色粉末を得た。得られた粉末は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いたマイクロ電子線回折法（microED）により構造決定した。その結果、Ag-MEE は AgS 一次元鎖構造を形成しており、一次元鎖が Ag–Ag 結合により連結されることで、ac 面に沿った二次元レイヤー構造を形成していた（図 1）。また、時間分解マイクロ波伝導測定（TRMC）を行ったところ、Ag-MEE は $\Phi\Sigma\mu_{max} = 4.5 \times 10^{-5}$ cm^2 V^{-1} s^{-1} を示し、光伝導性を示すことが明らかになった。更に、Ag-MEE は水に対して良い分散性を示し、水に分散する二次元半導体配位高分子の合成に成功した。発表当日は、2-[2-(2-メルカプトエトキシ)エトキシ]エタノール（MEEE）を用いて得られた二次元配位高分子 Ag-MEEE についても議論する。

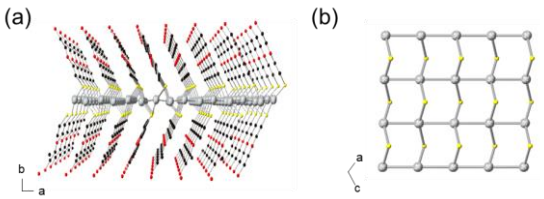


図 1. (a) Ag-MEE の結晶構造, (b) AgS の構造

謝辞: 本研究で使用した MEE と MEEE は旭化学工業株式会社様からご提供をいただきました。ご厚意に感謝申し上げます。

© The Chemical Society of Japan

鉛–硫黄無機構造を有する半導体配位高分子の系統的な合成と置換基効果

（関西学院大理[1]・阪大院工[2]）○井上 実優[1]・秋吉 亮平[1]・佐伯 昭紀[1]・田中 大輔[1]
Synthesis of Semiconductive Coordination Polymers with Lead(II)-Sulfur Network and Substituent Effect ([1]*School of Science, Kwansei Gakuin University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Miyu Inoue,[1] Ryohei Akiyoshi,[1] Akinori Saeki,[2] Daisuke Tanaka[1]

Sulfur-coordinated coordination polymers (S-CPs) with $(–M–S–)_n$ network have attracted much attention because of their unique optoelectronic properties. In these systems, the dimensionality of inorganic $(–M–S–)_n$ moieties have a significant influence on the resulting semiconductive properties. In this study, we demonstrated the engineering of $(–Pb–S–)_n$ dimensionality in Pb(II) S-CPs $[Pb(p\text{-}SPhX)_2]_n$ (HSPh = benzenethiol, X = F, Cl, Br, I) by changing the halogen substituent species employed on HSPh ligands. Among the systematically synthesized Pb(II) S-CPs, **KGF-70** comprising HSPhI ligand exhibit the formation of a two-dimensional architecture with a large band dispersion.
Keywords : Coordination Polymer; Lead; Semiconductive Property; Crystal Engineering

硫黄を配位原子とする含硫黄配位高分子（S-CPs）は、金属－硫黄無機構造に由来する可視光吸収や高いキャリア移動特性を示すため、光触媒や電子デバイス等への応用が期待され活発に研究されている[1)]。特に、S-CPs 中の金属－硫黄無機構造の次元性は、電子物性に大きな影響を及ぼすことが知られている。当研究室では、鉛二価イオンとベンゼンチオール誘導体（HSPh）から成る S-CPs $[Pb(SPh)_2]_n$ の系統的な合成に成功しており、置換基の種類や位置が鉛－硫黄無機構造の次元性およびバンドギャップ、キャリア移動特性に強く影響を及ぼすことを明らかにした。

本研究では、HSPh 骨格に種々のハロゲンを導入することで、次元性変化の支配因子の解明を目指した。特に、$[Pb(p\text{-}SPhX)_2]_n$ (X = F, Cl, Br, I)の組成を有する Pb(II)S-CP を系統的に合成し、結晶構造および半導体特性を評価した。単結晶 X 線構造解析の結果、X = F, Cl, Br では一次元鎖構造、X = I では一次元鎖構造に加えて二次元層状構造を形成しており、置換基の電子求引性が得られる鉛－硫黄無機ネットワークに影響を及ぼすことが示唆された。第一原理計算の結果、二次元層状構造を有する **KGF-70** (X = I)は大きなバンド分散を示し、高いキャリア移動特性の発現が期待される。発表当日は、結晶構造の詳細およびバンドギャップ、キャリア移動特性について議論する。

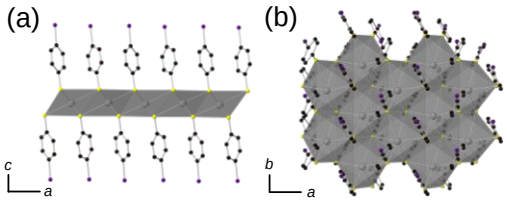


Figure 1. (a)(b) **KGF-70** の単結晶構造

1) Y. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 523.

© The Chemical Society of Japan

白金錯体スタックジャンクションの電気伝導度計測

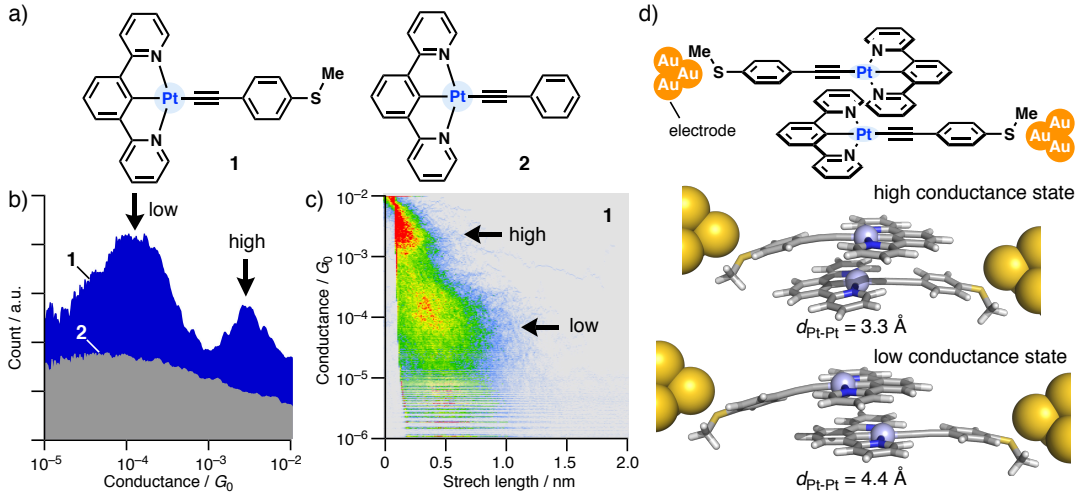
（東工大 化生研[1]、東工大 理[2]、阪大 産研[3]、名大 工[4]）○田中裕也[1]・本間寛治[2]・金子哲[2]・小本祐貴[3]・大戸達彦[4]・西野智昭[2]・吉沢道人[1]

Conductance Measurements of Platinum Complex-Based Stacked Junctions (*Lab. for Chem. & Life Sci. and Sch. Sci., Tokyo Tech, SANKEN, Osaka Univ., Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.*) ○Yuya Tanaka, Kanji Homma, Satoshi Kaneko, Yuki Komoto, Tatsuhiko Ohto, Tomoaki Nishino, Michito Yoshizawa

In this study, we report electrical conductance measurements of a novel square-planar platinum(II) complex featuring a thioether group. Two distinct conductance peaks, corresponding to high- and low-conducting states, were observed in the STM-BJ measurements. Flicker noise and machine learning analysis suggested that the high-conductance state is mediated through two molecules, and the transition between high- and low-conductance states occurs in a continuous stretching process. DFT-NEGF calculations indicated that the high conductance state arises from the stacking arrangement with Pt•••Pt interaction.
Keywords: platinum complex, stacking, conductance, STM break junction, Pt•••Pt interaction

白金（II）錯体は白金-白金間相互作用により単分子状態では見られない特異な光物性を発現するが、その電気伝導特性は未解明であった。今回、チオエーテル基を持つ新規な平面四配位型白金(II)錯体 **1** のスタッキング状態での電気伝導性を解明した。

白金錯体 **1** の電気伝導度計測を STM-ブレイクジャンクション法により行ったところ、一次元および二次元ヒストグラムで高低二つの伝導ピークが観測された（図 b、c）。錯体 **2** では伝導ピークが観測されなかったことから、**1** のチオエーテルアンカーが金電極と接合していることが示された（図 a、b）。フリッカーノイズおよび機械学習による解析から高伝導状態が二分子間伝導であること、高伝導と低伝導状態が連続した過程で生じていることがそれぞれ示唆された。二つの伝導ピークが白金錯体の異なるスタック状態に起因し、白金―白金間相互作用を持つスタック状態（$d_{Pt\text{-}Pt} \leqq 3.3$ Å）が高い伝導性を示すことを DFT-NEGF 計算により明らかにした（図 d）。



© The Chemical Society of Japan

含硫黄配位半導体配位高分子の光触媒特性の評価

（関学大理[1]）○西垣 綾音・秋吉 亮平・田中 大輔
Photocatalytic characterization of sulfur-containing semiconducting coordination polymers for water-splitting hydrogen evolution (*Kwansei Gakuin University*) ○Ayane Nishigaki, Ryohei Akiyoshi, Daisuke Tanaka.

Recently, photocatalysts for water splitting have attracted attention as environment-friendly methods of hydrogen production. Coordination polymers (CPs) are crystalline materials comprising an assembly of metal ions or clusters linked by organic ligands. In particular, coordination polymers containing a sulfur coordination atom (S-CPs) are promising candidate as photocatalyst because of their narrow band gap and high carrier mobility. In this study, we report the synthesis of three-dimensional Pb(II) S-CPs $[PbBr(SPhNH_2)]_n$ ($HSPhNH_2$ = 4-aminothiophenol) composed of both $(–Pb–Br–)_n$ and $(–Pb–S–)_n$ chains, and its semiconductor and photocatalytic properties for water splitting were evaluated.
Keywords : Coordination Polymer; Semiconductive Property; Photocatalyst; Lead

近年、環境負荷の小さい水素製造法として水の可視光分解が注目を集めている。配位高分子は金属イオンと有機配位子の無限架橋により構築される結晶性材料であり、特に硫黄を配位元素とした配位高分子(S-CPs)[1]は狭いバンドギャップや高いキャリア移動特性を示すことから、可視光駆動型光触媒への応用が期待されている[2]。本研究では、臭化鉛と 4-アミノチオフェノール(4-$HSPhNH_2$)から成る新規三次元含硫黄配位高分子を合成し、半導体特性および光触媒特性を評価した。

臭化鉛および 4-$HSPhNH_2$ を、MeOH：DMF = 1：1 混合溶媒中でソルボサーマル合成を行うことで、$[PbBr(SPhNH_2)]_n$ の組成を有する三次元配位高分子(KGF-43(Br))を合成した。単結晶 X 線回折測定の結果、KGF-43(Br)は$(–Pb–Br–)_n$ 鎖と$(–Pb–S–)_n$ 鎖を有する三次元構造を形成していることがわかった。紫外可視遠赤外分光測定の結果、KGF-43(Br)は 2.08 eV のバンドギャップを有しており、可視光吸収を示すことが明らかになった。続いて、犠牲還元剤に L-アスコルビン酸ナトリウム、助触媒に K_2PtCl_4 を用いて水素発生光触媒特性を評価した。その結果、光照射下で 13.3 μmol g^{-1} h^{-1} の水素が生成し、KGF-43(Br)は水分解水素発生反応を促進する光触媒として機能することがわかった。

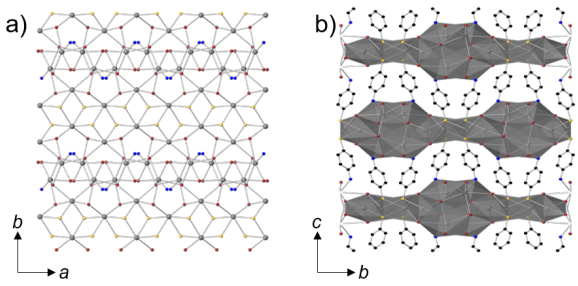


図 1. KGF-43(Br)の結晶構造

【参考文献】
1) Y. Kamakura, D.Tanaka, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 523.
2) Y. Kamakura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 27.

© The Chemical Society of Japan

三次元配位高分子骨格を有する多孔性分子導体のガス吸着特性

（名大院工）○岡 海未・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口 弘章・松田 亮太郎

Gas Adsorption Properties of Porous Molecular Conductor with Three-Dimensional Coordination Network (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Umi Oka, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Porous molecular conductors (PMCs) are a group of materials that combine the characteristics of metal-organic frameworks (MOFs) and molecular conductors, formed by the self-assembly of metal ions and partially reduced organic ligands. PMCs reported so far form porous structures, which are stabilized only by π-stacking interactions between low-dimensional backbones. Thus, they changed to nonporous structures after the activation, and their pores have not been utilized. Recently, we developed a PMC that has a three-dimensional framework by introducing pillars between low-dimensional backbones to prevent the collapse of pores in the activation process. In this PMC (PMC-3D-1), sulfate ions and Zn^{2+} ions forms ladder-type pillar in a three-dimensional framework, which does not change to a nonporous structure like conventional PMC in the activation process. However, the adsorption property of PMC-3D-1 has not been studied because of the difficulty in synthesizing large amount of samples in a pure phase.

In this study, we optimized the synthetic condition to obtain the PMC-3D-1 without impurities and measured adsorption isotherms under several gases to confirm that the pores are actually available. Hydrogen, carbon dioxide, nitrogen, and oxygen were selected and their adsorption properties were evaluated. As a result, we found that hydrogen and carbon dioxide gases were adsorbed/desorbed, indicating that the pores can be utilized.

Keywords : Naphthalenediimide (NDI); MOF; Molecular conductor; Adsorption properties; Electrical conductivity

多孔性分子導体（PMC）は、金属イオンと有機配位子の自己集合により形成される金属－有機構造体（MOF）と分子性導体の長所を併せ持つ物質群である。これまでに報告されてきたPMCは低次元骨格同士のπ積層相互作用のみによって多孔性構造を形成していたため、細孔内の分子を取り除く活性化過程で非多孔性構造へと変化してしまい、細孔の利用には至っていなかった。最近我々は低次元配位高分子骨格間に柱状配位子を導入することにより三次元骨格を構築し、活性化による構造の崩壊が起きない PMC を報告した [1]。この PMC (PMC-3D-1) では硫酸イオンと Zn^{2+}イオンがラダー型の柱構造を構築し、活性化を経ても従来の PMC のような非多孔性構造への変化は確認されず、高い構造安定性を示した。しかし、PMC-3D-1 の合成時には多型が生じやすく、純粋な試料を大量に要するガス吸着測定を行うことはできていなかった。

本研究では、合成条件の最適化によって純粋な PMC-3D-1 の合成に成功したので、細孔が実際に利用可能かを調べるためにガス吸着測定を行った。水素、二酸化炭素、窒素、酸素の4種類のガスの吸着等温線を測定したところ、水素と二酸化炭素については可逆な吸脱着を示したことから、細孔の存在を確認することができた。

1) K. Hirakawa, H. Iguchi et al., *錯体化学討論会* **2022**, 1PA-79.

© The Chemical Society of Japan

ピラジン誘導体を用いたルテニウム三核配位高分子薄膜の合成とエレクトロクロミズム

(兵庫県立大院理[1])○星尾 隆徳[1]・下元 直樹[1]・小澤 芳樹[1]、阿部 正明[1]

Synthesis and Electrochromic Properties of Coordination-Polymer Thin Films Prepared from Trinuclear Ruthenium Clusters and Pyrazine Derivatives ([1]*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○ Takanori Hoshio[1], Naoki Shimomoto[1], Yoshiki Ozawa[1], Masaaki Abe[1]

We have previously found that an oxo-centered triruthenium (Ru_3) cluster with terminal pyrazine (pz) ligands is an excellent monomer for spontaneous formation of redox-active coordination-polymer films which exhibit reversible multistep redox processes and multistate electrochromic (EC) response. In this study, a range of pyrazine derivatives have been introduced into the Ru_3 cluster core to study ligand effects on film formation processes, solid-state characteristics, and tuning ability under electrochemical conditions. Herein we report a new coordination-polymer film with 2,5-dimethylpyrazine (2,5-Me_2pz), providing higher σ-donating ability and higher π* orbital energy than pz. The film was prepared by immersing an ITO-modified glass substrate into an acetonic solution containing monomer precursor **1** and 2,5-Me_2pz under refluxing conditions. The pz-based Ru_3 film gives a mixed-valence (+2,+2,+3) film in air and exhibit an IVCT band in the NIR region (Fig. 2, solid line). As a result of electronic effect of 2,5-Me_2pz, the new 2,5-Me_2pz-based Ru_3 film is stabilized at one-electron-oxidized (+3,+3,+3) level, showing notable decrease in the NIR band with appearance of a new band in the visible region (Fig. 2, broken line).

Keywords: Ruthenium, Trinuclear complexes, Thin film, Pyrazine derivatives, Redox property

我々の研究室では先に、末端配位子にピラジンを有するルテニウム三核錯体のモノマー(Fig. 1)が、溶液内において自発的にポリマー化、薄膜成長し、その薄膜が計４つの酸化状態から成る可逆的なマルチレドックス特性およびマルチエレクトロクロミズム(EC)特性を示すことを見出している。本研究では、このマルチレドックス薄膜の薄膜形成とマルチ EC 特性への配位子効果を検討するため、新たに 2,5-ジメチルピラジン(2,5-Me_2pz)等のピラジン誘導体を架橋配位子とした配位高分子薄膜を合成し、その機能評価を行った。溶媒分子が配位するモノマー前駆体とピラジン誘導体を混合した溶液中に ITO 修飾ガラス基板を浸漬し、還流温度で一定時間保持することで、配位高分子薄膜を作製した。既知のピラジン(pz)薄膜は大気中、開回路時に混合原子価 Ru_3(+2,+3,+3)を取り NIR 吸収を示すが、新たな 2,5-Me_2pz 薄膜では Me 基の電子供与効果により酸化還元電位が負側へシフトするため、Ru_3(+3,+3,+3)がより安定化されることが UV-vis-NIR スペクトル(Fig. 2)より確認された。

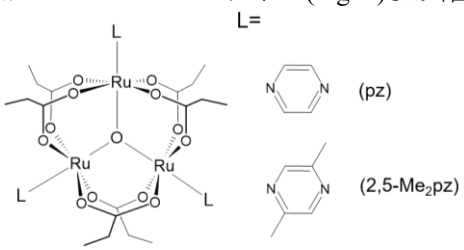


Fig. 1. 薄膜内のモノマー構造と配位子

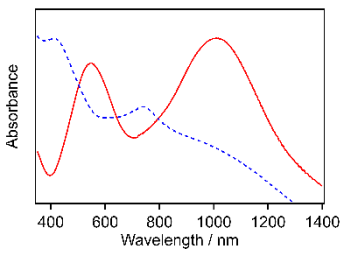


Fig. 2. 開回路時の薄膜 UV-vis-NIR スペクトル (L = pz (実線)および 2,5-Me_2-pz(破線))

© The Chemical Society of Japan

長鎖アルキル基を導入した含硫黄二次元鉛半導体配位高分子の合成と相転移挙動の評価

（関西学院大理[1]・阪大院工[2]）○高村 駿也[1]・秋吉 亮平[1]・佐伯 昭紀[2]・田中 大輔[1]
Synthesis and Phase Transition of Two-Dimensional Lead(II) Coordination Polymers with Long Alkyl Chain ([1]*Kwansei Gakuin University* , [2]*Osaka University*) ○Shunya Takamura,[1] Ryohei Akiyoshi,[1] Saeki Akiknori ,[2] Daisuke Tanaka[2]

Semiconductive materials based on pure inorganic materials are well known to exhibit highly charge mobility. However, typical inorganic materials featured rigid and brittle structures, thus restricting application range and process. In this study, we aimed to fabricate semiconductive materials with both high charge mobility and flexible structure by synthesizing sulfur-coordinated coordination polymers (S-CPs) with inorganic $(–M–S–)_n$ structures and long alkyl chain substituents. Specifically, we synthesized two-dimensional lead(II) S-CPs with a formular of $[Pb(SPhOC_n)_2]$ ($HSPhOC_n$ = alkoxybenzenethiol), and evaluated their semiconductive properties and phase transition behavior.
Keywords : Coordination Polymer; Lead; Semiconductive Property ; Phase Transition

無機半導体は優れたキャリア移動特性を示す反面、硬くて脆い構造のため応用範囲が制約されている。一方、当研究室では、含硫黄配位子を用いて金属－硫黄無機構造を構築することで、無機半導体のようにバンド伝導を示す半導体配位高分子の合成に成功している。本研究では、長鎖アルキル基を導入した含硫黄配位子を用いて、金属－硫黄無機構造を組み上げることで、バンド伝導に基づく高いキャリア移動特性と長鎖アルキル基に由来する構造柔軟性の両方を兼ね備えた半導体配位高分子の合成を目指した。具体的には、鉛二価イオンと修飾性に優れるベンゼンチオール誘導体から成る半導体配位高分子を合成し、半導体特性ならびに相転移挙動を評価した。

硝酸鉛および*p*-ブトキシベンゼンチオール（*p*-$HSPhOC_4H_9$）を水/DMF 混合溶媒中で 80℃、48 時間加熱することで、$[Pb(p\text{-}SPhOC_4H_9)_2]$の組成を有する二次元配位高分子 **KGF-34(C4)**を合成した。単結晶 X 線回折測定の結果、**KGF-34(C4)**は$[PbS_6]$の六配位八面体型構造を取っており、それらが陵共有により連結されることで二次元レイヤー構造を形成していた（図1）。更に、示差走査熱量測定および偏光顕微鏡観察により、**KGF-34(C4)**は 114℃で結晶－結晶相転移を示すことがわかった。また、時間分解マイクロ波伝導測定の結果、**KGF-34(C4)**は $\varphi\Sigma\mu_{max} = 2.4 \times 10^{-3}\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ (φ: 電荷キャリアの生成量子収率, $\Sigma\mu_{max}$: 正孔と電子の移動度の和)を示し、優れた光伝導特性を有することがわかった。発表当日は、異なる鎖長を有する化合物についても発表する。

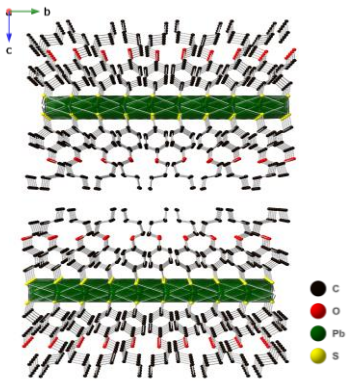


図 1. **KGF-34(C4)**の結晶構造

© The Chemical Society of Japan

結晶-アモルファス転移するナノポーラス金属錯体の熱伝導特性

(名大工[1]・名大院工[2]) ○吉村 元希[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]

Thermal Conductivity of Nanoporous Metal Complexes Showing Crystal-to-Amorphous Transition

([1]*School of Engineering, Nagoya University*・[2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Motoki Yoshimura,[1] Pirillo Jenny,[2] Qu Liyuan,[2] Shinpei Kusaka,[2] Yuh Hijikata,[2] Hiroaki Iguchi,[2] Ryotaro Matsuda[2]

In recent years, efficient heat dissipation from instruments and utilization of waste heat have been increasingly demanded, and thermal management materials that enable advanced heat flow control have attracted much attention. In particular, "thermal switches" that can switch thermal conductivity in response to external stimuli have been widely studied. Phase changes such as reversible 3D to 2D structure transitions and magnetic phase transitions have been used as the source mechanisms of thermal switches. However, thermal conductivity changes of current thermal switch materials are several tens of times under extreme conditions and only a few times under mild conditions. Thus, the development of materials that can produce larger thermal conductivity changes is desired. In this study, we focused on the crystal-amorphous transition of nanoporous metal complexes (NMC), which are porous materials obtained by the self-assembly of metal ions and organic ligands. Some NMCs exhibit a reversible crystal-amorphous transition, in which the crystallinity changes by guest molecule adsorption and desorption. As the thermal conductivity changes by several hundred times between crystalline and amorphous states for some materials, such NMCs are expected to exhibit much higher thermal switching properties than conventional materials. In fact, we investigated the thermal conductivity of NMC in both crystalline and amorphous states.

Keywords : Nanoporous metal complex; Metal-organic framework; Thermal conductivity; Amorphous; Crystal

近年、機器が発する熱の効率の良い放熱や、廃熱の有効利用の必要性が高まっており、熱流制御の高度化を可能にする熱マネジメント材料が注目を集めている。特に外部刺激に応答して熱伝導率を切り替えることのできる“熱スイッチ”がよく研究されている。これまで、可逆な 3D 構造-2D 構造転移や磁気相転移などの相変化が熱スイッチの駆動源として用いられてきた。しかし、現在報告されている熱スイッチ材料の熱伝導率の変化割合は、極端な条件においては数十倍程度、穏やかな条件においては数倍程度に留まっており、より大きな熱伝導率の変化を生み出せる材料の開発が望まれている。本研究では、大きな熱伝導率の変化が期待される相転移としてナノポーラス金属錯体(NMC)の結晶-アモルファス転移に着目した。NMC は金属イオンと有機配位子の自己集合により得られる多孔性材料である。一部の NMC は構造内にゲスト分子が出入りする際に結晶性が変化し、可逆な結晶-アモルファス転移を示すことが知られている。結晶とアモルファスでは、数百倍の熱伝導率の変化がみられる材料の存在が報告されており、このような NMC では従来材料よりはるかに高い熱スイッチ特性を示すと期待できる。そこで実際に NMC の結晶状態とアモルファス状態のそれぞれにおいて熱伝導特性を調べた。

© The Chemical Society of Japan

一次元銅一価半導体配位高分子の合成とガラス特性

(1 関西学院大・2 阪大院工) ○北野 奏葉 1・秋吉 亮平 1・佐伯 昭紀 2・吉川 浩史 1・田中 大輔 1
Synthesis and Glassy Properties of One-Dimensional Copper(I) Semiconductive Coordination Polymers (Kwansei Gakuin University, Osaka University) ○ Kanaha Kitano,[1] Ryohei Akiyoshi,[1] Akinori Saeki,[2] Hirofumi Yoshikawa,[1] Daisuke Tanaka[1]

Recently, coordination polymer glasses with amorphous structures have attracted much attention. However, most of them have been studied mainly for their proton conductivity, luminescence, and adsorption properties, and the coordination polymer glasses that exhibit semiconductive and conductive properties are extremely limited. In this study, we aimed to fabricate glassy materials based on sulfur-coordinated coordination polymers which are expected to exhibit excellent semiconductive properties.
Keywords : Glass; Coordination Polymer; Semiconductive Property; Copper

近年、非晶質な構造を有する配位高分子ガラスが、成形加工性の向上やドープによる機能調整などの利点から注目を集めている。しかし、その多くはプロトン伝導性や発光特性、吸着特性を中心に研究が行われており、半導体特性や電気伝導性を示す配位高分子ガラスは極めて限定的である。本研究では、硫黄を配位元素とする含硫黄配位高分子(S-CPs)[1)]に着目し、半導体特性を示す配位高分子ガラスの合成を目指した。特に、銅一価イオンと 1-メチルイミダゾール-2-チオール（mimt）から成る一次元配位高分子を合成し、ガラス特性および半導体特性の評価を行った。

ヨウ化銅および mimt のアセトニトリル溶液を混合し、濃縮することで[CuI(mimt)]の組成を有する一次元配位高分子（KGF-28'）を合成した。単結晶 X 線回折測定の結gt 6 m g 果、KGF-28'は(–Cu–S–Cu–I–)$_n$ 鎖を有する一次元構造を形成していることが分かった（図 1a)。続いて、示差走査熱量測定および温度可変粉末 X 線回折測定、偏光顕微鏡観察を用いてガラス特性を評価した。その結果、KGF-28'は昇温するに従って 180℃で融解し、その後冷却すると 50℃でガラス転移を示した。再び加熱すると 115℃で結晶化することが明らかになった（図 1b)。また、時間分解マイクロ波伝導測定から、KGF-28'ガラスは光伝導性を示し、半導体特性を有する配位高分子ガラスの合成に成功した。

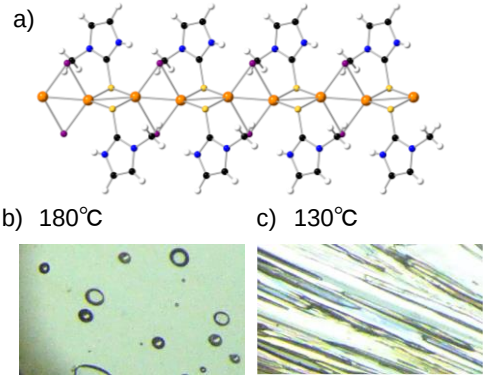


図 1. (a) **KGF-28'** の単結晶構造、(b) 180℃（融解後）, (c) 130℃（結晶化後）の顕微鏡画像

1) Y. Kamakura, D.Tanaka, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 523.

© 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19日(火) 13:30 ~ 15:30 F1233(12号館 [3階] 1233)

[F1233-2pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：吉成 信人、邨次 智

日本語
13:30 ~ 13:40
[F1233-2pm-01]
環状金属錯体による分子包接を駆使した新規フラーレン分子集合体の合成と構造
○別所 春佳[1]、大坪 主弥[1] (1. 東京理科大学)

英語
13:40 ~ 13:50
[F1233-2pm-02]
環状ねじれ白金三核錯体の*syn*/*anti*-異性によるらせん反転速度の制御
○中島 朋紀[1]、田代 省平[1]、塩谷 光彦[1] (1. 東大院理)

日本語
13:50 ~ 14:00
[F1233-2pm-03]
キサンテン架橋によるシッフ塩基型多核錯体の中心金属間距離の制御
○濵口 諒一[1]、小川 理渚[1]、山崎 祐太[2]、砂月 幸成[3]、廣津 昌和[4]、鈴木 孝義[1,5] (1. 岡山大院自然、2. 岡山大理、3. 岡山大自然生命科学研究支援センター、4. 神奈川大理、5. 岡山大基礎研)

日本語
14:00 ~ 14:10
[F1233-2pm-04]
シアノ架橋CoFe二核錯体における電子移動制御
○福島 陸[1]、Zhongyue ZHANG[1]、関根 良博[1]、速水 真也[1] (1. 熊本大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[F1233-2pm-05]
ケイ素架橋配位子によって支持されたZnおよびCd二核錯体の構造解析と可視光物性評価
○松尾 絵理[1]、丸地 貴大[1]、和田 啓幹[1,2]、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
14:20 ~ 14:30
[F1233-2pm-06]
可視光吸収を示す亜鉛三核クラスターの合成および光物性評価
○高畠 遼[1]、和田 啓幹[1,2]、砂田 祐輔[1,2,3] (1. 東大院工、2. 東大生研、3. JST さきがけ)

14:30 ~ 14:40
休憩

日本語
14:40 ~ 14:50
[F1233-2pm-07]
キュバン型$Ru_4S_4^{2+}$クラスターに対する二座ホスフィン配位子の多様な配位様式

© 2024 公益社団法人日本化学会

○清野 秀岳[1]、戸田 健太[1]、村上 楠菜[1]、進藤 尚人[1] (1. 秋田大学)

日本語

14:50 ~ 15:00

[F1233-2pm-08]

金属5核錯体に内包されたプロトン動的挙動の開拓

○青木 良太[1]、小杉 健斗[1]、友田 美紗[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)

日本語

15:00 ~ 15:10

[F1233-2pm-09]

N-ヘテロ環状カルベンを補助配位子とするコバルトクラスター錯体の合成と同定

○中川 大夢[1]、清水 裕貴[2]、唯 美津木[2]、檜垣 達也[1]、大木 靖弘[1] (1. 京大化研、2. 名大院理・名大物質国際研)

日本語

15:10 ~ 15:20

[F1233-2pm-10]

ニトロゲナーゼの反応活性中心の周囲環境が電子状態に与える影響に関する理論研究

○本城 一樹[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RCSEC、4. 阪大ICS-OTRI、5. 阪大SRN-OTRI)

日本語

15:20 ~ 15:30

[F1233-2pm-11]

キラル配位子で保護されたサブナノ金クラスターの幾何構造と光特性

○七分 勇勝[1]、鈴木 麟太郎[1]、陳 宇翔[1]、小川 悠里[1]、小西 克明[1] (1. 北大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

環状金属錯体による分子包接を駆使したフラーレン分子集合体の合成と構造

（東理大理）○別所 春佳・大坪 主弥
Synthesis of a novel fullerene-based crystalline molecular assembly utilizing guest inclusion in a macrocyclic complex. (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Haruka Bessho, Kazuya Otsubo

Supramolecular macrocyclic compounds show the inclusion of organic molecules and ions through various intermolecular interactions. This time, we successfully obtained a novel fullerene C_{60}-based crystalline molecular assembly utilizing the water-soluble platinum macrocyclic complex and tetrathiafulvalene (TTF). Liquid–liquid interfacial reaction of an inclusion compound of platinum square complex $[Pt(en)(bpy)]_4(NO_3)_8$ (en: ethylenediamine, bpy: 4,4'-bipyridine) with TTF and a host–guest assembly of 4-*tert*-butylcalix[8]arene and C_{60} gave block-shaped black single crystals of $(C_{60})_2(TTF)\cdot(solvent)_n$ (**1**) at the interface. Figure 1 shows the X-ray crystal structure of **1** at 150 K. C_{60} molecules are densely packed to form the unique 2D layer structure and TTF and solvent molecules are situated between the 2D layers. Details are presented.
Keywords : Macrocyclic complex; Fullerene; Molecular inclusion; Crystal structure; Electronic state

内部に空間を有する環状金属錯体は、種々の分子間相互作用によって有機分子を包接し、多彩な機能を発現することが知られている。今回我々は、電子ドナー性の有機分子である TTF を包接させた水溶性の白金環状錯体とフラーレン C_{60} を反応させることにより、C_{60} を基盤とした新規の分子集合体を得ることに成功し、構造と物性に関する知見を得たので報告する。白金環状錯体$[Pt(en)(bpy)]_4(NO_3)_8$ に包接させた TTF を溶かした水溶液と、4-*tert*-ブチルカリックス[8]アレーンと C_{60} の複合体を溶解したクロロホルム溶液の二層を静置したところ、界面に$(C_{60})_2(TTF)\cdot(solvent)_n$ (**1**)の黒色結晶が得られた。Figure 1 に単結晶 X 線構造解析で得られた **1** の結晶構造を示す (Monoclinic, *P*2/*m*, *a* = 10.142(2) Å, *b* = 10.298(2) Å, *c* = 16.815(4) Å, *β* = 102.17(2)°)。この **1** は、密にパッキングした C_{60} 分子の二次元層の間に、ドナー分子である TTF と溶媒分子が存在する特徴的な構造を有していることが明らかになった。詳細は当日報告する。

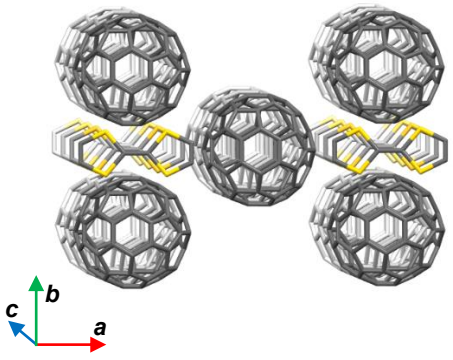


Figure 1. Crystal structure of **1** (150 K). Carbon and sulfur atoms are shown in grey and yellow. (Solvents and hydrogen atoms are omitted.)

© The Chemical Society of Japan

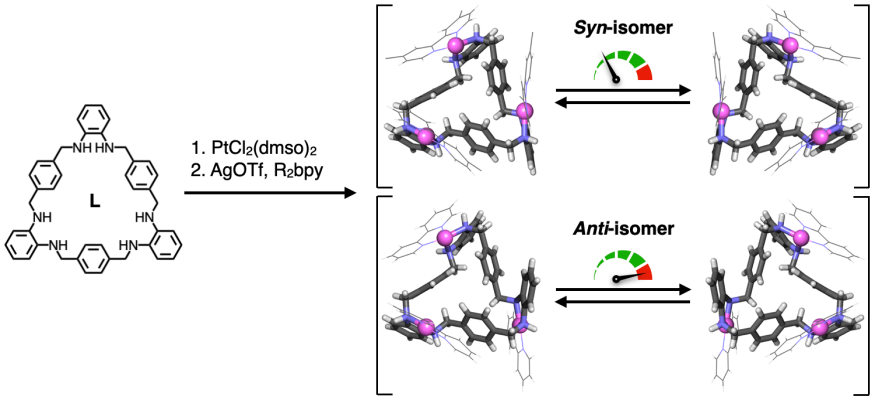
Control of the helicity inversion rate by *syn*/*anti*-isomerism of twisted trinuclear Pt^{II}-macrocycles

([1]*Grad. Sch. of Sci.*; *The Univ. of Tokyo*) ○Tomoki Nakajima,[1] Shohei Tashiro,[1] Mitsuhiko Shionoya[1]

Keywords: Helicity inversion; Isomers; Pt(II) complex; Multinuclear metal complex; Macrocyclic compound

In the field of molecular machine chemistry, various motions such as translation and rotation motions have been controlled. Among these, helicity inversion motion has attracted much attention due to its asymmetry and complexity. However, methods to control the helicity inversion rate have not been thoroughly investigated. Previously, we controlled the helicity inversion rate without chemical modification by synthesizing two twisted isomers of a trinuclear Pd^{II} complex with significantly different inversion rates.[1] In this study, we synthesized another pair of twisted isomers, *syn*- and *anti*-Pt^{II}_3-macrocycles with similarly twisted skeletons, with the aim of precisely controlling the helicity inversion rate.

The macrocyclic hexaamine ligand **L** was reacted with $PtCl_2(dmso)_2$ in MeOH at 100 °C by microwave irradiation to afford the crude $[Pt_3\mathbf{L}Cl_6]$ as a red solid. The chloride ligands were exchanged with 4,4'-di-substituted 2,2'-bipyridine (R_2bpy) by reacting the crude $[Pt_3\mathbf{L}Cl_6]$ with AgOTf and R_2bpy in MeCN at 30 °C to afford a mixture of *syn*- and *anti*-$[Pt_3\mathbf{L}(R_2bpy)_3](OTf)_6$. After recrystallization, colorless *syn*-crystals and *anti*-crystals were obtained as a mixture from the same vial. In the crystal structures, the *syn*-isomer had three Pt^{II} ions on the same side of the macrocyclic ligand, whereas the *anti*-isomer had one of the three Pt^{II} ions located on the opposite side of the macrocycle. In addition, the macrocyclic skeletons of both isomers were helically twisted by intramolecular C-H···π interactions in a similar manner. In the EXSY spectra of these two isomers, chemical exchange signals originating from the helicity inversion were observed, and the helicity inversion rate of the *anti*-isomer was found to be faster than that of the *syn*-isomer. This presentation will explain the differences in their dynamic behavior.



1. T. Nakajima, S. Tashiro, M. Ehara, M. Shionoya, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 7868.

© The Chemical Society of Japan

キサンテン架橋によるシッフ塩基型多核錯体の中心金属間距離の制御

(岡山大院自然[1]・岡山大理[2]・岡山大自然生命科学研究センター[3]・神奈川大理[4]岡山大基礎研[5]) ○濵口　諒一[1]・小川　理渚[1]・山崎　祐太[2]・砂月　幸成[3]・廣津　昌和[4]・鈴木　孝義[1,5]

Control of Intermetallic Distances in Multinuclear Schiff-Base Complexes Bridged by Xanthene Group ([1]*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama Univ.*, [2]*Faculty of Science, Okayama Univ.*, [3]*Advanced Science Research Center, Okayama Univ.*, [4]*Faculty of Science, Kanagawa Univ.*, [5]*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama Univ.*) ○Ryoichi Hamaguchi,[1] Rina Ogawa,[1] Yuta Yamasaki,[2] Yukinari Sunatsuki, [3] Masakazu Hirotsu,[4] Takayoshi Suzuki[1,5]

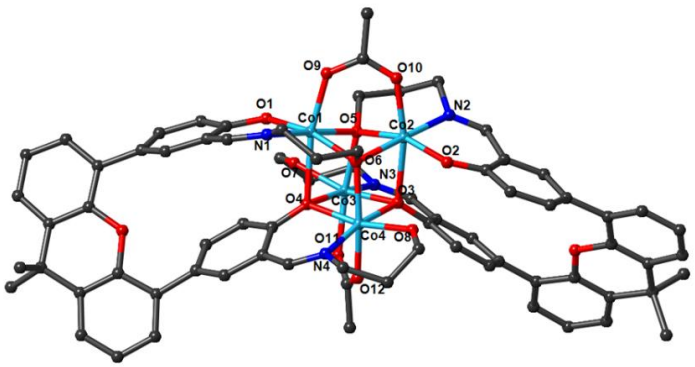
Controlling the intermetallic distances in multinuclear complexes and inducing metal-metal interactions are the strategy for development of functional materials. In our laboratory, we synthesized an incomplete double cubane-core manganese(II,II,III,III) tetranuclear complex with Schiff-base ligands bridged by a xanthene group [1)] . In this study, a cobalt complex with the same ligand as the manganese complex was synthesized and characterized.

The resulting complex was a cubane-core tetranuclear cobalt(II) complex. The four cobalt ions were identified to be in the Co^{II} high spin state by magnetic susceptibility measurements. From electrochemical measurements, two quasi-reversible one-electron redox waves were observed on the oxidation side.

Keywords : Intermetallic Distance; Multinuclear; Xanthene Group; Schiff-Base; Cobalt

多核錯体の金属間距離を制御し、金属間の相互作用を誘起することは、機能性材料開発の戦略である。我々の研究室では、キサンテン架橋によるシッフ塩基型配位子を用いて、不完全ダブルキュバン型マンガン(II,II,III,III)四核錯体の合成に成功した [1)]。本研究では、マンガン錯体と同様の配位子を用いたコバルト錯体を合成し、特性評価を行った。

合成した錯体はキュバン型コバルト(II)四核錯体であった。磁化率測定より、4 つのコバルトイオンは Co^{II} 高スピン状態であると同定した。電気化学測定より、酸化側に 2 つの準可逆な 1 電子酸化還元波が観測された。



コバルト錯体

1) M. Hirotsu, Y. Shimizu, N. Kuwamura, R. Tanaka, I. Kinoshita, R. Takada, Y. Teki, H. Hashimoto, *Inorg. Chem.,* **2012**, *51*, 766-768.

© The Chemical Society of Japan

シアノ架橋 CoFe 二核錯体における電子移動制御

（熊大院自然）○福島 陸・張 中岳・関根 良博・速水 真也
Control of Electron Transfer in Cyano-bridged Dinuclear CoFe Complexes (*Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University*)○Riku Fukushima, Zhongyue ZHANG, Yoshihiro Sekine, Shinya Hayami

Some cyanide-bridged metal complexes composed of iron and cobalt ions exhibit electron transfer between the metal ions upon external stimuli. Among them, the CoFe dinuclear complexes have attracted attention as the smallest unit that shows intramolecular electron transfer. However, there are only a few reports on such systems. By controlling the molecular arrangement of dinuclear complexes, it is possible to expect the development of functionality and dielectric property switching due to the integrated structure. In this study, we attempted to control the molecular arrangement and adjust the electronic state of metal ions by assembling hydrogen bonds in the crystal. In this presentation, we report a novel dinuclear metal complex that shows electron transfer in response to external stimuli by adjusting the electronic state of the metal ion through molecular design.
Keywords : Electron transfer; Spin transition; Magnetic property; Cyano-bridged complex

Fe イオンと Co イオンからなるシアノ基架橋金属錯体は、適切な配位子設計を行った場合、熱などの外部刺激によって金属イオン間電子移動を示す。その中でも一つの Fe イオンと一つの Co イオンから組みあがる二核錯体は分子内電子移動を示す最小ユニットとして注目されているがその報告例は極めて少ない。二核錯体の分子配列を制御できれば、集積構造による機能性の発現や分極スイッチングが期待される。本研究では、CoFe 二核ユニット間に水素結合を導入することで分子配列を制御し、金属イオンの電子状態の調整を試みた。単結晶構造解析の結果、二核ユニットの非配位のシアノ基とカルボン酸が水素結合し一次元鎖状に配列していることが分かった (Fig. 1) 。SQUID による磁化率測定の結果、常磁性と反磁性の間での可逆な磁化率の変化が確認され、温度変化により電子移動を示す新規な二核金属錯体の合成に成功した。

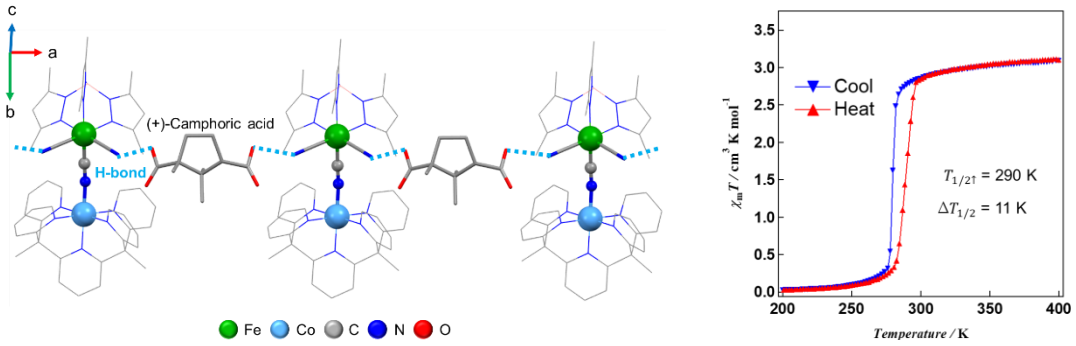


Fig. 1 Packing structure of CoFe dinuclear complex (left) and magnetic data (right).

© The Chemical Society of Japan

ケイ素架橋配位子によって支持された Zn および Cd 二核錯体の構造解析と可視光物性評価

（東大院工[1]・東大生研[2]・JST さきがけ[3]）○松尾　絵理[1]・丸地　貴大[1]・和田　啓幹[1,2]・砂田　祐輔[1,2,3]

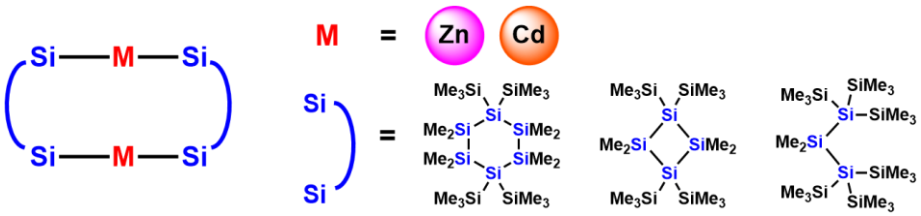
Structural analysis and photophysical performance of Zn(II) and Cd(II) dinuclear complexes supported by organosilyl-bridging ligands.

([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*institute of Industrial Science, The University of Tokyo,* and [3]*JST PRESTO*) ○Eri Matsuo,[1] Takahiro Maruchi,[1] Yoshimasa Wada,[2] Yusuke Sunada[2, 3]

Complexes based on group 12 elements are known to be less responsive to visible light than those of other d-block elements. Recently, we discovered that visible light-responsive dinuclear Zn complexes can be created by utilizing the orbital interaction between two Zn atoms. This study aims to understand the impact of the spatial arrangement of the central metals and ligands on the photophysical properties. We synthesized dinuclear complexes using various silicon-bridging ligands, and complexes where Zn is replaced with Cd, a congener. Based on analyses from single crystal X-ray diffraction measurements and photophysical measurements, we derived insight for design guidelines in visible light-absorbing dinuclear complexes featuring group 12 elements. The results show that the twisted spatial arrangement of the metal center, including the ligands is important as well as the short metal-metal atom distance.

Keywords : zinc; cadmium; Intermetallic interaction; visible light absorption

周期表第 12 族の亜鉛(Zn)族元素を中心金属に有する単核錯体は、他の d ブロック元素である第 3-11 族元素の場合と比較し、可視光応答性に乏しいことが知られている。一方で、当研究室では、2 つの Zn 原子間に働く軌道相互作用の利用により、可視光応答性 Zn 二核錯体が創出可能であることを見出した[1)]。本研究では、配位子を含めた中心金属の空間配置が光物性に与える影響を調べるため、様々なケイ素架橋配位子を用いた二核錯体の合成、ならびに、Zn を同族の Cd に代替した錯体の合成を行った。単結晶 X 線構造解析および光物性測定による解析から、12 族元素を中心金属に有する可視光吸収二核錯体の設計指針を考察した。その結果、短い金属原子間距離に加え、配位子を含めた金属中心のねじれた空間配置が重要であることがわかった。



1)　Wada, Y.; Maruchi, T.; Ishii, R.; Sunada, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202310571.

© The Chemical Society of Japan

可視光吸収を示す亜鉛三核クラスターの合成および光物性評価

(東大院工[1]・東大生研[2]・JST さきがけ[3]) ○高畠 遼[1]・和田 啓幹[1,2]・砂田 祐輔[1,2,3]
Synthesis and Photophysical Investigation of a Visible Light Responsive Trinuclear Zinc(II) Cluster
([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, [3]*JST PRESTO*) ○Ryo Takabatake,[1] Yoshimasa Wada,[1,2] Yusuke Sunada[1,2,3]

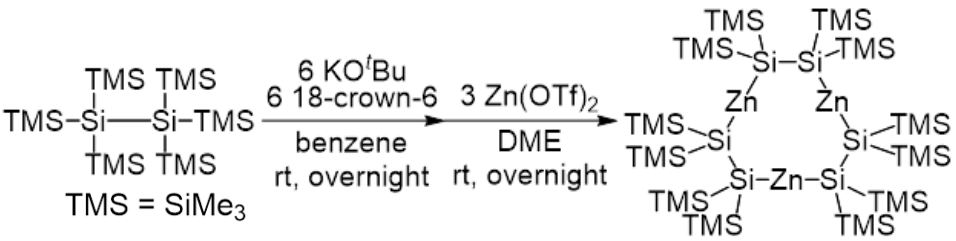
Among d-block elements, a group 12 element, zinc-based complexes are exceptionally colorless due to their lack of visible light absorption. Recently, we have synthesized a dinuclear zinc complex that shows visible light absorption, which is ascribed to intermetallic unoccupied orbital interaction between two zinc atoms. Here, we have designed and synthesized a trinuclear zinc cluster, increasing zinc atoms to further modulate photophysical property.

The target trinuclear zinc cluster was synthesized by the reaction of $Si_2(SiMe_3)_6$ with KO^{t}Bu and 18-crown-6, followed by the treatment with $Zn(OTf)_2$ in DME. The structure was successfully identified by single crystal X-ray diffraction structure analysis. The cluster is orange in color and shows visible light absorption.

Keywords : zinc cluster; visible light absorption; trinuclear cluster; orbital interaction; group 12 element

周期表第 12 族の亜鉛(Zn)元素を中心金属に有する錯体は、他の d ブロック元素の場合と異なり、可視光吸収を示さず、無色の化合物であることが知られてきた。当研究室では最近、2 つの亜鉛原子間に働く空軌道間の相互作用を適切に利用する分子設計により、可視光吸収を示す亜鉛二核錯体を得ることに成功した[1]。本研究では、さらなる光物性の変調を志向し、相互作用する亜鉛原子数を増核した亜鉛三核クラスターを設計・合成した。

$Si_2(SiMe_3)_6$ を KO^{t}Bu、18-crown-6 と反応させた後、DME 中で $Zn(OTf)_2$ と反応させることで目的の亜鉛三核クラスターを合成した。錯体の構造は、単結晶 X 線構造解析により同定した。この目的物は橙色に色づいており、可視光吸収を示すことがわかった。



1) Wada, Y.; Maruchi, T.; Ishii, R.; Sunada, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202310571.

© The Chemical Society of Japan

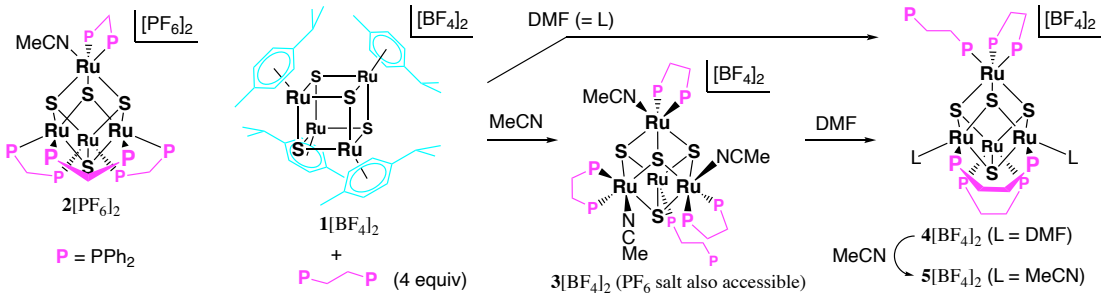
$Ru_4S_4^{2+}$クラスターに対する二座ホスフィン配位子の多様な配位様式

（秋田大教育文化[1]・理工[2]）○清野 秀岳[1]・戸田 健太[1]・村上 楠菜[2]・進藤 尚人[1]
Diverse Coordination Modes of Bidentate Phosphine Ligands to the Cubane-Type $Ru_4S_4^{2+}$ Cluster ([1]*Faculty of Education and Human Studies, Akita University,* [2]*Faculty of Engineering Science, Akita University*) ○Hidetake Seino,[1] Kenta Toda,[1] Nana Murakami,[2] Naoto Shindo[1]

Reaction of the cubane-type cluster $[Ru_4S_4(\eta^6\text{-}p\text{-}^i PrC_6H_4Me)_4][BF_4]_2$ (**1**$[BF_4]_2$) with 4 equiv of $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$ (dppe) proceeded in MeCN with the Ru_4S_4 skeleton preserved to form $[Ru_4S_4(dppe)_4(MeCN)_3][BF_4]_2$ (**3**$[BF_4]_2$), which had three Ru sites each chelated with one dppe ligand and the unique Ru atom binding a monodentate dppe. The same reaction in DMF gave $[Ru_4S_4(dppe)_4(DMF)_2][BF_4]_2$ (**4**$[BF_4]_2$), which in contrast contained two chelating, one bridging, and one monodentate dppe ligands. Evaporation of a DMF solution of **3**$[BF_4]_2$ led to conversion into **4**$[BF_4]_2$, while dissolution of **4**$[BF_4]_2$ in MeCN simply caused substitution of the solvates to give $[Ru_4S_4(dppe)_4(MeCN)_2][BF_4]_2$ (**5**$[BF_4]_2$).
Keywords: Metal-Sulfur Clusters; Bidentate Phosphines; Coordination Modes; Crystal Structures; ^{31}P NMR

生体内に広く存在するキュバン型 Fe_4S_4 クラスターの同族体として、Ru_4S_4 クラスターの配位構造や触媒活性には興味が持たれるが、従来よりある Ru サイトが置換不活性なクラスターはそれらの研究に適していない。当研究室では最近、Ru_4S_4 クラスターを高酸化状態にすると Ru 上の π-アレーン配位子の解離が著しく促進されることを見出し、キュバン型骨格を維持したまま Ru 上に様々な配位子が導入できることを示した。本研究では、Ru_4S_4 クラスターへの二座リン配位子の配位様式とその変化を、単結晶 X 線構造解析と ^{31}P NMR 測定から解明した。

キュバン型クラスター$[Ru_4S_4(\eta^6\text{-}p\text{-}^i PrC_6H_4Me)_4][PF_6]_2$ (**1**$[PF_6]_2$)を MeCN 中で 4 当量の $Ph_2PCH_2PPh_2$ (dppm) または $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$ (dppe) と反応させると、それぞれ $[Ru_4S_4(dppm)_4(MeCN)][PF_6]_2$ (**2**$[PF_6]_2$) と $[Ru_4S_4(dppe)_4(MeCN)_3][PF_6]_2$ (**3**$[PF_6]_2$)が生成した（下図）。一方、DMF 中で **1**$[BF_4]_2$ と dppe との反応を行うと、$\mathbf{3}^{2+}$とは配位構造の異なる$[Ru_4S_4(dppe)_4(DMF)_2][BF_4]_2$ (**4**$[BF_4]_2$)が選択的に得られた。**3**$[BF_4]_2$ の ^{31}P NMR スペクトルでは、Ru とキレート環を形成した 3 つの dppe が等価に観測されたが、**4**$[BF_4]_2$ はリン原子 8 個がすべて非等価な NMR シグナルを示した。**3**$[BF_4]_2$ の DMF 溶液を減圧で蒸発させると非可逆的に **4**$[BF_4]_2$ へと変換され、**4**$[BF_4]_2$ を MeCN に溶解すると dppe の配位構造を保持したまま DMF が MeCN で置換されて **5**$[BF_4]_2$ となった。



© The Chemical Society of Japan

金属 5 核錯体に内包されたプロトン動的挙動の開拓

(阪大院工[1]・東工大院理[2]・JST さきがけ[3]) ○青木 良太[1]・小杉 健斗[1]・友田 美紗[1]・嵯峨 裕[1]・神戸 徹也[1]・近藤 美欧[1,2,3]・正岡 重行[1]

Development of Dynamic Behavior of Proton Confined in Pentanuclear Metal Complexes

([1]*Osaka Univ.*, [2]*Tokyo Tech.*, [3]*JST PRESTO*) ○Ryota Aoki,[1] Kento Kosugi,[1] Misa Tomoda,[1] Yutaka Saga,[1] Tetsuya Kambe,[1] Mio Kondo,[1,2,3] Shigeyuki Masaoka[1]

H^+ plays an essential role as a positive charge carrier in a range of biological systems and artificial functional materials. Furthermore, H^+ can drastically alter the physical and chemical properties of materials through relatively small structural changes. Therefore, control of the transfer of H^+ within materials is of great significance for developing smart functional materials. We previously demonstrated the unique behavior of H^+ confined in a pentanuclear scaffold which is composed of six 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp) ligands and five metal ions. In this work, we aimed to investigate dynamic behaviors of H^+ confined in pentanuclear complexes containing ruthenium and zinc ions.

Keywords : Proton transfer inside a molecule; Multinuclear complexes

プロトン（H^+）は、一つの陽子から構成される 1 価の陽イオンであり，「最も小さな」化学物質とみなされている。また H^+は，正電荷が小さな体積中に局在しているために、非常に大きな正電荷密度を示す。これらの性質のため，H^+は生体系ならびに人工系の機能発現において重要な役割を果たしている。したがって、物質内での H^+の動きを制御することは，機能性材料創出の観点から非常に重要な意味を持つ。本研究室では、3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp)とルテニウムならびにコバルトイオンからなる 5 核錯体中に立体的に遮蔽された空間が存在し、その内部に H^+が内包されることを見出した[1]。そして、5 核錯体内部に内包された H^+が特異な酸塩基挙動を示すことも明らかにした。本研究では、金属 5 核錯体に内包された H^+の性質について更なる理解を深めることを目的とした。スピンをもたない Ru (II)イオンと Zn (II)イオンにより構築された金属 5 核錯体$[Ru_2Zn_3(OH)(bpp)_6](ClO_4)_3$ (**Ru2Zn3**, Fig. 1a)を合成し、錯体に内包されたプロトンの動的挙動について ^{1}H NMR 測定を行い調査した。その結果、金属 5 核錯体の内部空間内を利用した H^+の反転挙動を実現し、骨格金属により活性化エネルギーを制御できることを見出した(Fig. 1b)。

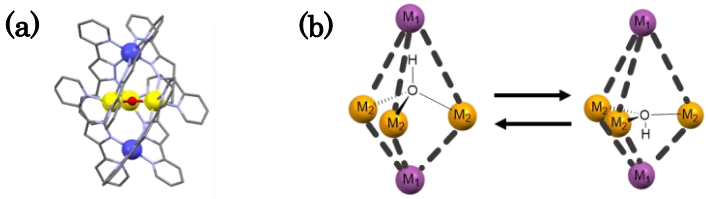


Fig. 1 (a)金属 5 核錯体の構造. (b)プロトンの反転挙動.

[1] M. Tomoda, M. Kondo, H. Izu, S. Masaoka, *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*, e202203253.

© The Chemical Society of Japan

N-ヘテロ環状カルベンを補助配位子とするコバルトクラスター錯体の合成と同定

（京大化研[1]・名大院理・名大物資国際研[2]）○中川 大夢[1]・清水 裕貴[2]・唯 美津木[2]・檜垣 達也[1]・大木 靖弘[1]

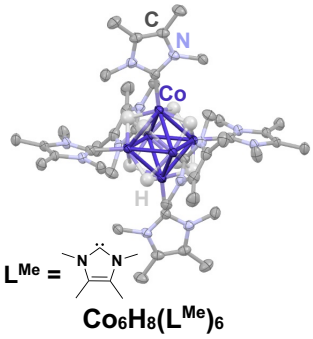
Synthesis and characterization of cobalt cluster complexes protected by N-heterocyclic carbene

([1] *Institute for Chemical Research, Kyoto University*, [2] *Graduate School of Science and RCMS, Nagoya University*) ○Hiromu Nakagawa,[1] Yuki Shimizu,[2] Mizuki Tada,[2] Tatsuya Higaki,[1] Yasuhiro Ohki[1]

Metal cluster complexes show intriguing geometrical structures unseen in bulk metals, leading to the emergence of unique electronic structure and corelated characteristics. For example, $Co_6H_8(P^iPr_3)_6$, with an octahedral Co_6 core protected by eight hydrides and six phosphines, catalyzes hydrosilylation.[1)] However, the effect of ligand on geometrical and electronic structures is still unclear. In this work, NHC (1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-ylidene; L^{Me} for short) was used to synthesize Co cluster complexes. The reaction of $Co\{N(SiMe_3)_2\}_2$•THF with pinacolborane in the presence of L^{Me} resulted in the formation of $Co_6H_8(L^{Me})_6$ ([Co_6] for short) in the form of crystals. X-ray crystallographic analysis reveals that [Co_6] has an octahedral Co_6 core protected by six L^{Me} located on each vertex of the octahedron, as well as μ_3-hydrides placed on eight facets on the octahedral core. ESI-MS analysis confirmed the chemical formula of $Co_6H_8(L^{Me})_6$, including the number of hydrides. Further characterization was performed by spectroscopic analysis. These characteristics of $Co_6H_8(L^{Me})_6$ are compared with previously reported $Co_6H_8(P^iPr_3)_6$.

Keywords : Metal cluster complexes, N-heterocyclic carbenes (NHC);

金属クラスター錯体はバルク金属とは異なる構造を示し、特有の電子構造と関連する性質を有する。例えば、$Co_6H_8(P^iPr_3)_6$ 錯体は、ヒドリドと P^iPr_3 により保護されている八面体型のコア構造を持ち、ヒドロシリル化触媒として機能することが報告されている。[1)]一方で、Co クラスター錯体の幾何構造や電子状態が配位子の種類が与える影響については未解明である。本研究では、N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を用いて Co クラスターを合成した。具体的には、1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-ylidene(L^{Me})の存在下、$Co\{N(SiMe_3)_2\}_2$•THF をピナコールボランと反応させることで、$Co_6H_8(L^{Me})_6$（[Co_6]）を結晶として単離した。単結晶 X 線構造解析により、[Co_6]は 6 つの Co 原子からなる八面体構造を有し、その頂点に L^{Me} がそれぞれ配位していることを確認した。8 面体のそれぞれの面にはヒドリドが μ_3 で架橋していることが示唆された。さらに質量分析によりヒドリドの数を含む化学組成を確認し、分光分析により[Co_6]の性質を検証した。以上の結果を基に、既報の $Co_6H_8(P^iPr_3)_6$ と構造と性質についての比較を行った。



$Co_6H_8(L^{Me})_6$

1) Ohki, Y. *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15821.

© The Chemical Society of Japan

ニトロゲナーゼの反応活性中心の周囲環境が電子状態に与える影響に関する理論研究

(阪大院基礎工[1]・阪大 QIQB[2]・阪大 RCSEC[3]・阪大 ICS-OTRI[4]・阪大 SRN-OTRI[5])
○本城一樹[1]、岸亮平[1,2,3,4]、北河康隆[1,2,3,4,5]

Theoretical study on effect of surrounding environment on electronic states around reaction active center of nitrogenase ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan,* [2]*QIQB, Osaka University, Japan,* [3]*RCSEC, Osaka University, Japan,* [4]*ICS-OTRI, Osaka University, Japan,* [5]*SRN-OTRI, Osaka University, Japan*) ○Kazuki Honjo,[1] Ryohei Kishi,[1,2,3,4] Yasutaka Kitagawa[1,2,3,4,5]

Nitrogenase, which performs nitrogen fixation, is an enzyme capable of converting nitrogen to ammonia under ambient temperature and pressure, and has attracted attention from the viewpoint of solving environmental problems. The reaction active center of nitrogenase consists of a polynuclear metal complex called an M-cluster, and the surrounding environment is considered to play an important role in the reaction mechanism. In this study, we investigated the influence of the environment around the M-cluster on the electronic state of the M-cluster, as well as its reaction mechanism using quantum chemical calculations.
Keywords : Quantum Chemical Calculation; Nitrogenase; Nitrogen Fixation; Density Functional Theory;

窒素固定を行うニトロゲナーゼは常温常圧の環境下で窒素をアンモニアに変換できる酵素のため環境問題解決の観点から注目されている。ニトロゲナーゼの反応活性中心は M クラスターと呼ばれる鉄硫黄クラスターであり、M クラスター上に窒素、水素原子、電子が導入されることで反応が進行する。しかし、その詳細は明らかにはなっていない。これまで当研究室は鉄硫黄クラスターの周囲環境がフロンティア軌道やイオン化ポテンシャルなどに大きく寄与していることを明らかにしてきた[1),2)]。そこで本研究では量子化学計算を用いて M クラスター周囲の環境が M クラスターの電子状態、さらにはその反応機構に与える影響に関して考察した。

M クラスター周囲の環境を取り入れたモデル(Fig.1)において、フロンティア軌道を解析すると、Ser265 のみを含めたモデルにおいて、LUMO の軌道エネルギーが大きく安定化されていることが明らかになった。また、水素原子導入後の計算結果に関しては、当日発表する。

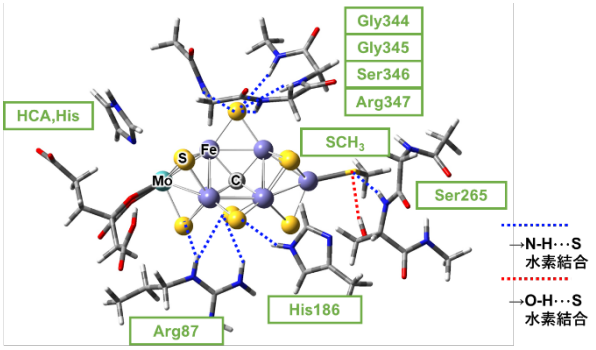


Fig.1 M クラスターとその周囲のアミノ酸

1) I. Era, et al. *Molecules*, **2021**, *26*, 6129.
2) Y. Kitagawa, et al. *Int. J. Quant. Chem.*, **2008**, *108*, 2881-2887.

© The Chemical Society of Japan

キラル配位子で保護されたサブナノ金クラスターの幾何構造と光特性

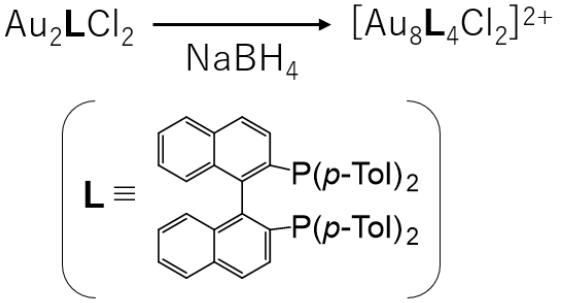
（北大院環境）○七分勇勝・鈴木麟太郎・陳宇翔・小川悠里・小西克明
Geometric and Optical Properties of Subnano Gold Clusters Ligated with Chiral Ligands (*Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University*) ○Yukatsu Shichibu, Rintaro Suzuki, Yuxiang Chen, Yuri Ogawa, Katsuaki Konishi

Recently, subnano gold clusters ligated with multi-dentate ligands have attracted growing attention from the perspective of structure and property. By using various alkyl-bridged diphosphines, we had previously succeeded to stabilize Au_{24} cores with double helical Au_{12} moieties[1] and icosahedral Au_{13} cores with antipentagonal Au_{10} moieties[2], and revealed their geometric structures and optical properties. In this study, we synthesized gold clusters protected by chiral tolBINAP ligands and investigated the correlations between the geometric and optical properties.

Keywords : Chiral; Gold Cluster; Diphosphine

多座配位子で保護されたサブナノ金クラスターは構造や機能の観点から近年高い注目を集めている。これまでに我々は、アルキル架橋型二座ホスフィンを用いることから二重らせん Au_{12} を含む Au_{24} コア[1]や反五角柱 Au_{10} を含む Au_{13} コア[2]の安定化に成功し、これらの金クラスターの幾何構造とともにユニークな光特性を明らかにしてきた。本研究では、新たに嵩高いキラル二座配位子の tolBINAP を用いて金クラスターを合成し、得られたクラスターの幾何構造と光特性の相関を調べた。

R/*S*-tolBINAP 配位金クラスターの合成は、Au(I)-ジホスフィン錯体の還元から行った（Scheme 1）。単離・精製により得た緑色生成物は、エレクトロスプレーイオン化質量分析から $[Au_8L_4Cl_2]^{2+}$ と帰属され、溶液の紫外可視光吸収スペクトル測定では 685 nm に孤立吸収帯が確認できた。以前に見出したアキラルな二座ホスフィンが配位した Au_8 クラスターでは 509 nm に孤立吸収帯がみられるが[3]、新たな Au_8 クラスターは 176 nm ものレッドシフトを示している。また、この Au_8 クラスターは光学活性や発光も観測された。本発表では、単結晶 X 線回折から決定された Au_8 クラスターの幾何構造をもとに、光特性との相関について報告する。



Scheme 1

[1] M. Sugiuchi *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 7855. [2] Y. Shichibu *et al.*, *Nanoscale Adv.* **2021**, *3*, 1005. [3] Y. Kamei *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7442.

© 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19日(火) 15:55 ~ 17:15 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-2vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：砂田 祐輔、水畑 吉行

日本語
15:55 ~ 16:05
[F1231-2vn-01]
ヒドリド還元による無酸素ポリ(ジメチルシリレン)の合成と高分子量ポリカルボシランへの変換
○若山 拓実[1]、本武 陽一[2]、佐藤 光彦[3]、久新 荘一郎[1] (1. 群馬大学、2. 一橋大学、3. 東京工科大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[F1231-2vn-02]
予想外なB-C結合開裂を引き起こすイミノホスホナミドクロロシリレンと$KBHEt_3$との反応
○淡路 拓矢[1]、高橋 慎太郎[1]、石井 昭彦[1]、中田 憲男[1] (1. 埼大院理工)

日本語
16:15 ~ 16:25
[F1231-2vn-03]
イミノホスホナミド配位子により安定化された二配位シリリウミリデンの合成と反応性
○風間 勇悟[1]、中谷 一貴[1]、石井 昭彦[1]、橋爪 大輔[2]、中田 憲男[1] (1. 埼玉大院理工、2. 理化学研究所)

日本語
16:25 ~ 16:35
[F1231-2vn-04]
拡張トリプチシル基を有する高周期14族元素二価化学種の合成と酸化反応
○若狭 優惟[1]、箕浦 真生[1] (1. 立教大理)

日本語
16:35 ~ 16:45
[F1231-2vn-05]
Sn_2C_2四員環1,3-ビススタンニレンの合成とその構造
○浅川 哲平[1]、菅又 功[1]、箕浦 真生[1] (1. 立教大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[F1231-2vn-06]
安定なゲルマニウム(Ⅱ)ヒドリドと二酸化炭素との反応 : 触媒的ヒドロホウ素化反応への展開
○赤間 瞭[1]、渡邉 亮太[2]、石井 昭彦[1]、中田 憲男[1] (1. 埼玉大院理工、2. 埼玉大理)

日本語
16:55 ~ 17:05
[F1231-2vn-07]
ロジウムと 4 価金属からなるオキソ架橋異種多核金属錯体の合成と反応性
○森 裕樹[1]、田中 真司[3]、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、3. 産総研触媒化学融合RC)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

17:05 ~ 17:15

[F1231-2vn-08]

（アミノシリル）ボランを用いるスチリルベンゾフランへのシリレントランスファー：炭素骨格再構築と脱芳香化を伴った含ケイ素環形成

○岡本 良紀[1]、稲垣 実希[1]、鳥越 尊[1]、大村 智通[1] (1. 京都工芸繊維大学)

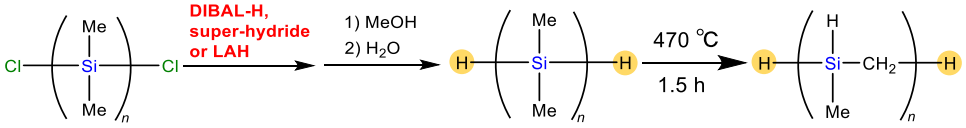
© 2024 公益社団法人日本化学会

ヒドリド還元による無酸素ポリ(ジメチルシリレン)の合成と高分子量ポリカルボシランへの変換

(群馬大院理工[1]・一橋大院ソーシャル・データサイエンス[2]・東京工科大セラミックス複合材料センター[3]) ○若山 拓実[1]・本武 陽一[2]・佐藤 光彦[3]・久新 荘一郎[1]
Synthesis of Oxygen-Free Poly(dimethylsilylene) by Hydride Reduction and Its Transformation to High Molecular Weight Polycarbosilane ([1]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University,* [2]*Graduate School of Social Data Science, Hitotsubashi University,* [3]*The Center for Ceramic Matrix Composites, Tokyo University of Technology*) ○ Takumi Wakayama,[1] Yoh-ichi Mototake,[2] Mitsuhiko Sato,[3] Soichiro Kyushin[1]

The heat resistance of silicon carbide fibers is known to be reduced due to a trace amount of oxygen contained in the fiber. We synthesized hydrogen-terminated oxygen-free poly(dimethylsilylene) by hydride reduction. Polycarbosilane was synthesized by using this. The high molecular weight component was significantly increased compared with polycarbosilane containing a trace amount of oxygen.
Keywords : Silicon Carbide Fiber; Polycarbosilane; Oxygen-Free Poly(dimethylsilylene)

炭化ケイ素繊維は優れた耐熱性材料であるが、繊維内に含まれている微量の酸素のため、耐熱性などの物性が低下することが知られている。当研究室では、重合後のポリ(ジメチルシリレン)を加水分解前にメチル化することによって、無酸素ポリ(ジメチルシリレン)を合成した[1)]。本研究では、以下の方法で重合後のポリ(ジメチルシリレン)を加水分解する前にヒドリド還元することによって、末端が水素原子のポリ(ジメチルシリレン)の合成を行った。さらに、これを加熱してポリカルボシランにした。



合成したポリカルボシランの GPC チャートから、微量の酸素を含むポリカルボシランと比べて高分子量成分が大幅に増加していることがわかった(図 1)。さらに、ポリ(ジメチルシリレン)の重合度の違いによりポリカルボシランの分子量分布がどのように変化するか調べた。

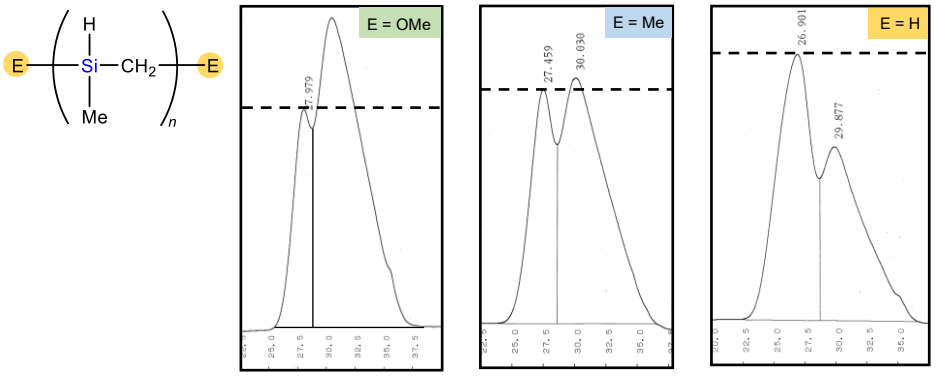


図 1. ポリカルボシラン(左：末端がメトキシ基, 中央：末端がメチル基, 右：末端が水素原子)の GPC チャート(スチレン-ジビニルベンゼン共重合体, THF).

1) S. Kyushin, K. Mizoguchi, T. Tanaka, T. Yamanobe, K. Hayashi, *Organometallics* **2020**, *39*, 4651.

© The Chemical Society of Japan

予想外な B–C 結合を引き起こすイミノホスホナミドクロロシリレンと $KBHEt_3$ との反応

（埼玉大院理工）○淡路 拓矢・高橋 慎太郎・石井 昭彦・中田 憲男

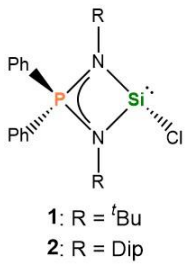
Reaction of Iminophosphonamido-chlorosilylene with $KBHEt_3$ Inducing Unexpected B–C Bond Cleavage (*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Takuya Awaji, Shintaro Takahashi, Akihiko Ishii, Norio Nakata

It is known that the reaction of silylene with borohydride compounds produces simple Lewis acid-base adduct and/or induces the insertion of silicon atom to B–H bond. Meanwhile, we have already reported the synthesis of iminophosphonamido-silylenes (**1** and **2**), which exhibit unique reactivities and diverse coordination chemistry based on their strong donor properties. Here we present the reaction of Dip-substituted silylene **2** (Dip = 2,6-diisopropylphenyl) with $KBHEt_3$.

When **2** was allowed to react with 2 equivalents of $KBHEt_3$ in C_6D_6, colorless crystals were obtained. X-Ray crystallographic analysis reveals that the product in this reaction is diethylsilylborate **3**, which was formed by unexpected B–C bond cleavage of triethylborate moiety.

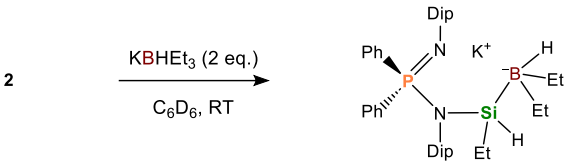
Keywords : Silylene, Iminophosphonamido, Hydride reduction, Bond Cleavage

シリレンとホウ素水素化物との反応では、単純な Lewis 酸・塩基付加体や B–H 結合にシリレンケイ素原子が挿入する反応が知られている [1-3]。一方、当研究室ではイミノホスホナミド配位子を有するクロロシリレン(**1** および **2**)の合成に成功しており、強いσ–ドナー性に基づく特異な反応性や多様な配位化学を明らかにしている [4,5]。本発表では、かさ高い Dip 基(Dip＝2,6-diisopropylphenyl)を有するシリレン **2** と $KBHEt_3$ との反応から予想外な B–C 結合開裂反応を見出したので報告する。



1: R = ^{t}Bu
2: R = Dip

2 と 2 当量の $KBHEt_3$ を重ベンゼン中、室温で作用させたところ、無色結晶が得られた。この結晶の X 線構造解析の結果、生成物はトリエチルボラート部位の予想外な B–C 開裂を伴って生成したジエチルシリルボラート **3** であった(収率 41%)。



3 (41%)

1) T, Kajiwara.; N, Takeda.; T, Sasamori.; N, Tokitoh. *Organometallics* **2004**, *23*, 4723–4734.
2) S, N, Swamy.; K, V, Raj.; K, Vanka.; S, Sen.; H, W, Roesky. *Chem. Commun.* **2019**, *55* 3536–3539.
3) S, Khoo.; C, Siu.; C. W. So. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9551–9559.
4) S, Takahashi.; J, Sekiguchi.; A, Ishii.; N, Nakata. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4055–4059.
5) S, Takahashi.; A, Ishii.; N, Nakata. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6728-6731.

© The Chemical Society of Japan

イミノホスホナミド配位子により安定化された二配位シリリウミリデンの合成と反応性

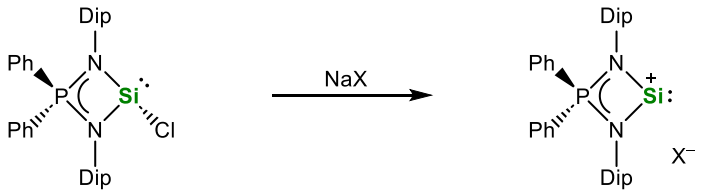
(埼玉大院理工[1]・理化学研究所[2]) ○風間 勇悟[1]・中谷 一貴[1]・石井 昭彦[1]・橋爪 大輔[2]・中田 憲男[1]

Synthesis and Reactivities of Two-coordinated Silyliumylidene Stabilized by an Iminophosphonamide Ligand ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*, [2]*RIKEN*) ○Yugo Kazama,[1] Kazuki Nakaya,[1] Akihiko Ishii,[1] Daisuke Hashizume,[2] Norio Nakata[1]

Silyliumylidenes are expected to have ambiphilic character of high Lewis acidity and basicity due to the silicon atom having a lone pair of electrons and two vacant p-orbitals. Although many examples of silyliumylidenes stabilized by appropriate ligands or Lewis base coordination have been reported in recent years, the synthesis and reactivities of two-coordinated silyliumylidenes are quite limited. Meanwhile, we have successfully synthesized chlorosilylenes (**1**) supported by an iminophosphonamide ligand, which shows strong electron donating property. In this presentation, we report the synthesis of two-coordinated silyliumylidene (**2**$^+$) by a chloride abstraction reaction of **1**. We also describe some reactivities of **2**$^+$ towards small molecules and transition metal complexes.

Keywords : Silylene; Silyliumylidene; Iminophosphonamide; Complexation

カチオン性のケイ素二価化学種であるシリリウミリデンは、ケイ素原子上の二つの空の軌道による高い Lewis 酸性と、一つの孤立電子対による Lewis 塩基性のアンビフィリックな性質を示すことが期待される。シリリウミリデンは不安定な化学種であり、適切な配位子や Lewis 塩基の配位による安定化を受け合成される。近年、多くのシリリウミリデンの例が報告されているが、二配位のシリリウミリデンの例やその反応性に関する報告は限られている。当研究室では、強い電子供与性配位子であるイミノホスホナミド配位子により安定化されたクロロシリレン **1** の合成に成功しており、その高い σ ドナー性に起因する特異な反応性を見出している[1)]。本研究では、**1** の塩素引き抜き反応から対応する二配位シリリウミリデン **2**$^+$を合成した。また、合成したシリリウミリデンの小分子や遷移金属錯体に対する反応性についても検討したので併せて報告する。



1
Dip = 2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$

2X
X = B(C$_6$F$_5$)$_4$
B[(4-Si^{t}BuMe$_2$)C$_6$F$_4$]$_4$

1) Takahashi, S.; Sekiguchi, J.; Ishii, A.; Nakata, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4055.

© The Chemical Society of Japan

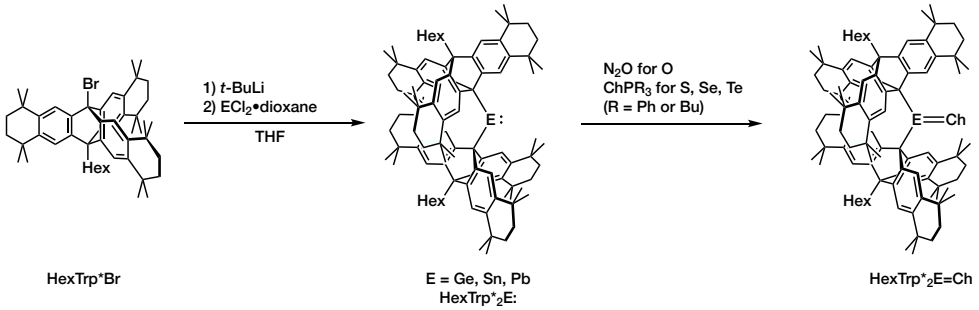
拡張トリプチシル基を有する高周期 14 族元素二価化学種の酸化反応

（立教大理）○若狭 優惟・箕浦 真生
Oxidation Reaction of Divalent Species of Group 14 Elements Having Extended Triptycyl Groups (*College of Science, Rikkyo University*) ○Yui Wakasa, Mao Minoura

Heavy ketones (R_2E=O, E = Si, Ge, Sn, Pb) are heavier analogues of ketone which have been known as highly reactive species. To isolate highly reactive species, it is important to introduce bulky substituents around the reactive chemical bond. We have designed and synthesized an extended triptycyl group, Trp* which can be used to stabilize highly reactive species and tune the crystallinity by introducing a Hex chain at the bridge position (HexTrp*). We have succeeded isolation of divalent species, germylene, stannylene and plumbylene having HexTrp* groups (HexTrp*$_2$E:, E = Ge, Sn, Pb). We will also report the reactivity of those divalent species.
Keywords : Triptycene; Heavy ketones; Group 14 elements; Crystal engineering; X-ray single crystal analysis

ケトン(C=O)の炭素を同族の高周期元素に置き換えた重いケトン(E=O, E = Si, Ge, Sn, Pb)は高い反応性を有することから、単離例はケイ素およびゲルマニウム類縁体であるシラノン [1]、ゲルマノン [2] それぞれ一例のみである。我々はトリプチシル骨格を有する剛直なアルキル置換基(Trp*)を活用することで、多くの高反応性化学種の合成単離を行なってきた。また、最近 Trp*基の橋頭位にヘキシル基を導入することにより、電子的な影響を与えることなく、化合物の結晶性向上が可能であることを見出している(HexTrp*)。本発表では、重いケトン類の有用な前駆体となる HexTrp*基を用いた Ge, Sn, Pb の二価化学種の合成を行い、それらの酸化反応による重いケトン類の合成について報告する。

HexTrp*Br を用いて HexTrp*$_2$E:(E = Ge, Sn, Pb)をそれぞれ赤橙色、赤色、紫色固体として合成単離を行った。これら二価化学種の亜酸化窒素との反応では酸化反応が進行した。対応するカルコゲン化反応についても報告する。



1) R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2019**, *58*, 9425–9428.
2) L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nature Chem*. **2021**, *4*, 361–365.

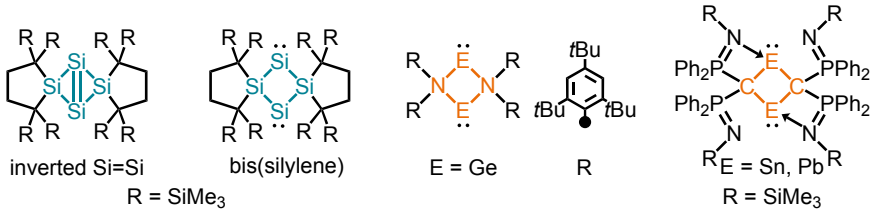
© The Chemical Society of Japan

Sn_2C_2 四員環 1,3-ビススタンニレンの合成とその構造

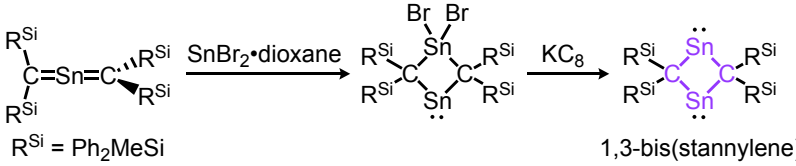
（立教大理 [1]）○浅川 哲平 [1]・菅又 功 [1]・箕浦 真生 [1]
Synthesis and structure of a 1,3-bis(stannylene) with Sn_2C_2 four-membered ring ([1]*College of Science, Rikkyo University*) ○Teppei Asakawa,[1] Koh Sugamata,[1] Mao Minoura[1]

Four-membered ring compounds containing heavier main group elements have been studied due to their unique structures and properties. Recently, synthesis of a tetrasilabicyclo[1.1.0]but-1(3)-ene with an inverted Si=Si bonds has been reported. However, there are very few reports on its isomers, such as the four-membered ring 1,3-bis(metallylene). Recently, we have reported the synthesis of a four-membered ring stannylene by the reaction of the liner 2-stannapropadiene with $SnBr_2$. Herein, the reduction of the four-membered ring stannylene gave the corresponding 1,3-bis(stannylene). The detailed synthesis and structure of the isolable 1,3-bis(stannylene) will be discussed.
Keywords : Stannylenes; Silyl substituent; Tin; X-ray structural analysis

高周期典型元素を含む四員環化合物は、その特徴的な構造や性質に興味がもたれている。最近、Si_4 骨格をもつ四員環化合物が合成・単離され、反転した Si=Si 結合を有することが明らかにされた [1]。ビスシリレンは反転二重結合化合物の異性体と考えられるが、その寄与はほとんどないことが報告されている。このような四員環 1,3-ビスメタリレンの報告例は極めて少なく、配位安定化されたものや隣接窒素原子により安定化された E_2N_2 型のものに限られている [2]。



最近我々は、直線アレン型 2-スタンナプロパジエンと臭化スズ(II)との反応により、対応する四員環スタンニレンが得られることを明らかにした。本発表では、その四員環スタンニレンを還元することにより、Sn_2C_2 型 1,3-ビススタンニレンを安定な化合物として単離した。その構造や性質について報告する。



1) T. Iwamoto, T. Abe, K. Sugimoto, D. Hashizume, H. Matsui, R. Kishi, M. Nakano, S. Ishida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4371–1375.
2) P. P. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1990**, *22*, 1587–1589; W. P. Leung, Z. X. Wang, H. W. Li, T. C. W. Mak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2501–2503.

© The Chemical Society of Japan

安定なゲルマニウム(II)ヒドリドと二酸化炭素との反応 ： 触媒的ヒドロホウ素化反応への展開

(埼玉大院理工[1]・埼玉大理[2]) ○赤間 瞭[1]・渡邉 亮太[2]・石井 昭彦[1]・中田 憲男[1]
Reaction of stable germanium (II) hydride with carbon dioxide: Application to catalytic hydroboration ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University,* [2]*Faculty of Science, Saitama University*) ○Ryo Akama,[1] Ryota Watanabe,[2] Akihiko Ishii,[1] Norio Nakata[1]

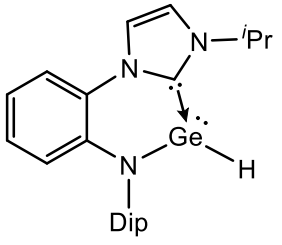
Since the first report of stable germanium (II) species by Lappert, numerous stable germanium (II) species supported by various ligands have been published. Among them, only three examples of germanium (II) hydride, in which one of the substituents of germanium (II) species is a hydrogen atom, has been reported, so that studies on their reactivities have been limited. Here, we present the synthesis of germanium (II) hydride **1** supported by an intramolecular NHC-amino ligand (NHC = *N*-heterocyclic carbene) and its reactivities and catalytic application for the hydroboration reaction of carbon dioxide.

For example, **1** was readily reacted with CO_2 or CS_2 in C_6D_6 to quantitatively furnish the corresponding adducts **2** or **3**, respectively. **1** can also act at an effective catalyst for the hydroboration of CO_2 with pinacolborane (HBpin).

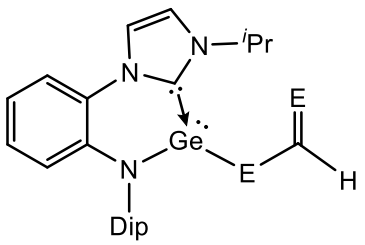
Keywords : Germanium; Hydrogermylene; Carbon dioxide; Hydroboration; N-formylation

カルベンの高周期類縁体であるゲルマニウム(II)化学種は、Lappert によって初めて報告されて以来 [1]、様々な配位子により多くの安定ゲルマニウム(II)化合物が報告されている。その中で、ゲルマニウム原子上の置換基の一つが水素原子であるゲルマニウム(II)ヒドリドは、わずか 3 例しか報告されておらず、その反応性に関する研究も限られている。本研究では、分子内 NHC–アミノ配位子 (NHC = *N*–ヘテロ環状カルベン) を導入したゲルマニウム(II)ヒドリド **1** を合成し、種々の試薬を用いた反応性を検討したので報告する。

例えば、**1** は二酸化炭素および二硫化炭素と容易に反応し、それぞれ対応する付加生成物 **2** および **3** が定量的に生成した。また、触媒量 (5 mol%) の **1** と HBpin を用いた二酸化炭素のヒドロホウ素化反応や生成したギ酸誘導体を用いたアミンの *N*–ホルミル化反応についても検討したので併せて報告する。



1 (77%), Dip = 2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$



2 (E = O), **3** (E = S)

1) Gynane, M. J. S.;Harris, D. H.; Lappert, M. F.; Power, P. P.; Riviere, P.; Riviere-Baudet, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004–2009.

© The Chemical Society of Japan

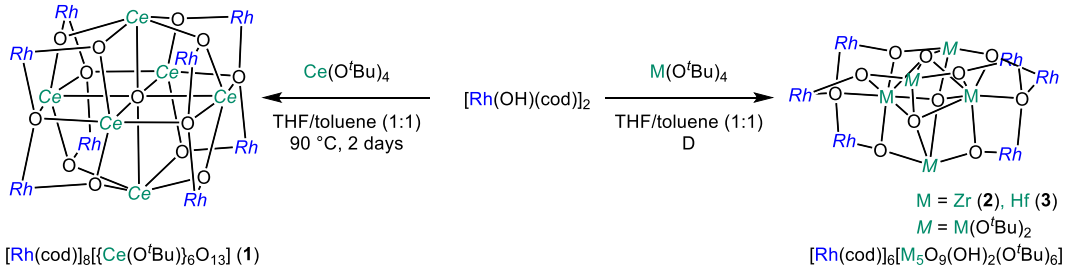
ロジウムと 4 価金属からなるオキソ架橋異種多核金属錯体の合成と反応性

（阪大院基礎工[1]・産総研 触媒化学融合 RC[2]・阪大院薬[3]）○森 裕樹[1]・田中 真司[2]・真島 和志[3]・草本 哲郎[1]・劒 隼人[1]

Synthesis and Reactivity of Oxo-bridged Multi-nuclear Complexes Containing Rhodium and Tetra-valent Metals ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, AIST,* [3]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University)*
○Hiroki Mori[1], Shinji Tanaka[2], Kazushi Mashima[3], Tetsuro Kusamoto[1], Hayato Tsurugi[1]

Oxo-bridged heterometallic complexes composed of polyacids with other metals on the bridging oxo ligands have attracted attention due to the similarity to the active site of recently developed single-atom catalysts (SACs). Catalytic performance of the active site for SACs is significantly affected by the surrounding environment; synthesis and clarification of the electronic structure for noble metal-decorated polyacids provide the important insights into the characteristics of SACs. Herein, we report on the synthesis and structure of a tetradeca-nuclear complex, $[Rh(cod)]_8[\{Ce(O^tBu)\}_6O_{13}]$ (**1**), containing a Lindqvist-type cerium polyoxometalate core surrounded by eight cationic rhodium species by treating $[Rh(OH)(cod)]_2$ with $Ce(O^tBu)_4$, while reactions with $M(O^tBu)_4$ (M = Zr, Hf) gave undeca-nuclear complexes, $[Rh(cod)]_6[M_5O_9(OH)_2(O^tBu)_6]$ (**2**: M = Zr, **3**: M = Hf). Among the synthesized heterometallic clusters, we found that reduction of complex **1** with Cp^*_2Co afforded the corresponding one-electron reduced mixed-valent complex **4** with keeping the tetradeca-nuclear structure.
Keywords: Rhodium complex, Cerium complex, Oxo-bridged ligand, Multi-metallic cluster, Reduction

ポリ酸のオキソ架橋を介して他の金属を導入した異種多核金属錯体は、金属酸化物に単原子の金属を担持した single-atom catalysts (SACs) の活性点に類似した構造である。SACs では活性点の反応活性や電子状態に担体の影響が強く現れることから、貴金属で修飾したポリ酸の合成と構造や電子状態の解明は、SACs が示す特性解明につながる重要な知見となる。今回われわれは、$Ce(O^tBu)_4$ と $[Rh(OH)(cod)]_2$ の反応により、セリウムから成る Lindqvist 型ポリ酸のオキソ架橋に 8 個のロジウムが導入された 14 核錯体 $[Rh(cod)]_8[\{Ce(O^tBu)\}_6O_{13}]$ (**1**) が得られることを見出した。また、$M(O^tBu)_4$ とロジウム錯体の反応では、11 核錯体 $[Rh(cod)]_6[M_5O_9(OH)_2(O^tBu)_6]$ (M = Zr (**2**), Hf (**3**)) を得た。それぞれ錯体を Cp^*_2Co により還元すると、錯体 **1** を用いた場合にセリウム中心が還元された混合原子価錯体を与えることを見出した。DFT 計算による各錯体の軌道エネルギー準位に対する金属の影響についても発表する。



[Rh(cod)]$_8$[{Ce(O^{t}Bu)}$_6$O$_{13}$] (**1**)

[Rh(cod)]$_6$[M$_5$O$_9$(OH)$_2$(O^{t}Bu)$_6$]

© The Chemical Society of Japan

(アミノシリル)ボランを用いるスチリルベンゾフランへのシリレントランスファー：炭素骨格再構築と脱芳香化を伴った含ケイ素環形成

(京都工芸繊維大学) ○岡本 良紀・稲垣 実希・鳥越 尊・大村 智通

Silylene Transfer to Styrylbenzofurans from (Aminosilyl)boronic Ester: Formation of Silicon-Containing Rings through Carbon Skeletal Reorganization with Dearomatization (*Kyoto Institute of Technology*) ○Yoshiki Okamoto, Miki Inagaki, Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura

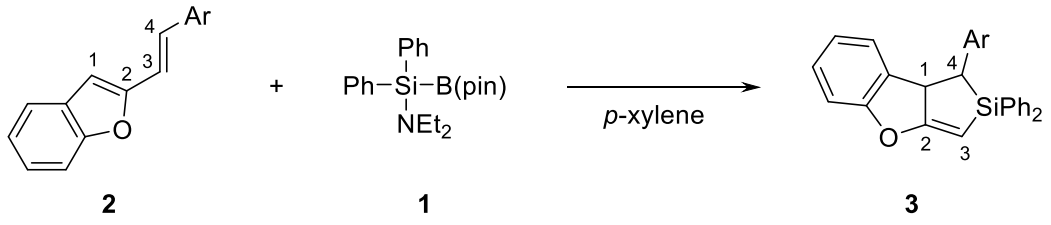
The reaction of silylene (:SiR_2) with (*E*,*E*)-1,4-diphenyl-1,3-butadiene proceeds through carbon skeletal reorganization of the diene to afford 2,3-diphenyl-2,3-dihydrosilole.[1] This reaction pattern of silylene has never been studied for the substrates other than 1,3-dienes.[2] Herein, we describe a related reaction of silylene with 2-(*β*-styryl)benzofurans.

The reaction of (aminosilyl)boronic ester **1** and (*E*)-2-(*β*-styryl)benzofuran (**2**) was carried out in heated *p*-xylene. We found that silicon-containing ring formation took place with carbon skeletal reorganization and dearomatization to afford **3**. This reaction proceeded through silylene transfer from **1** to the double bond of **2** as a key elementary step.

Keywords : Skeletal Reorganization; Silylene; Silylboronic Ester; Benzofuran; Silole

二価ケイ素化学種シリレン(:SiR_2)と(*E*,*E*)-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンの反応は、ジエンの炭素骨格再構築を伴って進行し、2,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロシロールを与えることが知られている[1]。一方、1,3-ジエン以外の基質には、研究は展開されていなかった[2]。今回、2-(*β*-スチリル)ベンゾフランで同形式の反応が進行することを明らかにした。

(アミノシリル)ボラン **1** と(*E*)-2-(*β*-スチリル)ベンゾフラン(**2**)を *p*-キシレン中で加熱したところ、炭素骨格再構築と脱芳香化を伴う含ケイ素環形成が進行し、**3** が生成することを見出した。**1** から **2** の二重結合部位へのシリレントランスファーを起点として反応が進行したと考えられる。



2 **1** **3**

1) (a) H. Sakurai, Y. Kobayashi, R. Sato, Y. Nakadaira, *Chem. Lett.* **1983**, 1197; (b) H. Appler, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 261; (c) I. Sasaki, A. Maebashi, J. Li, T. Ohmura, M. Suginome, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101573.

2) 稲垣, 鳥越, 大村, 日本化学会第 103 春季年会(2023), K503-2am-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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1111(11号館 [1階] 1111)

[E1111-2pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：安井 孝介、仙波 一彦

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1111-2pm-01]
ニッケル触媒を用いた求電子的アミノ化試薬によるビフェニレン炭素ー炭素結合のアミノ化
○井上 健[1]、西野 創士[1]、安井 孝介[1]、平野 康次[1] (1. 大阪大学院工学研究科)

英語
13:10 ~ 13:20
[E1111-2pm-02]
ニッケル触媒によるアシルシランとノルボルネンとの反応によるシリルエノールエーテル合成の反応機構研究
○松浦 晃久[1]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1111-2pm-03]
新規有機チオメチル化剤を用いたNi触媒によるハロアレーンのチオメチル化
○豊田 冴英[1]、飯泉 慶一朗[1]、山口 潤一郎[1] (1. 早稲田大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1111-2pm-04]
ニッケル触媒によるメタラサイクル形成を鍵とした2-フルオロベンゾフランとアリールホウ酸のカップリング反応
○矢吹 晴菜[1]、森岡 龍太郎[1]、渕辺 耕平[1]、市川 淳士[2]、藤田 健志[2] (1. 筑波大学、2. 相模中央化学研究所)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1111-2pm-05]
トリアリールホウ素を単座配位子として有するニッケル(0)錯体の合成と反応性
○水取 宥敬[1]、山内 泰宏[1]、植竹 裕太[1,2]、櫻井 英博[1,2]、生越 専介[1]、星本 陽一[1,3] (1. 大阪大学、2. 大阪大学ICS-OTRI、3. 大阪大学大学院工学研究科附属フューチャーイノベーションセンター)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1111-2pm-06]
ニッケル触媒を用いたフッ化アシルとTMSCNによるスチレンの光駆動型アシルシアノ化反応
○佐伯 嶺於[1]、奥 直樹[2]、土井 夕梨子[1]、三浦 智也[1] (1. 岡山大院環境生命自然、2. 京大院工)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1111-2pm-07]
PAIPピンサー配位子を有するニッケル錯体の合成と反応性

© 2024 公益社団法人日本化学会

○浅野 勇翔[1]、長瀬 光太郎、原 尚文、仙波 一彦[1]、中尾 佳亮[1] (1. 京都大学大学院　工学研究科)

14:10 ~ 14:30

休憩

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1111-2pm-08]

Ni-フォトレドックス触媒を用いたアルケニルハライドと含窒素複素環化合物の*E*/*Z*立体収束的カップリング反応の開発

○西野 荘大[1]、首藤 航[1]、倉橋 拓也[1] (1. 関西学院大学)

日本語

14:40 ~ 14:50

[E1111-2pm-09]

オルトギ酸エステルからのアルコキシラジカル生成を活用したカップリング反応

○重村 早紀[1]、倉橋 拓也[1] (1. 関西学院大学)

日本語

14:50 ~ 15:00

[E1111-2pm-10]

Ni触媒によるアリールスルホンのクロスカップリングの開発と反応機構解析

○大蔵 竜盛[1]、南保 正和[1]、キャサリン クラッデン[1] (1. 名古屋大学)

日本語

15:00 ~ 15:10

[E1111-2pm-11]

配向基を導入したポリフェニレンエーテル型ポリマーの合成とニッケル触媒による制御分解

○森田 大貴[1]、小川 敏史[1]、徐 于懿[1]、宇山 浩[1]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

日本語

15:10 ~ 15:20

[E1111-2pm-12]

配向基を導入したポリフェニレンスルフィド型ポリマーの合成とニッケル触媒による炭素－硫黄結合切断を経るモノマーへの制御分解

○竹中 菜実樹[1]、小川 敏史[1]、徐 于懿[1]、宇山 浩[1]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

日本語

15:20 ~ 15:30

[E1111-2pm-13]

チオールとアルデヒドの光誘起脱水素カップリングによるチオエステル合成

○三木 祥輔[1]、河﨑 泰林[1]、村上 正浩[1]、石田 直樹[1] (1. 京都大学)

日本語

15:30 ~ 15:40

[E1111-2pm-14]

メカノレドックス/ニッケル協働触媒を用いたC–Oカップリング反応

○久積 怜苑[1]、瀬尾 珠恵[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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ニッケル触媒を用いた求電子的アミノ化試薬によるビフェニレン炭素－炭素結合のアミノ化

（阪大院工）○井上 健・西野 創士・安井 孝介・平野 康次
Nickel-Catalyzed Amination of Biphenylene C–C Bonds with Electrophilic Amination Reagents (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)
○Takeru Inoue, Soshi Nishino, Kosuke Yasui, Koji Hirano

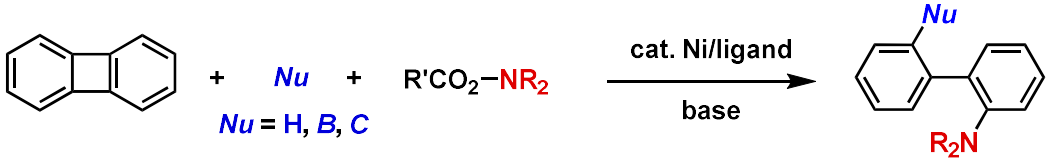
Deconstructive functionalization of cyclic compounds has emerged as a synthetic strategy providing compounds that are otherwise challenging to synthesize[1]. However, most existing methods require a stoichiometric amount of reagents. Moreover, it is necessary to expand a range of introduced functional groups to access a wider variety of compounds.

In this study, we focused on expanding the functional groups in deconstructive functionalization based on the nitrogen-umpolung-enabled reactions[2]. As a proof-of-concept, we commenced with reactions using biphenylene. As a result, we developed the nickel-catalyzed deconstructive aminoarylation of biphenylene with arylboronates and hydroxylamine derivatives, involving the ring opening of biphenylene. In this presentation, we will also discuss the related aminoborylation and hydroamination reactions of biphenylene.

Keywords：Nickel catalysts; Electrophilic amination; Biphenylenes; C-C Bond cleavage

環状化合物を開環しつつ官能基化する手法は、通常合成しがたい化合物群の合成を可能にするため、近年にわかに開発されている[1]。一方，既存の手法の多くは化学量論量の試薬を用い、また導入できる官能基の種類には追究の余地がある。

本研究では当研究室で開発してきた極性転換に基づく求電子的アミノ化に立脚し[2]、開環をともなう官能基化において導入できる官能基の多様化を目指した。まずは、そのプルーフオブコンセプトとしてビフェニレンのアリールアミノ化反応の開発に取り組んだ。その結果、適切な Ni 触媒存在下、ビフェニレン、アリールボロン酸エステル、ヒドロキシルアミン誘導体を反応させると、ビフェニレンの開環をともない、対応するアリールアミノ化体が得られることを見出した。付随して、アミノホウ素化反応およびヒドロアミノ化反応についても合わせて報告する。



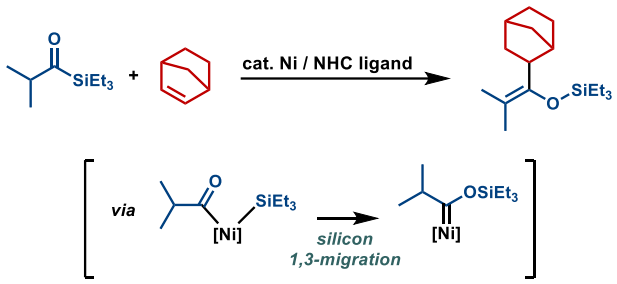
1) (a) Roque, J. P.; Kuroda, Y.; Göttemann, L. T.; Sarpong, R. *Science* **2018**, *361,* 171-174. (b) Roque, J. P.; Kuroda, Y.; Göttemann, L. T.; Sarpong, R. *Nature* **2018**, *564,* 244-248. (c) Review: Morcillo, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58,* 14044-14054.
2) Hirano, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96,* 198-207.

© The Chemical Society of Japan

Mechanistic Studies of Nickel-Catalyzed Reaction of Acylsilanes with Norbornenes for the Synthesis of Silyl Enol Ethers

(1*Osaka Univ.* 2 *Osaka Univ. ICS-OTRI*) ○Akihisa Matsuura,[1] Mamoru Tobisu[1, 2]
Keywords: *Nickel catalyst; DFT calculations; Acylsilane; Silyl enol ether; Norbornene*

Our group reported on Pd-catalyzed cyclopropanation of alkenes using acylsilanes[1)]. Mechanistic studies revealed that the reaction proceeds via oxidative addition of the C–Si bond of acylsilane and the subsequent 1,3-migration of a silyl group to form palladium-siloxycarbene intermediate[2)]. On the other hand, when a nickel catalyst was used, aliphatic acylsilanes reacted with norbornene to form silyl enol ethers[3)], rather than undergoing decarbonylation or cyclopropanation[4,5)]. Mechanistic studies based on DFT calculations will be presented.
Keywords : Nickel catalyst; DFT calculations; Acylsilane; Silyl enol ether; Norbornene



1) Sakurai, S.; Inagaki, T.; Kodama, T.; Yamanaka, M.; Tobisu, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1099.
2) Inagaki, T; Kodama, T.; Tobisu, M. *Nature Catal. in press* (doi: 10.1038s41929-023-01081-5)
3) Matsuura, A.; Tobisu, M.; *The 103rd CSJ Annual Meeting*, K406-1am-10 (**2023**)
4) Nakatani, S.; Ito, Y.; Sakurai, S.; Kodama, T.; Tobisu, M.; *J. Org. Chem.,* **2020**, *85*, 7588.
5) Srimontree, W.; Lakornwong, W.; Rueping, M.; *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 9330.

© The Chemical Society of Japan

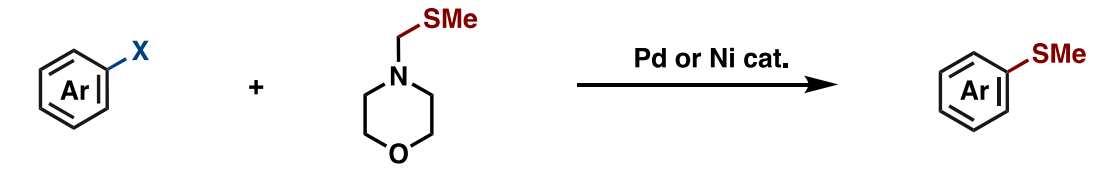
新規有機チオメチル化剤を用いた Pd/Ni 触媒によるハロアレーンのチオメチル化

（早大先進理工）○豊田 冴英・飯泉 慶一朗・山口 潤一郎
Pd/Ni-catalyzed thiomethylation of haloarenes using a novel organic thiomethylating agent (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Sae Toyoda, Keiichiro Iizumi, Junichiro Yamaguchi

Aryl sulfides are important motiefs that are frequently used in pharmaceuticals and agrochemicals. In recent years, research on the C–S bond formation has rapidly progressed, particularly the method for cross coupling reaction between aryl halides and thioalkylating agents. However, there are few reports on thiomethylation because methanethiol, which has been used for coupling with aryl halides, is highly volatile and poisons metal catalysts. In this study, we succeeded in the palladium-catalyzed thiomethylation of aryl halides using a novel organic thiomethylating agent. Additionally, we achieved thiomethylation of arylsulfonates in the presence of nickel catalyst.
Keywords : sulfidation; thiomethylation; organic thiomethylating agent*; Pd; Ni*

アリールスルフィドは医農薬に頻出する重要な構造である。そのため近年、スルフィド化の研究は遷移金属触媒を用いたハロゲン化アリールとチオアルキル化剤のクロスカップリング反応を中心に急速に発展している。しかし、ハロゲン化アリールのチオメチル化については、メタンチオールの高い揮発性や、金属触媒を被毒することから困難であり、報告例が少ない[1)]。

今回我々は、独自に開発した新規有機チオメチル化剤を用いて、パラジウム触媒によるハロゲン化アリールのチオメチル化に成功した。また、本有機チオメチル化剤を用いると、ニッケル触媒存在下、アリールスルホナートのチオメチル化も進行することを見いだした。本試剤は、合成・使用が容易である上に、系中でチオメチルアニオンを少量ずつ発生させることで金属触媒の被毒を抑制できると考えられる。



1) (a) Baldovino-Pantaleón, O.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Adv. Synth. Catal*. **2006**, *348*, 236–242.
(b) Isshiki, R.; Kurosawa, M. B.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *J. Am. Chem. Soc*. **2021**, *143*, 10333–10340.
(c) Hopkins, B. A.; Zavesky, B.; White, D. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 7547–7550.

© The Chemical Society of Japan

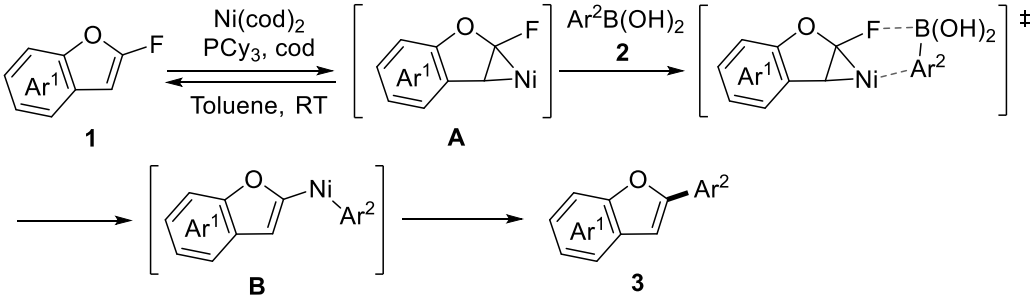
ニッケル触媒によるメタラサイクル形成を鍵とした 2-フルオロベンゾフランとアリールホウ酸のカップリング反応

（筑波大数理[1]・相模中研[2]）○矢吹 晴菜[1]・森岡 龍太郎[1]・渕辺 耕平[1]・市川 淳士[2]・藤田 健志[2]
Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of 2-Fluorobenzofurans with Arylboronic acids via Construction of Metalacycles ([1]*Division of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,* [2]*Sagami Chemical Research Institute*)
○Haruna Yabuki,[1] Ryutaro Morioka,[1] Kohei Fuchibe,[1] Junji Ichikawa,[2] Takeshi Fujita[2]

We developed a synthetic method for 2-arylbenzofurans using C–F bond activation via metallacycle formation as a key step. Treating 2-fluorobenzofurans **1** with arylboronic acids **2** and a zero-valent nickel catalyst at room temperature resulted in high yields of Suzuki–Miyaura-type coupling products. NMR analysises suggested that the reaction proceeded via the formation of nickelacyclopropane **A** followed by *β*-fluorine elimination, rather than direct oxidative addition of the C–F bond.
Keywords : C–F Bond Activation; Metallacycles; β-Fluorine Elimination; Benzofurans; Arylboronic Acids

ベンゾフラン骨格を持つ化合物は医農薬や機能性材料として利用されており、中でも 2 位にアリール基を有するベンゾフランには、抗炎症作用などの生物活性を示す天然物もある。これまでのアリール置換ベンゾフランの合成法は、炭素–ハロゲン結合の遷移金属への酸化的付加を利用しているが、C–Br および C–I 結合の変換には加熱や特殊な反応剤を必要としていた。一方、我々は既に 2-フルオロベンゾフランの合成法を確立しているが[1)]、ベンゾフランの C–F 結合の変換反応は極めて少なく[2)]、未開拓である。そこで今回、メタラサイクル形成を鍵とする C–F 結合の活性化を活用して、2-アリールベンゾフランの合成法を開発した。

0 価ニッケル触媒の存在下で、2-フルオロベンゾフラン **1** に対してアリールボロン酸 **2** を作用させたところ、鈴木–宮浦カップリング型の脱フッ素置換が室温で進行し、2-アリールベンゾフラン **3** を高収率で与えた。NMR による反応中間体の解析から、この反応は C–F 結合の直接的な酸化的付加ではなく、想定通りニッケラシクロプロパン **A** の形成と続く *β*-フッ素脱離を経て **(B)**、円滑に進行したと考えている。



1) Morioka, R.; Fujita, T.; Ichikawa, J. *Helv. Chim. Acta* **2020**, *103*, e2000159.
2) Fujita, T.; Morioka, R.; Fukuda, T.; Suzuki, N.; Ichikawa, J. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 8500; Li, Y. *Monatsh Chem*. **2022**, *153*, 193.

© The Chemical Society of Japan

トリアリールホウ素を単座配位子として有するニッケル(0)錯体の合成と反応性

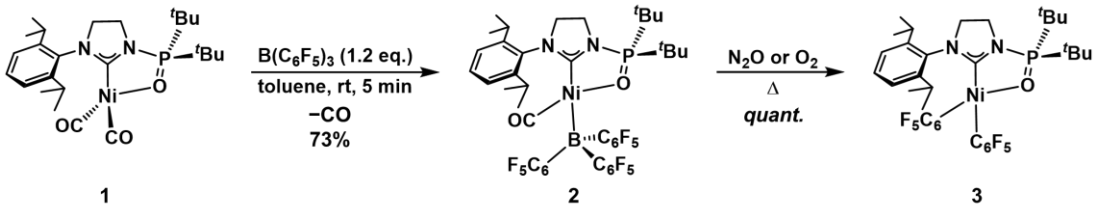
（阪大院工[1]・阪大 ICS-OTRI[2]・阪大 CFi[3]）○水取 宥敬[1]・山内 泰宏[1]・植竹 裕太[1,2]・櫻井 英博[1,2]・生越 専介[1]・星本 陽一[1,3]

Synthesis and Reactivity of Ni(0) Complexes Bearing Monodentate Triarylborane Ligands

([1]*Faculty of Engineering, Osaka University*, [2]*ICS-OTRI, Osaka University,* [3]*Center for Future Innovation (CFi), Faculty of Engineering, Osaka University*) Yutaka Mondori,[1] Yasuhiro Yamauchi,[1] Yuta Uetake,[1,2] Hidehiro Sakurai,[1,2] Sensuke Ogoshi,[1] Yoichi Hoshimoto[1,3]

Tris(pentafluorophenyl)borane, $B(C_6F_5)_3$, is the representative boron-based Lewis acid, which has been widely used for various molecular transformations. We recently revealed the synthesis of Ni(0) complexes (**2**) bearing *N*-phosphine oxide-substituted imidazolinylidenes (PoxIms) and $B(C_6F_5)_3$ as a monodentate σ-accepting ligand, namely a Z-type ligand. This is the first example on a transition metal complex including a bonding interaction between metal centers and $B(C_6F_5)_3$. In this work, we report the reaction between **2** and gaseous oxidants to afford Ni(II) biaryl complexes (**2**) through the aryl group transfer from the triarylborane ligands.
Keywords : Nickel complex; Z-type ligand; N-Heterocyclic carbene; Borane

トリスペンタフルオロフェニルボラン $B(C_6F_5)_3$ は代表的なルイス酸性ホウ素化合物であり、様々な分子変換反応に利用されてきた。[1] 当研究室では、窒素上にホスフィンオキシドを導入した *N*-ヘテロ環状カルベン [2] を有するニッケルジカルボニル錯体 (**1**) と $B(C_6F_5)_3$ との反応により、$B(C_6F_5)_3$ を Z 型配位子として有するニッケル(0)錯体 (**3**) の合成とその同定について報告してきた。[3] これは遷移金属と $B(C_6F_5)_3$ との間に結合性相互作用を有する遷移金属錯体の初めての例である。[4–5] 本研究では、当該の錯体に対して一酸化二窒素または酸素を作用させることにより、ニッケルビアリール錯体 (**3**) が得られることを見出した。



1) G. Erker, *Dalton Trans.*, **2005**, 1883. 2) Y. Hoshimoto, S. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **2021**, *94*, 327. 3) 第 103 回春季年会 K406-1am-04 4) A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 859. 5) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Dalton Trans*., **2011**, *40*, 549.

© The Chemical Society of Japan

ニッケル触媒を用いたフッ化アシルと TMSCN によるスチレンの光駆動型アシルシアノ化反応

(岡山大院環境生命自然[1]・京大院工[2])○佐伯 嶺於[1]・奥 直樹[2]・土井 夕梨子[1]・三浦 智也[1]
Photodriven Nickel-Catalyzed Acylcyanation of Styrenes with Acyl Fluorides and TMSCN ([1]*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology*, *Okayama University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)
○Reo Saeki,[1] Naoki Oku,[2] Yuriko Doi, [1] Tomoya Miura[1]

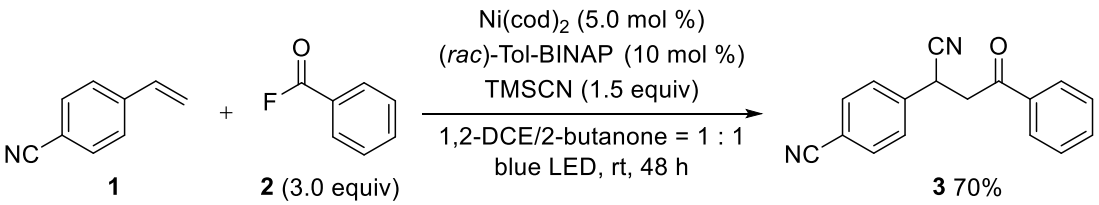
Photodriven transition-metal-catalyzed reactions without exogeneous photocatalysts have rapidly gained much attention in the past few years. Herein, we report a photodriven nickel-catalyzed acylcyanation of styrenes with acyl fluorides and TMSCN.

The mixture of 4-cyano styrene (**1**), benzoyl fluoride (**2**), and TMSCN was stirred at room temperature under blue LED irradiation for 48 hours in the presence of $Ni(cod)_2$ and (*rac*)-Tol-BINAP. The desirable product **3** was isolated in 70% yield. The photoexcited nickel complex generates acyl radicals from acyl fluorides. The resulting radicals add onto the C–C double bond of styrenes, and then the CN group is introduced at the benzylic position. This method can be applied to a variety of styrenes and acyl fluorides including the substructure of natural products and pharmaceuticals.

Keywords : acylcyanation, acyl fluoride, nickel, photoreaction, radical reaction

ルテニウムやイリジウムなどの光触媒を加えることなく進行する光駆動型遷移金属触媒反応は、ここ数年で急速に注目を集めている。今回我々は、ニッケル触媒存在下でフッ化アシルと TMSCN によるスチレンの光駆動型アシルシアノ化反応を見出したので報告する。

$Ni(cod)_2$ および(*rac*)-Tol-BINAP の存在下で、4-シアノスチレン(**1**)とフッ化ベンゾイル(**2**)、TMSCN を光照射しながら室温で 48 時間攪拌したところ、目的生成物 **3** が 70%の収率で得られた。以下のように反応機構を考えている。光励起されたニッケル触媒がフッ化アシルを一電子還元することにより、アシルラジカルが生じる。ついで、アシルラジカルがスチレンに付加し、最後にシアノ基がニッケル触媒の還元的脱離によって導入される。この反応は天然物や薬の部分構造を含む様々なスチレンやフッ化アシルにも適用することが可能である。



1 **2** (3.0 equiv) **3** 70%

© The Chemical Society of Japan

PAlP ピンサー配位子を有するニッケル錯体の合成と反応性

（京大院工）○浅野勇翔・長瀬光太郎・原尚史・仙波一彦・中尾佳亮
Synthesis and Reactivity of Nickel Complexes Bearing a PAlP Pincer Ligand (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hayato Asano, Kotaro Nagase, Naofumi Hara, Kazuhiko Semba, Yoshiaki Nakao

Group 13 metalloligands have received attention due to their high σ-electron donicity and Lewis acidity derived from the low electronegativity and a vacant p orbital of group 13 elements. Consequently, transition-metal complexes with a group 13 metalloligand exhibit distinct reactivity toward a variety of Lewis basic substrates through cooperative action of the two metals.

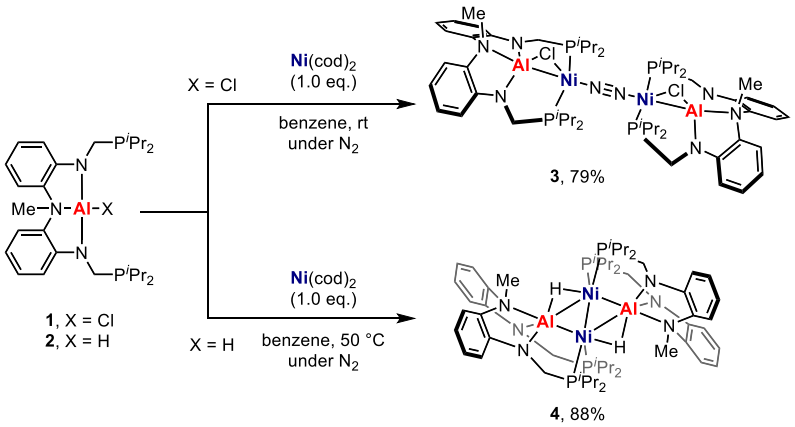
Here, we report the synthesis of nickel complexes bearing an aluminum pincer ligand and the reactivity of the resulting aluminum–nickel bimetallic complexes.

Keywords : metalloligand; aluminum; nickel; bimetallic complexes

第 13 族元素配位子は，電気陽性な第 13 族金属元素に由来する高い σ 電子供与性と，空の p 軌道に由来するルイス酸性を有する。そのため, 第 13 族元素配位子を有する遷移金属錯体は，両金属の協働作用によるユニークな結合活性化が可能となる [1]。今回我々は，アルミニウム／ニッケル協働触媒系が不活性 σ 結合の切断に高活性であることに着目し [2]，アルミニウム含有ピンサー配位子を有するニッケル錯体の合成および反応性を調べた。

PAlP ピンサー配位子 **1** と等量の $Ni(cod)_2$ (cod: 1,5-cyclooctadiene)を窒素雰囲気下、ベンゼン中、室温で反応させたところ、アルミニウムーニッケル複核錯体 **3** を収率 79%で得た（スキーム 1）。さらに，Al 上に H を有する PAlP ピンサー配位子 **2** と等量の $Ni(cod)_2$ をベンゼン中 50 ℃で反応させると、錯体 **4** が収率 88%で得られた。これらの錯体の構造は、各種 NMR および単結晶 X 線構造解析によって同定した。

Scheme 1



1) a) J. Takaya *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 1964. b) Y. Nakao *et al*. *ACS Catal.* **2022,** *12,* 1626. c) T. Komuro, Y. Nakajima, J. Takaya, H. Hashimoto, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *473*, 214837.
2) a) Y. Nakao, *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 242. b) Y. Nakao, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2012**, *85*, 731.

© The Chemical Society of Japan

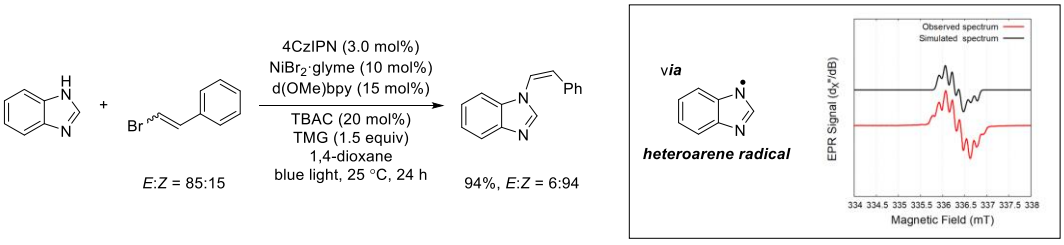
Ni-フォトレドックス触媒を用いたアルケニルハライドと含窒素複素環化合物の *E*/*Z* 立体収束的カップリング反応の開発

（関西学院大院理工）○西野 荘大・首藤 航・倉橋 拓也

Nickel-Photoredox-Catalyzed Stereoconvergent Coupling of Alkenyl Halides and Nitrogen-Containing Heterocycles (*Graduate School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○ Sodai Nishino, Ko Sudo, Takuya Kurahashi

The *N*-alkenylation of nitrogen-containing heterocycles can be accomplished *via* copper-catalyzed direct coupling reactions with alkenyl halides[1], however the reaction of *trans*-bromoalkene gave coupling products, while reaction of *cis*-bromoalkene led to alkyne formation. Hence, the reaction cannot produce the thermodynamically less stable *Z* coupling products. Inspired by the photoisomerization of olefines[2], we found that it is possible to synthesize *N*-(1-alkenyl) azoles stereoconvergently by using nickel-photoredox catalyzed coupling reaction of alkenyl halides with azoles as a new synthetic method for *Z*-selective *N*-(1-alkenyl)azoles with stereoisomerization and bond formation. As part of the elucidation of various mechanistic studies, it was found that olefines in both the substrates and the products photoisomerize in the presence of photocatalyst. Furthermore, *in situ* EPR measurements suggested that heteroarene radicals are formed in the reaction system *via* PCET mechanism.
Keywords : Ni-Photoredox catalysts; Stereoconvergent Reaction; PCET; Photoisomerizattion; Heteroarene radical

含窒素複素環化合物の *N*-アルケニル化が銅触媒を用いたアルケニルハライドとの直接カップリング反応により達成されている[1]。この反応では、*trans*-ブロモアルケンを反応させるとカップリング生成物が得られるが、*cis*-ブロモアルケンを反応させるとアルキンが生成する。したがって、この反応では熱力学的に不安定な *Z* カップリング生成物を合成することができない。そこでオレフィンの光異性化に着想を得た我々は[2]、*Z* 体の *N*-(1-アルケニル)アゾールの新たな合成法として、アゾールとアルケニルハライドのカップリング反応を Ni-フォトレドックス二重触媒を用いて立体異性と結合形成を伴いながら立体収束的に行うことが可能であることを見出した。種々の機構解明の一部として、基質と生成物の両方のオレフィンが光触媒存在下、光異性化することが明らかになった。さらに、*in situ* EPR 測定により、ヘテロアレーンラジカルが PCET 機構を経て反応系中で生成していることを示唆する結果を得た。



1) M. Taillefer, A. Ouali, B. Renard, and J. Spindler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5301–5313.
2) H. Zhang, Q. Xu, L. Yu, and S. Yu, *Eur. J. Org. Chem*. **2020**, 1472–1477.

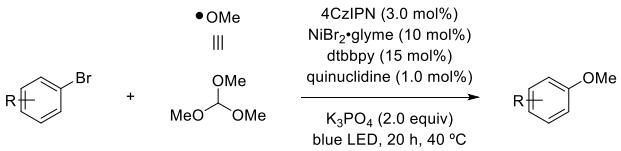
© The Chemical Society of Japan

オルトギ酸エステルからのアルコキシラジカル生成を活用したカップリング反応

（関西学院大院理工）○重村 早紀・倉橋拓也
Coupling Reaction Utilizing Alkoxy Radical Formation from Orthoformate (*Graduate School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Saki Shigemura, Takuya Kurahashi

A reaction to generate alkoxy radicals directly from tertiary alcohols via PCET has been reported by combining a photocatalyst and a Børnsted base. Another method to generate methoxy radicals by using *N*-alkoxypyridinium salts has been reported and used for coupling reactions with alkenes. We thought that if alkoxy radicals generate more easily, we could achieve a new form of C−O bond formation. Therefore, we conceived the idea of using orthoformate, which is inexpensive and readily available, as a source of alkoxy radicals. The newly developed alkoxy radical generation method was found to be applicable to the etherification reaction with aryl halides. We performed *in situ* EPR and React IR to investigate the reaction mechanism of the developed catalytic reaction. The results suggest the formation of alkoxy radicals in the reaction system. In addition, we newly discovered the possibility of introducing tertiary alkoxy groups into etherification reactions, which is generally considered to be difficult, by applying this reaction.
Keywords : Photoredox reaction; Alkoxy radical; Hydrogen atom transfer; Orthoformate

これまでに、光触媒と Børnsted 塩基の組み合わせにより、分子内プロトン共役型電子移動（PCET）を介すことで第三級アルコールから直接的にアルコキシラジカルを生成させる反応が報告されている[1)]。また、*N*-アルコキシピリジニウム塩を用いることでメトキシラジカルを生成させる方法が報告されており、アルケンとのカップリング反応に利用されている[2)]。我々は、より簡便にアルコキシラジカルを生成させることができたならば、新しい形式の C–O 結合形成を達成できると考えた。そこで、安価で入手容易なオルトギ酸エステルをアルコキシラジカル源として用いることを着想した。新たに開発したアルコキシラジカル発生法はハロゲン化アリールとのエーテル化反応に応用できることを明らかにした。開発した触媒反応の反応機構を調べるために *in situ* EPR 測定や React IR を行ったところ、反応系中でアルコキシラジカルが生成していることを示唆する結果を得た。また、本反応を応用することで一般的には難しいとされる第三級アルコキシ基を導入するエーテル化反応の可能性を新たに見出した。



1) H. G. Yayla, H. Wang, K. T. Tarantino, H. S. Orbe, and R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10794 –10797.
2) A. Barthelemy, B. Tuccio, E. Magnier, and G. Dagousset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 13790 – 13794.

© The Chemical Society of Japan

Ni 触媒によるアリールスルホンのクロスカップリングと反応機構解析

(名大院理[1]・名大 WPI-ITbM[2]・クイーンズ大学[3]) ○大蔵 竜盛[1]・南保 正和[1,2]・クラッデン キャサリン[2,3]

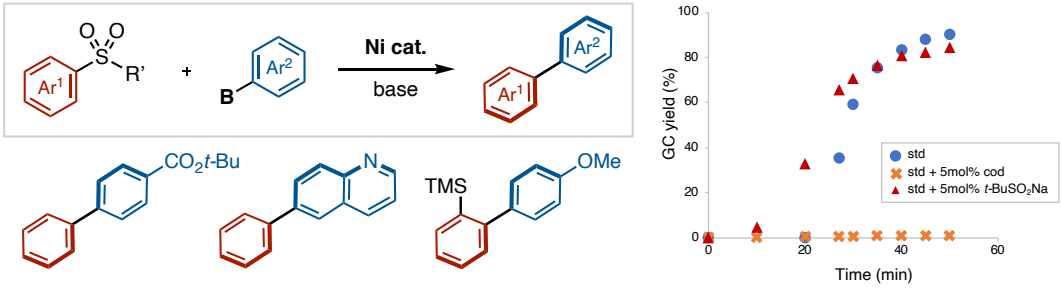
Ni-catalyzed Desulfonylative Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Arylsulfones

([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [2]*WPI-ITbM, Nagoya University*, [3]*Queen's University*), ○Ryusei Ohkura,[1] Masakazu Nambo,[1,2] Cathleen M. Crudden,[2,3]

Organosulfone compounds have attracted much attention as a new class of electrophiles in cross-coupling reactions.[1] Our group have developed a Ni-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling of unactivated aryl sulfones.[2,3] In this presentation, we report an investigation of substrate scope and iterative transformations using sulfonyl groups. And cross-coupling with ring opening of benzothiophene dioxide followed by trapping with electrophiles afforded a variety of *o*-terphenyl sulfone derivatives. Control experiments revealed that the sulfinates released during the reaction had the specific effect of shortening the induction period and promoting the generation of catalytically active species.

Keywords *: Ni catalyst; Sulfone; C–SO_2 bond activation ; Cross-coupling reaction; Iterative transformation*

有機硫黄化合物の１つであるスルホン化合物はクロスカップリングにおける新たな求電子剤として注目を集めている[1)]。最近当研究室では Ni 触媒によるアリールスルホン類を用いた鈴木–宮浦クロスカップリング反応を見出している[2,3)]。本発表では詳細な基質適用範囲の調査、及びスルホニル基を活用した逐次的な分子変換について報告する。またベンゾチオフェン 5,5-ジオキシドを基質に用いると、開環を伴ったクロスカップリングに続く求電子剤との反応によって、様々な *o*-ターフェニルスルホン誘導体を得ることに成功した。コントロール実験によって、反応中に脱離したスルフィン酸塩が触媒活性種の発生を促進する特異な効果があることを明らかにした。



1) a) M. Nambo, Y. Maekawa, C. M. Crudden, *ACS Catal*. **2022**, *12*, 3013. b) J. Corpas, S. H. Kim-Lee, P. Mauleon, R. G. Arrayas, J. C. Carretero, *Chem. Soc. Rev*. **2022**, *51*, 6774.
2) R. Ohkura, Y. Tahara, C. M. Crudden, M. Nambo, manuscript in preparation.
3) a) P. Chatelain, A. Sau, C. N. Rowley, J. Moran, *Angew. Chem., Int. Ed*. **2019**, *58*, 14959. b) Fukuda, J.; Nogi, K.; Yorimitsu, H. *Org. Lett*. **2019**, *21*, 8987. c) Q. Zhang, W. Zhang, R. Cui, Y. Zhang, D. Niu, *Chem. Org. Front*. **2023**, *10*, 645.

© The Chemical Society of Japan

配向基を導入したポリフェニレンエーテル型ポリマーの合成とニッケル触媒による制御分解

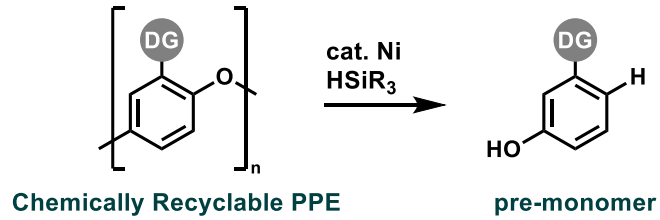
（阪大院工[1]・阪大 ICS-OTRI[2]）○森田 大貴[1]・小川 敏史[1]・徐 于懿[1,2]・宇山 浩[1]・鳶巣 守[1,2]

Synthesis and Nickel-Catalyzed Depolymerization of Polyphenylene Ethers Bearing a Directing Group ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*ICS-OTRI, Osaka University*) ○Hiroki Morita,[1] Satoshi Ogawa,[1] Yu-I Hsu,[1] Hiroshi Uyama,[2] Mamoru Tobisu[1,2]

Controlled depolymerization of polymers whose main chains consist of strong chemical bonds are limited despite their potential utility as high performance plastics. For example, the depolymerization of PPE, which is a high performance polymer with phenolic C–O bonds in the main chain, is limited to those using heterogeneous catalysts[1] and chemical oxidation.[2] In this study, we synthesized a PPE-related polymer bearing a directing group in the side chain. C–O bonds in the main chain can be reductively cleaved by nickel catalysis under relatively mild conditions.

Keywords : Polyphenylene Ether; Chemical Recycling; C–O Bond Activation; Nickel Catalyst; Reductive Cleavage

資源循環の観点から、モノマーへと選択的に分解可能な新規高分子材料の開発は重要な研究課題である。主鎖を効率よく分解するためには、エステル基のような切断されやすい化学結合を主鎖に導入することが一般的な戦略となる。一方、主鎖が強固な化学結合のみからなるポリマーは、高い化学安定性が期待できるものの、モノマーへと選択的に分解可能な系は限定的である。例えば、主鎖がフェノール性 C–O 結合からなる高性能ポリマーである PPE の分解については、固体触媒を用いる系[1]や化学酸化[2]を利用する系などに限定される。本研究では側鎖に配向基を導入した PPE 型ポリマーを合成した。このポリマーはニッケル触媒により主鎖 C–O 結合が位置選択的に切断され、モノマー単位へと分解可能であった。



[1] (a) Feng, B.; Jing, Y.; Guo, Y.; Liu, X.; Wang, Y. *Green Chem*. **2021**, *23*, 9640. (b) Jing, Y.; Wang, Y.; Furukawa, S.; Xia, J.; Sun, C.; Hülsey, M. J.; Wang, H.; Guo, Y.; Liu, X.; Yan, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5527.

[2] Shimoyama, Y.; Nakajima, Y. *ChemSusChem*, **2023**, e202300684.

© The Chemical Society of Japan

配向基を導入したポリフェニレンスルフィド型ポリマーの合成とニッケル触媒による炭素—硫黄結合切断を経るモノマーへの制御分解

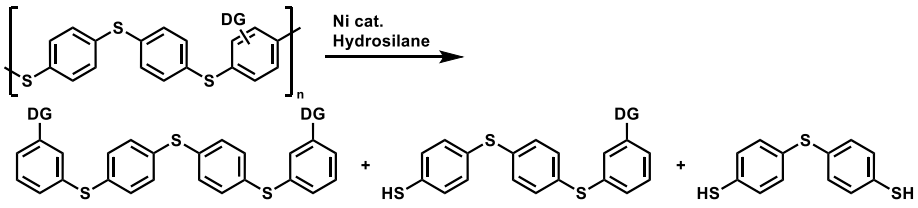
（阪大院工[1]・阪大 ICS-OTRI[2]）○竹中 菜実樹[1]・小川 敏史[1]・徐 于懿[1]・宇山 浩[1]・鳶巣 守[1,2]

Synthesis and Nickel-Catalyzed Depolymerization of Poly(phenylene sulfide) Bearing a Directing Group ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2] *ICS-OTRI, Osaka University*) ○Namiki Takenaka,[1] Satoshi Ogawa,[1] Yu-I Hsu,[1] Hiroshi Uyama,[1] Mamoru Tobisu[1,2]

Controlled depolymerization of polymers whose main chains consist of strong chemical bonds are limited despite their potential utility as high performance plastics. For example, the degradation of PPS, a high-performance polymer whose main chain consists of C–S bonds, has been reported using nucleophilic aromatic substitution reactions[1-2] and using transition metal catalysts.[3-5] However, harsh reaction conditions and loss of sulfur functionality remain to be addressed. In this study, we synthesized a PPS derivative bearing a directing group in the side chain. C–S bonds in the main chain can be reductively cleaved regioselectively by nickel catalysis under relatively mild conditions.

Keywords : Poly(phenylene sulfide); C–S Bond Activation; Nickel Catalyst; Reductive Cleavage; Chemical Recycling

資源循環の観点から、モノマーへと選択的に分解可能な新規高分子材料の開発は重要な研究課題である。主鎖が強固な化学結合のみからなるポリマーは、高い化学安定性が期待できるものの、モノマーへと選択的に分解可能な系は限定的である。例えば、主鎖が C–S 結合からなる高性能ポリマーである PPS の分解については、芳香族求核置換反応[1-2]や遷移金属触媒を用いる系[3-5]が報告されているが、激しい条件を必要とすることや、再重合可能なモノマーへの分解が難しいことが課題となっている。本研究では側鎖に配向基を導入した PPS 型ポリマーを合成した。このポリマーはニッケル触媒により主鎖 C–S 結合の位置選択的切断が比較的温和な条件で可能であり、選択的にモノマーへと分解可能であった。



1) Yu, Z.; Miao, G.; Wu, Q.; Chen, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4061.
2) Wang, S, J.; Bian, S, G.; Yan, H.; Xiao, M.; Meng, Y, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 4049.
3) Lian, Z.; Bhawal, B, N.; Yu, P.; Morandi, B. *Science* **2017**, *356*, 1059.
4) Minami, Y.; Matsuyama, N.; Matsuo, Y.; Tamura, M.; Sato, K.; Nakajima, Y. *Synthesis* **2021**, *53*, 3351.
5) Delcaillau, T.; Woenckhaus-Alvarez, A.; Morandi, B. *Org. Lett*. **2021**, *23*, 7018.

© The Chemical Society of Japan

チオールとアルデヒドの光誘起脱水素カップリングによるチオエステル合成

（京大院工） ○三木 祥輔・河﨑 泰林・村上 正浩・石田 直樹

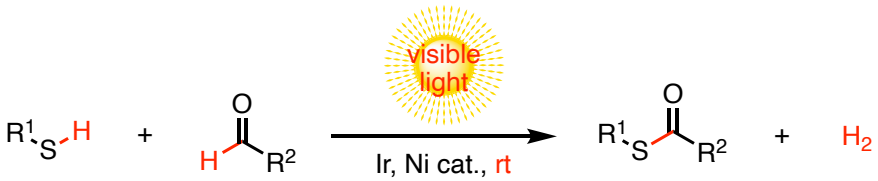
Photoinduced Dehydrogenative Coupling of Thiols with Aldehydes Forming Thioesters

(*Graduate School of Engineering Kyoto University*) ○Shousuke Miki, Tairin Kawasaki, Masahiro Murakami, Naoki Ishida

Dehydrogenative coupling, which evolves H_2 as the sole byproduct, offers an atom-economical method for constructing organic skeletons. In our laboratory, we have previously reported that dehydrogenative coupling between toluene derivatives and aldehydes proceeds by the cooperative action of an iridium complex and a nickel bromide complex under irradiation with visible light, forming benzyl ketones[1]. In this presentation, we report the synthesis of thioesters by dehydrogenative coupling between thiols and aldehydes. As a representative example, we describe the reaction of 4-(*t*-butyl)benzenethiol with octanal. Equimolar amounts of these reactants were dissolved in ethyl acetate, along with $Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy)PF_6$ (2 mol%) and $NiBr_2(dtbbpy)$ (5 mol%) as catalysts. Upon irradiating the resulting solution with blue LEDs (425 nm) for 24 hours, the dehydrogenative coupling cleanly took place to afford the desired thioester in 96% yield with no detectable amounts of the corresponding disulfide and diketone.

Keywords : Dehydrogenative Coupling; Thioester; Radical; Hydrogen Atom Transfer; Photoredox

脱水素カップリングは副生成物が水素のみであることから、アトムエコノミーに優れた反応の一つである。当研究室では、過去にトルエン誘導体とアルデヒドの脱水素カップリング反応が、可視光の照射下、イリジウム錯体と臭化ニッケル錯体の触媒作用で進行して、ベンジルケトンが得られることを報告している[1]。今回我々は、その知見をもとに開発したチオールとアルデヒドの脱水素カップリングによるチオエステル合成を報告する。代表例として、4-(*t*-ブチル)ベンゼンチオールとオクタナールの反応について述べる。等モル量のこれらの反応物を酢酸エチルに溶解し、触媒として $Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy)PF_6$ (2 mol%)と $NiBr_2(dtbbpy)$ (5 mol%) を加えた。得られた溶液に青色 LED（425 nm）を 24 時間照射すると、クロス選択的な脱水素カップリングが進行して、96%の収率で目的のチオエステルが得られた。対応するジスルフィドおよびジケトンは全く生成しなかった。



1) T. Kawasaki, N. Ishida, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc*. **2020**, *142*, 3366.

© The Chemical Society of Japan

メカノレドックス/ニッケル協働触媒を用いた C–O カップリング反応

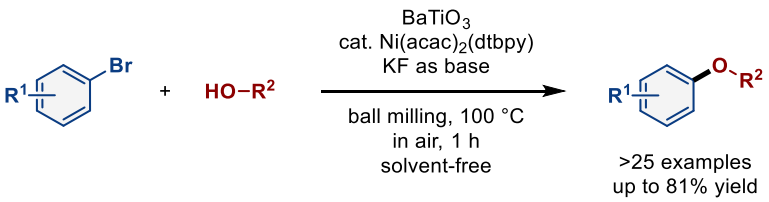
（北大院工[1]・北大 WPI-ICReDD[2]）○久積 怜苑[1]・瀬尾 珠恵[1]・久保田 浩司[1,2]・伊藤 肇[1,2]

Mechanical-force-driven C–O Cross-coupling Reaction using Dual Nickel(II)/Mechanoredox Catalysis

([1]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*)
○Reon Hisazumi,[1] Tamae Seo,[1] Koji Kubota,[1,2] Hajime Ito[1,2]

A photoredox/nickel dual catalyst has been recognized as a powerful catalytic system for carbon–heteroatom bond formation reactions. However, the photo-induced system requires long reaction times, strict deoxygenated conditions, and high-purity reaction solvents.[1] Our group has previously developed a mechanoredox catalyst based on piezoelectricity as a complement to photoredox catalyst.[2] This force-induced system under ball-milling conditions is characterized by solvent-minimized conditions, short reaction time and simple operation under air. In this study, we have successfully developed a C–O coupling reaction using a dual catalytic system that combines a mechanoredox catalyst and a nickel catalyst. This reaction proceeded under ambient, solvent-free conditions to deliver various aryl ethers in good yields.
Keywords : Mechanochemistry; Ball mill; Piezoelectric Material; Dual Catalyst; Cross Coupling

フォトレドックス触媒とニッケル触媒を組み合わせた協働触媒は、炭素–ヘテロ原子結合形成反応における優れた触媒系として認識されている[1]。しかし、光照射を用いたこの系では、長い反応時間と厳密な脱酸素条件、高純度の反応溶媒が必要であった。当研究室では、フォトレドックス触媒と相補的に用いることのできる、圧電材料を用いたメカノレドックス触媒の開発に成功した。この機械的な力で駆動する触媒系は、溶媒使用量の低減、反応時間の短縮および空気下での簡便な操作が可能である[2]。本研究では、メカノレドックス触媒とニッケル触媒から成る協働触媒[3]を用いた C–O クロスカップリング反応の開発に成功した。この反応は空気下かつ無溶媒条件で効率良く進行し、様々なアリールエーテルを良好な収率で与えた。



1) Terrett, J. A.; Cuthbertson, J. D.; Shurtleff, V. W.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2015**, *524*, 330.
2) Kubota, K.; Pang, Y.; Miura, A.; Ito, H. *Science* **2019**, *366*, 1500.
3) Seo, T.; Kubota, K.; Ito, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202311531.

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1112(11号館 [1階] 1112)

[E1112-2pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：山崎 賢、上野 聡

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1112-2pm-01]
アゾール類およびインドールで置換された内部アルキンのビニリデン転位
○穐本 純花[1]、鯉渕 領[2]、岩本 貴寛[1]、北條 博彦[2]、石井 洋一[1] (1. 中央大学、2. 東京大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1112-2pm-02]
オレフィンメタセシス反応による四置換フルオロオレフィン合成のためのカルベン配位子の探索
○上地 達矢[1,2]、稲木 信介[2]、井上 宗宣[1] (1. 相模中研、2. 東工大)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1112-2pm-03]
Ru触媒を用いた動的速度論的光学分割を伴うα-置換β-ケトエステル・ケトアミドの不斉水素化反応
○西原 諒[1]、安田 俊尚[2]、内海 典之[2]、片山 武昭[2]、百合野 大雅[3,4]、大熊 毅[3,4] (1. 北大院総化、2. 関東化学株式会社、3. 北大院工、4. フロンティア化学教育研究センター)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1112-2pm-04]
ケトンをアルケニル求電子剤として用いた有機ホウ素化合物とのルテニウムおよびアミン協働触媒クロスカップリング反応
○畠山 浩平[1]、木暮 裕哉[1]、上野 聡[1] (1. 東京工科大院工)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1112-2pm-05]
鉄触媒による脂肪族グリニャール反応剤のジエンおよびトリエンモノエポキシドへの選択的置換反応
○小林 梢真[1]、阿部 一真[1]、秦 猛志[1] (1. 東京工業大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1112-2pm-06]
カチオン性(η^5-シクロペンタジエニル)(η^6-アレーン)鉄(II)型錯体のワンポット合成
○道場 貴大[1]、浩 張[1]、中村 正治[1] (1. 京都大学)

英語
14:00 ~ 14:10
[E1112-2pm-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

Iron-Catalyzed C(sp^3)–H Bond Activation/C–C Bond Formation through Hydrogen Atom Transfer

○Litian Chen[1], Takahiro DOBA[1], Masaharu NAKAMURA[1] (1. Kyoto Univerisity)

14:10 ~ 14:30

休憩

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1112-2pm-08]

鉄錯体を光触媒とする酸化剤存在下での脂肪族カルボン酸の脱炭酸アルキル化反応

○長井 友花[1]、草本 哲郎[1]、劒 隼人[1] (1. 阪大院基礎工)

日本語

14:40 ~ 14:50

[E1112-2pm-09]

ラセミ体面不斉1,1'-ジアリルフェロセン類の不斉閉環メタセシス／速度論分割における不斉モリブデン触媒の影響

○今津 陽菜[1]、政岡 翔[1]、鵜池 紗希[1]、小笠原 正道[1] (1. 徳島大学)

日本語

14:50 ~ 15:00

[E1112-2pm-10]

ビニルケテンイミン鉄錯体を用いた新規反応の開発

○酒井 陽平[1]、岡内 辰夫[1]、北村 充[1] (1. 九州工業大学)

英語

15:00 ~ 15:10

[E1112-2pm-11]

Iron-Catalyzed Enantioconvergent Suzuki-Miyaura Coupling Reaction of Racemic Secondary Propargyl Electrophiles

○Siming Lu[1,2], Satsuki Nomura, Katsuhiro Isozaki[1,2], Masaharu Nakamura[1,2] (1. Institute for Chemical Research, Kyoto University, 2. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

日本語

15:10 ~ 15:20

[E1112-2pm-12]

鉄触媒を用いたカルバゾールのC–Nカップリング反応

○呉 東冉[1]、道場 貴大[1]、中村 正治[1] (1. 京都大学)

日本語

15:20 ~ 15:30

[E1112-2pm-13]

イリジウム触媒によるウレタンのホルムアミドとアルコールへの化学選択的水素化分解

○山田 悠斗[1]、岩﨑 孝紀[1]、野崎 京子[1] (1. 東京大学)

日本語

15:30 ~ 15:40

[E1112-2pm-14]

グリシン誘導体の可視光駆動型C-Hピリジル化

○秋元 秀太[1]、山崎 賢[1]、三浦 智也[1] (1. 岡山大院環境生命自然)

© 2024 公益社団法人日本化学会

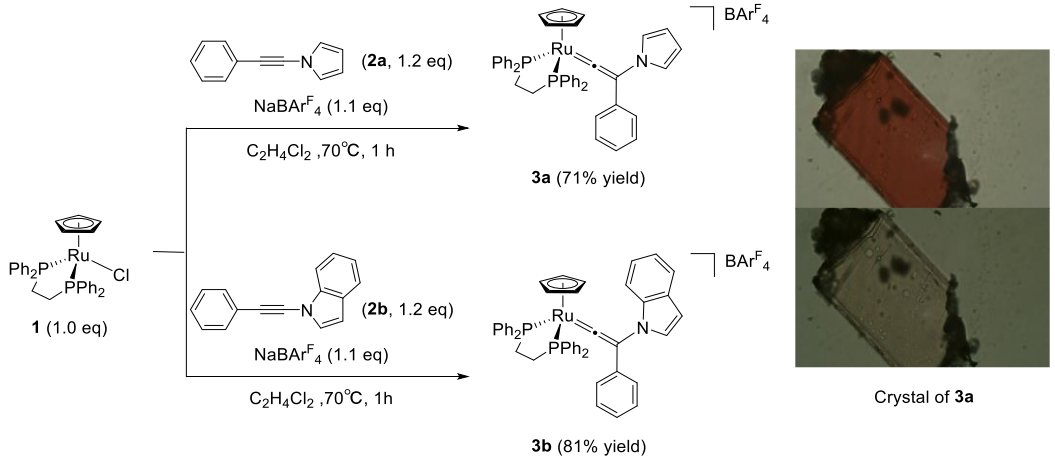
アゾール類およびインドールで置換された内部アルキンのビニリデン転位

(中大理工[1]・東大生研[2]) ○穐本 純花[1]・鯉渕 領[2]・岩本 貴寛[1]・北條 博彦[2]・石井 洋一[1]

Vinylidene Rearrangements of Azole- or Indole-substituted Internal Alkynes ([1]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, [2]*Institute of Industrial Science, the University of Tokyo*) ○Sumika Akimoto,[1] Ryo Koibuchi,[2] Takahiro Iwamoto,[1] Houjou Hirohiko,[2] Youichi Ishii[1]

We have previously reported vinylidene rearrangements of *P*- and *S*-substituted internal alkynes, [1)] while there has been very little information on those of *N*-substituted ones. In this study, we have investigated the vinylidene rearrangement of azole- or indole-substituted internal alkynes at Ru complexes: the reaction of [CpRuCl(dppe)] with PhC≡C*N* (*N* = 1-pyrrolyl, 1-indolyl *etc.*) at 70 °C in the presence of $NaBAr^F_4$ gave the corresponding vinylidene complexes in good yield. Crystals of complexes **3a** and **3b** synthesized from (1-pyrrolyl)- and (1-indolyl) (phenyl)acetylene, respectively, show pleochroism, where the crystals exhibit pale purple or pale brown color depending on the direction in which each crystal is observed.
Keywords : Ruthenium; Rearrangement; Vinylidene Complex; Pleochroism

我々は過去に *P*-置換や *S*-置換内部アルキンを用いたビニリデン転位に成功したことを報告しているが、*N*-置換アルキンの転位に関する知見は限られている [1)]。そこで、アゾール類もしくはインドールで置換された内部アルキンの Ru 錯体上でのビニリデン転位を検討した。$NaBAr^F_4$ 存在下、[CpRuCl(dppe)] (**1**)と PhC≡C*N* (*N* = 1-ピロリル、1-インドリルなど)を 70 °C で反応させると、ビニリデン錯体が得られた。また、(1-ピロリル)(フェニル)アセチレン **2a** および(1-インドリル)(フェニル)アセチレン **2b** から合成したビニリデン錯体 **3a**, **3b** の結晶は多色性とみられる光学特性を示した。



1) T. Kuwabara, Y. Aoki, K. Sakajiri, K. Deguchi, S. Takamori, A. Hamano, K. Takano, H. Houjou, Y. Ishii, *Organometallics* **2020**, *39*, 711–718.

© The Chemical Society of Japan

オレフィンメタセシス反応による四置換フルオロオレフィン合成のためのカルベン配位子の探索

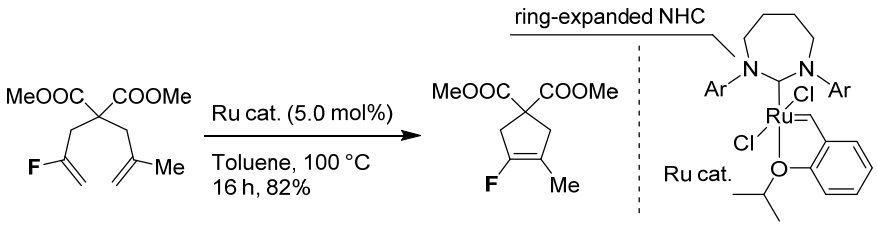
(相模中研[1]・東工大物質理工[2]) ○上地 達矢[1,2]・稲木信介[2]・井上 宗宣[1]

Exploration of Carbene Ligands for the Synthesis of Tetrasubstituted Fluoroolefins by Olefin Metathesis ([1]*Sagami Chemical Research Institute*, [2]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Tatsuya Ueji[1,2], Shinsuke Inagi[2], Munenori Inoue[1]

Fluoroolefins are used in various fields, such as biologically active substances as amide equivalents and raw materials for fluoropolymers. Among the synthetic methods of fluoroolefins, olefin metathesis has been widely reported in recent years. However, there are few reported examples for the synthesis of tetrasubstituted fluoroolefins,[1)] which means that they are challenging reactions in terms of construction of both tetrasubstituted olefins and fluorinated olefins at the same time. Therefore, we envisioned that development of a catalyst suitable for olefin metathesis would enable us to provide a versatile synthetic method for tetrasubstituted fluoroolefins. In this study, we found that olefin metathesis toward the formation of tetrasubstituted monofluoroolefins can efficiently proceed by using a ruthenium catalyst with new ring-expanded *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands.

Keywords : olefin metathesis; tetrasubstituted olefin, fluorine; ruthenium, carbene ligand

フルオロオレフィンはアミドの生物学的等価体としての生物活性物質や、含フッ素ポリマーの原料など様々な分野で用いられている。フルオロオレフィンの合成法の一つとして、近年では遷移金属触媒を用いたオレフィンメタセシス反応が多数報告されている。しかし、メタセシス反応による四置換フルオロオレフィンの合成例の報告は少ない[1)]。これは、オレフィンメタセシス反応による四置換オレフィン及びフルオロオレフィンの合成がそれぞれ進行しにくいためである。そのため、四置換フルオロオレフィン合成用のメタセシス触媒を開発できれば、汎用的な合成法として応用が可能である。本研究では、新規な環拡大 *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子を有するルテニウム触媒を用いる事により、効率的な四置換モノフルオロオレフィンの合成法を見出した。



1) a) Marhold, M.; Buer, A.; Hiemsta, H.; van Maarseveen J. H.; Haufe, G. *Tetrahedron Lett.,* **2004**, *45*, 57–60. b) Heinrich, C. F.; Durand, D.; Starck, J.; Michelet, V. *Org. Lett.,* **2020**, *22*, 7064–7067.

© The Chemical Society of Japan

Ru 触媒を用いた動的速度論的光学分割を伴う α−置換 β−ケトエステル・ケトアミドの不斉水素化反応

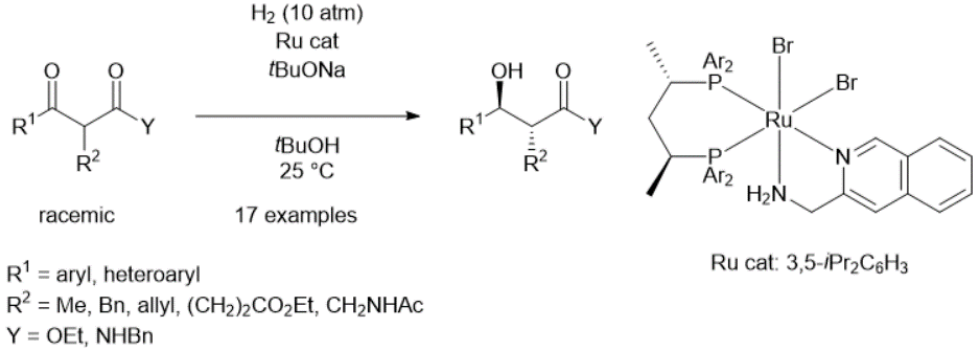
(北大院総化[1]・関東化学株式会社[2]・北大院工[3]) ○西原 諒[1]、安田 俊尚[2]、内海 典之[2]、片山 武昭[2]、百合野 大雅[3]、大熊 毅[3]

Ru-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of α-Substituted β-Keto Esters and Keto Amides through Dynamic Kinetic Resolution ([1]*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,* [2]*Kanto Chemical Co. Inc,* [3]*Faculty of Engineering, Hokkaido University*) ○Ryo Nishihara,[1] Toshihisa Yasuda,[2] Noriyuki Utsumi,[2] Takeaki Katayama,[2] Taiga Yurino,[3] Takeshi Ohkuma[3]

The synthesis of optically active compounds plays an important role in the fields of pharmaceuticals and agrochemicals. Even today, it is difficult to obtain a single enantiomer as a product by the reaction using racemic substrates. One effective solution to this problem is “dynamic kinetic resolution.” We have successfully achieved a diastereo- and enantioselective synthesis of α-substituted β-hydroxy esters and hydroxy amides *via* an asymmetric hydrogenation with dynamic kinetic resolution under basic conditions. α-Substituted β-keto esters and keto amides were converted into the corresponding optically active compounds by using our original DIPSkewphos/3-AMIQ–Ru(II) catalyst system. In this reaction, the desired β-hydroxy esters were obtained with >99:1 dr and >99% ee in most cases under the typical reaction conditions.

Keywords : Asymmetric Hydrogenation; Dynamic Kinetic Resolution; Ru Catalysis; α-Substituted β-Hydroxy carbonyl Compounds

光学活性な化合物の合成は、医薬品や農薬などの開発分野で重要な役割を担っている。ラセミ体の基質から単一のエナンチオマーを生成物として得ることは、今日でも難しい課題である。「動的速度論的光学分割」は、この課題を解決する方法の一つである。今回我々は、適切な Ru 錯体触媒を設計し、動的速度論的光学分割を経由した α-置換 β-ケトエステル・ケトアミドの不斉水素化反応に成功した。本触媒を用いることで、α-置換 β-ヒドロキシエステル、および、ヒドロキシアミドを高ジアステレオおよび高エナンチオ選択的に合成することができた。本反応は優れた基質一般性を示し、多くの基質から、>99:1 dr、>99% ee で生成物が得られた。



© The Chemical Society of Japan

ケトンをアルケニル求電子剤として用いた有機ホウ素化合物とのルテニウムおよびアミン協働触媒クロスカップリング反応

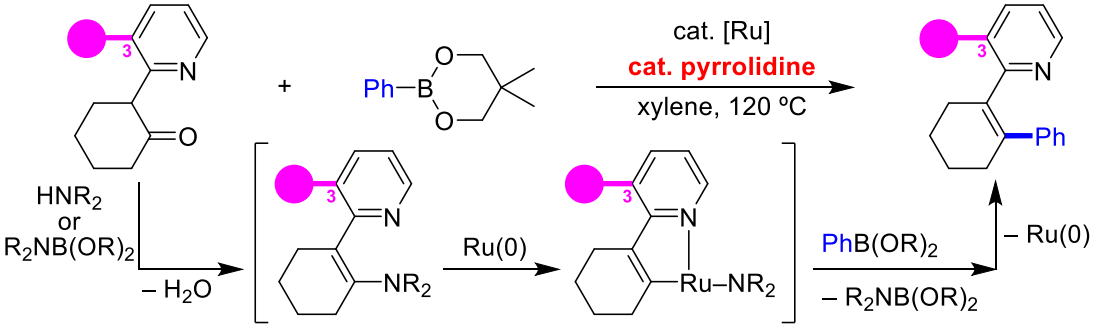
（東京工科大院工）○畠山 浩平・木暮 裕哉・上野 聡

Cooperative Ruthenium and Amine Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Ketones as Alkenyl Electrophiles with Organoboronates (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Technology*) ○Kohei Hatakeyama, Yuya Kogure, Satoshi Ueno

Alkene derivatives are synthesized by cross-coupling reactions in which ketones are converted into alkenyl triflates and then used as alkenyl electrophiles in the presence of transition-metal catalysts[1]. In our laboratory, we have developed a ruthenium-catalyzed reaction of enamines generated in situ from ketones and amines as alkenyl electrophiles with organoboronates[2) 3)]. However, these reactions require stoichiometric amounts of triflating agent and amine. In this study, we have succeeded in developing the reaction proceeding efficiently with only catalytic amount of amine additives. As a result of examining various reaction conditions, we found that it is important to use a substrate with a substituent at the three positions of the pyridine-directed group in this reaction.

Keywords : Ruthenium Catalyst; Cooperative Catalyst; Alkenyl Carbon–Nitrogen Bond Cleavage; Alkenyl Electrophile; Ketone

アルケン誘導体を合成する方法は、ケトンをアルケニルトリフラートに変換した後に遷移金属触媒存在下でアルケニル求電子剤として利用するクロスカップリング反応が広く知られている[1)]。当研究室では、ケトンとアミンから系中で発生させたエナミンをアルケニル求電子剤として利用するルテニウム触媒クロスカップリング反応を開発した[2) 3)]。しかし、これらの方法では、化学量論量のトリフラート剤やアミンを必要としていた。本研究では、触媒量のアミン添加剤のみで効率的に進行する反応の開発に成功した。様々な反応条件検討の結果、この反応では、ピリジン配向基の三位に置換基をもつ基質を用いることが重要であることが分かった。



1) Ohe, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 2201–2208.
2) Kogure, Y.; Ueno, S. *Org. Lett.*, **2022**, *24*, 9233–9237.
3) Kogure, Y.; Hatakeyama, K.; Tsuchiya, K.; Kunii, Y.; Ueno, S. *Chem. Commun.*, **2023**, *59*, 12463–12466.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

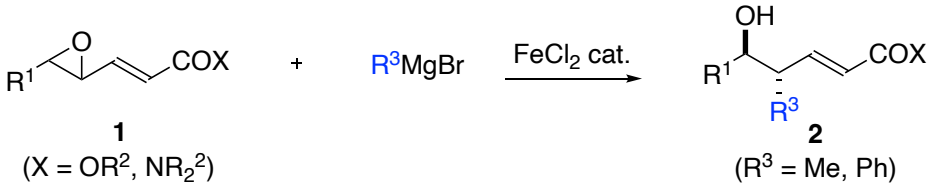
鉄触媒による脂肪族グリニャール反応剤のジエンおよびトリエンモノエポキシドへの選択的置換反応

（東工大生命理工）○小林 梢真・阿部 一真・秦 猛志
Iron-Catalyzed Selective Substitution of Diene and Triene Monoepoxides with Aliphatic Grignard Reagents (*School of Life Science and Technology*, *Tokyo Institute of Technology*)
○Shoma Kobayashi, Kazuma Abe, Takeshi Hata

We have already reported that the treatment of diene monoepoxide **1** with Grignard reagent in the presence of an iron chloride catalyst afforded regio- and stereoselectively substituted homoallylic alcohol **2**. In the present study, we found that the addition of TMEDA selectively substituted **3** by the aliphatic Grignard reagent, affording **4** as a single isomer. Furthermore, the corresponding homoallylic alcohol **6** was selectively obtained from triene monoepoxide **5** under the same reaction condition as above.

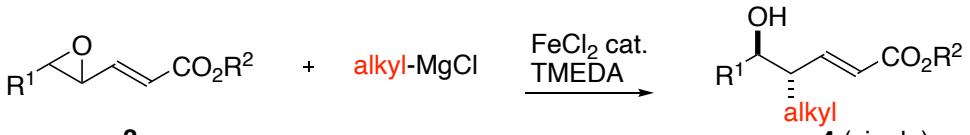
Keywords : Iron Catalyst, Grignard Reagents, Diene and Triene Monoepoxide, Selective Substitution

既に当研究室では、塩化鉄触媒存在下、ジエンモノエポキシド **1** に対してグリニャール反応剤を作用させると、位置かつ立体選択的に置換したホモアリルアルコール **2** が得られることを見出し、報告している（式 1）[1]。



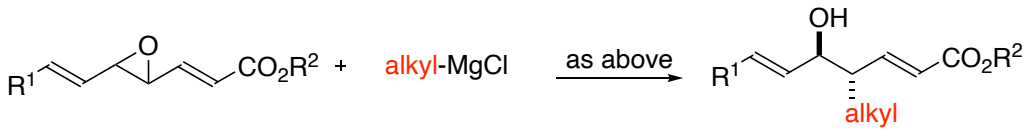
1 (X = OR^2, NR_2^2) **2** (R^3 = Me, Ph) (1)

今回、式 1 では選択的に置換が進行しなかった脂肪族グリニャール反応剤において、TMEDA を添加すると、**3** から **4** が単一の異性体として得られることを見出した（式 2）。



3 **4** (single) (2)

さらに、式 3 に示すように、トリエンモノエポキシド **5** に対して、上記と同様な条件で反応させると、対応するホモアリルアルコール **6** を選択的に得ることが出来た。



5 **6** (single) (3)

1) *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1012-1014.

© The Chemical Society of Japan

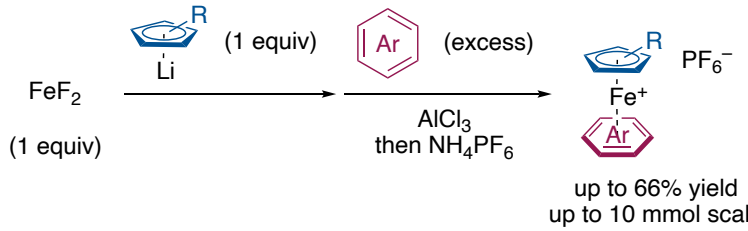
One-Pot Synthesis of Cationic (η^5-Cyclopentadienyl)(η^6-Arene)Iron(II)-Type Complexes

([1]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Takahiro Doba,[1,2] Hao Zhang,[1,2] Masaharu Nakamura[1,2]

Keywords: Iron Complex; Cyclopentadienyl Ligand; Arene Ligand; η^6-Coordination; One-Pot Synthesis

Cationic (η^5-cyclopentadienyl)(η^6-arene)iron(II)-type complexes are important as catalysts and intermediates in complex synthesis.[1] However, conventional synthetic methods rely on multi-step reactions involving ferrocene derivatives or (η^5-cyclopentadienyl)iron(II) dicarbonyl halide complexes, starting from the corresponding cyclopentadiene ligands.[2] Taking into account that iron–fluoride bond is much less labile than other iron–halide bonds,[3] we envisioned that iron(II) fluoride would be a suitable iron precursor for one-pot synthesis of cationic (η^5-cyclopentadienyl)(η^6-arene)iron(II)-type complexes.

First, 1.0 equiv of iron(II) fluoride was treated with 1.0 equiv of a cyclopentadienyl ligand generated by deprotonation of a cyclopentadiene. Then, an arene and aluminum chloride was subsequently added and stirred at room temperature. The reaction mixture was quenched with water and a crude product was obtained by anion exchange. A simple reprecipitation from acetone/ether directly afforded a pure product, enabling a chromatographic purification-free procedure. This method can be applied to various cyclopentadienyl and arene ligands and was scalable up to 10 mmol scale. We expect that this one-pot procedure will accelerate the exploration of their catalytic activities in useful organic transformations.



1) a) T. G. Kotch, A. J. Lees, S. J. Fuerniss, K. I. Papathomas, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 801. b) J. M. O'Connor, S. J. Friese, B. L. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16342. c) J. R. Aranzaes, D. Astruc, *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 1. 2) a) I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc., C* **1968**, 2261. b) J. R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 758. 3) a) T. Hatakeyama, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9844. b) R. Agata, H. Takaya, H. Matsuda, N. Nakatani, K. Takeuchi, T. Iwamoto, T. Hatakeyama, M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 381.

© The Chemical Society of Japan

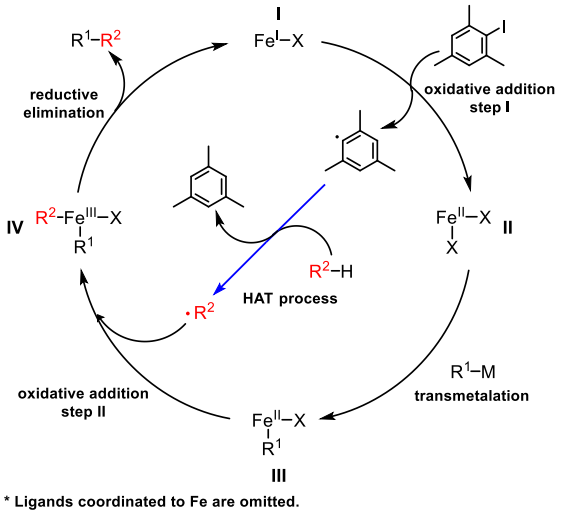
Iron-Catalyzed C(sp^3)–H Bond Activation/C–C Bond Formation through Hydrogen Atom Transfer

([1]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Litian Chen,[1,2] Takahiro Doba,[1,2] Masaharu Nakamura[1,2]

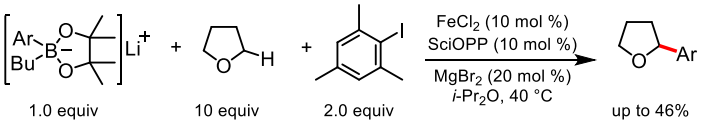
Keywords: Iron Catalysis; C–H Activation; C–C Cross-Coupling; Hydrogen Atom Transfer; Radical Exchange

Functionalization of C(sp^3)–H bonds is a useful but challenging tool in synthetic chemistry. A number of techniques such as directing group strategy[1] or hydrogen atom transfer (HAT)[2] strategy have been developed in the past few decades. However, these techniques require preinstalled directing group or irradiation of light with a certain energy to generate active radicals, respectively. Herein we report iron-catalyzed intermolecular cross-coupling of C(sp^3)–H substrates with aryl boronates by merging Fe(II)/SciOPP catalytic system[3] with a HAT strategy.

Scheme 1. Iron-catalyzed cross coupling through HAT-induced C(sp^3)–H bond activation



Based on the report that aryl iodide substrate can undergo intramolecular 1,5-HAT reaction,[4] we chose mesityl iodide as a sacrificial oxidant that generates mesityl radical. Early studies focused on the functionalization of C–H bonds in ethereal molecules such as THF and Et_2O. It was found that solvents with active C–H bonds would compete with the substrate during the HAT processes. A proper selection of solvents became one of the crucial factors to achieve better selectivity. Solvent screening showed that *i*-Pr_2O, which has a large steric hindrance at the α-position of ether, was an excellent choice. Other optimization including ligand screening, catalyst loading, activation reagents, oxidant selection and concentration study showed that the yield could reach as high as 46% when 10 mol % of $FeCl_2$ and SciOPP were used as the catalyst.



1) S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529. 2) L. Capaldo, D. Ravelli, M. Fagnoni, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1875. 3) T. Hatakeyama, T. Hashimoto, Y. Kondo, Y. Fujiwara, H. Seike, H. Takaya, Y. Tamada, T. Ono, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10674. 4) N. Yoshikai *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5568.

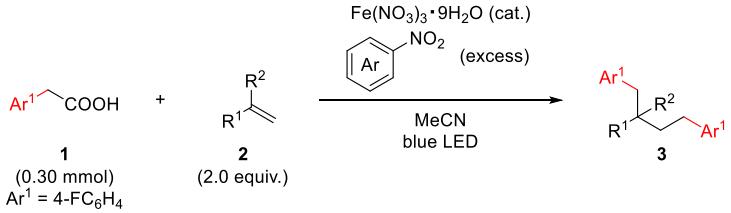
© The Chemical Society of Japan

鉄錯体を光触媒とする酸化剤存在下での脂肪族カルボン酸の脱炭酸アルキル化反応

（阪大院基礎工）○長井 友花・草本 哲郎・劔 隼人
Decarboxylative Alkylation of Aliphatic Carboxylic Acids Catalyzed by Iron Complexes in the Presence of Oxidants under Photo-irradiation (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Yuka Nagai, Tetsuro Kusamoto, Hayato Tsurugi

Carboxylic acids are abundant, readily available, and air/moisture-stable organic compounds that are useful starting materials in organic synthesis. Decarboxylation of carboxylic acids is a straightforward method to utilize the carboxylic acid-derived organic radicals for further functionalization reactions; iron(III), copper(II), and cerium(IV) carboxylate complexes are applied for the decarboxylative radical formation under visible light irradiation. In this study, we report that decarboxylative alkylation of carboxylic acids proceeds by treating aliphatic carboxylic acids with unactivated alkenes in the presence of a catalytic amount of iron salts and oxidants under visible light irradiation. In the previously reported decarboxylative alkylation of activated alkenes, singly alkylated products of the alkenes were obtained, whereas double alkylation of unactivated alkenes selectively proceeded in this catalytic system. In addition, we found formation of three component coupling products derived from carboxylic acids, unactivated alkenes, and *in situ*-generated nitrosoarenes derived from nitroarenes used as the oxidants.
Keywords: *Carboxylic Acid; Decarboxylation; Iron Catalyst; Photo Catalyst; Alkylation*

カルボン酸は天然に豊富に存在する入手容易な有機化合物であり、空気や水に安定な有機合成原料として非常に有用である。可視光照射下で鉄や銅、セリウムなどの金属錯体を用いるカルボン酸の脱炭酸反応は、高い反応性を示す有機ラジカルを与えることから、様々なラジカル的分子変換反応への応用が注目を集めている[1]。今回われわれは、可視光照射下、脂肪族カルボン酸と不活性アルケンを触媒量の鉄錯体と酸化剤の存在下で処理することで、二当量の脂肪族カルボン酸由来のアルキルラジカルが不活性アルケンに付加するジアルキル化反応が触媒的に進行することを見出した。これは、従来報告されている活性アルケンに対する脱炭酸アルキル化がモノアルキル化反応であることとは対照的な結果である[2]。本触媒反応では、芳香族ニトロ化物が鉄錯体の酸化剤として作用し、途中で生じるニトロソベンゼンが反応中に生じる有機ラジカルの付加を受けることで、カルボン酸由来のラジカル、アルケン、ニトロソベンゼンの三成分カップリング生成物も与えることが分かった。基質適用範囲と芳香族ニトロ化物の置換基効果について発表する。



1) Gavelle, S.; Innocent, M.; Aubineau, T; Guerinot, A. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 4189-4230.
2) Feng, G.; Wang, X.; Jin, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6728-6732.

© The Chemical Society of Japan

ラセミ体面不斉 1,1'-ジアリルフェロセン類の不斉閉環メタセシス/速度論分割における不斉モリブデン触媒の影響

（徳島大学）○今津　陽菜・政岡　翔・鵜池　紗希・小笠原正道

Influence of Chiral Molybdenum-Alkylidene Catalysts on Asymmetric Ring-Closing Metathesis/Kinetic Resolution of Racemic Planar-Chiral 1,1'-Diallylferrocenes (*Tokushima University*) ○Haruna Imazu, Kakeru Masaoka, Saki Uike, and Masamichi Ogasawara

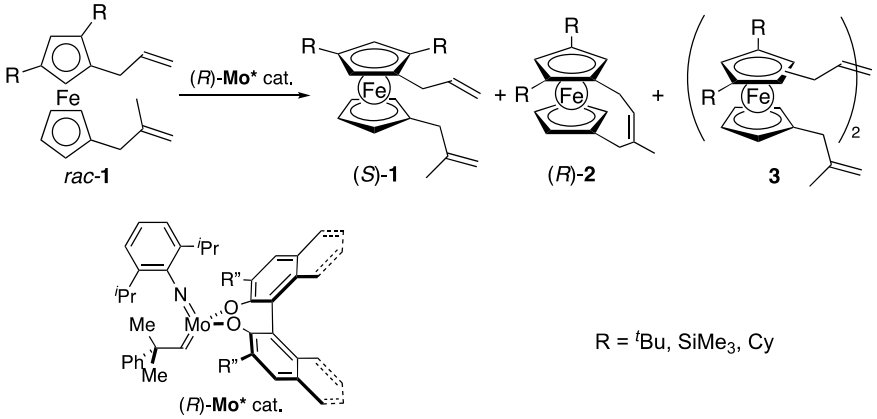
Planar-chiral ferrocenes are useful chiral scaffolds and have been utilized in various asymmetric reactions, however, their catalytic asymmetric synthesis have remained as unsolved problems. In 2006, our group reported the Mo-catalyzed asymmetric ring-closing metathesis/kinetic resolution of racemic planar-chiral 1,1'-diallylferrocenes, but only one chiral Mo-catalyst was examined at that time due to the technical reasons.

In this study, the screening of various chiral Mo-catalysts was conducted to optimize the asymmetric reaction conditions to achieve the better selectivity and the higher yields.

Keywords : ferrocene; olefin metathesis; planar-chirality; kinetic resolution; molybdenum

面不斉フェロセン誘導体は不斉合成における有用なキラル・テンプレートであり、不斉配位子や不斉触媒として多方面に応用されているが、これら面不斉化合物の触媒的不斉合成は未だに未成熟な分野であり活発な研究がなされている。我々の研究室では 2006 年に、モリブデン触媒によるラセミ体面不斉 1,1'-ジアリルフェロセン類を基質とする不斉閉環メタセシス反応／速度論分割ついて発表したが、当時は技術的な制約から反応検討に用いた不斉モリブデン触媒は一種類のみであった [1]。

その後、モリブデン-アルキリデン触媒を系中で簡便に発生させる前駆体が開発され、これを用いて多様な不斉モリブデン触媒のスクリーニングが可能となった [2]。本研究では前述の面不斉 1,1'-ジアリルフェロセン類の不斉閉環メタセシス反応／速度論分割に多様な不斉モリブデン触媒を適用し、選択性／反応性を詳細に検討し反応の最適化を行った結果について述べる。



1) Ogasawara, M.; Watanabe, S.; Fan, L.; Nakajima, K.; Takahashi, T. *Organometallics* **2006**, *25*, 5201; 2) Hock, A. S.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16373.

© The Chemical Society of Japan

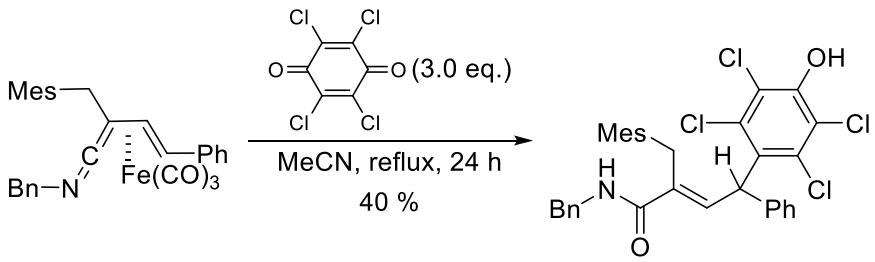
ビニルケテンイミン鉄錯体を用いた新規反応の開発

（九工大院工）○酒井 陽平・市村 太雅・北村 充・岡内 辰夫
Development of new reaction using vinylketneimine iron complex (*Kyusyu institute of Technology*, Department of Applied Chemistry), ○Yohei Sakai, Taiga Ichimura, Mitsuru Kitamura, Tatsuo Okauchi

Diene iron complexes are widely known as a protection of diene group or stereo directing group. Only a few examples have been reported for the reaction on the diene moiety. We discovered a novel pyrrole formation in which the vinylketenimine iron complexes reacted with alkynes. This reaction was limited to reactions with alkynes. In this study, we considered that a new reaction could occur by reacting highly reactive alkenes with the vinylketenimine iron complex. Here, we succeeded in developing a new reaction by acting 1,4-benzoquinone on vinylketene imine iron complexes in acetonitrile solvent. Furthermore, the structure of the product could be confirmed by single crystal X-ray structural analysis.
Keywords : Diene iron complex; Vinylketenimine iron complex; alkynes; alkenes; quinone

ビニルケテンイミン鉄錯体は一般的に不安定であるケテンイミン骨格を有しているにも関わらず、鉄トリカルボニル基の存在により安定な興味深い化合物である。一方でその合成法は少なく、また、ビニルケテンイミン鉄錯体を用いた反応はほとんど報告されていない。そこで、当研究室ではビニルケテンイミン鉄錯体に対してアルキンを作用させることによってピロールが得られることを見出している[1]。しかし、この反応では基質として電子不足のアルキンしか用いることができず、基質適用範囲が狭いという問題がある。そこで、アルキンの代わりに反応性の高いアルケンであるα,β-不飽和カルボニル化合物を作用させることで、ピロールに類似した骨格、あるいはまったく新たな化合物を得ることができるのではないかと考えた。

実際に、ビニルケテンイミン鉄錯体に対して反応性に富んだα,β-カルボニル化合物である 1,4-ベンゾキノン類を作用させたところ、新規反応の進行が確認できた。また、生成物の構造を単結晶 X 線構造解析により確認することができた。



1) T. Okauchi, A. Urakawa, N. Tabuchi, M. Arai, T. Nakagawa, T. Ichimura, H. Shimooka, M. Kitamura, *Organometallics*, **2021** 40, 17, 2929-2933

© The Chemical Society of Japan

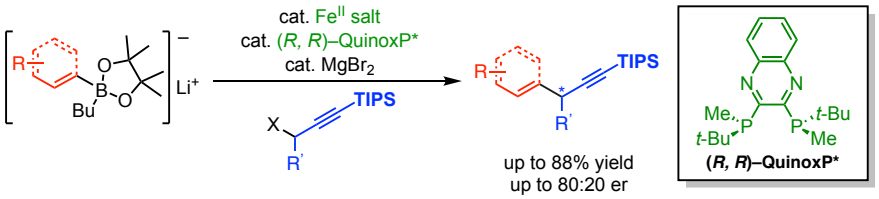
Iron-Catalyzed Enantioconvergent Suzuki–Miyaura Coupling Reaction of Racemic Secondary Propargyl Electrophiles

(*Institute for Chemical Research and Graduate School of Engineering, Kyoto University*)
○Siming LU, Satsuki NOMURA, Katsuhiro ISOZAKI, Masaharu NAKAMURA
Keywords: Enantioconvergent Coupling Reaction; Suzuki–Miyaura Coupling; P-Stereogenic Phosphorus Ligand; Secondary Propargyl Electrophiles; Organoborates

The enantioconvergent C(sp^3)–C(sp^2) cross-coupling of racemic propargyl electrophiles with organometallic reagents represents a powerful tool in synthesizing optically active complex molecules.[1,2] Since the pioneer works by Fu,[1] a burst of progress was achieved by the development of earth-abundant first-row transition-metal catalysts, which could easily convert racemic propargyl halides to corresponding propargylic/allenylic compounds via prochiral propargyl radicals. Iron catalysts, the most abundant first-row transition metals, gained tremendous attention for their practical advantages in synthetic methodology.[3] Herein, we will report an iron-catalyzed enantioconvergent Suzuki–Miyaura coupling reaction of racemic secondary propargyl electrophiles (Scheme 1).

We first investigated a variety of chiral ligands for the reaction of lithium arylborates and racemic secondary propargyl halides. QunioxP*, which belonged to a class of P-chiral phosphorus ligands, performed well to give corresponding chiral propargylic products in good yields (up to 88% yield) and enantioselectively (up to 80:20 er) with exclusive propargyl selectivity. In this presentation, we will describe the screening of chiral ligands, the scope of the substrate, and mechanistic studies.

Scheme 1



Reference

1. (a) Dai, X.; Strotman, N. A.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3302−3303. (b) Lou, S.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5010−5011.
2. (a) Jiang, S.-P.; Dong, X.-Y.; Gu, Q.-S.; Ye, L.; Li, Z.-L.; Liu, X.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19652–19659; (b) Wang, P.-F.; Yu, J.; Guo, K.-X.; Jiang, S.-P.; Chen, J.-J.; Gu, Q.-S.; Liu, J.-R.; Hong, X.; Li, Z.-L.; Liu, X.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6442–6452.
3. (a) Bolm, C.; Legros, J.; Le Paih, J.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217−6254; (b) Sherry, B. D.; Fürstner, A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1500–1511; (c) Czaplik, W. M.; Mayer, M.; Cvengros, J.; von Wangelin, A. J. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 396–417.

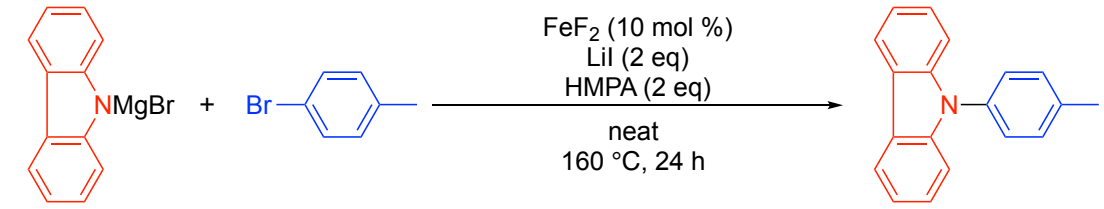
© The Chemical Society of Japan

鉄触媒を用いたカルバゾールの C–N カップリング反応

（京大化研[1]，京大院工[2]）○呉 東冉[1,2]・道場 貴大[1,2]・中村 正治[1,2]
Iron-catalyzed C–N coupling reaction of carbazole
([1] *Institute for Chemical Research, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Dongran Wu,[1,2] Takahiro Doba,[1,2] Masaharu Nakamura[1,2]

Arylamine synthesis is an important reaction in the development of pharmaceuticals and organic electronic materials, but conventional synthetic methods require the use of environmentally hazardous metals such as palladium and copper. Recently, arylamine synthesis using iron catalysts has been attracting attention as a system with a low environmental impact, but the applicable amine substrates have been limited. In this study, the C–N coupling reaction using carbazole and aryl bromides as substrates was achieved for the first time in an iron-catalyzed system. Specifically, when 10 mol % of FeF_2 and 2 equivalents of LiI were used, the reaction of magnesium amide prepared from carbazole with aryl bromide gave the desired product in 41% yield. Furthermore, the addition of 2 equivalents of HMPA significantly improved the yield, yielding the target product in 92% yield. The resulting product is promising as an organic electronic material, and we believe that we have contributed to the further development of iron-catalyzed arylamine synthesis.
Keywords : Iron Catalysis, C–N coupling reaction, Carbazole, Aryl bromides, Organic electronic materials

アリールアミン合成は薬品や有機電子材料の開発において重要な反応だが、これまでの合成法はパラジウムや銅など、環境負荷の高い金属を使用する必要があった。近年、環境負荷が低い系として注目されているのが鉄触媒を用いたアリールアミン合成だが、適用できるアミン基質が制約されていた[1)]。本研究では、鉄触媒系で初めてカルバゾールとアリールブロミドを基質とした C–N カップリング反応を達成した。具体的には、FeF_2 を 10 mol %，LiI を 2 当量使用した場合、カルバゾールから調整したマグネシウムアミドとアリールブロミドの反応で 41%の収率で目的物が得られた。さらに、HMPA を 2 当量加えると収率が著しく向上し、92%の収率で目的物が得られることが確認された。得られる生成物は有機電子材料として有望であり、鉄触媒によるアリールアミン合成のさらなる発展に貢献できたと考える。



1) T. Hatakeyama, R. Imayoshi, Y. Yoshimoto, S. K. Ghorai, M. Jin, H. Takaya, K. Norisuye, Y. Sohrin, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20262.

© The Chemical Society of Japan

イリジウム触媒によるウレタンのホルムアミドとアルコールへの化学選択的水素化分解

（東大工[1]・東大院工[2]）○山田 悠斗[1]・岩﨑 孝紀[2]・野崎 京子[2]
Chemoselective Hydrogenolysis of Urethanes to Formamides and Alcohols by Ir Catalyst
([1] *Fac. of Eng., The University of Tokyo,* [2]*Grad. Sch. of Eng., The University of Tokyo*)
○Yuto Yamada,[1] Takanori Iwasaki,[2] Kyoko Nozaki[2]

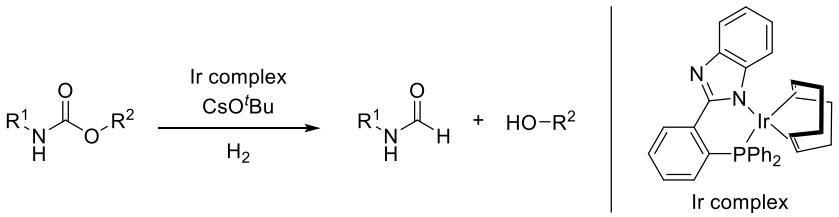
Hydrogenation of carbonyl compounds is an important reaction, but there are limited reports on the catalytic hydrogenolysis of urethanes due to their low reactivity.[1] In these reports, formamides or formic acid esters, which are considered as intermediates, are more reactive than urethanes, and thus the hydrogenation of these intermediates also proceeds, yielding amine, methanol, and alcohol. We found that the Ir complex with a phosphine-benzimidazole ligand[2] catalyzed the selective hydrogenolysis of the C-O bond in urethanes to afford formamides and alcohols in a regioselective manner (Scheme 1). In addition, the Ir catalyst exhibited a unique chemoselectivity to hydrogenate urethanes over amides and esters.

Furthermore, application of this catalytic system to the hydrogenolysis of polyurethane resin selectively yields diformamide and diol, suggesting the potential of this catalyst for the chemical recycling of polyurethane resins.

Keywords : Hydrogenolysis; Urethanes; Chemoselectivity; Iridium; Carbonyl Compounds

カルボニル化合物の水素化反応は重要な反応であるが、ウレタンは反応性が低く、その触媒的水素化分解の報告例は限られている[1]。これらの報告では中間体と考えられるホルムアミドもしくはぎ酸エステルがウレタンより反応性が高いことから、これら中間体の水素化反応も進行し、アミン、メタノール、アルコールが得られる。これに対し、我々は、ホスフィン-ベンズイミダゾール配位子を有する Ir 触媒[2]を用いると、ウレタンの C-O 結合の位置選択的な開裂によりホルムアミドとアルコールが得られることを明らかにした(Scheme 1)。さらに、本触媒はアミド及びエステル共存下でウレタン選択的に水素化分解する特異な化学選択性を有していることを見出した。

さらに、本触媒系をポリウレタン樹脂の水素化分解へ応用したところ、選択的にジホルムアミドとジオールが得られ、本触媒のポリウレタンのケミカルリサイクルへの応用の可能性が示唆された。



Scheme 1. Chemoselective hydrogenolysis of urethane to formamide and alcohol

1) Balaraman, E.; Gunanathan, C.; Zhang, J.; Shimon, L. J.; Milstein, D. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609-614.
2) Iwasaki, T.; Tsuge, K.; Naito, N.; Nozaki, K. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 3279.

© The Chemical Society of Japan

グリシン誘導体の可視光駆動型 C–H ピリジル化

（岡山大院環境生命自然）○秋元秀太・山崎賢・三浦智也
Visible Light-Driven C–H Pyridination of Glycine Derivatives (*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*)
○Shuta Akimoto, Ken Yamazaki, Tomoya Miura

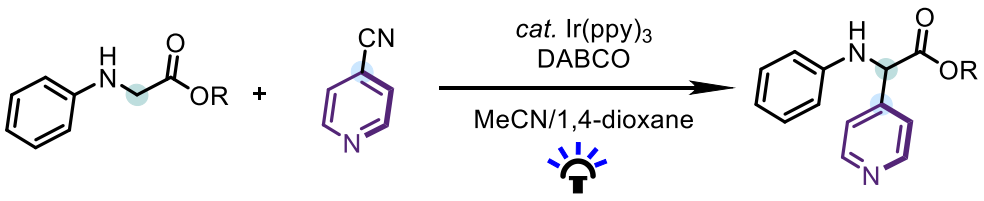
Peptides are composed of multiple different amino acid subunits, and the development of a wide variety of synthetic methodologies for the regioselective introduction of functional groups is desired.[1] In this study, we developed the photoinduced C–H pyridination of glycine derivatives using blue LEDs and a photoredox catalyst.

A solution of *N*-arylglycine derivative, 4-cyanopyridine,[2] DABCO, and a catalytic amount of $Ir(ppy)_3$ in acetonitrile and 1,4-dioxane was stirred for 24 hours under blue light irradiation. Under these conditions, both the reactants undergo a facile single electron transfer (SET) to generate two captodative radicals,[3] which then proceed a radical-radical cross-coupling to furnish 2-(4-pyridyl)glycines. The methodology exhibits a broad substrate scope with various amine substituents and amino acids, as well as further downstream derivatization of peptides.

Keywords : Visible-light photoredox catalyst, Amino acids, C–H functionalization, Pyridination

ペプチドは複数のアミノ酸部位からなり、これらへ位置選択的に官能基を導入する合成手法の開発が求められている [1)]。本研究では青色 LED と可視光レドックス触媒を用いたグリシン骨格の可視光駆動型 C–H ピリジル化を開発した。

N-アリールグリシン誘導体、4-シアノピリジン [2)]、DABCO、触媒量の $Ir(ppy)_3$ をアセトニトリル、1,4-ジオキサン混合溶媒中、可視光照射下で 24 時間攪拌した。この条件下において、二つの反応剤が可視光レドックス触媒を介して容易に 1 電子移動（SET）を起こし、それぞれからキャプトデイティブラジカルが発生する [3)]。最後にこれらのラジカル同士がカップリングし、再芳香族化することでピリジン環が導入されたグリシン誘導体を得ることができる。この手法はアミノ酸誘導体を含んだ幅広い基質に適応でき、合成終盤の誘導体に対しても応用可能である。



1) Babu, M. D.; Sim, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200859.
2) Cuthbertson, J. D.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2015**, *519*, 74-77.
3) Blokker, E.; Brink, M. T.; Schuur, M. V. D.; Hamlin, T. A.; Bickelhaupt, F. M. *ChemistryEurope* **2023**, *1*, e202300006.

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1113(11号館 [1階] 1113)

[E1113-2pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：伊藤 正人、武田 洋平

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1113-2pm-01]
ナフタレン縮環イミダゾ[1,2-*a*]ピリジニウム塩の合成と光物性評価
○阿部 壮太[1]、上田 昭子[1]、田端 厚之[2]、南川 慶二[1]、今田 泰嗣[1]、八木下 史敏[1,3] (1. 徳島大院理工、2. 徳島大生物資源、3. 徳島大pLED研)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1113-2pm-02]
二重N-混乱ヘキサフィリン金属(II)錯体を基体とする第三近赤外光応答色素の合成と物性
○西口 友里葉[1]、杉浦 健一[1]、石田 真敏[1] (1. 東京都立大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1113-2pm-03]
空間的分子軌道相互作用を有する1,4-シクロヘキサジエン誘導体合成と光学特性
○古山 翔太[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
13:30 ~ 13:40
[E1113-2pm-04]
インドリンの3位にフェニル基とメチル基を導入したスクアリリウム色素の合成と光学特性
○山縣 拓也[1]、浅野 祥生[2]、堂下 和也[1,3]、岩永 宏平[2] (1. 公益財団法人相模中央化学研究所、2. 東ソー株式会社、3. 北里大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1113-2pm-05]
カチオン性ロジウム触媒を用いた付加環化反応によるπ拡張電子不足アズレンの合成
○神谷 佳伸[1]、折木 友裕、佐藤 悠[1]、永島 佑貴[1]、田中 健[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1113-2pm-06]
ジチエノホスフェピニウム色素における特異な軌道相互作用と光物性
○安藤 慶太[1]、村井 征史[1]、山口 茂弘[1,2] (1. 名大院理、2. 名大ITbM)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1113-2pm-07]
Push-pull型非対称π電子系カチオン種の積層構造とその物性
○遠藤 尚輝[1]、京谷 萌衣[1]、伊藤 正人[1]、久保 由治[1] (1. 東京都立大学)

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
[E1113-2pm-08]
U字型ジピリドフェナジンを新規電子アクセプター、ジアリールアミンを電子ドナー、フェニレンをπ-スペーサーとするD-π-A-π-D分子の合成と物性

○竹井 公哉[1]、武田 洋平[1]、南方 聖司[1] (1. 大阪大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1113-2pm-09]
アンギュラー型キナクリドンを基本構造としたドナーーアクセプターードナー型分子の合成と性質

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

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1113-2pm-10]
ナフトキシドとアクリジニウムから構成される過密エチレンの近赤外吸収のスイッチング

○美崎 祐輝[1]、近藤 千尋[2]、香山 綾音[1]、清水 章弘[1]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学、2. 奈良県産業振興総合センター)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1113-2pm-11]
ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、フェノキサジンを電子ドナー、キサンテンをπ-リンカーとするD-π-A-π-D分子の合成と物性

○青田 奈恵[1]、武田 洋平[1]、南方 聖司[1] (1. 大阪大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1113-2pm-12]
分子修飾によるカルバゾール含有狭帯域発光材料の発光色制御

○遠藤 大樹[1]、久保 七海[2]、松本 彬伸[3]、安田 琢麿[2,3] (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大高等研)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1113-2pm-13]
高色純度遅延蛍光を示す*O,O*-架橋型トリフェニルボラン：3,19位の置換基変換による逆項間交差速度定数の向上

○稲川 雅也[1]、北本 雄一[1]、藤本 裕[2]、越水 正典[3]、髙 秀雄[4]、北 弘志[4]、大井 秀一[2]、服部 徹太郎[1] (1. 東北大学大学院　工学研究科　バイオ工学専攻、2. 東北大学大学院　工学研究科　応用科学専攻、3. 静岡大学　電子工学研究所　ナノビジョン研究部門、4. コニカミノルタ株式会社)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1113-2pm-14]
逆項間交差速度に優れた深青色MR-TADF発光材料の設計

○越智 純毅[1]、諫山 康平[2]、田中 恒次郎[1]、山崎 雄暉[3]、小田 晋[4]、近藤 正一[5]、近藤 靖宏[2]、畠山 琢次[1] (1. 京大、2. SK JNC JAPAN株式会社、3. 関西学院大、4. 東洋大、5. JNC株式会社)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1113-2pm-15]
含BN高次アセンの合成とTADF特性
○片岡 宏太[1]、越智 純毅[1]、儘田 正史[1]、畠山 琢次[1] (1. 京都大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ナフタレン縮環イミダゾ[1,2-*a*]ピリジニウム塩の合成と光物性評価

（徳島大院理工[1]・徳島大生物資源[2]・徳島大 pLED 研[3]）○阿部 壮太[1]・上田 昭子[1]・田端 厚之[2]・南川 慶二[1]・今田 泰嗣[1]・八木下 史敏[1,3]

Synthesis of naphthalene-fused imidazo[1,2-*a*]pyridinium salts and photophysical properties

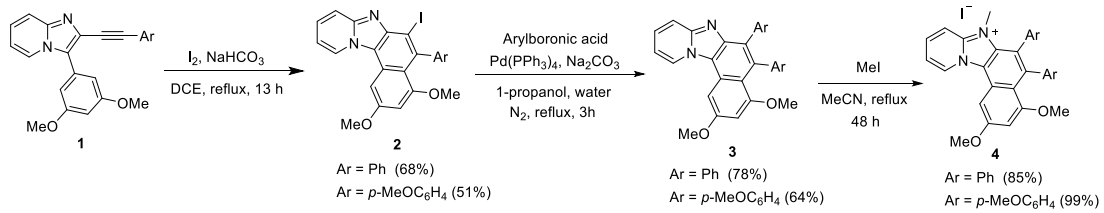
([1]*Dept. of Applied Chem, Tokushima Univ.,* [2]*Bio, Tokushima Univ.,* [3]*Institute of Post-LED Photonics, Tokushima Univ.*) ○Souta Abe,[1] Syoko Ueta[1], Atsushi Tabata[2], Keiji Minagawa[1], Yasushi Imada[1], Fumitoshi Yagishita[1,3]

Iodocyclization reactions of acetylenic compounds have been recognized as versatile and efficient synthetic methods to construct polycyclic aromatic compounds. In this study, we have synthesized naphthalene-fused imidazo[1,2-*a*]pyridinium salts from 2-alkynyl-3-arylimidazo[1,2-*a*]pyridine via iodocyclization, Suzuki–Miyaura cross-coupling, and *N*-methylation reactions. The synthesized salts were found not only to show good luminescent properties, such as large Stokes shift (up to 140 nm) and high PL quantum yields (up to 0.77), but also to work as mitochondrial imaging agents.

Keywords : imidazo[1,2-a]pyridine; iodocyclization; fluorescence; mitochondrial imaging

イミダゾ[1,2-*a*]ピリジンはイミダゾール環とピリジン環が縮合した 10π 電子系に属する含窒素芳香族複素環化合物であり，その発光特性を活用した光機能性分子の開発研究が盛んに取り組まれている。当研究室においても，ドナー/アクセプター型のイミダゾ[1,2-*a*]ピリジン誘導体が，多光子励起可能なミトコンドリアイメージング試薬として機能することを報告している。[1] 一方，アルキンを基質としたヨード環化反応は多環式芳香族化合物を構築する有用な手法として広く研究されている。そこで本研究では，2-エチニル-3-アリールイミダゾ[1,2-*a*]ピリジンを基質としてヨード環化反応，Suzuki-Miyaura クロスカップリング，及び sp^2 窒素のメチル化反応により，ナフタレン縮環イミダゾ[1,2-*a*]ピリジニウム塩 **4** を合成し，その光物性を評価した。

イミダゾ[1,2-*a*]ピリジン **1** のヨード環化反応と，続く Suzuki-Miyaura クロスカップリング，及び sp^2 窒素のメチル化反応はそれぞれ収率 51-99%で進行した。イミダゾ[1,2-*a*]ピリジニウム塩 **4** は希薄溶液において大きなストークスシフト（up to= 140 nm）と高い量子収率（up to 0.77）で緑色発光を示した。さらに，バイオイメージング剤への応用を検討したところ，ミトコンドリアへ選択的に集積することが確認され，ミトコンドリアイメージング試薬として機能することを見出した。



1) E. Hase, F. Yagishita, *et al*., *Org. Biomol. Chem.,* **2020**, *18*, 7571–7576.

© The Chemical Society of Japan

二重 N-混乱ヘキサフィリン金属(II)錯体を基体とする第三近赤外光応答色素の合成と物性

(都立大院理 [1]) ○西口 友里葉 [1]・杉浦 健一 [1]・石田 真敏 [1]

Synthesis and properties of near-infrared III light-responsive dyes based on a double N-confused hexaphyrin bis-metal(II) complex ([1]*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Yuriha Nishiguchi,[1] Ken-ichi Sugiura,[1] Masatoshi Ishida [1]

Small molecular dyes that absorb and emit light in the third near-infrared region, specifically at wavelengths above 1500 nm, have attracted attention for their potential applications in next-generation bioimaging and therapies. In this study, we designed and synthesized large π-conjugated metal complexes based on doubly N-confused hexaphyrin analogs containing two metal ions within the cavities. The resulting bis-Pd hexaphyrin complex exhibited intense absorption in the NIR-III region and narrow HOMO-LUMO energy gaps.
Keywords : Near Infrared Light; Palladium; Expanded Porphyrin; Emission

波長 1500 nm 以上の生体透過性の高い第三近赤外線領域の光を吸収・発光する色素分子は次世代生体イメージング応用に向けて注目を集めている。我々は、「ヘキサフィリン」と呼ばれる拡張ポルフィリン分子を基盤として、独自の骨格修飾法“N-混乱法”を使うことで、様々な金属錯形成による特異なd/π共役構造を有する誘導体の合成を報告している。その一例として、二核パラジウム(II)錯体(***t*-Pd$_2$-2**)においては、異常に深色シフトした NIR-II 吸収帯(λ_{max} = 1466 nm)を示し、光音響イメージングにおける造影剤として機能することを見出している (Figure 1)。[1]

本研究では一般にポルフィリン系分子で観測される遷移禁制の Q 帯吸収帯の増強を目指して、分子長軸に沿ってエチニル置換基を連結した二重 N-混乱ヘキサフィリン類縁体(***t*-Pd$_2$-4**)を合成した。分光解析において、第三近赤外線領域において大きな吸収帯を示すとともに発光を示すことを明らかにした。

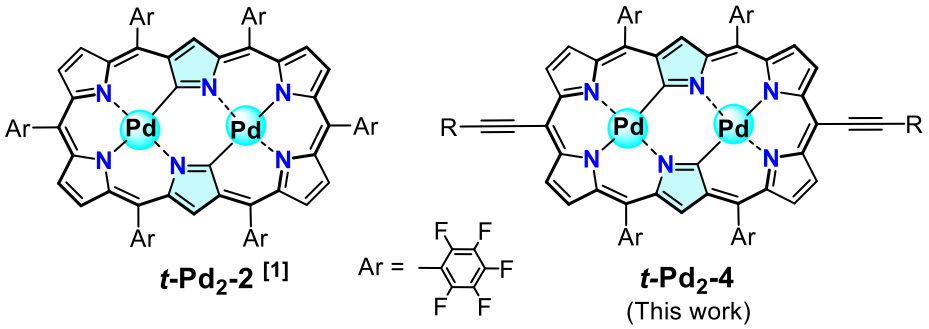


Figure 1. Chemical structures of hexaphyrin-based dyes used in this work

[1] M. Ishida, D. Kim, H. Furuta *et al., Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16161.

© The Chemical Society of Japan

空間的分子軌道相互作用を有する 1,4-シクロヘキサジエン誘導体合成と光学特性

（東京理大院化学）○古山翔太・山野本健・遠藤恆平
Synthesis and optical research of 1,4-Cyclohexadiene derivative with Intramolecular through-space interaction (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Shota Furuyama, Ken Yamanomoto, Kohei Endo

Fluorescent molecules are applicable across various fields for live-cell imaging and organic light-emitting diodes (OLEDs), and they often have long π-conjugation system. Recently, the luminescent molecules with through-space conjugation (TSC) by controlled three-dimensional structures have been studied. We focused on 1,4-cyclohexadienes that have planar six-membered ring and non-conjugated diene moiety. In this study, we report the synthesis of 1,4-cyclohexadiene derivatives for unique optical property in both solution and solid states (Fig. 1). [1] The derivatives exhibited strong visible light emissions with a large Stokes shift (ca. 100 nm) in 1.0×10^{-5} M chloroform solutions and solid states (Fig. 2).
Keywords : Fluorescent; Homo-conjugation; Aggregation-Induced Emission

蛍光分子は現在生体イメージングや有機 EL 等様々な分野に応用可能な機能性分子の一つであり，その多くは広いπ共役を有している．一方で近年，分子内での空間的な分子軌道相互作用により可視領域に蛍光を発する分子が新たな材料として注目を集めている．私たちはホモ共役を用いた新規蛍光分子の合成を目的とし，非共役なジエン部位を有する 1,4-シクロヘキサジエンに着目した．本研究では，3,6 位に芳香環置換基を有した種々の 1,4-シクロヘキサジエン誘導体を合成し（Fig. 1）[1]，光学特性の調査を行った．合成した誘導体はそれぞれ 1.0×10^{-4} M クロロホルム溶液中で 350–400 nm に特徴的な吸収を示し，溶液・固体の両状態で可視領域に蛍光発光を示した（Fig. 2）．

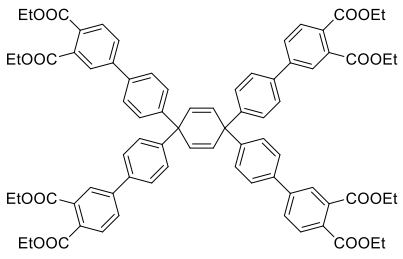


Figure 1. 合成した CHD 誘導体 1 の一例



Figure 2. CHD 誘導体 1 の蛍光

a) 1.0×10^{-5} M $CHCl_3$ 溶液, b) 固体 (daylight), c) 固体 (365 nm 光照射)

1) Kohei Endo. et al. J. Org. Chem. 2022, 87, 14833–14839.

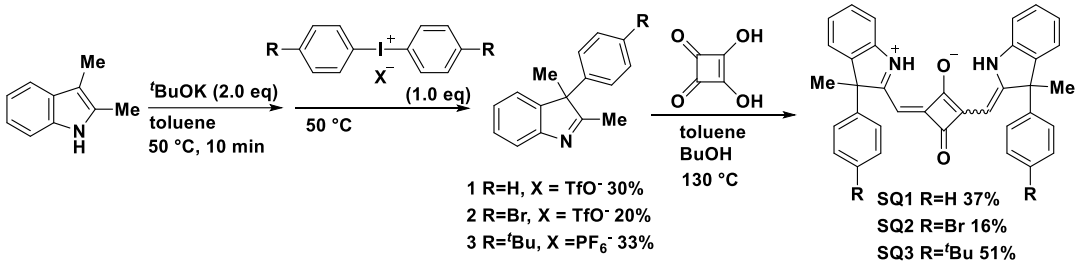
© The Chemical Society of Japan

インドリンの 3 位にフェニル基とメチル基を導入したスクアリリウム色素の合成と光学特性

（相模中研[1]・東ソー[2]・北里大[3]）○山縣拓也[1], 浅野祥生[2], 堂下和也[1,3], 岩永宏平[2]
Synthesis and optical properties of squarylium dyeswith phenyl and methyl groups introduced at the 3-position of indoline ([1]*Sagami Chemical Research Institute (SCRI)*, [2]*Tosoh corporation* [3]*Department of Chemistry, Kitasato University*) ○Takuya Yamagata,[1] Sachio Asano,[2] Kazuya Doshita,[3] Kohei Iwanaga[2]

Squarylium derivatives are composed of an electron-donating aromatic ring or heterocycle and an electron-accepting squaric acid residue, forming a donor-acceptor-donor structure. For example, squarylium derivatives with indoline as the donor moiety have attracted attention as organic photodetector and sensitizers for PDT. Therefore, we synthesized squarylium derivative, which has a phenyl group and a methyl group at the 3-position of indoline, which has rarely been synthesized to date. As a result of absorption spectrum measurement, the maximum absorption wavelength, half-width, and extinction coefficient of squarylium into which phenyl and methyl groups were introduced were equivalent to squarylium having only methyl groups. Furthermore, we created a simple photodetector using synthetic squarylium and measured its external quantum efficiency.
Keywords : squarylium dye; UV-vis absorption; organic photodetector; diaryliodonium salts

スクアリリウム誘導体は、電子供与性芳香環または複素環と電子受容性のスクアリン酸残基から構成され、ドナー - アクセプター - ドナー構造からなる。例えば、ドナー部分としてインドリンを有するスクアリリウム誘導体は、有機光検出器[1]や PDT 用の増感剤[2]として注目されている。そこで、これまでほとんど合成されていなかったインドリンの 3 位にフェニル基とメチル基を有するスクアリリウム誘導体を合成した。吸収スペクトル測定の結果、フェニル基とメチル基を導入したスクアリリウムは、最大吸収波長、半値幅及びモル吸光係数がインドリンの 3 位にメチル基のみのスクアリリウムと同等であった。さらに、合成したスクアリリウムを用いて簡易な単層光検出器を作製し、外部量子効率を測定した。



1) W. Li, D. Li, G. Dong, L. Duan, J. Sun, D. Zhang, L. Wang, *Laser Photonics Rev*. **2016**, 10, 473.
2) G. Barcenas, A. Biaggne, Q. A. Mass, C. K. Wilson, O. M. Obukhova, O. S. Kolosova, A. L. Tataarets, E. Terpetschnig, R. D. Pensack, J. Lee, W. B. Knowlton, B. Yurke, L. Li, *RSC Adv*., **2021**, *11*, 19029.

© The Chemical Society of Japan

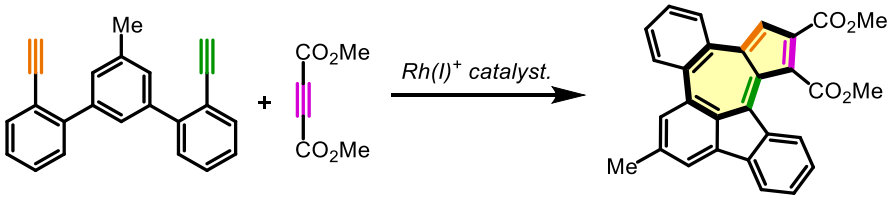
カチオン性ロジウム触媒を用いた付加環化反応によるπ拡張電子不足アズレンの合成

（東工大物質理工[1]）○神谷 佳伸[1]・折木 友裕[1]・佐藤 悠[1]・永島 佑貴[1]・田中 健[1]
Synthesis of π-Extended Electron-Deficient Azulenes by Rhodium-Catalyzed Cycloaddition
([1]*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Yoshinobu Kamiya,[1]・Tomohiro Oriki,[1]・Yu Sato,[1]・Yuki Nagashima,[1]・Ken Tanaka,[1]

Azulene, which has unique condensed five and seven-membered rings, is a structural isomer of naphthalene and a non-benzenoid π-conjugated compound. That has unique optoelectronic properties such as intramolecular polarization and absorption in a broad range of wavelengths. It is effective for π-extension and introduction of functional groups in modulating their properties, and we can expect adjustment of polarization, longer wavelengths of absorption, and introduction of chirality. However, the catalytic syntheses are limited due to the difficulty of constructing condensed five and seven-membered rings. The catalytic synthesis to construct five and seven-membered rings simultaneously has not been reported yet. Herein, we report the novel synthesis of π-extended electron-deficient azulene by cationic Rh(I)-catalyzed [2+2+1] cycloadditions of terminal teraryl-diynes and electron-deficient symmetrical internal alkynes at room temperature. We have achieved the synthesis of π-extended electron-deficient azulene in modulating yields.
Keywords: Alkynes, Azulenes, [2+2+1] Cycloaddition, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Rhodium

ナフタレンの構造異性体であるアズレンは、5 員環と 7 員環が縮環した構造をもつ非ベンゼノイド系 π 共役系化合物である。このアズレンは、分子内で分極することや幅広い波長領域で吸収をもつことなどの特異な性質を有している。その特性の変調には π 拡張や官能基導入が有効であり、分極の増減、吸収の長波長化、キラリティーの導入などが期待できる[1,2]。しかし、隣接した 5 員環と 7 員環を含むアズレン骨格の構築は極めて困難であり、5 員環と 7 員環を同時に構築可能な触媒的環化反応による合成は未だ報告されていなかった。

本研究では、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた、室温での末端テラリルジインと電子不足対称内部アルキンとのアリール化を伴う[2+2+1]付加環化反応により、中程度の収率でπ拡張された電子不足アズレンの合成に成功した。



1) C. Duan, J. Zhang, J,.Xiang, X. Yang, X. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201494.
2) S. Wang, M. Ting, L. Wu, L. Bian, L. Jiang, J. Liu, Z. B. Tang, Y. Liang, Z. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205658.

© The Chemical Society of Japan

ジチエノホスフェピニウム色素における特異な軌道相互作用と光物性

（名大院理[1]・名大 ITbM[2]）○安藤 慶太[1]・村井 征史[1]・山口 茂弘[1,2]
Characteristic Orbital Interaction and Photophysical Properties of Dithienophosphepinium-Based Dyes ([1]*Graduate School of Science, and* [2]*Institute of Transformative Bio-Molecules* (*ITbM*)*, Nagoya University*) ○Keita Andoh,[1] Masahito Murai,[1] and Shigehiro Yamaguchi[1,2]

Positively charged phosphorus-containing heterocycles are characteristic core skeletons with highly electron-accepting properties for functional dyes. While various phosphonium-containing five- or six-membered-ring compounds have been reported, π-conjugated systems with a seven-membered cyclic triene, phosphepinium, have not yet been fully studied. In this study, we found that the phophepinium skeleton has a highly electron-accepting character due to the orbital interaction between a p_x orbital of the phosphonium moiety and a π* orbital of the triene moiety. Dithieno-fused phosphepinium was synthesized, to which electron-donating aminophenyl groups were introduced. The resulting compounds exhibited fluorescence in the deep red to near-infrared region while retaining high fluorescence quantum yields even in polar solvents.
Keywords : Phosphorous; Phosphonium; Near-Infrared Region; Fluorescence; Orbital Interaction

正電荷をもつホスホニウム部位が導入されたπ共役系は、その高い電子受容性を活かし、これまでに様々な機能性色素の主骨格して用いられてきた。近年、ホスホニウム部位を含む 5 員環ホスホールや 6 員環ホスフィニン誘導体に関する研究が進展している一方、非平面な構造をとる 7 員環ホスフェピンに関する知見は未だ限られている。本研究では、ここにチオフェンを二つ縮環したジチエノホスフェピニウムが、発光性色素の鍵骨格となることを見出した。このホスフェピニウムは、リン部位の p_x 軌道とトリエン部位のπ*軌道の相互作用により、高い電子受容性を示した。さらに、チオフェン部位に電子供与基を導入した化合物 **1** が、深赤～近赤外領域に輝度の高い発光を示すとともに、極性溶媒中でも高い蛍光量子収率の値を維持することを見出した。X 線結晶構造解析により、屈曲した配座からの構造変化を反映し、Stokes シフトが大きくなることも明らかにした。

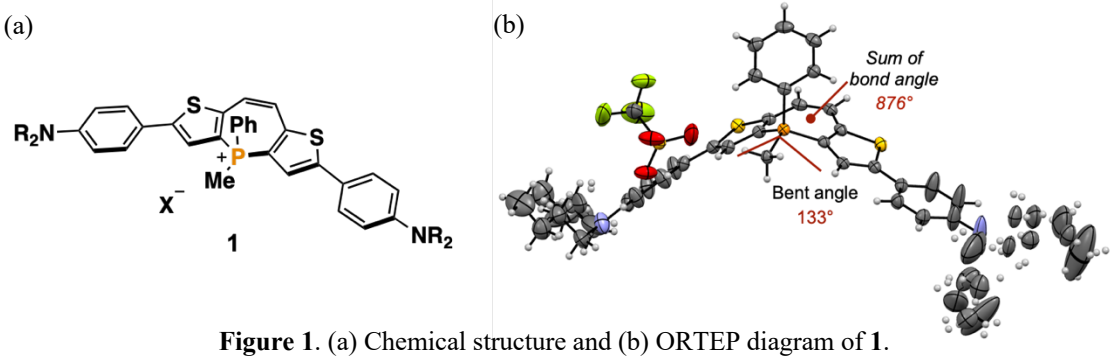


Figure 1. (a) Chemical structure and (b) ORTEP diagram of **1**.

© The Chemical Society of Japan

Push-pull 型非対称π電子系カチオン種の積層構造とその物性

（都立大都市環境）○遠藤尚輝・京谷萌衣・伊藤正人・久保由治
The packing pattern and properties of a π-conjugated carbocation with an unsymmetrical push-pull structure (*Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*) ○Naoki Endoh, Moe Kyoya, Masato Ito, Yuji Kubo

Ion pairs embedded in a π-conjugated framework alter their stacking mode according to the different interactions between cation and anion charges. Therefore, various functionalities can be obtained by changing the counter anion toward a π-cation species. In this study, unsymmetric π-cation species with an intramolecular push-pull structure (**1a**–**c**) were synthesized. All derivatives showed similar absorption spectra in acetonitrile solution, while the diffuse reflection spectrum of **1a** was red-shifted over 1000 nm. The result of X-ray crystallographic analysis allowed us to confirm that compound **1a** has a [2+2]-type charge stacking structure in contrast to [1+1]-type charge stacking structures of **1b** and **1c**.
Keywords : π-cation; ion pair; stacking structure; push-pull structure

π共役骨格に電荷を組み込んだπ電子系イオンペアは、イオン間の相互作用様式の違いに起因して、積層構造が変化し得ることが知られている。そのため、単一のπカチオン種に対し、カウンターアニオンを変えることで、その積層構造の違いに由来した多様な機能性の獲得が期待できる。本研究では、push-pull 構造を分子内に有する非対称π電子系カチオン種を設計し、種々のカウンターアニオンごとの積層構造、および物性の評価を行った。

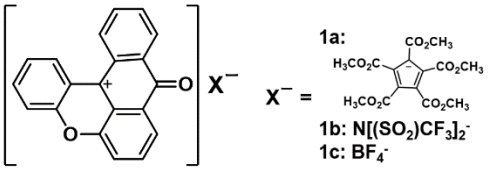


Figure 1. Molecular structures of **1a**–**1c**.

カウンターアニオンの異なるπカチオン種の吸収スペクトルをアセトニトリル溶液中で測定したところ、いずれの誘導体も 530 nm に最長極大吸収を有する同様のスペクトル形状を示した (Figure 2a)。一方で、固体状態での拡散反射スペクトルの形状には違いが見られ、最長吸収波長域は **1b**、**1c** では 600 nm 程度であることに対し、**1a** では 1000 nm 付近まで長波長化しており、積層様式に違いがあることが示唆された (Figure 2b)。結晶構造解析の結果、化合物 **1a** では[2+2]型電荷積層構造、**1b**、**1c** では[1+1]型電荷積層構造をとるという違いが確認された。発表では、カウンターアニオンの違いの効果に加え、エーテル部位の酸素を硫黄に置換した誘導体イオンペアの積層構造変化・物性についても報告する。

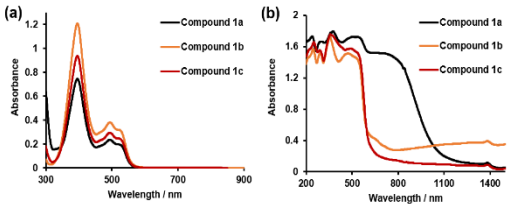


Figure 2. Absorption spectra in CH_3CN (50 μM) (a) and diffuse reflectance (b) spectra of **1a**–**1c**.

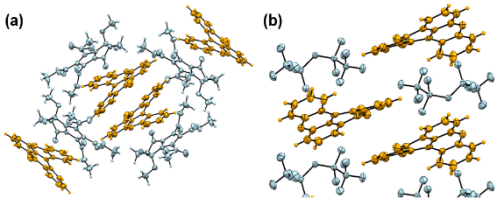


Figure 3. Packing patterns of **1a** (a) and **1b** (b).

© The Chemical Society of Japan

U 字型ジピリドフェナジンを新規電子アクセプター、ジアリールアミンを電子ドナー、フェニレンを π-スペーサーとする D-π-A-π-D 分子の合成と物性

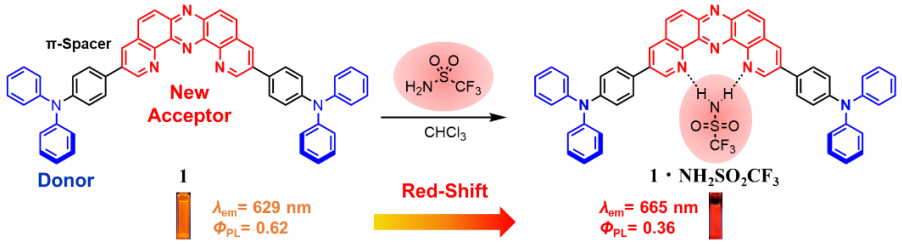
（阪大院工）○竹井 公哉・武田 洋平・南方 聖司

Synthesis and Physicochemical Properties of D-π-A-π-D Compounds Comprising of U-Shaped Dipyidophenazine as a New Electron Acceptor, Diarylamine as Donors, and Phenylene as π-Spacers (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kimiya Takei, Youhei Takeda, Satoshi Minakata

Previously, we have synthesized D-A-D compounds comprising of dibenzophenazine (DBPHZ) as an electron acceptor (A) and diarylamine as electron donors (D), and revealed that they exhibit a variety of photophysical properties based on effective intramolecular charge transfer. In order to allow luminescence in a redder region, we designed and synthesized a D-π-A-π-D compound **1** that comprises of U-shaped dipyridophenazine as a new A, which is a more electron-deficient azaarene than DBPHZ, diarylamine as Ds, and phenylene as π-spacers to extend the effective conjugation length and promote radiative process by increasing oscillator strength. In chloroform, the D-π-A-π-D compound exhibits fluorescence at λ_{em} = 629 nm with a good quantum yield. Furthermore, when the compound was treated with trifluoromethanesulfonamide to make emission wavelength in redder region through increasing electron accepting ability of dipyridophenazine unit by acid-base interaction, λ_{em} remarkably shifted to the redder region (665 nm).

Keywords : Heteroaromatic Compound; Charge Transfer; Intersystem Crossing; Donor-Acceptor; Luminescence

我々はジベンゾフェナジンを電子アクセプター（A）、ジアリールアミンを電子ドナー（D）とする D-A-D 型分子を合成し、これらが効率的な分子内電荷移動に基づく多彩な光物性を示すことを明らかにしてきた [1]。今回、発光波長の長波長化を目指し、より電子欠損性の高い含窒素芳香族分子である U 字型ジピリドフェナジンを新規 A、ジアリールアミンを D、有効共役長の伸長および振動子強度の向上による輻射過程の促進を目的としたフェニレンを π-スペーサーとする D-π-A-π-D 型発光分子 **1** を設計・合成し、その物性を調査した。その結果、クロロホルム溶液中で 629 nm に発光極大波長をもち、良好な量子収率で蛍光を示すことを見出した。さらに、ジピリドフェナジン部位の多座配位性を活用して、酸・塩基反応による電子受容性の向上に起因する発光波長の長波長化を目指し、トリフルオロメタンスルホンアミドを作用させたところ、発光波長が 665 nm へ顕著に長波長シフトすることを見出した。



1） Y. Takeda, P. Data, S. Minakata, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 8884.

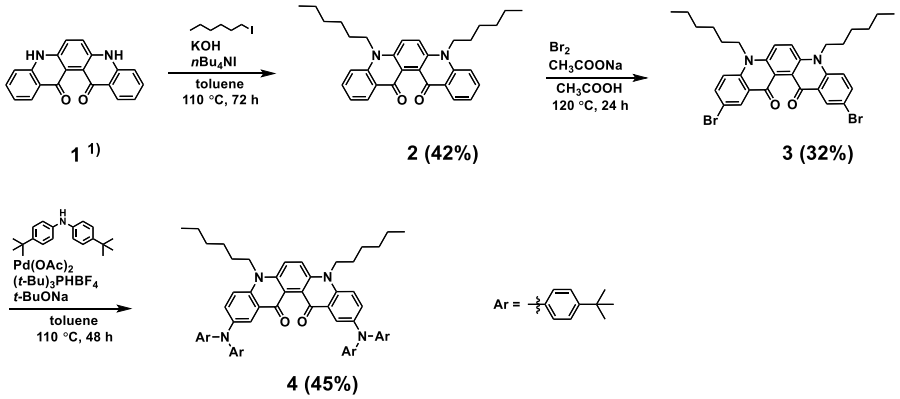
© The Chemical Society of Japan

アンギュラー型キナクリドンを基本構造としたドナーーアクセプターードナー型分子の合成と性質

（茨城大院理工[1]・兵庫県立大院理[2]）○杉山 浩也[1]・福元 博基[1]・吾郷 友宏[2]
Synthesis and properties of donor-accepter-donor type molecules based on angular quinacridones ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*, [2]*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Hiroya Sugiyama,[1] Hiroki Fukumoto,[1] and Tomohiro Agou [2]

Quinacridone is one of the most utilized synthetic pigments and has been applicated for photovoltaic and light-emitting materials because of its intense light absorption and fluorescence properties. On the other hand, angular quinacridone **1**, a bent-shaped structural isomers of quinacridone, has rarely appeared in literatures despite of their potentials as functional conjugated molecules, including donor-accepter-donor type molecule **4** based on angular quinacridone framework. Here we report on the synthesis and properties of the donor-accepter-donor type molecule **4**.
Keywords : Quinacridone, Angular Quinacridone, Donor-Accepter-Donor type molecules, Spectroscopic properties

キナクリドンは鮮やかな色と耐久性を兼ね備えた合成顔料であり、広いπ共役系に起因した強い光吸収や蛍光性から光起電性材料や発光体への応用が報告されてきた。キナクリドンには縮環形式の異なる異性体が複数存在するが、それらに関する研究例は限られており、中でもアンギュラー型異性体 **1** に関する報告はほとんどない[1)]。アンギュラー型キナクリドンは、キナクリドン類似の光・電子機能が期待されるとともに、弓型のπ共役構造に起因したユニークな性質にも興味が持たれる。本研究では、アンギュラー型キナクリドン骨格にアミノ基をドナー置換基として導入したドナーーアクセプターードナー(D-A-D)型分子 **4** の合成と性質を検討した。発表では、D-A-D 型分子 **4** の合成と性質について、通常のキナクリドン誘導体との比較検討を交えながら詳しく説明する。



1 [1)] **2 (42%)** **3 (32%)** **4 (45%)**

1) G. Zhang *et al*., *J. Org. Chem.,* **2021**, *86*, 1198-1203.

© The Chemical Society of Japan

ナフトキシドとアクリジニウムから構成される過密エチレンの近赤外吸収のスイッチング

（阪大院基礎工[1]・奈良県産業振興総合センター[2]）○美崎 祐輝[1]・近藤 千尋[2]・香山 綾音[1]・清水 章弘[1]・新谷 亮[1]

Switching near-infrared absorption of overcrowded ethylene composed of naphthoxide and acridinium ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Nara Prefectural Institute of Industrial Development*) ○ Yuki Misaki,[1] Chihiro Kondo,[2] Ayane Kayama,[1] Akihiro Shimizu,[1] Ryo Shintani[1]

Overcrowded ethylenes having similar energies of the folded and twisted structures are promising candidates as functional organic materials because external stimuli interconvert the two structures with different optical properties.[1)]

In this study, we designed and synthesized an overcrowded ethylene in which naphthoxide, an electron donor, and acridinium, an electron acceptor, were linked. The folded and twisted structures of the overcrowded ethylene show absorption bands in visible and near-infrared (NIR) regions, respectively. The ratio of the folded and twisted structures was changed by the polarity of the solvents, and the NIR absorption of the overcrowded ethylene disappeared by the addition of acids and oxidation or reduction.

Keywords : Overcrowded Ethylenes; Stimulus Responsiveness; Near-infrared Absorption; Solvatochromism; Electrochromism

過密エチレンは、folded 構造と twisted 構造のエネルギー差が近く、外部刺激に応答して二つの構造間での変換が可能であり、構造に応じて光学的性質が変化するため機能性有機材料として有望である[1)]。

本研究では、電子ドナーであるナフトキシドと電子アクセプターであるアクリジニウムを連結した過密エチレン **1** を設計・合成したところ、folded 構造は可視領域に吸収を示し、twisted 構造は近赤外領域に吸収を示すことがわかった。また、溶媒の極性に応じて folded 構造と twisted 構造の割合が変化し (Figure 1)、酸の添加および酸化もしくは還元により、近赤外領域の吸収が消失することを明らかにした。

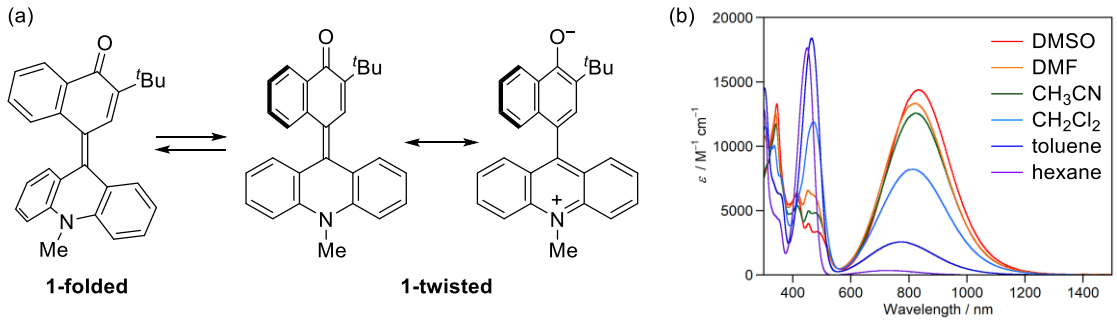


Figure 1. (a) Conformations and (b) UV-Vis-NIR absorption spectra of **1**.

1) Y. Matsuo, Y. Wang, H. Ueno, T. Nakagawa, H. Okada, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 8762–8767.

© The Chemical Society of Japan

ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、フェノキサジンを電子ドナー、キサンテンをπ−リンカーとするD−π−A−π−D分子の合成と物性

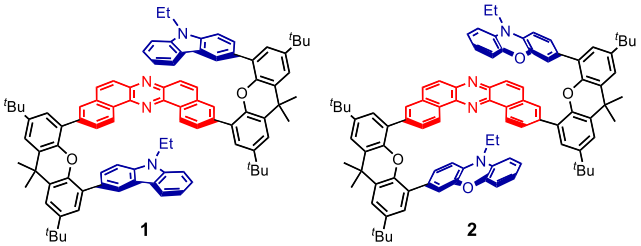
（阪大院工）○青田 奈恵・武田 洋平・南方 聖司

Synthesis and Physicochemical Properties of D-π-A-π-D Compound Comprising Dibenzophenazine as the Acceptor, Phenoxazine as the Electron Donors, and Xanthene as the π-Linkers (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Nae Aota, Youhei Takeda, Satoshi Minakata

D-π-A compounds that are composed of a donor (D) and an acceptor (A) units linked through a π-linker can emit thermally activated delayed fluorescence (TADF), due to the spatial separation of the HOMO and LUMO. In addition, rigid D/A stacked conformations of D-π-A compounds would suppress nonradiative decays, and therefore, high emission efficiencies would be expected. At the last CSJ annual meeting, we reported the synthesis and photophysical properties of donor-π-acceptor-π-donor (D-π-A-π-D) compound **1** that is composed of two carbazole derivatives as the Ds, one dibenzophenazine as the A, and two xanthenes as the π-linkers.[1)] Compound **1** displayed room-temperature phosphorescence in host matrices. With the aim of developing TADF molecule by utilizing a more electron-rich donor, herein, a new D-π-A-π-D derivative **2** containing phenoxazines as the D units was synthesized. Investigation of the photophysical properties revealed that compound **2** exhibited TADF in host matrices.

Keywords : Through Space; Charge Transfer; Intersystem Crossing; Donor-Acceptor; Thermally Activated Delayed Fluorescence

電子ドナー (D) と電子アクセプター (A) がπ-リンカーを介して連結したD-π-A分子はHOMOとLUMOの空間的な分離により熱活性化遅延蛍光を示すことに加え、DとAが重なった配座で固定されて熱失活が抑制されるため、高い発光量子収率を示すことが期待される。我々は昨年の春季年会において、カルバゾール誘導体を電子ドナー（D）、ジベンゾフェナジンを電子アクセプター（A）とし、これらをキサンテンで連結したスルースペース電荷移動型 D-π-A-π-D 分子 **1** の合成およびその光物性を報告した[1)]。**1** はマトリックス中において室温りん光を示した。今回、より電子豊富なフェノキサジンを電子ドナーとしたD-π-A-π-D誘導体 **2** を新たに合成し、これがマトリックス中で発光波長 590 nm の熱活性化遅延蛍光を示すことを見出した。



1) 青田奈恵，武田洋平，南方聖司，日本化学会第 103 春季年会, K604-2am-09 (2023)

© The Chemical Society of Japan

分子修飾によるカルバゾール含有狭帯域発光材料の発光色制御

（九大工[1]・九大院工[2]・九大高等研[3]）○遠藤 大樹[1]・久保 七海[2]・松本 彬伸[3]・安田 琢麿[2,3]

Control of Emission Color in Carbazole-Containing Narrowband Emitters by Molecular Modification ([1]*Faculty of Engineering, Kyushu University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, [3]*Institute for Advanced Study, Kyushu University*) ○Daiki Endo,[1] Nanami Kubo,[2] Akinobu Matsumoto,[3] Takuma Yasuda[2,3]

Multiple resonance thermally activated delayed fluorescence (MR-TADF) materials exhibit narrowband emissions with a full width at half maximum of less than 50 nm and have attracted significant attention as luminescent materials with high color purity. Recently, we developed a sulfur-containing MR-TADF material **1** that exhibits a fast reverse intersystem crossing (RISC) rate and sky blue emission[1)]. In MR-TADF materials, the electron-withdrawing property of boron changes depending on the position of the electron-donating group, and the emission wavelength can be controlled[2)]. In this study, to control the emission color, we designed and synthesized analogous compounds with an additional electron-donating carbazole unit at the different position. These compounds exhibited narrowband emissions in diluted toluene solution. They also showed a fast RISC rate on the order of 10^5 s^{-1} due to the heavy atom effect of sulfur. Furthermore, depending on the position of the carbazole unit, the emission color changed from sky blue (471 nm) to blue (463 nm) or green (495 nm).

Keywords : Multiple Resonance; Organic Light-Emitting Diodes; Organoboron; Carbazole

多重共鳴型熱活性化遅延蛍光（MR-TADF）材料は半値幅が 50 nm 以下の狭帯域発光を示し、色純度の高い発光材料として注目されている。近年、我々は速い逆項間交差（RISC）速度を示す含硫黄 MR-TADF 材料 **1** を開発した[1)]。しかし **1** は中間色であるスカイブルーの発光を示すことが課題であった。MR-TADF 材料は電子供与基の位置によってホウ素の電子求引性が変化し、発光波長を制御することができる[2)]。本研究では、**1** に対して電子供与基であるカルバゾールの置換位置を変化させた化合物を設計・合成し、発光色を制御することを指向した (Fig. 1a)。

合成した化合物はいずれもトルエン溶液中で狭帯域発光を示した。また硫黄の重原子効果により 10^5 s^{-1} オーダーの速い RISC 速度を示した。さらにホウ素に対するカルバゾールの置換位置の違いにより発光色がスカイブルー（471 nm）から青（463 nm）、または緑（495 nm）に変化することが分かった（Fig. 1b）。

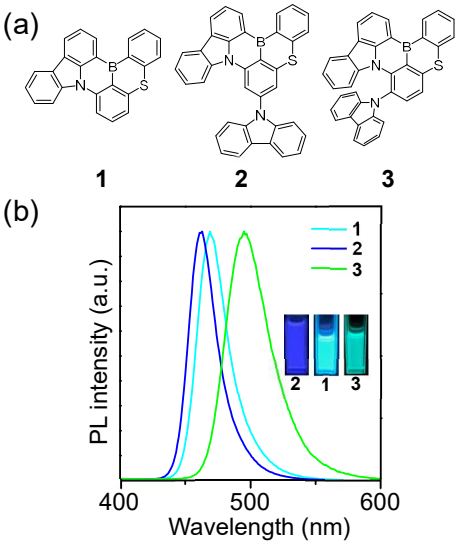


Fig.1 a) Molecular structures and b) PL spectra in toluene (10^{-5} M).

1) I. S. Park, H. Min, T. Yasuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205684.
2) M. Yang, I. S. Park, T. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19468–19472.

© The Chemical Society of Japan

高色純度遅延蛍光を示す *O,O*-架橋型トリフェニルボラン：3,19 位の置換基変換による逆交換交差速度定数の向上

（東北大院工[1]・静岡大電子研[2]・コニカミノルタ[3]）○稲川 雅也[1]・北本 雄一[1]・藤本 裕[1]・越水 正典[2]・髙 秀雄[3]・北 弘志[3]・大井 秀一[1]・服部 徹太郎[1]
O,O-Bridge-type triphenylboranes exhibiting narrowband delayed fluorescence: enhancement of reverse intersystem crossing by changing the substituents at the 3- and 19-positions
([1]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, [2]*Research Institute of Electronics, Shizuoka University*, [3]*Technology Development Headquarters, KONICA MINOLTA, INC.*)
○Masaya Inakawa[1], Yuichi Kitamoto[1], Yutaka Fujimoto[1], Masanori Koshimizu[2], Hideo Taka[3], Hiroshi Kita[3], Shuichi Oi[1], Tetsutaro Hattori[1]

N,N-Bridge-type triphenylboranes, bearing a boron center and two phenylimino groups instead of the carbon center and the two methylene groups at the 1-position and the 8- and 14-positions, respectively, of pentacyclohenicosanonaene, and its analogs have much attention as an emitter for OLEDs because they exhibit delayed fluorescence with high color purity.[1] To achieve high efficiency of OLEDs with the emitters, the molecular design that accelerates a reverse intersystem crossing (RISC) has been recently investigated. We have successfully synthesized an *O,O*-bridge-type triphenylborane (**1**), which is the 1-bora-8,14-dioxa-type analog of pentacyclohenicosanonaene. In this study, we investigated the acceleration of a rate constant of RISC by changing the substituents at the 3- and 19-positions.
Keywords : Triphenylborane, Planar triphenylborane, Boron-containing polycyclic π-conjugated compound, Delayed fluorescence, Fluorescence with high color purity

ペンタシクロヘニコサノナエン骨格の 1 位にホウ素原子，8,14-位にフェニルイミノ基を置換した *N,N*-架橋型トリフェニルボラン類は，発光半値幅が狭い熱活性化型遅延蛍光 (TADF) を示すことから，有機 EL の発光材料として注目されている[1]. 近年では，デバイスの効率向上のために，含 BN 骨格の伸長による $\Delta E(S_1–T_1)$の縮小などにより，逆項間交差の速度定数（k_{RISC}）の高速化が検討されている．当研究室では，ヘテロ元素を架橋基に有するプラナートリフェニルボラン類の合成とその機能開発に取り組んでいる[2]。本研究では，8,14-位にオキソ基を置換した *O,O*-架橋体について，3,19-位の置換基変換による k_{RISC} の高速化について検討した．それぞれ OMe 基，OAc 基，OTf 基を導入した **1**–**3** について，PMMA 薄膜中における発光寿命測定を行ったところ，明確な遅延蛍光が確認され，電子吸引性基の導入により k_{RISC} を最大で約 16 倍高速化することに成功した．

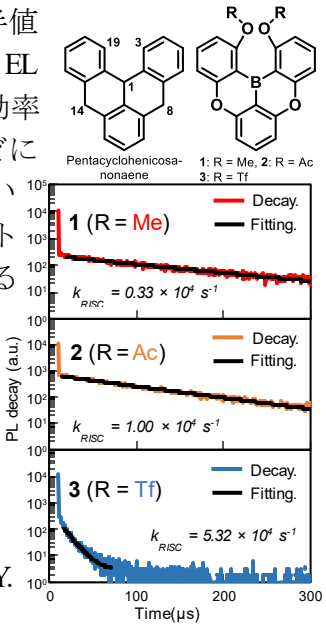


Figure 1 Transient decay spectra of **1**–**3** at 293 K in PMMA (3 wt% doped film)

1) Y. Kondo, K. Yoshiura, S. Kitera, H. Nishi, S. Oda, H. Gotoh, Y. Sasada, M. Yanai, T. Hatakeyama, *Nat. Photon.* **2019**, *13*, 678.
2) Y. Kitamoto, T. Hattori *et al.*, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 5852.

© The Chemical Society of Japan

逆項間交差速度に優れた深青色 MR-TADF 発光材料の設計

（京大院理[1]・SK JNC JAPAN 株式会社[2]・関学大院理[3]・東洋大院理工[4]・JNC 株式会社[5]）○越智 純毅[1]・諫山 康平[2]・田中 恒次郎[1]・山崎 雄暉[3]・小田 晋[4]・近藤 正一[5]・近藤 靖宏[2]・畠山 琢次[1]

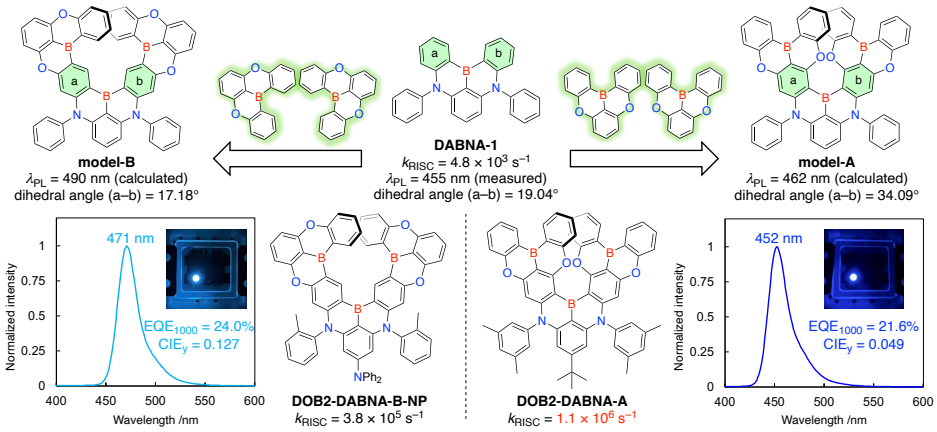
Design of Deep-Blue MR-TADF Emitters Showing Fast Reverse Intersystem Crossing

([1]*Graduate School of Science, Kyoto University,* [2]*SK JNC Japan Co., Ltd.,* [3]*Graduate School of Science, Kwansei Gakuin University,* [4]*Graduate School of Science and Engineering, Toyo University,* [5] *JNC Co., Ltd.*) ○Junki Ochi,[1] Kohei Isayama,[2] Kojiro Tanaka,[1] Yuki Yamasaki,[3] Susumu Oda,[4] Masakazu Kondo,[5] Yasuhiro Kondo,[2] Takuji Hatakeyama[1]

Fluorescent materials utilizing the multiple resonance (MR) effect are actively investigated for application in OLED devices, owing to their TADF property and a narrow emission band. However, the strategy for developing high-performance deep-blue emitters has not been established due to the difficulty in increasing the reverse intersystem crossing rate constant (k_{RISC}) while suppressing a red-shift in emission. In this research, we computationally evaluated some model compounds constructed by fusing multiple MR-TADF core units and discovered a desired framework **model-A**. Motivated by this prediction, we synthesized **DOB2-DABNA-A**, which simultaneously showed deep-blue emission and high k_{RISC}.

Keywords : Organoboron Compound; Thermally Activated Delayed Fluorescence; Multiple Resonance Effect; Organic Light-Emitting Diode

多重共鳴（MR）効果を利用した発光材料は TADF 特性と狭小な発光帯を併せ持つことから，有機 EL 素子への応用が盛んに検討されている[1]。しかし，青色発光材料の開発においては，発光の長波長シフトを抑制しながら逆項間交差速度を向上させる必要があり，その設計指針が確立されていない。本研究では最初に，複数の MR-TADF コアを組み合わせたモデル分子を量子化学計算により評価し，長波長シフトを抑制しながらπ平面を拡張した骨格 **model-A** を見出した。実際に **model-A** の誘導体として **DOB2-DABNA-A** を合成したところ，優れた逆項間交差速度と深青色発光の両立に成功した。発表では，詳細な光学特性や異なるモデルとの比較についても報告する。



1) T. Hatakeyama *et al. Chem. Soc. Rev.* **2024**, DOI: 10.1039/D3CS00837A.

© The Chemical Society of Japan

含 BN 高次アセンの合成と TADF 特性

（京大院理 [1]）○片岡 宏太 [1]・越智 純毅 [1]・儘田 正史 [1]・畠山 琢次 [1]

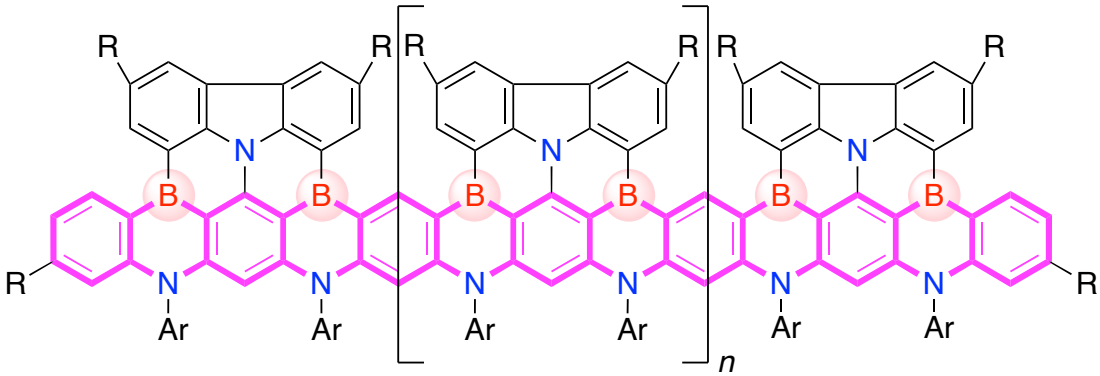
Synthesis and TADF properties of BN-embedded higher-order acenes

([1]*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Kota Kataoka,[1] Junki Ochi,[1] Masashi Mamada,[1] Takuji Hatakeyama[1]

Recently, thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials have been attracting attention for organic light-emitting diode applications, because they enable 100% internal quantum efficiency without employing any precious metals. The TADF materials based on multiple resonance (MR) effect of boron and nitrogen atoms, so-called MR-TADF materials, exhibit excellent color purity and high photoluminescence quantum yield owing to small structural relaxation in the excited states and suppressed vibronic coupling between electronic transition and stretching vibrations. In our laboratory, green MR-TADF materials based on BN-embedded higher-order acenes (**CzB4**, **CzB6**, and **CzB8**) were developed. In this study, we successfully synthesized the laterally longest compound (**CzB10**) comprising the BN-embedded heneicosacene framework. The synthetic details and physical properties will be reported in this presentation.

Keywords : Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF); Multiple Resonance Effect; BN-Embedded Higher-Order Acenes

近年，有機 EL 素子材料として貴金属を用いずに理論上 100%の内部量子効率を可能とする熱活性化遅延蛍光（TADF）が注目されている。その中でも，ホウ素と窒素の多重共鳴効果（MR）を用いた MR-TADF 材料は，励起状態での構造緩和と伸縮振動との振電相互作用の抑制により，高い色純度と PL 量子収率を示す。当研究室では，含 BN 高次アセン構造を有する緑色 MR-TADF 材料（**CzB4**, **CzB6**, **CzB8**）を開発した。今回，含 BN ヘンイコサセン骨格をもつ多環芳香族化合物 **CzB10** の合成に成功した。本発表では，その合成法の詳細と物性を報告する予定である。



CzB4 ($n = 0$), **CzB6** ($n = 1$), **CzB8** ($n = 2$), **CzB10** ($n = 3$)

1) Y. Sano, T. Shintani, M. Hayakawa, S. Oda, M. Kondo, T. Matsushita, T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc*. **2023,** *145*, 11504.

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:30 E1121(11号館 [2階] 1121)

[E1121-2pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：前田 大光、大城 宗一郎

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1121-2pm-01]
ピレン修飾ペプチド大環状錯体のフォールディング集合
○今野 美陽[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
13:10 ~ 13:20
[E1121-2pm-02]
酸素原子架橋型TriQuinoline（o-TQ）の外郭修飾による発光特性発現
○小林 透威[1]、熊谷 直哉[1,2] (1. 慶大院薬、2. 微化研)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1121-2pm-03]
コンパクトなロタキサンの設計と合成
○松橋 拓也[1]、高山 翔[2]、中薗 和子[3]、矢島 新[2]、斉藤 竜男[2] (1. 東京農大院生命、2. 東京農大生命、3. 東工大院物質)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1121-2pm-04]
フェニレン架橋ジアザ大環状化合物のトリフルオロ酢酸付加体の合成と構造
○松本 謙[1]、稲垣 佑亮[1]、瀬高 渉[1] (1. 東京都立大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1121-2pm-05]
トリプチセンを基盤とした大環状ケージ化合物の合成と芳香族ゲストとの錯形成
○紺矢 優人[1]、三谷 拓示[1]、鶴巻 英治[1]、豊田 真司[1] (1. 東京工業大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1121-2pm-06]
シクロデキストリン被覆型シアニン色素のホスト及びゲストの修飾による物性制御
○張 恵敏[1]、増井 洋一[1]、正井 宏[1]、寺尾 潤[1] (1. 東大院総合)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1121-2pm-07]
フレキシブルなキラルホストによるキラル識別と発光挙動
○種市 温人[1]、下村 修[2]、川野 真太郎[3]、靜間 基博[3] (1. 阪工大院工、2. 阪工大工、3. 阪技術研)

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
[E1121-2pm-08]
ヘキサアリールジメチレンシクロブテンの酸化還元に基づくベンゾナフトフルベン誘導体の構築
○津江 大雅[1]、島尻 拓哉[2,3]、石垣 侑祐[2]、鈴木 孝紀[2] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院、3. 北海道大学創成研究機構)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1121-2pm-09]
大環状フェニレンジアミン誘導体の簡便合成および構造特性
○縄田 拓己[1]、増田 朗[1]、森内 敏之[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1121-2pm-10]
トリピレニルアミンの合成と電子的性質
○青地 大輔[1]、小塩 明[1]、伊藤 彰浩[1] (1. 三重大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1121-2pm-11]
パラフェニレンジアミン部位を有するピレン誘導体の合成と電子的性質
○梅本 大祐[1]、小塩 明[1]、伊藤 彰浩[1] (1. 三重大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1121-2pm-12]
アザポルフィリンAu^{III}錯体のイオンペア集合化
○田嶋 通大[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1121-2pm-13]
１原子欠損完全平面芳香族分子群の合成とその物性評価
○櫻井 拓也[1]、堤 亮祐[1]、熊谷 直哉[1,2] (1. 慶大院薬、2. 微化研)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1121-2pm-14]
トリアンギュレン型カチオンのイオンペア集合化
○松田 拓馬[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ピレン修飾ペプチド大環状錯体のフォールディング集合

（東工大化生研[1]・JST さきがけ[2]）○今野美陽[1]・吉沢道人[1]・澤田知久[1,2]

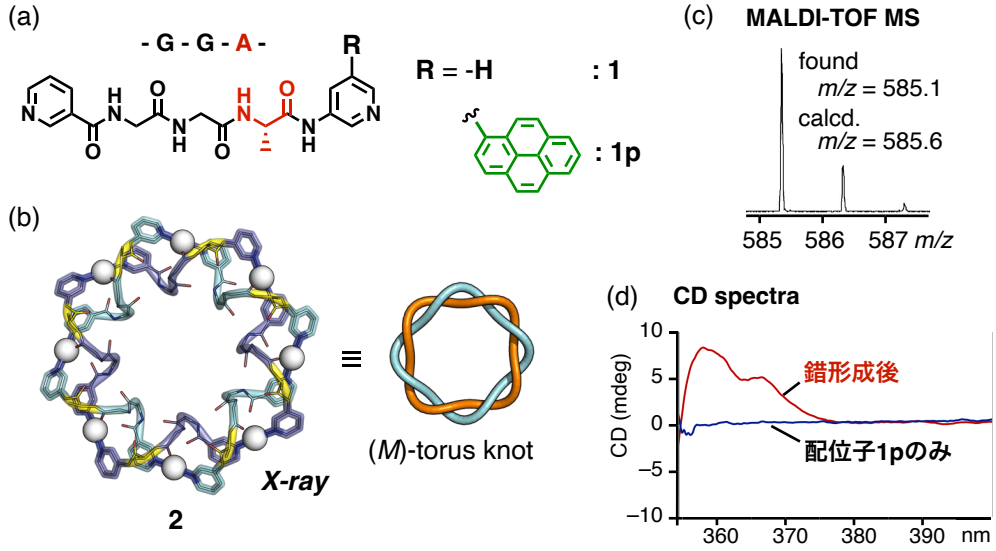
Folding and assembly of a pyrene-tethered metal–peptide macrocycle

([1]*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*, [2]*JST PRESTO*) ○Minami Konno,[1] Michito Yoshizawa,[1] Tomohisa Sawada[1, 2]

Molecular torus knot **2** can be synthesized by folding and assembly of silver ions and ditopic peptide ligand **1** of the GGA sequence (Fig. a, b; The 102nd CSJ Annual Meeting H201-1am-09). In this study, to conduct spectroscopic analyses of the topological chirality in solution, we attempted chemical modification of **2** by using pyrene, whose absorption band does not overlap with that of the framework of **2** and solvents. Ligand **1p** was designed and synthesized in a total of six steps via liquid-phase peptide synthesis and a cross-coupling reaction, and then characterized by ^{1}H NMR and MALDI-TOF MS (Fig. c). In the ^{1}H NMR spectrum after complexation of **1p** with silver ions in nitromethane, down-field shifts of the pyridine ring signals were observed, confirming formation of a self-assembled structure. In the CD spectrum, the positive Cotton effect around 360 nm was observed, suggesting induction of the topological chirality (Fig. d).

Keywords: peptide, knot, topology, chiral

銀イオンと GGA 配列の二座ペプチド配位子 **1** のフォールディング集合により、トーラス結び目分子 **2** を合成できる（図 a, b、第 102 春季年会 H201-1am-09）。本研究では、溶液中でのトポロジー不斉の分光学的測定を目指し、吸収帯が **2** の骨格や溶媒と異なるピレンを用いた化学修飾を試みた。配位子 **1p** を設計し、液相合成法とクロスカップリングを経て 6 段階の反応で合成した。^{1}H NMR および MALDI-TOF MS により同定し、**1p** の生成を確認した（図 c)。次に、**1p** と銀イオンをニトロメタン中で錯形成したところ、^{1}H NMR においてピリジン環のシグナルの低磁場シフトが確認され集合構造の形成が確認された。このとき、CD 測定において 360 nm 付近に正のコットン効果が確認され、トポロジー不斉の誘起が示唆された（図 d)。



© The Chemical Society of Japan

酸素原子架橋型 TriQuinoline (o-TQ) 修飾による発光特性発現

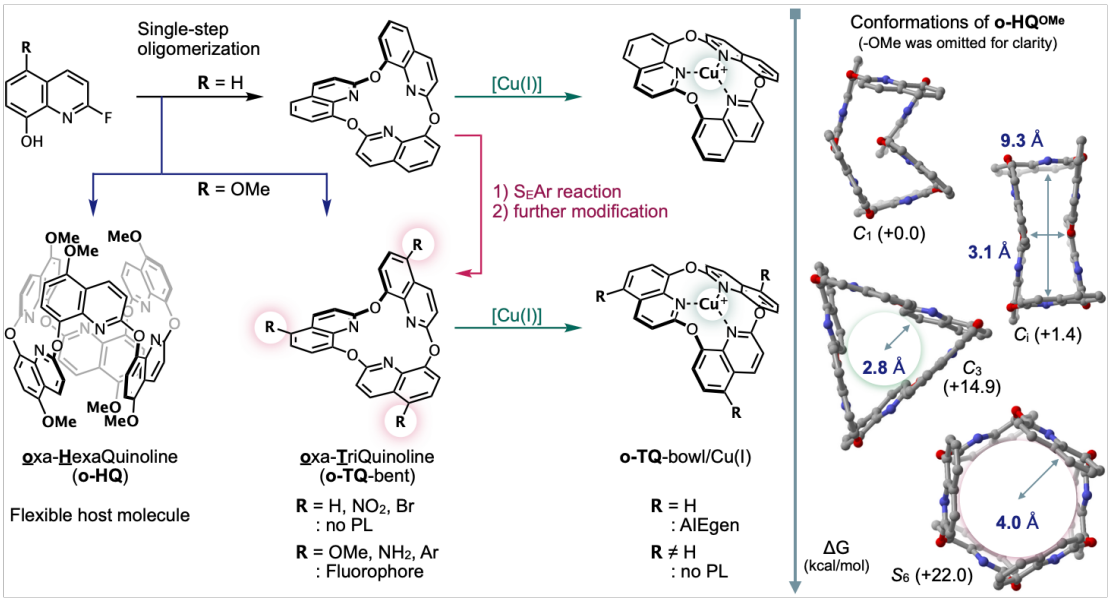
(慶大院薬[1]・微化研[2]) ○小林 透威[1]・熊谷 直哉[1,2]

Peripheral Modification of Oxygen Embedded TriQuinoline (o-TQ) and Their Emissive Properties ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University* [2]*Institute of Microbial Chemistry*) ○Toi Kobayashi,[1] Naoya Kumagai[1,2]

An oxygen embedded quinoline trimer featuring a 15-membered ring size cavity, oxa-TriQuinoline (o-TQ), exhibited a multifaceted functions e.g. aggregation-induced emission (AIE), supramolecular complexation, and catalytic activities with Cu(I) as a symmetrical tripodal ligand.[1] Regioselective modification at the C-5 position endowed o-TQ with fluorescence property in solution and/or solid state without metal complexation, especially amination, resulted in the derivative exhibiting positive solvatochromism.[2] Oligomerization of the C-5 substituted monomer afforded emissive trimeric o-TQ derivative as well as larger cyclic hexamer, oxa-HexaQuinoline (o-HQ), which is regarded as flexible hemi carcerand-type host molecule.

Keywords：*Quinoline; Fluorophore, Host–Guest Chemistry, Polydentate Ligand*

酸素原子架橋型キノリン 3 量体 oxa-TriQuinoline（o-TQ）は，15 員環中心空隙を有し，キノリン窒素の 3 座配位によって C_3 対称三脚型 Cu(I)錯体を形成することで，凝集誘起発光性分子（AIEgen）などとして挙動した[1]。o-TQ は 5 位選択的な修飾によってその一部が溶液/固体発光を示し，NH_2 体は正の蛍光ソルバトクロミズムを示した[2]。5 位置換モノマーからの環化では，発光性 o-TQ 誘導体に加えて環状 6 量体 oxa-HexaQuinoline（o-HQ）も得られた。



1) T. Kobayashi and N. Kumagai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202307896.
2) T. Kobayashi, T. Sakurai, and N. Kumagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 1139.

© The Chemical Society of Japan

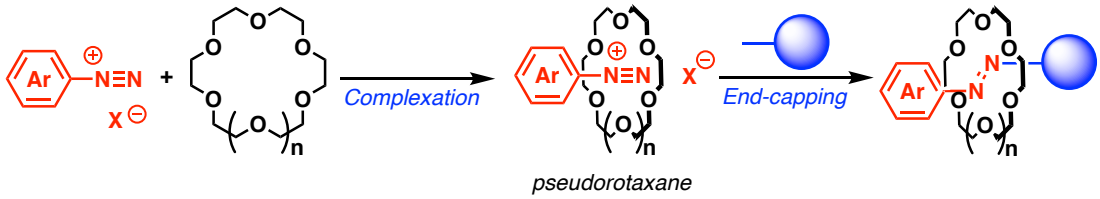
コンパクトなロタキサンの設計と合成

（東京農大生命[1]・東京農大院生命[2]・東工大物質理工[3]）斉藤竜男[1]・○松橋拓也[2]・高山翔[1]・中薗和子[3]・矢島新[1]
Synthesis and design of compact rotaxanes ([1]*Faculty of Life Sciences, Tokyo University of Agriculture*, [2]*Graduate School of Life Sciences, Tokyo University of Agriculture*, [3]*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) Tatsuo Saito[1], ○Takuya Matsuhashi[2], Kakeru Takayama[1], Kazuko Nakazono[3], Arata Yajima[1]

It is known that the diazonium salt complex with crown ethers is considerably more stable and soluble in organic solvents than is the uncomplexed salt, and crown ethers have been widely used in various reactions. The complex was shown by X-ray structure analysis to be a pseudorotaxane structure with a diazonium group encapsulated in a crown ether. In addition, the diazonium group was a size-complementary group to the crown ether. In this study, we designed the end-capping strategy of this pseudorotaxane complex and achieved the direct synthesis of novel rotaxanes.

Keywords : Rotaxane; Diazonium salt; Crown ether

ジアゾニウム塩はクラウンエーテルと錯体を形成することで有機溶媒に対する溶解性や化学的安定性が飛躍的に向上することが知られており、これまでジアゾニウム塩を用いた反応においてクラウンエーテルは添加剤として広く用いられてきた。1981年に Groth は X 線単結晶構造解析により、本錯体はジアゾニウム塩がクラウンエーテルに包接された擬ロタキサン構造であり、クラウンエーテルの内孔径に対してジアゾニウム基はサイズ相補的な官能基であることを明らかにした[1]。しかしこれまで本錯体を用いた直截的なロタキサン分子の合成は報告されていない。我々は今回、エンドキャッピング法による初のロタキサン合成を達成したので本発表にてその詳細について報告する。



(1) Groth, P. *Acta. Chem. Scand.* **1981**, *35*, 541-544.

© The Chemical Society of Japan

フェニレン架橋ジアザ大環状化合物のトリフルオロ酢酸付加体の合成と構造

（都立大院都市環境 [1]）○松本 謙 [1]・稲垣 佑亮 [1]・瀬高 渉 [1]

Synthesis and Structures of TFA Adducts of a Phenylene-Bridged Diazamacrocycle ([1]*Graduate School of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Ken Matsumoto,[1] Yusuke Inagaki,[1] Wataru Setaka[1]

Macrocyclic compounds with a bridged pi-electronic systems are expected to show unique functions as molecular rotors. Recently, we reported the macrocyclic compounds of *p*-phenylenediamine having two alkyl chains bridging between two nitrogen atoms.[1)] In this study, when the diazamacrocycles (**C14**, **C16**, **C18**) were added to trifluoroacetic acid (TFA), the TFA adducts (**C14-2TFA**, **C16-2TFA**, **C18-2TFA**) which were coordinated TFA with "*anti*" stereochemistry were obtained and their structures and their rotation of phenylene ring in solution were investigated.

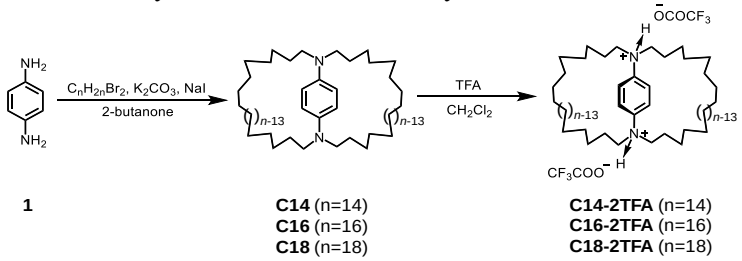
These compounds were synthesized as shown in **Scheme 1**. The diazamacrocycles were obtained by the nucleophilic substitution reaction of **1** with dibromoalkanes.[2)] The rotational dynamics of the phenylene in solution were investigated by temperature dependent NMR spectra.

Keywords : TFA Adducts; Molecular Rotor; Macrocyclic Compound; X-ray Crystallography; Temperature Dependent NMR

大環状アルキル骨格内にπ電子系を架橋した構造の分子は、分子ローターとしての機能性が期待される。ごく最近当研究室では、*p*-フェニレンジアミンの異なる窒素原子間をアルキル鎖で架橋した分子を合成し、その構造を報告した [1)]。本研究では、このジアザ大環状化合物(**C14**、**C16**、**C18**)にトリフルオロ酢酸(TFA)を加えると、2 つの窒素に対し TFA がアンチで配位した付加体(**C14-2TFA**、**C16-2TFA**、**C18-2TFA**)が得られ、その構造と溶液中でのベンゼン環のマクロ環に対する回転運動を調査した。

ジアザ大環状化合物およびその TFA 付加体は **Scheme 1** に従って合成した。これらの化合物は、**1** のジブロモアルカンへの求核置換反応 [2)]によって得られた。温度可変 NMR スペクトル解析の結果から、溶液中における回転運動が観察され、その熱力学を明らかにした。

Scheme 1. Synthesis of Diazamacrocycles and TFA adducts.



1

C14 (n=14)
C16 (n=16)
C18 (n=18)

C14-2TFA (n=14)
C16-2TFA (n=16)
C18-2TFA (n=18)

1) W. Setaka, K. Kajiyama, Y. Inagaki, *J. Org. Chem.* **2022,** *87*, 10869.
2) a) G. Schill, K. Riβler, H. Fritz, *Chem. Ber.* **1983,** *116*, 1866. b) A. Lüttringhaus, H. Simon, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1947**, *557*, 120.

© The Chemical Society of Japan

トリプチセンを基盤とした大環状ケージ化合物の合成と芳香族ゲストとの錯形成

（東工大理）○紺矢 優人・三谷 拓示・鶴巻 英治・豊田 真司
Synthesis of triptycene-based macrocyclic cage compounds and their complex formation with aromatic guests(*School of Science, Tokyo Institute of Technology*)
○Yuto Konya, Takuji Mitani, Eiji Tsurumaki, Shinji Toyota

We reported triptycene–bianthryl cages that formed host-guest complexes with fullerenes via CH···π interactions[1]. In this study, we synthesized novel 2,7,14-triphenyltriptycene-based cages **1** with acetylene linkers and **2** with diacetylene linkers, and investigated their complexation with aromatic guests. The target compounds were synthesized from 2,7,14-triboryltriptycene by coupling reactions and macrocyclization. ^{1}H NMR titration measurements revealed that cage **1** included planar aromatic molecules such as anthracene and cage **2** included [2.2]paracyclophane in $CDCl_3$ solutions (Figure 1). DFT calculation suggested presence of multi-point CH···π interactions for stabilization of these cage–guest complexes.
Keywords : Cage Compound; Aromatic Guests; Host-Guest; CH···π Interaction.

当研究室は，トリプチセンをビアントリルで架橋したケージ形化合物がフラーレンと CH···π 相互作用によりホストーゲスト錯体を形成することを報告した[1]．本研究では，2,7,14-トリフェニルトリプチセンを基盤とする内部空孔が小さい新規ケージとして，アセチレンリンカーをもつケージ **1** とジアセチレンリンカーをもつケージ **2** を合成し，芳香族ゲスト分子との錯形成を調査した．

目的化合物は，2,7,14-トリボリルトリプチセンからカップリング反応および大環状化により合成した．実測および計算構造から，トリプチセン内側の橋頭位水素原子間に，ケージ **1** は約 4.1 Å (X 線)，ケージ **2** は約 5.9 Å (DFT)の大きさの内部空孔を持つことがわかった．^{1}H NMR 滴定測定の結果，ケージ **1** はアントラセンなどの平面芳香族分子を，ケージ **2** は[2.2]パラシクロファンを $CDCl_3$ 溶液中で包接することが明らかになった (Figure 1)．DFT 計算で錯体の構造を最適化すると，ケージとゲスト分子間に多点の CH···π 相互作用が見られ，錯体の安定化に寄与していることが示唆された．

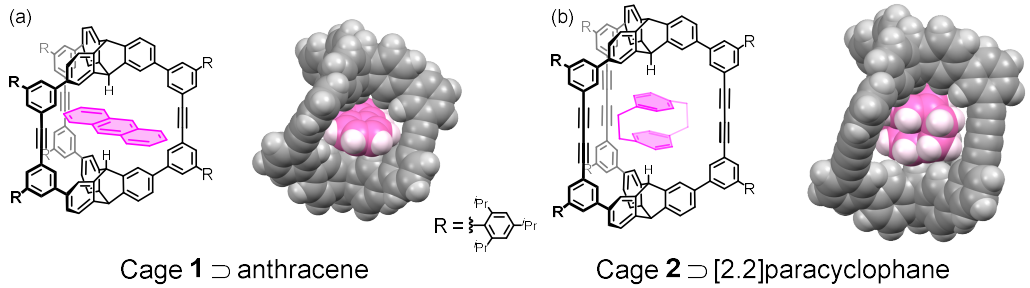


Figure 1. Complexes of (a) cage **1** with anthracene and (b) cage **2** with [2.2]paracyclophane.

[1] a) K. Kajiyama, *et al*., *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 716; b) T. Mitani, *et al*., *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203462.

© The Chemical Society of Japan

シクロデキストリン被覆型シアニン色素のホスト及びゲストの修飾による物性制御

（東大院総合）○張 恵敏・増井 洋一・正井 宏・寺尾 潤
Control of Physical and Chemical Properties of Cyclodextrin-encapsulated Cyanine Dyes through Host or Guest Modification (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Huimin Zhang, Yoichi Masui, Hiroshi Masai, Jun Terao

Cyanine dyes are used as near-infrared absorbing dyes, and there is a need to lengthen the absorption wavelength and improve stability. Steric protection of the cyanine dye polymethine backbone could be an effective way to achieve this. In this study, we demonstrated that various properties can be controlled by post-modification of the host (α-CD) and guest (cyanine dye) using a rotaxane-type cyanine dye (**1a**, **1b**) composed of α-cyclodextrin reported by Anderson et al. [1] as a starting point (Figure 1a). Stabilization by encapsulation allows the dye to endure S_N2 reactions and coupling reactions requiring bases and high temperatures, and the resulting dyes **3**, **2a**, and **2b** have further extended absorption (Figure 1b) and improved resistance to photooxidation (Figure 1c). The improvement in photooxidation tolerance is attributed to the modification of the host, which suppresses singlet oxygen generation as well as significantly increasing singlet oxygen tolerance.
Keywords : Cyanine Dye; Near Infrared Absorption; Rotaxane; Photooxidation Tolerance; Singlet Oxygen

シアニン色素は近赤外吸収色素として利用されており、吸収波長の長波長化と安定性の向上が求められている。環状被覆分子によるシアニン色素ポリメチン骨格の立体保護は、この有効な方法になりえる。本研究では、Anderson らによって報告された α-シクロデキストリンからなるロタキサン型シアニン色素 (**1a**, **1b**) を基点として [1]、ホスト (α-CD) やゲスト (シアニン色素) を事後修飾することでシアニン色素の種々の性能の制御が可能であることを示した (Figure 1a)。被覆構造による安定化により、色素骨格は塩基や高温を要する S_N2 反応やカップリング反応に耐え、得られた色素 **3**, **2a**, **2b** は吸収の更なる長波長化 (Figure 1b) と光酸化耐性向上 (Figure 1c) を実現した。光酸素耐性向上はホストの修飾により一重項酸素発生が抑制されつつ、一重項酸素に対する耐性が著しく向上したためと解釈される。

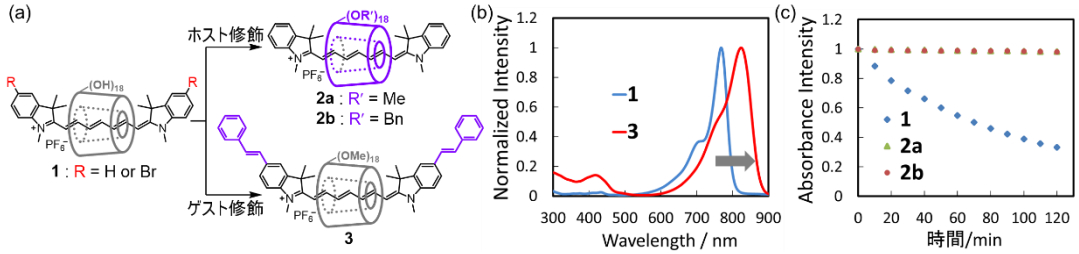


Figure 1. ロタキサン型シアニン色素のホストやゲスト修飾 (a). ゲスト修飾による吸収長波長化 (b). ホスト修飾による光酸素耐性の向上 (c).

1) Anderson, H. L. et al. *Chem. Commun.* **2008**, 2897–2899

© The Chemical Society of Japan

フレキシブルなキラルホストによるキラル識別と発光挙動

(阪工大院工[1]・阪工大工[2]・阪技術研[3]・近大理工[4]) ○種市 温人[1]・下村 修[2]・川野 真太郎[3]・今井喜胤[4]・靜間 基博[3])

Chiral Discrimination and Emission Behaviors with Flexible Chiral Hosts

([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*, [4]*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○ Haruto Taneichi,[1] Osamu Shimomura,[2] Shintaro Kawano,[3] Yoshitane Imai,[4] Motohiro Shizuma[3]

Chiral discrimination has gained much focus in supramolecular chemistry, since it is one of the fundamental processes in living systems, enantiomeric separation and biochemical sensors. In this study, we synthesized flexible acyclic hosts with a fluorescent emission site-incorporated galactose at both ends of the oxyethylene chain (**1**–**3**). When a cationic guest was added to the host and NMR measurements were performed, the specific shifts of the signals of the oxyethylene chain moiety were observed, confirming complexation. The high-field shift of the terminal pyrene signal suggested that it was a pseudo-cyclic structure. The chiral discriminative ability for ammonium amino acid ester ions, which are chiral organic cations, was evaluated by mass spectrometry, and the complex ions were observed with all chiral guests. Although the hosts have large pyrene skeletons (luminescent sites) at both ends, these skeletons do not act as steric hindrance and show chiral discrimination ability against amino acid ester ammonium ions as expected. The UV and FL spectral changes by the host-guest complexation were examined.

Keywords: Chiral Compound; Molecular Recognition; Mass Spectrometry; Fluorescent Emission; Host-Guest Chemistry

キラル識別は、生物システム、エナンチオマー分離、生化学センサーにおける基本的なプロセスの一つであるため、超分子化学において大きな注目を集めている。

本研究では蛍光発光部位を導入したガラクトースをオキシエチレン鎖の両末端に有するフレキシブルな非環状ホスト分子 (**1**–**3**) を合成した。そこにカチオンゲストを加えてNMR測定したときにオキシエチレン鎖のシグナルが位置特異的にシフトしていることから、錯形成することが確認できた。また、末端のピレンシグナルの高磁場シフトにより、擬似環状構造になっていることが示唆された。そこで質量分析法を活用して、光学活性有機カチオンであるアミノ酸エステルアンモニウムイオンに対するキラル識別能を評価した。用いたすべてのキラルゲストとの間で錯イオンが観測された。また、大きなピレン骨格（発光部位）を両末端に有するが、それが立体障害として働かず、予想通りにアミノ酸エステルアンモニウムイオン類に対してキラル識別能を示すことが見い出せた。ゲスト分子によるホスト分子中の２つの蛍光発光部位の空間的位置制御とそれに伴う吸光スペクトル及び蛍光スペクトルを評価した。

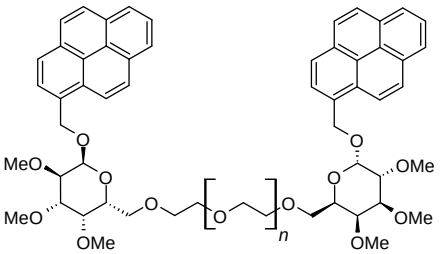


Fig. 1. Flexible chiral host
(n = 1, **1**; n =2, **2**; n = 3, **3**)

© The Chemical Society of Japan

ヘキサアリールジメチレンシクロブテンの酸化還元に基づくベンゾナフトフルベン誘導体の構築

（北大院総化[1]・北大院理[2]・北大創成研究機構[3]）○津江大雅[1]・島尻拓哉[2,3]・石垣侑祐[2]・鈴木孝紀[2]

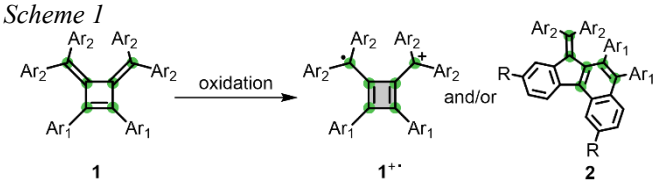
Construction of a novel benzonaphthofulvene derivative via redox reactions of hexaaryldimethylenecyclobutene derivatives ([1]*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,* [2]*Faculty of Science, Hokkaido University,* [3]*Creative Research Institution, Hokkaido University*) ○Taiga Tsue[1], Takuya Shimajiri[2,3], Yusuke Ishigaki[2], Takanori Suzuki[2]

Benzene is one of the most important building blocks in organic chemistry, and its redox behavior has been paid to attention.[1] The reaction processes on the radical cation state of the benzene, especially the isomerization processes, have been investigated via theoretical calculations. The redox behavior of fulvene and dimethylenecyclobutene, known as structural isomers of benzene, has been also studied.[2-3] However, the preparation of dimethylenecyclobutenes are limited due to the high distortion of its four-membered ring,[4-5] and their redox behaviors have not been fully explored by the experimental manner since the cation species are intrinsically unstable on account of the anti-aromatic nature. In this work, we established a facile preparation of hexaaryldimethylenecyclobutene derivatives and investigated their redox behavior. Upon one-electron oxidation of dimethylenecyclobutene derivative, the anti-aromatic radical cation $\mathbf{1}^{\bullet+}$ was prepared and isolated. Furthermore, an unprecedented structural rearrangement of hexaaryldimethylenecyclobutene to a benzonaphthofulvene **2** via oxidation was observed.

Keywords : anti-aromaticity; highly strained compound; redox systems; NIR absorption

ベンゼンは有機化学において最も重要な構成単位の一つであり、その酸化還元挙動について、これまで多くの調査がなされてきた[1]。一方、ベンゼンの構造異性体として知られるフルベンやジメチレンシクロブテンの酸化還元挙動についても興味がもたれ、理論計算ではラジカルカチオン状態でベンゼン構造へ変化する転位プロセスが提案されている[2–3]。しかしながら、ジメチレンシクロブテンは四員環構造の高い歪みのため不安定であり、その合成例自体が限られる[4–5]。また、その酸化種は反芳香族の寄与により不安定と考えられ、酸化還元挙動について十分な調査はなされてこなかった。本研究では、ジメチレンシクロブテン誘導体の容易な合成手法を確立し、その酸化還元挙動について調査した。一当量の酸化剤を作用させることで、反芳香族ラジカルカチオン $\mathbf{1}^{\bullet+}$ の合成・単離に成功した。また、酸化により理論計算で想定されていたジメチレンシクロブテンの反応様式とは異なる転位反応が進行し、ベンゾナフトフルベン誘導体 **2** が得られたので、詳細を報告する（スキーム 1）。

Scheme 1



[1] W. J. van der Hart, *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *176,* 23-38.
[2] W. J. van der Hart, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 594-598.
[3] K. S. Kharnaior, R. H. Duncan Lyngdoh, *Comput. Theor. Chem.* **2022**, *1209*, 113588-113597.
[4] M. Iyoda, A. Mizusuna, M. Oda, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 149-152.
[5] F. Toda, K. Tanaka, I. Sano, T. Isozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1757-1758.

© The Chemical Society of Japan

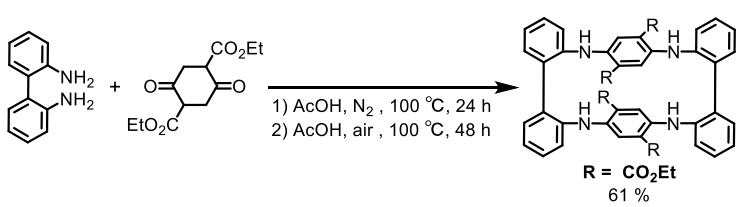
大環状フェニレンジアミン誘導体の簡便合成および構造特性

（阪公大院理[1]・阪市大院理[2]）○縄田拓己[1]・増田 朗[2]・森内敏之[1,2]
Facile Synthesis and Structural Characterization of Macrocyclic Phenylenediamine ([1]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*, [2]*Graduate School of Science, Osaka City University*) ○Takumi Nawata[1], Akira Masuda[2], Toshiyuki Moriuchi[1,2]

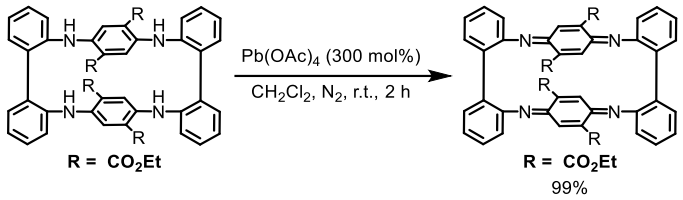
The redox active *p*-phenylenediamine derivatives, which are partial skeletons of polyanilines, have attracted much attention for their switching properties based on changes in the oxidation and reduction states. Our group has previously achieved the synthesis of macrocyclic phenylenediamine derivatives using the binaphthyl skeleton and revealed their switching functions in the oxidation and reduction states [1)]. However, the bulkiness of the binaphthyl skeleton resulted in low yields of the desired macrocyclic compounds. In this study, we succeeded in synthesizing macrocyclic phenylenediamine derivatives in higher yields by using a biphenyl skeleton instead of the binaphthyl skeleton. In addition, the macrocyclic phenylenediamine derivatives could be converted to the corresponding macrocyclic quinonediimine derivatives by chemical oxidation. Functional properties based on the oxidation and reduction states are also reported.

Keywords:Phenylenediamine derivatives; Quinonediimine derivatives; redox; crystal structure

ポリアニリンの部分骨格である*p*-フェニレンジアミン誘導体は、多段階の酸化還元が可能であり、酸化・還元状態の変化に基づくスイッチング特性に注目が集まっている。我々のグループでは、以前にビナフチル骨格を用いて大環状フェニレンジアミン誘導体の合成を達成しており、酸化・還元状態におけるスイッチング機能を明らかにしている[1)]。しかし、ビナフチル骨格の嵩高さのために目的とする大環状化合物の収率が低いことが課題であった。本研究では、ビナフチル骨格に代えて、ビフェニル骨格を用いることで、より高収率で大環状フェニレンジアミン誘導体の合成に成功した (**Scheme 1**)。また、大環状フェニレンジアミン誘導体の化学的酸化により、対応する大環状キノンジイミン誘導体に変換が可能であった (**Scheme 2**)。酸化・還元状態に基づく機能特性についても併せて報告する。



Scheme 1



Scheme 2

1) 田谷野義季, 平野みさと, 森内敏之, 第 27 回基礎有機化学討論会 **2016**, 1P-004.

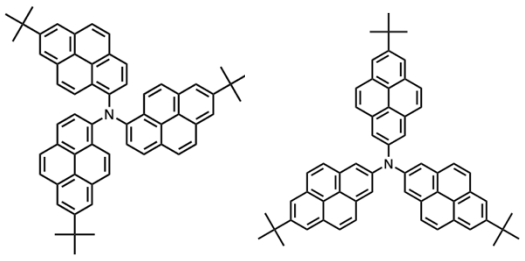
© The Chemical Society of Japan

トリピレニルアミンの合成と電子的性質

（三重大院工）○青地 大輔・小塩 明・伊藤 彰浩
Synthesis and Electronic Properties of Tripyrenylamines (*Graduate School of Engineering, Mie University*) ○Daisuke Aochi, Akira Kosio, Akihiro Ito

Pyrene-based triarylamines can be regarded as redox-active fluorescent π-molecular systems, and they are promising for key materials in organic optoelectronics. In this study, we focused on tripyrenylamines, tris(1-pyrenyl)amine **1** and tris(2-pyrenyl)amine **2**, with different *N*-substitution patterns, and the difference in their electronic states and photophysical properties are intriguing from the viewpoint of orbital symmetry. Furthermore, novel *N*-doped polycyclic aromatic hydrocarbon compounds might be prepared by utilizing oxidative C-C bond formation reactions and other synthetic techniques starting from compounds **1** and **2**. As a first step, the electrochemical, absorption-emission spectroscopic measurements, and quantum chemical calculations have been carried out to investigate the electronic states of both neutral and oxidized species of **1** and **2**. Compound **1** was successfully synthesized as a yellowish green powder. As shown in Fig. 1, emission spectra of **1** were measured in toluene and dichloromethane solutions. As shown in Fig. 1, compound **1** showed a clear red shift of the wavelength of maximum fluorescence in accordance with the polarity of solvents, and the fluorescence quantum yield reached a maximum of 0.90 in toluene solution.
Keywords : Aromatic amines; Pyrene; Electrochemistry; Quantum Chemical Calculations; Photoluminescence

ピレンからなるトリアリールアミンはレドックス活性な発光性π電子系分子として、有機オプトエレクトロニクス材料への応用も期待される。本研究では、結合位置の異なる tris(1-pyrenyl)amine **1** と tris(2-pyrenyl)amine **2** を新規に合成し、それらの電子状態や発光特性を明らかにすることを目的とした。本発表では、電気化学測定、吸収・発光スペクトル測定、量子化学計算などを実施して、化合物 **1** や **2** の中性種や酸化種の電子状態について調べた。黄緑色の粉末として合成された化合物 **1** は、Fig. 1 に示したように、トルエン溶液で青緑色、塩化メチレン溶液中で黄色の蛍光発光を呈し、発光極大波長の溶媒依存性を示した。蛍光の量子収率は、トルエン中で 0.90、塩化メチレン中で 0.44 となり、電荷移動型の励起状態からの発光であることを示唆する結果が得られた。その他の結果も含め、詳細は当日発表する。



1 **2**

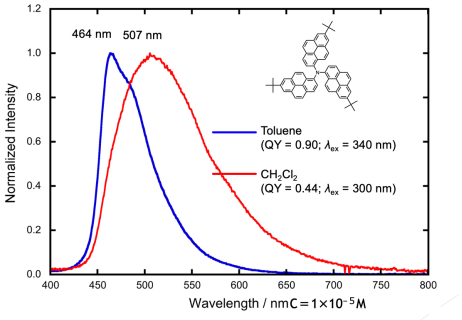


Fig. 1. Emission spectra of **1** in toluene and CH_2Cl_2.

© The Chemical Society of Japan

パラフェニレンジアミン部位を有するピレン誘導体の合成と電子的性質

（三重大院工）〇梅本 大祐・小塩 明・伊藤 彰浩
Synthesis and Electronic Properties of Pyrene Derivatives with Para-Phenylenediamine Moieties (*Graduate School of Engineering, Mie University*) 〇Daisuke Umemoto, Akira Kosio, Akihiro Ito

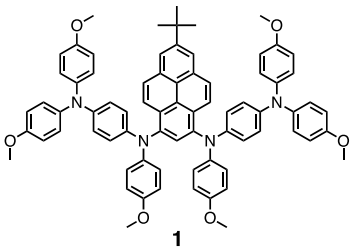
Pyrene is widely known as a fluorescent polycyclic aromatic hydrocarbon with the long fluorescence lifetime as well as the high fluorescence quantum yield. Therefore, pyrene-based derivatives are considered as promising molecular components in the field of organic electronics. In this context, we started synthesizing new pyrene derivatives with *para*-phenylenediamine moieties to elucidate (i) spin-spin magnetic interactions mediated via pyrenylene coupling unit and (ii) photophysical properties in their oxidized species. As a first step, the electrochemical measurements, absorption and emission spectroscopic measurements, and quantum chemical calculations have been performed to investigate the electronic states of both neutral and oxidized species of **1**.

Compound **1** was successfully synthesized as a yellowish green powder. The redox properties were investigated by electrochemical measurements, and it was confirmed that **1** can be oxidized up to tricationic species, as shown in Fig. 1. In addition, fluorescence was detected in toluene and dichloromethane solutions of **1**.

Keywords: Aromatic amines; Pyrene; Electrochemistry; Photoluminescence

ピレンは芳香族炭化水素の一つであり、一般に長い蛍光寿命、高い蛍光量子収率をもつ蛍光色素として広く知られており、有機エレクトロニクス分野における有望な色素分子ユニットと考えられる。本研究ではピレンを介したスピン間磁気的相互作用を明らかにすることを最終的な目的として、パラフェニレンジアミン部位を有するピレン誘導体 **1** を新規に合成し、酸化種のスピン電子状態や発光特性などを検討することとした。その第一段階として、電気化学測定、吸収・発光スペクトル測定、量子化学計算などを実施して、分子 **1** の中性種や酸化種の電子状態について調べた。

分子 **1** は黄緑色の粉末として得られた。電気化学測定により酸化還元特性について調べた結果、Fig. 1 に示す微分パルスボルタモグラムから、分子 **1** はトリカチオン種まで段階的に酸化可能であることが確認された。また、ピレンユニットを有することから、トルエンや塩化メチレン溶液中で蛍光発光を示すことがわかった。当日は、量子化学計算を含めた電子的性質について詳細に報告する予定である。



1

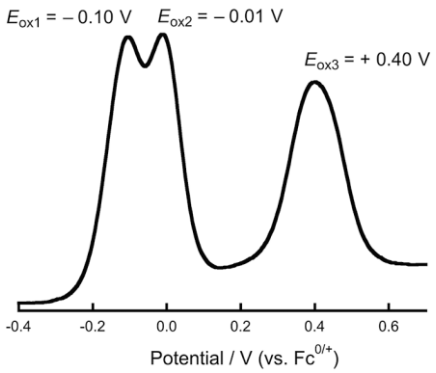


Fig. 1. Differential pulse voltammogram of **1** in CH_2Cl_2 at 298 K.

© The Chemical Society of Japan

アザポルフィリン Au^{III} 錯体のイオンペア集合化

（立命館大生命科学）○田嶋 通大・羽毛田 洋平・前田 大光
Ion-Pairing Assemblies of Azaporphyrin Au^{III} Complexes (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Michihiro Tashima, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

π-Electronic ion pairs comprising porphyrin Au^{III} complexes as π-electronic cations exhibit intra-ion-pair electron transfer. Modifications of the core π-units and peripheral substituents of the π-electronic cations provide electronically activated cations that show characteristic electronic properties. In this study, azaporphyrin Au^{III} complexes with appropriate peripheral substituents were synthesized for ion-pairing assembly in combination with counteranions.
Keywords : azaporphyrins; π-electronic cations; ion pairs

荷電 π 電子系はその構造や電子状態、また対イオンの組み合わせを選択することで多様なイオンペア集合体を形成する。[1] π 電子系カチオンであるポルフィリン Au^{III} 錯体の電子状態を周辺置換基によって変調することで、イオンペア内の電子移動の発現が可能となる。[2] 一方、ポルフィリンの *meso* 位炭素を窒素で置換したアザポルフィリンはポルフィリンとは異なる電子状態を示し、レドックス活性を有する骨格であり、メゾ位窒素無置換体は積層化に有利にはたらく。実際に、5,15-ジフェニル置換ジアザポルフィリンを AgOTf 共存下 $HAuCl_4{\cdot}4H_2O$ で処理することで **1au**$^+$-OTf^-を合成した（Figure 1a）。対照的に、C_6F_5 置換体では非荷電型 Au^{II} 錯体の生成が確認された。**1au**$^+$-OTf^-の単結晶 X 線構造解析から **1au**$^+$の積層 2 量体を基盤としたイオンペア集合体を形成することを明らかにした（Figure 1b）。イオン交換樹脂により対アニオンを Cl^-に交換し、さらにイオンペアメタセシスにより PF_6^-, $B(C_6F_5)_4^-$, ペンタシアノシクロペンタジエニド（$PCCp^-$）イオンペアの形成にも成功した。

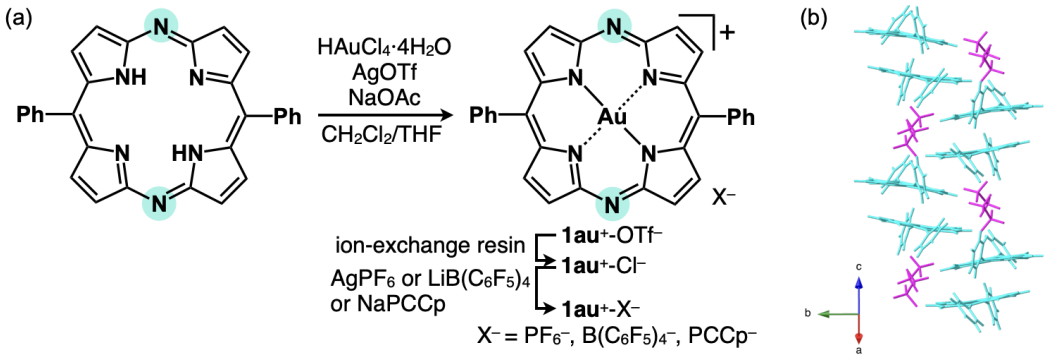


Figure 1 (a) Synthesis of **1au**$^+$-X^- (X^- = OTf^-, Cl^-, PF_6^-, $B(C_6F_5)_4^-$, $PCCp^-$) and (b) single-crystal X-ray structure of **1au**$^+$-OTf^- (cyan and magenta represent cations and anions, respectively).

1) Review: Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 7170.
2) Tanaka, H.; Kobayashi, Y.; Furukawa, K.; Okayasu, Y.; Akine, S.; Yasuda, N.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21710.

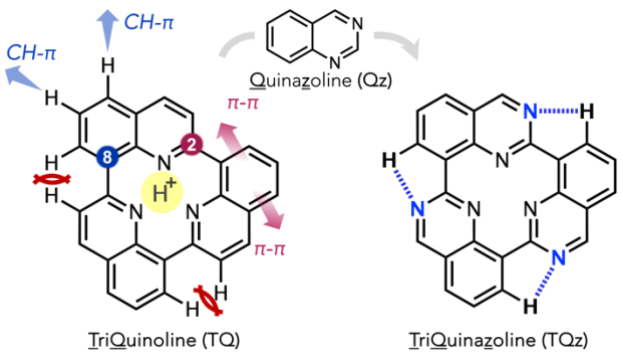
© The Chemical Society of Japan

1 原子欠損完全平面芳香族分子群の合成とその物性評価

（慶大院薬[1]・微化研[2]）○櫻井 拓也[1]・堤 亮祐[1]・熊谷 直哉[1,2]
Design and synthesis of planar molecular entities featuring an atomic sized void to unveil their hidden physicochemical properties ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Science, Keio University and* [2]*Institute of Microbial Chemistry e-mail: Kumagai-ny@pha.keio.ac.jp*)○ Takuya Sakurai,[1] Ryosuke Tsutsumi,[1] Naoya Kumagai[1,2]

TriQuinoline (TQ) is a cyclic quasi-planar quinoline (Q) trimer, whose Q units are concatenated at the 2- and 8- positions in a head-to-tail manner. The central atomic-sized cavity endows TQ with outstanding proton affinity, thereby exhibiting a supramolecular complexation *via* π-π or CH-π interactions. However, the complete planarity of TQ is compromised due to steric repulsions between hydrogens at the C-3/7 position of quinolines. Herein, we report the design and synthesis of more planar molecular entities by sequentially replacing Q units of TQ with quinazoline (Qz) units. An associative hydrogen bonding interaction is anticipated between the nitrogen atom at the 3-position of the Qz unit and the hydrogen atom at the 7-position of the neighboring Q/Qz units, which is likely to result in the more planar molecular architecture. We have already succeeded in the synthesis of Q2Qz1 (Q x 2/Qz x 1) and Q1Qz2 (Q × 1/Qz × 2), and characteristic signal observed at 23 ppm in ^{1}H NMR indicated strong proton affinity. A comparable study of TQz (Qz x 3) will be also discussed.
Keywords : Quinoline; Quinazoline; Supramolecule; Planar molecule; Superbase

キノリン(Q)ユニットを 2,8 位で head-to-tail 型逐次 3 環連結した TriQuinoline（TQ）は，化学的に等価な 3 つの sp^2 混成窒素原子に囲まれた 1 原子サイズの中心間隙を有する [1]。中心間隙は強固なプロトン保持能を示し，TQ はカチオン型の水溶性擬平面芳香族分子として超分子会合を誘起する。TQ のプロトン保持能はカチオン性，平面性は超分子形成能に直結しているが，TQ は隣接 Q ユニットの 3,7 位の水素原子間の立体反発により完全平面とはならないことが DFT 計算により示唆されている。本研究では，会合的な外郭水素結合による平面性の向上を目論み，Q ユニットをキナゾリン（Qz）に置換した 3 量体 TriQuinazoline（TQz）をはじめ，Q ユニットを逐次 Qz に変換した類縁体 Q2Qz1 ならびに Q1Qz2 を新たにデザインした。隣接 Qz ユニット 3,7 位の会合的水素結合により，TQ に比して高い平面性の獲得が期待され，それに伴うプロトン保持能•超分子形成能の変化を精査することとした。現在，Q/Qz ユニットを順次連結することで Q2Qz1 と Q1Qz2 の合成に成功しており，^{1}H NMR では 23 ppm 付近の極低磁場領域に中心間隙の H^+ 由来のシグナルが確認された。同様の逐次的連結方法に加え，単量体ユニットを一挙に 3 量化する合成法も検討し，TQz の合成にも着手している。これら新規分子群の比較物性データの詳細を報告する。



1) S. Adachi, M. Shibasaki, and N. Kumagai, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3820.

© The Chemical Society of Japan

トリアンギュレン型カチオンのイオンペア集合化

（立命館大生命科学）○松田 拓馬・羽毛田 洋平・前田 大光
Ion-Pairing Assembly of Triangulenium Cations (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Takuma Matsuda, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Ion-pairing assemblies of charged π-electronic systems exhibit ordered arrangement, which induces fascinating electronic and electrooptical properties, via $^{i}\pi$–$^{i}\pi$ interactions. Thus, it is essential to design and synthesize charged π-electronic systems and their ion pairs. In this study, triazatriangulenium cations possessing peripheral substituents that can be used for π-extension were synthesized for the formation of ion-pairing assemblies in combination with various counteranions.
Keywords : ion pairs; π-electronic cations; triangulenium cations

荷電π電子系は静電力や分散力をおもな寄与とする相互作用（$^{i}\pi$–$^{i}\pi$相互作用）によって多様な集合体を形成することが知られているが、その電子・光機能性の解明は端緒についたばかりである。[1] 適切な電子状態や構造を有する電荷種の組み合わせによって形成される荷電π電子系ペアは、光誘起電子移動を発現することを明らかにしている。[2] π電子系カチオンの一つであるトリアザトリアンギュレニウムカチオン（$TATA^{+}$）は平面構造を有し、さまざまな荷電π電子系集合体に利用されている。本研究では、π拡張を指向した$TATA^{+}$の周辺置換基の導入や対アニオンの交換によるイオンペア集合化を検証した。N 位に 2,6-ジメチルフェニル基を置換した $\mathbf{1}^{+}$-Cl^{-}（Figure 1a）は単結晶 X 線構造解析から対アニオンの Cl^{-}が 3 つのメチル基 CH に囲まれて配置され、3 分子の $CHCl_3$ の CH と水素結合を形成することが示唆された（Figure 1b(i)）。一方、HSAB 則に基づいたイオンペアメタセシスによって対アニオンとして BF_4^{-}や $PCCp^{-}$を導入したイオンペアにおいても、かさ高い 2,6-ジメチルフェニル基に起因して$TATA^{+}$平面の積層は見られなかった（Figure 1b(ii,iii)）。形状を考慮した N 位置換基の変換によって、π電子系の拡張および$TATA^{+}$間の相互作用を導入した集合体構造の制御が可能なイオンペアの創製を検討した。

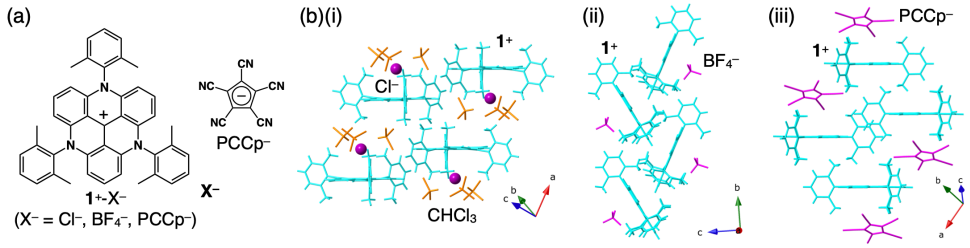


Figure 1. (a) Chemical structure of tris-*N*-2,6-dimethylphenyl $TATA^{+}$ ion pairs $\mathbf{1}^{+}$-X^{-} (X^{-} = Cl^{-}, BF_4^{-}, and $PCCp^{-}$) and (b) single-crystal X-ray structures of (i) $\mathbf{1}^{+}$-Cl^{-}, (ii) $\mathbf{1}^{+}$-BF_4^{-} and (iii) $\mathbf{1}^{+}$-$PCCp^{-}$ (orange stick parts in (i) represent $CHCl_3$ molecules).

1) Review: Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 7170.
2) Sasano, Y.; Tanaka, H.; Haketa, Y.; Kobayashi, Y.; Ishibashi, Y.; Morimoto, T.; Sato, R.; Shigeta, Y.; Yasuda, N.; Asahi, T.; Maeda, H. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9645.

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1122(11号館 [2階] 1122)

[E1122-2pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：土戸 良高、廣瀬 崇至

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1122-2pm-01]
スルホニウム化による多環芳香族化合物の官能基化と可溶化

○奥村 翼[1]、Johannes Erchinger[1]、天池 一真[1]、八木 亜樹子[1]、伊藤 英人[1]、伊丹 健一郎[1] (1. 名古屋大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1122-2pm-02]
ハロゲン化terphenylとアルキンの反応による多環芳香族炭化水素合成反応の新規開発

○中津 壮人[1]、廣戸 聡[1] (1. 京大)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1122-2pm-03]
芳香族アミンへの亜リン酸を用いた直接的リン原子導入反応による新規π共役分子の合成と物性

○西田 佳史[1]、東野 智洋[1]、石田 圭一[1]、今堀 博[1,2,3] (1. 京大院工、2. 京大WPI-iCeMS、3. 京大ILAS)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1122-2pm-04]
シクロオクタテトラオン等価体の開発と含八員環ラダーアザアセンの合成

○千原 七瀬[1]、前川 海斗[1]、山田 圭悟[1]、伊丹 健一郎[1]、伊藤 英人[1] (1. 名大)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1122-2pm-05]
円環集積型カルバゾールオリゴマーの合成と物性

○齋藤 竜太[1]、木村 悠雅[1]、石橋 千英[1]、森 重樹[2]、宇野 英満[1]、髙瀬 雅祥[1] (1. 愛媛大院理工、2. 愛媛大ADRES)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1122-2pm-06]
アジン含有カーボンナノリングの合成と性質

○井本 大貴[1]、Till Drennhaus[1]、周戸 大季[1]、八木 亜樹子[1]、伊丹 健一郎[1] (1. 名古屋大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1122-2pm-07]
八環性C_{60}断片メテリケンの新規合成

○吉田 匠完[1]、岩澤 哲郎[1] (1. 龍谷大学大学院)

© 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
[E1122-2pm-08]
アゾ基を組込んだ大環状分子における平面・ラジアルπ共役系の相互変換
○井手 智仁[1,2]、堀江 正樹[2] (1. 東京高専、2. 清華大)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1122-2pm-09]
メタフェニレンで架橋された縮合アントラセン環状化合物の合成と特異な構造
○渡邊 公太[1]、鶴巻 英治[1]、豊田 真司[1] (1. 東工大)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1122-2pm-10]
シクロパラフェニレンケトンの還元反応
○岡原 諒汰[1]、茅原 栄一[1]、山子 茂[1] (1. 京大化研)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1122-2pm-11]
アルケン挿入シクロパラフェニレンより生成する金属錯体を用いた環状π共役オリゴマーの合成
○丸 浩輔[1]、長島 千紘[1]、茅原 栄一[1]、山子 茂[1] (1. 京大化研)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1122-2pm-12]
環ひずみによって開殻性を発現するカーボンナノフープの合成と物性
○槙原 優太[1]、西内 智彦[1]、久保 孝史[1] (1. 阪大院理)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1122-2pm-13]
大環状金錯体を経由したジアザペンタセンを含む三角形状ナノフープの合成と酸化特性
○小澤 由佳[1]、土戸 良高[1]、酒巻 大輔[2]、河合 英敏[1] (1. 東理大理、2. 阪公大理)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1122-2pm-14]
メチレン架橋シクロパラフェニレンジカチオンの合成と性質
○甲斐 恒成[1]、河野 英也[1]、八木 亜樹子[1,2]、伊丹 健一郎[1,2] (1. 名古屋大学大学院理学研究科、2. 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1122-2pm-15]
異なるアルキル基を有するフルオレンを含むシクロパラフェニレンの合成
○盛 哲[1]、五十嵐 大也[1]、神原 貴樹[1]、桑原 純平[1] (1. 筑波大院数理物質)

© 2024 公益社団法人日本化学会

スルホニウム化による多環芳香族化合物の官能基化と可溶化

(名大理[1], 名大院理[2], 名大 ITbM[3]) ○奥村翼[1]・Johannes E. Erchinger[2]・天池一真[2]・八木亜樹子[2,3]・伊藤英人[2]・伊丹健一郎[2,3]
Functionalization and Solubilization of Polycyclic Aromatic Compounds by Sulfoniumization
([1]*School of Science, Nagoya University*, [2]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [3]*Institute of Transformative Bio-molecules, Nagoya University*) ○Tsubasa Okumura,[1] Johannes E. Erchinger,[2] Kazuma Amaike,[2] Akiko Yagi,[2,3] Hideto Ito,[2] Kenichiro Itami[2,3]

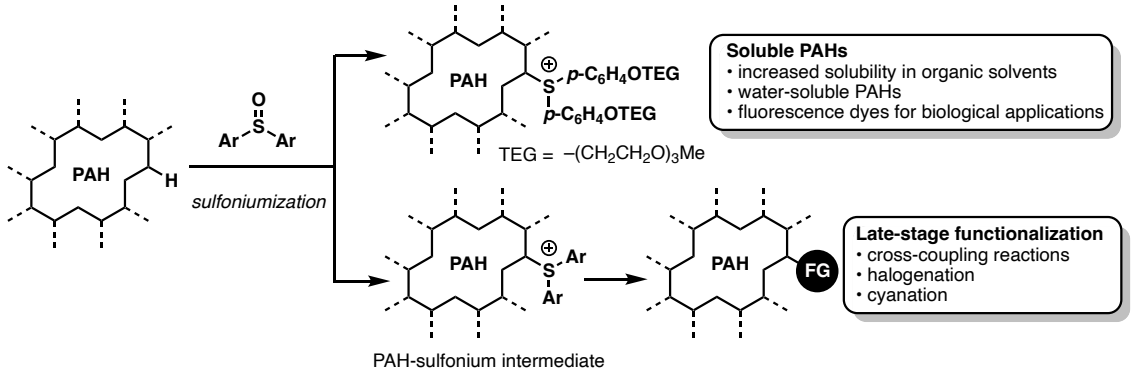
In general, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) show low solubility in organic solvents due to their high planarity and rigidity, which makes their functionalizations more difficult than simple aromatics such as benzene. Recently, aromatic C–H functionalization using thianthrene derivatives, reported by Ritter,[1] gained significant attention. However, this method has hardly been applied to large π-systems such as naphthalene and PAHs.

In this study, we succeeded in the functionalization and solubilization of PAHs by sulfoniumization. In particular, by introducing diphenyl sulfoxide having triethylene glycol chains, poorly soluble perylene and coronene become highly soluble in organic and aqueous systems. In addition, we succeeded to develop a late-stage PAH functionalization via thianthreniumization and following transformations.

Keywords: Aromatic C–H functionalization; Solubilization; Sulfonium salt: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Late-stage functionalization

一般に、多環芳香族炭化水素（PAH）や分子ナノカーボンはその高い平面性と剛直性から溶解性が低く、ベンゼンなどの単純芳香環に比べて化学修飾・官能基化が困難であった。一方近年、Ritterらによってチアントレン誘導体を用いた芳香環C–H結合官能基化反応が報告され、盛んに研究が行われている[1]。しかしながら、本手法はベンゼンよりも大きなナフタレンやPAHへほとんど適用されていない。

今回、我々は多環芳香族炭化水素（PAH）や複数の芳香環をもつ分子に対するスルホニウム化反応を開発し、難溶性PAHの可溶化や官能基化に成功した。例えば、トリエチレングリコール鎖をもつジフェニルスルホキシドを導入すると、ペリレンやコロネンといった低溶解性PAHを有機溶媒だけでなく水に可溶とすることができる。また、PAHのチアントレニウム化と続く各種変換反応を開発し、本手法がPAHの後期段階修飾法として有用であることを見出した。本発表では、これら詳細について報告する。



[1] Berger, F.; Plutschack, M. B.; Riegger, J.; Yu, W.; Speicher, S.; Ho, M.; Frank, N.; Ritter, T. *Nature* **2019**, *567*, 223.

© The Chemical Society of Japan

ハロゲン化 terphenyl とアルキンの反応による多環芳香族炭化水素合成反応の新規開発

（京大総人 [1]・京大院人環 [2]）○中津 壮人 [1]・廣戸 聡 [2]
Development of new synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons by the reaction of halogenated terphenyl and alkynes ([1]*Faculty of Integrated Human Studies*, *Kyoto University,* [2]*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*) ○ Akihito Nakatsu[1], Satoru Hiroto[2]

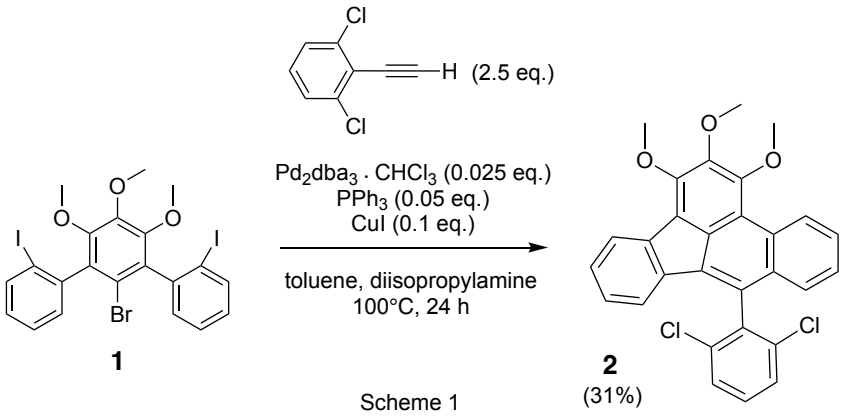
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are the partial skeletons of graphene and carbon nanotubes. They are expected to be applied to remarkable functional materials because they can create various electronic structures depending on their topology and size. A cycloaddition reaction using acetylene has been used to synthesize PAHs. This reaction allows rapid skeleton formation owing to its high degree of unsaturation. Among them, reactions using transition metal catalysts allow control of substrate specificity and regioselectivity, and have been widely used for the precise design of PAHs.

Here, according to the following scheme, we succeeded in forming a 5-membered ring and a 6-membered ring in one step, resulting in new synthesis of the target PAH in a 31% yield. In addition, we proposed the possible reaction mechanism and optimized reaction conditions.

Keywords：π-conjugated molecule, Sonogashira Coupling, Alkyne Migratory Insertion

グラフェンやカーボンナノチューブの部分骨格である多環芳香族炭化水素(PAHs)は、トポロジーや大きさによって様々な電子構造を創出できることから優れた機能性材料への展開が期待されている。PAHs の合成法として、アセチレンを用いた環化付加反応がよく用いられている。この反応は、その高い不飽和度を活かした迅速な骨格形成が可能である。特に、遷移金属触媒を用いる反応は、基質特異性の発現や位置選択性の制御が調節可能であり、精密な PAHs のデザインに広く用いられる。

今回我々はハロゲン化 terphenyl 1 とアルキンをジイソプロピルアミン中パラジウム触媒を用いてカップリングさせることで、一度に五員環と六員環が形成された PAH 2 を 31%で得ることに成功した(Scheme 1)。また、この生成物が得られる反応機構と反応条件の検討も併せて行った。



1 **2** (31%)

Scheme 1

© The Chemical Society of Japan

芳香族アミンへの亜リン酸を用いた直接的リン原子導入反応による新規π共役分子の合成と物性

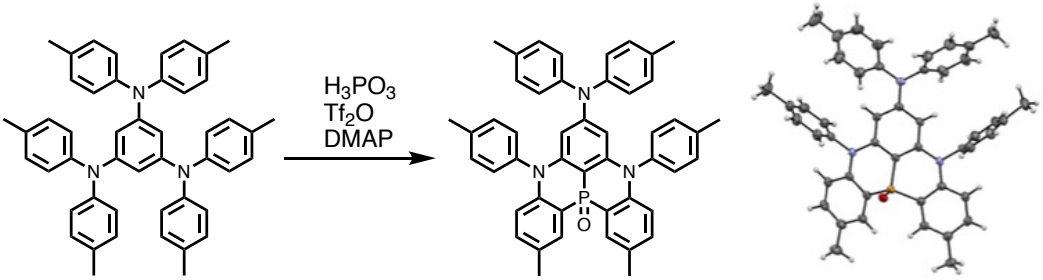
（京大院工[1]・京大 WPI-iCeMS[2]・京大 ILAS[3]）○西田 佳史[1]・東野 智洋[1]・石田 圭一[1]・今堀 博[1,2,3]

Direct Phosphorus Atom Insertion with Phosphorous Acid into Aromatic Amines and Properties of π-Conjugated Molecules with Phosphorus Atom ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]*WPI-iCeMS, Kyoto University*, [3]*ILAS, Kyoto University*) ○ Yoshifumi Nishida,[1] Tomohiro Higashino,[1] Keiichi Ishida,[1] Hiroshi Imahori[1,2,3]

The introduction of a phosphorus atom into π-systems can induce a non-planar conformation and modulate their electronic properties, attributable to the pyramidal geometry and the electron-withdrawing effect of the phosphorus atom. The most common method for introducing a phosphorus atom is the reaction of organolithium species with dichlorophosphines. On the other hand, phospha-Friedel-Crafts reactions have been reported as an alternative synthetic methodology for functional molecules with a phosphorus atom. In this study, we report the direct insertion of a phosphorus atom into arylamines using phosphorous acid (H_3PO_3), resulting in the formation of N,P-embedded π-conjugated molecules. Furthermore, we examined their structural and optical properties.

Keywords : phosphorous; carbazole; nitrogen

π共役骨格へのリン原子の導入によって、非平面構造を構築することができるだけでなく、リン原子の電子求引性を利用した物性の制御が可能である。リン原子の導入方法としては、アリールリチウム中間体とジクロロホスフィンとの反応が最も広く用いられているが、対応する前駆体の合成が必要であることなどから、より簡便な合成法の開発が望まれている。一方で最近、ホスファ-フリーデル・クラフツ反応を用いたリン原子含有π共役分子の合成法が報告されてきている[1)]。今回我々は、電子豊富なπ共役骨格である芳香族アミン誘導体に対し亜リン酸（H_3PO_3）を作用させることにより、炭素–リン結合形成反応が分子内で連続的に進行し、直接的なリン原子導入が可能であることを見出した。また、得られた化合物は窒素・リン原子を有する多環芳香族化合物であることから、その構造および物性評価を行った。



1) Nishimura, K.; Hirano, K.; Miura, M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3185.

© The Chemical Society of Japan

シクロオクタテトラオン等価体の開発と含八員環ラダーアザアセンの合成

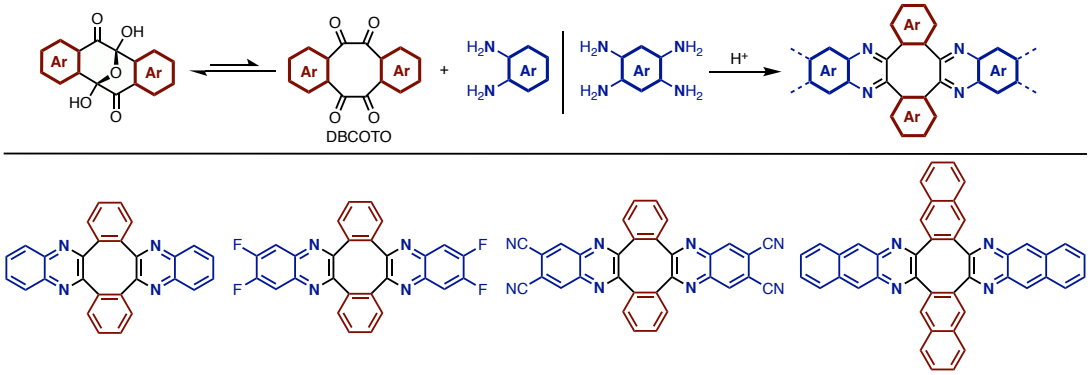
（名大院理[1]・名大 ITbM[2]）○千原 七瀬[1]・前川 海斗[1]・山田 圭悟[1]・伊丹 健一郎[1,2]・伊藤 英人[1]

Bicyclohemiacetals: Cyclooctatetraone Equivalents for Synthesis of Octagonal Ladder Aza-Acenes ([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [2] *Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University*),[1] ○Nanase Chihara,[1] Kaito Maekawa,[1] Keigo E Yamada,[1] Kenichiro Itami[1,2], Hideto Ito[1]

Ladder polymers and those partial molecules, in which monomer units are repeatedly linked by two or more bonds, are expected to have unique physical properties derived from their rigidity, planarity, and toughness. In this study, we focused on synthesis of novel octagonal ladder molecules and polymers having bent azaacene structures, and achieved to synthesize bicyclohemiacetal monomers with various fused aromatic rings as dibenzocyclooctatetraone (DBCOTO) equivalents. In the presentation, we will report on the synthesis, structures, and photophysical properties of octagonal ladder molecules and polymers with various azaacene structures by the condensation reaction of bicyclohemiacetals and diamino-/tetraaminoarenes.

Keywords : azaacene; quinoxaline; ladder polymer; eight-membered ring; nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds; heteroaromatics

モノマーユニットが 2 つ以上の結合で繰り返し連結した高分子であるラダーポリマーやその部分構造のラダー分子は、剛直性・平面性・強靭性に由来した特異的な物性が期待されている[1]。本研究では、折れ曲がり構造をもつ新規含窒素八員環ラダー分子・ポリマーに着目し、これらの合成を可能にするジベンゾシクロオクタテトラオン（DBCOTO）等価体として種々の縮環芳香環骨格を有する新規ビシクロヘミアセタールの合成に成功した[2]。発表では、ビシクロヘミアセタールとジアミノ−/テトラアミノアレーン類との縮合反応による多種多様な含八員環アザアセンおよびポリマーの合成、構造、電子・光物性などについて報告する。



[1] (a) Lee, J.; Kalin, A.-J.; Yuan, T.; Al-Hashimi, M.; Fang, L. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2503. (b) Zhang, Z.; Wang, Z.; Aratani, N.; Zhu, X.; Zhang, Q. *CCS. Chem.* **2022**, *4*, 3491.

[2] 千原七瀬、前川海斗、山田圭悟、伊丹健一郎、伊藤英人、第 33 回基礎有機化学討論会ポスター発表 1P063

© The Chemical Society of Japan

円環集積型カルバゾールオリゴマーの合成と物性

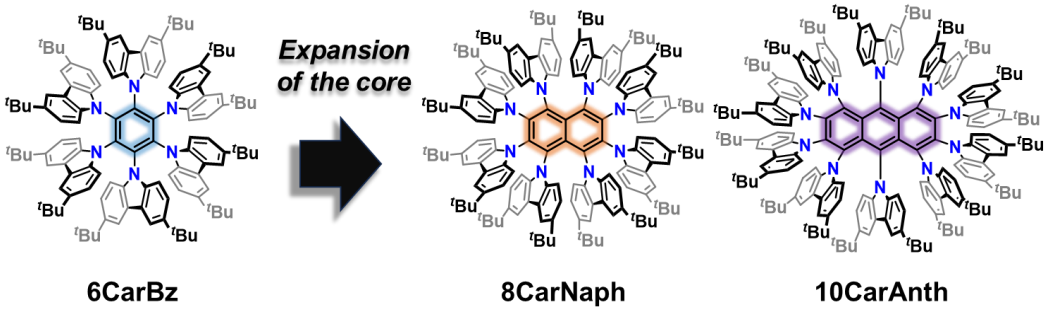
（愛媛大院理工[1]・愛媛大 ADRES[2]）○齋藤 竜太[1]・木村 悠雅[1]・石橋 千英[1]・森 重樹[2]・宇野 英満[1]・髙瀬 雅祥[1]
Synthesis and Properties of Circularly Accumulated Carbazole Oligomers (*[1]Graduate School of Science and Engineering, and [2]Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University*) ○Ryuta Saito,[1] Yuga Kimura,[1] Yukihide Ishibashi,[1] Shigeki Mori,[2] Hidemitsu Uno,[1] and Masayoshi Takase[1]

We have aimed to elucidate the physical properties resulting from the interactions between carbazoles arranged in a circular array. We have synthesized carbazole-substituted benzene, naphthalene, and anthracene compounds. Using these compounds, the physical properties were evaluated by the single-crystal structure analysis, theoretical calculations, CV, and optical measurements including ultrafast time-resolved spectroscopy.

Keywords : Carbazole; Nucleophilic aromatic substitution

共役系化合物におけるπ電子の非局在化は、p 軌道間のπ共役によるものや、π平面同士が平行に積み重なることで生じるπ-π相互作用によるものが知られている。また、ヘキサアリールベンゼンを代表とする、円環状にアリール基を配列させたπ電子系化合物も知られている[1],[2]。そこで本研究では、円環状に配列させたカルバゾール間の相互作用に起因する物性解明を目的とし、カルバゾールをベンゼン、ナフタレン、アントラセンに置換した化合物の合成、物性評価を行った。

カルバゾールオリゴマーはベンゼン、ナフタレン、アントラセンへの芳香族求核置換 (S_NAr) 反応により合成した。目的化合物の同定は、^{1}H NMR 及び単結晶 X 線構造解析によって行った。発表では、カルバゾールオリゴマーの合成、理論計算、超高速時間分解分光測定を含む光学特性、酸化還元特性について報告する。



[1] J. K. Kochi *et al*., *J. Am. Chem. Soc*., **2006**, *128*, 9394.
[2] C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2005**, *44*, 7337.

© The Chemical Society of Japan

アジン含有カーボンナノリングの合成と性質

（名大院理[1]・名大 WPI-ITbM[2]）○井本 大貴[1]・Till Drennhaus[1]・周戸 大季[1]・八木 亜樹子[1,2]・伊丹 健一郎[1,2]

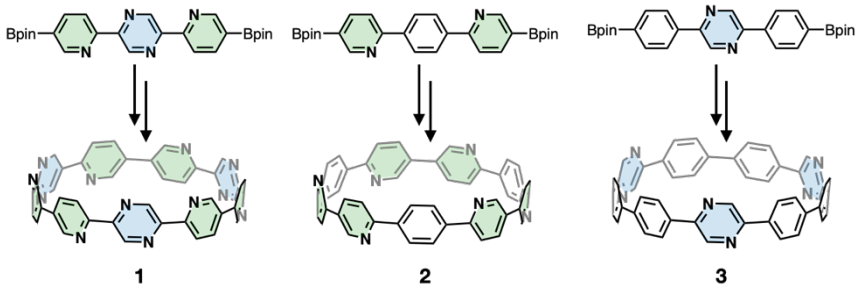
Synthesis and properties of azine containing carbon nanoring ([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [2]*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*) ○Daiki Imoto,[1] Till Drennhaus,[1] Hiroki Shudo,[1] Akiko Yagi,[1,2] Kenichiro Itami[1,2]

Carbon nanoring (CNR) is a molecule in which aromatic rings are circularly linked in their *para* position. In 2012, our group has reported the synthesis of [14,4]CPPy, a nitrogen containing CNR. It was found that [14,4]CPPy possesses halochromism and the formation of a complex with palladium ions. The synthesis of diverse nitrogen containing CNRs would reveal the electronic properties and coordination abilities derived from introduced nitrogen atoms, which would lead to the synthesis of supramolecular complexes with nitrogen containing CNRs. Herein, we report the synthesis of novel nitrogen containing CNRs (**1**, **2**, and **3**). The pyridine and pyrazine moieties were connected by using the method developed by Tsuchido, Osakada, and coworkers. These novel CNRs showed unique coordination properties, leading to the successful formation of supramolecular complexes with CNRs.

Keywords： *carbon nanoring; cycloparaphenylene; azine; supramolecular complex*

カーボンナノリング(CNR)は芳香環がパラ位で環状に繋がった分子である。CNRは特異な環内部空間を有するため、ホスト–ゲスト錯体合成をはじめとする超分子化学への応用が注目されている。2012年に当研究室は、窒素原子含有CNRである[14,4]CPPyの合成を行い、ピリジン環上の窒素原子がもたらすハロクロミズムや、その配位能を活かした金属原子との錯形成挙動を明らかにしている[1]。さらに多様な窒素原子含有CNRが合成されることにより、窒素原子の位置や含有率による電子的・光学的性質の違いや配位能の差を解明することができ、窒素原子含有CNRを用いた超分子錯体の合成も実現すると期待される。

そこで本研究では新たな窒素原子含有CNRを合成し、その配位能を活かした超分子錯体の形成を行った。土戸・小坂田らによって開発されたCPP合成法[2]を用いることで、窒素原子の導入位置が異なる3種類のCNR (**1**、**2**および**3**)の合成に成功した。発表では、合成したCNRの物性についても報告する。



[1] Matsui, K.; Segawa, Y.; Itami, K *Org. Lett.* **2012***, 14,* 1888.
[2] Tsuchido, Y.; Abe, R.; Ide, T.; Osakada, K. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2020**, *59*. 22928.

© The Chemical Society of Japan

八環性 C_{60} 断片メテリケンの新規合成

（龍大院理工）○吉田 匠完・岩澤 哲郎
Synthesis of Metelykene, a C_{60}-Fragmentary Octacycle (*Graduate School of Science and Technology, Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*) ○Naruhiro Yoshida, Tetsuo Iwasawa

Fragments of buckminsterfullerene include the three most well-known compounds of corannulene, sumanene, and truxene, those are arguably monumental achievement. Although there are other ways to create patterns of fragment, few molecules except the aforementioned three are easily obtainable. Here, we explored the solution-phase synthesis of an octacyclic hydrocarbon that is an unexplored C_{60}-fragment, **1** of $C_{28}H_{16}$ which we named "*Metelykene*". Our synthetic strategy focuses on a solution-compatible approach to **1**, wherein the important starting precursor is a soluble hexacyclic dibenzo[*g*,*p*]chrysene. This precursor enabled straightforward formation of double pentagons right beside hexagons for giving a key diketone intermediate **2** that easily lead to make a cardo-typed aromatic molecule as well as **1**.
Keywords : C_{60} fragment; Metelykene; Dibenzo[g,p]chrysene; Polyarenes

六環性のコランニュレン・七環性のトルキセン・七環性のスマネンのこれら三分子は、機能的な構造美を備えた C_{60} 断片の金字塔として知られている。一方、C_{60} 断片の切り取り方は多種多様であるが、前述の三分子ほど印象的で実際的な構造は他に知られていない。今回我々は、八環性の新規 C_{60} 断片であるジヒドロジインデノクリセン **1** の合成に臨んだ（Figure 1(a)）。その結果、中間体 **2** の辺縁部の置換基を除去する工程を経て、**1** の合成を量的供給とともに達成した（Figure 1(b)）。X 線と DFT 計算を用いて構造を解析した結果、ツイスト型とサドル型の反転障壁が水素結合一つ分程度（約 1.9 kcal/mol）であった。このことから、溶液状態では反転を繰り返していることが示唆された。この様子が蝶の舞う姿を彷彿とさせることから、ウクライナ語で蝶を意味する Metelyk に因み、**1** を Metelykene（メテリケン）と名付けた [1]。

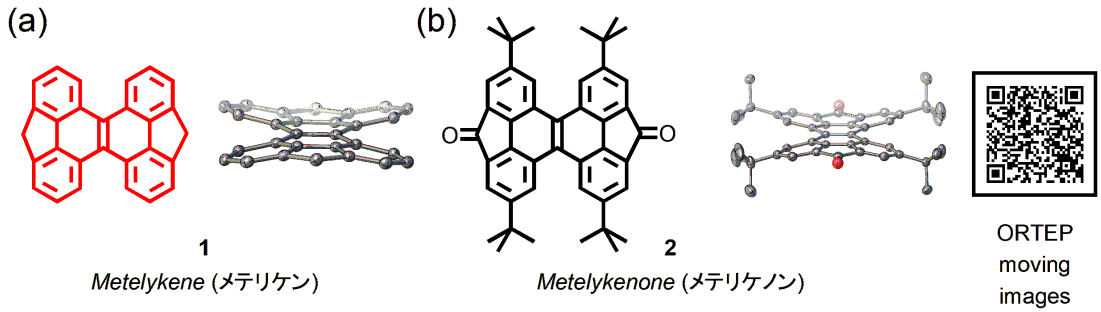


Figure 1. (a) 4,11-Dihydrodiindeno[7,1,2-*ghi*:7',1',2'-*pqr*]chrysene **1**, namely "*Metelykene*"; (b) **2** that is named "*Metelykenone*", QR cord for moving images of ORTEP of **1** and **2**.

1) N. Yoshida, R. Akasaka, T. Imai, M. P. Schramm, Y. Yamaoka, T. Amaya, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem*. **2023**, *26*, e202300407. Doi: 10.1002/ejoc.202300407

© The Chemical Society of Japan

アゾ基を組込んだ大環状分子における平面・ラジアルπ共役系の相互変換

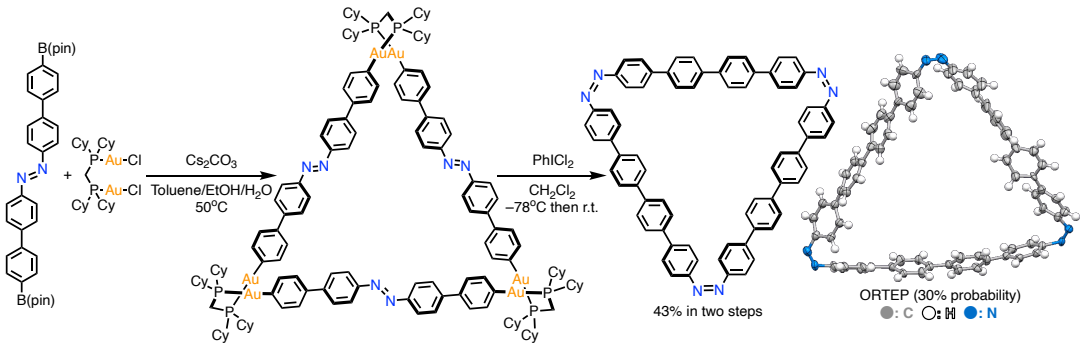
（東京高専物質工[1]・清華大化工[2]）○井手 智仁[1,2]・堀江 正樹[2]

Interconversion Between Planar and Radial π-Conjugation System in Macrocycle with Azo Groups ([1]*Depertment of Chemical Science Engineering, National Institute of Technology, Tokyo College*, [2]*Depertment of Chemical Engineering, National Tsing Hua University*) ○Tomohito Ide,[1,2] Masaki Horie[2]

In this study, [3]cycloazobiphenyl was successfully synthesized *via* a macrocyclic gold complex in 43% yield in two steps. The all-*cis* structure was confirmed through single-crystal X-ray analysis. The solution of [3]cycloazobiphenyl reached a photostationary state at room temperature under ambient light. Irradiation with 265 nm light increased the ratio of *trans* configurations. An all-*trans* macrocycle with cycloparaphenylene-like radial π-conjugation was obtained with a large excess of acid.

Keywords : Azobenzene; Azo Group; Radial π-conjugation; Cis-trans isomerization

大環状π共役分子は，グラフェン様の平面π共役系，またはカーボンナノチューブ様のラジアルπ共役系を持つものに大別される．その機能はπ共役系の形状に大きな影響を受けるが，大環状π共役分子は剛直な構造を持つため，平面π共役系とラジアルπ共役系の相互変換は困難であった．本研究では，光や熱，酸により *cis-trans* 異性化が可能なアゾ基を導入した CPP 誘導体である[3]シクロアゾビフェニルを合成し，その構造変化について調査を行った．目的分子は以前に我々のグループから報告した金テンプレート法[1]により合成し，対応するボロン酸エステルから収率 43%（2 ステップ）で得た（下図）．全てのアゾ基が *cis* 型となった三角形平面状分子が生成したことを単結晶 X 線構造解析により確認した．1,2-ジクロロエタン溶液は室温，室内光下で光定常状態となった．265 nm の UV 光照射により *trans* 型の比率は増加した．一方，大過剰の酸の存在下では，全 *trans* 型構造に変換されることを ^{1}H NMR スペクトルから確認した．DFT 計算より，全 *trans* 型構造ではシクロパラフェニレンと同様の HOMO の上昇と LUMO の低下が認められ，ラジアルπ共役系の性質を示した．



[1] Y. Tsuchido, R. Abe, T. Ide, K. Osakada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22928–22932.

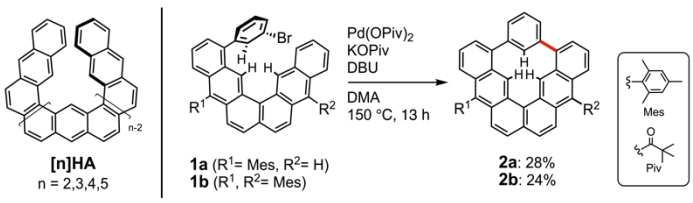
© The Chemical Society of Japan

メタフェニレンで架橋された縮合アントラセン環状化合物の合成と特異な構造

（東工大理）○渡邊 公太・鶴巻 英治・豊田 真司
Synthesis and characteristic structures of fused anthracene cyclic compounds with a *m*-phenylene bridge (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Kota Watanabe, Eiji Tsurumaki, Shinji Toyota

We have previously reported the synthesis of helically-fused anthracenes **[n]HA** as novel π-expanded helicenes[1]. These compounds have unique structures where inner hydrogens are unusually close to each other, characterized by ^{1}H NMR chemical shifts and NOE [2]. In this study, we synthesized a new cyclic compounds **2** with closer inner hydrogens, and investigated their structure and properties. The target compounds having bulky mesityl groups were synthesized by Pd(OPiv)$_2$-catalyzed C–H activation coupling to give **2a** and **2b** in 28 and 24% yields, respectively (Scheme 1). Single crystal X-ray structural analysis revealed that **2b** has a nonplanar structure with unusual close contacts of the inner hydrogen atoms (Figure 1). Their detailed spectroscopic data and DFT calculation data are also presented.
Keywords: Fused Anthracene; Cyclic Compound; C-H Activation Reaction; Nonplanar Structure

当研究室ではこれまでに、複数のアントラセンがらせん形に縮合した一連のπ拡張ヘリセン**[n]HA** の合成を報告した [1]。これらの化合物は、らせん内部の水素同士が非常に近接する特異な構造を持ち、^{1}H NMR の大きな低磁場シフトや非常に大きい NOE を示すなどの特徴を示す [2]。そこで、本研究では、内部水素がより近接することが予想される誘導体として、**[2]HA** を *m*-フェニレンで架橋した新規環状化合物 **2** を合成し、その構造と性質について調査した。嵩高い Mes 基を導入した *m*-ブロモフェニル置換誘導体 **1** を前駆体とし、Pd(OPiv)$_2$触媒を用いる C–H 活性化カップリングを行うことで、目的の環状化合物 **2a, 2b** をそれぞれ収率 28, 24%で得た（Scheme 1）。**2b** の構造は単結晶 X 線解析により確認し、内側の水素原子が混雑した非平面構造を持つことが確認された（Figure 1）。これは ^{1}H NMR における内部水素シグナルの低磁場シフト(δ11.1 ppm)からも確認できた。環状化合物の紫外・可視吸収および蛍光スペクトルなど分光学的性質および DFT 計算の結果も報告する。



Scheme 1. Synthesis of cyclic compounds **2**.

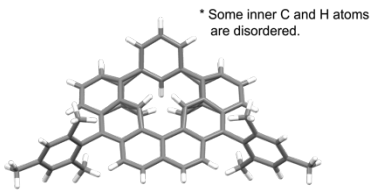


Figure 1. X-ray structure of cyclic compound **2b**.

1) K. Fujise, E. Tsurumaki, G. Fukuhara, N. Hara, Y. Imai, S. Toyota, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4548.
2) K. Fujise, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2456.

© The Chemical Society of Japan

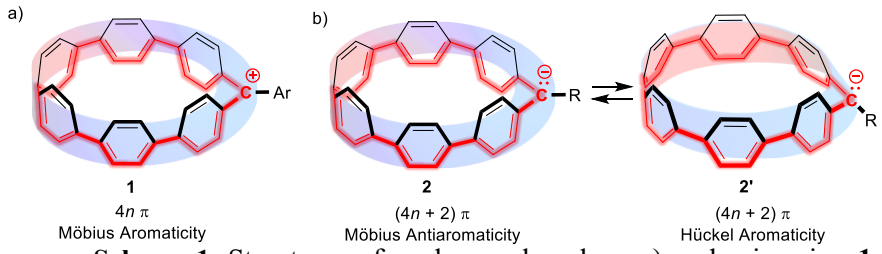
・シクロパラフェニレンケトンの還元反応

（京大化研）○岡原 諒汰・茅原 栄一・山子 茂
Reduction of Cycloparaphenylene Ketone (*Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.*) ○ Ryota Okahara, Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago

Switching of aromaticity based on topology in cyclic annulenes has attracted much attention, but the example is quite limited. We have recently reported the synthesis of cyclic carbenium ion **1** conjugated with cycloparaphenylene (CPP) with Möbius topology and its 4nπ Möbius aromaticity. Here we report the synthesis of a carboanion inserted CPP **2**. Theoretical calculation of dianion **2a** (R = O^-) suggests that Hückel **2a'** is 40 kJ mol^{-1} more stable than Möbius **2a** and **2a'** has a (4n + 2) π Hückel aromaticity. Detailed characterization and properties of **2a** will be reported.
Keyword: Cycloparaphenylenes, Ketone, Topology, Dianion, Aromaticity

メビウス構造を持つ環状アヌレンでは、ヒュッケル構造を持つアヌレンに対して芳香族の反転が起こることが知られている。しかし、それを実証した例は極めて限られている。[1] さらに、アヌレンのトポロジー変化、すなわち、メビウス構造とヒュッケル構造の変化により、芳香族性をスイッチできる系は極めて興味深いが、その例はさらに限られている。[2] 我々は最近、面内π軌道を持つシクロパラフェニレン（CPP）にアルケン等の通常のπ系を挿入することで、メビウス構造を持つ環状π共役分子が合成できることを報告している。[3] さらに、アルケンの代わりにカルベニウムが挿入した分子 **1** が、面内共役により、4nπ電子系のメビウス芳香族性を持つことを明らかにしている（Scheme 1a）。[4] そこで、本研究では、CPP にカルバニオンが挿入した分子 **2** に着目した。**2** において **1** と同様に面内共役が起これば (4n + 2) π電子系となることから、メビウス構造からヒュッケル構造へと構造が変化して、芳香族性を持つ分子となることが期待される（Scheme 1b）。そこで、この可能性について理論及び実験の両面から検討を行ったので報告する。

合成に先立ち、DFT 計算(B3LYP/6-31+G*)によりジアニオン種 **2a** (R = O^-)の最適化構造を求めた。その結果メビウス構造の **2a** に比べヒュッケル構造の **2a'** が 40 kJ mol^{-1} も安定であった。さらに、**2a'**が(4n + 2)π電子系のヒュッケル芳香族性を示すことが示唆された。発表では、**2a**$^-$の合成についても併せて報告する。



Scheme 1. Structures of cycloparaphenylene a) carbenium ion **1** and b) carbanion with Möbius **2** and Hückel **2'** structure.

References
1) Herges, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820.
2) Stępień, M.; Latos-Grażyński, L.; Sprutta, N.; Chwalisz, P.; Szterenberg, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7869.
3) Terabayashi, T.; Kayahara, E.; Zhang, Y.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Nishinaga, T.; Kato, T.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214960
4) Kayahara, E.; Hamada, K.; Yamago, S. Manuscript in preparation.

© The Chemical Society of Japan

アルケン挿入シクロパラフェニレンより生成する金属錯体を用いた環状π共役オリゴマーの合成

（京大化研）○丸 浩輔・長島 千紘・茅原 栄一・山子 茂
Synthesis of Cyclic π-Conjugated Oligomers Using Metal Complexes Derived from Alkene-inserted Cycloparaphenylenes (*Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.*) ○Kosuke Maru, Chihiro Nagashima, Eiichi Kayahara, and Shigeru Yamago

We report here the synthesis of cyclic π-conjugated oligomer using a cyclic metal complex derived from alkene-inserted cycloparaphenylene (CPP) **3**. The Pd(0) complex regioselectively cleaves one C-C σ bond of **3** to give a cyclic mononuclear metal complex **4**. The insertion reaction of an alkyne into **4** gave cyclic acetylene oligomers. Physical properties of oligomers will be also reported.
Keywords : Cycloparaphenylene; Palladium; Platinum; Cyclic π-conjugated oligomer; Ring expansion reaction

環状π共役オリゴマーや高分子は、末端がない構造的特徴から興味が持たれている。しかし、その合成は極めて限られている。[1] 一方で、我々は、シクロパラフェニレン（CPP）から合成した環状白金あるいはパラジウム二核錯体 (**1a**, **1b**, Figure 1a)[2]に対する不飽和化合物の挿入を伴う環拡大により、環状アセチレンオリゴマー**2A** (*n* + *m* = 2-7)や環状イソシアニドオリゴマーが得られることを報告している。[3]しかし、複数の異性体の生成により各オリゴマーの分取が困難であり、物性解明が行えなかった。そこで、本研究では、挿入反応に対する反応点を減らすことで生成物を単純化出来ると考え、アルケンが挿入したCPP **3**[4]から環状単核錯体**4**を新たに合成し(Figure 1b)、環状π共役オリゴマーの合成を検討したので報告する。

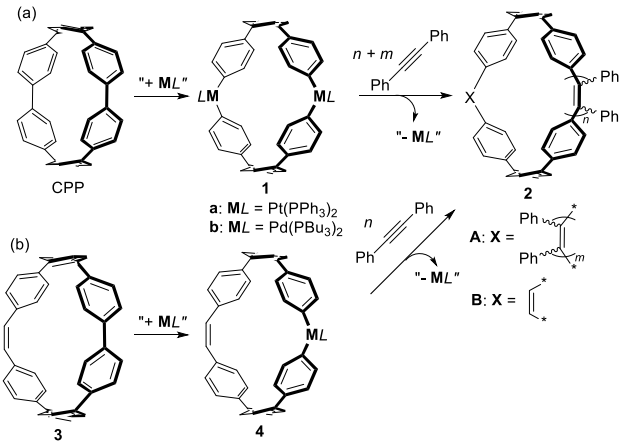


Figure 1. Synthesis of cyclic acetylene oligomers.

3に対して、0価パラジウム錯体"Pd(PBu$_3$)$_n$"を1.1当量作用させたところ、環状単核パラジウム錯体**4b**が71%の収率で得られた。さらに、**4b**と5当量のジフェニルアセチレンとの反応を80℃で行ったところ、**4**の完全な消費が確認され、アセチレンの転化率は39%であった。粗反応生成物のMALDI-TOF MSスペクトルにおいて、挿入数*n*が1-3の環状アセチレンオリゴマー**2B**に由来する分子イオンピークが観測された。さらに、分取GPCにより、三挿入体**2B-3** (*n* = 3)を17%の収率で単離した。本発表では、他の多挿入体の合成単離と物性についても報告する。

References:

1) Hque, F. F.; Graysn, S. M. *Nat. Chem.* **2019**, *12*, 433.
2) Kayahara, E.; Hayashi, T.; Takeuchi, K.; Ozawa, F.; Ashida, K.; Ogoshi, S.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11418.
3) a) Matsuo, S.; Kayahara, E.; Yamago, S. *CSJ meeting,* **2020**, 1H1-02. b) Maru, K.; Kayahara, E.; Yamago, S. *CSJ meeting,* **2023**, K603-2vn-01.
4) Terabayashi, T.; Kayahara, E.; Zhang, Y.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Nishinaga, T.; Kato, T.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214960

© The Chemical Society of Japan

環ひずみによって開殻性を発現するカーボンナノフープの合成と物性

（阪大院理）○槙原 優太・西内 智彦・久保 孝史

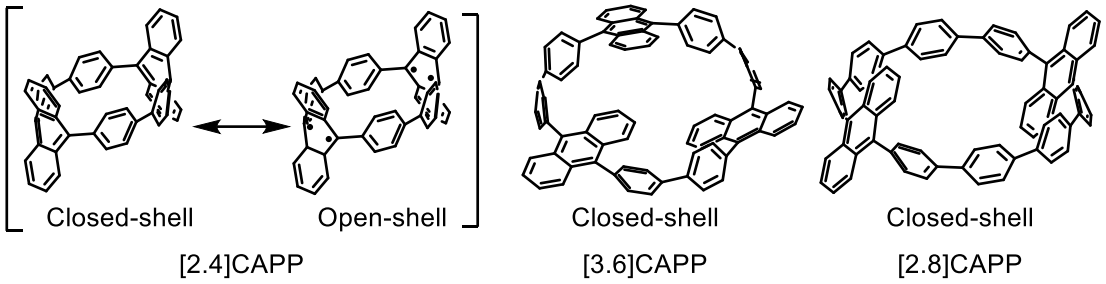
Synthesis and Properties of Open-shell Carbon Nanohoop Induced by Ring Strain (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Yuta Makihara, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo

Cycloparaphenylene (CPP) is known that its optical properties are significantly affected by the number of benzene rings. In the smallest CPP case of [5]CPP, the contribution of the quinoid-type structure appears due to the ring strain, resulting in the narrow HOMO-LUMO energy gap. In this study, we designed [m.n]cycloanthrylparaphenylene ([m.n]CAPP) in which some of the benzene rings constituting CPP are replaced with a 9,10-anthryl moiety (Ant). In quantum chemical calculations, it is interestingly that [2.4]CAPP, in which two benzene rings of [6]CPP are replaced with Ant, is estimated to show the open-shell character because high ring strain is subjected to Ant units. On the other hand, no open-shell character is indicated on [3.6]CAPP and [2.8]CAPP due to less strain. In this presentation, we will discuss the details of quantum chemical calculations, synthesis, and physical properties of CAPPs.

Keywords : cycloparaphenylene, anthracene, open-shell character, ring strain

シクロパラフェニレン(CPP)は、構成するベンゼン環の数に応じてその光学物性が大きく変化するということが知られている。これまでに合成されたなかで最小の環サイズである[5]CPP では、その環ひずみによってキノイド型構造の寄与が現れ、狭い HOMO-LUMO エネルギーギャップに反映されている [1)]。

我々は、CPP を構成するベンゼン環の一部を 9,10-アントリル骨格(Ant)へと置き換えた分子[m.n]cycloanthrylparaphenylene ([m.n]CAPP) を設計した。興味深いことに、[6]CPP のベンゼン環の 2 つを Ant に置き換えた[2.4]CAPP は、[6]CPP とは異なり Ant の 9,10 位に環ひずみが集中し、開殻性の発現につながることが量子化学計算から示唆された。そして環サイズを大きくした[3.6]CAPP, [2.8]CAPP においては、環ひずみが小さくなるために開殻性は示さないということが見積もられている。本発表では開殻性を示す CAPP に関する量子化学計算の詳細、および各 CAPP の合成と物性測定について報告する。



1) (a) S. Yamago, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8354, (b) S. Yamago, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136,* 2284

© The Chemical Society of Japan

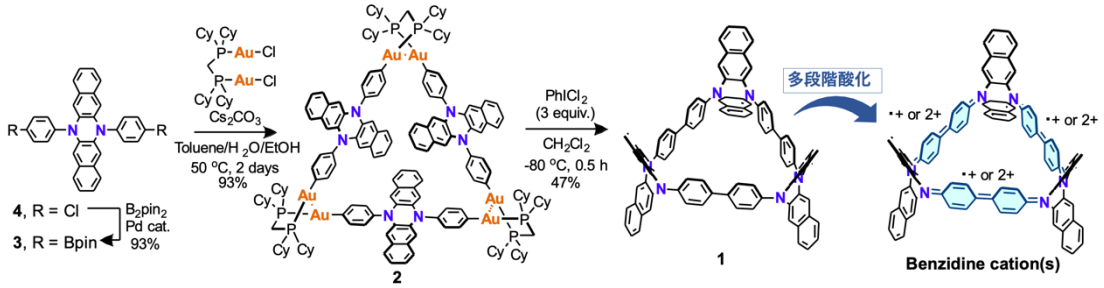
大環状金錯体を経由したジアザペンタセンを含む三角形状ナノフープの合成と酸化特性

(東理大理[1]・阪公大理[2]) ○小澤 由佳[1]、土戸 良高[1]、酒巻 大輔[2]、河合 英敏[1]
Synthesis and Oxidation Properties of a Triangular Nanohoop Containing Diazapentacenes via a Macrocyclic Gold(I) Complex ([1]*Tokyo University of Science*, [2]*Osaka Metropolitan University*) ○Yuka Ozawa[1], Yoshitaka Tsuchido[1], Daisuke Sakamaki[2], Hidetoshi Kawai[1]

We synthesized a new conjugated molecule (**1**) consisting of three units of 6,13-dihydro-6,13-diazapentacene (DHDAP) linked with 4,4'-biphenyl spacers at the 6,13-positions by applying the cycloparaphenylene synthetic method *via* a macrocyclic gold complex. By single crystal X-ray diffaction analysis, compound **1** adopts a characteristic triangular molecular structure with a "V"-shaped bending of the DHDAP units. Monitoring of absorption changes upon chemical oxidation and electrochemical measurements suggested that compound **1** undergoes multi-step electron oxidations, leading to the formation of the benzidine cation(s) through stwpwise electron oxidation(s) of each benzidine unit.
Keywords : Azacene; Cycloparaphenylene, Gold(I) complex; Electronic oxidation

ペンタセンの 6,13 位を窒素置換した平面状のπ共役化合物である 6,13-ジヒドロ-6,13-ジアザペンタセン（DHDAP）は，高い蛍光量子収率と良好な電子ドナー性をもち，化学修飾が容易であることから官能基の導入や π 共役構造の拡張による様々な DHDAP 誘導体が報告されている [1)]．本研究では，DHDAP 骨格をシクロパラフェニレン（CPP）の環状共役構造に組み込むことで，新たな電子的特性や光物性などの機能発現を目指し，DHDAP の 6,13 位がビフェニル部位によって 3 ユニット連結された新規環状共役分子(**1**)を設計した．目的化合物は，大環状金錯体を経由する CPP 合成法 [2)]を用いて合成した．単結晶X線構造解析によって，化合物 **1** は DHDAP ユニットが V 字型に屈曲した特徴的な三角形状の分子構造であることが明らかになった．

溶液中における電気化学測定，化学酸化による吸収の変化をモニターした結果，化合物 **1** は多段階の電子酸化を受けることが明らかとなった．量子化学計算の結果より，化合物 **1** の分子内の「辺」に相当するベンジジン部位がそれぞれ 1〜2 電子酸化された多価カチオン種が生成したと結論づけた．



1) D. Sakamaki, S. Seki et al. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8939; 2) Y. Tsuchido, K. Osakada et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22928.

© The Chemical Society of Japan

メチレン架橋シクロパラフェニレンジカチオンの合成と性質

（名大院理[1]・名大 WPI-ITbM[2]）○甲斐 恒成[1]・河野 英也[1]・八木 亜樹子[1,2]・伊丹 健一郎[1,2]

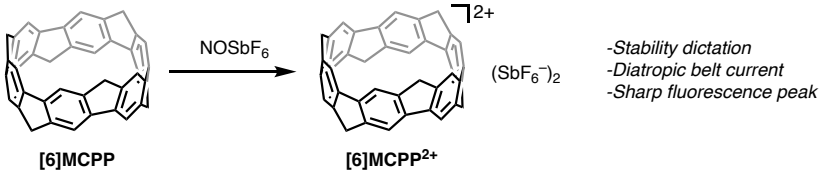
Synthesis and Properties of Methylene-bridged Cycloparaphenylene dication([1]*Graduate School of Science, Nagoya University,* [2]*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*) ○Nobushige Kai,[1] Hideya Kono,[1] Akiko Yagi,[1] Kenichiro Itami[1]

Cationic aromatic molecules have attracted much attention for their application to organic electronic materials due to their unique properties derived from small band gap. On the other hand, nanobelts are tubular aromatic molecules emerged recently. We have recently succeeded in the synthesis of new nanobelts, methylene-bridged [*n*]cycloparaphenylene ([*n*]MCPP (*n* = 6, 8, 10)[1,2]. However, cationic nanobelts have not yet been synthesized and their properties are of interest. Herein, we report the synthesis of [6]MCPP dication ([6]MCPP^{2+}), which is stable in air with half-life of about 24 hours. In addition, [6]MCPP^{2+} showed sharp absorption and fluorescence spectra in the long wavelength region close to near-infrared wavelengths. ^{1}H NMR spectrum of [6]MCPP^{2+} and the comparison with that of [6]MCPP led us to discuss the belt ring current of [6]MCPP^{2+}.

Keywords : Pillararene, Cycloparaphenylene, Carbon nanobelt, dication

カチオン性芳香族分子は、小さなバンドギャップに由来した特異的な性質を発現するため、有機電子材料への応用などが注目されている。一般的に不安定な分子群であるため、π 電子系にヘテロ原子を導入することや、嵩高い置換基の導入、π 共役系の拡大などの様々な安定化戦略により合成が行われている。

ナノベルトは筒状につながる芳香環をもつ分子群である。近年、さまざまなナノベルトが合成されてきたにも関わらずそのカチオン種は未だ合成されておらず、環状縮環共役系とカチオン性の融合による新たな物性の発現に興味がもたれる。我々は最近、新しいナノベルトであるメチレン架橋[6]シクロパラフェニレン([6]MCPP)[1]やさらにサイズの大きな[8]MCPP、[10]MCPP[2]の合成に成功し、その性質の解明をした。本研究では、[6]MCPP ジカチオン([6]MCPP^{2+})の合成を行った。[6]MCPP^{2+}は空気中で高い安定性を示し、約 24 時間の半減期を示した。また、[6]MCPP^{2+}が近赤外に迫る長波長領域に鋭い吸収・蛍光スペクトルを示した。その ^{1}H NMR スペクトルを測定し[6]MCPPとの比較を行うことで、ベルト環電流の効果に違いがみられることがわかった。



1) Li, Y.; Segawa, Y.; Yagi, A.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12850.
2) Kono, H.; Li, Y.; Zanasi, R.; Monaco, G.; Summa, F, F.; Scott, L, T.; Yagi, A.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8939.

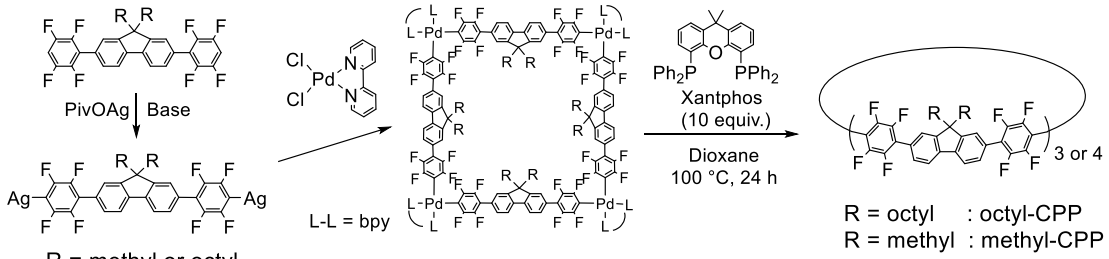
© The Chemical Society of Japan

異なるアルキル基を有するフルオレンを含むシクロパラフェニレンの合成

(筑波大院数理物質 [1])○盛 哲 [1]、五十嵐 大也 [1]、神原 貴樹 [1]、桑原 純平 [1]
Synthesis of cycloparaphenylenes containing fluorenes with different alkyl groups ([1]*University of Tsukuba*) ○Sheng Zhe[1], Hiroya Igarashi [1], Takaki Kanbra[1], Junpei Kuwabara[1]

Cycloparaphenylene (CPP) is a π-conjugated molecule composed of multiple benzene rings connected at the para-position, known for its unique properties stemming from its curved π-conjugated system. In previous studies, we synthesized cyclic Pd complexes through self-assembly, employing reversible transmetalation between Pd and Ag, and developed a method to transform them into CPPs[1)]. In this study, we synthesized fluorinated cycloparaphenylenes bearing fluorenes with different alkyl groups and explored ring size selectivity and their luminescence properties (Scheme 1). The cyclic Pd complexes were obtained via introduction of Ag to the fluorobenzene moiety and transmetalation to a Pd complex (Scheme 1). Subsequent conversion to CPPs via reductive elimination reactions yielded cyclic trimers and tetramers. The tetramer was predominantly formed with octyl groups, while the trimer was mainly formed with methyl groups. We characterized these compounds using NMR, mass spectrometry, and single-crystal X-ray structural analysis.
Keywords : π-conjugated molecules, cycloparaphenylene, self-assemble, transmetallation

シクロパラフェニレン (CPP) は複数のベンゼン環がパラ位で環状に連結した π 共役分子であり、湾曲した π 共役系に由来する興味深い性質が発現する。当研究室の先行研究で、Pd と Ag の可逆なトランスメタル化を利用した自己組織化によって環状 Pd 錯体を合成し、この環状錯体から CPP に変換する方法を開発してきた。[1)]本研究では異なるアルキル基を有するフルオレンを含む含フッ素シクロパラフェニレンを合成し、環サイズ選択性、発光特性などの性質を解明することを目指している (Scheme 1)。まず基質を銀化し、Pd へのトランスメタル化によって、環状 Pd 錯体を得た。その後、還元的脱離反応を経て CPP に変換しところ、環化三量体と四量体が得られた。この結果から、当初想定した四核錯体に加えて、三核錯体も生成していたと想定される。アルキル基がオクチル基の場合は環化四量体が優先的生成し、メチル基の場合は環化三量体が優先的に生成した。化合物の同定は NMR、マススペクトルに加えて、単結晶 X 線構造解析によって行った。



Scheme 1

1. 五十嵐 大也 神原貴樹 桑原純平　日本化学会第 103 春季年会 2023-P3-2vn-60.

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:30 E1123(11号館 [2階] 1123)

[E1123-2am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：窪田 亮、澤田 知久

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1123-2am-01]
多座配位子内の二面角変化による自己集合性金属錯体のコントロール：幾何学解析
○竹内 啓介[1]、阿部 司[1]、平岡 秀一[1] (1. 東大)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1123-2am-02]
ピリジルベンゾオキサゾール環状多量体を経由する非対称な大環状分子の３ステップ合成
○川本 優也[1]、中村 貴志[1] (1. 筑波大)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1123-2am-03]
ビフェノール骨格をもつ両官能性単量体を用いたsap環状多量体の合成と多核錯体形成
○菅原 孝太郎[1]、中村 貴志[1] (1. 筑波大)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1123-2am-04]
デンドロン修飾クロロフィル超分子ロゼットの自己集合
○工藤 稜央[1]、花山 博紀[2]、民秋 均[3]、矢貝 史樹[4] (1. 千葉大学、2. 千葉大学大学院工学研究院、3. 立命館大学、4. 千葉大学国際高等研究基幹)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1123-2am-05]
アゾベンゼンを導入したアントラセン二量体のナノチューブ形成と光異性化の効果
○友近 里菜[1]、花山 博紀[1]、矢貝 史樹[2] (1. 千葉大学、2. 千葉大学国際高等研究基幹)

英語
9:50 ~ 10:00
[E1123-2am-06]
Azapeptides: Synthesis, Features, and Applications
○Mohamed I. A. Ibrahim[1,2,3], Jacques Bodiguel[2], Koichi Matsuo[1], Marie-Christine Averlant-Petit[2] (1. Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University, Japan, 2. Lorraine University, France, 3. National Institute of Oceanography and Fisheries, Egypt)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1123-2am-07]
ハロゲン多置換型新規電子受容性プロペラ分子の合成と物性
○鈴木 健創[1]、敦賀 柊太[1]、竹原 陵介[1]、庄子 良晃[1]、福島 孝典[1] (1. 東工大化生研)

© 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
[E1123-2am-08]
アニオン会合部位を有する直交型π電子系カチオンのイオンペア集合化
○井上 朋香[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1123-2am-09]
ピリジニウム架橋を利用したβシート性ペプチドの環状二量化
○船倉 健史[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
10:40 ~ 10:50
[E1123-2am-10]
ポルフィリンを基盤とした活性化π電子系アニオンのイオンペア集合化
○横山 未結[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

英語
10:50 ~ 11:00
[E1123-2am-11]
Correlation between alkyl chain length and aggregated structures in nitrogen-doped perylene diimide analogues
○Ruoxi Huang[1,2], Craig P Yu[1], Shohei Kumagai[2], Masato Mitani[2], Jun Takeya[1,3], Toshihiro Okamoto[2,3] (1. The Univ. of Tokyo, 2. Tokyo Tech, 3. CREST JST)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1123-2am-12]
分子捕捉能を有する芳香環ミセルの光オリゴマー化
○安上 紫衣奈[1]、岸田 夏月[1]、Catti Lorenzo[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1123-2am-13]
高密度アルキル空間を持つ芳香環ミセルの性質解明
○遠藤 匡哉[1]、青山 慎治[1]、Catti Lorenzo[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1123-2am-14]
凹部に極性官能基を導入したアントラセン二量体の合成
○菊地 悠太[1]、青山 慎治[1]、Catti Lorenzo[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

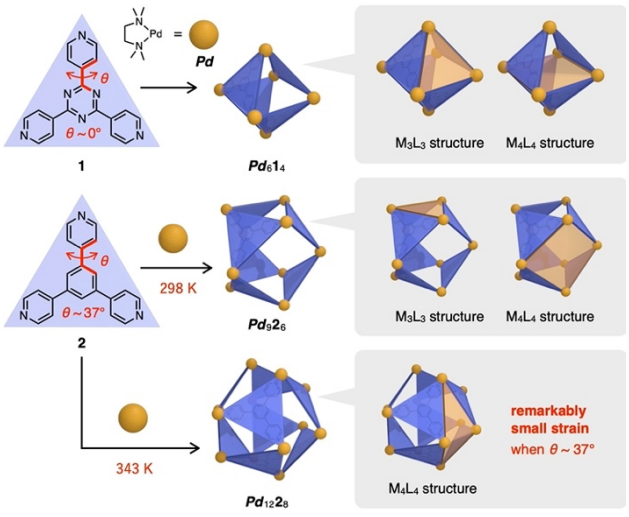
© 2024 公益社団法人日本化学会

多座配位子内の二面角変化による自己集合性金属錯体のコントロール：幾何学解析

（東大院総合文化 [1]）○竹内 啓介 [1]・阿部 司 [1]・平岡 秀一 [1]
Control of self-assembled metal-organic cages by dihedral angle change in multitopic ligands: Geometric analysis ([1]*Graduate School of Arts and Sciences, The Univ. of Tokyo*) ○Keisuke Takeuchi,[1] Tsukasa Abe,[1] Shuichi Hiraoka[1]

While it is known that the $M_6\mathbf{1}_4$ open octahedron is assembled from tritopic ligand **1** and *cis*-protected Pd(II) ion (***Pd***$^{2+}$),[1] we recently found that self-assembly of tritopic ligand **2**, whose central ring is benzene, and ***Pd***$^{2+}$ lead to $\boldsymbol{Pd_9}\mathbf{2}_6$ and $\boldsymbol{Pd_{12}}\mathbf{2}_8$ as kinetic and thermodynamic products, respectively. In this study, we developed a way to geometrically assess the ring strains in the assemblies and revealed that the strain of the rings in $\boldsymbol{Pd_{12}}\mathbf{2}_8$ is much smaller than those in $\boldsymbol{Pd_6}\mathbf{2}_4$ and $\boldsymbol{Pd_9}\mathbf{2}_6$, which is the reason why $\boldsymbol{Pd_{12}}\mathbf{2}_8$ was formed as the thermodynamically most stable product overcoming the entropic disadvantage.
Keywords : Molecular Self-assembly, Dihedral Angle Change, Geometric Analysis, Coordination Self-assembly

三座配位子 **1** とシス保護された Pd(II)イオン（***Pd***: Pd(TMEDA)）から $\boldsymbol{Pd_6}\mathbf{1}_4$ が自己集合することが知られているが [1]、最近我々は、中心環をベンゼンに置き換えた三座配位子 **2** から、速度論種として $\boldsymbol{Pd_9}\mathbf{2}_6$ が、熱力学最安定種として $\boldsymbol{Pd_{12}}\mathbf{2}_8$ が生成することを見出した。**1** と **2** の配位方向は同じなため、構造体の変化は中心環とピリジン環のなす二面角の変化に起因すると考えられる。本研究では各集合体に含まれる M_nL_n 部分環構造の歪みを幾何学的に見積る手法を開発し、二面角変化による構造体の変化の原因を解明した。M_nL_n 環構造の M–L 配位結合を 1 箇所切断した後、歪みを解消してできる鎖構造の末端距離は、元の環構造の歪みが大きいほど大きくなるため、この距離を用いて歪みを見積もった。この手法により、$\boldsymbol{Pd_{12}}\mathbf{2}_8$ と $\boldsymbol{Pd_9}\mathbf{2}_6$ の部分環構造の歪みを解析した結果、$\boldsymbol{Pd_{12}}\mathbf{2}_8$ 内の部分 4 員環は歪みがとても小さいことが明らかとなり、これがエントロピー的な不利分を乗り越えて、構成要素数の多い $\boldsymbol{Pd_{12}}\mathbf{2}_8$ が熱力学最安定種として生成した理由であることが明らかとなった。発表ではシス保護の効果に基づき、同一の配位方向をもちながら、二面角変化によって異なる幾何構造を与える理由も議論する。



1. M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **378**, 469–471 (1995).

© The Chemical Society of Japan

ピリジルベンゾオキサゾール環状多量体を経由する非対称な大環状分子の３ステップ合成

（筑波大院数理物質[1]・筑波大数理物質[2]）○岩本 優也[1]・中村 貴志[2]

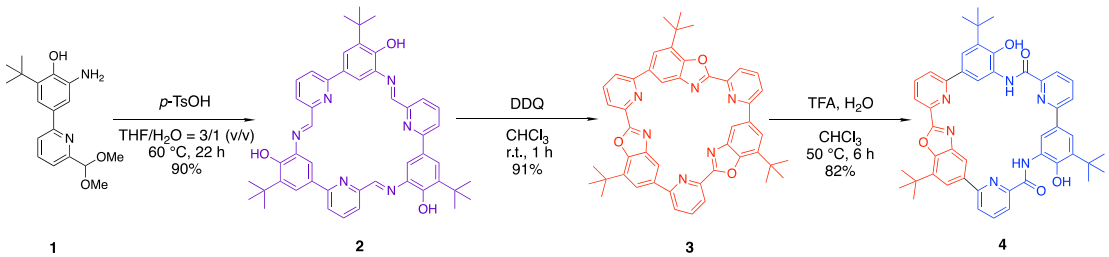
3-Step Synthesis of Unsymmetric Macrocycle via Pyridylbenzoxazole Cyclic Oligomer

([1]*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Yuya Hokimoto,[1] Takashi Nakamura[2]

Unsymmetric macrocycles and their metal complexes are expected to have unique molecular recognition or catalytic properties. However, their synthesis often has issues such as multi-step reactions and low yields to sequentially connect different units. Here we have achieved the synthesis of an unsymmetric macrocycle in high yield via simple 3 steps; macrocyclization, irreversible conversion, and desymmetrization.[1)] First, a cyclic (pyridylmethylene)aminophenol (pap) trimer **2** was obtained by the macrocyclic oligomerization of the bifunctional monomer **1** bearing *o*-aminophenol and acetal-protected 2-formylpyridine units, utilizing dynamic nature of imine bonds formation. A cyclic trimer of (pyridyl)benzoxazole (pbo), **3**, was then synthesized by the irreversible oxidative conversion of all of the three pap units. Finally, we have obtained **4** by the selective addition reaction of water to only two of three pbo units of **3** to convert them into (pyridylcarboxamide)phenol (pcap) units under an acidic condition. **4** is an unsymmetric macrocycle which has different chelation units inside, thus the function as a ligand to form unsymmetric complexes with unique structures is expected.

Keywords : Supramolecular Chemistry, Macrocycle, Imine Bond, Oxazole, Unsymmetric Molecule

非対称な大環状分子やその錯体は特異な分子認識能や触媒能をもつことが期待されるが、その合成には異なるユニットの逐次的な連結による多段階反応や低収率などの課題がある。我々は、環化・不可逆変換・非対称化の３ステップによるシンプルかつ高収率な非対称環状分子の合成に成功した[1)]。まず、イミン結合形成の動的な特性を活かし、アセタール保護した *o*-アミノフェノール部位と 2-ホルミルピリジン部位を持つ両官能性単量体 **1** を環化してピリジルメチレンアミノフェノール（pap）の環状３量体 **2** を得た。次に、不可逆な酸化反応によって３つの pap ユニット全てをピリジルベンゾオキサゾール（pbo）へと変換して pbo の環状３量体 **3** を合成した。そして、**3** の３つの pbo ユニットのうち２つだけを酸性条件での選択的な水付加反応によりピリジルカルボキサミドフェノール（pcap）へと変換することで **4** を得た。**4** は異なる種類のキレート配位部位を内側にもつ非対称な大環状分子であり、ユニークな構造の金属錯体を形成する配位子としての機能が期待される。



1) Y. Hokimoto, T. Nakamura, *Chem. Commun.* DOI: 10.1039/D3CC06216C

© The Chemical Society of Japan

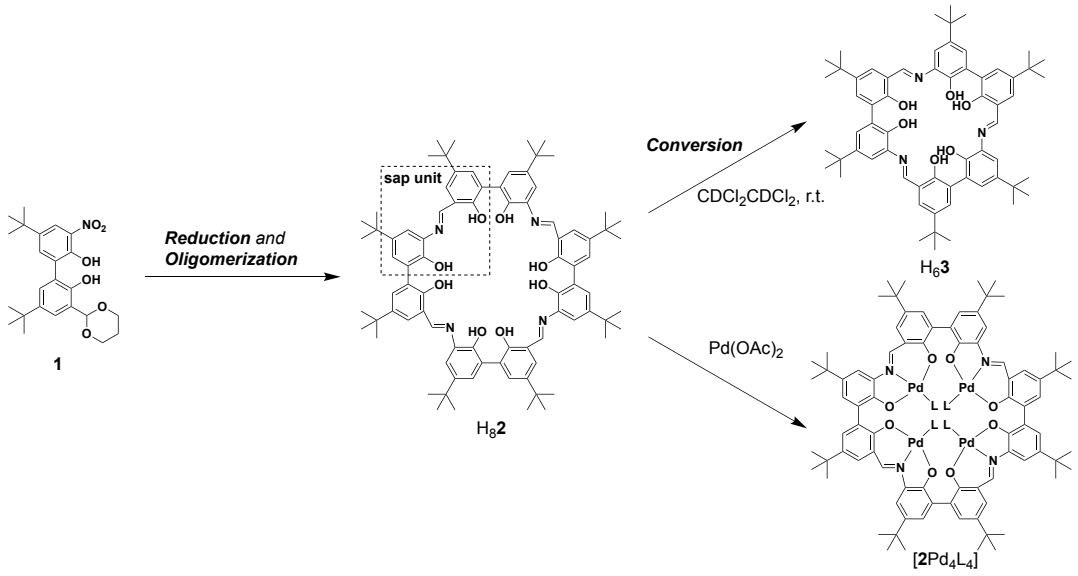
ビフェノール骨格をもつ両官能性単量体を用いた sap 環状多量体の合成と多核錯体形成

(筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]) ○菅原 孝太郎[1]・中村 貴志[2]

Synthesis of Cyclic Oligomers of Sap Using Bifunctional Monomers with Biphenol Moieties and Formation of Multinuclear Complexes ([1]*School of Science and Engineering, University of Tsukuba*, [2]*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○ Kohtaro Sugawara,[1] Takashi Nakamura[2]

Salicylidene-aminophenol (sap), which is synthesized from *o*-aminophenol and salicylaldehyde, is an *O*,*N*,*O*-type tridentate chelating ligand. In this research, we have synthesized a sap cyclic tetramer H_8**2** via hydrogen reduction and oligomerization of biphenol-type bifunctional monomer **1** bearing *o*-nitrophenol and acetal-protected salicylaldehyde units. We have also found that the conversion from the sap cyclic tetramer H_8**2** to the cyclic trimer H_6**3** in 1,1,2,2-tetracholoroethane-d_2 took place by taking advantage of dynamic nature of imine bonds. Moreover, we have obtained palladium tetranuclear complex [**2**Pd_4L_4] (L: exchangeable ligand) using four chelate coordination units of H_8**2**. [**2**Pd_4L_4] is expected to exert functions such as molecular recognition by multipoint coordination utilizing multiple coordination sites.
Keywords : Supramolecular Chemistry, Oligomers, Macrocycles, Imine Bonds, Biphenols

サリチリデンアミノフェノール (sap) は、*o*-アミノフェノールとサリチルアルデヒドから得られる *O,N,O* 型の三座キレート配位子である。本研究では、*o*-ニトロフェノール部位とアセタール保護したサリチルアルデヒド部位とを有するビフェノール型両官能性単量体 **1** から水素還元反応・環化反応を経ることにより sap 環状四量体 H_8**2** を合成した。さらに、イミン結合が動的であることを利用して、1,1,2,2-テトラクロロエタン-d_2 を溶媒に用いることにより、sap 環状四量体 H_8**2** から環状三量体 H_6**3** へ変換できることを見出した。また、H_8**2** の 4 つのキレート配位部位を用いて、パラジウム四核錯体 [**2**Pd_4L_4] (L : 交換可能な配位子) を合成した。[**2**Pd_4L_4] はその複数の配位サイトを利用した多点配位結合による分子認識などの機能が期待される。



© The Chemical Society of Japan

デンドロン修飾クロロフィル超分子ロゼットの自己集合

（千葉大学工学部[1]・千葉大学大学院工学研究院[2]・立命館大学大学院生命科学研究科[3]・千葉大 IAAR[4]）○工藤 稜央[1]・花山 博紀[2]・民秋 均[3]・矢貝 史樹[4]
Self-assembly of dendron-incorporated chlorophyll supramolecular rosettes ([1]*Faculty of Engineering*, *Chiba University*, [2]*Graduate School of Engineering, Chiba University*, [3]*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*, [4]*IAAR*, *Chiba University*) ○Ryo Kudo,[1] Hiroki Hanayama,[2] Hitoshi Tamiaki,[3] Shiki Yagai[4]

Self-assembly of semi-synthetic chlorophylls has been extensively investigated for applications in artificial photosynthesis and photovoltaic devices.[1] We have been investigating the self-assembly of π-conjugated molecules functionalized with a barbituric acid as a hydrogen-bonding moiety.[2] In this study, we synthesized free base chlorins **1** and **2** bearing Percec-type alkyl dendrons[3] and investigated their self-assembly in nonpolar solvent (Fig. 1a). Upon cooling a hot monomer solution of these molecules in methylcyclohexane, **1** afforded helically elongated nanofibers, while **2** afforded small particles due to steric hindrance of dendron moieties (Figs. 1b,c). We will discuss these different self-assembly behavior in detail.
Keywords : chlorophyll; self-assembly; barbituric acid; supramolecular polymer; dendron

これまで、人工光合成等への応用を志向した合成クロロフィル誘導体の自己集合が研究されてきた。[1] 一方当研究室はこれまでに水素結合部位であるバルビツール酸で修飾されたπ共役分子の自己集合について研究してきた。[2] 本研究ではバルビツール酸を有し、さらにその自己集合構造の制御を目的として世代が異なる Percec 型のアルキルデンドロン[3] を修飾したクロロフィル分子 **1** および **2** を合成し、それらの自己集合挙動を調査した（Fig. 1a）。メチルシクロヘキサンに溶解させた各分子の高温モノマー溶液を冷却すると、**1** に対しては螺旋ナノファイバーが、**2** に対してはかさ高いアルキルデンドロンの立体障害の影響により会合が抑制され小さな粒子のみが観察された（Figs. 1b,c）。これらの分子の自己集合挙動について詳細に議論する。

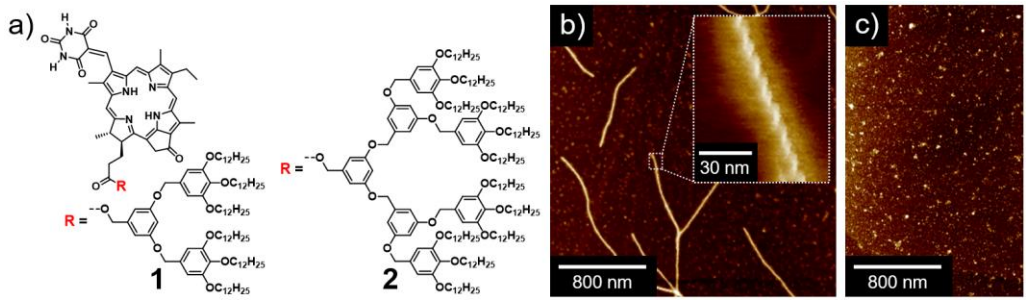


Figure 1. a) Molecular structures of **1** and **2**. b,c) AFM images of b) helical nanofibers of **1** and c) ill-defined agglomerates of **2**.

1) S. Matsubara, H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2020**, *45*, 100385.
2) S. Yagai *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1325; *Acc. Mater. Res.* **2022**, *3*, 259.
3) B. M. Rosen, V. Percec, *et al.*, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6275.

© The Chemical Society of Japan

アゾベンゼンを導入したアントラセン二量体のナノチューブ形成と光異性化の効果

（千葉大工[1]・千葉大院工[2]・千葉大 IAAR[3]）○友近 里菜[1]・花山 博紀[2]・矢貝 史樹[3]
Photocontrol over the nanotube formation of an anthracene dyad bearing azobenzene side chains ([1]*Chiba University*, [2]*Graduate School of Engineering, Chiba University*, [3]*IAAR*, *Chiba University*) ○Rina Tomochika,[1] Hiroki Hanayama,[2] Shiki Yagai[3]

Recently we found that a scissor-shaped diphenylanthracene dyad **1** possessing alkyl chains through amide groups self-assembles into nanotubes in nonpolar media (Fig. 1a). Herein, we newly synthesized a diphenylanthracene dyad **2** bearing azobenzene units as side chains, and its self-assembly and photoisomerization behavior was investigated (Fig. 1a). Upon mixing a monomeric solution of *trans*-**2** in a good solvent with a poor solvent, the formation of nanotubes immediately occurred (Fig. 1b). In contrast, when a *cis*-isomer rich solution of **2** obtained by irradiation of the monomeric solution with UV light was mixed with the poor solvent, the lag time of 30 min before the nanotube formation was observed. We will discuss this difference in details.
Keywords : Self-assembly; Photoresponsivity; Anthracene; Azobenzene; Nanotube

当研究室は最近、アミド基を介してアルキル側鎖を有するジフェニルアントラセン二量体 **1** が低極性溶媒中で均一な管外径をもつナノチューブへと自己集合することを見出している（Fig. 1a）[1,2]。本研究では、光応答性色素であるアゾベンゼンを側鎖に導入した分子 **2** を新規に合成し、アゾベンゼンの光異性化に伴う側鎖の立体障害の変化が自己集合挙動に及ぼす影響を調査した。

trans-アゾベンゼンを有する **2** の良溶媒モノマー溶液を低極性溶媒と混合すると、即座に自己集合が起こり、ナノチューブが形成された（Fig. 1b）。一方、モノマー溶液に紫外光を照射し、アゾベンゼン部位を光定常状態まで *cis* 体へと光異性化させ、低極性溶媒と混合すると、30 分程度のラグタイムを伴い、同様のナノチューブ構造を形成することが明らかとなった。これらの自己集合挙動の違いについて詳細に議論する。

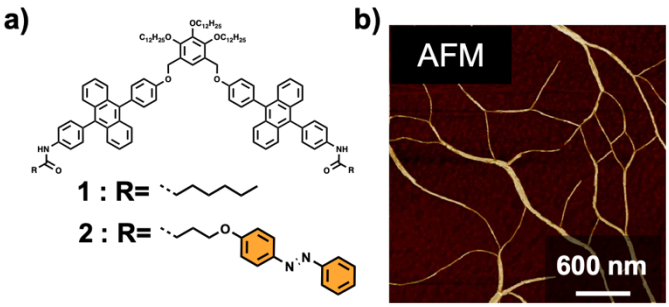


Figure 1. a) Molecular structures of **1** and **2**. b) AFM image of nanotube formed by **2**.

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

Azapeptides: Synthesis, Features, and Applications

([1]Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University, Japan, [2]Université de Lorraine, France, [3]National Institute of Oceanography and Fisheries, Egypt).○Mohamed Ibrahim,[1,2,3] Jacques Bodiguel,[2] Koichi Matsuo,[1] Marie-Christine Averlant-Petit[2]
Keywords: Azapeptides; Folding; Self-Assembly; Gelation

Bio-organic molecules such as peptides and proteins play crucial roles in various biological processes related to their conformations. The instability of synthesized peptides, and the hurdles to design proteins have limited their uses as drug candidates due to biodegradation, low selectivity, and high hydrophilicity [1]. Designing modified bio-organic molecules has gained the interest to mimic the secondary structures of peptides and proteins, exert similar biological activities as natural analogs, and possess improved physical, chemical, and therapeutic features. Thus, two families namely “Pseudopeptides and Peptidomimetics” were developed [2].

In recent years, our LCPM group has focused on synthesis and structure studies of pseudopeptidic bis-nitrogen compounds such as azapeptides. The group could establish a synthetic pathway which provided two groups of azapeptides (**Figure 1**). A series of azapeptides were synthesized studying the chain lengths, type of amino acids, etc. Several spectroscopic techniques and molecular dynamics were applied for studying the structure features and conformations in solution and solid states [3-5].

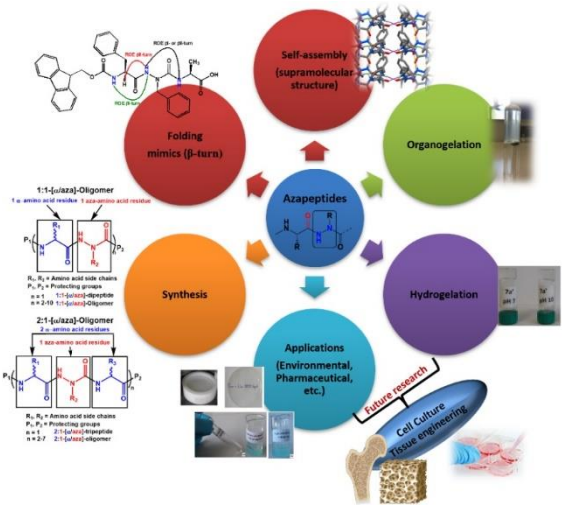


Figure 1. Synthesis, features, and applications of azapeptides.

The results proved the ability of azapeptides to adopt β-turn conformations in solution and solid states, in addition, some molecules could form supramolecular structures. Interestingly, some of the azapeptides could self-assemble in some solvents, leading to the formation of organo- or hydrogels which are stabilized by several physical interactions. Besides the reported pharmaceutical functions of azapeptides, we reported two eco-friendly applications in gases separation (N_2/CO_2) by membrane technology, and phase-selective gelation of oil removal from oily water [6-8].

References

[1] Gellman, S. H. Acc. chem. Res. **1998**, 31, 173-180.
[2] Adler-Abramovich, L. and Gazit, E., Chem. Soc. Rev., **2014**, 43, 6881-6893.
[3] André, F. et al., J. Pept. Res. **1997**, 49, 556-562.
[4] Abbas, C., et al., Tetrahedron Lett. **2009**, 50, 4158–4160.
[5] Zhou, Z., et al., Eur. J. Org. Chem. **2014**, 7643-7650.
[6] Ibrahim, M. I. A. et al., Eur. J. Org. Chem. **2017**, 4703–4712.
[7] Ibrahim, M. I. A. et al., RSC advances, **2020**, 10, 43859-43869.
[8] Ibrahim, M. I. A. et al., RSC advances, **2023**, 13, 10051-10067.

© The Chemical Society of Japan

ハロゲン多置換型新規電子受容性プロペラ分子の合成と物性

（東工大化生研 [1]）○鈴木健創 [1]・敦賀柊太 [1]・竹原陵介 [1]・庄子良晃 [1]・福島孝典 [1]

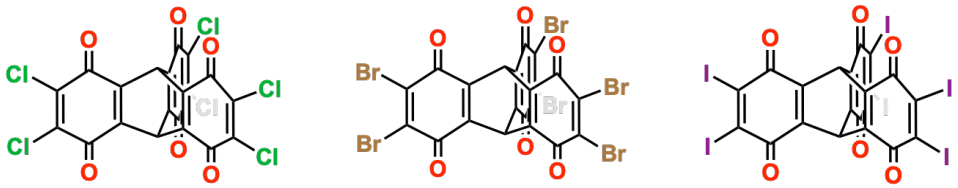
Synthesis and Properties of New Propeller-Shaped Electron Acceptors Featuring a Perhalogenated Triptycene-Tribenzoquinone Skeleton

([1]*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.*)
○Kenzo Suzuki[1], Shuta Tsuruga[1], Ryosuke Takehara[1], Yoshiaki Shoji[1], Takanori Fukushima[1]

We recently reported that a perchlorinated triptycene-tribenzoquinone derivative (**1**$_{Cl}$) can form a two-dimensional (2D) crystal structure through a combination of nested packing and π-stacking of its propeller blades. Moreover, upon mixing with an equimolar amount of its hydroquinone derivative, **1**$_{Cl}$ can form 2D nanosheets having both higher order and increased mechanical strength. In this study, we report the synthesis and assembly behavior of a perhalogenated electron-accepting propeller-shaped molecule, which has Br or I substituents in place of Cl.

Keywords : Triptycene-tribenzoquinone; Two-dimensional assembly; Redox properties; Electron acceptor; Halogen

最近我々は、トリプチセントリベンゾキノンの塩素化体である電子受容性プロペラ型分子 **1**$_{Cl}$ が、結晶中でプロペラ部位の入れ子状パッキングとπ-スタッキングにより二次元構造を形成することを報告している [1)]。また **1**$_{Cl}$ を等量のヒドロキノン体と混合することにより、高秩序な入れ子状ヘキサゴナル構造を有する二次元ナノシートが積層したキンヒドロン結晶が得られることを明らかにしている [2)]。今回我々は、プロペラ型分子の二次元集合化や酸化還元挙動に対するハロゲン置換基の効果を調べることを目的に、**1**$_{Cl}$ のクロロ基をブロモ基、およびヨード基に変換した誘導体（**1**$_{Br}$, **1**$_{I}$）を設計した。本発表では、新規ハロゲン多置換型電子受容性プロペラ分子の合成、性質および集合化挙動について報告する。



1$_{Cl}$　**1**$_{Br}$　**1**$_{I}$

1) Y. Shoji, S. Ymamoto, T. Fukushima, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1240.
2) 敦賀柊太, 山本蒔恩, 竹原陵介, 庄子良晃, 福島孝典, 第33回基礎有機化学討論会, 2P061.

© The Chemical Society of Japan

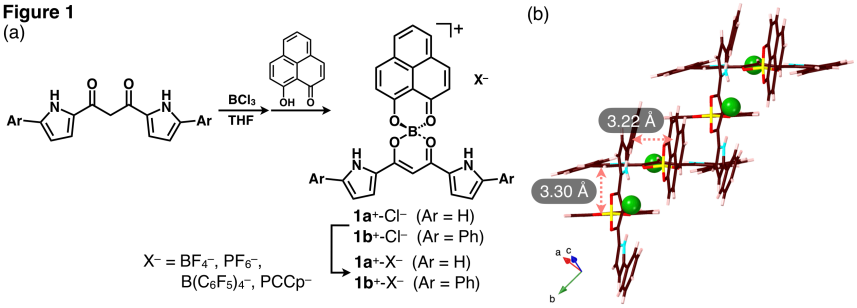
アニオン会合部位を有する直交型 π 電子系カチオンのイオンペア集合化

（立命館大生命科学）○井上 朋香・羽毛田 洋平・前田 大光
Ion-Pairing Assembly of Anion-Responsive Orthogonally Arranged π-Electronic Cations
(*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Tomoka Inoue, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Dipyrrolyldiketone boron complexes show anion-responsive behavior through hydrogen bonding with pyrrole NH and bridged CH. Thus far, dipyrrolyldiketone arenediol boron complexes have been prepared for ion-pairing assemblies in the crystal state. In this study, dipyrrolyldiketone hydroxyphenalenone boron complexes as anion-responsive orthogonally arranged π-electronic cations were synthesized. Ion-pairing assemblies with various counteranions were formed in the crystal state and liquid crystal mesophases.
Keywords : orthogonally arranged π-electronic systems; ion-pairing assemblies; anion binding; phenalenone

荷電π電子系にはたらく静電力や分散力がおもに寄与する $^{i}\pi$–$^{i}\pi$ 相互作用を用いることで、さまざまな集合体を形成する。[1] このとき、構成ユニットである電荷種の構造や電子状態の制御は重要な課題となる。アニオン応答性直交型π電子系としてπ電子系ジオールをホウ素部位に導入したジピロリルジケトンホウ素錯体のアニオン会合体は、共存するπ電子系カチオンと積層したイオンペア集合体を形成する。[2] 本研究では直交配置するπ電子系への電荷付与を検討し、フェナレニルカチオンの導入を行った。ジピロリルジケトンを BCl_3 存在下 9-ヒドロキシフェナレノンで処理し、ヒドロキシフェナレノンホウ素錯体 **1a**,**b**$^{+}$-Cl^{-}を得た（Figure 1a）。さらに、イオンペアメタセシスによって BF_4^-, PF_6^-, $B(C_6H_5)_4^-$, $PCCp^-$とのイオンペアへと変換した。CH_2Cl_2 中における **1b**$^{+}$-Cl^{-}の UV/vis 吸収スペクトルから、ピロール環反転した Cl^{-}会合体を形成することが示唆された。一方、**1b**$^{+}$-Cl^{-}の単結晶 X 線構造解析においてもピロール環反転によってアニオン会合し、Cl^{-}会合部位とフェナレニルカチオンが 3.22/3.30 Å で積層した集合体を形成することを見出した（Figure 1b）。さらに、脂溶性置換基を導入した誘導体では対アニオンに依存した液晶中間相を示すことが示唆された。

Figure 1



1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 7170.
2) Koda, N.; Haketa, Y.; Yokoyama, M.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1120.

© The Chemical Society of Japan

ピリジニウム架橋を利用したβシート性ペプチドの環状二量化

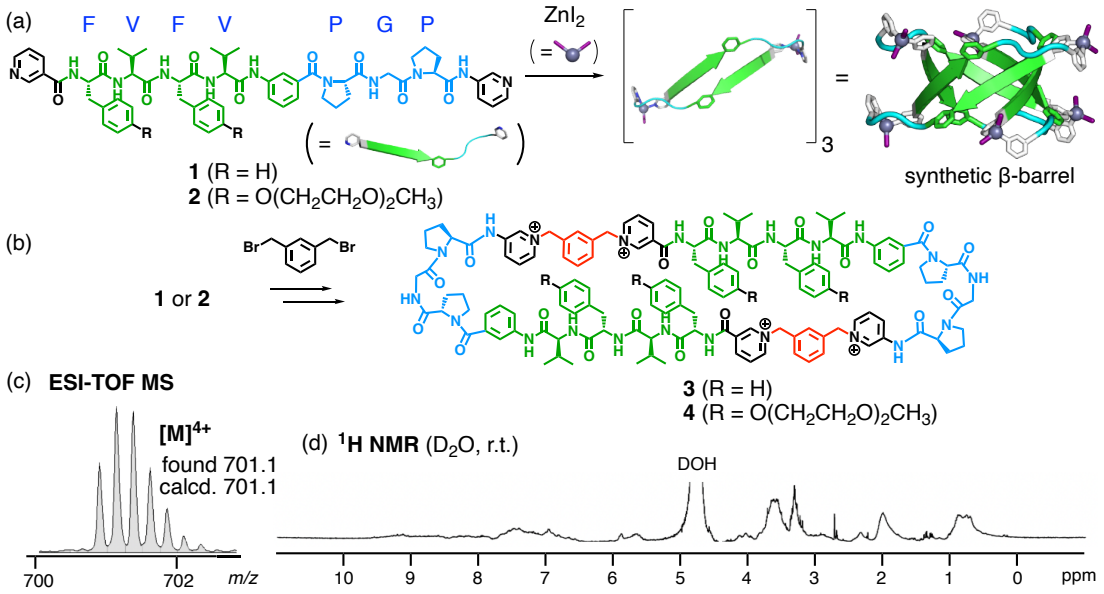
（東工大化生研[1]・JST さきがけ[2]）○船倉健史[1]・吉沢道人[1]・澤田知久[1,2]

Cyclic dimerization of a β-sheet forming peptide via pyridinium crosslinking

([1]*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*, [2]*JST PRESTO*) ○Takeshi Funakura,[1] Michito Yoshizawa,[1] Tomohisa Sawada[1,2]

Folding and assembly of pyridine-tethered octapeptide **1** afford a synthetic β-barrel composed of a cyclic dimer unit in organic solvents (Fig. a, *JACS* **2018**, *140*, 8644). To give it water solubility, modification to pyridinium-cross-linked cyclic peptide **3** was previously attempted (Fig. b ; K605-1vn-02). In this study, we report synthesis of cyclic dimer **4** by using octapeptide **2** with two diethylene glycol chains to improve solubility. The formation of **4** was confirmed by ESI-TOF MS measurement after the crosslinking reaction and HPLC purification (Fig. c). In the ^{1}H NMR spectrum of **4**, highly broadened signals were observed, suggesting that **4** formed an aggregate in water (Fig. d).
Keywords: cyclic peptide, β-sheet, cross-linking, pyridinium

両末端にピリジン部位を持つβシート性オクタペプチド 1 と ZnI_2 とのフォールディング集合により、1 の環状二量体をユニットとするβバレル構造が有機溶媒中で生成する（*JACS* 2018, *140*, 8644；図 a)。その水溶化を目指し、1 に対する 1,3-ビス(ブロモメチル)ベンゼンを用いたピリジニウム架橋反応による環状ペプチド 3 の合成を昨年報告した(図 b；第 103 春季年会 K605-1vn-02)。今回、ジエチレングリコール鎖を 2 つ導入し溶解性を向上させたオクタペプチド 2 を用い、その環状二量体 4 の合成を行った。まず、2 へ 1,3-ビス(ブロモメチル)ベンゼンを 30 当量反応させ、2 の両端をベンジルブロミド化した。それを 2 と反応させることで 4 を合成した。得られた生成物を HPLC 精製し、ESI-TOF MS 測定により、4 の生成を確認した（図 c)。さらに ^{1}H NMR スペクトルでは、顕著にブロード化したシグナルが観測され、水中で 4 が会合体を形成していることが確認された（図 d)。



© The Chemical Society of Japan

ポルフィリンを基盤とした活性化 π 電子系アニオンのイオンペア集合化

（立命館大生命科学）○横山 未結・前田 大光
Ion-Pairing Assembly of Porphyrin-Based Activated π-Electronic Anions (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Miyu Yokoyama, Hiromitsu Maeda

Charged π-electronic systems provide ion-pairing assemblies, which would exhibit fascinating properties by appropriate modifications. Deprotonation of an acid unit of the appropriate π-electronic molecules such as *meso*-hydroxyporphyrins (MHPs) enables the formation of π-electronic anions. The electronic states of MHP-based ion pairs can be modulated by metal center and the substituent groups. In this study, an activated anion, deprotonated MHP including Pt^{II} and electron-donating substituents, was synthesized. π-Electronic cation $TATA^+$ was introduced as a counter species, forming charge-by-charge assembly. UV/vis absorption spectra of the ion pair with an activated cation, tris-C_6F_5-substituted porphyrin Au^{III} complex, suggested the formation of the radical pair via electron transfer from the anion to the cation.
Keywords : π-electronic systems; ion-pairing assemblies; porphyrins; ion-pair metathesis; platinum

π 電子系イオンペア集合体は、$^i\pi$–$^i\pi$ 相互作用により規則配列を形成し、強誘電性や電気伝導性などの機能発現が期待される。[1] 酸ユニットを有する π 電子系は脱プロトン化によりアニオン形成が可能であり、*meso*-ヒドロキシポルフィリン（MHP）アニオンなどのイオンペア集合化を報告した。[2] MHP は中心金属や周辺置換基により電子状態の変調が可能であり、アニオンの電子状態に応じたイオンペアの物性の変化が期待される。今回、酸化されやすい Pt と電子供与性基を導入した、活性化（電子を放出しやすい）アニオン **1pt**$^-$を合成した。π 電子系カチオンとして $TATA^+$を導入し、電荷積層型集合体の形成を明らかにした（Figure 1a）。また、活性化カチオン（C_6F_5 3 置換ポルフィリン Au^{III} 錯体（F3PAu$^+$））とのイオンペア F3PAu$^+$-**1pt**$^-$ の吸収スペクトルにおいて、アニオンからカチオンへの電子移動によるラジカルの生成が示唆された（Figure 1b）。

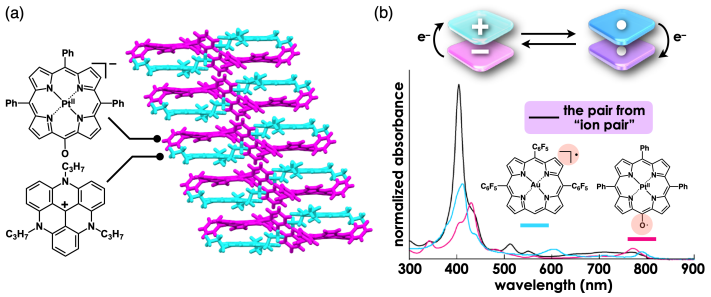


Figure 1 (a) Single-crystal X-ray structure of $TATA^+$-**1pt**$^-$ and (b) UV/vis absorption spectra of F3PAu$^+$-**1pt**$^-$, F3PAu$^\bullet$, and **1pt**$^\bullet$ in toluene.

1) Haketa, Y.; Yamasumi, K. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 7170. 2) (a) Tanaka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21710. (b) Yokoyama, M. et al. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 3676.

© The Chemical Society of Japan

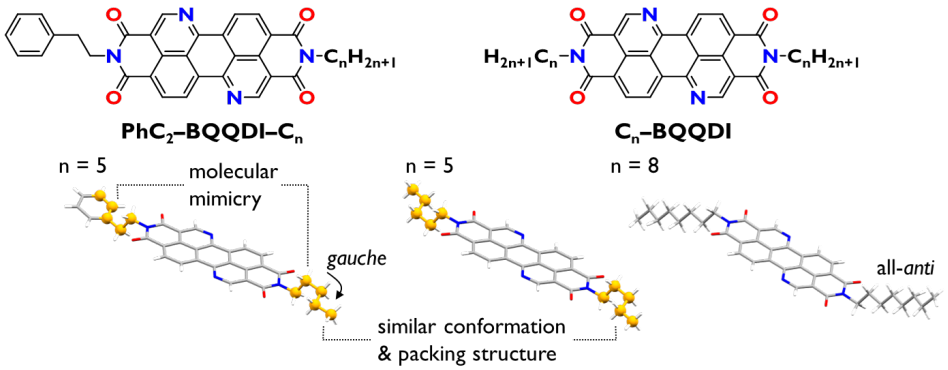
Correlation between alkyl chain length and aggregated structures in nitrogen-doped perylene diimide analogues

([1]*Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo,* [2]*Graduate School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [3]*CREST JST*) ○Ruoxi Huang[1,2], Craig P. Yu[1], Shohei Kumagai[2], Masato Mitani[2], Jun Takeya[1,3], Toshihiro Okamoto[2,3]

Keywords: organic semiconductor, aggregated structure, nitrogen-containing π-electron systems

The aggregated structure is a crucial factor of materials properties. Recently, our group studied nitrogen-doped perylene diimide analogues, benzo[*de*]isoquinolino[1,8-*gh*]quinolinetetracarboxylic diimide (BQQDI), as n-type organic semiconductors.[1] The recent paper on phenethyl/alkyl asymmetrically functionalized BQQDI derivatives (PhC_2–BQQDI–C_n) has indicated that, when n = 5–7, PhC_2–BQQDI–C_n can exhibit a similar brickwork packing structure to phenethyl-functionalized BQQDI (PhC_2–BQQDI), one of the most promising BQQDI derivatives reported to date.[2] This phenomenon is attributed to a unique behavior of alkyl groups, namely, molecular mimicry, where a part of alkyl moieties adopts the *gauche* conformation to mimic the phenethyl counterpart.[2] To comprehend the intrinsic impact of alkyl chain length, in this study, symmetrically and asymmetrically functionalized BQQDI derivatives bearing alkyl substituent(s) were investigated.

Symmetrically alkyl-functionalized BQQDIs (C_n–BQQDI) and PhC_2–BQQDI–C_n were synthesized at various alkyl chain lengths (n). As represent, C_5–BQQDI was found to exhibit bulk polymorphism, with both polymorphs exhibiting the *gauche* conformation, one of which is comparable to that observed in PhC_2–BQQDI–C_5. Importantly, the *gauche* conformation is important for large intermolecular orbital overlaps. In contrast, C_8–BQQDI adopts all-*anti* conformation, leading to poorer intermolecular orbital overlaps. The comprehensive discussion and comparison of the influences on solid-state properties will be given in the presentation.



1) Okamoto, T *et al.*, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaaz0632. 2) Okamoto, T *et al.*, *Adv. Sci*. **2023**, *10*, 2207440.

© The Chemical Society of Japan

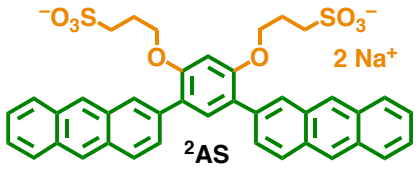
分子捕捉能を有する芳香環ミセルの光オリゴマー化

（東工大 化生研）○安上紫衣奈・岸田夏月・Lorenzo Catti・吉沢道人

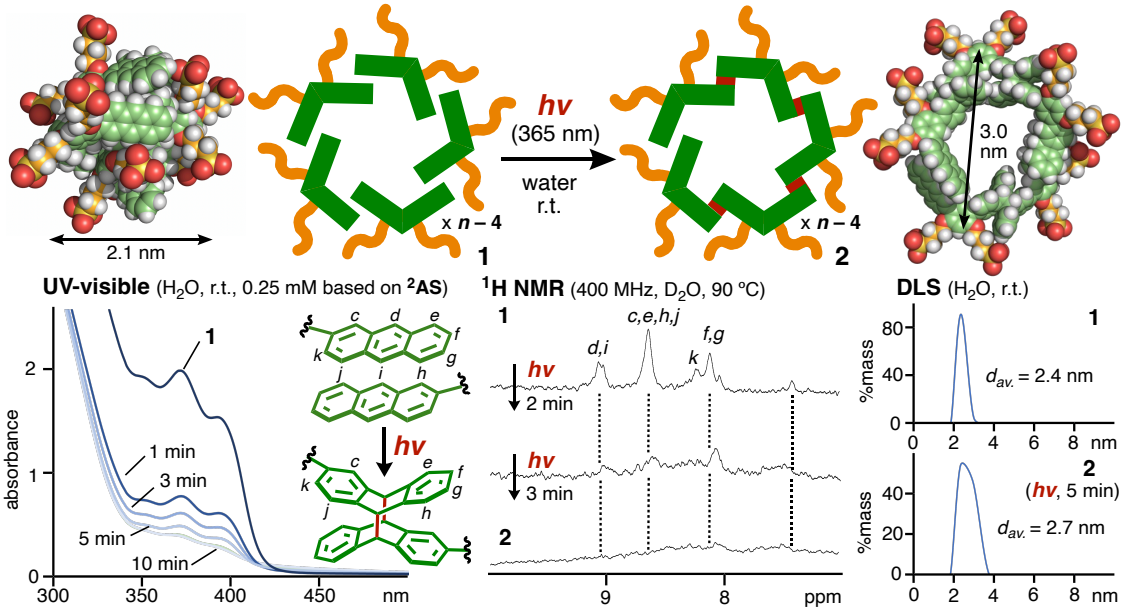
Photo-oligomerization of an Aromatic Micelle with Guest Binding Ability (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Shiina Yasugami, Natsuki Kishida, Lorenzo Catti, Michito Yoshizawa

Bent aromatic amphiphiles bearing 2-anthryl panels are quantitatively assembled into a well-defined aromatic micelle in water. Here we report that, upon brief UV irradiation under air, the aromatic micelle undergoes efficient intermolecular [4+4] oligomerization to yield photo-locked micelles, as indicated by NMR, UV-visible, DLS, and mass analyses. The micelle binds various hydrophobic compounds (i.e., dyes and nanocarbons) in water. In a manner similar to the empty micelle, the obtained host-guest composites possess intermolecular photo-oligomerization ability.
Keywords: Bent aromatic amphiphile, Aromatic micelle, Self-assembled, [4+4] Photo-oligomerization, Hydrophobic guest

２つの９位置換アントラセン環を導入したＶ型両親媒性分子 **AS** は、水中で定量的に芳香環ミセルを形成する（*Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2392）。また、２位置換アントラセン環のＶ型両親媒性分子 **^{2}AS**（右図）も同様に芳香環ミセル **1**(= (**^{2}AS**)$_n$)を形成する。今回、その芳香環ミセル内において、分子間でのアントラセン環の[4+4]光オリゴマー化が進行し、ロックした芳香環ミセル **2** を得たので報告する。



芳香環ミセル **1** の水溶液に大気下、365 nm の紫外光を照射すると、UV-visible スペクトルにおいてアントラセン環に由来する吸収帯が大幅に減少し、分子間での効率的な光反応を確認した。５分照射後、^{1}H NMR と ESI-TOF MS、DLS 分析により、光オリゴマー化した芳香環ミセル **2** の形成を確認した（下図）。この光反応は既報の(**AS**)$_n$では進行しない。また、**1** は水中、疎水性のフラーレン C_{60} や色素分子を効率良く捕捉した。得られた内包体においても光照射による芳香環ミセルのオリゴマー化が進行した。



© The Chemical Society of Japan

高密度アルキル空間を持つ芳香環ミセルの性質解明

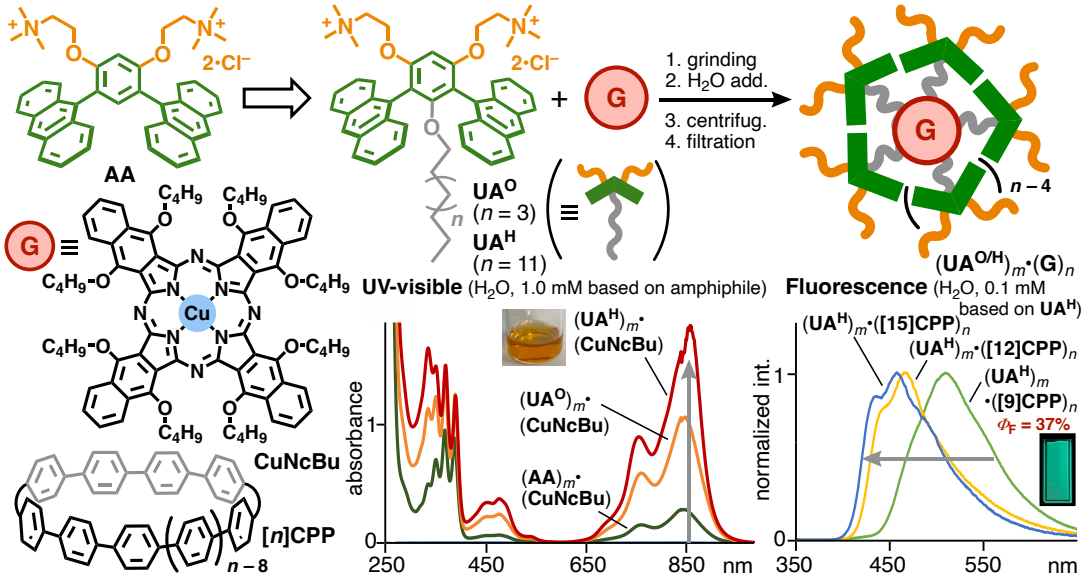
（東工大 化生研）○遠藤匡哉・青山慎治・Lorenzo Catti・吉沢道人

Cavity Functions of Internally Multi-Alkylated Aromatic Micelles
(*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Masaya Endo, Shinji Aoyama, Lorenzo Catti, Michito Yoshizawa

Internally multi-alkylated aromatic micelles are assembled in water from umbrella-shaped amphiphiles featuring a linear alkyl chain flanked by two anthracene panels. The alkylation is found to strongly enhance the stability of the aromatic micelles against dilution and heat, and alter the cavity polarity as indicated by solvatochromic probes. Notably, the guest binding ability of the micelles and the emission properties of the host-guest composites can be tuned via variation of the alkyl chain length.
Keywords: Umbrella-shaped amphiphile, Internal alkylation, Aromatic micelle, Emissive composite, Water

２つのアントラセン環を有するＶ型両親媒性分子 **AA** は、水中で芳香環ミセルを形成する(*Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2392)。**AA** の凹部に異なる長さのアルキル基を導入した傘型両親媒性分子のオクチル体 $\mathbf{UA}^{O}$ とヘキサデカン体 $\mathbf{UA}^{H}$ は、水中で芳香環に囲まれた高密度なアルキル空間を有する芳香環ミセルを形成する。今回、これらミセルの特異な集合安定性と分子内包能を解明したので報告する。

まず、芳香環ミセル$(\mathbf{UA}^{H})_n$は、蛍光測定より既報の$(\mathbf{AA})_n$と比べて 100 倍以上の高い希釈安定性と NMR 測定より 120 ºC でも解離しない高い熱安定性を有することを明らかにした。また、ソルバトクロミズム色素の捕捉で、アルキル基による空間極性の変化が示唆された。さらに、グライディング法で、複数のアルキル側鎖を持つ嵩高い銅ナフタロシアニン(**CuNcBu**)が、芳香環ミセルのアルキル鎖長に応じて、効率良く内包および水溶化された。大環状シクロパラフェニレン(**[*n*]CPP**)の内包と水中での高い発光量子収率(最大 37%)を達成した。



© The Chemical Society of Japan

凹部に極性官能基を導入したアントラセン二量体の合成

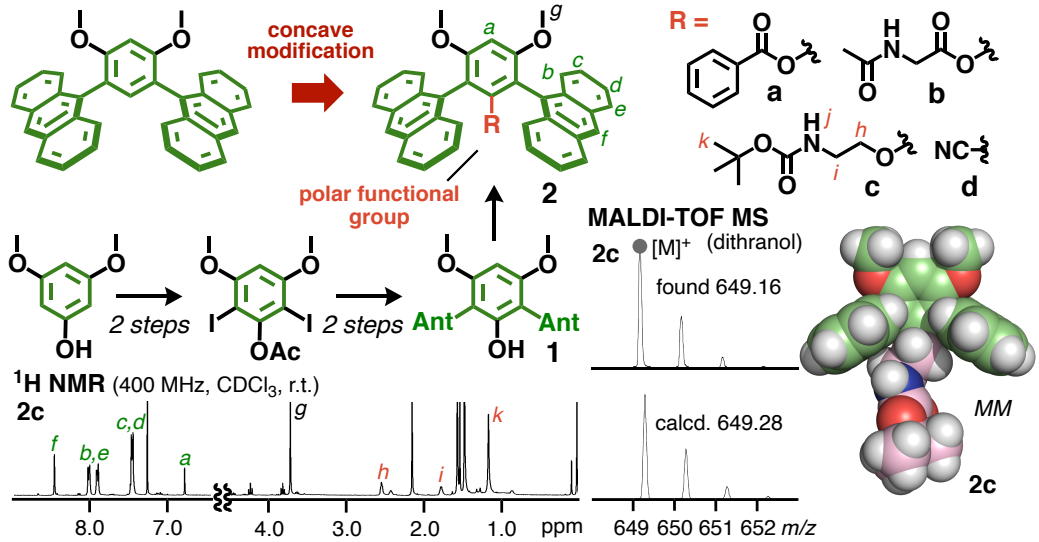
（東工大 化生研）○菊地悠太・青山慎治・Lorenzo Catti・吉沢道人

Concave Modification of Bent Anthracene Dimers with Polar Functional Groups (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Yuta Kikuchi, Shinji Aoyama, Lorenzo Catti, Michito Yoshizawa

A bent anthracene dimer is a versatile building block for the preparation of polyaromatic capsules and tubes. We here report the concave modification of the bent anthracene dimer with various polar functional groups. The new building blocks are synthesized starting from 3,5-dimethoxyphenol via Negishi coupling and ester-/etherification as the key steps to introduce polar groups (e.g., benzoyl, *N*-acetyl-glycyl, and *N*-Boc-2-aminoethoxy) flanked by two polyaromatic panels. In addition, successful introduction of a cyano group at the concave is achieved.
Keywords: Bent anthracene dimer, Concave functionalization, Polar functional groups, ester, Nitrile

メタフェニレンで架橋したV型アントラセン二量体は、芳香環カプセルやチューブなどの有用なビルディングブロックになる（*Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2392–2404）。この二量体は凹部に芳香環パネルに挟まれた非極性ポケットを持つ。今回、この二量体の機能拡張を目指して、凹部に様々な極性官能基を導入する手法を開発したので報告する（下図上）。

3,5-ジメトキシフェノールを出発原料として、根岸カップリングを含む計４段階の反応で、凹部に１つの水酸基を持つ二量体**1**を得た。そのエステル化またはエーテル化により種々の極性基（ベンゾイル、*N*-アセチルグリシル、*N*-Boc-2-アミノエトキシ）を有する新規 V 型アントラセン二量体**2a-c**の合成を達成した（下図下）。**2c**の ^{1}H NMR スペクトルにおいて、導入された官能基は芳香環の遮蔽を受けて大きく高磁場シフトして観測された。また、3,5-ジメトキシシアノベンゼンから、凹部にシアノ基を導入した二量体**2d**を合成した。



© 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19日(火) 9:00 ~ 11:30 E1131(11号館 [3階] 1131)

[E1131-2am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：庄子 良晃、渡邊 雄一郎

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1131-2am-01]
ピリダジンを有するアダマンタン架橋シクロファンによるキラルゲストの包接と構造解析
○富永 昌英[1]、杉本 美久[1]、近藤 沙菜[1]、川幡 正俊[2]、山口 健太郎[1] (1. 徳島文理大学、2. 昭和薬科大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1131-2am-02]
ニトロフェノールを有する二置換アダマンタンによる環状エーテル・エステルの包接と結晶構造解析
○川幡 正俊[1]、牧野 颯瑛[2]、富永 昌英[2]、山口 健太郎[2] (1. 昭和薬科大学、2. 徳島文理大)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1131-2am-03]
新規ベンゾインダンジオン二量体の合成と結晶構造
○引頭 優一[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
9:30 ~ 9:40
[E1131-2am-04]
N,N'-ジプロピルイソインジゴ誘導体の3つの結晶多形
○定塚 渉[1]、金 聖勲[1]、松本 真哉[1] (1. 横浜国立大学大学院環境情報学府)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1131-2am-05]
２種のプロペラ型分子の自己集合により形成されるナノシート積層体の剥離
○敦賀 柊太[1]、山本 蒔恩[1]、竹原 陵介[1]、庄子 良晃[1]、福島 孝典[1] (1. 東工大化生研)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1131-2am-06]
双極性分子ローターユニットの二次元集積化と動的挙動
○小川 竹次郎[1]、石割 文崇[1]、竹原 陵介[1]、庄子 良晃[1]、梶谷 孝[2]、笹川 崇男[3]、矢澤 宏次[4]、福島 孝典[1] (1. 東工大化生研、2. 東工大OFC、3. 東工大フロンティア研、4. 日本電子株式会社)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1131-2am-07]
トリプチセン多座カチオンの合成と無機層状化合物とのインターカレーション複合体形成
○吉江 遼大[1]、庄子 良晃[1]、福島 孝典[1] (1. 東工大化生研)

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
[E1131-2am-08]
Structural modification of two-dimensionally geared intermolecular structures in crystal by introducing silyl groups possessing pseudo–C3 symmetry
○Hikaru Yamamoto[1], Hajime Ito[2,3], Mingoo Jin[3] (1. Graduate school of Chemical Science and Engineering, Hokkaido , 2. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, 3. WPI-ICReDD)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1131-2am-09]
金属配位を利用した孤立4本鎖βシート構造の精密構築
○恒川 英介[1]、澤田 知久[2]、藤田 誠[3,4] (1. 東大院工、2. 東工大・化生研、3. 東大UTIAS、4. 分子研)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1131-2am-10]
結晶スポンジによる食品中活性成分の選択抽出法
○大澤 一弘[1]、吉田 知史[2]、佐藤 晃司[1]、小池 亮[1]、佐藤 宗太[2,3]、藤田 誠[2,3,4] (1. 花王株式会社、2. 東大院工、3. 分子研、4. 東京大学UTIAS)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1131-2am-11]
二種類の一次元細孔をもつ擬ラセミ大環状イミン結晶によるゲスト吸着
○木本 百花[1]、杉山 翔一[1]、熊野 圭悟[1]、稲垣 怜史[1]、伊藤 傑[1,2] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1131-2am-12]
負から正への特異な熱膨張変化を示す有機結晶：メカニズムと多段階光屈曲への寄与
○長谷部 翔大[1]、萩原 佑紀[1]、上野 貴嗣[1]、朝日 透[1]、小島 秀子[1] (1. 早大)

英語
11:10 ~ 11:20
[E1131-2am-13]
Pillar[*n*]arene結晶を反応場とした共役系高分子の合成
○三木 章太郎[1]、大谷 俊介[2]、加藤 研一[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
11:20 ~ 11:30
[E1131-2am-14]
二重螺旋型モノメタロフォルダマーの螺旋反転スイッチングにおける溶媒および金属カチオン依存性
○松村 虎太朗[1]、金城 圭吾[1]、舘野 航太郎[1]、土戸 良高[1]、河合 英敏[1] (1. 東京理科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ピリダジンを有するアダマンタン架橋シクロファンによるキラルゲストの包接と構造解析

(徳島文理大香川薬[1]・昭和薬科大[2]) ○富永昌英[1]・杉本美久[1]・近藤沙菜[1]・川幡正俊[2]・山口健太郎[1]

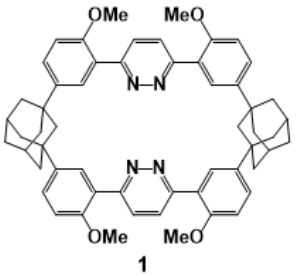
Structural Analysis of Chiral Guests in Inclusion Crystals by Adamantane-bridged Cyclophanes bearing Pyridazine Units ([1]*Tokushima Bunri University,* [2]*Showa Pharmaceutical University*) ○Masahide Tominaga,[1] Miku Sugimoto,[1] Sana Kondo,[1] Masatoshi Kawahata,[2] Kentaro Yamaguchi[1]

From crystallization screening of a series of adamantane-bridged cyclophanes, the cyclophane bearing pyridazine units is a useful host molecule for the formation of inclusion crystals possessing chiral alcohol and amine. By single-crystal X-ray diffraction investigations, absolute configurations of chiral guests were conformed. In crystal structures, hydrogen bonds between the nitrogen atoms of the pyridazine units of cyclophane and hydroxyl and amino groups of chiral guests play essential roles in the creation of inclusion crystals and structural refinements of X-ray crystallography.

Keywords: Macrocycle; Chiral Guest; Inclusion Crystal; Hydrogen Bond; Crystal Engineering

液体性キラル化合物の絶対構造の決定は、有機化学の分野で重要な課題の一つあり、共結晶化法や結晶スポンジ法が用いられてきた。これまでに、多様なホスト分子が設計され、キラルゲストの構造解析が行われている。本研究では、複数のアダマンタン架橋シクロファンの結晶化スクリーニングを通じて、ピリダジン部位をもつシクロファンがキラル化合物の構造決定に有用であること報告する。

これまで、様々な芳香族化合物をアダマンタンで架橋した形状、サイズ、空孔特性が異なるシクロファン群を合成した。これらの環状化合物をジクロロメタンに溶かし、(*S*)-1-(4-bromophenyl)ethanol を用いて再結晶を検討し、得られた結晶(**1a**)のＸ線構造解析を行った。その結果、ピリダジン部位をもつシクロファン(**1**)をホストとする包接結晶では、ゲストの構造解析に成功した(Fig. 1)。ホストとゲストの比率は、約１：２であり、ピリダジン部位の窒素原子とゲストの水酸基との間に水素結合が観察された(Fig. 2)。また、*R* 体のゲストを取り込んだ結晶(**1b**)も得られ、環状化合物の立体構造とパッキングは同様であり、ゲストの構造も確認された。さらに、アミノ基を含む他のキラルゲストの包接結晶の作製とゲストの構造も明らかにした。



1

Fig. 1 Adamantane-bridged cyclophane (1).

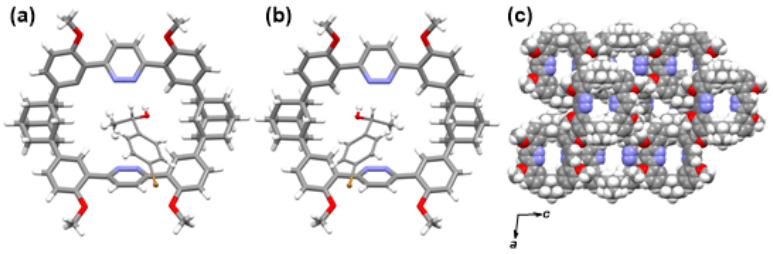


Fig. 2 (a, b) Molecular structures of 1 and (*S*)-1-(4-bromophenyl)ethanol or (*R*)-1-(4-bromophenyl)ethanol in crystals 1a or 1b. (c) Packing diagram of 1 in crystal 1a.

© The Chemical Society of Japan

ニトロフェノールを有する二置換アダマンタンによる環状エーテル・エステルの包接と結晶構造解析

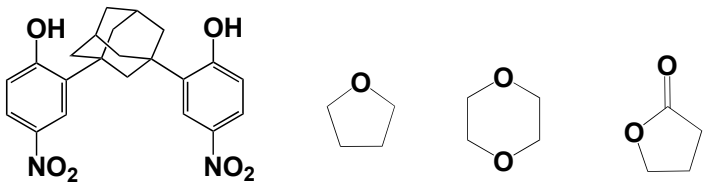
(昭和薬大[1]・徳島文理大香川薬[2]) ○川幡 正俊[1]・牧野 颯瑛[2]・富永 昌英[2]・山口 健太郎[2]

Inclusion and crystal structure analysis of cyclic ethers and esters by disubstituted adamantane with nitrophenol ([1]*Showa Pharmaceutical University*, [2]*Faculty of Pharmaceutical Sciences at Kagawa Campus, Tokushima Bunri University*) Kensuke Kiyokawa,[1] ○Masatoshi Kawahata,[1] Hayahide Makino,[2] Masahide Tominaga,[2] Kentaro Yamaguchi[2]

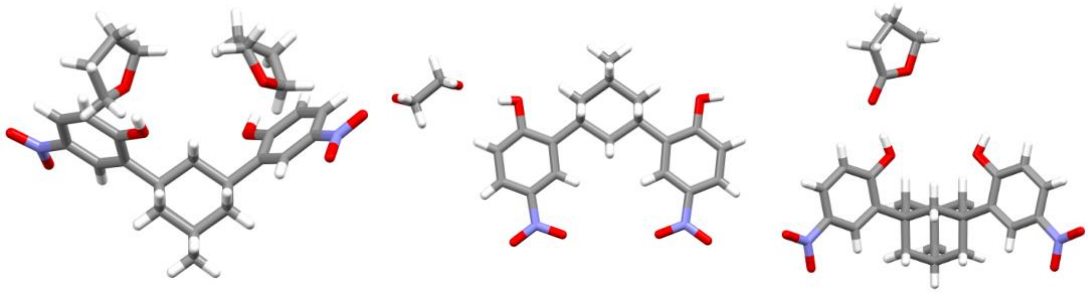
The acyclic host compounds were synthesized from the reaction of nitrophenol with 1,3-adamantanediol. Crystals were obtained from recrystallization of THF or 1,4-dioxane solutions of the host, respectively. X-ray structural analysis showed that THF and 1,4-dioxane were incorporated, respectively. Crystals were also prepared from mixed solutions of ethyl acetate, γ-butyrolactone, and hexane, in which lactone was incorporated. In all three crystals, hydrogen bonds were observed between the hydroxyl group of the host and the oxygen atom of the guest, and a CH---O interaction between the oxygen atom of the nitro group of the host and the hydrogen atom of the guest.

Keywords : Inclusion Crystal; Intermolecula Interaction

ニトロフェノールと 1,3-アダマンタンジオールとの反応から、非環状ホスト化合物**(1)**を合成し、THF または 1,4-ジオキサン溶液の再結晶から、それぞれ溶媒包接結晶**(1a, 1b)**を得た。また、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、ヘキサンの混合溶液から結晶を作製し、ラクトンが包接された**(1c)**。３つの結晶では、ホスト水酸基とゲスト酸素原子間に水素結合が、ホストニトロ基酸素原子とゲスト水素原子間に CH···O 相互作用が観測された。



1



crystal 1a **crystal 1b** **crystal 1c**

© The Chemical Society of Japan

新規ベンゾインダンジオン二量体の合成と結晶構造

(阪大工[1]・阪大院工[2]・阪大 ICS-OTRI[3])○引頭優一[1]、西村美央[2]、焼山佑美[2,3]、櫻井英博[2,3]
Synthesis and crystal structure of a novel benzoindandione dimer ([1]*Faculty of engineering, Osaka University,* [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University,* [3]*ICS-OTRI, Osaka University*)
○Yuichi Indo[1], Mio Nishimura[2], Yumi Yakiyama[2,3], Hidehiro Sakurai[2,3]

It is widely known that molecular crystalline hosts exhibit various functions through structural transformation triggered by the adsorption/removal of the guest molecules and/or exposure to external stimuli such as heat and light. We previously found that 4-pyridyl indandione dimer (**4PID**) gives a one-dimensional channel-containing OPEN crystal capable of incorporating various molecules. Noteworthy is that the channel structure within the crystal is surrounded by the indandione skeleton. In this context, it is anticipated that the control of the internal environment and the window size of the channel can be achieved through appropriate molecular functionalization and ring elongation. In this presentation, we will report the synthesis of the newly designed **4PBID**, in which the indandione skeleton was benzannulated, and its crystal structures.

Keywords : Indandione dimers, Crystal engineering, one-dimensional channel, Host-guest structure

水素結合やファンデルワールス力といった弱い分子間相互作用により構築される分子性ホスト結晶は、内部ゲスト分子の吸着・脱離や、熱や光といった刺激を添加することで柔軟にその構造を変化させることで多様な機能を示すことが知られている。これまで我々は、ピリジン導入インダンジオン二量体（**4PID**）が、様々な分子を導入可能な開口径 5 Å × 7 Å 程度の 1 次元チャネル構造を有する“OPEN”結晶を与えることを見いだしている[1),2)]。そのチャネル構造はインダンジオン骨格部分によって取り囲まれていることから、ベンゼン環部分への適切な修飾・環拡張によりチャネル内部環境やチャネル口径の制御が可能になると期待できる。本発表では、**4PID** のベンゼン環部位をベンゾ縮環させた分子 **4PBID** の合成およびその結晶構造（図）について報告する。

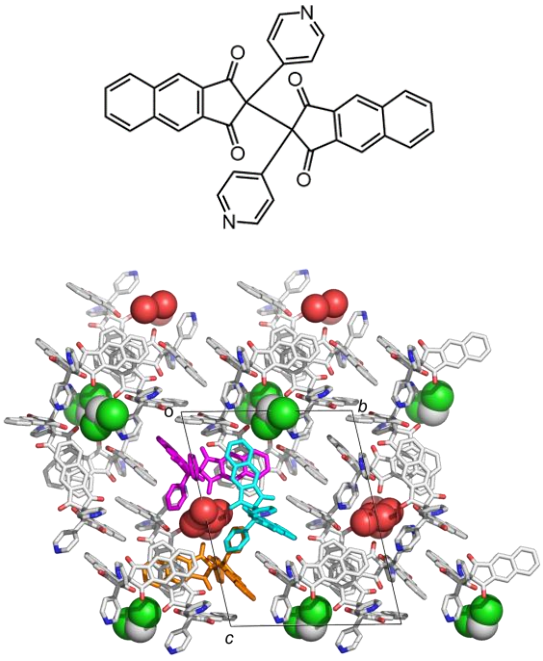


図: **4PBID** の構造および蒸気拡散法により得られる結晶構造。

1) Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9687.
2) Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki, H. Sakurai, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 2690.

© The Chemical Society of Japan

N,N'-ジプロピルイソインジゴ誘導体の 3 つの結晶多形

（横浜国大院環情 [1]）○定塚　渉 [1]・金　聖勲 [1]・松本　真哉 [1]
Three polymorphs of *N,N'*-dipropylated isoindigo derivative ([1]*Graduate School of Environment and Information Sciences*, *Yokohama National University*) ○Wataru Jozuka,[1] Sung-Hoon Kim,[1] Shinya Matsumoto[1]

Alkylation of dye chromophore was known to result in the occurrence of polymorphism in addition to the improvement of solubility.[1) 2)] In our previous study, *N,N'*-dipropylated isoingido derivative (Fig 1(a)) was found to have two polymorphs (Forms I and II) with different molecular packing. [3)] In further crystallization experiments, we obtained its third polymorph (Form III). The molecular structural overly and molecular arrangement of these three forms are also illustrated in Fig 1. Form III has a significantly different molecular conformation and molecular arrangement from those of the other two polymorphs. Different packing arrangements in these three forms was correlated with the difference in the intermolecular interactions. The result of thermal analysis as well as thermally-induced dynamic behavior on these there forms will be also presented.
Keywords :　Isoindigo; Functional dye; Crystal Polymorph; Dynamic behaviour

色素へのアルキル基導入は、色素の溶解性向上に加え、結晶多形の発現に寄与する場合がある。[1)2)] これまでの研究で、プロピル基を導入したイソインジゴ誘導体 (Fig 1 (a))から、分子配列の異なる 2 つの結晶多形（Form I、Form II）が得られた。[3)] その後の検討で、3 つ目の結晶多形（Form III）を得ることができた。Fig 1(b)に三つの多形の分子構造を重ね合わせた図を、Fig 1(c)から(e)にそれぞれの多形の分子配列を示す。Form III の結晶多形は、2 つの結晶多形と比べて、分子配座と分子配列が大きく異なっている。これらの 3 つの多形の分子配列の違いには、分子間相互作用の違いが大きく影響していることが分かった。本発表では 3 つの多形の熱分析の結果と、加熱による動的挙動の検討結果も報告する。

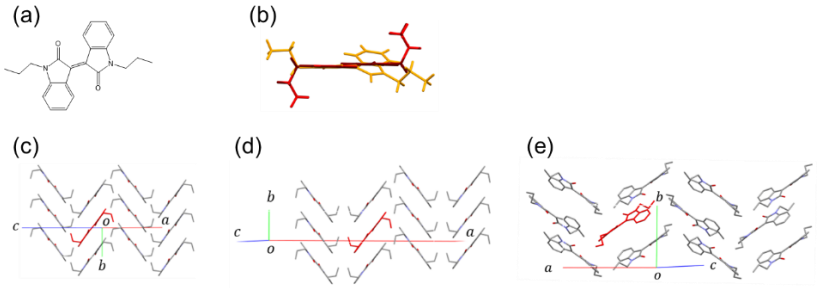


Fig. 1 (a) Chemical structure of the isoindigo derivative, (b) Molecular structural overlay of the three forms in the wireframe style (dark red: Form I, red: Form II, orange: Form III), Molecular arrangement of (c)Form I, (d) Form II, and (e) Form III.

1) H.-S. So, S. Matsumoto, *Acta Cryst. B* **2019**, 75, 414.
2) Y. Kikuchi, S. Matsomoto, *CrystEngComn* **2021**, 23, 5882.
3) 定塚渉、金聖勲、松本真哉、日本化学会第 103 回春季年会、**2023**.

© The Chemical Society of Japan

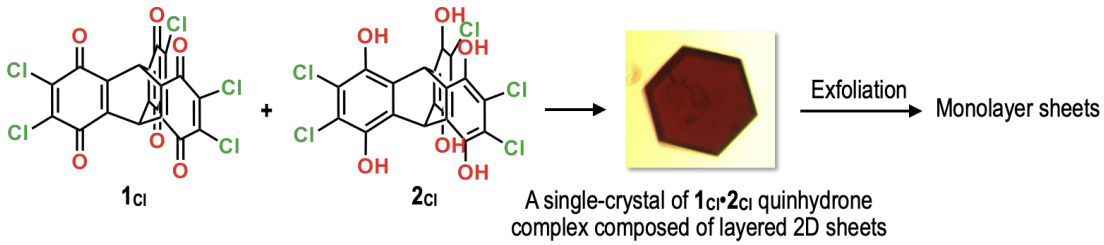
2 種のプロペラ型分子の自己集合により形成されるナノシート積層体の剥離

（東工大化生研 [1]）敦賀柊太 [1]・山本蒔恩 [1]・庄子良晃 [1]・福島孝典 [1]

Exfoliation of a Layered Nanosheets Formed by Self-Assembly of Two Propeller-Shaped Molecules ([1]*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.*) ○Shuta Tsuruga[1], Shion Yamamoto[1], Yoshiaki Shoji[1], Takanori Fukushima[1]

The construction of two-dimensional (2D) organic materials by self-assembly remains a big challenge. Recently, we have reported that a perchlorinated triptycene-tribenzoquinone, when mixed with an equimolar amount of its hydroquinone derivative, can form a crystalline assembly consisting of layered nanosheets that features a nested hexagonal packing structure. In this study, we examined the exfoliation of these layered crystals and found appropriate conditions to obtain micrometer-scale monolayer films. Here we report details of the experiments for exfoliation, as well as the structure and properties of the resulting nanosheets.
Keywords : Organic two-dimensional materials; Triptycene tribenzoquinone; Electron acceptor; Hydroquinone; Quinhydrone

分子の自己集合により二次元構造体を構築することは未だ挑戦的な課題である。最近我々は、トリプチセントリベンゾキノンの塩素化体である電子受容性プロペラ型分子 **1**$_{Cl}$ が、結晶中でプロペラ部位の入れ子状パッキングとπ-スタッキングにより二次元構造を形成することを報告している [1]。また **1**$_{Cl}$ を等量のヒドロキノン体 **2**$_{Cl}$ と混合することにより、高秩序な入れ子状ヘキサゴナル構造を有する二次元ナノシートが積層したキンヒドロン結晶が得られることを明らかにしている [2]。この二次元ナノシートは機械的強度が高く、キンヒドロン結晶を超音波処理することで、マイクロメートルスケールの単層～数層膜に剥離できることを見いだした。本発表では、プロペラ型分子による二次元ナノシート構造の形成とキャラクタリゼーションについて述べる。



1) Y. Shoji, S. Ymamoto, T. Fukushima, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1240.
2) 敦賀柊太, 山本蒔恩, 竹原陵介, 庄子良晃, 福島孝典, 第 33 回基礎有機化学討論会, 2P061.

© The Chemical Society of Japan

双極性分子ローターユニットの二次元集積化と動的挙動

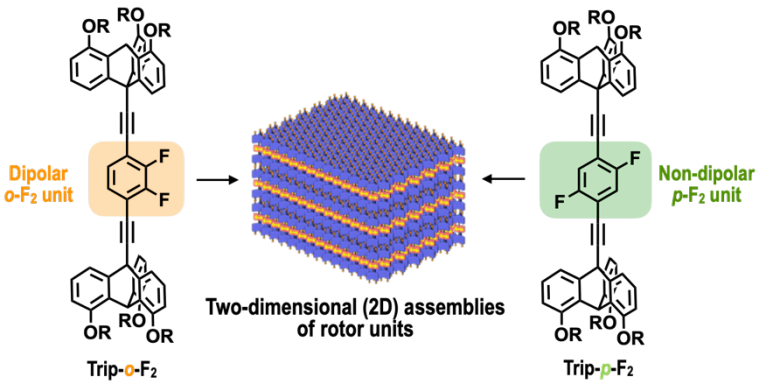
(東工大化生研[1]・東工大 OFC[2]・東工大フロンティア研[3]・日本電子株式会社[4]) ○小川竹次郎[1]・石割文崇[1]・竹原 陵介[1]・庄子 良晃[1]・梶谷孝[2]・笹川崇男[3]・矢澤宏次[4]・福島 孝典[1]

Two-Dimensional Assembly and Dynamic Behavior of Dipolar Molecular Rotor Units ([1]*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.*, [2]*OFC, Tokyo Tech.*, [3]*Lab. For Mater. Struct., IIR, Tokyo Tech.*, [4]*JEOL Ltd.*) ○Takejiro Ogawa[1], Ishiwari Fumitaka[1], Ryosuke Takehara[1], Yoshiaki Shoji[1], Takashi Kajitani[2], Takao Sasagawa[3], Koji Yazawa[4], Takanori Fukushima[1]

We have reported that tripodal triptycene derivatives can serve as supramolecular scaffolds to assemble various molecular units into particular two-dimensional structures. In the present work, we applied this triptycene-based supramolecular scaffold to create a spatially controlled 2D assembly of molecular dipolar rotors that may exhibit peculiar dynamic properties. Here we report the synthesis and assembly behavior of these molecular rotor-appended triptycene derivatives. We will also discuss the dynamic behavior of the dipolar rotor units based on specific-heat, solid-state NMR, and dielectric-response properties.

Keywords : Self-assembly; Two-dimensional assembly; Triptycene; Supramolecular scaffold; Molecular rotor

双極性分子ローターを、回転運動が可能なようにローター周りの自由体積を確保しつつ、双極子-双極子相互作用が働くように近接して二次元集積化できれば、一軸配向したローターユニットの運動性に基づく多様な機能発現が期待される。しかし分子の自発的な集合化だけに頼れば、分子間相互作用を最大化するように密なパッキング構造が形成されるため、バルク分子集合体として、上述するような二次元集合構造を実現することは困難である。最近我々は、優れた二次元集合化能力を有する三脚型トリプチセン誘導体を超分子足場[1)]として用いることで、双極性および非双極性のローターユニットを高規則的かつ二次元的に集積化することに成功した[2)]。本発表では、得られた二次元集合体におけるローターユニットの動的挙動を、比熱測定、固体 NMR 測定、誘電応答測定により検討したので報告する。



1) F. Ishiwari, Y. Shoji, T. Fukushima, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2028.
2) T. Ogawa, F. Ishiwari, R. Takehara, Y. Shoji, T. Fukushima, The 13th SPSJ International Polymer Conference, 21P008b.

© The Chemical Society of Japan

トリプチセン多座カチオンの合成と無機層状化合物とのインターカレーション複合体形成

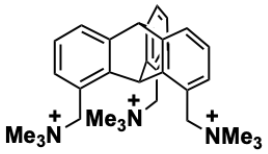
（東工大化生研[1]）○吉江遼大[1]・庄子良晃[1]・福島孝典[1]

Synthesis of Triptycene-Based Multidentate Cations and Their Complexation Behaviors with Inorganic Layered Materials (*[1]Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.*) ○Ryota Yoshie,[1] Yoshiaki Shoji,[1] Takanori Fukushima,[1]

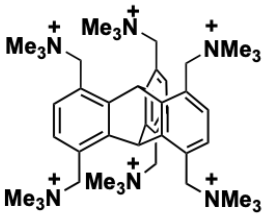
We have reported that tripodal triptycene derivatives can form highly ordered assemblies featuring a “2D hexagonal packing + 1D layer” structure. In the present work, we designed tripodal triptycene-based multidentate cation molecules containing three or six quaternary ammonium groups with the expectation that they may strongly interact with anionic materials. We will present the synthesis of these new cation molecules and their complexation behavior with inorganic layered materials.

Keywords : Triptycene; Multidentate cation; Inorganic layered material; Intercalation complex; Self-assembly

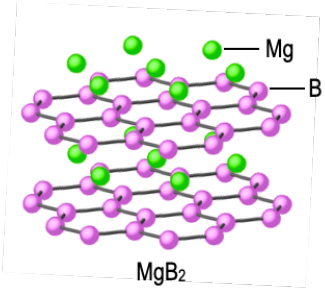
我々は、三脚型トリプチセンに吸着官能基を導入した分子三脚が金属基板上で強固に三点吸着し、分子が垂直配向した高秩序な自己組織化単分子膜（SAM）を形成することを見いだしている[1)]。この知見から発想を得て本研究では、トリプチセンの片面あるいは両面に第４級アンモニウム基を３つあるいは６つ導入した多座カチオン分子（**1**, **2**）を設計した。これまでに、ホウ素のアニオン性ハニカムシートからなる無機層状化合物である二ホウ化マグネシウム（MgB_2）にトリカチオン **1** のサリチレート塩を作用させることで、インターカレーション複合化が進行することを報告している[2)]。またこの複合化により、ホウ素ハニカムシートの剥離が容易になることを強く示唆する結果を得ている。本発表では上記検討の詳細に加えて、より強固な相互作用が期待できるヘキサカチオン **2** を用いた無機層状化合物との複合化についても報告する。



1



2



1) F. Ishiwari, G. Nascimbeni, E. Sauter, H. Tago, Y. Shoji, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Tada, M. Zharnikov, E. Zojer, T. Fukushima., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995.
2) 吉江遼大, 庄子良晃, 福島孝典, 第 33 回基礎有機化学討論会, 1P161.

© The Chemical Society of Japan

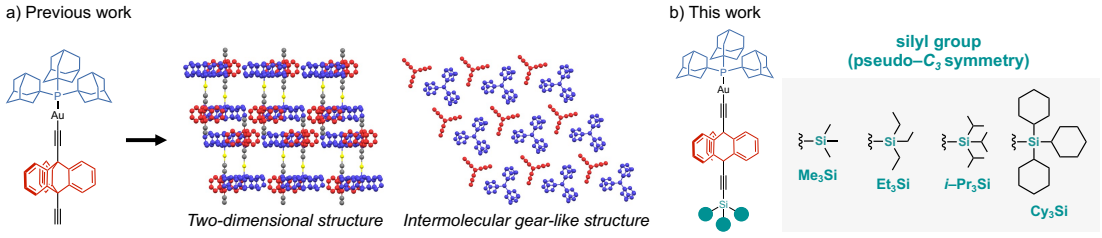
擬似 *C3* 対称性を持つシリル基導入による結晶性 2 次元分子間ギア構造体の構造制御

（北大院総化[1]・北大院工[2]・北大 WPI ICReDD[3]）○山本光[1]・伊藤肇[2,3]・陳　旻究[3]
Structural modification of two-dimensionally geared intermolecular structures in crystal by introducing silyl groups possessing pseudo–*C3* symmetry ([1]*Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University* [2]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido University* ○Hikaru Yamamoto[1], Hajime Ito[2,3], Mingoo Jin[3]

Intermolecular geared structures, in which multiple molecules intermesh with each other, have attracted much attention as a motif for building highly ordered molecular assembly structures in the solids.[1)] We have previously shown the gold(I) complex with triptycene and triadamantylphosphine forming a two-dimensionally geared intermolecular structures in crystal. In this study, we investigated the structural modification of the geared intermolecular structures in the crystal by introducing various silyl groups possessing pseudo–*C3* symmetry to the gold(I) complex. We have explored the introduction of four silyl groups with pseudo–*C3* symmetry: trimethylsilyl, triethylsilyl, triisopropylsilyl and tricyclohexylsilyl groups. In this presentation we will describe in detail the synthesis and crystallization of each molecule and the structural modifications in the intermolecular gear structure within the crystal due to the introduction of the silyl groups.

Keywords : molecular crystal, molecular gear, gold(I) complex, organosilicon compounds

分子が互いに噛み合った構造を持つ分子間ギア構造体は、固体中で規則性の高い分子集積構造を構築するモチーフとして注目を集めている[1)]。これまでに我々は、トリプチセンとトリアダマンチルホスフィンを有する金(I)錯体分子が、結晶中で 2 次元分子間ギア構造を形成することを明らかにしている。本研究では、金(I)錯体分子に対して擬似 *C3* 対称性を持つ様々なシリル基を導入し、結晶内での分子間ギア構造体の精密制御に取り組んだ。擬似 *C3* 対称性を持つシリル基として、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基の 4 つのシリル基の導入の検討を行なった。本発表では、それぞれの分子の合成・結晶化およびシリル基の導入による結晶内での分子間ギア構造の構造変化について詳しく述べる。



1) Ishiwari, F.; Shoji, Y.; Fukushima, T. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2028–2041.

© The Chemical Society of Japan

金属配位を利用した孤立 4 本鎖 β シート構造の精密構築

(東大院工 [1]・東大 UTIAS[2]・分子研 [3]・東工大化生研 [4]) ○恒川英介 [1]・藤田 誠 [1,2,3]・澤田知久 [4]

Precise construction of isolated quadruple β-sheets by metal coordination ([1]*Grad. School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*UTIAS, The University of Tokyo*, [3]*IMS*, [4] *Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Eisuke Tsunekawa,[1] Makoto Fujita,[1,2,3] Tomohisa Sawada[4]

The number of peptide strands in a β-sheet structure is generally difficult to control due to the number of H-bonds in both up and down of the strands (Fig. 1a). Methods for precisely constructing an isolated β-sheet, which is a β-sheet with defined number of peptide strands, have been limited to covalent-linking approaches to date.[1] In this work, we achieved precise construction of an isolated quadruple β-sheet by non-covalent-linking of sidechains via metal-induced folding and assembly[2] (Fig 1b). Complexation of pentapeptide **1**, containing a pair of L/D residues with a coordinating pyridyl side chain, and Ag(I) salts showed quantitative formation of an anti-parallel β-sheet of the $Ag_4(\mathbf{1})_4$ composition (Fig 1c). The structure was characterized by X-ray crystallographic analysis and 2D NMR measurements, elucidating that the quadruplex was stabilized by interlocking in a [2]catenated manner through metal-linked sidechains.

Keywords: Peptide; β-sheet; Folding; Self-assembly; Metal coordination

β シート構造は、鎖の上下ともに水素結合が多数働くため、構成するペプチド鎖の数の精密制御は一般に困難である（図 1a)。これまでに構築された、鎖の数が明確な孤立 β シート構造の構築は、共有結合的な架橋を用いる手法に限られる[1]。本研究では、配位駆動フォールディング集合法[2]による側鎖の非共有結合的な架橋を実施することで、孤立 4 本鎖 β シート構造を精密構築することに成功した（図 1 b)。L/D 体の配位性残基を一つずつ導入したペンタペプチド **1** について、Ag(I)塩との錯形成を有機溶媒中で実施すると、$Ag_4(\mathbf{1})_4$ 組成の逆平行 β シートが定量的に生成した（図 1 c)。X 線結晶構造解析および 2 次元 NMR 測定から、側鎖の金属架橋によってペプチド鎖が[2]カテナン状に絡まることで、 4 本鎖構造が安定化されていることがわかった。

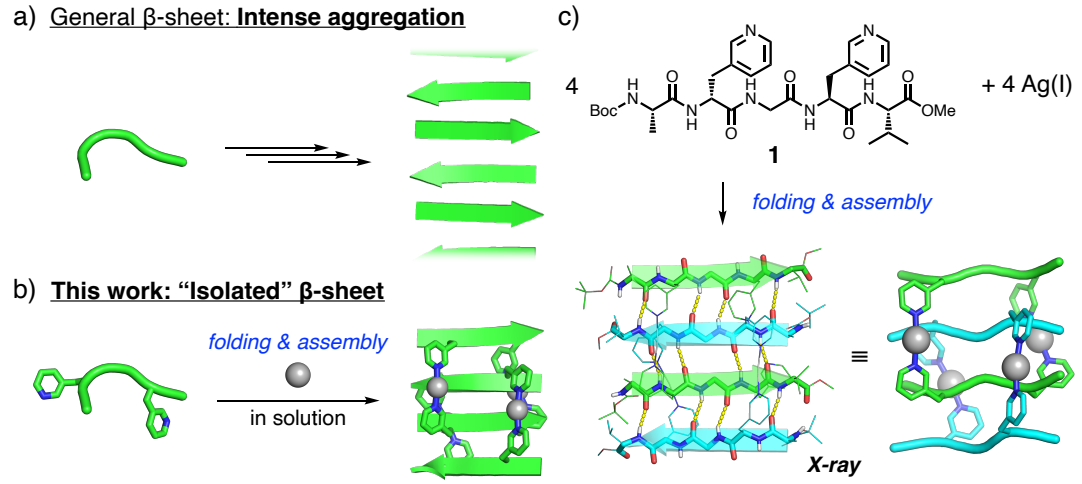


図 1 . (a)一般的な β シート形成と(b)本研究の手法. (c)孤立 4 本鎖 β シートの合成スキーム.

1) J. S. Nowick *et al.*, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2008**, *16*, 1278.; 2) T. Sawada *et al.*, *Chem* **2020**, *6*, 1861.

© The Chemical Society of Japan

結晶スポンジによる食品中活性成分の選択抽出法

(花王株式会社[1]・東大院工[2]・分子研[3]・東京大学 UTIAS[4])
○大澤 一弘[1]・吉田 知史[2]・佐藤 晃司[1]、小池 亮[1]、佐藤 宗太[2,3]、藤田 誠[2,3,4]

Selective Extraction of Active Ingredients in Foods by Crystalline Sponge

([1]*Kao Corporation,* [2]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo,* [3]*Institute for Molecular Science(IMS),* [4]*UTIAS, The University of Tokyo*)
○Kazuhiro Osawa[1], Satoshi Yoshida[2], Kouji Sato[1], Ryo koike[1], Sota Sato[2,3], Makoto Fujita[2,3,4]

The crystalline sponge method has been mainly utilized as a molecular structural analysis method for organic compounds.[1)] In addition, it has been reported that, when applying a crystalline sponge to natural product mixtures, compounds with high affinity for the crystalline sponge were encapsulated selectively, affording efficient purification and structure determination for these compounds.[2)] In this study, components with high maltase inhibitory activity were extracted selectivity from a catechin mixture by using the crystalline sponge. The proposed method for the extracting specific ingredients from foods composed of complex mixtures is very useful for developing functional foods with high added value.

Keywords : Crystalline Sponge, Catechin

結晶スポンジ法[1)]は、主に有機化合物の分子構造解析法として活用されてきた。天然物のような有機化合物の混合物に対して結晶スポンジを利用した場合、結晶スポンジと相性の良い化合物が選択的に抽出され、混合物からの精製と構造決定を効率よく実施できたことが報告されている[2)]。本研究では、結晶スポンジを有機分子の抽出材料として用い、血糖値上昇抑制作用を有する茶カテキン類混合物に対してエーテル系の溶媒を用いて抽出操作を行うと、カテキン混合物からマルターゼ阻害作用の高い成分群を選択的に抽出することができた（図 1)。複雑な混合物で構成される食品中から、特定の成分を抽出する本手法は、付加価値の高い機能性食品の開発に有用だと考えられる。

1) X-ray analysis on the nanogram to microgram scale using porous complexes, Y. Inokuma et al., *Nature* **2013**, 495, 461.
2) Crystalline-Sponge-Based Structural Analysis of Crude Natural Product Extracts, N. Wada et al., *Angewandte Chemie* **2018**, 57, 3671.

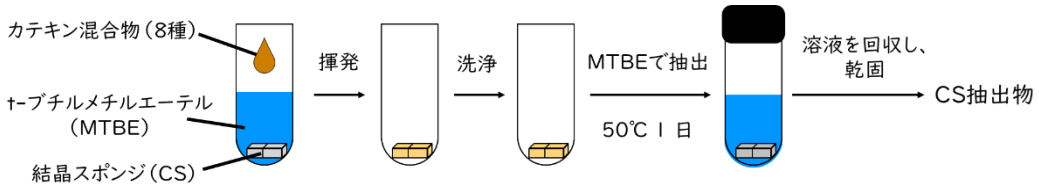


図 1　カテキン混合物の抽出フロー

© The Chemical Society of Japan

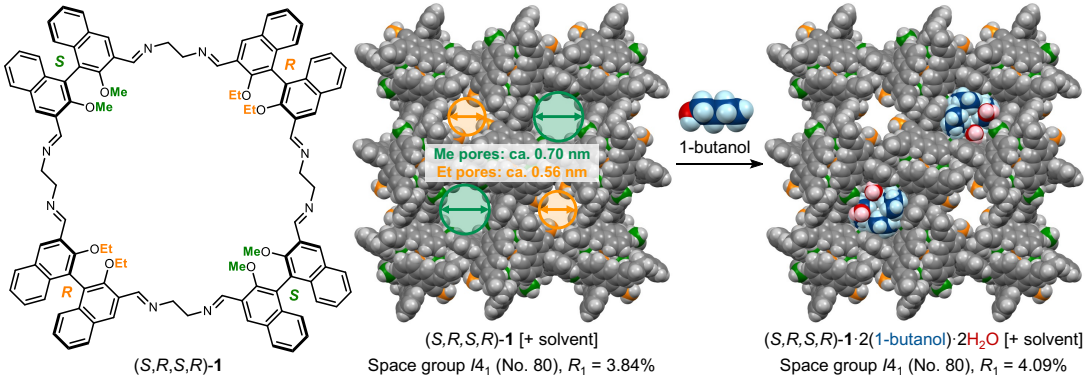
二種類の一次元細孔をもつ擬ラセミ大環状イミン結晶によるゲスト吸着

(横浜国大院理工[1]・JST さきがけ[2]) ○木本 百花[1]・杉山 翔一[1]・熊野 圭悟[1]・稲垣 怜史[1]・伊藤 傑[1,2]
Guest Adsorption by Quasi-Racemic Macrocyclic Imine Crystal with Two Types of One-Dimensional Pores ([1]*Graduate School of Engineering Science, YOKOHAMA National University*, [2]*PRESTO, JST*) ○ Momoka Kimoto,[1] Shoichi Sugiyama,[1] Keigo Kumano,[1] Satoshi Inagaki,[1] Suguru Ito[1,2]

Arranging components with different partial structures within the same molecule is a significant challenge in self-assembly using dynamic covalent bonds. Macrocyclic imine (*S*,*R*,*S*,*R*)-**1** was obtained by crystallization-induced self-assembly using quasi-racemic dialdehydes, which consist of enantiomers having methyl and ethyl substituents, and ethylenediamine. Two types of one-dimensional pores, each surrounded by either methyl or ethyl groups, were observed in the X-ray diffraction analysis of crystalline (*S*,*R*,*S*,*R*)-**1**. After exposing 1-butanol vapor to crystalline (*S*,*R*,*S*,*R*)-**1**, the adsorbed 1-butanol and H_2O molecules were confirmed in the larger pores surrounded by the methyl groups.
Keywords : Dynamic Covalent Bond; Self-Assembly; Macrocyclic Compound; Quasi-Racemic Molecule; Porous Crystal

動的共有結合を利用した自己組織化では、部分構造の異なる構成成分を同一分子内に配列することは難しいが、エナンチオマー同士の部分構造が異なる「擬ラセミ体」を用いることで、両者が組み込まれた大環状化合物を得ることができる[1]。

擬ラセミ大環状イミン(*S*,*R*,*S*,*R*)-**1** は、メチル基をもつ *S* 体とエチル基をもつ *R* 体のジアルデヒドそれぞれ 2 分子と、4 分子のエチレンジアミンとの自己組織化により結晶性沈殿として得られた。再結晶して得た(*S*,*R*,*S*,*R*)-**1** の単結晶 X 線構造解析では、メチル基またはエチル基に囲まれた 2 種類の一次元細孔（細孔径：約 0.70 nm と約 0.56 nm）が確認され、細孔中の溶媒分子を除去した後の比表面積（BET 法）は 455 m^2/g であった。細孔性結晶の(*S*,*R*,*S*,*R*)-**1** に 1-ブタノールの蒸気を曝露したところ、メチル基で囲まれた細孔に 1-ブタノールが水分子とともに吸着された様子が確認された。



(*S*,*R*,*S*,*R*)-**1**
(*S*,*R*,*S*,*R*)-**1** [+ solvent]
Space group $I4_1$ (No. 80), R_1 = 3.84%
(*S*,*R*,*S*,*R*)-**1**·2(1-butanol)·2H_2O [+ solvent]
Space group $I4_1$ (No. 80), R_1 = 4.09%

1) S. Ito, K. Ono, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13962.

© The Chemical Society of Japan

負から正への特異な熱膨張変化を示す有機結晶：メカニズムと多段階光屈曲への寄与

（早大院先進理工[1]・早大ナノ・ライフ機構[2]）○長谷部 翔大[1]・萩原 佑紀[1]・上野 貴嗣[1]・朝日 透[1,2]・小島 秀子[2]

Negative to Positive Axial Thermal Expansion Change of an Organic Crystal: Its Mechanism and Contribution to Multistep Photobending ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, [2]*Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University*) ○Shodai Hasebe[1]・Yuki Hagiwara[1]・Takashi Ueno[1]・Toru Asahi[1,2]・Hideko Koshima[2]

Photomechanical crystals—crystals exhibiting macroscopic motion by light irradiation—have been expected to be applicable to light-fueled actuators and soft robots.[1–3] We discovered the crystal of *m*-NO_2-salicylideneaniline in the enol form (enol-**1**)[4], a photomechanical crystal, as the first organic crystal in which the axial thermal expansion changes from negative to positive at around room temperature. When heated, the crystal shrinks along the *a*-axis at below 30°C and then it expands at above 30°C. Two factors, the increase in the interplanar distance and the decrease in the tilt angle of the molecule, contributed to this negative-to-positive thermal expansion change. By combining photoisomerisation and the NTE–PTE switching induced by the photothermal effect, multistep crystal photobending was achieved.[5]
Keywords : Negative-to-positive thermal expansion change; Photothermal effect; Crystal bending; Salicylideneaniline

光を当てると屈曲などの巨視的な動きを示すフォトメカニカル結晶は、光で駆動するアクチュエータやソフトロボットなどへの応用が期待されている[1]。我々の研究グループはこの十数年間、光異性化[1]や光熱効果[2,3]に基づき様々なフォトメカニカル結晶を開発してきた。フォトメカニカル結晶の *m*-NO_2 サリチリデンアニリンの enol 体結晶 (enol-**1**)[4]は、30℃以下では加熱により *a* 軸方向に収縮する負の熱膨張を示した一方で、30℃以上では *a* 軸方向に膨張する正の熱膨張を示した。この負から正への熱膨張の変化は、分子間距離の増大と分子の傾き角の減少の 2 つの要素の組み合わせで引き起こされていた。この負から正への熱膨張の変化を利用し、enol-**1** 結晶に紫外光を当てることで多段階屈曲運動の創出に成功した[5]。

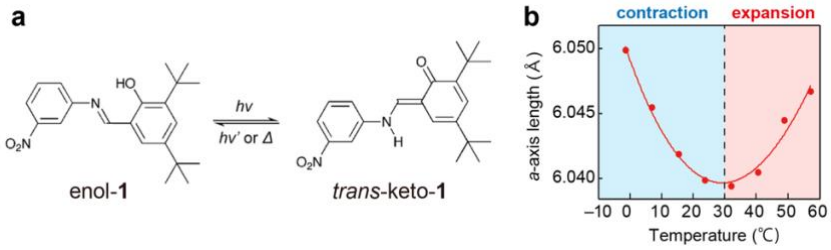


図 1. (a) **1** の enol-keto 光異性化 (b) *a* 軸長さの温度依存性

1) *Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics;* Koshima, H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2020**. 2) Y. Hagiwara, T. Taniguchi, T. Asahi, H. Koshima, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 4876–4884. 3) S. Hasebe, Y. Hagiwara, J. Komiya, M. Ryu, H. Fujisawa, J. Morikawa, T. Katayama, D. Yamanaka, A. Furube, H. Sato, T. Asahi, H. Koshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8866–8877. 4) H. Koshima, K. Takechi, H. Uchimoto, M. Shiro, D. Hashizume, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11423–11425. 5) S. Hasebe, Y. Hagiwara, T. Ueno, T. Asahi, H. Koshima, *Chem. Sci.* **2024**, DOI: 10.1039/D3SC04796B

© The Chemical Society of Japan

Pillar[*n*]arene 結晶を反応場とした共役系高分子の合成

（京大工[1]・京大院工[2]・金沢大 WPI-NanoLSI[3]）三木 章太郎[1]・大谷 俊介[2]・加藤 研一[2]・生越 友樹[2,3]

Synthesis of π-Conjugated Polymers in Crystalline Pillar[*n*]arenes ([1]*Faculty of Engineering, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [3]*WPI-Nano Life Science Institution, Kanazawa University*) Shotaro Miki,[1] Shunsuke Ohtani,[2] Kenichi Kato,[2] Tomoki Ogoshi[2,3]

π-Conjugated polymers exhibit unique properties such as conductivity and luminescence, however, their rigid structures and low solubilities make them difficult to produce composite materials after synthesis. In this work, macrocyclic cavity of pillar[*n*]arene (Figure 1a) was used for synthesis of π-conjugated polymers to obtain the inclusion complex between pillar[*n*]arene and the π-conjugated polymers. Pillar[*n*]arene is a pillar-shaped macrocyclic compound composed of benzene rings and methylene bridges[1)] , which is expected to modify the electronic properties and improve the stability of π-conjugated polymers by the complexation. When pillar[6]arene crystals were exposed to pyrrole vapor, they showed inclusion behavior toward pyrrole molecules. According to the single crystal X-ray diffraction analysis, two equivalents of pyrrole molecules were located in the one-dimensional channels of pillar[6]arene (Figure 1c). Upon the addition of iodine as an oxidizing agent, the polymerization reaction proceeded. From the Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra, the structure of polypyrrole was confirmed (Figure 1b, d).

Keywords : Macrocyclic Molecule; Host–guest Complex; Inclusion Polymerization; Crystal

π共役系高分子は導電性や発光特性などの様々な性質を示すが、構造が剛直であり、溶解性も低いため、合成後に他の材料との複合化が困難である。本研究では、環状分子である Pillar[*n*]arene (Figure 1a) の空孔を反応場として π 共役系高分子の合成を行うことで複合化を目指した。Pillar[6]arene は 6 枚の芳香環が柱状に配置された環状分子であり、π 共役系高分子と複合化することにより、電子物性の改質や安定性の向上が期待される。Pillar[6]arene結晶をピロール蒸気に暴露したところ、包接挙動を示し、単結晶構造解析の結果、2 当量のピロール分子が Pillar[6]arene の一次元チャンネル内に位置していることが分かった (Figure 1c)。これに酸化剤としてヨウ素を添加したところ、重合反応が進行した。結晶から重合体を分離し、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を用いて、バルク状態で重合したポリピロールとの比較を行ったところ、スペクトルの形状が一致したことから、ポリピロールが生成していることが明らかになった (Figure 1b, d)。

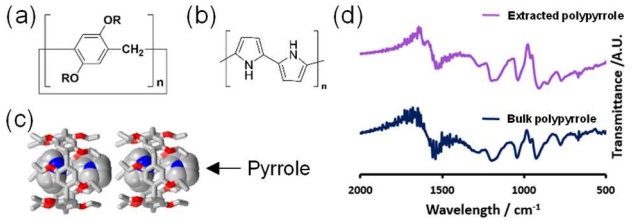


Figure 1. Chemical structures of pillar[*n*]arene (a) and polypyrrole (b). (c) Single crystal structure of the inclusion complex of pillar[6]arene and pyrrole complex. (d) Comparison of FT-IR spectra of the extracted and bulk polypyrrole.

1) Ogoshi, T. *et al*. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022–5023.

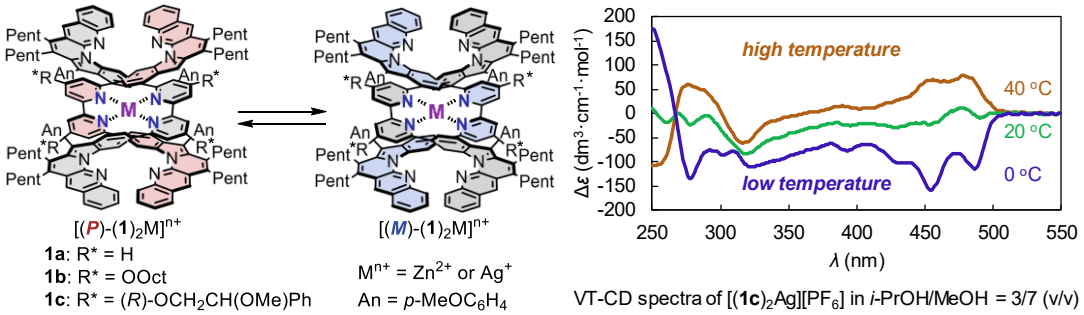
© The Chemical Society of Japan

二重螺旋型モノメタロフォルダマーの螺旋反転スイッチングにおける溶媒および金属カチオン依存性

（東理大理）○松村 虎太朗・金城 圭吾・館野 航太郎・土戸 良高・河合 英敏
Effect of Solvent and Metal Cation on Helix Sense Inversion in Double-Helical Monometallofoldamer (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Kotaro Matsumura, Keigo Kinjo, Kotaro Tateno, Yoshitaka Tsuchido and Hidetoshi Kawai

The foldamers **1a-c** consisting of two L-shaped skeletons linked by a bipyridine formed double-helical monometallofoldamers $[(\mathbf{1})_2M]^{n+}$ upon addition of Zn(II) or Ag(I). These foldamers have a relatively high structural freedom due to bridging only in the center, and therefore can switch the conformation responding to various stimuli. Interestingly, these foldamers $[(\mathbf{1c})_2Zn][OTf]_2$ with chiral side chains exhibited solvent-dependent *M*/*P* helicity switching, and the solvent dependence differed significantly among the different kinds of metal cation, reflecting its structural flexibility. Furthermore, the Ag(I)-based monometallofoldamers $[(\mathbf{1c})_2Ag][PF_6]$ also exhibited temperature-dependent inversion of the Cotton effect, suggesting a thermally stimulated helix inversion.
Keywords : Helical Structure, Foldamer, Chirality Switching, Stimuli-Responsive, Metal Complex

螺旋構造は、動的な構造制御による遠隔部へのキラル情報伝達やヘリシティの制御などが可能な魅力的な構造モチーフであり、その螺旋反転スイッチングはより大きなキラル情報変換を可能にするために重要である [1]。当研究室では、L 字形化合物に基づく螺旋フォルダマーを開発しており [2,3]、スペーサーをビピリジンとし、Zn(II)などと錯形成することで、二重螺旋錯体$[(\mathbf{1})_2M]^{n+}$を形成することを見出してきた。本研究では、キラル側鎖を導入した誘導体$[(\mathbf{1c})_2Zn][OTf]_2$ および$[(\mathbf{1c})_2Ag][PF_6]$における螺旋の *M*/*P* の偏りに与える溶媒や温度の影響を調査した。アキラルな溶媒の種類によって螺旋の *M*/*P* 優先性が逆転することがわかり、さらに興味深いことに、その溶媒依存性は金属イオンの種類によっても異なることがわかった。また、$[(\mathbf{1c})_2Ag][PF_6]$では、温度に依存した CD の反転が起こることも明らかになり、温度によるヘリシティ反転スイッチングに成功した。



VT-CD spectra of $[(\mathbf{1c})_2Ag][PF_6]$ in *i*-PrOH/MeOH = 3/7 (v/v)

1) G. Liu, M. G. Humphrey, C. Zhang, Y. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, *52*, 4443.
2) K. Tateno, K. Ono, H. Kawai, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 15765.
3) K. Matsumura, K. Tateno, Y. Tsuchido, H. Kawai, *ChemPlusChem*, **2021**, *86*, 1421.

© 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19日(火) 15:55 ~ 16:35 E1123(11号館 [2階] 1123)

[E1123-2vn] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：小野 公輔、竹澤 浩気

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1123-2vn-01]
動的共有結合を利用したケージ状ペプチドオリゴマーの構築
○佐藤 ゆり[1]、樋口 真弘[1]、松原 翔吾[1] (1. 名古屋工業大学大学院工学研究科)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1123-2vn-02]
オリゴプロリン誘導体の錯形成による超分子ケージの構築
○井上 綸[1]、樋口 真弘[1]、松原 翔吾[1] (1. 名古屋工業大学大学院工学研究科)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1123-2vn-03]
オリゴフェニレンケージ内部に位置するカルボニル基の性質
○松井 祐理子[1]、後藤 敬[1]、小野 公輔[1] (1. 東京工業大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1123-2vn-04]
ゲスト認識能を有する*o*-カルボラン含有マクロサイクルの合成と物性評価
○徳富 芽衣[1]、油原 和公[1]、田中 一生[1] (1. 京都大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

動的共有結合を利用したケージ状ペプチドオリゴマーの構築

（名工大院工）○佐藤 ゆり・樋口 真弘・松原 翔吾
Construction of cage shaped peptide oligomers linked by dynamic covalent bonds (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Yuri Sato, Masahiro Higuchi, Shogo Matsubara

Molecular cages that can encapsulate guest molecules in the cavity are expected to application for novel nanomaterials such as catalysts and drug delivery carriers. Molecular cages are commonly constructed by aromatic molecules, which have a potential risk of biocompatibility and biodegradability. Here, we report construction of peptide-base molecular cages linked by Schiff base using oligoproline derivatives. We designed the oligoprolines with lysine residues at both terminals as building blocks of molecular cages. The reaction of the peptide with 1,3,5-triformyl benzene (TFB) gave molecular cages linked by dynamic covalent bonds, whose process was monitored by ^{1}H-NMR and mass spectra.
Keywords : Molecular cages, Schiff base, Drug delivery system (DDS), oligoproline

内部空間に化合物を内包することのできる分子ケージは触媒や薬物担体への応用が期待されている。しかし、多環芳香族分子を用いて分子ケージを構築することが一般的であるため、バイオマテリアルへの応用には懸念がある。そこで本研究では、合成が容易かつ生体適合性の高いペプチドに着目し、ペプチドの一種であるオリゴプロリンをシッフ塩基で連結した分子ケージの形成を行ったので報告する。

オリゴプロリンの両末端にリジン残基を導入した棒状ペプチド Ac-Lys-(Pro)$_n$-Lys-NH_2（**OP-X,** X = 7-12）を構成分子とし、Fmoc 固相合成法を用いてワンポッドで合成した（Figure 1 左）。得られた **OP-X** と 1,3,5-triformyl benzene（**TFB**）を 3 : 2 の割合で反応させ、動的共有結合（シッフ塩基）で連結することにより分子ケージの形成を行った。反応溶液を経過時間ごとに ^{1}H-NMR 測定したところ、時間経過に伴い **TFB** のホルミル基由来のピークが減少してイミン由来の新たなピークが観察された。また、動的光散乱測定からも粒子径の増大が見られ、質量分析から **OP-X** と **TFB** が 3 : 2 で反応したケージ状ペプチドオリゴマーが形成していることが確認された（Figure 1 右）。

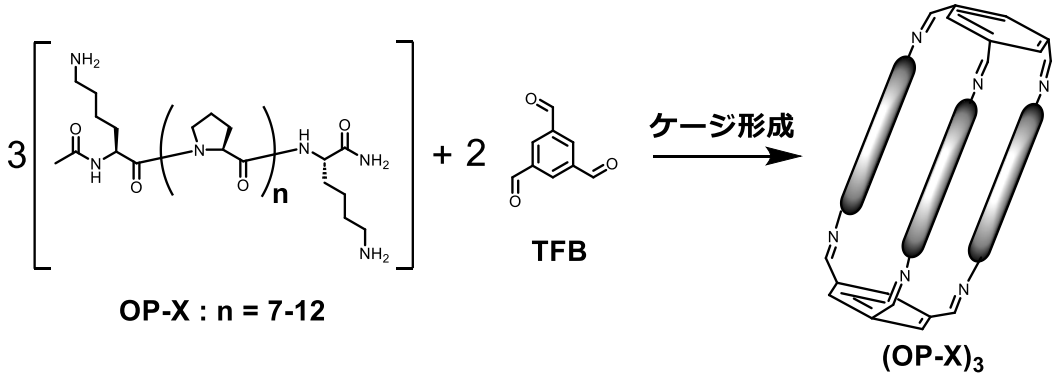


Figure 1. Construction of peptide-base molecular cages using oligoproline (**OP-X**) and **TFB**.

© The Chemical Society of Japan

オリゴプロリン誘導体の錯形成による超分子ケージの構築

（名工大院工）○井上 綸・樋口 真弘・松原 翔吾
Construction of supramolecular cages by complexation of oligoproline derivatives. (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology)* ○Rin Inoue, Masahiro Higuchi, Shogo Matsubara

Supramolecular cages have functions of catalysis, a molecular recognition, and encapsulation of substances by using cave inside the cage. Supramolecular cages are generally constructed with rigid aromatic molecules, thus they are not expected to be used as biomaterials such as DDS carriers. We focused on an oligoproline which is a type of peptide with high biocompatibility and a rigid and rod-like secondary structure called the polyproline II (PPⅡ) helix structure. Here, we report construction of supramolecular cages using oligoproline derivatives with bipyridyl ligands at the *C*- and *N*-terminals.
Keywords : Peptide, Helix structure, Drug delivery system (DDS), Self-assembly

超分子ケージはケージ内で反応を進行させる触媒機能や、分子認識能およびケージ内への物質内包機能を持っている。この分子認識能や薬物内包能を活用することでドラッグデリバリーシステム(DDS)への応用が期待される一方で、従来の超分子ケージは芳香族分子を主とした剛直な分子でケージ構築を行うのが一般的であるため [1]、DDS キャリアのような生体材料としての応用は難しい。そこで、我々は高い生体適合性を有するペプチドの一種であるオリゴプロリンに着目した。オリゴプロリンは、プロリン(Pro)が連続的に結合することで形成したペプチドであり、細胞膜透過性や活性酸素応答性を有する興味深い分子である [2]。また、極性溶媒中では PPIIヘリックスと呼ばれる剛直かつ棒状の二次構造を形成する。そのため、生体適合性の高い超分子ケージを目指し、オリゴプロリンを構成分子に用いた超分子ケージの構築を行った。本研究では、両末端にビピリジル配位子を有するオリゴプロリン誘導体を合成し、それぞれを錯形成させることで、ペプチドを構成ブロックに用いた超分子ケージの構築を試みた。PPIIヘリックスは 3 残基周期の構造であることから、プロリン残基数の異なるオリゴプロリンを用いることで得られる超分子ケージの構造がどう変化するかについて比較・検討を行ったので、ここに報告する。

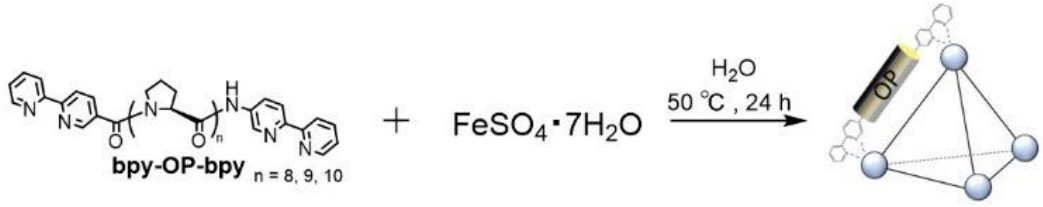


Figure 1. Synthesis of the oligo-proline-based cage.

1) E. G. Percastegui, *et al*., *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 13480-13544.
2) Y. A. Fillon, *et al*., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11798-11803.

© The Chemical Society of Japan

オリゴフェニレンケージ内部に位置するカルボニル基の性質

（東工大理）○松井 祐理子・後藤 敬・小野 公輔
Properties of a carbonyl group located inside an oligophenylene cage (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuriko MATSUI, Kei GOTO, Kosuke ONO

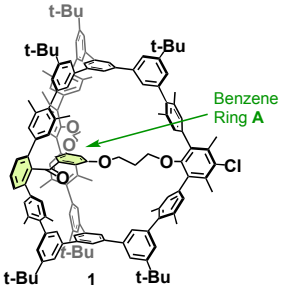
We have previously developed an efficient synthetic method for oligophenylene cages using covalent templates, with the template shielded by the cage framework for steric protection.

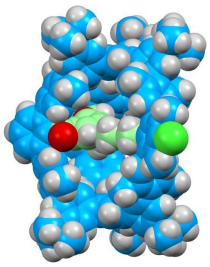
In this study, for the generation and observation of triplet carbenes inside the cage, we designed and synthesized oligophenylene cage **1** using a covalent template having a carbonyl (C=O) group convertible to triplet carbenes. The ^{1}H NMR spectrum of cage **1** revealed desymmetrization of the protons in benzene ring **A**, indicative of the conformational rigidification of the template unit. X-ray analysis, coupled with a comparison of FT-IR spectrum to that of model compound **2**, demonstrated efficient conjugation of the C=O group and benzene ring **A**. Consequently, the triplet carbene generated on the template is expected to be stabilized by conjugation, while the anticipated rgidification of the conformation is expected to mitigate side reactions.

Keywords：Oligophenylene cages; Template synthesis; Endohedral functional group

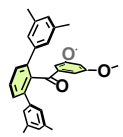
当研究室では、これまでに共有結合性テンプレートを用いたオリゴフェニレンケージの効率的合成法の開発に成功している[1)]。ケージ内部に位置するテンプレート部は、ケージにより高い保護効果を受けると考えられる。

そこで、本研究ではケージ内部での三重項カルベンの発生と観測を目的に、三重項カルベンへと誘導可能なカルボニル部位を有するテンプレートを設計し、それを用いたオリゴフェニレンケージ **1** の合成を行った。ケージの ^{1}H NMR スペクトルにおいて、ベンゼン環 **A** のプロトンが C=O 基に近い側と遠い側とで非等価に観測され、昇温するとコアレスした。これは、ケージ内部での C=O 基の配座変換が抑制されていることを示しており、モデル化合物 **2** では観測されない挙動だった。X 線構造解析では C=O 基がベンゼン環 **A** と共平面にあることがわかった。また、IR 測定ではモデル化合物 **2** と比較してケージ **1** の C=O 伸縮振動が低波数側に観測され、ケージ内での C=O とベンゼン環 **A** との効率のよい共役が示唆された。以上のことから、テンプレート上で発生する三重項カルベンは、共役による安定化、さらには配座剛直化の効果による副反応の軽減が期待できる。

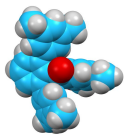




X-ray structure of **1**



model compound **2**



X-ray structure of **2**

	cage **1**	model **2**
IR (KBr)	1588 cm^{-1}	1671 cm^{-1}

1) 笹森史豊, 後藤敬, 小野公輔, 日本化学会第 103 春季年会, **2023**, K603.

© The Chemical Society of Japan

ゲスト認識能を有する *o*-カルボラン含有マクロサイクルの合成と物性評価

（京大院工）○徳富 芽衣・油原 和公・田中 一生

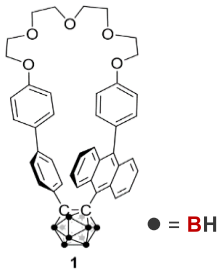
Synthesis and Physical Properties of *o*-Carborane Containing Macrocycle with Guest Recognition Ability (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Mei Tokutomi, Kazuhiro Yuhara, Kazuo Tanaka

o-Carborane (CB) is an icosahedral carbon and boron cluster compound. It has been revealed that CB with π-conjugated systems show intramolecular charge transfer emission with elongation of carbon−carbon bond of CB in the excited state.[1,2] It was also reported that emission wavelength became longer when there was enough space for structural relaxation.[3] In this work, we synthesized the novel CB embedded macrocycle **1** containing π-conjugated systems and oligo(ethylene glycols) (Figure 1). Upon addition of 100 equivalent KPF_6 to **1** in solution state, blue-shift of emission maximum wavelength and increase of emission intensity were observed (Figure 2). In this presentation, details of the change of bond elongation process and physical properties upon guest recognition will be reported.

Keywords : Carborane; Optical property; Host−Guest; Crown Ether; Solid-State Emission

o-カルボラン(CB)は化学式 $C_2B_{10}H_{12}$ で表される二十面体型クラスター化合物である。CB 炭素上に π 共役系を導入することで分子内電荷移動(ICT)発光を示し、その際に励起状態で CB の炭素–炭素結合が伸長することが明らかとなっている [1,2]。また結合が伸長しやすい環境であるほど、発光波長が長波長化することが報告されている [3]。

本研究では、CB の炭素上に π 共役系とオリゴエチレングリコール鎖を連結して環状化した CB 誘導体 **1** (Figure 1)を合成した。**1** のゲスト存在下の溶液状態での発光特性を測定したところ、100 等量の KPF_6 の添加により発光波長の短波長化と、発光強度の増大が観測された (Figure 2)。本発表では、ゲスト認識に伴う CB 炭素–炭素結合伸長過程と物性の変化に関して詳細に報告する。



1

Figure 1. Chemical structure of **1**.

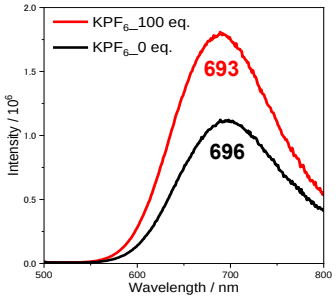


Figure 2. Photoluminescence spectra of **1** in 1.0×10^{-5} M acetone/$CHCl_3$ 3/2 (v/v) solution.

1) Fox, M. A. *et al. Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 347–8357. 2) Chujo, Y. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 254–259. 3) Tanaka, K. *et al. Dalton Trans.* **2021**, *50*, 1025–1033.

© 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19日(火) 15:55 ~ 16:35 E1131(11号館 [3階] 1131)

[E1131-2vn] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：大城 宗一郎、鈴木 修一

日本語
15:55 ~ 16:05

[E1131-2vn-01]
渡環型ジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩による近赤外光吸収特性制御

○檜山 幸暉[1]、鈴木 修一[1]、直田 健[1] (1. 大阪大学)

日本語
16:05 ~ 16:15

[E1131-2vn-02]
アミドシクロデキストリンが疎水基に応じてリン酸アニオンを認識する機構

○髙柳 駿斗[1]、中畑 雅樹[2]、石井 良樹[3]、渡辺 豪[3,4]、中村 貴志[1] (1. 筑波大、2. 大阪大、3. 北里大、4. 神奈川県産総研)

日本語
16:15 ~ 16:25

[E1131-2vn-03]
過酸化水素検出を可能とするボロン酸含有OFF/ON型蛍光分子プローブの開発

○谷川 智樹[1]、石田 雅司[1]、伊藤 亮孝[2]、仁子 陽輔[1]、和泉 雅之[1]、越智 里香[1] (1. 高知大学、2. 高知工大)

日本語
16:25 ~ 16:35

[E1131-2vn-04]
非対称なナフタレン連結クロロフィル二量体の合成と自己集積

○廣瀬 優輔[1]、石井 辰磨[2]、樋口 真弘[1,3]、民秋 均[2]、松原 翔吾[1,3] (1. 名古屋工業大学工学部、2. 立命館大学大学院生命科学研究科、3. 名古屋工業大学大学院工学研究科)

© 2024 公益社団法人日本化学会

渡環型ジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩による近赤外光吸収特性制御

（阪大院基礎工）○檜山　幸暉・鈴木　修一・直田　健
Control of Near-IR Absorption Properties Using Vaulted Dihydrophenazine Radical Cation Salts (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Koki Hiyama, Shuichi Suzuki, Takeshi Naota

In this session we will describe “Control of Near-IR Absorption Properties Using Vaulted Dihydrophenazine Radical Cation Salts”.

Keywords : Dihydrophenazine; Radical Cation; Stimuli Responsivity; Near-IR Absorption

我々は、イオン性開殻分子がもつ特異な集合化能を利用した新奇機能性の発現を目指して研究を行っている [1–3]。今回、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン (NTf_2^-) を対アニオンとして用いた、開殻π電子系平面の片方を保護した渡環型ジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩 **1**$^{\bullet+}$**•NTf$_2^-$** が機械的刺激により近赤外光領域の吸収特性が大きく変化することを見出した (Figure 1a,b)。

ラジカルカチオン塩 **1**$^{\bullet+}$**•NTf$_2^-$** のアセトン溶液から自然濃縮して生成した固体は近赤外領域に吸収をほとんど示さなかったが、その固体をスパチュラで擦ると 900 nm 付近の近赤外領域の吸収強度が増大した (Figure 1b)。刺激後の吸収スペクトルは結晶状態と同様であった。結晶構造解析からラジカルカチオン **1**$^{\bullet+}$ のπダイマー形成が確認されたことから (Figure 1c)、機械的刺激によるπダイマーの生成により近赤外吸収が観測されたことが示唆された。

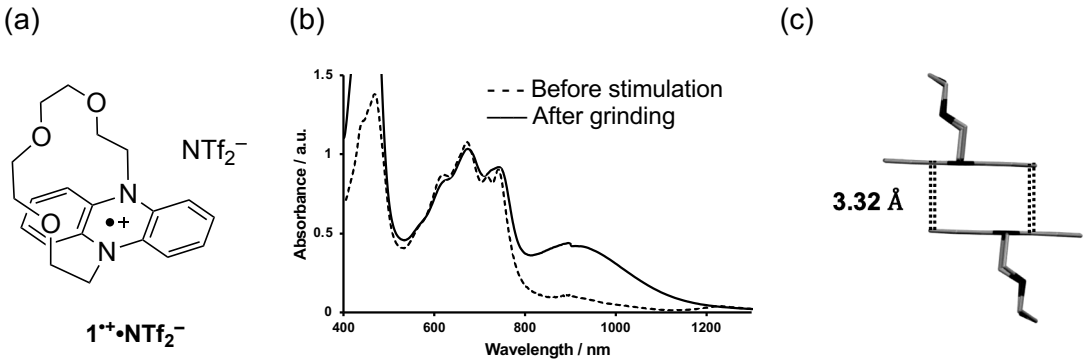


Figure 1. (a) Chemical structure of **1**$^{\bullet+}$**•NTf$_2^-$**, (b) UV-vis-NIR absorption spectra of **1**$^{\bullet+}$**•NTf$_2^-$** in the solid state and (c) X-ray crystal structure of **1**$^{\bullet+}$**•NTf$_2^-$**.

1) Suzuki, S.; Maya, R.; Uchida, Y.; Naota, T. *ACS Omega* **2019**, *4*, 10031. 2) Suzuki, S.; Yamaguchi, D.; Uchida, Y.; Naota, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 8284. 3) Suzuki, S.; Sakai, T.; Takagi, S.; Naota, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202308570.

© The Chemical Society of Japan

アミドシクロデキストリンが疎水基に応じてリン酸アニオンを認識する機構

(筑波大院数理物質[1]・阪大院理[2]・北里大未来工[3]・KISTEC[4]・筑波大数理物質[5])
○髙柳 駿斗[1]・中畑 雅樹[2]・石井 良樹[3]・渡辺 豪[3,4]・中村 貴志[5]

Mechanism of Amide Cyclodextrin to Recognize Phosphate Anions Depending on Their Hydrophobic Groups ([1]*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*Graduate School of Science, Osaka University*, [3]*School of Frontier Engineering, Kitasato University*, [4]*Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology*, [5]*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Hayato Takayanagi,[1] Masaki Nakahata,[2] Yoshiki Ishii,[3] Go Watanabe,[3,4] Takashi Nakamura[5]

An amide cyclodextrin derivative[1)] $\mathbf{1}^{7+}$ bearing *N*-methyl pyridinium groups exhibited distinctive recognition modes for phosphate anions with different hydrophobic groups. Analysis by NOESY, ITC measurements and MD simulation revealed that phenyl phosphate was positioned slightly “upper” (closer to the pyridinium amide side) in $\mathbf{1}^{7+}$ with the oxygen of phosphate ester R-O-P involved in the hydrogen bonds with amide N-H, and configurational entropy plays a key role in the inclusion. Meanwhile, adamantyl phosphate was positioned “lower” (closer to the methoxy rim of CD) with terminal -PO_3^{2-} forming hydrogen bonds with amides, and the hydrophobic effect is a major contributing driving force of the inclusion.
Keywords : Molecular Recognition; Amide; Cyclodextrin; Supramolecule; Hydrogen Bond

N-メチルピリジニウム基をもつアミドシクロデキストリン誘導体[1)] $\mathbf{1}^{7+}$が、異なる疎水基をもつリン酸アニオンに対してそれぞれ特徴的な認識様式を示すことがわかった。NOESY や ITC 測定、MD 計算による解析から、フェニルリン酸はリン酸エステル R-O-P の酸素原子がアミド N-H による水素結合に関与することで $\mathbf{1}^{7+}$の内孔のやや上方 (ピリジニウムアミド基に近い側) に位置し、配置エントロピーが包接において重要な役割を果たしていることがわかった。一方、アダマンチルリン酸は末端の-PO_3^{2-}がアミドと水素結合を形成してやや下方 (CD のメトキシ基に近い側) に位置し、疎水効果が包接における主たる駆動力となっていた。

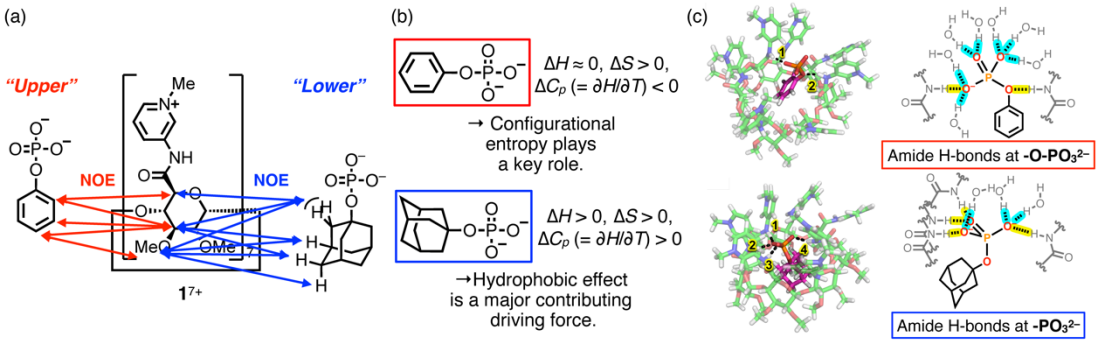


Figure. (a) NOE correlations between $\mathbf{1}^{7+}$ and phosphate. (b) Results of isothermal titration calorimetry (ITC) measurements. (c) Hydrogen bonding in a snapshot of MD simulation.

1) H. Takayanagi, M. Nakahata, G. Watanabe, T. Nakamura, *103rd CSJ Annual Meeting*, K606-1am-02, **2023**.

© The Chemical Society of Japan

過酸化水素検出を可能とするボロン酸含有 OFF/ON 型蛍光分子プローブの開発

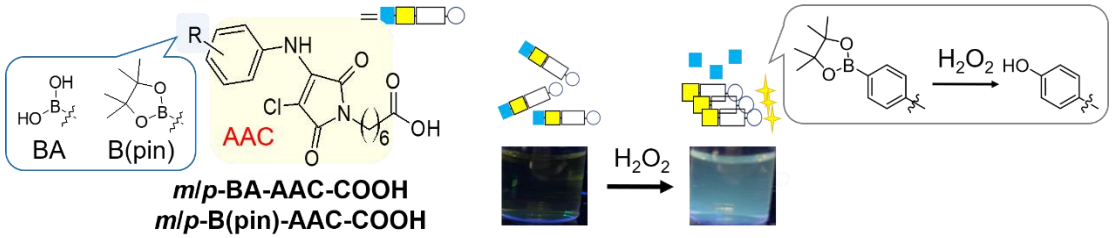
（高知大院総合 [1]・高知大理工 [2]・高知工大院工 [3]）○谷川 智樹 [1]・石田 雅司 [2]・伊藤 亮孝 [3]・仁子 陽輔 [1]・和泉 雅之 [1]・越智 里香 [1]

Development of boronic-acid-containing OFF/ON-type fluorescent molecular probes that enable hydrogen peroxide detection ([1] *Graduate School of Arts and Science, Kochi University*, [2]*Faculty of Science and Technology, Kochi University,* [3]*Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology*) ○Tomoki Tanigawa,[1] Masashi Ishida,[2] Akitaka Ito,[3] Yosuke Niko,[1] Masayuki Izumi,[1] Rika Ochi[1]

N-Alkyl-2-anilino-3-chloromaleimide (AAC) derivatives exhibit absorption wavelength shift responsive to the self-assembled state [1,2] or AIE characteristics.[3] In this study, we designed and synthesized new molecular libraries ***m*/*p*-BA-AAC-COOH** and ***m*/*p*-B(pin)-AAC-COOH**, in which a boronic acid (BA) or its pinacol ester (B(pin)) structure was introduced as a hydrogen-peroxide-responsive moiety (Fig.). As a result of screening, molecules that can detect hydrogen peroxide as an increase in its fluorescence intensity. In particular, ***p*-B(pin)-AAC-COOH** was the most sensitive probe for hydrogen peroxide.

Keywords : Aggregation-Induced Emission; Boronic Acid; Amphiphile; Hydrogen Peroxide Detection; Fluorescence Sensing

ハロゲン化マレイミド誘導体 *N*-alkyl-2-anilino-3-chloromaleimide（**AAC**）は、その集合状態変化に伴う吸収波長シフト [1,2] または AIE 特性 [3] を示すことが見出されている。本研究では、分子構造拡張のひとつとして過酸化水素検出プローブとしての応用を試みた。フェニルボロン酸やそのピナコールエステルは、過酸化水素と反応することでフェノールへと酸化される。このことに着目し、AAC 骨格のメタ（*m*）位またはパラ（*p*）位にボロン酸（BA）またはボロン酸ピナコールエステル（B(pin)）を導入した ***m*/*p*-BA-AAC-COOH** ならびに ***m*/*p*-B(pin)-AAC-COOH** を設計・合成し、過酸化水素応答性を評価した（下図）。置換基導入位置およびピナコールエステル保護の有無は発光特性や過酸化水素応答性に寄与し、***p*-B(pin)-AAC-COOH** が最も高感度に過酸化水素を検出できることが明らかとなった。



1) R. Ochi, I. Hamachi, *et al*, *Chem. Commun*., **2013**, *49*, 2115.
2) R. Oosumi, R. Ochi, *et al*., *Soft Matter*, **2020**, *16*, 7274.
3) N. Tsutsumi, R. Ochi, *et al*., *ChemistrySelect*, **2022**, *7*, e202202559.

© The Chemical Society of Japan

非対称なナフタレン連結クロロフィル二量体の合成と自己集積

(名工大工[1]・名工大院工[2]・立命館大院生命科学[3]) ○廣瀬 優輔[1]・石井 辰磨[3]・樋口 真弘[1,2]・民秋 均[3]・松原 翔吾[1,2]
Synthesis of unsymmetric naphtalene-linked chlorophyll dimers and its self-assembly
([1]*Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology,* [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology,* [3]*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*)
○Yusuke Hirose,[1] Tatsuma Ishii,[3] Masahiro Higuchi,[1,2] Hitoshi Tamiaki,[3] Shogo Matsubara[1,2]

We had reported that self-assembly of chlorophyll dimers linked with naphthalene at the 1,4- and 2,7-positions with plane-symmetrical structure afforded the ring- and fiber-shaped aggregates similar to a natural light-harvesting antennas. However, chlorophyll dimers with axially symmetric structure self-assembled to form disordered aggregates, indicating that the nanostructure of the resulting aggregates was dependent on molecular symmetry. In this study, we report the synthesis of chlorophyll derivative dimers linked at 1,7- and 1,6-positions, which are unsymmetric positions of naphthalene, and its self-assembly behavior using AFM measurements, UV-vis absorption, and CD spectra.
Keywords : Supramolecule; Nanostructure; Photosynthesis; Light-harvesting antenna

光合成において太陽光の効率的な捕集を担っている光捕集アンテナは色素分子が規則正しく配列させることによって構築されている。アンテナ器官の持つ光機能を再現させるため、人工的にアンテナモデルを構築させる研究も行われている[1)]。我々はナフタレンの 1,4 位や 2,7 位にクロロフィル誘導体を連結させた面対称構造を有するクロロフィル二量体(Figure 1)を自己集積させることで、天然の光捕集アンテナにも見られるようなリング状やファイバー状の色素超分子を形成できることを報告している[2)]。しかし、同様の手法を用いて軸対称性を有する 1,5 位や 2,6 位でクロロフィルを連結したクロロフィル二量体を自己集積させたところ、無秩序な凝集体が得られ、分子の対称性によって得られる集積体のナノ構造が変化することが明らかになった。そこで本研究では、ナフタレンの非対称な位置である、1,7 位および 1,6 位にクロロフィル誘導体を連結させたクロロフィル二量体を合成し、AFM 測定、UV-vis、CD スペクトルを用いてその自己集積挙動を調査したのでここに報告する。

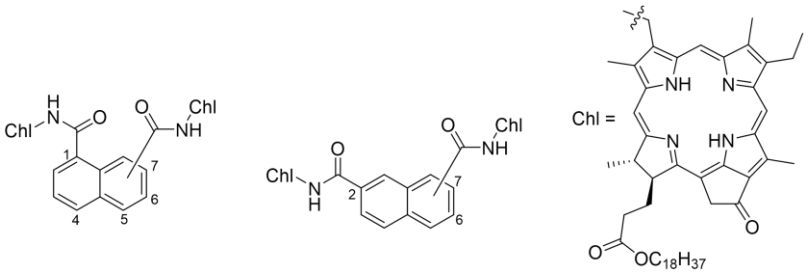


Figure 1. Chemical structure of naphthalene-linked chlorophyll dimers.

1) S. Matsubara, H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2020** *45*, 100385.
2) T. Ishii, S. Matsubara, H. Tamiaki, *Chem. Commun.* **2023** *59*, 1967–1970.

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:40 E1132(11号館 [3階] 1132)

[E1132-2am] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：佐々木 陽一、大山 陽介

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1132-2am-01]
Tröger塩基で連結したアントラセン二量体を用いた光アップコンバージョン
○宮地 龍一[1]、松井 康哲[1]、大垣 拓也[1]、池田 浩[1] (1. 阪公大)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1132-2am-02]
フロー光化学反応へ向けた多孔性高分子モノリス中でのフォトン・アップコンバージョン
○中川 さくら[1]、松本 尚士[1]、宇治 雅記[1]、金森 主祥[2,4]、中西 和樹[2,3]、楊井 伸浩[1,5] (1. 九州大学、2. 京都大学、3. 名古屋大学、4. JST PRESTO、5. JST CREST)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1132-2am-03]
アズレンダイマーの高次励起状態ダイナミクス
○澤田 侑大[1]、イリアス パパドポロス[2]、高田 亜美[3]、宮田 潔志[3]、恩田 健[3]、佐々木 陽一[2,4]、君塚 信夫[2,4] (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大院理、4. 九大 CMS)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1132-2am-04]
インドール誘導体によるキサンテン系色素光増感一重項酸素の生成抑制
○岡嶋 紀人[1]、八木 幹雄[2]、菊地 あづさ[2] (1. 横浜国立大学理工学府、2. 横浜国立大学工学研究院)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1132-2am-05]
コロール単量体及び二量体の合成と一重項酸素発生能
○善田 悠生[1]、藤村 卓也[1]、笹井 亮[1]、池上 崇久[1] (1. 島根大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1132-2am-06]
環中心にパラジウムイオンを導入したフタロシアニン金属錯体の合成と一重項酸素発生能
○乙原 翔大[1]、藤村 卓也[1]、笹井 亮[1]、池上 崇久[1] (1. 国立大学法人島根大学)

10:00 ~ 10:10
休憩

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1132-2am-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

インディゴ誘導体におけるエネルギー準位の精密制御とシングレットフィッション特性

○正岡 亜樹[1]、Masis Sirim[5]、Ilias Papadopoulos[2]、高田 亜美[3]、宮田 潔志[3]、恩田 健[3]、佐々木 陽一[2,4]、君塚 信夫[2,4] (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大院理、4. 九大CMS、5. マインツ大)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1132-2am-08]
異なる部位で連結させたペリレンジイミド連結体における高効率分子内一重項分裂

○大根田 璽[1]、酒井 隼人[1]、羽曾部 卓[1] (1. 慶大理工)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1132-2am-09]
一重項分裂の発現をめざしたペリレン二量体の合成と光物性

○真保 遼子[1]、酒井 隼人[1]、羽曾部 卓[1] (1. 慶大理工)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1132-2am-10]
光エネルギーを駆動力とするアルデヒドとアルコールの縮合反応

○安藤 早春[1]、田中 健太[2]、髙村 浩由[1]、門田 功[1] (1. 岡山大院自然、2. 岡山大基礎研)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1132-2am-11]
有機フォトレドックス触媒を用いた[2+2]環化付加反応によるハロシクロブタンの合成

○水谷 明日香[1]、田中 健太[2]、髙村 浩由[3]、門田 功[3] (1. 岡山大理、2. 岡山大基礎研、3. 岡山大院自然)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1132-2am-12]
ホウ素錯体を担持した高分子の光励起によるアルキルラジカルの生成とその応用

○石井 良誠[1]、廣畑 智紀[1]、佐藤 宏亮[1]、大宮 寛久[2]、稲木 信介[1] (1. 東京工業大学、2. 京都大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1132-2am-13]
アミンとアントラセン間の光誘起電子移動を利用したCO_2検出が可能な蛍光性ナノゲルの創製

○木村 友香[1]、井福 雅也[3]、本田 竜太朗[2]、小野 利和[3]、星野 友[3] (1. 九州大学工学部、2. JCCL、3. 九州大学大学院工学府)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1132-2am-14]
フェナジン系光増感剤により誘起されるルミノールの化学発光を利用した水分検出システムの構築

○伊田 悠人[1]、大平 一輝[1]、今任 景一[1]、大山 陽介[1] (1. 広島大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1132-2am-15]
ICT-FRET型蛍光性水センサーの開発

© 2024 公益社団法人日本化学会

○奥谷 恒亮[1]、田尾 和喜[1]、今任 景一[1]、大山 陽介[1] (1. 広島大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

Tröger 塩基で連結したアントラセン二量体を用いた光アップコンバージョン

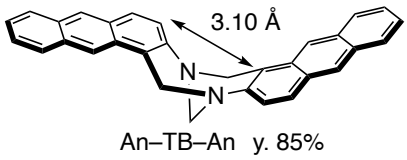
（阪公大院工）◯宮地 龍一・松井 康哲・大垣 拓也・池田 浩

Photon Upconversion Using Anthracene Dyad Linked by Tröger's Base (*Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ.*) ◯Ryoichi Miyachi, Yasunori Matsui, Takuya Ogaki, Hiroshi Ikeda

Photon upconversion (PUC) is a molecular technology that converts a low-energy light to a higher-energy light by triplet energy transfer and triplet–triplet annihilation (TTA) using an energy donor and acceptor. One idea to improve the efficiency of PUC is to link energy acceptors, which provides an increment the efficiency of TTA due to the long lifetime of the triplet state[1] and the concomitant occurrence of intra- and intermolecular TTA[2]. In this work, we synthesized an anthracene (An) dyad possessing Tröger's base[3,4] (TB), An–TB–An, and evaluated its photophysical properties and PUC behavior.

According to density functional theory (DFT) calculations, the dihedral angle between the two An parts in An–TB–An is 99.8° and the distance between the shortest benzene rings is 3.10 Å. From this geometry, an efficient TTA is expected. In fact, when a CH_2Cl_2 solution containing an energy donor, platinum octaethylporphyrin (Por), and An–TB–An was irradiated with 532-nm light to excite only Por, photoluminescence of An–TB–An was observed at *ca.* 450 nm.
Keywords: Triplet Lifetime; Energy Transfer; Triplet–Triplet Annihilation; Dexter Mechanism

光アップコンバージョン（PUC）とは，三重項エネルギー移動と三重項-三重項消滅（TTA）を利用して低エネルギー光子を高エネルギー光子に変換する分子技術である．PUC の高効率化のための一案はエネルギーアクセプターを連結することで，三重項状態の長寿命化 [1] と分子内/分子間 TTA の併発 [2] が起こり，TTA の効率化が期待できる．そこで本研究では，アクセプターである 2 つのアントラセン（An）を Tröger 塩基 [3,4]（TB）で連結した An–TB–An（Fig. 1）に着目し，その PUC 特性を調査した．



Scheme 1. Synthesize of An–TB–An.

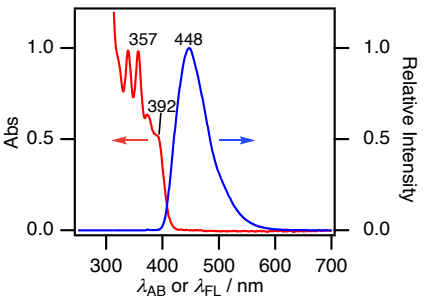


Fig. 1. UV-Vis absorption (red) and PL (blue) spectra of An–TB–An in CH_2Cl_2 (1.0×10^{-4} M, λ_{EX} = 373 nm).

密度汎関数理論（DFT）計算によれば，An–TB–An の 2 つの An 部の 2 面角は 99.8°，最短のベンゼン環炭素間の距離は 3.10 Å と非常に近く，効率のよい TTA が期待された．実際，エネルギードナーである白金オクタエチルポルフィリン（Por）と An–TB–An を含む CH_2Cl_2 溶液に 532 nm 光を照射して Por だけを励起すると，450 nm 付近に An–TB–An の PUC 発光（参考：Fig. 2，An–TB–An のフォトルミネッセンス）が観測された．

1. Kanoh, M.; Matsui,Y.; Ikeda, H. *et al. J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 4831–4837.
2. Tykwinski, R. M.; Guldi, D. M. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 18260–18275.
3. Tröger, J. *J. Prakt. Chem*. **1887**, *36*, 225–245.
4. Diao, Z.-J.; Sun, L.-B. *et al*. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2023,** *62,* e202301739.

© The Chemical Society of Japan

フロー光化学反応へ向けた多孔性高分子モノリス中でのフォトン・アップコンバージョン

（九大工[1]・九大院工[2]・京大院理[3]・名大 IMaSS[4]・京大 iCeMS[5]・JST PRESTO[6]・JST CREST[7]）○中川 さくら[1]・松本 尚士[2]・宇治 雅記[2]・金森 主祥[3,6]・中西 和樹[4,5]・楊井 伸浩[2,7]

Photon upconverting porous polymer monoliths for flow photochemistry ([1]*Sch. Eng., Kyushu Univ.*, [2]*Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.*, [3]*Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.*, [4]*IMaSS, Nagoya Univ.*, [5]*iCeMS, Kyoto Univ.*, [6]*PRESTO, JST*, [7]*CREST, JST*) ○Sakura Nakagawa[1], Naoto Matsumoto[2], Masanori Uji[2], Kazuyoshi Kanamori[3,6], Kazuki Nakanishi[4,5], Nobuhiro Yanai[2,7]

Ultraviolet (UV) light is useful in driving various photochemical reactions. However, it is impractical due to the limited UV light sources and the low UV transmittance of reaction vessels. As an alternative route, triplet-triplet annihilation-based photon upconversion (TTA-UC) is one of the methods to generate UV light from visible light,[1)] but photoreactions using UC from visible to UV light have only been reported in solution systems. Here, we report on the development of solid-state porous polymer monoliths that exhibit TTA-UC from visible to UV light for application to flow photochemical reactions. The monolith is a porous material with μm-scale co-continuous structures, enabling the use of flow systems. It was synthesized by polymerizing styrene dissolving a ketocoumarin derivative (donor) and a naphthalene derivative (acceptor)[2)] (Fig. 1). UC emission in the UV region was observed when 445 nm CW laser was irradiated to the monoliths. Reactions requiring UV light are expected to be driven by visible light.

Keywords : Photon upconversion; Triplet-triplet annihilation; Monoliths; Polymer

紫外光は幅広い光化学反応の駆動に有用であるが、光源の効率や反応容器の紫外光透過率の低さにより利用が困難である。一方、三重項−三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン（TTA-UC）は、可視光を紫外光に変換する方法の一つであり、新たな紫外光生成法として注目を集めている[1)]。しかし可視光から紫外光への TTA-UC を用いた光反応は溶液系でしか報告されておらず、連続した光反応の達成に向け固体材料の開発が望まれてきた。そこで本研究では、可視光から紫外光への TTA-UC を示す多孔質モノリス材料の開発と光反応への応用に着目した。ドナーとしてケトクマリン誘導体、アクセプターとしてナフタレン誘導体[2)]をモノマーに溶解させて重合し、μm スケールの共連続構造を有する多孔質ポリマーモノリスを作製した（Fig. 1）。モノリスに 445 nm の CW レーザーを照射すると紫外域に UC 発光が確認された。これにより、紫外光を必要とする光反応が可視光照射で駆動可能となることが期待される。

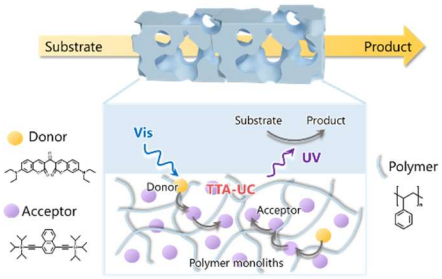


Fig. 1 Schematic diagram of polymer monoliths for flow chemistry.

1) M. Uji, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202301506.
2) M. Uji, et al., *J. Mater. Chem. C*, **2022**,10, 4558-4562.

© The Chemical Society of Japan

アズレンダイマーの高次励起状態ダイナミクス

(九大工[1]・九大院工[2]・九大院理[3]・九大 CMS[4]) ○澤田 侑大[1]・Ilias Papadopoulos[2]・高田 亜美[3]・宮田 潔志[3]・恩田 健[3]・佐々木 陽一[2,4]・君塚 信夫[2,4]
Excited-state dynamics of azulene dimers ([1]*Fac. Eng., Kyushu Univ.*, [2]*Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ,* [3]*Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ.,* [4]*CMS, Kyushu Univ.*) ○ Yuta Sawada[1]・Ilias Papadopoulos[2]・Ami Takada[3]・Kiyoshi Miyata[3]・Ken Onda[3]・Yoichi Sasaki[2,4]・Nobuo Kimizuka[2,4]

Azulene, an isomer of naphthalene, has been widely known as a molecule showing fluorescence from a higher-lying excited state called anti-Kasha fluorescence. So far, various azulene derivatives have been developed for applications such as organic field electronic transistors and solar cells. However, the excited-state dynamics of azulene in assemblies/conjugates have yet to be understood in detail. In this work, we designed and synthesized an azulene dimer with a xanthene linker, and the excited-state dynamics were investigated based on ultrafast spectroscopy.

The anti-Kasha fluorescence of the azulene dimer was very weak compared to the azulene, and the transient absorption of the dimer decayed rapidly on the pico-second timescale. These results indicate the existence of fast relaxation processes due to the dimer structure. In the presentation, we will discuss the possible decay processes with the results of DFT calculations.
Keywords : Excited-state dynamics; Azulene; Dimer; Higher-lying excited states; Transient absorption spectroscopy

ナフタレンの構造異性体であるアズレンは、高次励起状態からの anti-Kasha けい光を示すことが知られている。これまでに、有機トランジスタや太陽電池などへの応用に向けて様々なアズレン誘導体の開発が進められてきた[1)]。しかし、複数のアズレン分子が集合あるいは連結した系において励起状態ダイナミクスを制御することは、その重要性にもかかわらず未開拓である。本研究では、キサンテンを架橋構造に持つアズレンダイマー **1** を新たに分子設計・合成し、超高速分光に基づく励起状態ダイナミクスの解明を試みた。

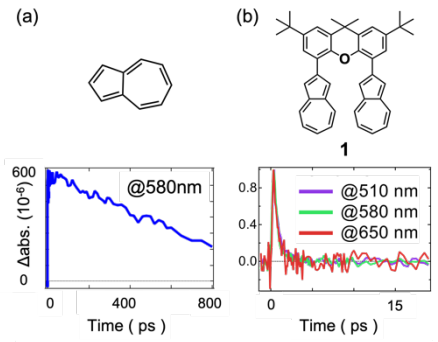


Fig.1 Dynamics of transient absorption signal of (a) azulene and (b) azulene dimer **1** with xanthene linker

合成したダイマー **1** の高次励起状態からの発光はアズレンのそれに比べて著しく弱かった。また、過渡吸収スペクトルからピコ秒スケールの緩和が確認され、ダイマー化に由来する高速な緩和過程の存在が示唆された。当日は緩和過程について量子化学計算の結果と合わせて議論を行う予定である。

1) H. Xin, B. Hou, X. Gao, *Acc. Chem. Res.*, **2021**, *54*, 1737–1753.

© The Chemical Society of Japan

インドール誘導体によるキサンテン系色素光増感一重項酸素の生成抑制

(1 横浜国大院理工) ○岡嶋 紀人 1・八木 幹雄 1・菊地 あづさ 1

Suppression of Xanthene Dye-Photosensitized Singlet Oxygen Generation by Indole Derivatives ([1]*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*)
○Norito Okajima,[1] Mikio Yagi,[1] Azusa Kikuchi[1]

Xanthene dyes are commonly used as dyestuffs in the food, cosmetics, and textile industries. Xanthe dyes are efficient singlet oxygen photosensitizers. To prevent the deleterious effects of singlet oxygen on health, quenching of singlet oxygen by various substances has been reported. Singlet oxygen shows a characteristic phosphorescence band at 1274 nm. In this study, we have studied the suppression of xanthene dye-sensitized singlet oxygen generation by indole derivatives through the measurements of time-resolved near IR phosphorescence in phosphate buffer solutions at pH 7.4. Xanthene dyes studied were eosin Y, phloxine B, and rose bengal.

Keywords: Xanthene dye; Indole; Singlet oxygen

キサンテン系色素は，食品，化粧品および繊維産業において染料として広く使用されている [1)]。キサンテン系色素は光増感分子として作用し，効率よく一重項酸素を生成する [2,3)]。一重項酸素は健康に悪影響を及ぼすため，種々の化合物が一重項酸素消光分子として報告されている [4)]。一重項酸素は 1274 nm に特異的な微弱りん光を発する。本研究では，パルスレーザー励起による時間分解近赤外発光測定を行い，キサンテン系色素光増感一重項酸素生成がインドール(Ind)誘導体により抑制されることを明らかにした。使用したキサンテン系色素はエオシン Y(EoY)，フロキシン B(PhB)およびローズベンガル(RB)，インドール誘導体は 5 位のアミノ(5-AI)，シアノ(5-CI)，ヒドロキシ(5-HI)，ニトロ(5-NI)およびメチル(5-MI)置換体である。一重項酸素の生成抑制機構を明らかにするために，過渡吸収測定を行った。

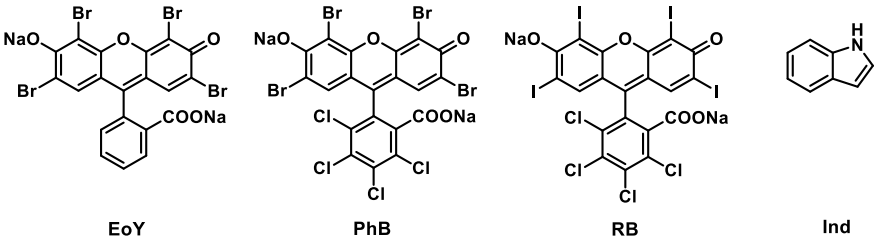


Figure 1. Molecular structures of xanthene dyes and indole.

1) H. Kato, K. Komagoe, Y. Nakanishi, T. Inoue, T. Katsu, *Photochem. Photobiol*. **2012**, *88*, 423.
2) D. C. Neckers, O. M. Valdes-Aguilera, *Adv. Photochem*. **1993**, *18*, 315.
3) J. R. Kim, S. Michielsen, *J. Appl. Polym. Sci*. **2015**, *132*, 42114.
4) F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24*, 663.

© The Chemical Society of Japan

コロール単量体及び二量体の合成と一重項酸素発生能

(島根大院自然[1]) ○善田 悠生[1]・藤村 卓也[1]・笹井 亮[1]・池上 崇久[1]
Synthesis and Singlet Oxygen Generation Ability of Corrole Monomers and Dimers ([1]*Grad. Sch. Nat. Sci. & Tech., Shimane University.*) ○Yuki Zenta,[1] Takuya Fujimura,[1] Ryo Sasai[1], Takahisa Ikeue[1]

In recent years, various porphyrinoids have been used in the field of photodynamic therapy (PDT). Corrole, one of the porphyrinoids, is expected to be used as a photosensitizer in photodynamic therapy because it is known to generate singlet oxygen by photoirradiation. In this experiment, monomers and dimers of corrole were synthesized and their spectroscopic properties were examined. In this presentation, singlet oxygen generation ability by photolysis reaction was examined, and it is also reported.

Keywords : corrole; photodynamic therapy; singlet oxygen; water solubility

コロールは、19 個の炭素原子と 4 個の窒素原子からなる芳香族化合物である。コロールは生体内で代謝活動における補酵素としてビタミン B_{12} の構成要素の一つであるシアノコバラミンの中心骨格に類似した構造を持つ。また、光照射による一重項酸素が生成されることが知られているため、光線力学的治療の光増感剤としての応用が期待されている。

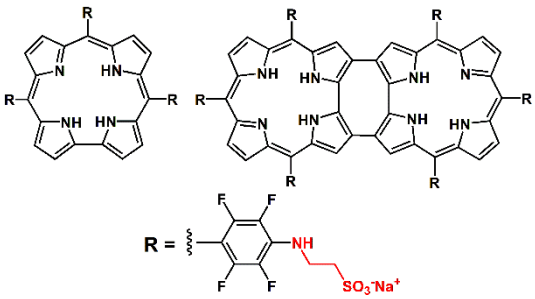


図 1. 水溶性コロール単量体及び二量体

そこで、本研究では、コロール単量体及び二量体の合成を行った。また、約 60 % が水を主成分とする「体液」である生体内に応用する。そこで我々は、図 1 に示すようなコロール環の meso-位に水溶性置換基を導入することで水溶性化を行った。

図 2 に、水溶性コロール単量体及び二量体の PBS 中における吸収スペクトルを示す。水溶性コロール単量体では、Soret-band が 416 nm に、Q-band が 577 nm, 609 nm に観測された。一方、水溶性コロール二量体では、Soret-band が 398 nm に、Q-band が 720 nm に観測され、Q-band が長波長シフトした。また、単量体と二量体はいずれも PBS 中で会合体を形成しないことを確認した。

本発表では、コロール単量体、二量体における一重項酸素発生能についても報告する。

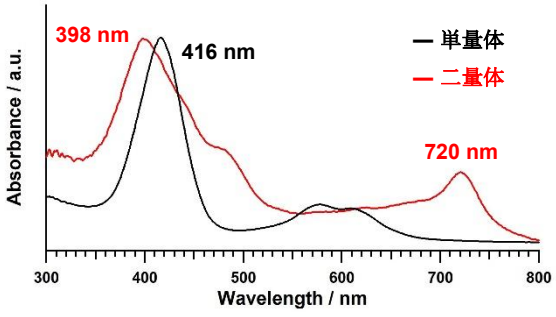


図 2. 水溶性コロール単量体及び二量体の吸収スペクトル (PBS 中)

© The Chemical Society of Japan

環中心にパラジウムイオンを導入したフタロシアニン金属錯体の合成と一重項酸素発生能

（島根大院自然[1]）○乙原 翔大[1]・竹下 敬斗[1]・藤村 卓也[1]・笹井 亮[1]・池上 崇久[1]
Singlet Oxygen Generating Ability of Phthalocyanine Metal Complexes with Palladium Ions at the Ring Center ([1]*Grad. Sch. Nat. Sci. & Tech., Shimane Univ.*) ○Shota Otohara[1], Hiroto Tkeshita[1], Takuya Fujimura[1], Ryo Sasai[1], Takahisa Ikeue[1]

Phthalocyanine metal complexes produce $1O_2$ by light irradiation and are expected to be used as photosensitizers in photodynamic therapy. A phthalocyanine metal complex was synthesized by introducing a palladium ion into the center of the phthalocyanine ring and inserting eight water-soluble substituents around the ring. In this report, singlet oxygen generation ability by photolysis reaction is reported.

Keywords : phthalocyanine; photodynamic therapy; singlet oxygen; water solubility

フタロシアニン金属錯体は、金属イオンが環中心に挿入された平面型錯体であり、拡がった π 共役系由来の化学的安定性や特徴的な吸収帯を生体透過率の高い近赤外領域に有している。また、光照射による $^1O_2$ が生成されることが知られており、光線力学的治療(PDT)の光増感剤としての応用が期待されている。しかし、フタロシアニンは水系溶媒中での環同士の相互作用による会合形成により、蛍光が自己消光し、光増感剤としての機能が失われるといった課題もある。本研究では、図 1 に示すフタロシアニン環の中心にパラジウムイオンを導入した水溶性フタロシアニン金属錯体を合成することにより、光増感剤への応用を目的とした。

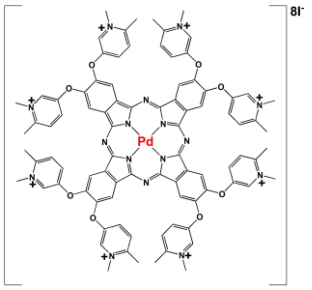


図 1. フタロシアニン金属錯体(PdPc)

本実験では、図 1 に示すフタロシアニン環の周辺に 8 つのカチオン性置換基を導入し、中心金属にパラジウムを挿入した水溶性フタロシアニン金属錯体(PdPc)を合成した。図 2 には DMSO 中でのカチオン性パラジウムフタロシアニンの吸収スペクトルを示している。ピークとして PdPc は 661 nm, 596 nm を示した。また、DPBF による光分解反応も行い、一重項酸素発生能も確認したため、併せて報告する。

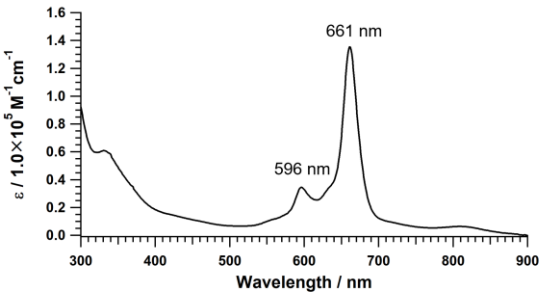


図 2. PdPc における DMSO 中の吸収スペクトル

© The Chemical Society of Japan

インディゴ誘導体におけるエネルギー準位の精密制御とシングレットフィッション特性

(九大工[1]・九大院工[2]・九大院理[3]・九大 CMS[4]・マインツ大[5]) ○正岡 亜樹[1]・Sipim Masis Marcel[5]・Ilias Papadopoulos[2]・高田 亜美[3]・宮田 潔志[3]・恩田 健[3]・佐々木 陽一[2,4]・君塚 信夫[2,4]

Controlled energy landscape of indigo derivatives and their singlet fission characteristics ([1]Fac. Eng., Kyushu Univ., [2]Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., [3]Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ., [4]CMS, Kyushu Univ., [5]JGU) ○Aki Masaoka[1], Sipim Masis Marcel[5], Ilias Papadopoulos[2], Ami Takada[3], Kiyoshi Miyata[3], Ken Onda[3], Yoichi Sasaki[2,4], Nobuo Kimizuka[2,4]

Singlet fission (SF) is a multiple exciton generation process that produces two triplet excitons from a singlet exciton that occurs in certain organic molecular assemblies. Although SF has attracted much attention in recent years as a strategy to double the efficiency of photovoltaics and photocatalysis, its practical application has not progressed much due to the limited selection of molecules with suitable energy levels ($E(S_1) > 2E(T_1)$). In this study, we evaluated the SF properties of *N,N'*-disubstituted indigo compounds which can be easily synthesized from indigo in a maximum of two steps and whose energy levels can be precisely controlled by substituents. In this presentation, we will report magnetic field-dependent photoluminescence and transient absorption spectra of *N,N'*-disubstituted indigo compounds with different energy levels designed based on quantum chemical calculations.
Keywords : Singlet Fission; Indigo; Magnetic field effect; Transient absorption spectroscopy

特定の有機分子集合体で生じるシングレットフィッション (SF) は、1 つの一重項励起子から 2 つの三重項励起子を生成する光物理過程であり、太陽光発電や光触媒の効率を倍増させる戦略として近年注目を集めている[1]。これまで、SF はアセン誘導体を中心に研究が進められてきたが、適切な一重項・三重項のエネルギー準位 ($E(S_1) > 2E(T_1)$) を持つ分子が少なく、またその光安定性が低いことが課題となり、展開を阻んでいる。

そこで、本研究では固体状態での効率的な SF が期待できる新たな化合物群として、*N,N'*-置換インディゴ誘導体に着目し、その SF 特性を評価した (**Fig. 1**)。*N,N'*-置換インディゴ誘導体は、インディゴから最大 2 ステップで簡単に合成することができ、置換基によるエネルギー準位の制御が可能であるという点で有用である。

講演では、量子化学計算に基づき設計した数種類の *N,N'*-置換インディゴ誘導体について、磁場依存発光強度測定および過渡吸収測定の結果を中心に報告する予定である。

1) M. B. Smith et al., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 11, 6891–6936.

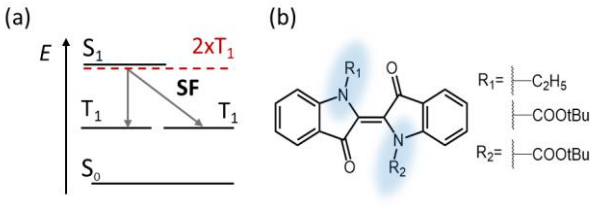


Fig. 1 (a) Energy diagram of singlet fission. (b) Chemical structures of *N,N'*-disubstituted indigo compounds.

© The Chemical Society of Japan

異なる部位で連結させたペリレンジイミド連結体における高効率分子内一重項分裂

（慶大理工）○大根田 璽・酒井 隼人・羽曾部 卓

High-Yield Intramolecular Singlet Fission in Headland-to-Bay-Linked Perylenediimide Assemblies (*Faculty of Science and Technology, Keio University*)

○Takumi Oneda, Hayato Sakai, Taku Hasobe

Although perylenediimide (PDI) satisfies the energy matching conditions between excited singlet and triplet states for occurrence of singlet fission (SF), research examples of Intramolecular SF (ISF) using PDI dimers are quite limited because of the occurrence of excimer and symmetry-breaking charge separation in most systems. This suggests that appropriate structural control between two neighboring chromophores is required for efficient ISF. In contrast to conventional PDI dimers bridged at the same linkage positions, we newly synthesized headland-to-bay-linked PDI dimers to achieve the efficient ISF.

Keywords：Perylenediimide; Singlet Fission; Photophysical Property

ペリレンジイミド (PDI) は、高い可視吸収能を有する *n* 型有機半導体材料として知られており、PDI 骨格の三種類の置換部位への置換基導入に伴う物性制御が期待できる。PDI の分子集合体における光機能化の例として、近接二分子間で一光子吸収から二つの三重項励起子を生成する一重項分裂（SF）が挙げられる。SF 発現のための分子設計として共有結合によって連結した二量体が広く研究されており、主にアセン分子で多くの報告例がある[1]。しかしながら、PDI 二量体における SF の報告例は極めて限られており、このことから PDI での高効率な SF 発現には色素間の構造制御が不可欠といえる。本研究では、PDI 二量体での分子内 SF 発現を目指し、従来の PDI 二量体で報告されていた同じ部位での連結ではなく、Fig. 1 のように、ヘッドランド(*h*) 位とベイ(*b*) 位との連結を組み合わせた PDI 二量体を合成し、分光特性評価を行った。その結果、*m*-*b*,*h*-$(PDI)_2$ では高効率な分子内 SF の進行が確認された。

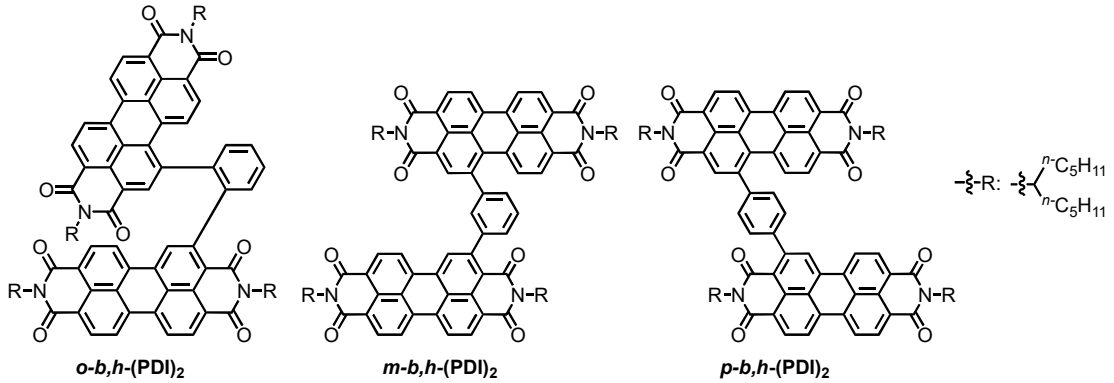


Fig. 1 本研究で用いた化合物

1) Hasobe, T. et al. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 390.
2) Horinouchi, H.; Sakai, H.; Hasobe, T. et al. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9631.

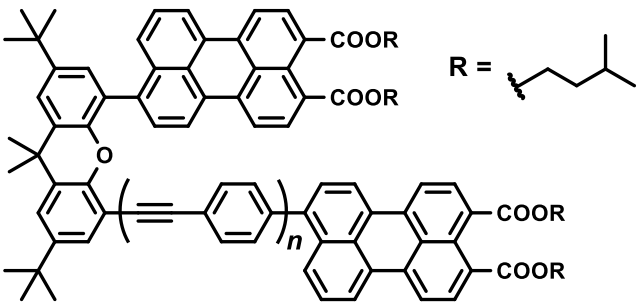
© The Chemical Society of Japan

一重項分裂の発現をめざしたペリレン二量体の合成と光物性評価

（慶大理工）○真保 遼子・酒井 隼人・羽曾部 卓
Syntheses and Photophysical Properties of Perylene Dimers for Singlet Fission (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Ryoko Shimbo, Hayato Sakai, Taku Hasobe

Singlet Fission (SF) is a multi-exciton generation process that produces two individual triplet excitons from one-photon absorption in two nearby chromophores. SF has been widely studied using acenes, whereas one of the serious problems is the extremely weak reduction properties of the triplet excited states due to the small excitation energies. In contrast, perylene has the relatively higher excitation energies and the stronger reduction properties of the triplet excited states. In this study, we synthesized a series of cofacial perylene dimers through xanthene linker with different electronic coupling between chromophores for occurrence of intramolecular SF and evaluated the photophysical properties.
Keywords : Singlet Fission; Perylene

一重項分裂 (Singlet Fission) とは、最低一重項励起状態 (S_1) の分子が近接する基底状態の分子と相互作用し、二つの最低三重項励起状態 (T_1) が生成する多励起子生成過程である [1]。SF 発現のエネルギー条件として、S_1 のエネルギーが T_1 のエネルギーの 2 倍以上であることが挙げられる。複数のベンゼン環が直線状に縮環したアセン系分子はエネルギー条件をよく満たし、高効率な SF の発現が多数報告されている。しかしながら、縮環数の増加に伴って T_1 のエネルギーは低下し、その後の化学反応への利用が困難になる。一方、ベンゼン環が非直線状に縮環したペリレンはアセン系分子よりも高い T_1 のエネルギーを有し、T_1 における還元力も高い。SF 発現に必須の S_1 と T_1 のエネルギー条件をおおむね満たすものの、競合するエキシマーの発現によって一重項分裂の報告例は数例に限られ、その収率も極めて低い [2]。



***n* = 0: Xan-(0,0)-(PDE)$_2$**
***n* = 1: Xan-(0,EPh)-(PDE)$_2$**

Fig. 1 本研究で合成済みの化合物構造

そこで、本研究ではペリレン同士が向かい合う配向が可能なリンカーとして複数の候補を挙げ、まずはキサンテンをリンカーとする二量体の合成に取り組んだ (Fig. 1)。スペーサー長を変化させることでペリレン間の相互作用を系統的な制御が期待される。現在、n = 0,1 の合成が完了し、スペーサーの長さが異なる二量体の合成を進めたのち、励起状態評価を行う予定である。

1) Hasobe, T.; Nakamura, S.; Tkachenko, N. V.; Kobori, Y. *ACS Energy Lett*. **2022**, *7*, 390.
2) Korovina, N. V.; Chang, C. H.; Johnson, J. C. *Nat. Chem*. **2020**, *12*, 391.

© The Chemical Society of Japan

光エネルギーを駆動力とするアルデヒドとアルコールの縮合反応

（岡山大院自然[1]・岡山大基礎研[2]）○安藤早春[1]・田中健太[2]・髙村浩由[1]・門田功[1]
Light-induced condensation reactions of aldehydes with alcohols ([1]*Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,* [2]*Research Institute for Interdisciplinary Science*, *Okayama University*) ○ Haru Ando,[1] Kenta Tanaka,[2] Hiroyoshi Takamura,[1] Isao Kadota[1]

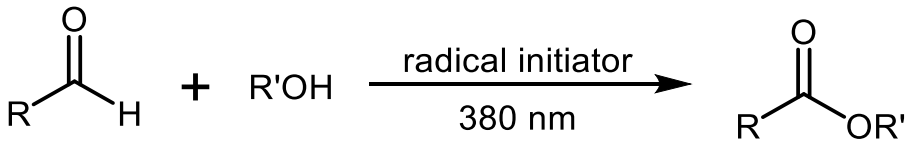
Esters and lactones are important structural motifs found in a wide range of natural products and biologically active compounds. The conventional esterification mainly focuses on the use of carboxylic acids as a substrate in the presence of condensation reagents, whereas it needs to use the quantitative condensation reagents and synthesize carboxylic acids from the corresponding alcohols via 2 steps oxidation process.

We have developed light-induced various organic synthesis reactions. Based on above, herein, we report the light-induced condensation reaction of aldehyde with alcohol. When we carried out the reaction of aldehydes with alcohols in the presence of radical initiator under light irradiation, the desired esters were obtained in good yields. It was found that the reaction can be applied to not only aromatic aldehydes but also aliphatic aldehydes.

Keywords : Condensation; Aldehyde; Light; Ester; Lactone

エステルやラクトンを有する天然物は数多く存在し、その興味深い生理活性から全合成が精力的に研究されている。これまでのエステル化反応は主にカルボン酸及びアルコールに対して縮合剤を利用した手法が開発されてきたが、通常カルボン酸は対応するアルコールの 2 段階酸化により誘導する必要があることや、化学両論量の縮合剤を用いる必要があるといった課題点があった。[1)]

当研究室ではこれまでに光エネルギーを利用した様々な合成反応の開発に成功している。[2)] このような背景から、本研究では可視光を駆動力としたアルデヒドとアルコールの縮合反応を開発することを目的とした。その結果、アルデヒドおよびアルコールに対してラジカル開始剤存在下、380nm の光を照射することで、対応するエステルを合成することに成功した。本反応は、芳香族アルデヒドのみならず脂肪族アルデヒドにおいても適応可能であることが分かった。



1) a) Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem Int, Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522-524. b) Shiina, I.; Kubota, M.; Ibuka, R. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7535.
2) a) Nohara, S.; Iwai, S.; Yamaguchi, N.; Asada, Y.; Kamiyama, Y.; Tanaka, Y.; Tanaka, K.; Hoshino, Y. *Synlett* **2023**, *In press.* b) Tanaka, K.; Kishimoto, M.; Tanaka, Y.; Kamiyama, Y.; Asada, Y.; Sukekawa, M.; Ohtsuka, N.; Suzuki, T.; Momiyama, N.; Honda, K; Hoshino, Y. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 3319.

© The Chemical Society of Japan

有機フォトレドックス触媒を用いた[2+2]環化付加反応によるハロシクロブタンの合成

（岡山大理[1]・岡山大基礎研[2]・岡山大院自然[3]）○水谷 明日香[1]・田中 健太[2]・髙村 浩由[3]・門田 功[3]

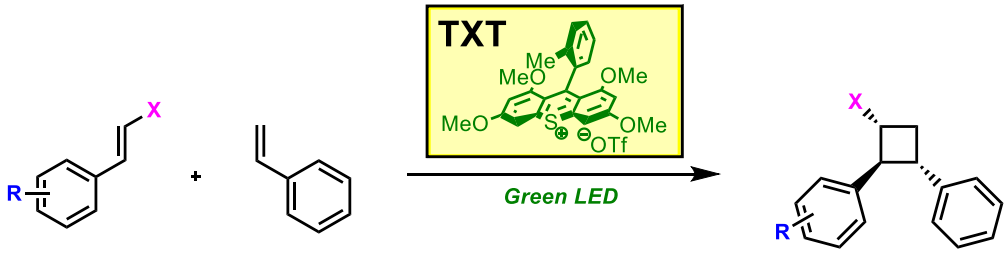
Organophotoredox Catalyzed [2+2] Cycloadditions for the Synthesis of Halocyclobutanes

([1]*School of Science, Okayama University,* [2]*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University,* [3]*Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Asuka Mizutani,[1] Kenta Tanaka,[2] Hiroyoshi Takamura,[3] Isao Kadota[3]

Cyclobutane is an important chemical structure found in various natural products and bioactive compounds. Due to the utility of cyclobutanes, a number of transition metal catalyzed synthetic reactions have been developed. More recently, Liu and co-author reported the [2+2] cycloadditions of vinylboronate esters for the synthesis of boron containing cyclobutanes, which can convert to various functional groups. Meanwhile, we have developed the design and synthesis of thioxanthylium organophotoredox catalyst (TXT), which can be activated by green-light irradiation. Based on the above, herein, we report organophotoredox catalyzed [2+2] cycloadditions for the synthesis of halocyclobutanes.

Keywords : Photoredox catalyst; [2+2] cycloaddition; Halocyclobutane; Visible light

シクロブタンは様々な天然物や生理活性物質に含まれる重要な化学構造である。シクロブタンを合成する代表的な手法の一つとして、可視光を光源とすることのできるフォトレドックス触媒反応がある。これまでに報告された反応では、主に遷移金属触媒を用いた[2+2]環化付加反応であった。最近では、ビニルボロン酸エステルの[2+2]環化付加反応により、官能基変換が容易なホウ素を有するシクロブタンの合成が報告されている。[1)] 当研究室ではこれまでに緑色光を光源とすることができる有機フォトレドックス触媒(TXT)の開発に成功している。[2)] このような背景から、本研究では TXT 触媒を利用したハロスチレンの[2+2]環化付加反応により、官能基変換が容易なハロゲン原子が置換したシクロブタンの合成を目的とし研究を行った。



1) Liu, Y.; Ni, D.; Stevenon, B. G.; Tripathy, V. ; Braley, S. E.; Raghavachari, K.; Swierk, J. R.; Brown, M. K. *Angew, Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200725.
2) a) Nohara, S.; Iwai, S.; Yamaguchi, N.; Asada, Y.; Kamiyama, Y.; Tanaka, Y.; Tanaka, K.; Hoshino, Y. Synlett **2023**, *In Press*. b) Tanaka, K.; Kishimoto, M.; Tanaka, Y.; Kamiyama, Y.; Asada, Y.; Sukekawa, M.; Ohtsuka, N.; Suzuki, T.; Momiyama, N.; Honda, K; Hoshino, Y. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 3319.

© The Chemical Society of Japan

ホウ素錯体を担持した高分子の光励起によるアルキルラジカルの生成とその応用

(東工大物質理工[1]・京大化研[2]) ○石井 良誠[1]・廣畑 智紀[1]・佐藤 宏亮[1]・大宮 寛久[2]・稲木 信介[1]

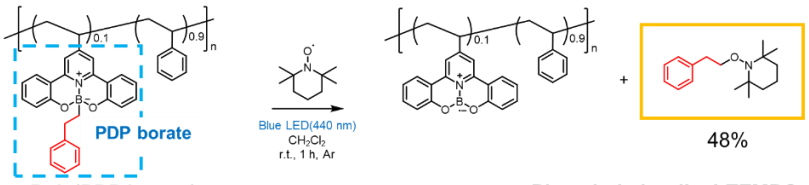
Generation of alkyl radicals by photo-excitation of boron complex-supported polymers and their applications ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Ryosei Ishii[1], Tomoki Hirohata[1], Kosuke Sato[1], Hirohisa Ohmiya[2], Shinsuke Inagi[1]

2,2′-(Pyridine-2,6-diyl)diphenol (PDP) boron-ate complexes are readily excited by blue light irradiation to undergo carbon-boron bond cleavage, resulting in the generation of alkyl radicals. Although this method can easily generate alkyl radicals useful for organic synthesis under mild conditions, it has the disadvantages that purification after complex formation is complicated and that by-products having a PDP skeleton are generated after alkyl radical generation. In this study, we aimed to simplify the isolation and purification steps by designing polymer-supported PDP boron-ate complexes. When a polymer with PDP in the side chain was irradiated with 440 nm blue light in dichloromethane in the presence of the radical scavenger (TEMPO), a phenylethyl radical-TEMPO adduct was obtained with a yield of 48%. It was found that the synthesized polymer could act as an alkyl radical source. Furthermore, the polymer components could be easily separated after the reaction.

Keywords : Photo-responsive polymer, Boron complex, Generation of radicals, Photo excitation

2,2′-(Pyridine-2,6-diyl)diphenol (PDP) ホウ素アート錯体は、可視光照射によって励起され、炭素–ホウ素結合の開裂を伴いアルキルラジカルを与える[1)]。本手法は、温和な条件下で有機合成に有用なアルキルラジカルを容易に生成できる反面、錯体形成後の精製が煩雑である点や、アルキルラジカル生成後に PDP 骨格を有する副生成物が生じるなどの課題を有する。本研究では、PDP ホウ素アート錯体を高分子化することによって工程ごとの単離精製操作の簡略化を目的とした。

側鎖に PDP ホウ素アート錯体を有する高分子 Poly(PDP borate)を合成し、ラジカル捕捉剤である TEMPO 存在下、ジクロロメタン中で 440 nm の可視光を照射したところ、48%収率でフェニルエチルラジカル–TEMPO 付加体が得られた。つまり、高分子に担持した PDP ホウ素錯体部位が、アルキルラジカル源として合成化学的に利用できることを見出した。さらに、高分子成分は簡便に分離することが可能であった。



1) (a) H. Ohmiya, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9938–9943. (b) H. Ohmiya, *et al.*, *Org. Lett.*, **2021**, *23*, 5865–5870.

© The Chemical Society of Japan

アミンとアントラセン間の光誘起電子移動を利用した CO_2 検出が可能な蛍光性ナノゲルの創製

(九大工[1]、JCCL[2]、九大院工[3]) ○木村 友香[1]・井福 雅也[3]・本田 竜太朗[2]、小野 利和[3]、星野 友[3]

Creation of fluorescent nanogels capable of CO_2 detection by photo-induced electron transfer of amines and anthracene ([1]*School of Engineering, Kyushu University*, [2]*JCCL*, [3]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Tomoka Kimura,[1] Masaya Ifuku[3], Ryutaro Honda[2], Toshikazu Ono[3], Yu Hoshino[3]

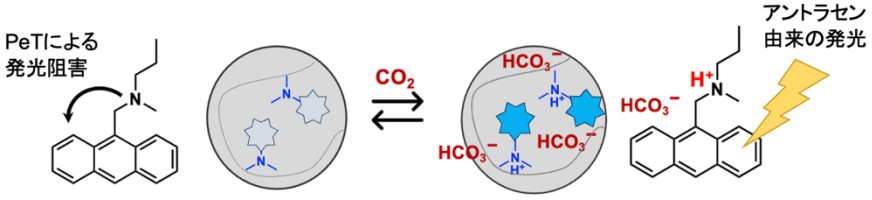
In recent years, exploration of CO_2 sensing materials is in high demand because of the efforts to realize decarbonized society. In the field of CO_2 concentration visualization, optical sensors based on functional dyes have been studied extensively. However, optical sensing of limited CO_2 concentration range is difficult and impractical, so it needs to be improved.

In this study, anthracene-amine moiety was incorporated into the PNIPAm-based amine-containing nanogels, which are known as CO_2 absorption materials, to realize a photo-induced electron transfer (PeT)-based fluorescent nanogel that visualizes the presence of CO_2. The pK_a of the amine moiety could be changed by controlling the micro-environment around the amine site by changing the polymerization conditions, and the concentration range that responds to CO_2 could be changed. This result shows that the pK_a of amines in nanoparticles can be optimized by polymerization conditions, and that higher-resolution sensors can be expected in terms of CO_2 sensing in the limited concentration range.

Keywords : nanogel, carbon dioxide, photo-induced electron transfer, anthracene, sensor

脱炭素社会に向けた取り組みが強化されている現代において CO_2 センシング材料の探究は需要が高い。CO_2 濃度の可視化においては機能性色素を用いた発光センシング材料の研究が盛んである。しかし、この分野において局所的な CO_2 濃度に対する発光センシングは難しく実用的でないことから改善の余地がある。

本研究では、CO_2 吸収材料として知られる PNIPAm 骨格を含むアミン含有ナノゲルの先行研究に対し、アントラセンとアミンを同時に組みこんだ蛍光性ナノゲルの合成を行った。アミン部位が CO_2 に由来する重炭酸イオンによりプロトン化されることで、光誘起電子移動(PeT)が抑制され、アントラセンの発光が増大する。重合条件の変化によりアミン周辺の局所環境制御によってアミンの pK_a を調整可能であり、CO_2 に応答する濃度域の変更を達成することができた。本成果の探求により、多様な濃度の CO_2 センシングが可能であると期待される。



This study is supported by MEXT Program: Data Creation and Utilization-Type Material Research and Development Project Grant Number JPMXP1122714694.

© The Chemical Society of Japan

フェナジン系光増感剤により誘起されるルミノールの化学発光を利用した水分検出システムの構築

（広大工[1]・広大院先進理工[2]）○伊田 悠人[1]・大平 一輝[2]・今任 景一[2]・大山 陽介[2]

Development of Water Detection System Using Chemiluminescence of Luminol Induced by Phenazine-Based Photosensitizers

([1]*School of Engineering, Hiroshima University,* [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Yuto Ida,[1] Kazuki Ohira,[2] Keiichi Imato,[2] Yousuke Ooyama[2]

Rapid detection system of diverse chemical species is required in various aspects of human life. Detecting and quantifying water in samples are particularly important for hygiene and product quality control. The Karl Fischer method is well known as a typical water detection method. While this method has advantages of high accuracy and a wide measurement range of 0.0001-100 wt%, it has disadvantages of time-consuming and labor-intensive measurement and of not being materializable. In this study, we aim to develop a water detection system using chemiluminescence of luminol induced by a phenazine-based photosensitizer as a new method to detect water easily and quickly.

We have succeeded in inducing chemiluminescence of luminol in basic aqueous solutions using a phenazine-based photosensitizer. Indeed, photoexcitation of photosensitizer by light irradiation at 509 nm resulted in chemiluminescence of luminol with a maximum at ca. 440 nm. It was suggested that the chemiluminescence was observed due to the reaction of luminol with singlet oxygen generated by the light-excited photosensitizer. In this presentation, we report on the chemiluminescence properties of luminol with phenazine-based photosensitizers in response to water.

Keywords : Chemiluminescence; Photosensitizer; Water Detection; Singlet Oxygen; Luminol

人間生活の様々な場面で多様な化学種の迅速な検出が求められている。特に試料中の水分を検出・定量化する技術は、衛生管理や製品の品質管理をするうえで重要である。代表的な水分検出法として Karl Fischer 法がある。Karl Fischer 法には高精度で測定範囲が 0.0001-100 wt%と広いという利点がある一方で、測定に時間と手間がかかり、単なる分析手法であることから材料化できない欠点がある。本研究では、簡便かつ迅速に水分を検出する新たな手法として、フェナジン系光増感剤によるルミノールの化学発光を応用した水分検出システムの構築を目的とする。

フェナジン系光増感剤を用いて、塩基性水溶液中においてルミノールの化学発光を引き起こすことに成功した。実際に、509 nm の光を照射して光増感剤を励起することで、およそ 440 nm に極大を持つルミノールの化学発光が観測できた。光励起された光増感剤により発生した一重項酸素がルミノールと反応することで化学発光が観測されたと考えられる。本発表では、フェナジン系光増感剤を用いたルミノールの水分に対する化学発光特性の詳細について報告する。

© The Chemical Society of Japan

ICT-FRET 型蛍光性水センサーの開発

(広大工[1]・広大院先進理工[2])○奥谷　恒亮[1]・田尾　和喜[2]・今任　景一[2]・大山　陽介[2]

Development of ICT/FRET-based Fluorescent Sensor for Detection of Water (*[1]Under Graduate School of Engineering, Hiroshima University, [2]Graduate School of Engineering, Hiroshima University*) ○Kousuke Okutani,[1] Kazuki Tao,[2] Keiichi Imato,[2] Yousuke Ooyama[2]

A technique for detecting and quantifying water in solids, liquids, and gases is important for environmental conservation and human life, including leak detection and quality control for water. The Karl Fischer method (KF method) is well known as a typical moisture detection method. Although this method is highly sensitive, it is time-consuming and labor-intensive to measure, and cannot be used as a material for water detection. Therefore, we continue to develop fluorescent dyes that expression or change their fluorescence emission properties by recognizing water molecules, as an alternative moisture detection method to the KF method.

Previously, we have developed a fluorescent sensor **YNI-2** based on intramolecular charge transfer (ICT). However, the change in fluorescence emission properties of **YNI-2** with detection of water was not effective for visual observation of water. Therefore, to effectively observe the change in fluorescence properties associated with the detection of water, we invented an ICT/FRET-based fluorescent sensor which combines intramolecular charge transfer (ICT) and förster resonance energy transfer (FRET) characteristics. In this work, we have designed and developed an ICT/FRET-based fluorescent sensor **KOY-1** which composed of BODIPY fluorophore and an ICT-based fluorescent sensor **YNI-2**. In this presentation, we will report the optical sensor properties of **KOY-1** to water.

Keywords: Fluorescent sensor; Water; Förster resonance energy transfer; Intramolecular charge transfer; Stokes shift

サンプル中に含まれる水分を検出・定量化できる技術は、品質管理などの人間生活や環境保全の面で重要である。代表的な水分検出法として、Karl Fischer 法（KF 法）がある。この方法は高感度であるが、測定に時間と手間がかかり、また単なる分析手法であるので材料化は不可能である。そこで、当研究室では KF 法に代わる水分検出法として、水分子を認識することで蛍光発光特性が発現あるいは変化する蛍光性色素を開発している。

これまでに我々は分子内電荷移動（ICT）を利用した蛍光性水センサーとして、**YNI-2** の開発に成功している。しかし、**YNI-2** の水分検出に伴う蛍光発光特性の変化は、目視での観測において効果的ではなかった[1)]。そこで、水分検出に伴う蛍光発光特性の変化を効果的に観測するために、分子内電荷移動（ICT）とフェルスター共鳴エネルギー移動（FRET）を組み合わせた ICT-FRET 型蛍光性水センサーを考案した。本研究では、ICT 型蛍光性水センサーである **YNI-2** に BODIPY 発光母体を導入した ICT-FRET 型蛍光性水センサー **KOY-1** を分子設計合成し、水分検出に伴う光学特性を評価した結果を報告する。

1）S. Tsumura, *Chem. Commun,* 2018, **54**, 10144-10147

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:30 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-2am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：桑原 拓也、川本 拓治

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1133-2am-01]
近赤外吸収特性と多段階レドックス特性を有するπ拡張アミノキシルホウ素錯体の合成と性質
○黒田 拓真[1]、百武 梨紗[3]、中村 鞠香、福元 博基[3]、久保 和也[2]、吾郷 友宏[2] (1. 兵庫県立大学理学部、2. 兵庫県立大学理学研究科、3. 茨城大学大学院理工学研究科)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1133-2am-02]
3,3-ジボリルブタ-1-エンの合成とアルデヒドのアリルホウ素化反応への利用
○高柳 ひろ[1]、奥 直樹[2]、山崎 賢[1]、三浦 智也[1] (1. 岡大、2. 京大)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1133-2am-03]
かさ高いフェロセニル基を有するハロアルマンおよびジハロアルマン誘導体の合成と構造
○安濟 統瑚[1]、笹森 貴裕[2] (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1133-2am-04]
ナフタレンユニットによって架橋されたジボラアントラセン二量体の化学反応性
○宮城 亜衣[1]、福島 孝典[1]、庄子 良晃[1] (1. 東工大化生研)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1133-2am-05]
14族チオアシルメタロイドの合成法の開発と反応性に関する検討
○黒木 大生[1]、増田 涼介[1]、草間 博之[1] (1. 学習院大学)

9:50 ~ 10:00
休憩

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1133-2am-06]
NHCボランとアリールスルホンを用いたラジカルホウ素化反応の開発
○小松 稜[1]、森岡 翼[1]、Curran Dennis P.[2]、上村 明男[1]、川本 拓治[1] (1. 山口大学、2. ピッツバーグ大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1133-2am-07]
トリス（5,6-アセナフテンジオラート）シリカートの合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1133-2am-08]
1,6-ジシラ[4.4.4]プロペランのハロゲン化反応：ケイ素-ケイ素結合の切断および得られた二環式ハロシラン誘導体の反応性
○小林 傑[1]、玉尾 皓平[2]、笹森 貴裕[3] (1. 筑波大院数理、2. 豊田理研、3. 筑波大数理物質・TREMS)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1133-2am-09]
シライミダゾ[1,5-*a*]ピリジン環構築法の開発
○遠藤 功基[1]、芝原 文利[1] (1. 岐阜大学)

10:40 ~ 10:50
休憩

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1133-2am-10]
ビス(フェロセニル)スタンニレンの合成・構造と反応性
○飯島 慶介[1]、笹森 貴裕[2] (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1133-2am-11]
9-シラフルオレニルユニットで架橋したシラ[1]フェロセノファンの合成とその開環重合
○薄羽 慎之介[1]、森迫 祥吾[2]、笹森 貴裕[2] (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1133-2am-12]
分子内配位部位を有する2,2-ビス（フェロセニル）トリシランの合成と、ビス（フェロセニル）シリレンの合成への活用
○上野 弘夢[1]、笹森 貴裕[2] (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1133-2am-13]
ジベンゾシレピニルジアニオン種の超共役的反芳香族性に対する置換基効果
○小林 加奈[1]、桑原 拓也[1] (1. お茶大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

近赤外吸収特性と多段階レドックス特性を有するπ拡張アミノキシルホウ素錯体の合成と性質

(兵庫県立大理[1]・兵庫県立大院理[2]・茨城大院理工[3])○黒田 拓真[1]・百武 梨紗[3]・中村 鞠香[3]・福元 博基[3]・久保 和也[2]・吾郷 友宏[2]

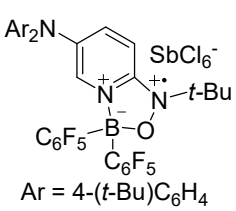
Synthesis and properties of π-extended aminoxyl boron complexes with near-infrared absorption and multistep redox properties ([1]*School of Science, University of Hyogo,* [2]*Graduate School of Science, University of Hyogo,* [3]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*)
○Takuma Kuroda[1], Risa Hyakutake[3], Marika Nakamura[3], Hiroki Hukumoto[3], Kazuya Kubo[2], and Tomohiro Agou[2]

Near-infrared dyes have various potential applications such as solar cells and biological imaging. In recent years, stable open cell molecules have been paid increasing attention to because of their potential as near-infrared dyes. Previously, we reported aminoxyl radical-boron complex **1** exhibited near-infrared absorption[1)].

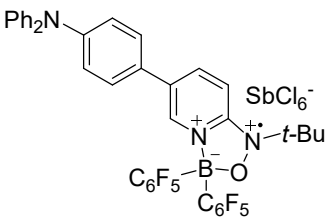
In this study, we synthesized the aminoxyl radical-boron complex **2** having an extended π-conjugated system and evaluated its electrochemical and near-infrared absorption properties. The effects of boron coordination on the properties of aminoxyl radicals will also be described.

近赤外色素は太陽電池や生体イメージングといった多方面への展開が期待されているが、現行の近赤外色素の多くは拡張π共役系化合物や金属錯体などを基本構造としており、多段階合成や色素の溶解性・安定性の低下などが課題となっている。近年、開殻性化合物が小さいπ共役系でも長波長の近赤外光の吸収・発光を示すことが報告されており、開殻性の近赤外色素が注目されている。我々は以前に、アミノキシルラジカルのホウ素錯体 **1** が 1052 nm という NIR-II 領域での吸収を示すことを報告している[1)]。

本研究では、近赤外吸収のさらなる長波長化を目的に、錯体 **1** のπ共役系を拡張したアミノキシルラジカルホウ素錯体 **2** を合成し、その性質を検討した。さらに、ホウ素との配位結合形成がアミノキシルラジカルに与える影響についても調査したので、併せて報告する。



1



2

1) M. Nakamura, R. Hyakutake, H. Fukumoto, T. Agou *et al.*, *Dalton Trans*., 2022, **51**, 13675.

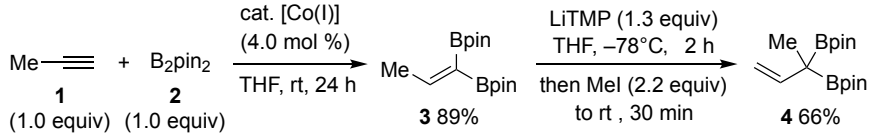
© The Chemical Society of Japan

3,3-ジボリルブタ-1-エンの合成とアルデヒドのアリルホウ素化反応への利用

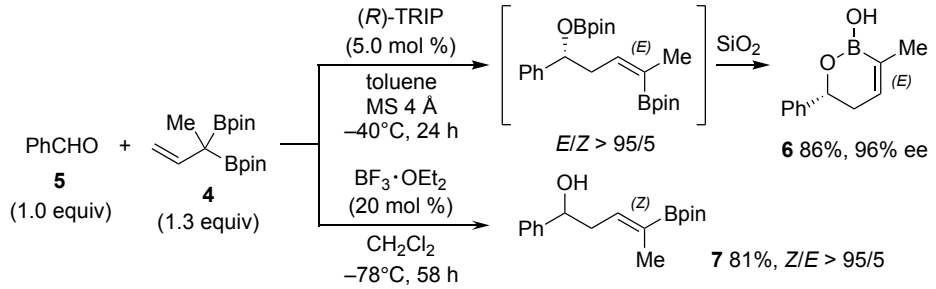
（岡山大院環境生命自然[1]・京大院工[2]）○高柳 ひろ[1]・奥 直樹[2]・山崎 賢[1]・三浦 智也[1]
Synthesis of 3,3-Diborylbut-1-ene Starting from Propyne and Its Use in Allylboration of Aldehydes ([1]*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)
○Hiro Takayanagi,[1] Naoki Oku,[2] Ken Yamazaki,[1] Tomoya Miura[1]

1,1-Diborylalk-2-enes bearing two boryl groups at the allylic positions have been attracting attention as the reagents for the allylboration of aldehydes.[1,2] We have synthesized various types of 1,1-diborylalk-2-enes by a transition-metal-catalyzed double-bond migration reaction. We now report a unique method for the synthesis of 3,3-diborylbut-1-ene, which cannot be prepared by the previous double-bond migration reaction, from propyne in two steps.[3] The resulting 3,3-diborylbut-1-ene is utilized in the allylboration of aldehydes. The *E* or *Z* isomers of homoallylic alcohols with trisubstituted alkene moieties are selectively obtained depending on the choice of Lewis acid catalysts.
Keywords : Allylboration; Boron Compound; Asymmetric Reaction; Homoallylic Alcohol

アリル位に二つボリル基を有する 1,1-ジボリルアルカ-2-エン類は、アリルホウ素化反応の反応剤として注目を集めている [1,2)]。これまで我々は、遷移金属触媒を用いた二重結合の移動反応により 1,1-ジボリルアルカ-2-エン類を合成してきた。今回、我々は二重結合の移動反応では合成できない 3,3-ジボリルブタ-1-エンをプロピンから 2 段階で合成する手法を見出したので報告する [3)]。



また、得られた 3,3-ジボリル-ブタ-1-エンをアルデヒドのアリルホウ素化反応に用いたところ、ルイス酸触媒を使い分けることで、三置換アルケン部位を持つホモアリルアルコールの *E* 体および *Z* 体がそれぞれ選択的に得られた。



1) a) T. Miura, J. Nakahashi, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6989. b) T. Miura, J. Nakahashi, W. Zhou, Y. Shiratori, S. G. Stewart, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc*. **2017**, *139*, 10903. c) T. Miura, N. Oku, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14620. d) T. Miura, N. Oku, Y. Shiratori, Y. Nagata, M. Murakami, *Chem. Eur. J*. **2021**, *27*, 3861.
2) a) J. Park, S. Choi, Y. Lee, S. H. Cho, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4054. b) S. Gao, M. Duan, Q. Shao, K. N. Houk. M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18355. c) J. M. Zanghi, S. J. Meek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8451.
3) For Co-catalyzed 1,1-diboration of terminal alkynes with B_2pin_2, see: S. Krautwald, M. J. Bezdek, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3868.

© The Chemical Society of Japan

かさ高いフェロセニル基を有するハロアルマンおよびジハロアルマン誘導体の合成と構造

（筑波大院数理[1]・筑波大数理物質, TREMS[2]）○安濟 統瑚[1]・笹森 貴裕[2]

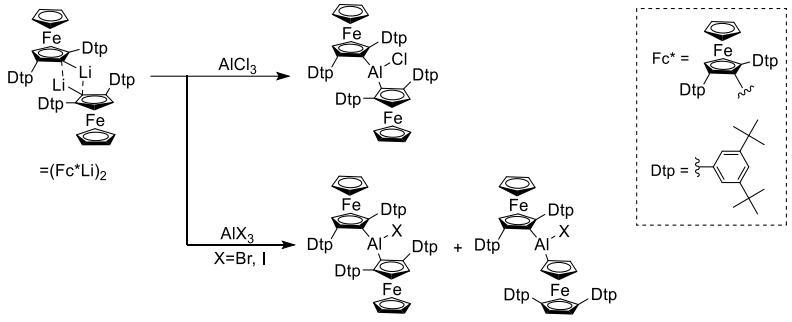
Synthesis and Structures of Haloalumanes and Dihaloalumanes Bearing a Bulky Ferrocenyl Group

([1]*Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba,* [2] *Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, and TREMS*)
○Togo Anzai,[1] Sasamori Takahiro[2]

In general, trivalent haloalumane derivatives are known to exhibit higher order structure with halogene bridging due to stabilization of the vacant 3p orbital of the Al atom by the intermolecular coordination of the lone pair of the halogene atom. Thus, the inherent high-electrophilicity of trivalent tricoordinated alumanes should be weakened. In this study, we aimed to synthesize trivalent tricoordinated haloalumanes existing as monomers by kinetic and thermodynamic stabilization with bulky ferrocenyl ligands. As a result, we have succeeded in the synthesis of ferrocenyl dihaloalumane and solvent-coordination-free bis(ferrocenyl)haloalumane derivatives by the reaction of $(Fc^*Li)_2$, a bulky ferrocenyl lithium dimer, with various aluminium halides. In particular, during the formation of bis(ferrocenyl)-bromoalumane and -iodoalumene, the unexpected 1,1'-migration at *ipso*-position of Al atom were observed to give the corresponding isomers. We will report the structure and reactivity of the obtained bis(ferrocenyl)haloalumane derivatives.

Keywords : Aluminium; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)haloalumane; Ferrocenyldihaloalumane

一般に、三価のハロアルマン誘導体は、空の 3p 軌道に由来する高い Lewis 酸性により、架橋構造をもつ高次構造を有し安定化されており、三価三配位アルマン本来の高い求電子性が弱められている。今回我々は、かさ高いフェロセニル基による速度論的安定化と熱力学的安定化によって、単量体として存在する三価三配位ハロアルマン類の合成を目的とし検討を行った。その結果、かさ高いフェロセンのリチオ体である $(Fc^*Li)_2$ と種々のハロゲン化アルミニウムとの反応により、かさ高いフェロセニル基を有する、フェロセニルジハロアルマンおよび溶媒配位のないビス（フェロセニル）ハロアルマン誘導体の合成に成功した。特に、ビス（フェロセニル）ブロモアルマンおよびビス（フェロセニル）ヨードアルマンの合成の際に、Fc*基の 1,1'位でアルミニウム置換位置が転位した生成物が得られたことから、反応系中で特異な構造異性化が進行することがわかった。本発表では、これら得られたビス（フェロセニル）ハロアルマン誘導体の構造および反応性について報告する。



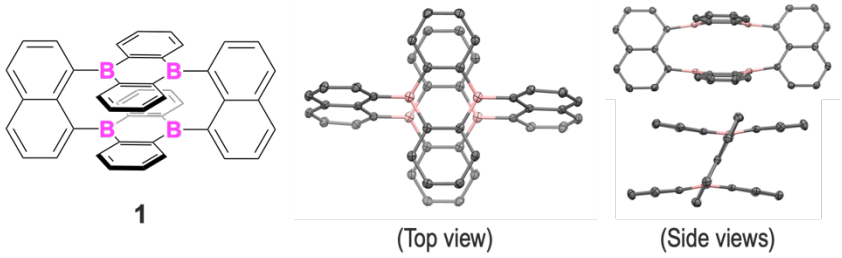
© The Chemical Society of Japan

ナフタレンユニットによって架橋されたジボラアントラセン二量体の化学反応性

（東工大化生研[1]）○宮城亜衣[1]・福島孝典[1]・庄子良晃[1]
Chemical Reactivity of a Diboraanthracene Dimer Tightly Bridged with Naphthalene Units
([1]*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.*) ○Ai Miyagi[1], Takanori Fukushima[1], Yoshiaki Shoji[1]

We have focused on a 9,10-diboraanthracene (DBA) unit as a building block to develop electron-accepting π-conjugated molecules. Here we report the design of a new dimeric boron compound (**1**), in which two DBA are bridged tightly with two naphthalene units. We investigated the reactivity of **1** with various reagents and found an usual reaction with a metal hydride. When compound **1** was allowed to react with potassium hydride in solution, a one-electron reduction took place to give an anion radical salt of **1**., which has been unambiguously characterized by single-crystal X-ray analysis.
Keywords : Boron-containing π-conjugated molecule; Vacant orbital; Electron acceptor; One-electron reduction

三配位ホウ素を組み込んだπ共役化合物はホウ素上の空軌道に由来する電子受容性を示す。しかし、電子受容性の高いホウ素化合物は加水分解性が高いため、化学的安定性を確保するためには、一般にホウ素上に電子対供与基や立体保護基を導入する必要がある。本研究では、ホウ素空気道の重なりを分子内に組み込むアプローチにより、化学的安定性と高い電子受容性を両立する分子の開発を目指し、二つのジボラアントラセン (DBA)[1)] を 9,10 位でナフタレンスペーサーで連結した **1** を設計した。実際、**1** の加水分解性は大幅に抑制され、またその電子受容性は単量体の DBA に比べて大幅に向上することを明らかにしている[2)]。興味深いことに、溶液中で **1** とヒドリド試薬を混合すると、**1** のアニオンラジカルやジアニオンが生成することを見いだした。本発表では、**1** が示す特異な還元挙動および反応性について報告する。



1) M. Wagner *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12705.
2) 宮城亜衣, 福島孝典, 庄子良晃,第 33 回基礎有機化学討論会, 1P081.

© The Chemical Society of Japan

14 族チオアシルメタロイドの合成法の開発と反応性に関する検討

（学習院大理）○黒木 大生・増田 涼介・草間 博之

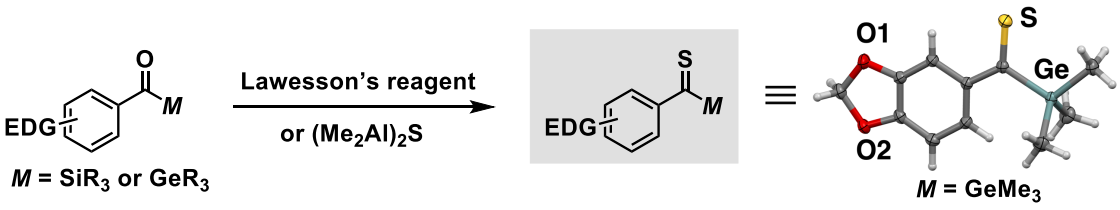
Study on Synthetic Methods and Reactivities of Group 14 Thioacylmetalloids (*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Taisei Kuroki, Ryosuke Masuda, Hiroyuki Kusama

It has been known that Group 14 acylmetalloids, e.g., acylsilanes and acylgermanes are converted to corresponding carbenes and/or acyl radicals under photo or thermal conditions. In contrast, the synthesis of their sulfur analogues, Group 14 thioacylmetalloids, has been limited to the thioacylsilanes and their reactivities have been poorly understood. Herein, we examined the synthetic methodology and reactivities of the Group 14 thioacylmetalloids. The Group 14 thioacylmetalloids stabilized by the mesomeric effects were synthesized by the reaction of acylsilanes with Lawesson's reagent or $(Me_2Al)_2S$. Their structures were unequivocally determined by single-crystal X-ray diffraction. This is the first example for the isolation and crystallographic analysis of a thioacylgermane. The reactivities of the obtained Group 14 thioacylmetalloids were also investigated.

Keywords : Thiocarbonyl Compounds ; Acylmetalloids ; Germanium ; Sulfur

アシルシランやゲルマンなどの 14 族アシルメタロイドは、光や熱などの刺激によりカルベンやアシルラジカルを発生するため、有機合成における重要な化合物群である。一方でその硫黄同族体である 14 族チオアシルメタロイドは、チオアシルシランのみが知られており、反応性に関する知見も乏しい[1]。我々は今回、14 族チオアシルメタロイドを含硫黄化合物の合成に有用な前駆体と捉え、その合成法および反応性について検討した。

チオアシルシランおよびゲルマンは、対応する 14 族アシルメタロイドに対し Lawesson 試薬もしくは $(Me_2Al)_2S$ を作用させることで合成し、その構造を各種 NMR スペクトルおよび単結晶 X 線回折により明らかにした。チオアシルゲルマンについては、これが初めての合成・単離である。種々反応性を検討したところ、興味深いことに二分子のアルケンとの逐次的な反応が進行することを見出した。講演ではその推定反応機構や 14 族セレノアシルメタロイドの合成検討についても報告する。



1) B. F. Bonini, E. Masi, S. Masiero, G. Mazzanti, P. Zani, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 3553-3562.

© The Chemical Society of Japan

NHC ボランとアリールスルホンを用いたラジカルホウ素化反応の開発

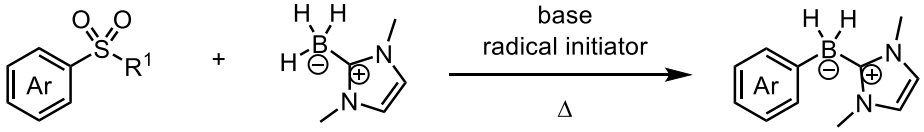
（山口大院創成科学[1]・ピッツバーグ大[2]）○小松 稜[1]・森岡 翼[1]・Curran Dennis P.[2]・上村 明男[1]・川本 拓治[1]

Radical borylation reaction using NHC boranes and arylsulfones ([1]*Yamaguchi University*, [2] *University of Pittsburgh*) ○Ryo Komatsu,[1] Tsubasa Morioka,[1] Curran Dennis P.,[2] Akio Kamimura,[1] Takuji Kawamoto[1]

NHC-boranes are stable Lewis acid-base complexes. The boryl radical, produced through hydrogen abstraction from the NHC-borane, exhibits nucleophilic radical characteristics. Previously, we have reported that decyanation reaction and addition to imines using the boryl radical as the key active species. In this work, we found that NHC-aryl-substituted boranes were obtained using NHC boranes and arylsulfones in the presence of a radical initiator.

Keywords : NHC borane, sulfone, radical reaction

有機ホウ素化合物は鈴木宮浦クロスカップリング反応など, 様々な官能基変換反応の起点となり，重要な中間体である。また，有機ホウ素化合物自体が医薬品や機能性材料として利用され，その有用性は益々増加している。一般に，有機ホウ素化合物の合成は, ホウ素のもつ求電子性を利用して合成される。一方, 当研究グループは NHC-ボリルラジカルの求核性を利用した炭素―ホウ素結合生成反応を世界に先駆けて報告した[1)]。また，最近ではイミンに対する逆ヒドロホウ素化反応も報告した[2)]。本研究では，ラジカル開始剤存在下，NHC-ボランとアリールスルホンを作用させると，NHC-アリール置換ボランが得られることを見いだした。



1) Kawamoto, T.; Geib, S. J.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8617–8622.

2) Kawamoto, T.; Morioka, T.; Noguchi, K.; Curran, D. P.; Kamimura, A. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1825–1828.

© The Chemical Society of Japan

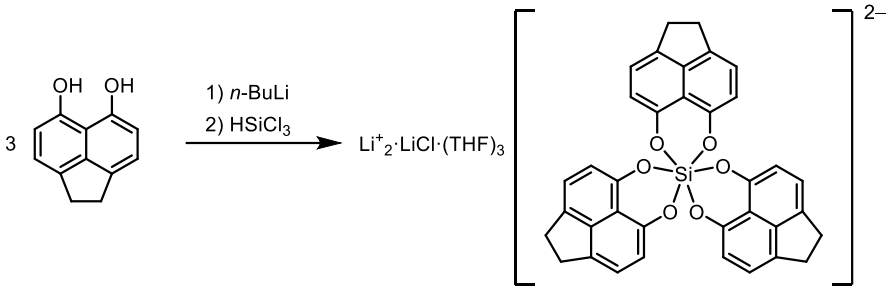
トリス(5,6-アセナフテンジオラート)シリカートの合成

（学習院大理）○米井雅春・高橋慎太郎・狩野直和
Synthesis and structure of tris(5,6-acenaphthenediolato)silicate (*Faculty of Science*, *Gakushuin University*) ○Masaharu Yonei, Shintaro Takahashi, Naokazu Kano

Highly coordinated silicon compounds have been synthesized using various ligands such as catecholato ligand. However, there is only a report of a silicate bearing 1,8-naphthalenediolato ligands. In this study, we focused on acenaphthene skeleton and used 5,6-acenaphthenediol as a bidentate ligand for stabilization of hypervalent silicon compounds. The reaction of dilithium 5,6-acenaphthenediolate with trichlorosilane gave the hexacoordinated silicate bearing three sets of the ligand. Dipotassium salt of the silicate was also synthesized. Their molecular structures were determined by X-ray crystallographic analysis.
Keywords : Slicon; Silicate; Hypercoordination; Anion

これまでに様々な配位子を用いて 5 配位シリカートや 6 配位シリカートといった高配位ケイ素化合物が報告されてきた。高配位状態の安定化のために二座配位子が頻用され、その一つとしてカテコラート配位子が利用されてきた。一方、類似構造を持つ 1,8-ナフタレンジオールを使用した高配位ケイ素化合物は、5 配位フェニルシリカートの合成が一例報告されているのみである [1]。本研究では、ナフタレンをエチレン鎖で架橋したアセナフテン骨格に着目し、5,6-アセナフテンジオールを二座配位子として用いた 6 配位シリカートの合成を行った。

ジリチウム 5,6-アセナフテンジオラートとトリクロロシランの反応により、3 つの配位子と対カチオンにリチウムを持つ 6 配位シリカートが無色結晶として得られた。また対カチオンがカリウムであるシリカートも合成した。これらのシリカートは室温で安定であるものの、空気や水分に対して不安定であった。X 線結晶構造解析を行ったところ、どちらもケイ素中心は 6 配位シリカートに典型的な八面体構造であった。対カチオンがリチウムの場合は、配位子の酸素とリチウムの間に相互作用があるものの、6 配位シリカート部位は単量体であった。一方、対カチオンがカリウムの場合では、二つのカリウムが二つのシリカートの酸素と相互作用して架橋することにより、結晶中でシリカートが二量体構造を形成していた。



1) K. C. K. Swamy, C. S. R. O. Day, J. Holmes, R. R. Holmes. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3126.

© The Chemical Society of Japan

1,6-ジシラ[4.4.4]プロペランのハロゲン化反応：ケイ素 - ケイ素結合の切断および得られた二環式ハロシラン誘導体の反応性

(筑波大院数理[1]・豊田理研[2]・筑波大数理物質・TREMS[3])
○小林 傑[1]、玉尾 皓平[2]、笹森 貴裕[3]

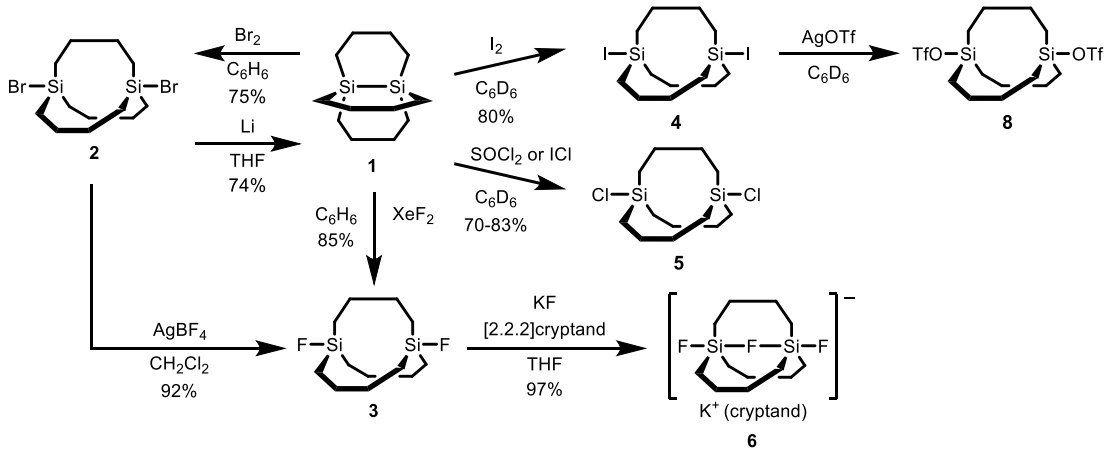
Halogenation of 1,6-Disila[4.4.4]propellane: The Si-Si bond cleavage and the reactivity of thus obtained bicyclic bis(halosilane)s.

([1]*Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba,* [2]*TOYOTA Physical & Chemical Research Institute (Toyota Riken),* [3]*Faculty of Pure and Applied Sciences, and Tsukuba Research Center for Energy Materials Sciences (TREMS), University of Tsukuba*)
○Suguru Kobayashi[1], Kohei Tamao[2], Takahiro Sasamori[3]

We have reported the improved synthetic strategy for 1,6-Disila[4.4.4]propellane (**1**), which was firstly synthesized in 1971 in a quite low yield,[1] enabling us to prepare it as a certain amount for further investigation.[2] In this study, the reaction of compound **1** with various halogenating agents was investigated to obtain bicyclic bis(halosilane)s with silicon-silicon bond cleavage. The reactivity of these bicyclic bis(halosilane)s will also be discussed.[3)]

Keywords : Silicon, 1,6-disila[4.4.4]propellane , Halogenation , Halosilane, Pentacoordinate silicon

特異な三環式ジシラン骨格を有する 1,6-ジシラ[4.4.4]プロペラン（**1**）の合成は 1971 年に報告されているものの、その大量合成の難しさから、詳細な性質解明が進んでいない[1]。先に我々はジフルオロジシランを架橋前駆体とする化合物 **1** の高効率合成法を開発し、大量合成を可能とした[2]。本研究では、化合物 **1** と各種ハロゲン化剤との反応を検討した。その結果、ケイ素−ケイ素結合切断を伴って、二環式ハロシラン誘導体が得られた。これら二環式ハロシラン誘導体の反応性も検討したので合わせて報告する[3)]。



1) Tamao, K.; Kumada, M.; Noro, A. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 169.
2) S. Kobayashi, K. Iizuka, Y. Nakajima, K. Tamao, T. Sasamori, The 103 CSJ annual meeting, K703-4pm-03, Chiba, Japan (2023).
3) 本発表内容に加え、佐野篤史、淺原雅浩、三木崇、年光昭夫（以上、京大化研）、飯塚公佑、南安規、中島裕美子（以上、産総研 IRC3）による先行研究成果を加え、論文投稿準備中。

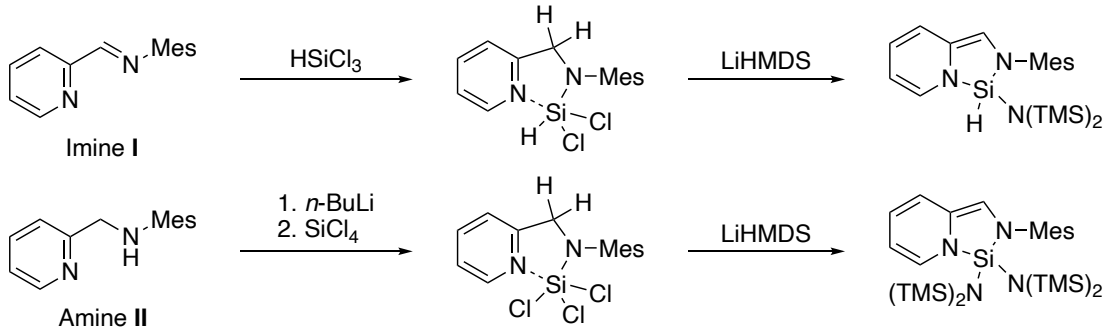
© The Chemical Society of Japan

シライミダゾ[1,5-*a*]ピリジン環構築法の開発

（岐阜大工）○遠藤 功基・芝原 文利
Development of silaimidazo[1,5-*a*]pyridine structure constructions (*Faculty of Engineering, Gifu University*)○Koki Endo, Fumitoshi Shibahara,

Imidazo[1,5-*a*]pyridine is a fluorescence structure, and is often used as a ligand for metals. Meanwhile, some of the carbon atoms in this skeleton are replaced with silicon atoms, the HOMO-LUMO band gap is expected to be significantly reduced due to the effect of silicon atoms. In this study, we investigated the synthetic method for silaimidazo[1,5-*a*]pyridine. Hydrosilylation of Imine **I**, or lithiation and silylation of Amine **II**, followed by deprotonation using LiHMDS afforded the corresponding silaimidazo[1,5-*a*]pyridine related silacycles.
Keywords : Silacycle, Heterocyclic compounds

イミダゾ[1,5-*a*]ピリジン骨格は、電子不足なピリジン環と電子豊富なイミダゾール環が縮環した構造をもち、蛍光発光性を示すため機能性材料への応用が期待されている。また金属配位子として利用もされている[1)]。この骨格の炭素原子の一部をケイ素に置き換えた時、ケイ素上の置換基の σ*軌道とイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン部分の π*軌道が共役することで LUMO が低下するため HOMO-LUMO バンドギャップが著しく縮小した化合物になることが期待できる。またこの骨格から導かれるシリレンは隣接する窒素原子からの電子供与により安定シリレンとしての利用も期待できる。本研究では特にこれら骨格の構築法を検討し、imine I のヒドロシリル化、もしくは amine **II** のリチオ化とシリル化、続く LiHMDS との反応によるケイ素の β 位炭素での脱プロトン化を伴うケイ素環状化合物の合成を達成した。



1) Y. Koto, F. Shibahara, T. Murai, *Org. Biomol. Chem*., **2017**,*15*, 1810.

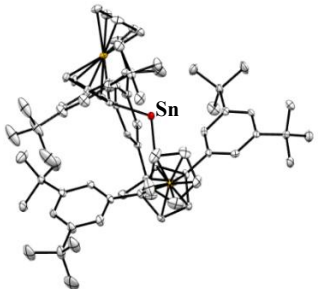
© The Chemical Society of Japan

ビス(フェロセニル)スタンニレンの合成・構造と反応性

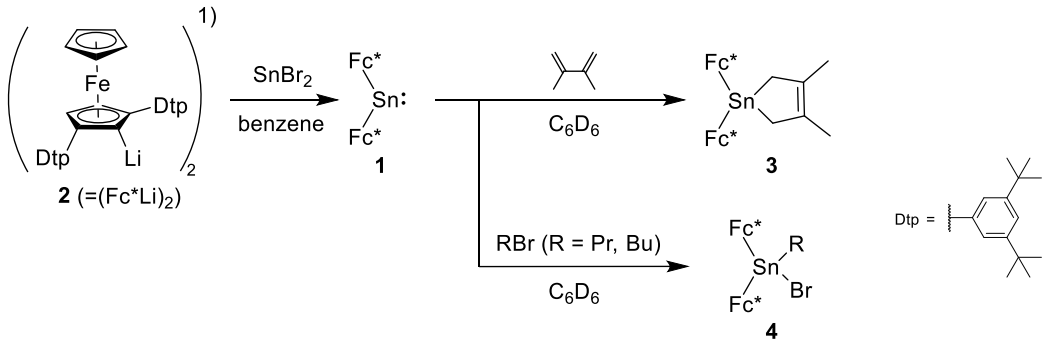
（筑波大院数理[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]）○飯島 慶介[1]・笹森 貴裕[2,3]
Synthesis and structure of a bis(ferrocenyl)stannylene and its reactivity ([1] *Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba*, [2]*Institute of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, [3]TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Keisuke Iijima,[1] Takahiro Sasamori[2,3]

A stannylene is a divalent tin species, a heavier analogue of a carbene. It is expected to exhibit extremely high reactivity to activate small molecules, and thus to be a candidate as a small-molecule-activating reagent due to its extremely high electrophilicity. Conversely, the synthesis and isolation of a two-coordinated stannylene baring organic substituents should be difficult due to their high reactivity. In this study, we have succeeded in the synthesis and isolation of bis(ferrocenyl)stannylene **1** bearing sterically demanding ferrocenyl groups. Its structure was revealed by X-ray diffraction analysis. Its reactivity toward several small molecules will also be discussed.
Keywords: Stannylene; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)stannylene; Tin; Steric Protection

カルベンの高周期元素類縁体であり、スズの二価化学種であるスタンニレンは非常に高い反応性を持ち、小分子活性化に有効な化学種として注目されている。一般に炭素置換のスタンニレンはその高い反応性により単離が困難である。本研究では、かさ高いフェロセニル基により立体保護されたビス(フェロセニル)スタンニレン**1**の合成に成功し、X 線構造解析によりその構造を明らかにした。また、スタンニレン **1** の反応性を調べる目的で、様々な小分子との反応を検討したので、併せて報告する。



Molecular structure of stannylene **1**
(ORTEP drawing at 50% probability)



1) T. Sasamori, Y. Suzuki, N. Tokitoh, *Organometallics*. **2014**, *33*, 6696-6699.

© The Chemical Society of Japan

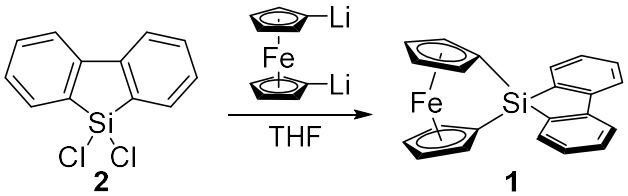
9-シラフルオレニルユニットで架橋したシラ[1]フェロセノファンの合成とその開環重合

(筑波大院数理[1]・筑波大院数理物質・TREMS[2])
○薄羽 慎之介[1]・森迫 祥吾[2]・笹森 貴裕[2]

Synthesis of a sila[1]ferrocenophane bridged by a 9-silafluorenylidene moiety and its ring opening polymerization ([1]*Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba,* [2]*Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba*)○Shinnosuke Usuba,[1] Shogo Morisako,[2] Takahiro Sasamori[2]

A sila[1]ferrocenophane has been attracted much attention due to their highly strained structures and possible facile-polymerization via the ring-opening polymerization reactions by organolithium reagents and thermal and photoirradiation.[1] In this study, we are interested in the correlation between the structure and the redox behavior in a sila[1]ferrocenophane skeleton, we have succeeded in the synthesis of sila[1]ferrocenophane **1** bearing a 9-silafluorene skeleton,[2] as a bridging silicon moiety. Herein, we present the synthesis of **1** by the reaction of 9,9-dichloro-9-silafluorene **2** with 1,1'-dilithioferrocene. The structure of **1** was identified by spectroscopic analyses and the single crystal X-ray diffraction analysis. In addition, the electrochemical measurement and the ring-opening polymerization reaction of **1** will also be described.
Keywords : Ferrocenophane; 9-Silafluorene; Ring opening polymerization; Redox behavior

シラ[1]フェロセノファンは、フェロセンの二つのシクロペンタジエニル環がケイ素で架橋されたフェロセノファンの一種であり、有機リチウム試薬や加熱・光照射による開環重合反応が報告されてきた[1)]。今回我々は、シラ[1]フェロセノファンの構造と酸化還元挙動の相関解明を目指し、アニオン状態が安定と期待できる 9-シラフルオレンユニット[2)]を架橋ケイ素部位として有する、シラ[1]フェロセノファン **1** を合成標的化合物とした。9,9-ジクロロ-9-シラフルオレン **2**[3)]に 1,1'-ジリチオフェロセンを反応させたところ、シラ[1]フェロセノファン **1** を合成・単離することに成功した。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。得られた **1** の電気化学測定および化学的還元反応・加熱による開環重合反応についても検討したので、併せて報告する。



2 **1**

1) (a) V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082. (b) R. L. N. Hailes, A. M. Oliver, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5358.
2) Y. Liu, T. C. Stringfellow, D. Ballweg, I. A. Guzei, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 49.
3) L. J. P. van der Boon, J. H. Hendriks, D. Roolvink, S. J. O'Kennedy, M. Lutz, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019,** 3318.

© The Chemical Society of Japan

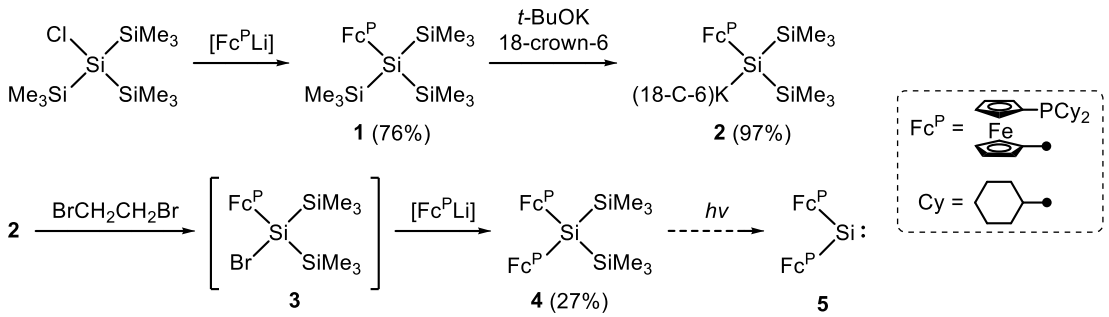
分子内配位部位を有する 2,2-ビス（フェロセニル）トリシランの合成と、ビス（フェロセニル）シリレンの合成への活用

（筑波大院数理[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]）○上野 弘夢[1]・笹森 貴裕[2,3]
Synthesis of a 2,2-Bis(ferrocenyl)trisilane Bearing Intramolecularly Coordinating Moieties and Its Application towards the Attempted Synthesis of the Corresponding Bis(ferrocenyl)silylene
([1]*Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba*, [2]*Institute of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba*, [3]*TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Hiromu Ueno,[1] Takahiro Sasamori[2,3]

Silylenes, divalent silicon species, are known to be highly reactive towards small molecules, and thus they are expected to be candidates as a small-molecule-activating reagent due to its extremely high electrophilicity. Conversely, the synthesis and isolation of a silylene should be very difficult due to their high reactivity, and it requires steric protection and/or coordination-stabilization by donor molecules to isolate monomeric silylene derivatives. In this study, we have succeeded in the synthesis of a 2,2-bis(ferrocenyl)trisilane bearing ferrocenyl groups with a bulky intramolecularly coordinating phosphine moiety. We will report the attempted synthesis of the corresponding silylene by the photoreaction of the obtained trisilane.
Keywords : Silylene; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)silylene; Phposphine; Intramolecular coordination

パラジウムなどの遷移金属元素は小分子変換反応の触媒として適した元素であるが、希少性や毒性に問題があるため、豊富で低毒性な典型元素を用いた小分子変換反応触媒の開発が望まれている。触媒として機能する分子設計の要件として、(i)小分子の結合を切断し、活性化できるだけの高い反応性、および(ii)小分子を変換した後にもとの触媒を再生し、系中で安定に存在することができる高い安定性、という相反する両面の性質を併せ持つ必要がある。豊富元素であるケイ素に注目すると、ケイ素二価化学種であるシリレンは、空の 3p 軌道による高い求電子性を有し、小分子活性化試剤として期待されている化学種である。一方、その高い反応性のため合成・単離は極めて困難であり、シリレンの合成・単離には立体保護による速度論的安定化あるいはドナー分子の配位による熱力学的安定化が必要である。

今回我々は、分子内にかさ高いホスフィン配位部位を有するフェロセニル基を導入した 2,2-ビス（フェロセニル）トリシラン **4** の合成に成功した。この光反応により対応するシリレン **5** の合成を検討したので報告する。



© The Chemical Society of Japan

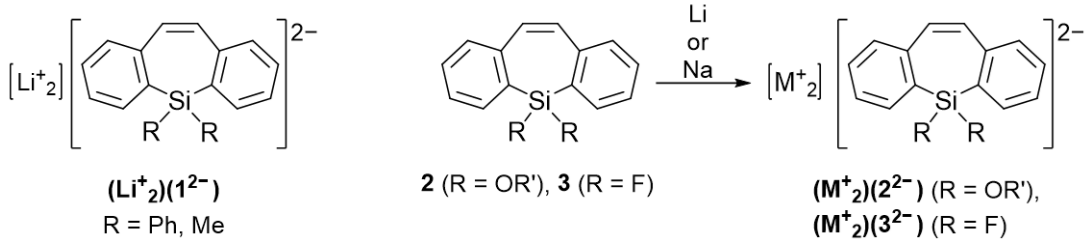
ジベンゾシレピニルジアニオン種の超共役的反芳香族性に対する置換基効果

（お茶大）○小林 加奈・桑原 拓也
Substituent Effects on Hyperconjugative Antiaromaticity in Dianionic Species of Dibenzosilepins (*Ochanomizu University*) ○Kana Kobayashi, Takuya Kuwabara

In some cyclopolyenes such as cyclopentadienes and cycloheptatrienes, hyperconjugative aromaticity/antiaromaticity occurs despite the sp^3 hybridized carbon atom in the cyclic skeleton.[1] We have reported that lithium salts of dibenzosilepinyl dianions **(Li$^+_2$)(1^{2-})**, which have Ph or Me groups on the silicon atom, are pseudo 16π-antiaromatic compounds utilizing hyperconjugation between the σ*(Si−C) orbital and the π orbital of the dianionic stilbene.[2] Here we report synthetic and theoretical investigations of novel dibenzosilepinyl dianions with oxygen (**2**) or fluorine substituents (**3**) attached to the silicon atom. The ^{1}H NMR signals for the dibenzosilepinide skeleton of **(Na$^+_2$)(2^{2-})** were upfield shifted compared to those of **(Li$^+_2$)(1^{2-})**, and the NICS$_{zz}$ values for **2**$^{2-}$ and **3**$^{2-}$ were larger than those of **1**$^{2-}$. These results suggest stronger antiaromaticity in **2**$^{2-}$ and **3**$^{2-}$ than **1**$^{2-}$.
Keywords : Hyperconjugative Antiaromaticity; Hyperconjugation; Substituent Effect

超共役的芳香族・反芳香族化合物は環内に sp^3 混成原子をもつにもかかわらず芳香族・反芳香族性を発現するという点で興味深い[1]。以前我々は、ケイ素上に炭素置換基をもつジベンゾシレピニルジアニオンのリチウム塩**(Li$^+_2$)(1^{2-})**が、σ*(Si−C)軌道とジアニオン性スチルベンの π 軌道との超共役を利用した擬似的な 16π 電子系反芳香族化合物であることを報告した[2]。本発表ではケイ素上に酸素またはフッ素置換基をもつ新規シレピニルジアニオン種（**2**$^{2-}$, **3**$^{2-}$）の合成検討およびケイ素上の置換基がシレピニルジアニオンの超共役的反芳香族性に及ぼす効果を報告する。

2 および **3** の二電子還元を検討したところ、**2** をナトリウムで還元した際に目的物を得た。**(Na$^+_2$)(2^{2-})**のジベンゾシレピニド骨格の ^{1}H NMR シグナルは**(Li$^+_2$)(1^{2-})**のものと比べて高磁場シフトしており、また、**2**$^{2-}$と **3**$^{2-}$の NICS$_{zz}$ 値は **1**$^{2-}$の値よりも大きかった。以上より、実験・理論の両面からジベンゾシレピニルジアニオンのケイ素上に電気陰性な置換基を導入すると、その反芳香族性が強まることが示唆された。



(Li$^+_2$)(1^{2-})
R = Ph, Me

2 (R = OR'), **3** (R = F)

(M$^+_2$)(2^{2-}) (R = OR'),
(M$^+_2$)(3^{2-}) (R = F)

1) L. Nyulászi, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6872.
2) a) S. Ito, Y. Ishii, K. Ishimura, T. Kuwabara, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 11330. b) S. Ito, Y. Ishii, T. Kuwabara, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 16397.

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:40 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-2am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：臼杵 豊展、近藤 梓

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1141-2am-01]
マトリン類縁体の合成研究
○上村 花那[1]、小幡 春輝[1]、野田 毅[2] (1. 神奈川工大院工、2. 神奈川工大)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1141-2am-02]
COVID-19治療薬開発に向けたumifenovir誘導体の合成研究
○石井 宏明[1]、田中 宏明[1]、臼杵 豊展[1] (1. 上智大)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1141-2am-03]
キサントン天然物citreamicin ηのCDEFG環合成研究
○川邉 真里奈[1]、相嶋 孝亮[1]、Samuel Kasmali[1]、栗原 万優[1]、鈴木 由美子[1] (1. 上智大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1141-2am-04]
キサントン天然物termicalcicolanone Bの全合成
○室井 麻緒[1]、小澤 洸太[1]、江島 優希[1]、北原 由梨[1]、鈴木 由美子[1] (1. 上智大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1141-2am-05]
Claisen転位反応によるキサントンの*gem*-ジプレニル化
○星野 匡哉[1]、小林 諒真[1]、本橋 万鈴[1]、重田 雅之[1]、矢内 光[1]、松本 隆司[1] (1. 東薬大薬)

9:50 ~ 10:00
休憩

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1141-2am-06]
コシノスタチンアグリコンの合成研究：CD環の不斉合成の検討
○柴田 匠翔[1]、岩田 拓実[1]、下岡 弘和[1]、岡内 辰夫[1]、北村 充[1] (1. 九州工業大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1141-2am-07]
ピリジルアルカノール触媒を用いた*trans*-2,3-ジヒドロフラン誘導体の不斉合成
○佐藤 恵[1]、鎌田 祐輝[1]、鹿又 宣弘[1] (1. 早稲田大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1141-2am-08]
パラジウム触媒を用いたBN複素環化合物の*B*ーアレニル化反応
○盛田 大輝[1,2]、伊藤 暖[2]、中村 浩之[1,2] (1. 東工大化生研、2. 東工大生命理工)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1141-2am-09]
パラジウム触媒による1,5-ジブロモイミダゾ[1,5-*a*]*ピリジンの環化アルケニル化*
○山下 勝史[1]、柴田 理古[1]、芝原 文利[1] (1. 岐阜大)

10:40 ~ 10:50
休憩

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1141-2am-10]
Teadenolの合成を目指したPd触媒を用いたビニルエポキシドのフェノールとの分子内環化反応の開発
○門倉 祐介[1]、島津 貴大[1]、下岡 弘和[1]、岡内 辰夫[1]、北村 充[1] (1. 九州工業大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1141-2am-11]
[1,2]-ホスファ-ブルック転位を利用した3-ベンジルチオフランの合成およびチエノ[3,2-*b*]フラン合成への応用
○會田 浩平[1]、近藤 梓[1]、寺田 眞浩[1] (1. 東北大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1141-2am-12]
アリールアルケニルエーテルを経由する簡便なベンゾフラン類の合成
○岩田 和音[1]、佐藤 格[1] (1. 茨城大学大学院)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1141-2am-13]
CO_2 の還元と Knoevenagel/oxa-Diels–Alder 反応によるジヒドロピラン類のワンポット合成
高石 和人[1]、○森下 孟[1]、西村 律輝[1]、前田 千尋[1]、依馬 正[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1141-2am-14]
ナフトフラノールの固相熱反応を利用したイソナフトフランの生成
○宮脇 虎太郎[1]、土橋 慶大 (1. 関西学院大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

マトリン類縁体の合成研究

（神奈川工大院工[1]・神奈川工大応用バイオ[2]）○上村 花那[1]・小幡 春輝[1]・野田 毅[2]
Synthetic Studies of Matrine Analogues ([1]*Graduate School of Engineering, Kanagawa Institute of Technology*, [2]*Faculty of Applied Bioscience, Kanagawa Institute of Technology*) ○Hana Uemura[1], Haruki Obata[1], Takeshi Noda[2]

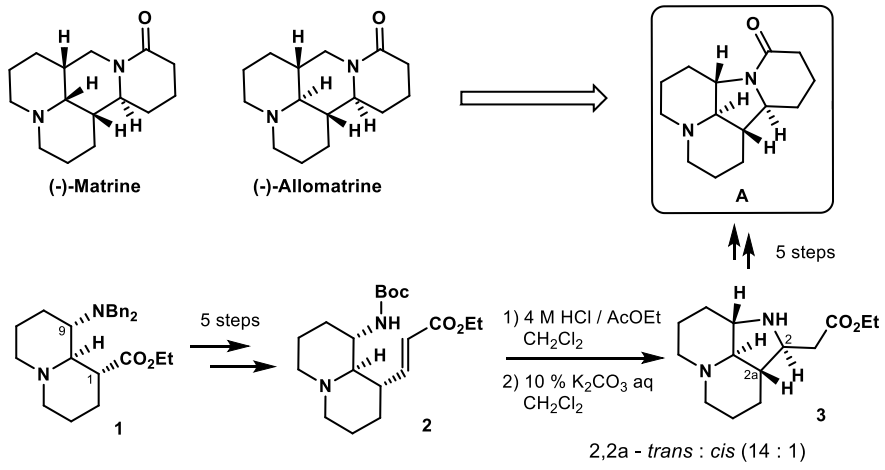
Matrine is a tetracyclic alkaloid found from the root bark of *Sophora flavescens*, and is known for its various biological activities. In this study, starting from quinolizidine **1** with three chiral centers synthesized from L-ornithine, we achieved the synthesis of matrine analogue **A** in which one of the six-membered ring of the basic skeleton of Allomatrine was replaced by a five-membered ring.

Convert of two benzyl groups to a Boc group and homologation provided the α,β-unsaturated ester **2**. Deprotection of the Boc group of **2** followed by neutralization, formed a 5-membered ring moiety via the intramolecular aza-Michael reaction. The 2,2a-*trans* form **3** was obtained as the main product in the ratio of 14 : 1. Homologation of **3** and intramolecular cyclization afforded the matrine analogue **A**.

Keywords : Matrine , Aza-Michael reaction, Heterocyclic synthesis, piperidine

マトリン(Matrine)はクララの根に含まれる 4 環性のアルカロイドであり、多様な生物活性が知られている。合成例は少なく、その誘導体の供給は主として天然物を原料として行われている。本研究では、L-オルニチンから合成した 3 つの不斉中心を持つキノリチジン **1** から出発し、マトリン類の一つである Allomatrine の基本骨格の 6 員環が 5 員環になったマトリン類縁体 **A** の合成を達成した。

キノリチジン **1** の 9 位アミノ基のベンジル基を Boc 基に変え、1 位のエチルエステルを α,β-不飽和エステルへ増炭し、**2** へと導いた。**2** の Boc 基を脱保護した後に中和すると、分子内アザマイケル反応により、5 員環部が形成された。この時、2,2a-*trans* 体 **3** が主生成物として 14 : 1 の比率で得られた。**3** の 2 炭素増炭、分子内環化により、マトリン類縁体 **A** を得た。



© The Chemical Society of Japan

COVID-19 治療薬開発に向けた umifenovir 誘導体の合成研究

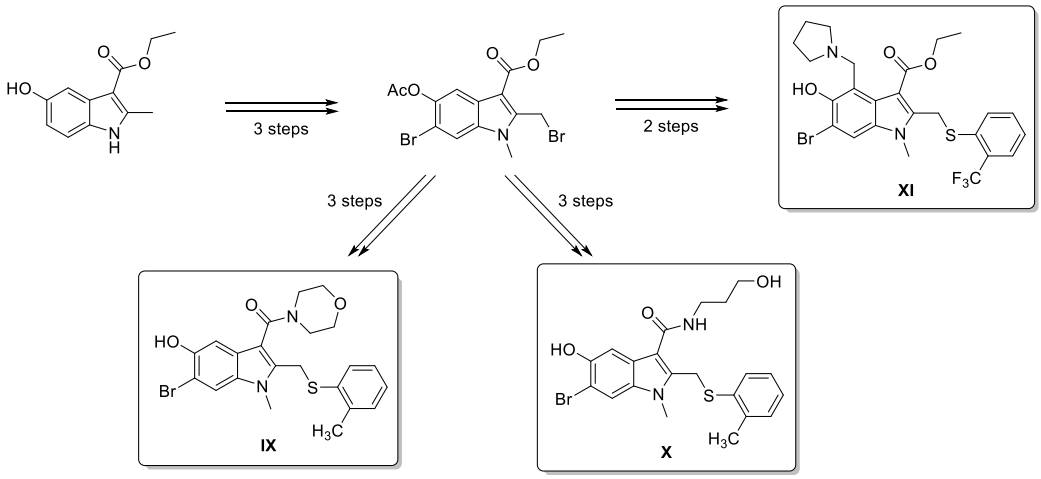
（上智大理工）○石井 宏明・田中 宏明・臼杵 豊展
Synthetic study of umifenovir derivatives for the drug discovery of Anti SARS-COV-2
(*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○Hiroaki Ishii, Hiroaki Tanaka, Toyonobu Usuki

Indole derivative umifenovir (Arbidol) has been used to treat a flu. This compound is suggested as a candidate of COVID-19 therapeutics. The purpose of this study is to synthesize umifenovir derivatives which is proposed by docking study. Three candidate compounds were synthesized.

Three steps reaction of commercially available indole derivative was conducted to afford common intermediate. Thiolation, hydrolysis, and amidation were then performed to give compounds **IX** and **X** at 47% and 67%, respectively. Thiolation and Betti reaction were performed to obtain compound **XI** in 65%.
Keywords : COVID-19; Arbidol

インフルエンザの治療薬であるインドール系化合物 umifenovir (**1**, brand name: Arbidol)は、COVID-19 治療薬としての可能性が示唆されている。本研究では、報告されているドッキング研究を元に設計した **1** の誘導体[1]の候補から、今後の動物実験を見据え、特に活性の高い 3 つの化合物のスケールアップ合成に着手した。

購入可能なインドール誘導体に対し、アセチル化、メチル化、ブロモ化の 3 段階・59%で共通中間体を合成した。これに対し、チオール化、加水分解、アミド化を行い、それぞれ 3 段階収率 47%、67%で化合物 **IX**、**X** を得ることに成功した。さらに、チオール化、Betti 反応を行い、2 段階・65%で化合物 **XI** を合成した。



1) Tanaka, H.; Miyagi, S.; Yoshida, Y.; Lamb, S. J.; Chick, N. C.; Luhata, P. L.; Shibata, M.; Tanaka, E.; Suzuki, Y.; Usuki, T. *ChemistrySelect* **2022**, *7*, e202202097.

© The Chemical Society of Japan

キサントン天然物 citreamicin η の CDEFG 環合成研究

（上智大理工 [1]）○川邉 真里奈 [1]・相嶋 孝亮 [1]・Samuel Kasmali[1]・栗原 万優 [1]・鈴木 由美子 [1]

Synthetic Study of the CDEFG Ring of Xanthone Natural Product Citreamicin η ([1]*Fac. Sci. Technol., Sophia Univ.*) ○Marina Kawabe,[1] Takaaki Aijima,[1] Samuel Tandang Kasmali,[1] Mayu Kurihara,[1] Yumiko Suzuki[1]

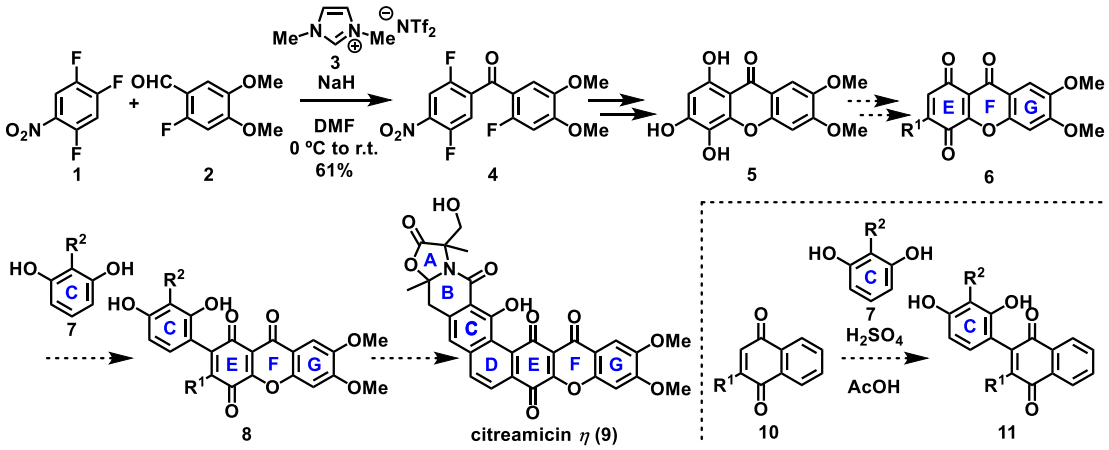
Citreamicin η (**9**) is a natural product isolated from an actinomyces and exhibits antibacterial activity against Gram-positive pathogens.[1)] For the total synthesis, synthesis of the EFG ring precursor **6** via xanthone **5,** and the model reaction of the C ring introduction were examined. Benzophenone derivatives **4** was synthesized via NHC-catalyzed nucleophilic aroylation,[2)] followed by a series of substitution reactions to give xanthone **5**. Based on the method reported by Cozza and coworkers,[3)] the introduction of resorcinols **7** (C ring precursor) to naphthoquinones **10** (model compounds of **6**) were achieved under acidic condition.

Keywords : Natural Product, Xanthone, Quinone, N-hetero Cyclic Carbene

Citreamicin η (**9**)は放線菌から単離された 7 環系骨格をもつ天然物で、グラム陽性菌に対し抗菌活性を示す [1)]。全合成達成に向けて、キサントン **5** を経る EFG 環前駆体 **6** の合成を目指した。続く C 環導入のモデル反応も検討した。

NHC 触媒による求核的アロイル化反応 [2)]を用いてベンゾフェノン誘導体 **4** を合成した。その後ベンジルオキシ化や環化を経て、キサントン骨格 **5** の構築に成功した。

Cozza らの方法 [3)]を基に、C 環前駆体のレゾルシノール類 **7** と EFG 環のモデル化合物・ナフトキノン類 **10** との反応を検討し、酢酸溶液中、硫酸触媒存在下でナフトキノンへのアリール基の導入に成功した。**6** を用いて本反応を行えば、中間体 **8** の合成が可能と期待される。



1) G. T. Carter, J. A. Nietsche, D. R. Williams, D. B. Borders, *J. Antibiot*. **1990**, *43*, 504-512.
2) Y. Suzuki, T. Toyota, F. Imada, M. Sato, A. Miyashita, *Chem. Commun*. **2003**, *11*, 1314-1315.
3) G. Cozza, S. Sarno, M. Ruzzene, C. Girardi, A. Orzeszko, Z. Kazimierczuk, G. Zagotto, E. Bonaiuto, M. L. D. Paolo, L. A. Pinna, *Biochimica et Biophysica Acta*, **2013**, *1834*, 1402–1409.

© The Chemical Society of Japan

キサントン天然物 termicalcicolanone B の全合成

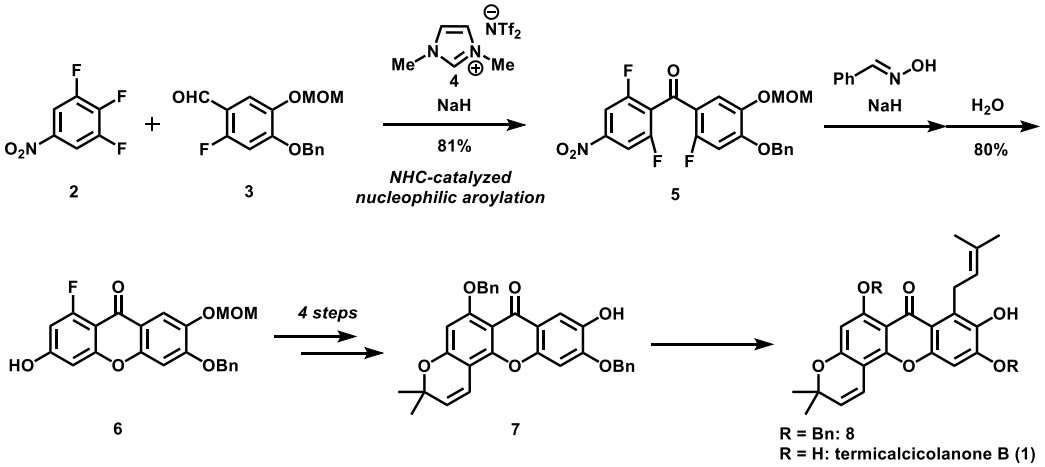
（上智大理工[1]）○室井 麻緒[1]・小澤 洸太[1]・江島 優希[1]・北原 由梨[1]・鈴木 由美子[1]

Total Synthesis of Xanthone Natural Product Termicalcicolanone B ([1]*Fac. Sci. Technol., Sophia Univ.*) ○Maoto Muroi,[1] Kota Ozawa,[1] Yuki Ejima,[1] Yuri Kitahara,[1] Yumiko Suzuki[1]

Termicalcicolanone B (**1**) is a xanthone natural product that has antiproliferative activity against human ovarian cancer cell line.[1)] For its total synthesis, benzophenone **5** as an intermediate for the xanthone was prepared from fluorobenzene **2** and benzaldehyde **3** by NHC-catalyzed reaction.[2)] Conversion of the nitro group of **5** to the hydroxy group followed by cyclization involving *O*-nucleophiles afforded xanthone **6**. Subsequently, pyranoxanthone **7** was synthesized through a four-step reaction sequence involving regioselective Claisen cyclization. The benzyl protected version **8** of **1** was synthesized by introduction of a prenyl group using a Claisen rearrangement reaction, and finally debenzylation was performed to achieve the total synthesis of **1**.

Keywords : Xanthone; Natural Product Synthesis; N-heterocyclic Carbene; Claisen Rearrangement

熱帯雨林植物から単離された termicalcicolanone B (**1**)は、ヒト卵巣がん細胞に対して増殖阻害活性を示す[1)]。**1** の全合成に向け、まず、フルオロベンゼン **2** とベンズアルデヒド **3** から NHC 触媒反応[2)]により、**1** が有するキサントン骨格構築の中間体としてベンゾフェノン **5** を得た。**5** からは、ニトロ基からヒドロキシ基への変換および酸素求核種が関与する環化反応をワンポットにて行い、キサントン **6** を合成した。その後、位置選択的なクライゼン環化反応を含む 4 段階の反応を経てピラノキサントン **7** を得た。**7** からは、クライゼン転位反応を利用したプレニル基の導入反応にて、**1** のベンジル保護体 **8** を合成し、最後に脱ベンジル化を行い、**1** の全合成を達成した。



1) S. Cao, P. J. Brodie, J. S. Miler, R. Randrianaivo, F. Ratovoson, C. Birkinshaw, R. Andriantsiferana, V. E. Rasamison, D. G. I. Kingston, *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 679-681.
2) Y. Suzuki, T. Toyota, F. Imada, M. Sato, A. Miyashita, *Chem. Commun.* **2003**, *11*, 1314-1315.

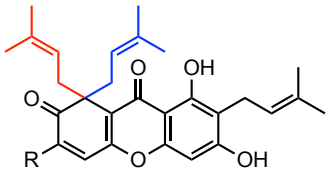
© The Chemical Society of Japan

Claisen 転位反応によるキサントンの *gem*-ジプレニル化

（東薬大薬）○星野 匡哉・小林 諒真・本橋 万鈴・重田 雅之・矢内 光・松本 隆司
Geminal diprenylation of xanthone by the Claisen rearrangement (*Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences*) ○Masaya Hoshino, Ryouma Kobayashi, Marin Motohashi, Masayuki Shigeta, Hikaru Yanai, Takashi Matsumoto

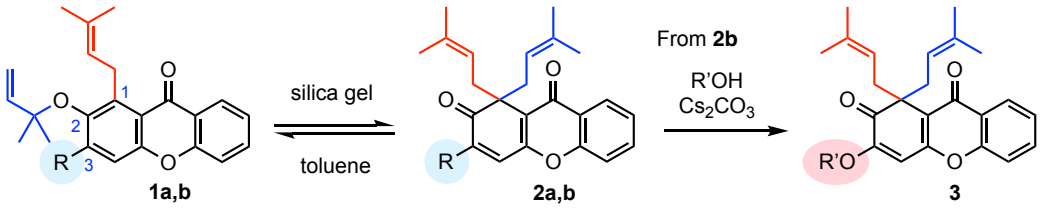
The Claisen rearrangement of 1-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-(2-methylbut-3-en-2-yl)oxy-xanthone derivatives was investigated. By the treatment with silica gel, the reaction proceeded smoothly and in a reversible manner to give an equilibrium mixture of the corresponding 1,1-diprenylxanthone product and the reactant. The equilibrium composition depended on the type of the C(3) substituent.
Keywords : Claisen rearrangement; Xanthone; Prenylation; Geminal substitution

天然キサントン類の中には，キサントン骨格の２つのベンゼン環のうちの１つが脱芳香化し，そこに２つのプレニル基がジェミナル置換した誘導体がいくつか存在し，構造的に異彩を放っている。それらは生合成や化学分類学的な観点から重要であり，合成化学の標的化合物としても興味深い。



R = H apetalinone C
OH allanxanthone C

今回我々は，それら化合物の生合成経路を念頭に置き，C(1)位にプレニル基をもち，C(2)位の水酸基がリバースプレニルエーテル化されたキサントン誘導体 **1** の Claisen 転位反応を検討した。その結果，この Claisen 転位反応はシリカゲルを触媒として用いることにより容易に進行することが判明した。また，反応は可逆であり，C(3)位に置換基がない場合（**1a**, R = H）には，**1a** と 1,1-ジプレニル化体 **2a** の約 1:1 の平衡混合物を与えた。一方，C(3)位にアルコキシ基がある場合（**1b**, R＝OMe）には，平衡は圧倒的に生成物側に偏ることが明らかになった。さらに，**2b** の C(3)位のメトキシ基は他のアルコキシ基に置換できることも見出した。



R = H **1a** : **2a** 47 : 53
OMe **1b** : **2b** 0 : 100

© The Chemical Society of Japan

コシノスタチンアグリンコンの合成研究：ジヒドロナフタレンの不斉エポキシ化

（九工大院工[1]）○柴田匠翔[1]・岩田拓実[1]・下岡弘和[1]・岡内辰夫[1]・北村　充[1]

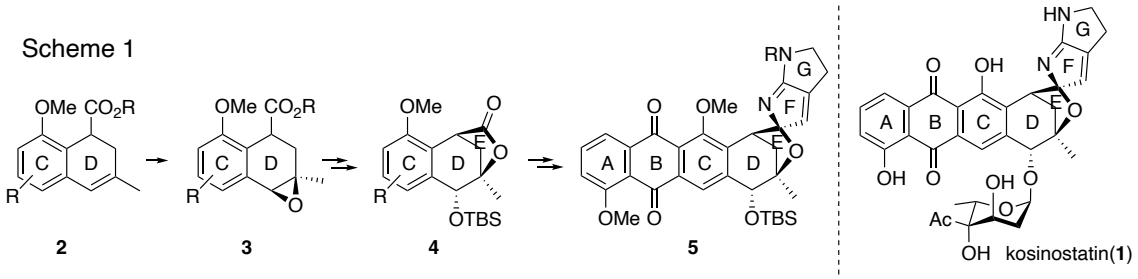
Synthetic study of kosinostatin aglycone: Asymmetric epoxidation of dihydronaphthalene

([1]*Department of Applied Chemistry, Kyushu Institute of Technology*) ○Takuto Shibata,[1] Takumi Iwata,[1] Hirokazu Shimooka,[1] Tatsuo Okauchi,[1] Mitsuru Kitamura[1]

Kosinostatin (**1**) is a natural product having unique 7 rings. Previously, we have successfully constructed the kosinostatin skeleton. If the intermediate lactone **4** can be synthesized enantioselectively, kosinostatin aglycone can be synthesized according to the synthetic route. As a model experiment for asymmetric synthesis of lactone **5**, we investigated the conversion of dihydronaphthalene **6** to lactone **10** via asymmetric epoxidation of **6**

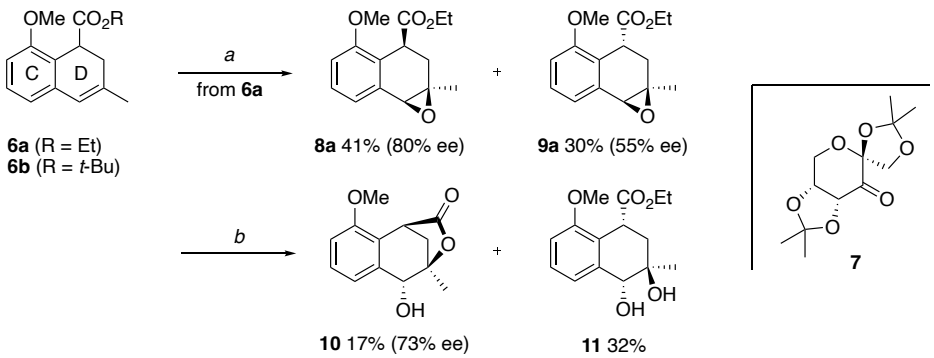
kosinostatin (**1**)は 7 環式（A-G 環）の母格を持つ生理活性天然物であり，我々はその特異な構造に注目し，そのアグリコンの合成に取り組んでいる。これまでに kosinostatin 骨格を有する化合物 **5** のラセミ体の合成に成功しており（Scheme 1），その鍵中間体であるラクトン **4** をエナンチオ選択的に得ることができれば，アグリコンを不斉合成できると期待される。今回，CD 環に相当するジヒドロナフタレン **2** の不斉エポキシ化を利用しラクトン **4** の不斉合成を検討した。

Scheme 1



エチルエステルを有するジヒドロナフタレン **6a** に対し，Shi の不斉触媒 **7** を用いてエポキシ化を試みたところ，エポキシド **8a** と **9a** がそれぞれ収率 30%（80% ee），41%（55% ee）で得られた（Scheme 2）。エポキシド **8a** と **9a** の混合物に硫酸を作用させると，ラクトン **10** が収率 17%（73% ee），ジオール **11** が収率 32%で得られた。本発表では，*t*-ブチルエステルを有するジヒドロナフタレン **6b** からラクトン **10** の変換についても報告する。

Scheme 2



a) cat. **7**, oxone, K_2CO_3, Bu_4NHSO_4, buffer, CH_3CN, $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ *b*) H_2SO_4, acetone

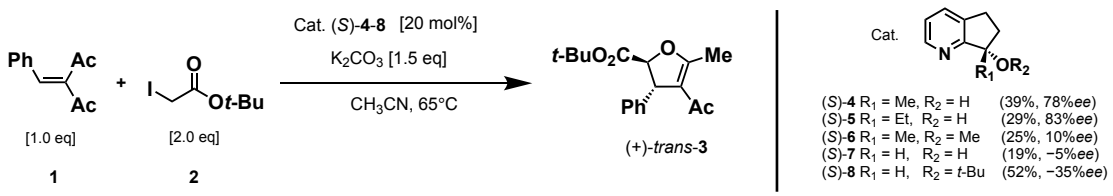
© The Chemical Society of Japan

ピリジルアルカノール触媒を用いた *trans*-2,3-ジヒドロフラン誘導体の不斉合成

（早大先進理工）○佐藤 恵・鎌田 祐輝・鹿又 宣弘
Asymmetric Synthesis of *trans*-2,3-Dihydrofuran Derivatives with Pyridylalkanol Catalysts (*Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University*) ○Megu Sato, Yuki Kamata, Nobuhiro Kanomata

We have previously reported ylide-mediated asymmetric cyclopropanation reactions with fused pyridylalkanol catalysts. In this study, we explored similar catalytic reactions using alkylidenepentanediones, electron-deficient alkenes with two acetyl groups, as substrates, demonstrating that 2,3-dihydrofuran derivatives were obtained with high *trans* selectivity. In particular, the reaction proceeded with good enantioselectivity in the presence of a tertiary fused pyridylalkanol catalyst (*S*)-**4**, which has a methyl group, to afford a (+)-*trans*-2,3-dihydrofuran derivative (+)-**3** with 78%*ee*. The enantioselectivity increased to 83%*ee* with a catalyst (*S*)-**5** having an ethyl group. On the other hand, the enantioselectivity decreased to 10%*ee* with a catalyst (*S*)-**6**, where the hydroxy group was replaced by a methoxy group. Furthermore, when employing secondary pyridylalkanol catalysts (*S*)-**7** and (*S*)-**8** with a *tert*-butoxy group instead of a hydroxy group, the absolute configuration of the resulting *trans*-2,3-dihydrofuran derivative inverted, yielding (−)-**3** as the main product. These findings indicate that the steric factor at the fused ring neighboring nitrogen is crucial for affecting the enantioselectivity.
Keywords : Pyridylalkanol; organocatalysis; pyridinium ylides; asymmetric dihydrofuranation

我々はこれまでに, 縮環ピリジルアルカノール触媒を用いたイリド型不斉シクロプロパン化反応を報告してきた．今回，アセチル基を持つ電子不足アルケンを基質として種々反応させた結果，*trans* 選択的に 2,3-ジヒドロフラン誘導体を与えることを見出した．特に，メチル基を持つ第 3 級縮環ピリジルアルカノール触媒(*S*)-**4** を用いた場合，78%*ee* の良好な立体選択性で(+)-*trans*-2,3-ジヒドロフラン誘導体(+)-**3** が得られた．また，エチル基を持つ触媒(*S*)-**5** を用いるとエナンチオ選択性はさらに向上し，83%*ee* に達した．一方，ヒドロキシ基をメトキシ基に置き換えた触媒(*S*)-**6** を用いた場合，エナンチオ選択性は 10%*ee* まで低下した．さらに，第 2 級アルカノール触媒(*S*)-**7**（R_1, R_2 = H）やヒドロキシ基を *tert*-ブトキシ基に置き換えた触媒(*S*)-**8** を用いた場合，*trans*-2,3-ジヒドロフラン誘導体の絶対立体配置が逆転し，(−)-**3** が主生成物として得られた．これらの結果から，触媒のピリジン窒素周辺における 5 員環縮環部位の立体的要因が *trans*-**3** のエナンチオ選択性を支配する要因であることが明らかとなった．



© The Chemical Society of Japan

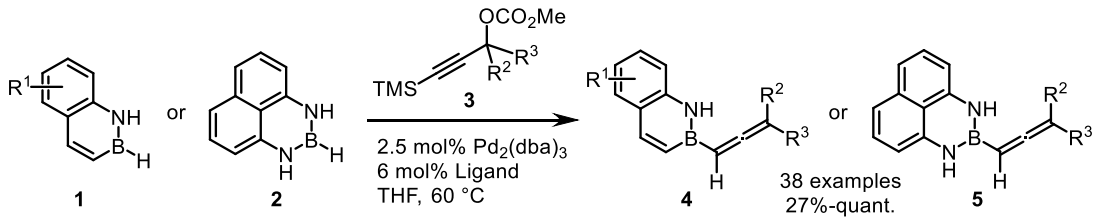
パラジウム触媒を用いた BN 複素環化合物の *B*ーアレニル化反応

（東工大化生研[1]・東工大生命理工[2]）○盛田 大輝[1,2]・○伊藤 暖[2]・中村 浩之[1,2]
Palladium Catalyzed *B*-Allenylation of BN Heterocycles ([1]*Laboratory for Chemistry and Life Scienece, Tokyo Institute of Technology,* [2]*School of Life Sicience and Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Taiki Morita,[1,2] Non Ito,[2] Hiroyuki Nakamura[1,2]

Heterocycles which have nitrogen and boron atoms in their ring, so called BN heterocycles, have garnered more and more attention in various research fields including medicinal chemistry as well as organic electronics. However, the lack of synthetic methodologies for direct functionalization has limited structural diversity of BN heterocycles.[1] Recently, we reported the palladium catalyzed asymmetric cycloaddition of 1,2-azaborines with vinyl ethylene carbonate to provide polycyclic oxazaborolidines, in which first catalytic N-H/B-H double functionalization was achieved.[2] Herein, we report a palladium catalyzed coupling of BN heterocycles with propargylic esters that produces a wide variety of *B*-allenyl compounds (38 examples, 27%-quant.). Based on mechanistic studies, a plausible mechanism involving the palladium-allenylidene complex as a key intermediate was proposed.
Keywords : Azazborine; Allene; B-H Functionalization; Palladium; Allenylidene

環内に窒素およびホウ素原子をもつ BN 複素環化合物は、有機エレクトロニクスの分野で注目されるほか、創薬への利用が期待される重要な化合物群である。しかしながら、BN 複素環化合物の直接的な官能基化法はほとんど開発されておらず、多様な誘導体の供給は困難である[1]。この背景の下、我々は先行研究においてパラジウム触媒を用いた 1,2-アザボリン類の触媒的 N-H/B-H 二官能基化反応を報告した[2]。この知見をもとに、本研究では 1,2-アザボリン類やナフタレン-1,8-ジアミノボラン（HBdan）と炭酸プロパルギルエステルとのカップリングを検討したところ、B-H 結合の選択的な活性化を経て *B*ーアレニル化体が得られることを見出した。

実際に、BN 複素環化合物 **1** または **2** と炭酸プロパルギルエステル **3** を、パラジウム触媒の存在下、THF 溶媒中、60 °C で反応させたところ、多種多様な *B*ーアレニル化体 **4** および **5** を得ることに成功した（38 examples, 27%-quant.）。また、本反応の機構を詳細に調査し、パラジウムーアレニリデン錯体を鍵活性種とする反応機構を提唱した。本発表ではこれら検討の詳細について報告する。



1) McConnell, C. R.; Liu, S.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3436–3453.
2) Morita, T.; Murakami, H.; Asawa, Y.; Nakamura, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113558.

© The Chemical Society of Japan

パラジウム触媒による 1,5-ジブロモイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンの環化アルケニル化

（岐阜大工）○山下 勝史・柴田 理古・芝原 文利
Palladium-catalyzed intramolecular cyclization-alkenylation of 1,5-dibromoimidazo[1,5-*a*]pyridine (Faculty of Engineering, Gifu University) ○Masashi Yamashita, Yoshifuru Shibata, Fumitoshi Shibahara

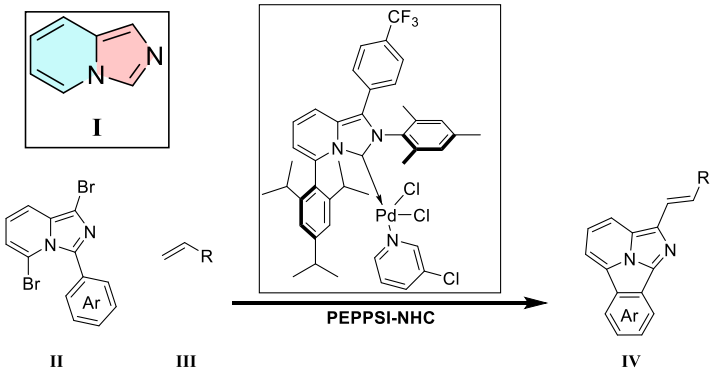
Imidazo[1,5-*a*]pyridine(**I**) is a chemical species with a 10π-electron skeleton, and compounds incorporating this structure are expected to be applied to transition metal catalyst ligands and functional materials.[1,2] This skeleton is known to exhibit fluorescence. The HOMO and the LUMO are influenced with the substituents on the 5-membered ring and the 6-membered ring, respectively. Various substituents have been introduced into the 5- and 6-membered rings by coupling reactions using transition metal catalysts.[3]

During the course of our study, we found the intramolecular cyclization of 1,5-dibromoimidazo[1,5-*a*]pyridine **II** and Heck reaction with alkene **III** proceeded subsequently in the presence of a palladium catalyst to form the cyclization-alkenylation product **IV**. We examined this reaction, and good conversion was observed in the presence of PEPPSI-type palladium complex of *N*-heterocyclic carbene. Furthermore, we revealed that imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene enhanced catalytic activity.

Keywords : N-heterocyclic carbenes (NHC), palladium complex

イミダゾ[1,5-*a*]ピリジン(**I**)は 10π電子系骨格を持つ化学種であり、この構造を組みこんだ化合物の遷移金属触媒配位子や機能性材料への応用が期待されている[1,2]。この骨格は蛍光発光性を示すことが知られており、HOMO は 5 員環側、LUMO は 6 員環側の置換基の電子的影響を大きく受ける。これまでに遷移金属触媒を用いる種々のカップリング反応を利用して 5 員環側、6 員環側に様々な置換基が導入されてきた[3]。

本発表では、パラジウム触媒存在下において、1,5-ジブロモイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン **II** の分子内環化とアルケン **III** とのヘック反応が連続的に進行して、環化-アルケニル化生成物 **IV** を得たので報告する。種々のパラジウム触媒を本反応に用いて検証したところ、含窒素複素環カルベン(NHC)の配位した PEPPSI 型パラジウム錯体が良好な触媒作用を示した。特に、イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベンを配位子に用いると高い触媒活性を示すことが明らかになった。



(1) Koto, Y.; Shibahara, F.; Toshiaki, M. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1810.
(2) Hu, J.; Li, Y.; Wu, Y.; Liu, W.; Wang, Y.; Li, Y. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 645.
(3) (a) Shibahara, F.; Yamaguchi, E.; Kitagawa, A.; Imai, A.; Murai, T. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5062. (b) Shibahara, F.; Sugiura, R.; Yamaguchi, E.; Kitagawa, A.; Murai, T. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3566. (c) Yamaguchi, E.; Shibahara, F.; Murai, T. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6146. (d) Shibahara, F.; Dohke, Y.; Murai, T. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5381.

© The Chemical Society of Japan

Teadenol の合成を指向した Pd 触媒を用いたビニルエポキシドのフェノールとの分子内環化反応の開発

（九工大院工 [1]）○門倉 祐介 [1]・島津 貴大 [1]・下岡 弘和 [1]・岡内 辰夫 [1]・北村 充 [1]

Pd-catalyzed intramolecular cyclization of vinyl epoxide with phenol toward the synthesis of teadenols

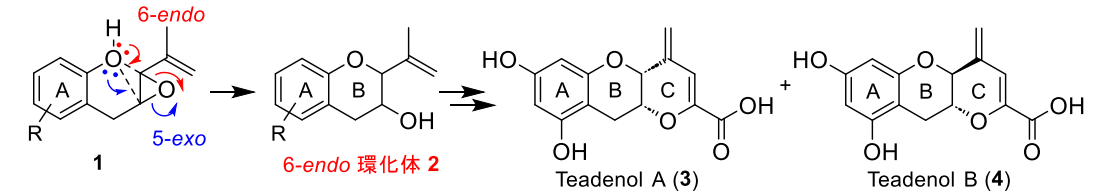
([1]*Kyushu Institute of Technology*) ○ Yusuke Kadokura,[1] Takahiro Shimazu,[1] Hirokazu Shimooka,[1] Tatsuo Okauchi,[1] Mitsuru Kitamura[1]

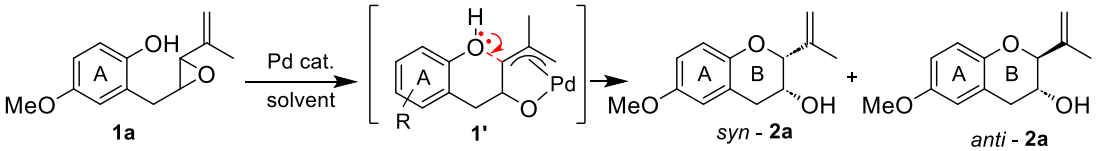
Teadenols are polyphenols isolated from tea, and have characteristic structure which is different from that of common tea catechins. Toward the total synthesis of teadenols, we have planned the intramolecular cyclization of vinyl epoxides **1**. Epoxides have two reaction sites, so it is necessary to suppress 5-*exo* cyclization. We have succeeded in the intramolecular 6-*endo* cyclization of vinyl epoxide with phenol by treating Pd catalyst to construct chromane skeleton. In addition, by changing the catalyst and solvent, the *syn*-**2a** and *anti*-**2a** were obtained selectively.

Keywords : Vinyl Epoxide; 6-endo Cyclization; π-allyl Palladium; Diastereoselectivity

Teadenol 類は茶より単離されたポリフェノールであり，一般的な茶カテキンには無い 3 環式の構造を有する。我々は，Teadenol の AB 環の構築に，ビニルエポキシド **1** の分子内環化を用いることを計画した。**1** のエポキシドには反応点が 2 つあり，望みの環の構築には 5-*exo* 環化を抑え，6-*endo* 環化を優先的に行う必要がある。本研究では，エポキシド **1** の環化について検討し，Pd 触媒を用いて望みの 6-*endo* 環化が進行することを明らかにした。

ビニルエポキシド **1a** に対して 0 価の Pd を作用させると 5-*exo* 環化は進行せず、目的の 6-*endo* 環化のみ進行した。この時，触媒や溶媒を適切に選ぶことにより *syn* 体 **2a**，および *anti* 体 **2a** をそれぞれ選択的に得ることができた。





Run	Pd cat.	Solvent	Temp.	Time	**2a** (*syn* / *anti*)
1	$Pd(PPh_3)_4$ (10 mol%)	CH_2Cl_2	0 ℃	30 min	81% (80 : 20)
2	$Pd(OAc)_2$ (10 mol%), dppm (15 mol%)	DMSO	30 ℃	3 days	79% (20 : 80)

dppm: 1,2-Bis(diphenylphosphino)methane

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

[1,2]-ホスファ-ブルック転位を利用した 3-ベンジルチオフランの合成およびチエノ[3,2-*b*]フラン合成への応用

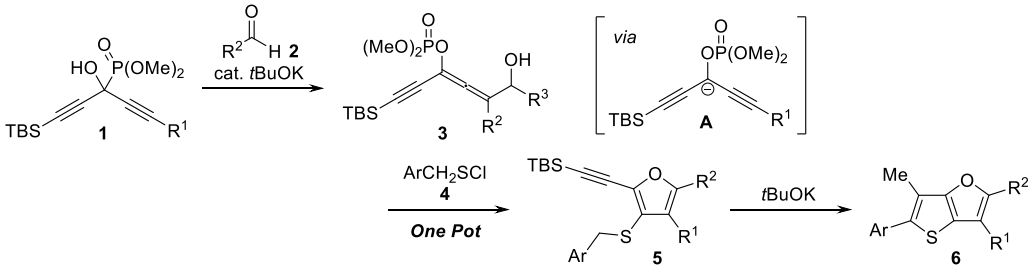
（東北大院理）○會田 浩平・近藤 梓・寺田 眞浩

Synthesis of 3-benzylthio-furans utilizing [1,2]-phospha-Brook rearrangement and their application to cyclization providing thieno[3,2-*b*]furans (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Kohei Aita, Azusa Kondoh, Masahiro Terada

Thieno[3,2-*b*]furans are fused bicyclic compounds consisting of a thiophene ring and a furan rings, which have high potential as optoelectronic materials. However, the methods for the synthesis of thieno[3,2-*b*]furans, particularly polysubstituted ones, are limited. In this context, we have designed and developed a new method for the synthesis of polysubstituted thieno[3,2-*b*]furans that involved the 3-benzylthiofuran synthesis utilizing the [1,2]-phospha-Brook rearrangement. Specifically, treatment of diynol **1** with aldehyde **2** in the presence of a catalytic amount of *t*BuOK resulted in the generation of propargyl anion **A** through the rearrangement followed by addition to **2**, providing allenyl alcohol **3**. Subsequently, the thiocyclization proceeded by treatment of **3** with benzylsulfenyl chloride **4**, affording 3-benzylthiofurans **5**. Finally, the *t*BuOK-mediated cyclization of **5** provided polysubsituted thieno[3,2-*b*]furans **6.**.

Keywords : Thienofuran; Selenolofuran; Base Catalysis; Phospha Brook Rearrangement; Cyclization

チエノ[3,2-*b*]フランはチオフェン環とフラン環が縮環した二環式複素芳香族化合物であり、潜在的に光エレクトロニクス材料としての応用が期待される。しかしながら、チエノフランの一般性の高い合成法は非常に限られており、特に多置換チエノフランンの合成法はほとんど報告されていない。今回我々は独自に開発した[1,2]-ホスファ-ブルック転位を利用した多置換フラン合成の方法論を応用し[1]、3-ベンジルチオフランの合成を経る多置換チエノフランの新たな合成法の開発を行った。具体的には、まずジイノール **1** に対しアルデヒド **2** 存在下で触媒量の *t*BuOK を作用させると[1,2]-ホスファ-ブルック転位によるプロパルギルアニオン **A** の発生とアルデヒドへの付加が連続的に進行し、アレニルアルコール **3** が得られた。次に **3** に対し、ワンポットでベンジルスルフェニルクロリド **4** を作用させるとチオ環化が進行し、3-ベンジルチオフラン **5** が得られた。最後に **5** に対して *t*BuOK を作用させることで、ベンジルアニオンの発生を起点とした環化が進行し、多置換チエノ[3,2-*b*]フラン **6** が得られた。



1) A. Kondoh, K. Aita, S. Ishikawa, M. Terada, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2105.

© The Chemical Society of Japan

アリールアルケニルエーテルを経由する簡便なベンゾフラン類の合成

（茨大院理工 [1]）○岩田 和音 [1]・佐藤 格 [1]

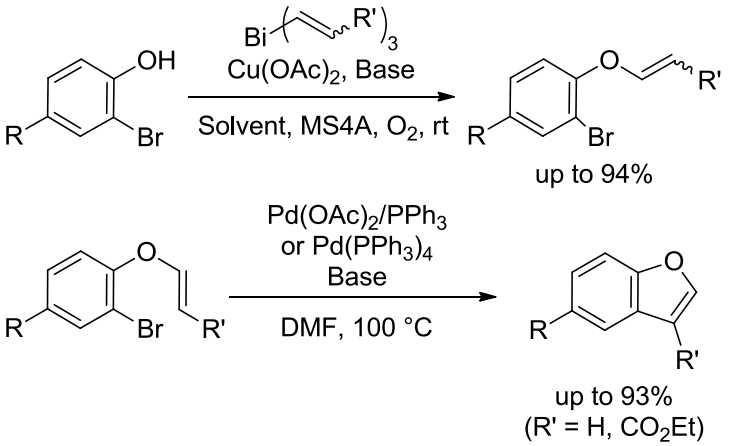
Convenient synthesis of benzofurans via an alkenylation of phenols and following Heck reaction ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*)
○Kazune Iwata,[1] Itaru Sato[1]

We report herein a convenient synthesis of benzofurans by *O*-vinylation of 2-bromo phenols and following Heck cyclization.

Keywords : Benzofuran; Aryl Alkenyl Ether; O-Alkenylation; Triorganobismuth ; Intramolecular Heck Reaction

ベンゾフラン骨格を持つ化合物は医薬品として利用されているだけでなく、その反応性の高さから医薬品中間体へと容易に変換できる中間体として有用である。本研究では、フェノールの *O*-ビニル化反応 [1)]と続く分子内 Heck 反応による簡便な無置換ベンゾフランの合成法を確立した。また種々の置換様式を持つベンゾフラン類の合成についても報告する。

まず，2-ブロモフェノール類の *O*-ビニル化反応及び *O*-アルケニル化反応を行った。基質に対し，トリビニルビスマスあるいはトリアルケニルビスマス，酢酸銅(II)，塩基を用いて酸素雰囲気下で反応を行ったところ，目的とするエーテルが最高 94%の収率で得られた。次に，アリールビニルエーテル及びアリールアルケニルエーテルの分子内 Heck 反応の検討を行った。アリールビニルエーテルに対して，酢酸パラジウム(II)，トリフェニルホスフィンを触媒とする反応条件において目的とする無置換ベンゾフランが最高 93%の収率で得られた。さらに，ビニル基末端に置換基を有するアリールアルケニルエーテルについて検討を行ったところ，ベンゾフラン形成の収率は置換基 R'の種類に依存し，ビニル基末端にエステルを有するアリールアルケニルエーテルでは高収率でベンゾフランが得られた。



1) 安部侑央，前沢優人，佐藤格，第 115 回有機合成シンポジウム，仙台, **2019**, P-61.

© The Chemical Society of Japan

CO_2 の還元と Knoevenagel/oxa-Diels–Alder 反応による ジヒドロピラン類のワンポット合成

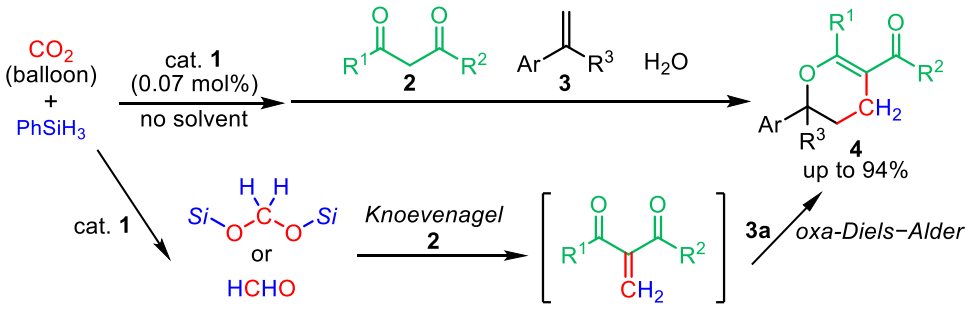
（岡山大院自然）高石 和人・○森下 孟・西村 律輝・前田 千尋・依馬 正

One-pot synthesis of dihydropyrans via CO_2 reduction and Knoevenagel/oxa-Diels–Alder reactions (*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) Kazuto Takaishi, ○Hajime Morishita, Ritsuki Nishimura, Chihiro Maeda, Tadashi Ema

We have previously reported a unique macrocyclic pentanuclear Zn^{II} complex **1**, which was prepared by the self-assembly of binaphthyl–bipyridyl ligands and $Zn(OAc)_2{\cdot}2H_2O$. Complex **1** exhibited high catalytic activity for CO_2 fixation. In this study, we achieved one-pot synthesis of dihydropyrans from CO_2, phenylsilane, *β*-dicarbonyl compounds, and styrenes. This synthesis is classified as a deoxygenative C–H/C–C bond-forming CO_2 fixation. The synthesis includes three processes: (1) bis(silyl)acetal formation from CO_2 and phenylsilane and a domino reaction of (2) Knoevenagel and (3) inverse-electron-demand oxa-Diels–Alder reactions. In addition, we prepared other heterocycles by the one-pot synthesis strategy.

Keywords : Multinuclear zinc complex; Carbon dioxide fixation; C-methylenation; Multicomponent reaction; Dihydropyrans

我々は以前、ビナフチル–ビピリジルを配位子 (H_2L) とする自己組織型大環状五核亜鉛錯体 $[Zn_5L_3(OAc)(O)OH]$ (**1**) を合成した。[1] 錯体 **1** はいくつかの CO_2 固定化反応において高い触媒活性を示した。[1,2] 本研究では、さらなる CO_2 固定化反応の探索を行い、無溶媒条件下、CO_2、フェニルシラン、*β*-ジカルボニル化合物 **2**、スチレン類 **3** からワンポットでジヒドロピラン類 **4** を得る多成分連結反応を見出した。[3] 本反応は、CO_2 が C–H/C–C 結合形成を伴ってメチレン基として組み込まれる珍しい反応である。また、広い基質適用範囲を有していた。この合成反応はビスシリルアセタール生成、Knoevenagel 縮合、oxa-Diels–Alder 反応の 3 つのプロセスからなる。さらに、本反応の CO_2 還元の手法を利用して、様々な複素環化合物の合成に成功したので併せて報告する。



Takaishi, K. and Ema, T. et al. 1) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9984. 2) *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 8083. 3) *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1370.

© The Chemical Society of Japan

ナフトフラノールを用いたジアリールイソナフトフランの合成

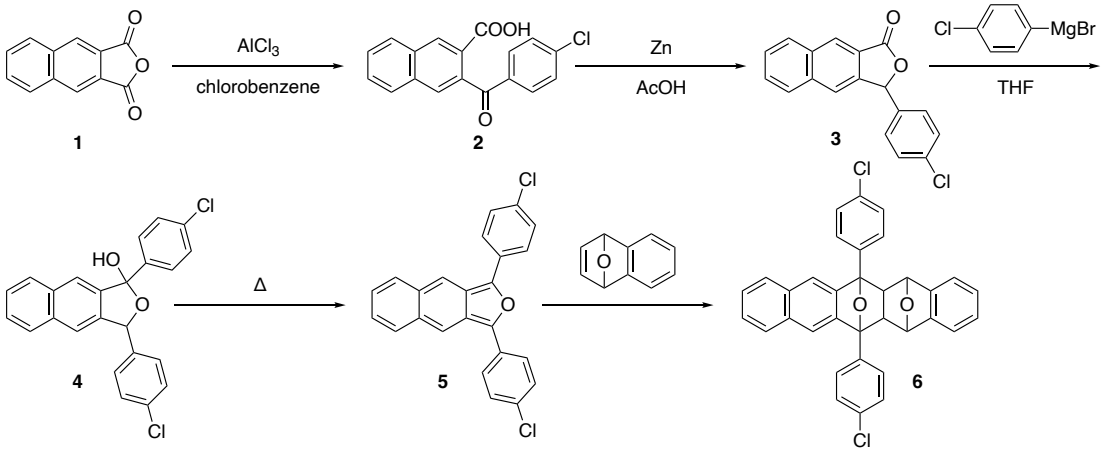
（関西学院大院理工）○宮脇 虎太郎・土橋 慶大・羽村 季之
Solid-State generation of isonaphthofuran from naphthofuranol
(*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○ Kotaro Miyawaki, Keidai Tsuchihashi, Toshiyuki Hamura

Diarylisonaphthofuran exhibits unique reactivities and physical properties derived from the unique pi-conjugated structure. We report herein a solid-state generation of diaryl isonaphthofuran by dehydrative aromatization of naphthofuranol, which can be prepared in a few steps from naphthofuranone. Also described are physical properties of these compounds and their synthetic application for preparation of polycyclic aromatic compounds.

An example is shown below. Upon heating of naphthofuranol **4** in the solid state, prepared by several transformations including the Friedel–Crafts reaction of naphthofuranone **1**, dehydrative aromatization occurred to give diarylisonaphthofuran **5**. Moreover, the resulting diarylisonaphthofuran **5** was cyclized with epoxynaphthalene to give epoxypentacene **6**.

ジアリールイソナフトフランは、そのユニークなπ共役構造に起因する特徴的な反応性や物性を示す芳香族化合物である。今回我々は、ナフトフラノンから数段階の変換によって得られるナフトフラノールの固相熱反応を利用して、ジアリールイソナフトフランが効率良く生成することを見出した。また、この手法によって得られるジアリールイソナフトフランの各種物性を明らかにするとともに、これを合成ブロックとする多環式芳香族化合物の合成を行ったので、報告する。

下に、その一例を示した。すなわち、酸無水物 **1** の Friedel–Crafts 反応を含む数段階の変換によって得られるナフトフラノール **4** を固体状態で加熱すると、脱水・芳香族化が進行し、ジアリールイソナフトフラン **5** が得られた。さらに、これとエポキシナフタレンとの環化付加反応を行うことにより、エポキシペンタセン **6** を得ることができた。



© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-2pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：清水 洋平、石田 真太郎

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1133-2pm-01]
無置換1-ホスファナフタレンの合成
○森下 豪[1]、高橋 慎太郎[1]、狩野 直和[1] (1. 学習院大)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1133-2pm-02]
モノアニリノペンタクロロシクロトリホスファゼンとチオフェノールとの選択的置換反応
○黒星 学[1]、小柳 傑[1]、田中 秀雄[1] (1. 岡山大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1133-2pm-03]
ホスフィン触媒を用いた2-アルキルピリジン類のsp^3-C-Hアミノ化反応
○平家 嘉人[1]、田方 朝[1]、清水 洋平[1,2]、澤村 正也[1,2] (1. 北大理、2. WPI-ICReDD)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1133-2pm-04]
Arsa-Appel反応の開発とヒ素の酸化還元特性を利用した後続反応の調査
○大河内 千紘[1]、稲葉 凌斗[1]、井本 裕顕[1]、中 建介[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1133-2pm-05]
アミノホスフィン誘導体の新規合成法の開発と応用
○松下 詩穂[1]、太田 英俊[1]、林 実[1] (1. 愛媛大学)

13:50 ~ 14:00
休憩

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1133-2pm-06]
立体混雑したトリアリールホスフィンおよびその誘導体の反応性
○佐々木 茂[1]、豊田 耕三[1] (1. 東北大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[E1133-2pm-07]
立体特異的P-Cクロスカップリング反応を用いた大環状ホスフィン化合物の合成と構造
○佐々木 颯斗[1] (1. 愛媛大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1133-2pm-08]
チオフェンのα,β-二官能基化反応におけるヒ素配位子の効果
○山本 海星[1]、隅田 滉史[1]、井本 裕顕[1]、中 建介[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1133-2pm-09]
ビスマスローダミンにおけるビスマス元素置換反応
○平山 祐[1]、向峯 あかり[1]、永澤 秀子[1] (1. 岐阜薬大)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1133-2pm-10]
メチレンホスフィンスルフィドの反応性と触媒的異性化
○吉田 有佑[1]、石田 真太郎[1]、岩本 武明[1] (1. 東北大学大学院理学研究科)

14:50 ~ 15:00
休憩

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1133-2pm-11]
キラルなアミン-ウレアを用いる環状ニトロンとメルドラム酸との不斉[3+2]反応
○内藤 舜介[1]、岩熊 文哉[1]、戸田 泰徳[1]、菅 博幸[1] (1. 信州大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1133-2pm-12]
二酸化炭素固定化反応におけるウレア、チオウレア、およびイソチオウレア二官能性触媒の評価
○戸田 泰徳[1]、末永 大貴[1]、山口 礼[1]、菅 博幸[1] (1. 信州大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1133-2pm-13]
塩基触媒を用いるサリチルアルデヒド誘導体と2-クロロエタンスルホニルクロリドとの反応
○川畑 和輝[1]、福澤 信一[1] (1. 中央大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1133-2pm-14]
酵素類似酸素酸化能を有する可溶性フラボペプチド触媒の開発
○中川 実佳[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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

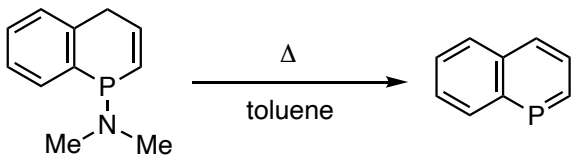
無置換 1-ホスファナフタレンの合成

（学習院大理）○森下　豪・高橋　慎太郎・狩野　直和
Synthesis of 1-phosphanaphthalene (*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○ Go Morishita, Shintaro Takahashi, Naokazu Kano

There have been a few reports of syntheses of phosphanaphthalene derivatives, in which a carbon of naphthalene is replaced by phosphorus. However, there is no report on synthesis of parent 1λ^3-phosphanaphthalene. Herein, we report the synthesis and structure of parent 1λ^3-phosphanaphthalene. The desired parent 1λ^3-phosphanaphthalene **2** was synthesized by heating a toluene solution of cyclic aminophosphine **1**, which was synthesized with reference to the method for the synthesis of 1-boratanaphthalene. Its formation was confirmed by ^{1}H and ^{31}P NMR spectroscopy, and structure was determined by X-ray crystallographic analysis.
Keywords : Phosphanaphthalene; Phosphorus Compound; Aromatic Compound; Heterocyclic Compound; ^{31}P NMR

ベンゼン環の炭素の一つをリンに置き換えたホスホリン（1λ^3-ホスファベンゼン）は、他の含リン不飽和化学種と比べて比較的安定であり、無置換体も含めて合成報告例が多く存在する。一方、ナフタレンの炭素の一つをリンに置き換えたホスファナフタレン誘導体の合成報告は少ない。無置換 2λ^3-ホスファナフタレンや置換基を有する 1λ^3-ホスファナフタレンは合成されているものの、無置換 1λ^3-ホスファナフタレンは合成されていない。本研究では 1λ^3-ホスファナフタレンの性質を明らかにするため、無置換 1λ^3-ホスファナフタレンを合成し、その構造を明らかにした。

1-ボラタナフタレン [1]の合成方法を参考にして合成した環状アミノホスフィン **1** をトルエン中で加熱することで、目的の無置換 1λ^3-ホスファナフタレン **2** を合成した。1λ^3-ホスファナフタレン **2** の生成は ^{1}H および ^{31}P NMR によって確認し、最終的に X 線結晶構造解析によって構造を決定した。化合物 **2** の ^{31}P NMR では 208 ppm にシグナルが観測された。この化学シフト値は無置換ホスファベンゼンと同程度であり、2-フェニルホスファナフタレン [2]より 10 ppm ほど低磁場シフトしていた。また、化合物 **2** の結晶構造は平面性が高く、2 位の炭素とリンの結合長は、9 位の炭素とリンの結合長に比べて 0.08 Å 短くなっていた。



1 **2**

1) A. J. Ashe III, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **1999**, *18*, 466.
2) G. Märkl, K.-H. Heier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 1017.

© The Chemical Society of Japan

モノアニリノペンタクロロシクロトリホスファゼンとチオフェノールとの選択的置換反応

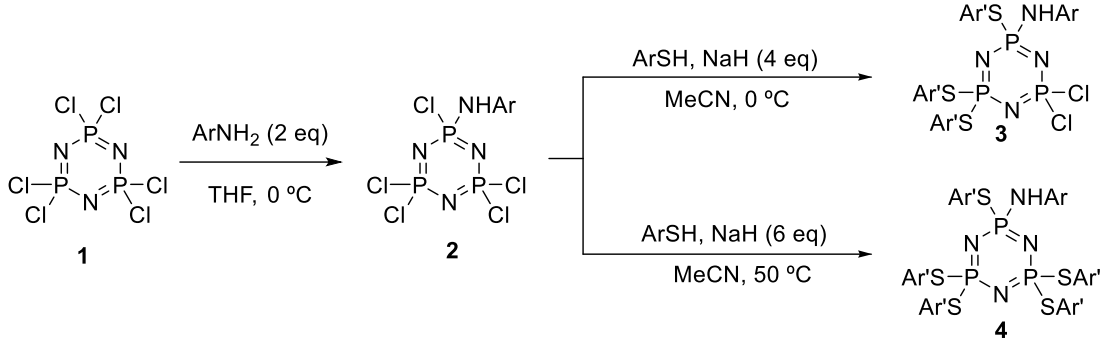
（岡山大学院自然）○黒星　学・小柳　傑・田中秀雄

Selective substitution reaction of monoanilinopentachlorocyclotriphosphazene with thiophenols ([1]*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Kuroboshi Manabu, Koyanagi Suguru, Tanaka Hideo

Hexachlorocyclotriphosphazene ($(NPCl_2)_3$, **1**) has six equivalent reactive P-Cl bonds, and selective nucleophilic substitution of the P-Cl bonds is a key reaction to prepare functional cyclotriphosphazene derivatives. Reaction of **1** with anilines (2 equiv, 0 °C in THF) gave monoanilinopentachlorocyclotriphosphazene (**2**). When **2** was treated with ArSH/NaH (4 equiv, 0 °C in MeCN), tri-substituted 2-anlino-4,4-dichloro-2,6,6-tris(arylthio)cyclotriphosphazene (**3**) was obtained, whereas penta-substituted 2-anlino-2,4,4,6,6-pentakis(arylthio)cyclotriphosphazene (**4**) was obtained with ArSH/NaH (6 equiv, 50 °C in MeCN). Mono-, di-, and tetra-substituted products and non-*geminal* substituted products were not detected.

Keywords : cyclotriphosphazene; selective nucleophilic substitution; aniline; thiophenol;

ヘキサクロロシクロトリホスファゼン (**1**) は６つの等価な反応活性な P-Cl 結合を有し，その数・位置・立体選択的な置換反応の開発は，機能性シクロトリホスファゼン誘導体の開発には重要な課題である。例えば，われわれはすでに **1** と各種アニリンとの反応 (2 equiv, 0 °C in THF) によってモノアニリノペンタクロロシクロトリホスファゼン (**2**) が選択的に合成できることを報告した[1]。今回，この **2** に対し，ナトリウムチオフェノキシド (ArSH/NaH) をアセトニトリル中で作用させると，反応条件を適切に選択することにより，３置換された 2-anlino-4,4-dichloro-2,6,6-tris(arylthio)cyclotriphosphazene (**3**, 4 equiv, 0 °C in MeCN) と５置換された 2-anlino-2,4,4,6,6-pentakis(arylthio)cyclotriphosphazene (**4,** 6 equiv, 50 °C in MeCN)) とをそれぞれ作り分けることができたことを報告する。なおこの際に，１置換体，２置換体，４置換体や他の non-*geminal* などの位置異性体等は全く得られなかった。



1. Kuroboshi, M., Takahashi, R., Tanaka, H. *Heterocycles*, **2023**, *106*, 1039.

© The Chemical Society of Japan

ホスフィン触媒を用いた 2-アルキルピリジン類の sp^3-C–H アミノ化

（北大理[1]・WPI-ICReDD[2]）○平家 嘉人[1]・田方 朝[1]・清水 洋平[1,2]・澤村 正也[1,2]
Phosphine-Catalyzed sp^3-C–H Amination of 2-Alkylpyridine ([1] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University*, [2] WPI-ICReDD) ○Yoshito Heike[1], Asa Tagata[1], Yohei Shimizu[1,2], Masaya Sawamura[1,2]

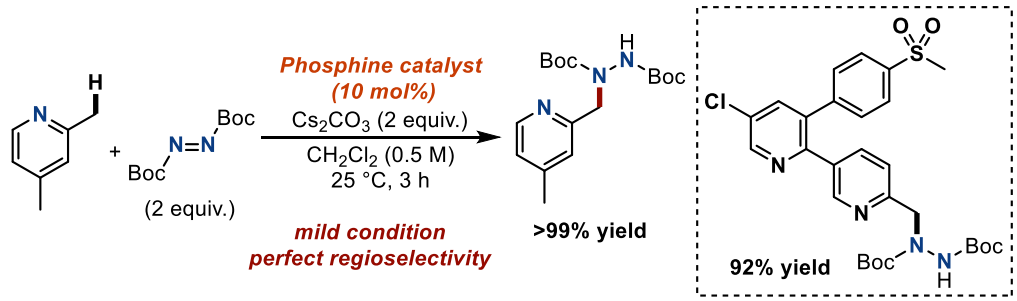
Direct amination of unactivated sp^3-C–H bonds is a desirable process for the construction of C-N bonds in organic synthesis. In particular, a catalytic sp^3-C–H amination of alkylpyridines is of great importance because the structural motif is prevalent in natural products and pharmaceuticals.

We developed a phosphine-catalyzed sp^3-C–H amination of 2-alkylpyridines. This transformation previously required Pd or other transition metals as a catalyst with a reaction temperature higher than 100 °C. In contrast, this reaction using a phosphine catalyst and an azodicarboxylate promotes the reaction under mild conditions (0–25 °C). The sp^3-C–H amination selectively proceeds at the α-position of an alkyl side chain of 2-alkylpyridines. Direct transformation of a drug, etoricoxib, was possible. This is the first phosphine-catalyzed sp^3-C–H functionalization.

Keywords : Organocatalyst; Phosphine catalyst; C-H Activation; Amination; Pyridine

直接的 sp^3-C-H 結合アミノ化反応は、基質の事前活性化を必要としない高効率な窒素官能基導入反応である。特に、天然物や医薬品に頻出するアルキルピリジン類の sp^3-C－H 結合アミノ化は、目的化合物の短工程合成に有用である。

我々は、ホスフィン触媒を用いた 2-アルキルピリジン類の sp^3-C－H アミノ化反応を開発した。従来法は、Pd 等の遷移金属触媒を用いて 100 ℃を超える加熱を必要としたが、ホスフィン触媒とアゾジカルボキシレートによる本反応は 0－25 ℃で進行する[1)]。ピリジン α 位選択的にアミノ化が進行し、医薬品である etoricoxib の直接変換も可能であった。ホスフィン触媒による sp^3-C－H 官能基化は前例のない反応様式である。



1) Liu, J. Y.; Niu, H. Y.; Wu, S.; Qu, G. R.; Guo, H. M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9723

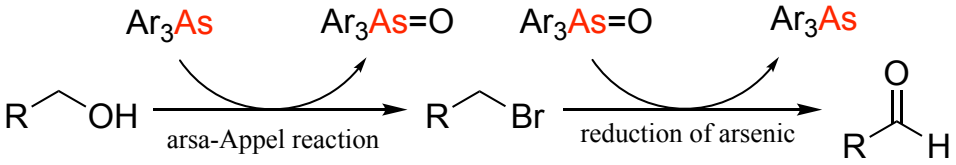
© The Chemical Society of Japan

Arsa-Appel 反応の開発とヒ素の酸化還元特性を利用した後続反応の調査

（京工繊大院工芸）○大河内千紘・稲葉凌斗・井本裕顕・中建介
Development of arsa-Appel reaction and investigation of subsequent reactions using the redox properties of arsenic (*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*) ○Chihiro Okochi, Ryoto Inaba, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

The Appel reaction using phosphorus compounds and halogen sources for the halogenation of alcohols is widely known. In this study, we focused on the difference in elements and developed the “arsa-Appel reaction”. We have found this reaction required higher temperature and longer reaction time, because arsenic is less nucleophilic than phosphorus. Moreover, we also discovered a subsequent reaction which is the oxidization of halides to aldehydes through the reduction of an arsenic oxide since arsenic has a weaker oxygen affinity than phosphorus. By optimizing the conditions using arsenic compounds with electron-withdrawing substituents, we succeeded in constructing a domino reaction system in which the arsa-Appel reaction and the subsequent oxidation reaction proceed sequentially with a catalytic amount of arsenic compounds.
Keywords : Group 15; Arsenic; Alcohol; Oxidation; Domino reaction

従来、リンを用いてアルコールをハロゲン化する Appel 反応[1)]が広く知られている。しかしリンの代わりに同じ 15 族元素であるヒ素を用いた例は無い。本研究では元素の違いに着目し、ヒ素を用いて arsa-Appel 反応の開発を行った。リンと比べてヒ素は求核性が弱いため、より高温と長い反応時間が必要であり、THF 中でベンジルアルコールに対して 1.1 当量のトリフェニルアルシンと四臭化炭素を加え、130 ℃で 24 時間反応させた。また、ヒ素はリンより酸素親和力が弱いため、本反応で副生したヒ素酸化体が酸化剤として働き、ハロゲン化物を酸化してアルデヒドを生成するという後続反応も観測できた。電子吸引性の置換基を有するトリス(*p*-トリフルオロメチルフェニル)アルシンを用いて条件を最適化することで、触媒量のヒ素を用いながら arsa-Appel 反応と後続の酸化反応が連続的に起きるドミノ反応の構築に成功した(Scheme 1)。



Scheme 1. Catalytic oxidation reaction with arsines

1) Tertiary Phosphane/Tetrachloromethane, a Versatile Reagent for Chlorination, Dehydration, and P-N Linkage, Appel. R, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 801-811.

© The Chemical Society of Japan

アミノホスフィン誘導体の新規合成法の開発と応用

（愛媛大院理工）○松下 詩穂・太田 英俊・林 実

Development and Application of a New Synthetic Method for Aminophosphine Derivatives

(*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○ Shiho Matsushita, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

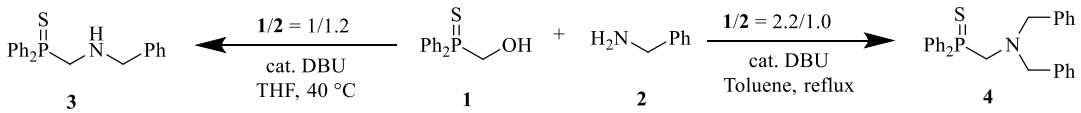
Phosphine sulfides having hydroxymethyl group(s) are easy to handle, and various substituents can be introduced by a cross-coupling reaction. On the other hand, the conversion of those hydroxymethyl phosphine sulfides to the corresponding aminophosphine derivatives has yet to be reported though a similar conversion of P (Ⅲ) hydroxymethyl derivatives are widely known. Herein, we wish to report the successful synthesis of aminophosphine derivatives by the reaction of phosphine sulfides having hydroxymethyl group(s) with several amines.

The reaction of hydroxymethylphosphine sulfide **1** with benzylamine **2** successfully proceeded in the presence of the catalytic amount of DBU, giving mono-substituted aminophosphine **3** or di-substituted **4** mainly depending on the equivalents of **1** and the reaction temperature. We will report the results and the scope of these reactions in detail. The reaction of phosphine sulfides having two hydroxymethyl groups will also be reported.

Keywords : Phosphine; Phosphine sulfide; Aminophosphine

ヒドロキシメチル基を有するホスフィンスルフィドは、取扱が容易であり、P-C クロスカップリング等によって、様々な置換基を導入可能である。一方、ヒドロキシメチル基を有する 3 価ホスフィン類とアミンの反応によるアミノホスフィン類合成は広く知られているが、ホスフィンスルフィド体とアミンの同様の変換反応は報告されていない。今回、ヒドロキシメチル基を有するホスフィンスルフィドとアミンの反応による、P-C-N 骨格を有するアミノホスフィン誘導体への変換について検討したので報告する。

ヒドロキシメチルホスフィンスルフィド **1** とベンジルアミン **2** の反応を行ったところ、反応は触媒量の DBU 存在下で円滑に進行し、用いるホスフィンスルフィド **1** の当量と反応温度によってモノ置換体 **3** またはジ置換体 **4** が効率よく得られた。発表では、これらの反応の詳細を述べるとともに、ヒドロキシメチル基を 2 つ有するホスフィンスルフィドとアミンの反応について述べる。



3 **1** **2** **4**

© The Chemical Society of Japan

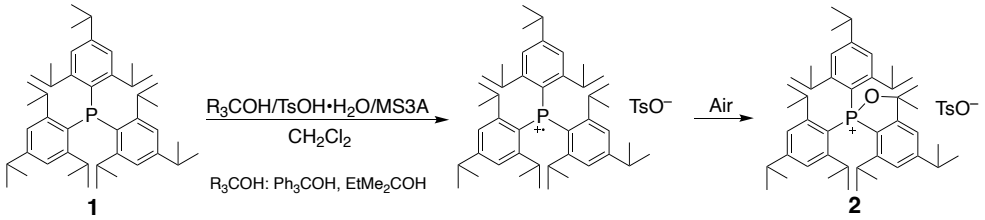
立体混雑したトリアリールホスフィンおよびその誘導体の反応性

（東北大院理[1]）○佐々木 茂[1]・豊田　耕三[1]
Reactivity of sterically crowded triarylphosphine and its derivatives ([1]*Graduate School of Science, Tohoku University*)○Shigeru Sasaki,[1] Kozo Toyota[1]

Sterically crowded triarylphosphines represented by tris(2,4,6-triisopropylphenyl)phosphine (**1**) and their phosphonium salts generated by protonation show unique reactivity and expected to be applied as new reagents because of low oxidation potential of the phosphine, stability of the corresponding radical cation, and steric protection around the phosphorus atom. We studied generation of the radical cation of **1** under various conditions such as oxidation with peroxides and carbocations. Oxidation of **1** with benzoylperoxide afforded purple solution of the radical cation, however, products obtained after work-up suggested side reactions as well as single electron oxidation. On the other hand, reaction of **1** with *in situ* generated carbocation and quenching with oxygen suggested generation of the radical cation in good yield.
Keywords : Triarylphosphine; Phosphonium; Oxidation; Protonation; Radical Cation

トリス(2,4,6-トリイソプロピルフェニル)ホスフィン(**1**) [1]に代表される立体混雑したトリアリールホスフィンやそのプロトン化により得られるホスホニウム塩 [2]はホスフィンの低い酸化電位、対応するラジカルカチオンの安定性、リン原子周辺の立体保護から一般的なホスフィンとは異なる反応性を示すこと、更には反応試剤への応用が期待される。そこで、本研究では立体混雑したトリアリールホスフィン **1** と過酸化物やカルボカチオン等の酸化剤との種々の条件下での反応によるラジカルカチオンの生成について検討した。

ホスフィン **1** と過酸化ベンゾイルとのジクロロメタン中での反応ではラジカルカチオンの生成を示す赤紫色溶液が得られたが反応処理後の混合物中にオルト位のイソプロピル基が反応した生成物が見たことから一電子酸化以外の反応も進行していると考えられる。一方、系中で発生させたカルボカチオンと **1** との反応では、酸素との反応による生成物 **2**[2]が高収率で得られたことからラジカルカチオンも高収率で生成していると考えられる。更に種々の反応条件下での **1** からラジカルカチオンの生成について検討した。



1) S. Sasaki, K. Sutoh, F. Murakami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14830.
2) S. Sasaki, K. Sutoh, Y. Shimizu, K. Kato, M. Yoshifuji, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 322.

© The Chemical Society of Japan

立体特異的 P–C クロスカップリング反応を用いた大環状ホスフィン化合物の合成と構造

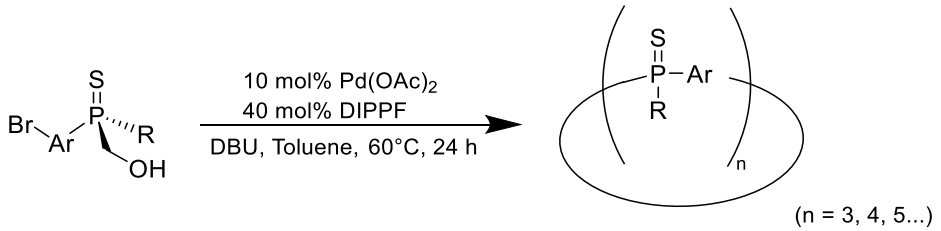
（愛媛大院理工）○佐々木 颯斗・太田 英俊・林 実

Synthesis of Macrocyclic Phosphine Compounds via Stereospecific P-C Cross-coupling and their Structure (*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Hayato Sasaki, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

Macrocyclic phosphines are an interesting set of compounds that have attracted much attention because they create potentially unique coordination environments. However, syntheses of those compounds are quite problematic due to the formation of complex diastereomer mixtures arising from the stereoisomers on the phosphorus atoms. Therefore, only a few examples of those macrocyclic phosphines have been reported. On the other hand, we have reported a novel synthetic strategy of those macrocyclic phosphines as a single stereoisomer by utilizing highly selective P-C cross-coupling reactions of chiral phosphine precursors with *m*-phenylene linkers. Herein, we wish to report a similar synthesis of macrocyclic phosphine compounds with other linker moieties. Structural analysis of the obtained macrocyclic phosphines will also be reported.

Keywords : Macrocyclic Phosphine; diastereomer; single stereoisomer; chiral

大環状ホスフィン化合物は、環上の特定位置・方向にリン原子を配することで、潜在的に特異な配位環境を構築でき、その環状構造と併せて、錯体化学や触媒化学、超分子化学などへの応用が期待できる興味深い化合物である。しかし、大環状ホスフィン化合物は、P-C 結合形成を伴う汎用的な合成手法の制約のため合成自体が困難であり、また、リン原子の立体異性に起因する複雑なジアステレオマー混合物として得られてしまうことから、実際の報告例は極めて少ない。一方演者らは、高選択的 P-C クロスカップリング反応[1]を駆使し、*m*-ブロモフェニルホスフィン類の光学活性前駆体を用いることで、大環状ホスフィン化合物を単一の立体異性体として合成できる新たな手法を開発し、報告している[2]。今回、様々なリンカー部位を有する大環状ホスフィン化合物の合成を試み、リンカーとしてピリジル基を用いた大環状ホスフィン化合物の立体特異的合成・単離に成功したので、その構造解析と併せて報告する。



1. (a) Hayashi, M.; Matsuura, T.; Tanaka, I.; Ohta, H.; Watanabe, Y. *Org. Lett*. **2013**, *15*, 628-631.
(b) Ohta, H.; Xue, Q.; Hayashi, M. *Eur. J. Org. Chem*. **2018**, *6,* 735-738.
(c) Hayashi, M. *Chem. Lett.* **2021**, *50,* 1-6.
2. (a) 足羽 健作, 湯浅 亮輝, 太田 英俊, 林 実, 2021 第 48 回有機典型元素討論会 OA-40
(b) 足羽 健作, 湯浅 亮輝, 太田 英俊, 林 実, 2022 第 49 回有機典型元素討論会 PB-064

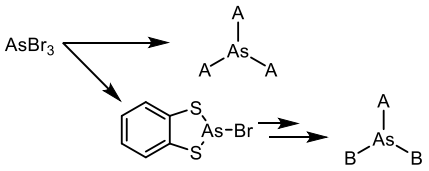
© The Chemical Society of Japan

チオフェンの α, β-二官能基化反応におけるヒ素配位子の効果

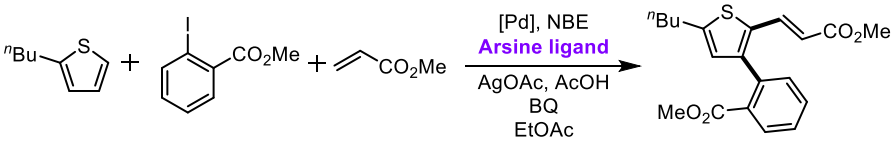
（京工繊大院工芸 [1]）○山本 海星[1]・隅田 滉史[1]・井本 裕顕[1]・中 建介[1]
Effect of Arsenic Ligands on Difunctionalization of Thiophenes ([1]*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*) ○*Kaisei Yamamoto*[1], *Akifumi Sumida*[1], *Hiroaki Imoto*[1], *Kensuke Naka*[1]

It was reported that triphenylarsine is a more effective ligand than phosphine ligands in the α,β-difunctionalization of heteroarenes with palladium/norbornene cooperative catalysts.[1] However, only triphenylarsine was examined in the reactions. The structure-activity relationship of arsine ligands and effects of arsenic have never been investigated. In this work, we prepared arsine ligand library with various electronic/steric properties through the safe and facile As-C bond formation reactions developed in our group (Scheme 1).[2] The arsine ligands were applied to the model reaction to evaluate the structure-activity relationship (Scheme 2). In addition, the effects of the electronic property and steric hindrance of the arsine ligands, as well as the difference among the coordinating elements, were investigated.
Keywords : Organoarsenic Chemistry; Pnictogen; Palladium Catalyst; C-H Bond Activation

パラジウムとノルボルネンの共同触媒を用いたヘテロアリールの二官能基化反応において、ヒ素配位子がリン配位子よりも高活性を示す例が報告されている。[1] しかし、これらの報告において、適用されている配位子はトリフェニルアルシンに限定されており、配位子の構造と活性の相関やヒ素の効果は解明されていない。そこで本研究では当研究室で開発した安全かつ簡便なヒ素-炭素結合形成反応[2]を用いて電子的・立体的に様々な骨格を有するヒ素配位子を合成し(**Scheme 1**)、モデル反応に適用することで構造と活性の相関を評価した(**Scheme 2**)。さらにヒ素配位子の電子状態や立体障害による影響、および配位元素間の違いによる影響を調査した。



Scheme 1. Synthesis of arsenic ligands.



Scheme 2. Difunctionalization of thiophene

[1] (a) R. Li, Y. Zhou, X. Xu, G. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18958. (b) R. Li. G. Dong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26184. [2] (a) S. Tanaka, M. Konishi, H. Imoto, Y. Nakamura, M. Ishida, H. Furuta, K. Naka, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9587. (b) A. Sumida, H. Imoto, K. Naka, *Inorg. Chem.*, **2023**, *61*, 17419.

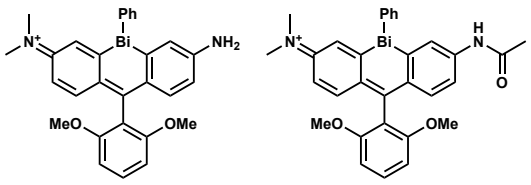
© The Chemical Society of Japan

ビスマスローダミンにおけるビスマス元素置換反応

（岐阜薬大[1]）○平山 祐[1]・向峯 あかり[1]・永澤 秀子[1]
Replacement of bismuthine in bismuth-rhodamine ([1]*Gifu Pharmaceutical University*) ○Tasuku Hirayama,[1] Akari Mukaimine,[1] Hideko Nagasawa[1]

Bismuth is the heaviest stable element and exceptionally low toxic among heavy metal elements. Our group reported bismuth-rhodamines (BiRs) having a rhodamine scaffold of which oxygen atom at the 10 -position is replaced by a phenylbismuthio group, and their photophysical properties, and biological applications.[1,2)] In this research, we found that the phenyl bismuthino group of an acetylated BiR (BiR-Ac) derivative was replaced by sulfur atom when BiR-Ac is mixed with thiol compound. We added glutathione to BiR-NH or BiR-Ac, and only BiR-Ac showed absorption spectral change. The product analysis using LC-MS and NMR revealed that BiR-Ac is converted to sulfur-rhodamine (SR-Ac), which has sulfur atom instead of phenylbismuthio group at 10-position of rhodamine.
Keywords：Bismuth; Rhodamine; Thiol; Replacement

ビスマスは最も安定元素として最も大きい元素であり、重元素の中では例外的に低毒性であることが知られる。我々はこれまで、ローダミンの 10 位の酸素原子をフェニルビスムチノ基へと置換したビスマスローダミン（BiR）類を合成し、その光物性と、光物性制御、生体応用について報告してきた[1,2)]。本研究では、アセチル化型 BiR をチオールと混合した際、キサンテン 9 位への付加ではなく、10 位のフェニルビスムチノ基が硫黄原子に置換されることを見出した。



BiR-NH　　BiR-Ac

当研究室で合成した BiR-NH および BiR-Ac に対してグルタチオンを反応させたところ、BiR-Ac の場合にのみ吸収スペクトルの変化が見られ、BiR-Ac 由来の 525 nm の吸収が減少し、代わりに 575 nm にショルダーピークを伴う 535 nm の吸収スペクトルに変化した。キサンテン系色素に広く見られる 9 位へのチオールの付加反応が起こると可視光領域の吸収は消失するため、今回は異なる色素への変換反応が起こっていると示唆された。反応後生成物の質量分析から、フェニルビスムチノ基が硫黄元素に置換された SR-Ac であることが示唆され、別途 SR-Ac を合成して、LC-MS および ^{1}H-NMR スペクトルにて比較したところ、BiR-Ac とグルタチオンの反応から SR-Ac が生成していることが特定された。

1) Bismuth-Rhodamine: A New Red Light-Excitable Photosensitizer. Hirayama, T.; Mukaimine, A.; Nishigaki, K.; Tsuboi, H.; Hirosawa, S.; Okuda, K.; Ebihara, M.; Nagasawa, H. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 15991–15995.
2) Asymmetric Bismuth-Rhodamines as an Activatable Fluorogenic Photosensitizer. Mukaimine, A.; Hirayama, T.; Nagasawa, H. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 3611–3619.

© The Chemical Society of Japan

メチレンホスフィンスルフィドの反応性と触媒的異性化

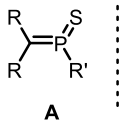
（東北大院理[1]）○吉田 有佑[1]・石田 真太郎[1]・岩本 武明[1]
Reactivity and Catalytic Isomerization of Methylenephosphine Sulfide ([1]*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Yusuke Yoshida,[1] Shintaro Ishida,[1] Takeaki Iwamoto[1]

Methylenephosphine sulfide was first reported in 1981. Since then, various derivatives have been reported. However, the detailed reactivity remains elusive. Herein we report the reactivity and catalytic isomerization of methylenephosphine sulfide **1**. **1** reacted with AuC_6F_5(tht) to afford gold complex **3**. **1** underwent valence isomerization to furnish thiophosphirane **4** in the presence of a catalytic amount of copper chloride.
Keywords : Phosphorus, Sulfur, Gold Complex, Valence Isomerization.

メチレンホスフィンスルフィド **A (Chart 1)** は 1981 年に初めて報告されて以降、様々な誘導体が報告されている[1-3]。しかし、これまでに基本的な反応性のみしか調査されておらず、電子状態や詳細な反応性は未解明な部分が多い。今回メチレンホスフィンスルフィド **1** の新規合成法を開発し、**1** と金属試薬との反応について調査した。

嵩高いシリルアルキル基で立体保護された前駆体 **2** をベンゼン中 60 °C で加熱するとクロロシランの脱離が進行し、**1** が単離収率 89%と高収率で得られた **(Scheme 1)**。化合物 **1** はペンタフルオロフェニル(tht)金錯体との反応で、**1** の原子価異性体であるチオホスフィランの金錯体 **3** を与えた。触媒量の銅触媒を作用させると化合物 **1** はチオホスフィラン **4** へ異性化することが分かった。これまでメチレンホスフィンスルフィドとチオホスフィランの光や熱による相互変換が報告されているが[2,3]、遷移金属による触媒的異性化はこれが初めての例となる。

Chart 1



A

Scheme 1

1) E. Niecke, D. A. Wildbredtet, *J. Chem. Soc*., *Chem. Commun*. **1981**, 72.
2) K. Toyota, K. Shimura, H. Takahashi, M. Yoshifuji, *Chem. Lett*. **1994**, *23*, 1927.
3) M. Yoshifuji, H. Takahashi, K. Shima, K. Toyota, K. Hirotsu, K. Okada, *Heteroat. Chem*. **1997**, *8*, 375.

© The Chemical Society of Japan

キラルなアミン-ウレアを用いる環状ニトロンとメルドラム酸との不斉[3+2]反応

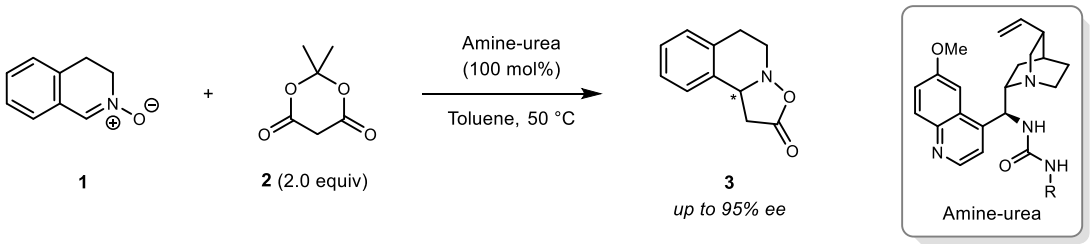
（信州大工）○内藤 舜介・岩熊 文哉・戸田 泰徳・菅 博幸
Asymmetric [3+2] reactions of cyclic nitrones with Meldrum's acid by chiral amine-urea catalysis (*Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University*) ○ Shunsuke Naito, Fumiya Iwakuma, Yasunori Toda, Hiroyuki Suga

It has been reported that the reaction of nitrones with Meldrum's acid provides isoxazolidin-5-ones. Although the organocatalytic variants of the asymmetric reactions are also reported, there are no examples of highly enantioselective reactions using cyclic nitrones. Our group reported highly enantioselective 1,3-dipolar cycloaddition reactions between cyclic nitrones and 2-hydroxystyrenes in the presence of a quinine-derived amine-urea. In this study, we investigated an asymmetric [3+2] reaction of cyclic nitrones with Meldrum's acid under the influence of the amine-urea. We found that the reaction of **1** with **2** provided desired isoxazolidinone **3** via release of acetone and carbon dioxide in good yield with good enantioselectivity.

Keywords : Asymmetric reaction; Organocatalyst; Heterocycle; Nitrone; Meldrum's acid

二トロンとメルドラム酸を反応させると、イソオキサゾリジノンを与えることが知られている[1]。同反応の有機分子触媒による不斉版に関する例も報告されているが、環状ニトロンを用いた高いエナンチオ選択的反応の例はない[2]。一方、当研究室ではこれまでに、キニーネから合成したアミン-ウレア存在下、環状ニトロンと 2-ヒドロキシスチレン類を反応させると、高エナンチオ選択的に付加環化反応が進行することを明らかにしている[3]。そこで、環状ニトロンとメルドラム酸との反応に対して本触媒系を適用することにより、高度な立体化学制御が可能になると考え検討した。

テトラヒドロイソキノリンから合成した環状ニトロン **1** と 2.0 当量のメルドラム酸（**2**）を、100 mol%のアミン-ウレア存在下、トルエン中、50 °C の加熱条件で反応させた。その結果、[3+2]反応の後、脱アセトンおよび脱炭酸を伴ってイソオキサゾリジノン **3** が良好な収率およびエナンチオ選択性で得られることを見出した。



1) BriÀre, J.-H. *et al. ChemCatChem* **2016**, *8*, 1882-1890.
2) BriÀre, J.-H. *et al. Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2513-2517.
3) 岩熊文哉, 相馬志直, 戸田泰徳, 菅博幸 日本化学会 第 103 春季年会 K307-3am-11

© The Chemical Society of Japan

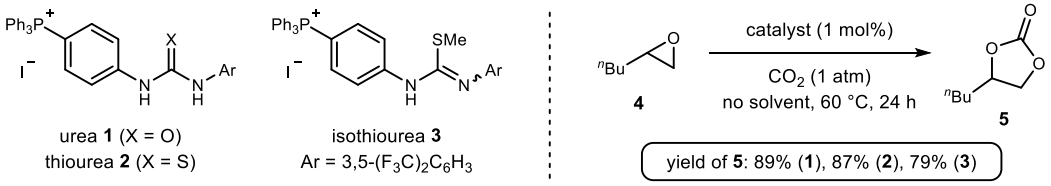
二酸化炭素固定化反応におけるウレア、チオウレア、およびイソチオウレア二官能性触媒の評価

（信州大工）○戸田 泰徳・末永 大貴・山口 礼・菅 博幸
Urea-, thiourea-, and isothiourea-based bifunctional catalysis for carbon dioxide fixation (*Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University*) ○Yasunori Toda, Daiki Suenaga, Ren Yamaguchi, Hiroyuki Suga

We have developed a tetraarylphosphonium salt (TAPS)-based bifunctional catalyst, possessing a phenolic hydroxyl group, that enables the coupling reaction between epoxides with atmospheric pressure of CO_2. As part of our continuous program to develop the TAPS-catalyzed CO_2 fixation, we focused on urea, thiourea, and isothiourea groups as the hydrogen bond donor moiety of TAPS. It was found that 1 mol% of bifunctional TAPS catalysts **1**, **2**, and **3** could catalyze the reaction of **4** to afford the corresponding cyclic carbonates **5** in good yields under the mild conditions. Moreover, to gain insight into the mechanism, computational studies based on DFT calculations and NBO analysis were carefully performed, the results of which will be presented.
Keywords : Organocatalyst; Bifunctional catalyst; Urea; Thiourea; Isothiourea

当研究室では、テトラアリールホスホニウム塩に水素結合ドナーを導入した二官能性触媒の開発を行ってきた。これまでにエポキシドを基質として用いる二酸化炭素固定化反応において、フェノール誘導体から合成したテトラアリールホスホニウム塩が、二官能性触媒として同反応を効率的に促進することを報告している[1]。今回、水素結合ドナーとして、ウレア、チオウレア、およびイソチオウレア部位を有する二官能性触媒を新たに合成し、その触媒能を比較して評価した。

二官能性触媒 **1**–**3** の触媒能は、1,2-エポキシヘキサン（**4**）を用いる二酸化炭素固定化反応により評価した。反応は 1 mol%の触媒存在下、1 気圧の二酸化炭素雰囲気下、無溶媒中において 60 ºC で 24 時間加熱撹拌する条件で行った。その結果、何れの触媒を用いた場合でも反応は円滑に進行し、対応する環状カーボネート **5** が収率良く得られることを明らかにした。また、DFT 計算ならびに NBO 解析を行うことにより、本触媒系における二酸化炭素固定化のメカニズムに関する知見を得ることができたので、併せて報告する。



1) (a) Toda, Y.; Komiyama, Y.; Kikuchi, A.; Suga, H. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6906. (b) Toda, Y.; Komiyama, Y.; Esaki, H.; Fukushima, K.; Suga, H. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15578.

© The Chemical Society of Japan

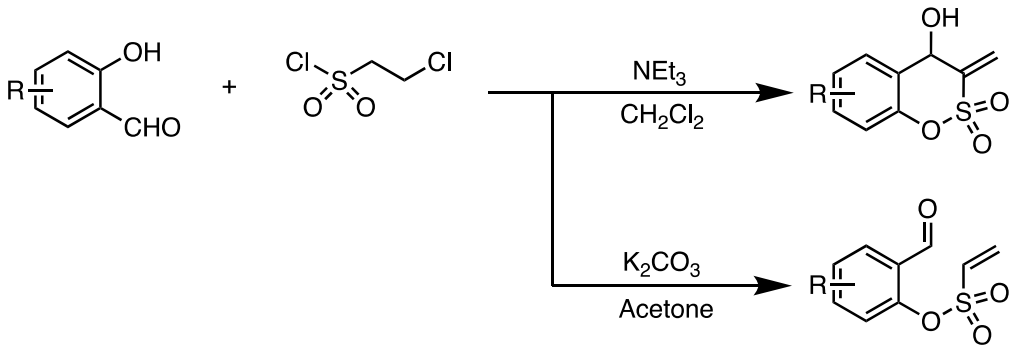
塩基触媒を用いるサリチルアルデヒド誘導体と 2-クロロエタンスルホニルクロリドとの反応

（中央大理工 [1]）○川畑 和輝 [1]・福澤 信一 [1]
Base-catalyzed reaction of salicylaldehyde derivatives with 2-chloroethanesulfonyl chloride
(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University*)
○Kazuki Kawabata[1], Shin-ichi Fukuzawa[1]

Cyclic sulfonic acid esters (sultones) are heterocyclic compounds which are used in a variety of materials such as pharmaceuticals, so their efficient synthetic methods have been required.[1] In this study, we found that when salicylaldehyde was treated with 2-chloroethanesulfonyl chloride and triethylamine, sultone derivatives are efficiently produced. The reaction involved sulfonic acid esterification, alkene formation by E2 elimination followed by intramolecular Morita-Baylis-Hillman (MBH) reaction. This reaction proceeds smoothly with substituted salicylaldehydes were used, and a wide range of sultone derivatives were synthesized. It was also revealed that when an inorganic base is used, the progress of intramolecular MBH is suppressed and an acyclic compound is produced.

Keywords : Morita-Baylis-Hillman Reaction; One-Pot Synthesis; Intramolecular Cyclization; Sulfonic acids Ester; Heterocyclic Compound

環状スルホン酸エステル(スルトン)は医薬品をはじめとする多彩な化合物に利用されているヘテロ環化合物であることから，その効率的合成法の開発が求められている．[1] これに対し，本研究ではサリチルアルデヒドに 2-クロロエタンスルホニルクロリドとトリエチルアミンを作用させると，スルトン誘導体が効率良く生成することを見出した．これはスルホン酸エステルの形成と E2 脱離によるオレフィンの生成に引き続き，分子内 Morita-Baylis-Hillman (MBH)反応が連続的に進行したためであると考えられる．本反応はサリチルアルデヒドに置換基を有する場合にも円滑に進行し，幅広いスルトン誘導体が合成できることが明らかになった．また，無機塩基を用いた場合には，分子内 MBH の進行を抑制し，非環式化合物を与えることも明らかにした．



[1] Ghandi, M. *et al, J. Org. Chem*. **2011,** *76,* 9975–9982.

© The Chemical Society of Japan

酵素類似酸素酸化能を有する可溶性フラボペプチド触媒の開発

（徳島大院理工[1]・徳島大教養[2]）○中川 実佳[1]・南川 慶二[1,2]・荒川 幸弘[1]

Development of Soluble Flavopeptide Catalysts for Biomimetic Aerobic Oxygenations

([1]*Department of Applied Chemistry*, [2]*Institute of Liberal Arts and Sciences, Tokushima University*) ○Mika Nakagawa,[1] Keiji Minagawa,[1,2] Yukihiro Arakawa[1]

We designed and synthesized a new flavopeptide, 3-FlC2-Pro-Arg(TFA)-Ado-NH_2, bearing a peptide chain with an arginine residue at the *N*3 position of an *N*5-unmodified flavin ring. This soluble flavopeptide exhibited catalytic activity in the aerobic Baeyer-Villiger reaction even without a hydrophobic PS resin at its C-terminus, which plays an essential role in conventional flavopeptide catalysts.

Keywords : Flavin; Peptide; Aerobic Oxidation; Organocatalyst

当研究室では、生体内に分布するフラビンモノオキシゲナーゼ（FMO）の酸素添加触媒機能を非酵素環境において模倣可能な含フラビンペプチド（フラボペプチド）を開発している[1)]。従来型のフラボペプチドは、不溶性の架橋ポリスチレン（PS）への担持が高活性発現の鍵であったため、活性種や反応機構の分光学的解明が困難であった。また、基質適用範囲や不斉誘起などの観点から、FMO の持つ触媒機能に及ばない点も多い。これらの課題解決に向けて、本研究では、ペプチド鎖に塩基性官能基やその共役酸構造を導入するフラボペプチド設計を新たに考案し、その初期成果として 3-FlC2-Pro-Arg(TFA)-Ado-NH-R（R = PS, Figure 1）の酸素酸化能を昨年度の春季年会で報告した[2)]。

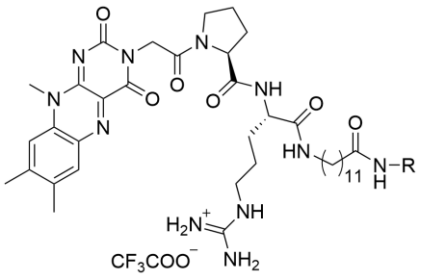
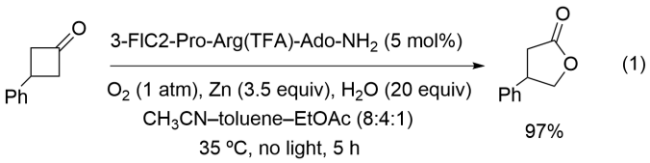


Figure 1. 3-FlC2-Pro-Arg(TFA)-Ado-NH-R の構造

今回、上記新型フラボペプチドの可溶性類縁体（R=H, Figure 1）を合成し、その触媒作用について検討したところ、C 末端に PS が無くとも、酸素酸化 Baeyer-Villiger 反応に高い触媒活性を示すことが明らかになった。例えば、式 1 に示した反応は、触媒として 3-メチルルミフラビンを用いても進行しないが、3-FlC2-Pro-Arg(TFA)-Ado-NH_2 を用いると転化率 97%で効率よく進行した。



1) Arakawa, Y.; Yamanomoto, K.; Kita, H.; Minagawa, K.; Tanaka, M.; Haraguchi, N.; Itsuno, S.; Imada, Y. *Chem. Sci*. **2017**, *8*, 5468–5475.
2) Nakagawa, M.; Minagawa, K.; Imada, Y.; Arakawa, Y. *Abstract of the 103rd CSJ Annual Meeting*, K702-3pm-09, Chiba, March **2023**.

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-2pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：羽村 季之、藤本 隼斗

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1141-2pm-01]
疑ジェミナル位がアリール基で置換された[2.2]パラシクロファン誘導体の合成

高橋 杏子[1]、○丹羽 節[1,2,3]、隅田 有人[1]、田口 純平[1]、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
13:10 ~ 13:20
[E1141-2pm-02]
アライン中間体を利用したπ拡張[2.2]パラシクロファン誘導体の合成

○宇都 湖菜実[1]、田口 純平[1]、尾本 優太[1]、細谷 孝充[1] (1. 東京医科歯科大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1141-2pm-03]
アライン中間体を用いた*o*-ブロモベンゼンチオール等価体合成法の開発

○田端 慎也[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1141-2pm-04]
トリフェニルメタンチオールのアライン反応を利用した有機硫黄化合物合成法の開発

○渡辺 あゆ[1]、熊谷 幸子[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1141-2pm-05]
ルイス酸を用いる鈴木・宮浦クロスカップリング反応による3-アリールアライン前駆体の合成とその活用

○趙 文康[1]、丹羽 節[2,1]、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
13:50 ~ 14:00
[E1141-2pm-06]
ortho-シリルアリールトリフラート型3-トリアゼニルアライン前駆体を利用した多置換芳香族の合成

○奥山 拓海[1]、田口 純平[1]、細谷 孝充[1] (1. 東京医科歯科大学)

14:00 ~ 14:10
休憩

日本語
14:10 ~ 14:20
[E1141-2pm-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

3度のジエンーアライン反応による多置換トリプチセンの逐次合成法の開発

○沼田 向陽[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1141-2pm-08]
アミノアライン中間体を経るアミノナフタレン類の新規合成法の開発

○岡田 友花[1]、川田 真由[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1141-2pm-09]
脂質ミミックとなるトリプチセンの合成と機能

○東恩納 一樹[1]、岩田 隆幸[2]、木下 祥尚[3]、松森 信明[3]、新藤 充[2] (1. 九大院総理工、2. 九大先導研、3. 九大院理)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1141-2pm-10]
ベンザインとシリルイノールエーテルとの環化付加反応によるベンゾフランの合成

○賀來 武志[1]、岩田 隆幸[2]、新藤 充[2] (1. 九大院総理工、2. 九大先導研)

14:50 ~ 15:00
休憩

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1141-2pm-11]
アリールボロン酸–ジプロパノールアミン錯体をアライン前駆体に用いた変換反応の開発

○張 ウティ[1]、田口 純平[1]、丹羽 節[1,2,3]、細谷 孝充[1,2] (1. 東京医科歯科大学、2. 理研BDR、3. 九州大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1141-2pm-12]
3-フルオロアラインの簡便発生法の開発

○隅田 有人[1]、半矢 実保[1]、渡邊 賢司[2]、田口 純平[1]、丹羽 節[1,2,3]、細谷 孝充[1,2] (1. 医科歯科大生材研、2. 理研BDR、3. 九大院薬)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1141-2pm-13]
3-フルオロアライン前駆体を用いる逐次アライン発生法の開発

○西田 茅也人[1]、隅田 有人[1]、半矢 実保[1]、田口 純平[1]、丹羽 節[1,2,3]、細谷 孝充[1,2] (1. 医科歯科大生材研、2. 理研BDR、3. 九大院薬)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1141-2pm-14]
N-アリールピラゾールを開始剤とするアラインのオリゴマー化

○山村 志悟[1]、藤本 隼斗[1,2]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

© 2024 公益社団法人日本化学会

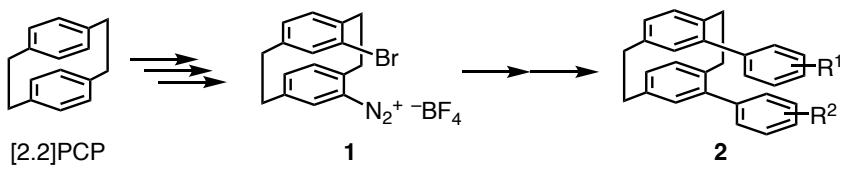
擬ジェミナル位がアリール基で置換された [2.2]パラシクロファン誘導体の合成

（東医歯大生材研[1]・九大院薬[2]・理研 BDR[3]）
高橋 杏子[1]・○丹羽 節[1,2,3]・隅田 有人[1]・田口 純平[1]・細谷 孝充[1]
Synthesis of pseudo-*geminal*-diaryl[2.2]paracyclophane derivatives ([1]*IBB, Tokyo Med.& Dent. Univ.,* [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University*, [3]*RIKEN BDR*)
Kyoko Takahashi,[1] ○Takashi Niwa,[1,2,3] Yuto Sumida,[1] Jumpei Taguchi,[1] Takamitsu Hosoya[1]

[2.2]Paracyclophane ([2.2]PCP) derivatives have been used as organic electronic materials, asymmetric ligands, and biologically active molecules. Among various types of substitution patterns, pseudo-*geminal*-disubstituted [2.2]PCP derivatives are expected to exhibit unique properties due to their unique structure, in which substituents on the aromatic rings stacked with each other. In this study, we established a synthetic route for pseudo-*geminal*-diaryl[2.2]PCP by sequential Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions of known pseudo-*geminal*-disubstituted [2.2]PCP derivative.
Keywords : [2.2]Paracyclophane; Pseudo-geminal position; Cross-coupling reaction; Palladium catalysis

[2.2]パラシクロファン（[2.2]PCP）は有機電子材料や不斉配位子、生物活性分子などに数多く応用されており、様々な置換形式の[2.2]PCP 誘導体が報告されている。中でも擬ジェミナル二置換[2.2]PCP 誘導体は、芳香環上の置換基同士が積層する独特な構造をとるため、それに起因する独特な性質の発現が期待される。しかし、擬ジェミナル位選択的に官能基を導入する手法が少ないためか、擬ジェミナル二置換[2.2]PCP の合成例は限定的である。

これに対し本研究では、既知の擬ジェミナル二置換[2.2]PCP 誘導体の官能基変換により、合成例がない擬ジェミナルジアリール[2.2]PCP **2** の合成に取り組んだ。具体的には、擬ジェミナル位にそれぞれジアゾ基およびブロモ基を有する既知の[2.2]PCP 誘導体 **1**[1)]に対する、逐次的な鈴木・宮浦クロスカップリング反応を試みた。ジアゾ基のアリール化は一般的な反応条件[2)]において良好に進行したが、残るブロモ基のアリール化は、[2.2]PCP 骨格が有するかさ高さのためか低効率であった。これに対し、パラジウム触媒の配位子や溶媒等の最適化を行うことで、様々なアリール基を有する擬ジェミナル二置換[2.2]PCP 誘導体の合成に成功した。



[2.2]PCP　**1**　**2**

1) F. He, Y. Ma, L. Zhao, W. Duan, J. Chen, C. Song, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5436.
2) S. Darses, T. Jeffery, J.-P. Genet, J.-L. Brayer, J.-P. Demoute, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3857.

© The Chemical Society of Japan

アライン中間体を利用した π拡張[2,2]パラシクロファン誘導体の合成

（医科歯科大生材研）○宇都 湖菜実・田口 純平・尾本 優太・細谷 孝充

Synthesis of π-extended [2.2]paracyclophane derivatives via the aryne intermediate

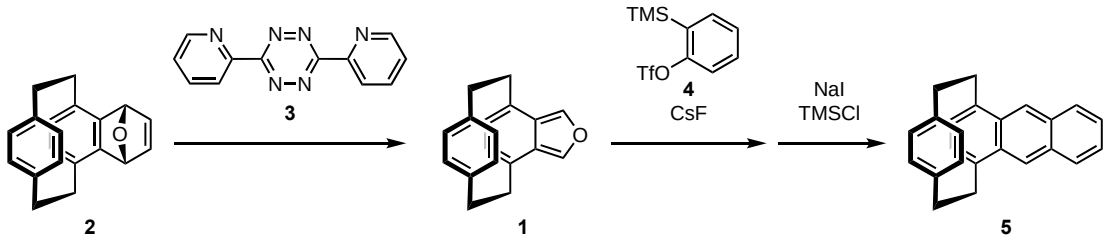
(*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.*)
○Konami Uto, Jumpei Taguchi, Yuta Omoto, Takamitsu Hosoya

[2.2]Paracyclophane ([2.2]PCP) is an important substructure of bioactive molecules, organic electronic materials, chiral ligands, and other applications. Recently, we achieved a concise synthesis of various [2.2]PCP derivatives by developing efficient generation methods of 4,5-dehydro[2.2]PCP. In this work, we applied these methods for the synthesis of π-extended [2.2]PCP derivatives. Treatment of compound **2**, obtained via the reaction between 4,5-dehydro[2.2]PCP and furan, with tetrazine **3** gave isobenzofuran **1**. The following reaction of **1** with benzyne and subsequent deoxygenation afforded a desired π-extended [2.2]PCP **5**.

Keywords : Aryne; [2.2]Paracyclophane; Arynophile; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

[2,2]パラシクロファン（PCP）は、二つのベンゼン環のパラ位がそれぞれエチレン鎖で架橋された分子であり、生物活性分子や有機電子材料などの部分構造として注目されている [1)]。特に、多環芳香族に対して PCP が縮環した π 拡張 PCP は、向かい合った芳香環同士の相互作用に由来する特徴的な物性の発現が期待されるものの、その合成には多段階を要する。我々は最近、PCP のアライン種である 4,5-デヒドロ PCP の高効率発生法を確立し、それが π 拡張 PCP の合成に有用であることを見出した [2)]。

今回我々は、より多様な π 拡張 PCP の合成法の開発を目指し、フランの 3,4 位と PCP が縮環したイソベンゾフラン **1** を鍵中間体とする手法の開発に取り組んだ。イソベンゾフラン **1** は、4,5-デヒドロ PCP とフランの環化付加体 **2** に対してテトラジン **3** を作用させる [3)]ことで高収率で得られた。次に、イソベンゾフラン **1** とベンザイン前駆体 **4** に対しフッ化セシウムを作用させることで環化付加体を得た。最後に、環化付加体に対してヨウ化ナトリウムとトリメチルシリルクロリドを作用させることでπ拡張 PCP **5** が得られた。さらに、同様の変換を他のアライン前駆体を用いて行うことで異なるπ拡張 PCP の合成にも取り組んだ。



1) Hassan, Z.; Spuling, E.; Knoll, D. M.; Bräse, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2156.
2) 尾本優太, 田口純平, 細谷孝充, 日本化学会 第 102 春季年会 (2022), K2-1pm-16.
3) Warrener, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2346.

© The Chemical Society of Japan

アライン中間体を用いた *o*-ブロモベンゼンチオール等価体合成法の開発

（東理大院先進工）○田端 慎也・吉田 優

Synthesis of Organosulfur Compounds through Thiobromination of Aryne Intermediates

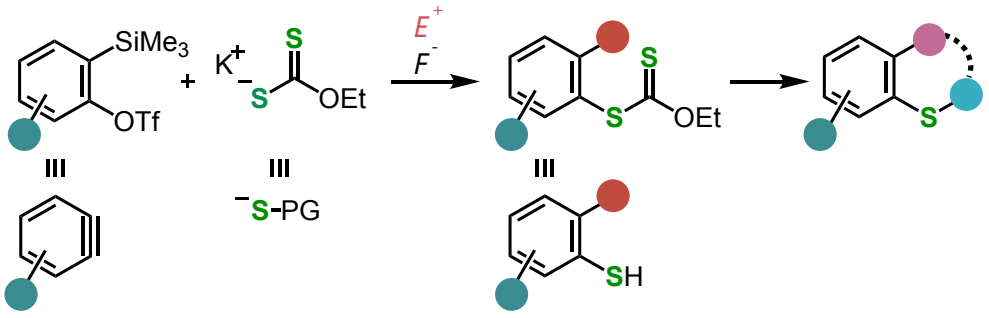
(*Graduate School of Advanced Engineering, Tokyo University of Science*) ○Shinya Tabata, Suguru Yoshida

Organosulfur compounds are an attractive class of molecules in a broad range of research fields including pharmaceutical sciences and materials chemistry. Since organosulfur synthesis has relied on transformations of thiols, it is not always easy to prepare organosulfur compounds due to the limited thiol synthesis. Herein, we report a new method to synthesize *o*-halogenated aryl xanthates as masked thiols by thiohalogenation of aryne intermediates.

Keywords : Aryne; Xanthate; Thiol; Organosulfur compounds; Heterocyclic compounds

芳香族チオール類は、創薬化学や材料化学などの様々な分野で合成中間体として用いられる重要な化合物群である。さらに、硫黄原子の隣接位にブロモ基を持つベンゼンチオール類は、その変換可能部位としての役割だけではなく、縮環構造の構築に役立つため、特に有用である。しかし、従来の芳香族チオール類の合成法は、有機金属試薬やジアゾ化を使った古典的な手法や、カップリング反応といったハロゲノ基を変換し硫黄原子を導入する手法に限定されている[1]。今回、私たちはアライン中間体に対し、硫黄源として取り扱いの容易なキサントゲン酸カリウムを用いることで、広範な芳香族チオール等価体を合成できることを見出した。

具体的には、シリル型のアライン前駆体に対し、フッ化カリウムと 18-クラウン-6 存在下、キサントゲン酸カリウムを作用させることで芳香族チオール等価体を良好な収率で合成することに成功した。この時、ペンタフルオロブロモベンゼン[2]を加えることで硫黄原子の隣接位にブロモ基を持つチオール等価体が得られた。この反応を利用し、悪臭を伴うチオールとして単離することなく、スルフィドを合成することにも成功し、多様な含硫黄化合物の簡便合成に成功した。



1) T. Matsuzawa, S. Yoshida, T. Hosoya, *Tetrahedron Lett.* **2018,** *59*, 4197.
2) H. Yoshida, Y. Asatsu, Y. Mimura, Y. Ito, J. Ohshita, K. Takaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011,** *50*, 9676.

© The Chemical Society of Japan

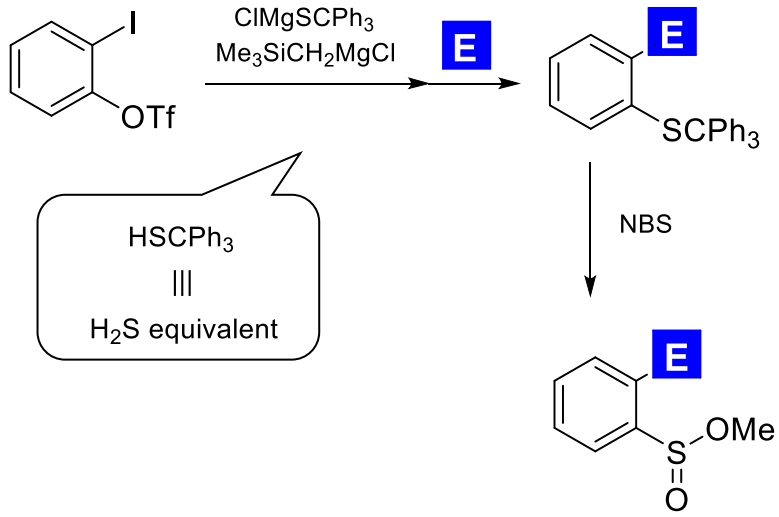
トリフェニルメタンチオールのアライン反応を利用した有機硫黄化合物合成法の開発

（東理大先進工）○渡辺あゆ・熊谷幸子・吉田優
Synthesis of Organosulfur Compounds via Aryne Reactions of Triphenylmethanethiol (*Tokyo University of Science*) ○Ayu Watanabe, Yukiko Kumagai, Suguru Yoshida

Thiols are essential intermediates in the synthesis of a broad range of organosulfur compounds. Due to the low stability and unpleasant smell of thiols, a variety of thiol equivalents are desired. Herein, we found that a variety of organosulfur compounds can be synthesized by reactions of triphenylmethanethiol as a hydrogen sulfide equivalent with an arynes and electrophiles.

Keywords : Aryne; Thiol; Organosulfur compounds; Multicomponent reaction; Grignard reagent

チオールは幅広い有機硫黄化合物合成における中間体として、重要な化合物群である。しかし、安定性の低さや、悪臭を放つ点が課題であり、様々な硫黄源が望まれている。これに対して今回我々は、硫化水素の等価体であるトリフェニルメタンチオールを利用したアライン反応によって、多彩な有機硫黄化合物を合成できることを明らかにした。具体的には、トリフェニルメタンチオールに対して Grignard 試薬を作用させた後、ヨード型のアライン前駆体を加えて求電子剤と反応させた。その結果、アラインの発生を経て、多彩なトリフェニルメタンチオールを有する化合物の合成に成功した。さらに、本手法で合成した化合物のトリフェニルメタンチオール部位を、他の置換基を損なうことなく、スルフィン酸エステルをはじめとする様々な硫黄化合物への変換に成功した。



© The Chemical Society of Japan

ルイス酸を用いる鈴木・宮浦クロスカップリング反応による 3-アリールアライン前駆体の合成とその活用

（東医歯大生材研[1]・九大院薬[2]）○趙 文康[1]・丹羽 節[1,2]・隅田 有人[1]・細谷 孝充[1]

Synthesis of 3-arylaryne precursors by Lewis acid-mediated Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction and their synthetic application

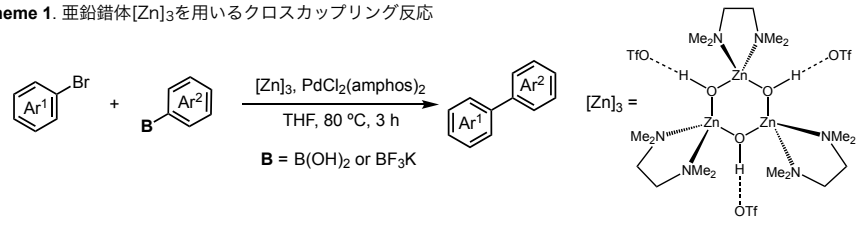
([1]*IBB, Tokyo Med.& Dent. Univ.*, [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu Univ.*)
○Wenkang Zhao,[1] Takashi Niwa,[2] Yuto Sumida,[1] Takamitsu Hosoya[1]

3-Arylarynes are useful intermediates for the synthesis of multisubstituted biaryls. In this study, we have developed an efficient synthetic route for 3-arylaryne precursors. We found that Lewis acid-promoted Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction of 2-bromo-6-silylphenyl triflate with 2-hydroxyphenylboronic acid proceeded to afford 3-arylaryne precursor in high yield. The treatment of this 3-arylaryne precursor with fluoride gave dibenzofuran, probably via the generation of 3-arylaryne and the subsequent intramolecular nucleophilic attack by the neighboring hydroxy group.

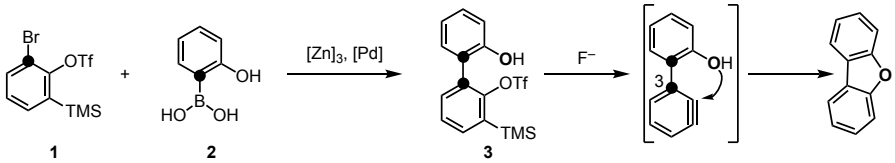
Keywords : Aryne; Intramolecular reaction; Suzuki–Miyaura cross-coupling; Heterocyclic compound; Borylation

ビアリール化合物は生物活性分子や機能性材料の単位構造に頻繁に見られる骨格であるため、その合成法は重要である。これに対して 3-アリールアラインは、多置換ビアリール合成に有用な反応性中間体である。今回我々は、3-アリールアライン前駆体の簡便合成法を開発した。具体的には、2-ブロモ-6-シリルフェニルトリフラート **1** と、*ortho*-ヒドロキシフェニルボロン酸（**2**）に対し、ルイス酸促進型鈴木・宮浦クロスカップリング反応（Scheme 1）[1)]を適用した結果、シリルトリフラート部位の脱離を伴うことなく、望みの生成物 **3** が高い収率で得られた（Scheme 2）。このヒドロキシ基を有する 3-アリールアライン前駆体 **3** に対し、フッ化物イオンを作用させたところ、3-アリールアラインの発生と、これに対する近傍のヒドロキシ基の求核攻撃により生じると考えられるジベンゾフランが高い収率で得られた。

Scheme 1. 亜鉛錯体[Zn]$_3$を用いるクロスカップリング反応



Scheme 2. 3-アリールアライン前駆体**3**の合成とジベンゾフラン合成への利用



1) Niwa, T.; Uetake, Y. *et al*. *Nat. Catal*. **2021**, *4*, 1080–1088.

© The Chemical Society of Japan

ortho-シリルアリールトリフラート型 3-トリアゼニルアライン前駆体を利用した多置換芳香族の合成

（医科歯科大生材研）○奥山 拓海・田口 純平・細谷 孝充

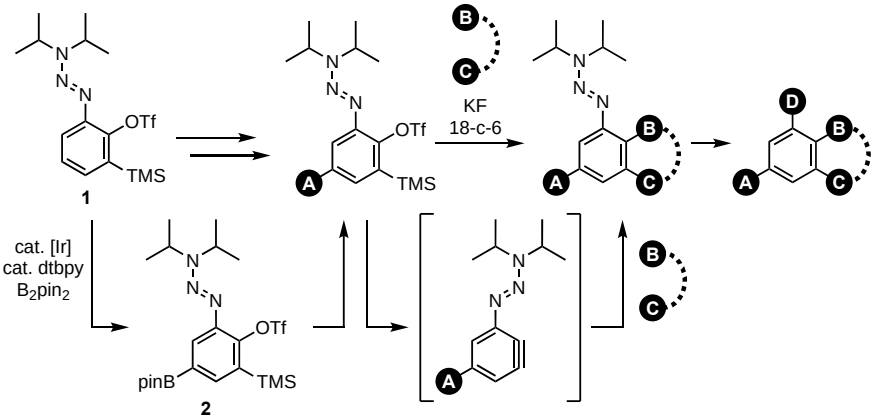
Synthesis of multisubstituted aromatic compounds using *ortho*-silylaryl triflate-type 3-triazenylaryne precursor (*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.*)

○Takumi Okuyama, Jumpei Taguchi, Takamitsu Hosoya

Recently, we developed a generation method for 3-triazenylarynes from *ortho*-iodoaryl triflate-type precursors and applied it for the synthesis of multisubstituted aromatics. Herein, we report a synthesis of *ortho*-silylaryl triflate **1** as a new 3-triazenylaryne precursor. The aryne generated from **1** by treatment with a fluoride reagent efficiently reacted with various arynophiles. Moreover, regioselective C–H borylation of **1** afforded borylated aryne precursor **2**, from which tetrasubstituted aromatics were synthesizable through a sequential transformation of the boryl group, aryne moiety, and the triazenyl group.

Keywords : Aryne; Triazene; Cycloaddition; Multisubstituted Aromatic Compound; Benzyne

多置換芳香族は医薬品や有機材料等、幅広く利用される化合物であり、その効率的な合成法の開発は重要である。最近我々は、多様な *ipso* 位の変換や隣接位選択的な官能基化が知られているトリアゼニル基を 3 位に有するアラインを、対応する *ortho*-ヨードアリールトリフラートから効率的に発生可能であり、多置換芳香族合成に利用できることを報告した [1]。今回、より多様な多置換芳香族の合成手法の開発を目指し、新たに *ortho*-シリルアリールトリフラート型前駆体 **1** の開発に取り組んだ結果、**1** の合成と、前駆体 **1** からの効率的なアラインの発生に成功した。さらに、**1** の位置選択的な C–H ホウ素化反応により新たな前駆体 **2** を合成し、これをプラットフォーム分子として用いた多置換芳香族の合成も検討した。その結果、前駆体 **2** のボリル基でのクロスカップリング、アライン発生部位での環化付加、トリアゼニル基の変換を逐次的に行うことで四置換ベンゼンの合成を達成した。



1) Taguchi, J.; Okuyama, T.; Tomita, S.; Niwa, T.; Hosoya, T. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 7030. 同時期の類似した報告：Ito, M.; Takishima, Y.; Ishikawa, R.; Kamimura, M.; Watanabe, H.; Konishi, T.; Higuchi, K.; Sugiyama, S. *Chem. Commun*. **2023**, *59*, 14249.

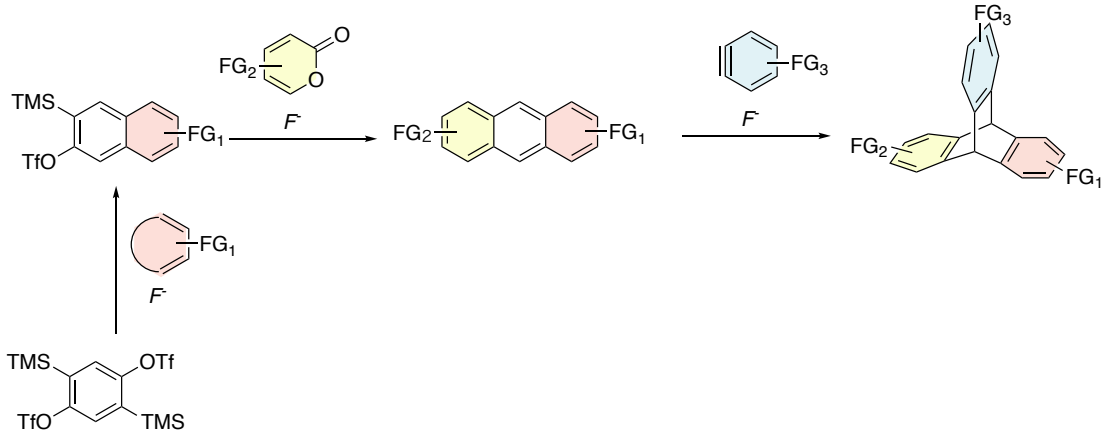
© The Chemical Society of Japan

3 度のジエンーアライン反応による多置換トリプチセンの逐次合成法の開発

（東理大院先進工）○沼田 向陽・吉田 優
Facile Synthesis of Diverse Triptycenes via Three Times Aryne Reactions of Dienes (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Koyo Numata, Suguru Yoshida

Triptycenes are frequently found as polymers and organic materials. Synthetic methods for diverse highly functionalized triptycenes are still limited. Herein, we report a facile synthetic method for diverse triptycenes via three times aryne reactions of dienes.
Keywords : Triptycene; Aryne; Diels–Alder reaction; Pyrone; Diene

トリプチセンは有機材料や高分子化学において重要な化合物群であるが、複数の置換基を持つトリプチセンの合成法は未だ限定的である。これに対して今回我々は、2 箇所のアライン発生部位を持った前駆体と、ピロンをはじめとするジエンとの２回の Diels－Alder 反応を利用することで、多置換アントラセンを合成し、続くアラインとの反応を経ることで、3 つのベンゼン環に異なる置換基がついたトリプチセンを合成できることを明らかにした。具体的には、２箇所の発生部位を持ったシリル型のアライン前駆体とジエンを反応させて、置換基を持ったナフタレン型のアライン前駆体を合成し、続くピロンとアラインとの反応を経て、多彩な置換基を持ったアントラセンを合成した [1]。次に、このアントラセンと置換基を持ったアラインを反応させることで、多彩な置換基を持ったトリプチセン合成の開発に成功した。本反応によって多官能基化されたトリプチセンを合成できることから、材料化学や高分子化学において本手法が役立つと期待される。



1) K. Numata, S. Tabata, A. Kobayashi, S. Yoshida *New. J. Chem.* **2023**, *in press.*

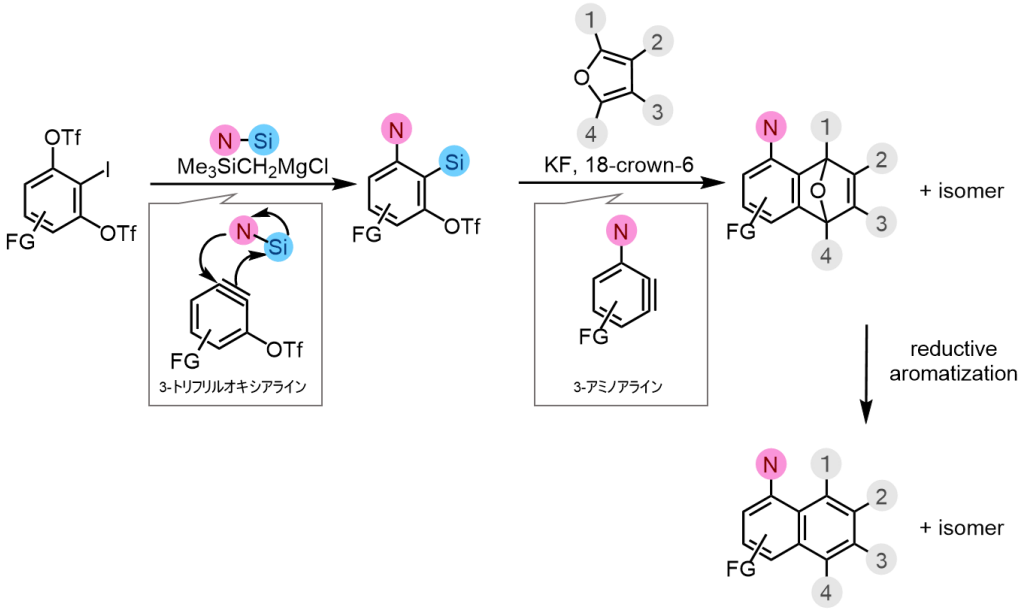
© The Chemical Society of Japan

アミノアライン中間体を経るアミノナフタレン類の新規合成法の開発

（東理大先進工）○岡田友花・川田真由・吉田優
Synthesis of Aminonaphthalene Derivatives through Aminoaryne Intermediates
(*Tokyo University of Science*) ○Tomoka Okada, Mayu Kawada, Suguru Yoshida

Aminonaphthalenes are frequently found as fluorescent labeling compounds and synthetic intermediates for organic materials. However, it is not easy to perform site-selective functionalizations of naphthalenes. Thus, a new method to synthesize diverse aminonaphthalenes is required. Herein, we report the selective synthesis of various aminonaphthalenes via Diels−Alder reaction of arynes with diens.
Keywords : Aryne; Aminonaphthalene; Diels−Alder reaction

アミノナフタレン類は、蛍光標識剤をはじめとして様々な分野において重要な化合物である。しかし、ナフタレン化合物の部位選択的官能基化は位置選択性などの制御が困難であり、多置換アミノナフタレンを簡便合成する手法が望まれている。これに対して、今回我々は、アミノアライン前駆体とジエン類の Diels−Alder 反応を経て、幅広いアミノナフタレン類を簡便合成できる手法を開発した。具体的には、3-トリフリルオキシアライン前駆体とシリルアミンを用いて合成したアミノアライン前駆体に対して、様々なフランとの Diels−Alder 反応が進行することを明らかにできた。続いて、還元的条件下での芳香族化を試みたところ、1-アミノナフタレン類を幅広く合成できることを見出した。



1) S. Yoshida, Y. Nakamura, K. Uchida, Y. Hazama, T. Hosoya, *Org. Lett*. **2016**, 18, 6212.

© The Chemical Society of Japan

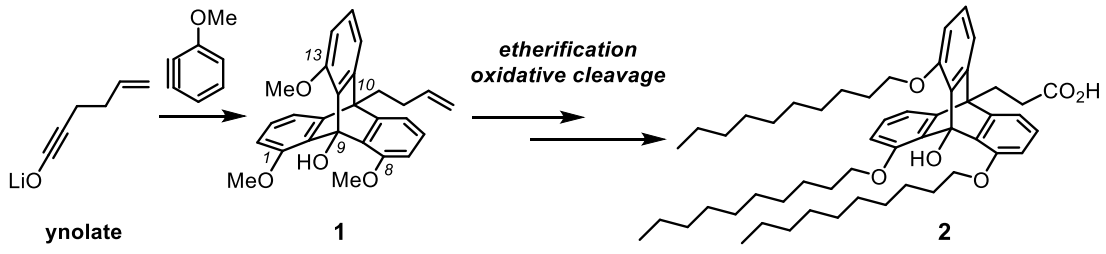
脂質ミミックとなるトリプチセンの合成と機能

（九大院総理工[1]・九大先導研[2]・九大院理[3]）○東恩納 一樹[1]・岩田 隆幸[2]・木下 祥尚[3] ・松森 信明[3]・新藤 充[2]
Synthesis and Evaluation of Triptycene Analogs to Mimic Lipids (*[1]1Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, [2]Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, [3]Graduate School of Science, Kyushu University*) ○Itsuki Higashionna,[1] Takayuki Iwata,[2] Masanao Kinoshita,[3] Nobuaki Matsumori,[3] Mitsuru Shindo[2]

Triptycene is a propeller-shaped molecule consisting of three fused benzene rings, and has rigid molecular framework, which has been utilized in the development of various functional molecules. We have developed a consecutive cycloaddition reaction of ynolates with benzynes to regioselectively synthesize triptycenes bearing substituents at 1, 8, 10 and 13 positions. In this presentation, we will report the synthesis of triptycene analogs having long alkyl chains and hydrophilic functional groups, and its thermal phase behavior in lipid membranes.
Keywords : Triptycene; Lipid mimic; Ynolate-aryne triple cycloaddition; Liposome, Domain structure

トリプチセンは 3 つのベンゼン環が縮環したプロペラ型分子であり、多孔性ポリマー、ホスト分子、有機薄膜などの機能性分子の開発に利用されてきた。我々はイノラートとベンザインの 3 連続環化付加反応を用いて、同じ側にある 1,8,13 位とその反対側の 10 位に置換をもつトリプチセンを位置選択的に合成する手法を見出している[1]。本発表ではこの反応を基盤として、トリプチセンの２つの面に長鎖アルキル鎖と親水性官能基を導入することで、脂質様の構造をもつトリプチセン誘導体を合成し、その機能を評価した。

イノラート-ベンザイン 3 連続環化付加反応を用いて、10 位にホモアリル基をもつトリメトキシトリプチセン **1** を得た。続いて、1,8,13 位に Williamson エーテル合成により３本の長鎖アルキル鎖を導入した後、10 位のホモアリル基を酸化的に開裂させることで、脂質様の構造をもつトリプチセン誘導体 **2** を合成した。本発表では、**2** の脂質膜中での相挙動について併せて報告する。



(1) S. Umezu, G. P. Gomes, T. Yoshinaga, M. Sakae, K. Matsumoto, T. Iwata, I. Alabugin, M. Shindo, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2017**, *56*, 1298.

© The Chemical Society of Japan

ベンザインとシリルイノールエーテルとの環化付加反応によるベンゾフランの合成

（九大院総理工[1]・九大先導研[2]）○賀來 武志[1]・岩田 隆幸[2]・新藤 充[2]

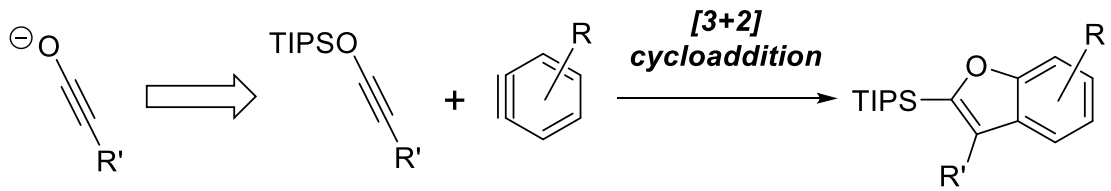
Synthesis of Benzofurans via Cycloaddition of Benzynes and Silyl Ynol Ethers ([1] *Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyusyu University*, [2] *Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Takeshi Kaku,[1] Takayuki Iwata,[2] Mitsuru Shindo[2]

Benzofuran is a pivotal heteroaromatic compound found in bioactive natural products. However, its synthetic methods are limited compared to indole, and there is a need for the development of new synthetic methods. In this presentation, we report a novel method for synthesizing substituted benzofurans through a cycloaddition reaction between benzynes and silyl ynol ethers.

Keywords : Benzofurans; Benzynes; Silyl ynol ether; Cycloaddition

ベンゾフランは生物活性天然物などに見られる重要なヘテロ芳香族化合物であるが、その合成法は類似の構造を持つインドールと比べて限定的であり、新たな合成法の開発が必要とされている。我々はこれまでにイノラートとベンザインの反応について検討してきており[1,2]、今回、その類縁化合物であるシリルイノールエーテル **1** とベンザイン **2** の反応を検討したところ、置換ベンゾフラン **3** が得られることを見出したので、報告する。

TIPS イノールエーテル **1** に対して、ベンザイン **2** を作用させたところ、シリル基の転位を伴いながら、[3+2]型の環化付加反応が進行した 2-シリルベンゾフラン **3** が得られた。さらに、種々の置換基をもつベンザインおよびシリルイノールエーテルでの反応を検討したところ、3-メトキシベンザインを用いた場合に位置選択的に反応が進行することが分かった。



References

(1) Umezu, S.; Gomes, G. B.; Yoshinaga, T.; Sakae, M.; Matsumoto, K.; Iwata, T.; Alabugin, I.; Shindo, M., *Angew. Chem. Int. Ed*. **2017**, *56*, 1298.
(2) T. Yoshinaga, T. Fujiwara, T. Iwata, M. Shindo, *Chem. Eur, J*. **2019**, *25*, 13855.

© The Chemical Society of Japan

アリールボロン酸–ジプロパノールアミン錯体をアライン前駆体に用いた変換反応の開発

（医科歯科大生材研[1]・理研 BDR[2]・九大院薬[3]）
○張 ウティ[1]・田口 純平[1]・丹羽 節[1,2,3]・細谷 孝充[1,2]

Transformation using phenylboronic acid–dipropanolamine complexes as aryne precursors

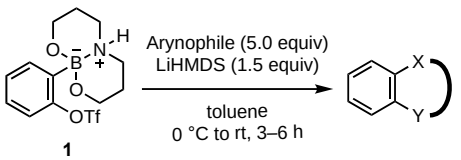
([1]*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.*, [2]*RIKEN Center for Biosystems Dynamics Research,* [3]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University*)
○Yuting Zhang[1], Jumpei Taguchi[1], Takashi Niwa[1,2,3], Takamitsu Hosoya[1,2]

Recently, we found that 2-triflyloxyphenylboronic acid–dipropanolamine complex serve as an efficient benzyne precursor by treatment with relatively weak bases such as LiHMDS. In this study, we examined the substrate scope of this method. As a result, benzyne generated by this method was available for efficient cycloaddition with various arynophiles including furan, pyrrole, and azide, as well as nucleophilic addition of *N*-methylaniline. Precursors bearing methoxy or chloro group were also available for transformation via the corresponding 3-substituted arynes using this method. Furthermore, we succeeded in a selective aryne generation from this precursor in the presence of *o*-silylaryl triflate-type precursor.

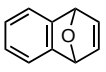
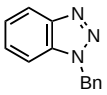
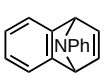
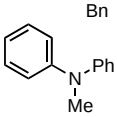
Keywords：*Aryne; Boron; Bora-heterocycle; Ate complex; Dipropanolamine*

アラインは歪みに由来する高い反応性のため有機合成に広く利用されている。最近、我々は新規アライン前駆体として 2-トリフリルオキシフェニルボロン酸–ジプロパノールアミン錯体（**1**）を開発した[1)]。対応するピナコールエステル型前駆体[2)]がアライン発生のために ^{s}BuLi や ^{t}BuLi といった強塩基を必要とするのに対し、本前駆体は LiHMDS など比較的弱い塩基によりアラインの発生が可能である。

今回、我々は本前駆体を用いた様々なアライノフィルとの反応を検討した。その結果、本手法がフランやピロール、アジドとの環化付加反応、および *N*-メチルアニリンの求核付加反応など、多様な変換に適用できることを確認した。また、3 位にメトキシ基やクロロ基を有するアライン前駆体を用いても目的の環化付加体が得られた。さらに、本手法を利用することで、*o*-シリルアリールトリフラート型アライン前駆体共存下で、前駆体 **1** からの選択的なアライン発生が可能であることを見出した。



1

Arynophile	Product	Yield (%)	Arynophile	Product	Yield (%)
		70			61
		90			91

1) 張ウティ，田口純平，丹羽節，細谷孝充，日本化学会 第 103 春季年会 (2023), K702-1pm-04.
2) Sumida, Y.; Kato, T.; Hosoya, T. *Org. Lett*. **2013**, *15*, 2806.

© The Chemical Society of Japan

3-フルオロアラインの簡便発生法の開発

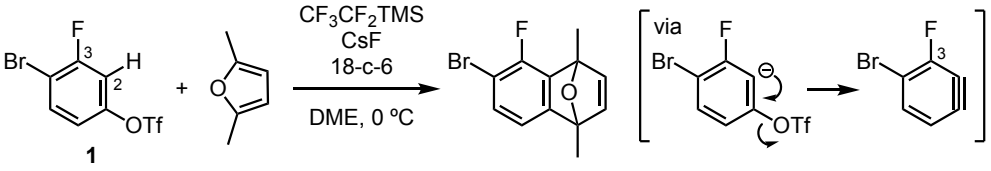
(医科歯科大生材研[1]・理研 BDR[2]・九大院薬[3])
○隅田有人[1]・半矢実保[1]・渡邊賢司[2]・田口純平[1]・丹羽 節[1,2,3]・細谷孝充[1,2]

Facile generation method for 3-fluoroaryne ([1]*Institute of Biomaterials Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University,* [2]*RIKEN BDR,*[3]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University*) Yuto Sumida,[1] Miho Hanya,[1] Kenji Watanabe,[2] Jumpei Taguchi,[1] Takashi, Niwa,[1,2,3] Takamitsu Hosoya[1,2]

Although fluorine-substituted arynes are useful intermediates for the synthesis of complex fluorinated aromatic compounds, the preparation of multisubstituted precursors is an often-complicated task. Herein, we report a convenient method for the generation of 3-fluoroarynes from easily synthesizable precursors. We have found that adding a DME solution of CF_3CF_2TMS and 2-unsubstituted 3-fluoroaryl triflate to a DME solution of arynophile, cesium fluoride, and 18-crown-6 at 0 °C affords the corresponding fluoroarene in high yield. The 3-fluoroaryne is generated via deprotonation of the most acidic 2-position proton by the pentafluoroethyl anion, followed by the β-elimination of the triflyloxy group. This method was applicable for generating various 3-fluoroarynes from the corresponding simple triflates, serving a useful synthetic methodology for the construction of fluorine-containing multisubstituted aromatics.

Keywords：Benzyne, Aryne, Fluorinated arene, Multisubstituted aromatic

有機分子へのフッ素導入は、代謝安定性や物性向上が期待できることから、含フッ素化合物は、医薬、農薬、材料化学の原料として重要である。フッ素置換アラインは、複雑な含フッ素芳香族化合物の合成に有用な中間体である一方で、その多置換前駆体の合成は煩雑であった。今回我々は、前駆体の合成が容易、かつ、効率的な 3-フルオロアラインの発生条件を見出した。4-ブロモ-3-フルオロフェノールから容易に合成可能な前駆体 **1** と CF_3CF_2TMS の DME 溶液を、0 °C において 2,5-ジメチルフラン、フッ化セシウム、18-クラウン-6 の DME 溶液に対して作用させると、3-フルオロアラインが発生し、対応する環化体が高収率で得られた。この 3-フルオロアラインは、系中で生じるペンタフルオロエチルアニオンが、最も酸性度の高い 2 位プロトンを引き抜き[1]、続くトリフリルオキシ基の脱離によって生じていると考えられる。本手法は多彩な 3-フルオロアライン発生に適用可能であることから、含フッ素多置換芳香環の構築に汎用性の高い合成法を提供するものである。



1) Nozawa-Kumada, K.; Osawa, S.; Sasaki, M.; Chataigner, I.; Shigeno, M.; Kondo, Y. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 9487.

© The Chemical Society of Japan

3-フルオロアライン前駆体を用いる逐次アライン発生法の開発

（医科歯科大生材研[1]・理研 BDR[2]・九大院薬[3]）
○西田 茅也人[1]・隅田 有人[1]・半矢 実保[1]・田口 純平[1]・丹羽 節[2,3]・細谷 孝充[1,2]

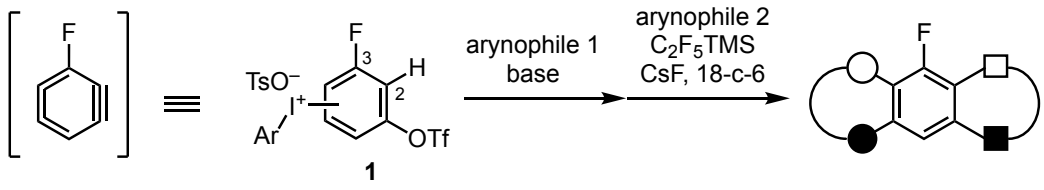
Sequential aryne generation from 3-fluoroaryne precursor

(*[1]Institute of Biomaterials Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University, [2]RIKEN BDR,[3]Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University*)
Kayato Nishida,[1] Yuto Sumida,[1] Miho Hanya,[1] Jumpei Taguchi,[1] Takashi, Niwa,[2,3] Takamitsu Hosoya[1,2]

Since arynes are useful intermediates for constructing the skeleton of multisubstituted aromatic compounds, a method for sequential aryne generation on a single aromatic ring would be a powerful method for preparing more complex multisubstituted aromatics. In this study, we have examined to develop a novel method for sequential aryne generation using a 3-fluoroaryne precursor.

Keywords : Benzyne; 3-fuluoroaryne; Sequential aryne generation; Multisubstituted aromatic

アラインは多置換芳香族化合物の骨格構築に有用な中間体であるため、一つの芳香環上で連続的にアラインを発生させ、変換に利用できれば、より複雑な多置換芳香族を簡便に合成できる[1]。今回我々は、新たに開発した 3-フルオロアラインの発生法[2]と組み合わせることで逐次的にアラインを発生できる手法の開発に取り組んだ。具体的には、3-フルオロベンザインの前駆体である 3-フルオロフェニルトリフラートに対して、異なる塩基性条件でアラインの発生が可能なヨードニウム塩[3]を脱離基として導入したベンズジイン前駆体 **1** の合成と、それを利用した逐次アライン発生を検討した。



1) L. Yang, *et al. Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1707.
2) 前講演.
3) a) D. R. Stuart, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8431; b) P. H.-Y. Cheong, D. R. Stuart, *et al. Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7168; c) D. R. Stuart, *et al. Org. Lett.* **2021**, *23*, 4813; d) D. R. Stuart, *et al. Chem. Sci.* **2023**, *14*, 13885.

© The Chemical Society of Japan

N-アリールピラゾールを開始剤とするアラインのオリゴマー化

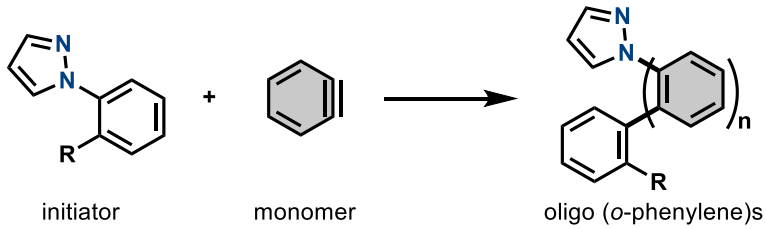
（阪大院工[1]・阪大 ICS-OTRI[2]）○山村 志悟[1]・藤本 隼斗[1,2]・鳶巣 守[1,2]
Aryne Oligomerization Promoted by *N*-Aryl Pyrazoles as Initiators ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University,* [2]*ICS-OTRI, Osaka University*) ○Shisato Yamamura,[1] Hayato Fujimoto,[1,2] Mamoru Tobisu[1,2]

Poly(phenylene)s are one of the simplest aromatic polymers. Based on their bonding patterns, poly(phenylene)s can be classified into poly(*o*-phenylene)s, poly(*m*-phenylene)s, and poly(*p*-phenylene)s. While poly(*m*-phenylene)s and poly(*p*-phenylene)s have been extensively studied, poly(*o*-phenylene)s have been underdeveloped until recently due to the difficulty in their synthesis. The most straightforward route to poly(*o*-phenylene)s is polymerization of arynes. However, the polymerization of arynes is challenging due to their high reactivity and short lifetime. In 2015, Uchiyama reported the first polymerization of arynes using a copper catalyst as an initiator.[1)] In 2021, oligomerization of arynes using a phosphine catalyst and selenocyanate was also reported.[2)] However, reports on the oligomerization and polymerization of arynes still remain limited. Herein, we discovered that sequential insertion of arynes proceeds via Smiles rearrangement by using *N*-aryl pyrazole as an initiator.

Keywords : Aryne; Pyrazole; Oligo(ortho-Phenylene)s; Smiles Rearrangement; Oligomerization

ポリ(フェニレン)は最も単純な芳香族高分子の一つである。ポリ(フェニレン)はその結合様式からオルト、メタおよびパラ置換体に分類することができる。メタおよびパラ置換体は古くから精力的に研究されてきたのに対し、オルト置換体に関する研究はその合成の困難さから、近年までほとんど発展してこなかった。ポリ(*o*-フェニレン)の合成における最も直接的な経路として、アラインの重合が考えられる。しかし、アラインは高活性、低寿命の化学種であることからアラインの重合は困難であった。2015 年、内山らは銅触媒を開始剤として用いることで初のアラインの重合を報告した。[1)] また、2021 年にはリン触媒とセレノシアネートを用いたアラインのオリゴマー化が報告されたが [2)]、依然としてアラインのオリゴマー化、重合の報告例は限定的である。

今回、われわれは *N*-アリールピラゾールを開始剤として用いることで、Smiles 転位を経て、アラインの連続的な挿入反応が進行することを見出した。その結果、アラインのオリゴマー化が進行し、オリゴオルトフェニレンが得られた。



1) Mizukoshi, Y.; Mikami, K.; Uchiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 74.
2) Bürger, M.; Ehrhardt, N.; Barber, T.; Ball, L. T.; Namyslo, J. C.; Jones, P. G.; Werz, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16796.

© 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19日(火) 15:55 ~ 17:15 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-2vn] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：熊谷 直哉、福田 勉

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1141-2vn-01]
可視光とホウ素錯体形成を利用したキノリンの脱芳香族的[2+2]付加環化反応の開発
○下世 明日葉[1]、石垣 信穂、永島 佑貴[1]、田中 健[1] (1. 東京工業大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1141-2vn-02]
新規C/N型配位子を志向したキノリン–ナフタレン複合型マクロサイクルの合成と物性
○野仲 はる[1]、Wei Xu[1]、熊谷 直哉[1,2] (1. 慶大院薬、2. 微化研)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1141-2vn-03]
Head-to-Head連結型*iso*-TEtraQuinoline (*i*-TEQ)の創製
○八神 諒汰[1]、Wei Xu[1]、熊谷 直哉[1,2] (1. 慶大院薬、2. 微化研)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1141-2vn-04]
アジドイミダゾリニウムを用いるアルキニル共役トリアゼンの合成と反応
○和田 麻友子[1]、津﨑 諒人[1]、浅野 宏成[1]、下岡 弘和[1]、岡内 辰夫[1]、北村 充[1] (1. 九州工業大学)

16:35 ~ 16:45
休憩

日本語
16:45 ~ 16:55
[E1141-2vn-05]
フラビン–ヨウ素触媒によるイソキノリン誘導体の酸素酸化的1,3–双極子付加環化反応
○石毛 丹子[1]、三宅 葉月[2]、飯田 拡基[1,2] (1. 島根大学、2. 島根大院自然科学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[E1141-2vn-06]
ニトリルオキシドとジアゾ化合物の反応による複素環合成
○岩本 遼[1]、菅 拓也[1]、添田 貴宏[1]、宇梶 裕[1] (1. 金沢大学)

日本語
17:05 ~ 17:15
[E1141-2vn-07]
アルコール、ニトロアレーン、アルケンを用いた水素移動型反応を介するキノリン誘導体の高効率合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○堀河 力也[1]、小野寺 玄[1]、福田 勉[1]、木村 正成[1] (1. 長崎大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

可視光とホウ素錯体形成を利用したキノリンの脱芳香族的[2+2]付加環化反応の開発

（東工大物質理工 [1]）○下世明日葉 [1]・石垣信穂 [1]・永島佑貴 [1]・田中健 [1]

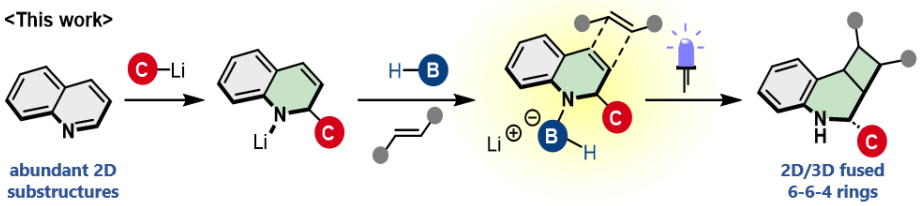
Development of visible-light-induced dearomative [2+2] cycloaddition of quinolines through borate complex formations ([1]*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Asuha Shimose, [1] Shiho Ishigaki, [1] Yuki Nagashima, [1] Ken Tanaka[1]

2D/3D fused heterocyclic frameworks, consisting of both two-dimensional (2D) aromatic rings and three-dimensional (3D) saturated rings, are one of the most important components in pharmaceuticals due to their high affinity and specificity with target biomolecules. Photocycloaddition reactions enable a versatile and straightforward access to such highly fused ring systems. Here, we report the dearomative construction of 2D/3D fused ring systems from readily available quinolines (2D) via nucleophilic additions followed by borate-mediated intermolecular [2+2] photocycloadditions. As a result, multiply functionalized 6-6-4-membered 2D/3D tetrahydroquinoline derivatives were successfully obtained in a chemo-, regio-, and diastereoselective manner without any photocatalysts.

Keywords : [2+2] photocycloaddition; quinoline; dearomative reaction; borate complex; 2D/3D fused ring

平面の芳香族 2 次元 (2D) 骨格と飽和環状 3 次元 (3D) 骨格を併せ持つ 2D/3D 化合物は、生体分子と良好に相互作用するための母核として、創薬分野での利用が期待される。しかし、sp^2 炭素で構成される 2D 環はカップリング反応の発達によって様々な誘導体の合成が容易なことに対して、sp^3 炭素で構成される 3D 環は修飾化が困難であるため、より多様な 3D 環骨格を与える新たな合成法の開発が望まれていた。

当研究室では 2023 年に、リチウム試薬を用いたキノリンの脱芳香族化と、ホウ素錯体の光励起を利用することで、高度に官能基化されたテトラヒドロキノリンの簡便な合成法を報告した [1]。そこで本研究では、さらなる高度に縮環したテトラヒドロキノリン誘導体の合成法を開発すべく、キノリン - ホウ素錯体の光励起特性を利用して、アルケンと分子間で[2+2]付加環化反応させることを考えた。その結果、入手容易な 2D 芳香族化合物であるキノリンから、脱芳香族的手法により、シクロブタン環を有する 6-6-4 縮環 2D/3D 骨格を化学／位置／ジアステレオ選択的に得ることに成功した。さらに、分光学的手法と計算化学的手法を組合せた反応機構解析を行い、本反応におけるホウ素錯体の重要性を明らかにした。



1) S. Ishigaki, Y. Nagashima, M. Uchiyama, K. Tanaka, *et al. Nat. Commun.* **2023**, *14*, 652.

© The Chemical Society of Japan

新規 C/N 型配位子を志向したキノリン–ナフタレン複合型マクロサイクルの合成と物性

（慶大院薬[1]・微化研[2]）○野仲はる[1]・Wei Xu[1]・熊谷直哉[1,2]

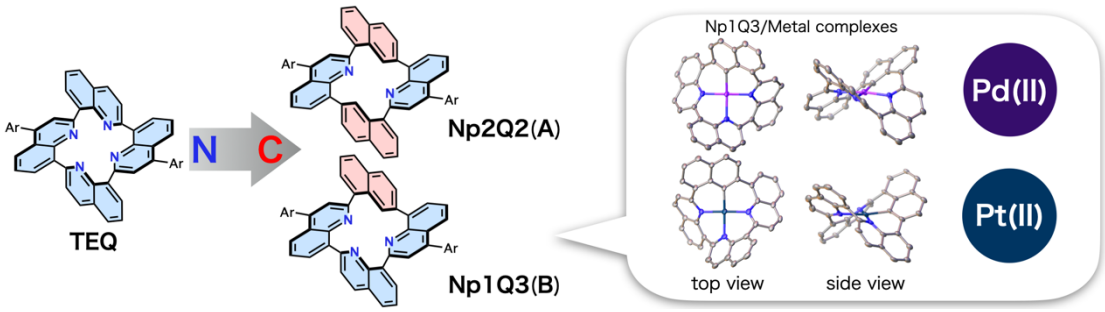
Synthesis and Properties of Quinoline-Naphthalene Hybridized Macrocycles as C/N-type Ligands

([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University*, [2]*Institute of Microbial Chemistry*)
○Haru Nonaka,[1] Wei Xu,[1] Naoya Kumagai[1,2]

Our group has recently synthesized cyclic saddle-shaped quinoline tetramer characterized by inwardly oriented four pyridyl nitrogen atoms, TEtraQuinoline (TEQ, Q4), which behaves as a neutral N4 ligand, and can be regarded as a chiral variant of porphyrin. Given the recent advances of chemistry of carbaporphyrins, in which nitrogen atoms are arbitrary swapped with carbon atoms, we envisaged introducing CH units in place of nitrogen atoms of TEQ. Thereby we newly designed hybrid molecules of naphthalenes (Np) and quinolines (Q) as ring-isomeric TEQ analogs. We synthesized tetrameric macrocycles Np2N2 (**A**) and Np1Q3 (**B**) as –2 and –1 ligands, respectively. Despite similar molecular architectures, A and B exhibited distinctive propensity to accommodate metal cations compared with TEQ. The details of the synthesis and physicochemical properties of **A**, **B** and their metal complexes will be discussed.

Keywords : Macrocycle, Porphyrinoid, Quinoline

我々はこれまでに，窒素型 4 座配位子であるポルフィリンの立体化アナログとして，サドル型キラル構造を有するキノリン（Q）4 量体 TEtraQuinoline（TEQ, Q4）をデザイン・合成し，その特性を精査してきた[1]。一方ポルフィリンに対し，任意のピリジル窒素を炭素に置換したアナログであるカルバポルフィリン類は，ポルフィリンと異なる反応性を示すとともに，それらの金属錯体は特徴的な炭素—金属結合を有することから，近年幅広く研究が展開されている。今回，TEQ の炭素置換アナログとして，TEQ の構成キノリン（Q）をナフタレン（Np）へ逐次置換した環状 4 量体をデザインし，ナフタレン構成数により 2 種のアナログ Np2Q2（**A**），Np1Q3（**B**）を合成した。これら TEQ アナログは C–H 活性化によりそれぞれ–2/–1 価の配位子性能を発現し，カルバポルフィリン類の立体型バリアントとして新機能開拓が期待される。本発表では，**A**, **B** の合成と構造特性，ならびに Np1Q3/金属錯体の構造・機能について報告する。



1) Xu, W.; Nagata, Y.; Kumagai, N. *J. Am. Chem. Soc*. **2023**, 145, 4, 2609–2618.

© The Chemical Society of Japan

Head-to-Head 連結型 *iso*-TEtraQuinoline (*i*-TEQ)の創製

（慶大院薬[1]・微化研[2]）○八神 諒汰[1]・Wei Xu[1]・熊谷 直哉[1,2]

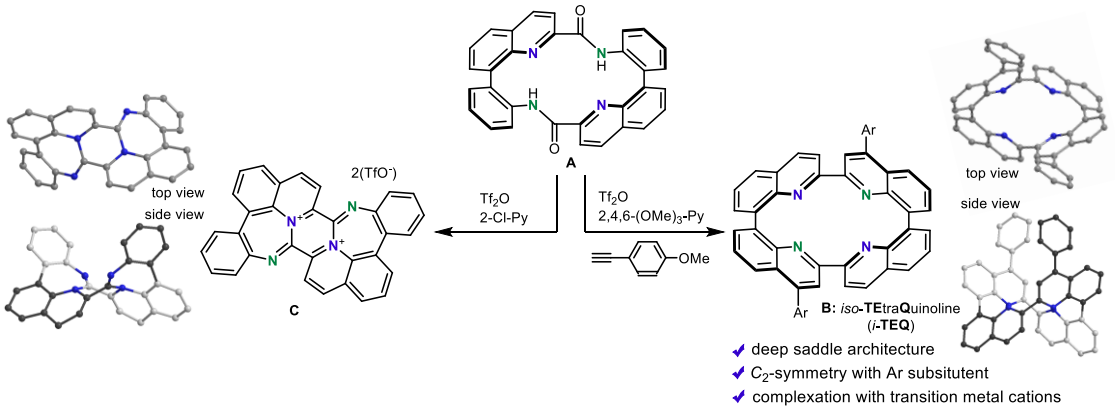
Design and Synthesis of *iso*-TEtraQuinoline (*i*-TEQ) with Head-to-Head Connectivity

([1]*Graduate School of Pharmaceutical Science, Keio University*, [2]*Institute of Microbial Chemistry*)
○Ryota Yagami,[1] Xu Wei,[1] Naoya Kumagai[1,2]

TEQ (TEtraQuinoline), which we have recently developed, is a quinoline tetramer with a head-to-tail linkage displaying unique saddle-shaped structure. Originating from this specific molecular framework, TEQ can acquire charity upon substitution on two of the quinoline rings, and it can accommodate various kinds of transition metals. Herein we designed a novel structural isomer, *i*-TEQ **B**, with quinoline rings concatenated at the 2-2 positions and 8-8 positions in a head-to-head fashion, and established its synthetic route. *i*-TEQ was obtained in 23% yield from a cyclic diamide **A** and 4-ethynilanisole in the presence of Tf_2O/pyridine derivatives. *i*-TEQ has a deep saddle-shaped structure, which causes the lone-pair orbitals of the four nitrogen atoms to face each other in a twisted configuration. Compared with the original TEQ, *i*-TEQ has distinct properties and complexation abilities with metal cations. The synthesis of a polycyclic dicationic compound **C** by intramolecular cyclization of **A** will also be discussed.

Keywords：Macrocycle Compound; Quinoline; Porphyrinoid

当研究室では，4 つのキノリン分子を 2,8 位で head-to-tail 型に逐次連結した TEtraQuinoline（TEQ）をデザイン・合成し，その物理化学的特性を明らかにしてきた。そこで、本研究では構成単位を維持し，連結部位を 2,2 位/8,8 位連結に変更した TEQ の構造異性体である head-to-head 型 *iso*-TEQ（*i*-TEQ）を新たにデザイン•合成した。*i*-TEQ と TEQ は、4 つのピリジル窒素に囲まれた中心間隙のトポロジーが微妙に異なるため，異なる物理化学的性質の示現が期待される。分子構築法としてアミド化と環化付加反応による外郭補強法を採用し，より柔軟かつ効率的な分子構築•官能基導入を目指した。環化付加反応では，4-ethynylanisole を用いた際，23％で所望の *i*-TEQ の合成に至った。また，アルケン非存在下では分子内反応が進行し，ジカチオン構造を有する化合物 **C** が生成した。*i*-TEQ は Pd(II)との錯形成が確認されており，金属錯体や類似誘導体の合成についても報告する。



1) S. Adachi, M. Shibasaki, N. Kumagai, *Nat. Commun*. **2019**, *10*, 3820.
2) W. Xu, Y. Nagata, N. Kumagai, *J. Am. Chem. Soc*, **2023**, *145*, 2609-2618.

© The Chemical Society of Japan

アジドイミダゾリニウムを用いるアルキニル共役トリアゼンの合成と反応

（九工大院工）○和田麻友子・津﨑諒人・浅野宏成・下岡弘和・岡内辰夫・北村充

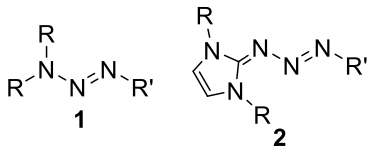
Synthesis of conjugated alkynyltriazene compounds using azidoimidazolium salt

(*Department of Applied Chemistry, Kyushu Institute of Technology*) ○Mayuko Wada, Masato Tsuzaki, Hironari Asano, Kazuki Otsuka, Hirokazu Shimooka, Tatsuo Okauchi, Mitsuru Kitamura

Triazenes are organic compounds with the structure -N=N-N<, and are used as equivalents of diazonium salts. Triazenes are generally synthesized by the reaction of secondary amines with diazonium salts. Among triazenes, conjugated triazenes with extended conjugated systems are known and are synthesized by the reaction of organic azides and *N*-heterocyclic carbenes (NHC). We developed a new synthetic method of conjugated alkynyltriazene compounds by the reaction of metal acetylide with azidoimidazolium salt, IPrAP.

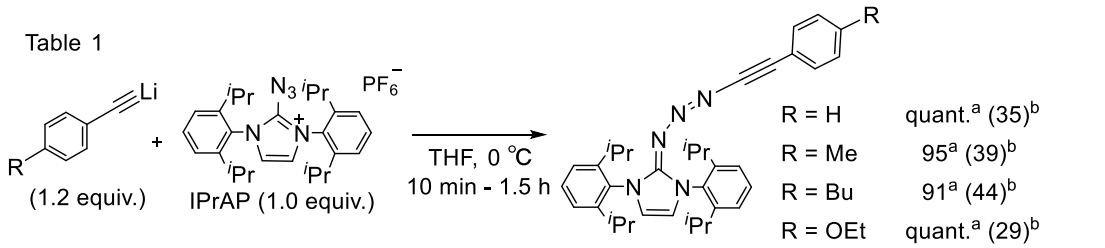
Keywords: Alkynyltriazene

トリアゼン化合物は-N=N-N＜の構造を持つ有機化合物で，一般型トリアゼン **1** と共役トリアゼン **2** が知られており，ジアゾニウム塩の等価体として利用されている。トリアゼン **1** は第二級アミンとジアゾニウム塩との反応により，また共役トリアゼン **2** は有機アジド化合物と *N*-ヘテロ環状カルベン（NHC）との反応により合成される。これまで置換基 R'がアリール基やアルキル基，アルケニル基のトリアゼンの合成は数多く報告されているが，アルキニルトリアゼンの合成例はほとんど報告されていない。



今回，我々は，ジアゾ移動剤として開発してきたアジドイミダゾリウム塩 IPrAP にリチウムアセチリドを反応させるとアルキニル共役トリアゼン化合物を合成できることを見出した（Table 1）。すなわち THF 中，リチウムアセチリドを IPrAP に反応させると，高収率で対応するアルキニル共役トリアゼンを得ることができた。本発表ではこうして得られたアルキニル共役トリアゼンの反応についても報告する予定である。

Table 1



a) Determined ^{1}H NMR. b) Isolated yeild.

1) M. Kitamura, T. Eto, K. Konai, S. Takahashi, H. Shimooka, T. Okauchi. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 88, e202200307.

© The Chemical Society of Japan

フラビン–ヨウ素触媒によるイソキノリン誘導体の酸素酸化的 1,3–双極子付加環化反応

（島根大総合理工[1]・島根大院自然科学[2]）○石毛 丹子[1]・三宅 葉月[2]・飯田 拡基[1,2]

Flavin–Iodine Catalyzed Aerobic Oxidative 1,3–Dipolar Cycloaddition of Isoquinoline Derivatives ([1]*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*, [2]*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*) ○Nico Ishige,[1] Hazuki Miyake,[2] Hiroki Iida[1,2]

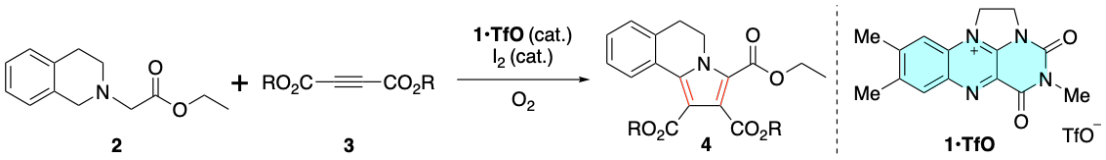
Flavin catalysts are vitamin B_2 derivatives and are known as redox organocatalysts that efficiently activate molecular oxygen. We have developed green aerobic oxidative C-S, C-N, and C-C bond formation reactions by combining the flavin catalysts and iodine catalysts. Pyrrolo[2,1-*a*]isoquinoline derivatives are heterocyclic compounds with pharmacological activities and have been synthesized by 1,3-dipolar cycloadditions, but the methods have required transition metals, photocatalysts and expensive oxidants.

In this work, we have developed an aerobic oxidative 1,3-dipolar cycloaddition of tetrahydroisoquinolines with dipolarophiles by the flavin-iodine coupled system. Using this apporoach, we were able to efficiently synthesize pyrrolo[2,1-*a*]isoquinoline derivatives.

Keywords : Flavin, Aerobic oxidation, 1,3-Dipolar cycloaddition, Isoquinoline derivatives, Organocatalyst

フラビン触媒はビタミン B_2 の誘導体であり、理想的な酸化剤である分子状酸素を活性化する有機分子触媒として知られている。最近、我々の研究室では、フラビン触媒をヨウ素触媒と組み合わせることでグリーンな酸素酸化的 C–S や C–N、C–C 結合形成反応が進行することを報告している[1)]。ピロロ[2,1–*a*]イソキノリン誘導体は、トポイソメラーゼⅠ阻害作用などの薬理活性を有する含窒素複素環式化合物であり、様々な合成法が開発されてきた。２箇所の C–C 結合を一度に形成できる 1,3-双極子付加環化反応を用いた手法は[2)]、シンプルで原子効率に優れているが、金属触媒や比較的高価な酸化剤の使用、光照射が必要であり、新たなアプローチが求められてきた。

これらの背景をもとに本研究では、フラビン触媒(**1•TfO**)およびヨウ素触媒を用いてテトラヒドロイソキノリン(**2**)の C–H 結合を活性化させると、親双極子剤(**3**)との 1,3-双極子付加環化反応が可能になるのではないかと考え、検討を行った。その結果、**1•TfO** およびヨウ素触媒存在下で、**2** と **3** の 1,3–双極子付加環化反応が効率良く進行し、対応する生成物(**4**)が良好な収率で得られることを見出した。



1) a) T. Ishikawa, M. Kimura, T. Kumoi, H. Iida, *ACS Catal*., **2017**, *7*, 4986. b) R. Ohkado, T. Ishikawa, H. Iida, *Green Chem*., **2018**, *20*, 984. c) K. Tanimoto, H. Okai, M. Oka, R. Ohkado, H. Iida, *Org. Lett*., **2021**, *23*, 2084.
2) H.-M. Huang, Y.-J. Li, Q. Ye, W.-B. Yu, L. Han, J.-H. Jia, J.-R. Gao. *J. Org. Chem*., **2014** *79*, 1084.

© The Chemical Society of Japan

ニトリルオキシドとジアゾ化合物による複素環合成

（金沢大学理工）○岩本　遼・菅　拓也・添田 貴宏・宇梶 裕

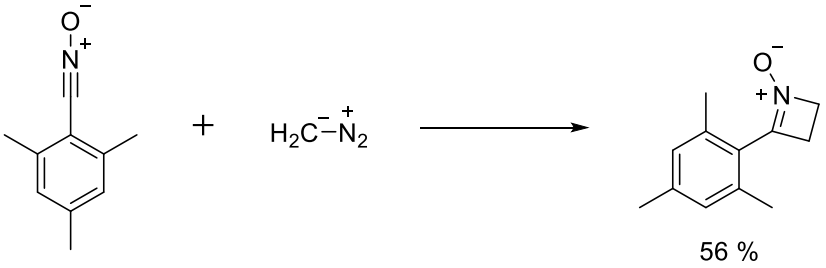
Synthesis of heterocycles by the reaction of nitrile oxides with diazo compounds

(*Kanazawa University, College of Science and Engineering*) ○Ryo Iwamoto, Takuya Suga, Takahiro Soeta, Yutaka Ukaji

Nitrile oxide is a type of 1,3-dipoles that undergos [3+2] cycloaddition with alkenes to yield isoxazoline. In our laboratory, molecular transformations with 1,3-dipoles with carben-type reagents have been studied. By the reaction of nitrile oxides with diazomethane, the corresponding four-membered cyclic nitrones were yielded. In this reaction, the highly reactive azirine ring was generated as an intermediate followed by second attack of diazomethane to produce 1,5-dipole equivalent. The successive ring closure by imine-nitrogen afforded four-membered cyclic nitrone.

Keywords : diazomethane, nitrile oxide, nitrone, 1,3-dipole

ニトリルオキシドは 1,3-双極子の一種であり、例えばアルケンとの[3+2]付加環化反応により、イソオキサゾリンの合成に利用されてきた。当研究室では、1,3-双極子とカルベン型反応剤による分子変換反応について検討を行っている。本研究では、ニトリルオキシドを出発原料とし、ジアゾメタンを反応させることで、4 員環ニトロンの合成を達成した。この反応は、ニトリルオキシドを出発原料とし、ジアゾメタンを反応させることで、中間体として生成した反応性の高いアジリン環に対し、二分子目のジアゾメタンが反応して 1,5-双極子に相当する中間体が生成し、続いてイミン窒素による閉環により 4 員環ニトロンが生成したと考えられる。なお、生成物の構造は X 線結晶構造解析により決定した。本反応は、4 員環アゼチジン骨格を有する生理活性化合物などの合成に有効であると期待できる。



Scheme 1. Synthesis of 4-membered cyclic nitrone by reaction of nitrile oxide with diazomethane

© The Chemical Society of Japan

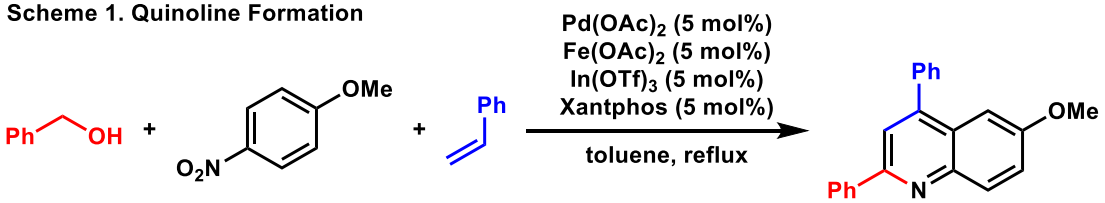
アルコール、ニトロアレーン、アルケンを用いた水素移動型反応を介するキノリン誘導体の高効率合成

（長崎大院工）○堀河 力也・小野寺 玄・福田 勉・木村 正成
Efficient Synthesis of Quinoline Derivatives from Alcohols, Nitroarenes, and Alkenes via Hydrogen Transfer Reactions (*Graduate School of Engineering, Nagasaki University*) ○ Rikiya Horikawa, Gen Onodera, Tsutomu Fukuda, Masanari Kimura

Quinoline scaffold is recognized as a well-known entity under an alkaloid class of natural products and is present in various biologically active compounds of plants, pharmaceuticals, agrochemicals, dyes, *etc*. The synthesis of quinoline skeletons can be achieved via Povarov reaction, which employs a condensation reaction of aldehydes, anilines, and alkenes, followed by the oxidation of tetrahydroquinolines. The synthesis of quinoline skeletons from alcohols, nitroarenes, and alkenes requires multistep processes: oxidation of alcohols, reduction of nitroarenes, Povarov reaction, and oxidation of tetrahydroquinolines. In this study, we succeeded in efficiently synthesizing quinoline skeletons from alcohols, nitroarenes, and alkenes by treatment with Pd catalyst, Fe co-catalyst, and Lewis acid catalyst in a single operation. This environmentally friendly multi-component coupling reaction proceeds via a hydrogen transfer system without stoichiometric oxidizing agents and hydrogen gas as a reducing agent.
Keywords : Quinoline; Hydrogen Transfer Reaction; Palladium; Nitroarene; Povarov Reaction

アルカロイド等の生理活性物質をはじめ、医薬品、農薬、染料等の有用含窒素複素環化合物にはキノリンを母体骨格として含むものが多い[1]。キノリンは、アルデヒド、アニリン、アルケンの 3 成分縮合反応である Povarov 反応を介して生じるテトラヒドロキノリンを酸化することによって合成できることが知られている[2]。アルコール、ニトロアレーン、アルケンを出発原料として用いることでキノリン骨格形成を行う際には、アルコールの酸化、ニトロアレーンの還元、Povarov 反応、テトラヒドロキノリンの酸化という多段階工程を必要とする。本研究では、パラジウム触媒、鉄助触媒、ルイス酸触媒共存下において、アルコール、ニトロアレーン、アルケンから単工程でキノリン骨格を形成することに成功した（Scheme 1）。本反応では、水素移動型の酸化反応と還元反応が進行するため、化学量論量の酸化剤や水素ガスを必要とせず、環境調和に優れた合成手法である。

Scheme 1. Quinoline Formation



1) L. M. Nainwal, S. Tasneem, W. Akhtar, G. Verma, M. F. Khan, S. Parvez, M. Shaquiquzzaman, M. Akhter, M. M. Alam, *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *164*, 121.
2) L. S. Povarov, *Russ. Chem. Rev.* **1967**, *36*, 656.

© 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19日(火) 9:30 ~ 11:40 E1142(11号館 [4階] 1142)

[E1142-2am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：河崎 悠也、宮岸 拓路

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1142-2am-01]
フローマイクロ法に基づくグルコノラクトンの反応とそのスケールアップ研究
○木室 佑亮[1,2]、宮岸 拓路[2]、芦刈 洋祐[2]、永木 愛一郎[2] (1. 十全化学株式会社、2. 北海道大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1142-2am-02]
フローマイクロリアクターによる炭素カチオン種とアセチリドの同時発生と集積反応
早乙女 広樹[1,2]、○芦刈 洋祐[1]、山下 浩輝[1]、木室 佑亮[1,3]、宅見 正浩[1]、永木 愛一郎[1] (1. 北海道大学、2. AGC株式会社、3. 十全化学株式会社)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1142-2am-03]
高速フロー反応によるハロゲン含有C1カルベノイド種の包括的反応性に関する研究
○岡本 和紘[1]、牟田 健祐[1,2]、山田 秀尚[3]、樋熊 亮輔[4]、芦刈 洋祐[1]、永木 愛一郎[1] (1. 北海道大学、2. セントラル硝子、3. 金沢大学、4. 京都大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1142-2am-04]
インラインフロー分光法による高速アニオン重合反応の直接観測
○米倉 裕哉[1,2]、芦刈 洋祐[1]、吉岡 里佳子[1]、劉 東垠[1]、岡本 和紘[1]、永木 愛一郎[1] (1. 北海道大学大学院、2. 東邦化学工業株式会社)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1142-2am-05]
ケトンを基質とする連続フロー還元的アミノ化反応の開発
○千崎 大誠[1]、西澤 健[1]、齋藤 由樹[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1142-2am-06]
配列制御共重合体の高速フロー合成を志向したアニオン重合の反応速度解析
○押田 秀斗[1]、宮岸 拓路[1]、阪上 穂高[1]、永木 愛一郎[1] (1. 北海道大学)

10:30 ~ 10:40
休憩

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1142-2am-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

2-アジドアクリル酸エステルを用いた逐次分子連結法の開発

○廣政 涼乃[1]、濱田 真代[1]、織本 雅久[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1142-2am-08]

3分岐型キメラ化合物の簡便合成法の開発

○谷長 優里[1]、織本 雅久[1]、山田 佳鳳[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1142-2am-09]

準静的な面不斉を有する多官能基化されたオルトシクロフェン類の設計，合成と立体化学挙動解析

○橋本 晋歩[1]、河崎 悠也[1,2]、井川 和宣[3]、友岡 克彦[1,2] (1. 九大院総理工、2. 九大先導研、3. 熊大院先端)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1142-2am-10]

AOCN-MMCの設計, 合成とその機能解析

井川 和宣[2]、○渡邉 優斗[3]、河崎 悠也[1]、友岡 克彦[1] (1. 九大先導研、2. 熊大院先端、3. 熊大院自然)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1142-2am-11]

外的因子による面不斉ヘテロ環分子の立体化学的安定性の制御

○山口 凌[1]、磯 知里[2]、三宅 祐樹[2]、畑山 有介[2]、呉 宗翰[2]、吉岡 由香梨[1]、田中 澄怜[1]、上原 和浩[2]、阿野 勇介[1,4]、井川 和宣[3]、河崎 悠也[1,4]、友岡 克彦[1,4] (1. 九大院総理工、2. 東工大院理工、3. 熊大院先端、4. 九大先導研)

日本語

11:30 ~ 11:40

[E1142-2am-12]

キラルシラオキソラン類の立体特異的求核置換反応

○山根 鉄平[1]、河崎 悠也[1,2]、井川 和宣[3]、友岡 克彦[1,2] (1. 九大院総理工、2. 九大先導研、3. 熊大院先端)

© 2024 公益社団法人日本化学会

フローマイクロ法に基づくグルコノラクトンの反応とそのスケールアップ検討

（十全化学株式会社[1]・北大院理[2]）○木室　佑亮[1,2]・宮岸　拓路[2]・芦刈　洋祐[2]・永木　愛一郎[2]

Reaction of gluconolactones and its scaling-up based on flowmicro synthesis ([1]*JUZEN CHEMICAL CORPORATION*, [2]*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Yusuke Kimuro,[1,2] Hiromichi V. Miyagishi,[2] Yosuke Ashikari,[2] Aiichiro Nagaki[2]

Organometallic compounds are crucial chemical species as carbanion equivalents, often used for carbon–carbon bond formation. In particular, organolithiums are the most reactive intermediates of commonly used organometallic compounds; therefore, conventional batch reactions involving organolithiums are often performed at cryogenic temperatures, such as −78°C or below. To overcome these challenges, we have developed the flow microreactor technology, which allows precise control of reaction conditions, leading to the generation of various organolithiums and reactions with electrophiles at ambient temperature.[1)] In this work, as an application of this method, we focused on the *C*-aryl glucosides, a typical structure of SGLT2 inhibitors known as drugs for diabetes. Typically, *C*-aryl glucoside synthesis is conducted under cryogenic temperature to control reaction selectivity.[2)] Herein, we report the flow synthesis of *C*-aryl glucosides at ambient temperature, its substrate scope, and scale-up investigation.

Keywords：flow microreactor; gluconolactone; scaling up;

有機金属化合物は、有機合成における炭素－炭素結合形成に用いるカルバニオン等価体として非常に重要な化学種である。特に有機リチウム試薬は一般的に使用される有機金属化合物の中で最も高い反応性を有する中間体であり、従来のバッチ反応では基本的に−78 °C 以下の極低温で実施される。以上の制約を解消するために、我々は温度および反応時間を緻密に制御することが可能なフローマイクロリアクターを活用して極低温条件を回避し、様々な有機リチウム種の発生と求電子剤との反応を報告している [1)]。本研究ではこのアプローチの応用として、糖尿病治療薬として広く用いられている SGLT2 阻害薬の共通骨格である *C*-アリールグルコシドの構築に着目した。本骨格を構築するための一般的な手法として、有機リチウム種とグルコノラクトン保護体を反応させる方法が広く知られているが、その多くは極低温下バッチ式の反応で実施されている [2)]。今回、我々はフローマイクロリアクターを用いることで、室温に近い条件での *C*-アリールグルコシド骨格形成反応を達成したため、その基質一般性とスケールアップ評価について詳細を報告する。

1) Nagaki, A.; Ashikari, Y.; Takumi, M.; Tamaki, T. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 485–492.
2) Aguillón, A. R.; Mascarello, A.; Segretti, N. D.; de Azevedo, H. F. Z.; Guimaraes, C. R. W.; Miranda, L. S. M.; de Souza, R. O. M. A. *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22*, 467–488.

© The Chemical Society of Japan

フローマイクロリアクターによる炭素カチオン種とアセチリドの同時発生と集積反応

（北大院理[1]・AGC 株式会社[2]・十全化学株式会社[3]）○早乙女広樹[1,2]・芦刈洋祐[1]・山下浩輝[1]・木室祐亮[1,3]・宅見正浩[1]・永木愛一郎[1]

Simultaneous generation of carbocations and lithium acetylides and their reactions using flow microreactors ([1]*Graduate School of Science, Hokkaido University*, [2]*AGC Inc.*, [3]*Juzen Chemical Co.*) ○ Hiroki SOUTOME,[1,2] Yosuke ASHIKARI,[1] Hiroki YAMASHITA,[1] Yusuke KIMURO,[1,3] Masahiro TAKUMI,[1] Aiichiro NAGAKI[1]

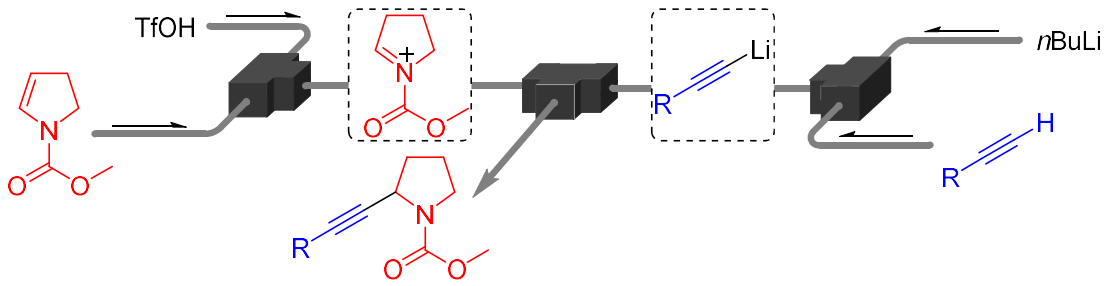
Both cationic and anionic species serve as valuable intermediates in organic synthesis. If they both generated and reacted simultaneously, inaccessible transformations would be applicable. However, due to their instability and uncontrollable generation, conventional flask-type reactors cannot achieve simultaneous generation of cations and anions, as well as their reactions.

Herein we report that convergent reaction integration using an integrated flow microreactor allows for the direct reaction of cationic and anionic species. In a part of flow microreactor, cationic species such as iminium ions are generated, while in another part anionic species such as lithium acetylides are generated. By utilizing the precise-controllability for the residence time, these species are reacted before they decompose, achieving direct carbon–carbon bond formation.

Keywords : flow microreactor; protic acid; carbocation; reaction integration; carbanion

カチオン種とアニオン種はいずれも有機合成上有用な中間体であり、これらを同時に反応利用できれば、その高い反応性を利用した、従来法では不可能な化学変換が期待される。しかしこれら不安定中間体の安定性や、発生時の選択性制御の観点から、通常のフラスコ型反応器では、カチオン種とアニオン種をそれぞれ発生させ、その後反応させることはできない。

今回我々はフローマイクロリアクターを用いた収束型反応集積化により、カチオン種とアニオン種の直接反応が可能であることを見出した。すなわち一方のフローマイクロリアクターではイミニウムイオンなどのカチオン種を、もう一方のフローマイクロリアクターではアニオン種であるアセチリド類をそれぞれ発生させ、精密な滞留時間制御によりこれらが分解する前に反応させることで、直接的な炭素カチオンと炭素アニオンの反応による炭素－炭素結合形成を達成したので、その詳細を報告する。



© The Chemical Society of Japan

高速フロー反応によるハロゲン含有 C1 カルベノイド種の包括的反応性に関する研究

（北大院理・セントラル硝子・金大 FSSI・京大院工）○岡本 和紘[1]、牟田 健祐[1,2]、山田 秀尚[3]、樋熊 亮輔[4]、芦刈 洋祐[1]、永木 愛一郎[1]

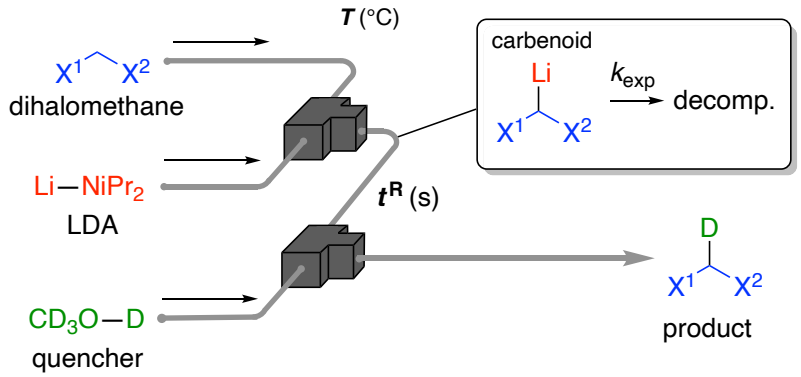
Comprehensive Survey for Reactivities of C1 Halocarbenoid Species by Flash Flow Reactions

([1]*Graduate School of Science, Hokkaido University*, [2]*Central Glass, Co. Ltd.*, [3]*Frontier Science and Social Co-creation Initiative, Kanazawa University,* [4]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*,) ○Kazuhiro Okamoto[1], Kensuke Muta[1,2], Hidetaka Yamada[3], Ryosuke Higuma[4], Yosuke Ashikari[1], Aiichiro Nagaki[1]

Lithium halocarbenoid species generated from treatment of dihalomethanes with organolithium reagents are extremely short-lived intermediates, but they are strongly involved in several types of organic reactions such as homologation reactions. Therefore, the comprehensive understanding of their reactivities is necessary for further developments of such organic synthetic technology. The presenters will report on the interesting tendencies in the decomposition behaviors of active species from various dihalomethanes by using quech-flow kinetic studies.

Keywords: flow microreactor, carbenoid species, organolithium reagents, reaction kinetics

ジハロメタンと有機リチウム化合物との反応により発生するリチウムハロカルベノイド種は極めて短寿命な活性種であるものの、増炭反応などの重要な有機合成反応に深く関わっており、その反応性の体系的な理解はこれらの有機合成を深化発展させる上で欠かせない。発表者らは種々のジハロメタンに対してクエンチフロー法を行い、活性種の分解速度の詳細な解析からそれらの性質に興味深い傾向があることを見出したのでここに報告する。



1) M. Colella, A. Tota, Y. Takahashi, R. Higuma, S. Ishikawa, L. Degennaro, R. Luisi, R. A. Nagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 10924 (2020).
2) K. Okamoto, R. Higuma, K. Muta, K. Fukumoto, Y. Tsuchihashi, Y. Ashikari, A. Nagaki, *Chem.—Eur. J.*, **29**, e202301738 (2023).

© The Chemical Society of Japan

インラインフロー分光法による高速アニオン重合反応の直接観測

(北大院理[1]・東邦化学工業[2]) ○米倉 裕哉[1,2]・芦刈 洋祐[1]・吉岡 里佳子[1]・劉 東垠[1]・岡本 和紘[1]・永木 愛一郎[1]

Direct Observation of Fast Anionic Polymerization by In-line Flow Spectroscopy ([1]*Graduate school of Science, Hokkaido University*, [2]*TOHO CHMICAL INDUSTRY CO., LTD.*) ○Yuya Yonekura[1,2], Yosuke Ashikari[1], Rikako Yoshioka[1], Dong-eun Yoo[1], Kazuhiro Okamoto[1], Aiichiro Nagaki[1]

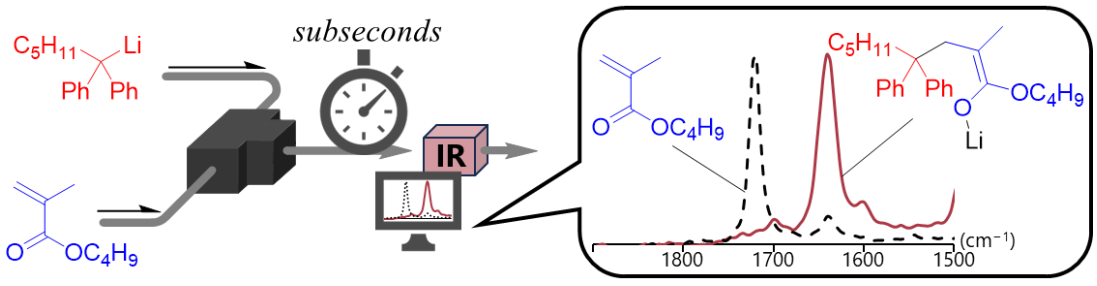
In the reactions involving reactive intermediates, understanding their reactivity and stability is crucial. We have reported that flow microreactor enables the stability assessment of unstable organolithiums.[1] However, this method only allows for the discussion of the stability of unstable intermediates, and does not provide information about their structure.

Herein we report in-line analysis of unstable intermediates using the integrated flow microreactor with in-line analysis. We demonstrated the rapid IR analysis of reactive intermediate of the anionic polymerization. With varying the residence time and temperature, we observed the decomposition of active species, which provided the stability of the active species, and the suitable condition for the polymerization.

Keywords : flow microreactor, in-line analysis, infrared spectroscopy, anionic polymerization

高反応性中間体を介する反応においては、その中間体の反応性や安定性などの知見が重要である。我々は高速混合・精密温度制御・精密滞留時間制御という特長を有するフローマイクロリアクターの活用により、不安定な有機リチウム種の安定性評価を達成してきた（クエンチ法）[1]。しかしクエンチ法では不安定中間体の安定性しか議論できず構造に関する情報を得ることはできない。

今回我々は、フローマイクロリアクターと分光器を集積化し、不安定中間体のインライン分析研究を行った。高速反応の１つであるアニオン重合を対象とし、そのリビング末端の分析を行った。1,1-Diphenylhexyllithium (DPHL)を重合開始剤として *n*-butyl methacrylate (*n*BuMA)と反応させた溶液を速やかにインライン IR 分光装置で分析したところ、活性種の捕捉が可能であった。さらに滞留時間や温度の変化により活性種が分解する様子を確認できた。最終的に、インライン分析により安定性を評価し、ポリマー合成プロセスの合理化に成功した。



1. Nagaki, A. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 150923.

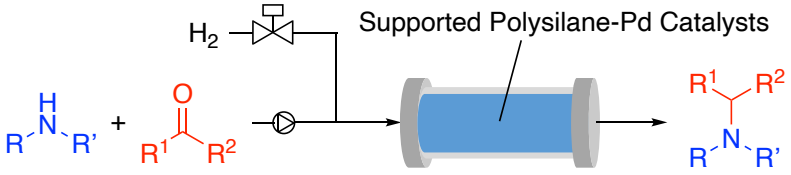
© The Chemical Society of Japan

ケトンを基質とする連続フロー還元的アミノ化反応の開発

(東大院理) ○千﨑大誠・西澤　健・齋藤由樹・小林　修
Development of Continuous-flow Reductive Amination of Ketones (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○Taisei SENZAKI, Ken NISHIZAWA, Yuki SAITO, Shū KOBAYASHI

Continuous-flow reactions with heterogeneous catalysts and gas/liquid phases, known as trickle flow regime, enhance contact efficiency and promote efficient conversion compared to conventional batch methods.[1] Hydrogen-based reductive aminations generate only water as a byproduct, rendering them environmentally friendly.[2] Reductive amination of ketones is one of the key steps in pharmaceutical synthesis; however, typically requires high temperatures exceeding 150 ºC and suffers from side reactions.[3] In this study, we investigated this transformation using supported polysilane-palladium catalysts developed for continuous-flow hydrogenations in our laboratory. The desired products were obtained in high yields under ambient conditions. The Pd loading concentration of catalyst significantly impacted catalytic activity and durability. This method was compatible with diverse amine-ketone combinations including API intermediates. Further details will be introduced in the presentation.
Keywords: Continuous-flow Reaction; Heterogeneous Catalyst; Hydrogenation Reaction; Reductive Amination Reaction; Ketone

不均一系触媒を充填した反応器を用い、気／液二相を反応させる連続フロー反応は、三相間の接触効率が促進されるため、バッチ反応に比べて効率が向上すると考えられる[1]。水素を用いるカルボニル化合物の還元的アミノ化反応は、水のみを副生成物とする環境調和型の C–N 結合生成反応である[2]。医薬品などの合成においては、カルボニル基質としてケトンを用いる必要性がしばしば生じるが、連続フロー反応に適用する際には高温条件を必要とし、しばしば副反応が併発することが知られている[3]。今回我々は、当研究室において開発された担持ポリシラン–Pd を触媒に用いて、ケトンを基質とする連続フロー還元的アミノ化反応を検討した。種々検討した結果、担体に対する Pd の担持濃度が触媒活性・耐久性に影響を与えること、最適化された条件では目的の反応が常温常圧において高収率で進行すること、等を見出した。本反応は医薬品中間体を含む様々なケトンとアミンに対して適用可能であった。本講演では、これらの検討の詳細について報告する。



up to 99% yield, TOF: 20 h^{-1}, TON: >480
STY: 37.4 g/L•h, >25 examples

1) Asano, S.; Miyamura, H.; Kobayashi, S. *et al. J. Flow. Chem.* https://doi.org/10.1007/s41981-023-00295-9
2) Laroche, B.; Ishitani, H.; Kobayashi, S. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 4699.
3) Mokhov, V. M. *et al. Russ. J. Gen. Chem.* **2019**, *88*, 2333.

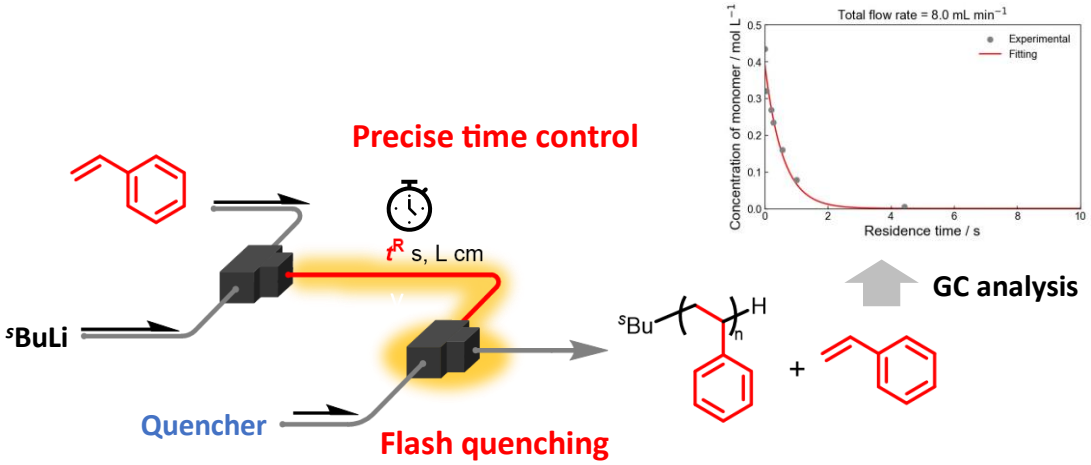
© The Chemical Society of Japan

配列制御共重合体の高速フロー合成を志向したアニオン重合の反応速度解析

（北大院理）○押田 秀斗・宮岸拓路・阪上 穂高・永木 愛一郎
Reaction rate analysis of anionic polymerization for the rapid flow synthesis of sequence-controlled copolymers (*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Shuto Oshida, Hiromichi V. Miyagishi, Hodaka Sakaue and Aiichiro Nagaki

The investigation of the polymerization reaction rates in polymer synthesis has attracted significant attention due to its influence on the monomer sequence. However, the analysis and control of these reaction rates have been limited to slow reaction systems, primarily stemming from the long mixing times inherent in conventional batch reactors. Therefore, the monitoring and precise control of rapid polymerization reactions, such as living anionic polymerization, remains challenging. In this study, we focused on the fast mixing in flow microreactors and developed the Flash Quench Flow (FQF) method, which enables the analysis and control of polymerization reactions by flash quenching and monomer addition in flow microreactors. Using the FQF method, we successfully quantified the polymerization rates and elucidated the monomer distributions of living anionic polymerization processes, completed in a few seconds.
Keywords : Living anionic polymerization; Kinetics; Flow microreactor

高分子合成における重合反応速度の定量は、共重合体の合成においてモノマー配列の制御に必要不可欠であるため重要である。しかしながら、こうした重合反応速度の定量と制御は混合時間の制約から遅い反応系に限られており、リビングアニオン重合をはじめとする高速重合反応の速度を定量することは困難であった。本研究ではフローマイクロリアクターの高速混合に着目し、反応停止やモノマー追添加を瞬時に行って重合反応を解析・制御するフラッシュクエンチフロー法(FQF 法)を開発した。結果として、数秒で完結する高速リビングアニオン重合の反応速度やモノマー分布を定量することに成功した。



© The Chemical Society of Japan

2-アジドアクリル酸エステルを用いた逐次分子連結法の開発

（東理大先進工）○廣政涼乃・濱田真代・織本雅久・吉田優

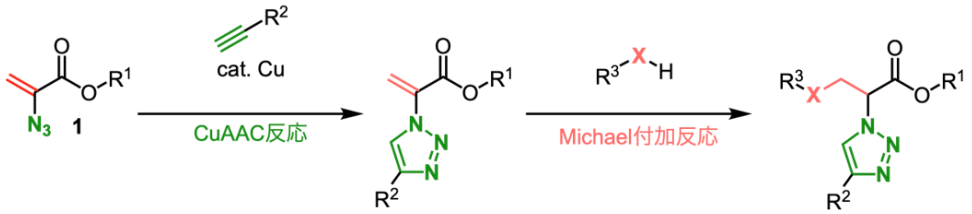
Sequential Conjugation Methods of 2-Azidoacrylate Esters (*Tokyo University of Science*)

○ Suzuno Hiromasa, Mayo Hamada, Gaku Orimoto, Suguru Yoshida

Multicomponent assembling methods with platform molecules are awaited. We have disclosed unique reactivities of 2-azidoacrylamides. Herein, we found that the reactivity of alkene moieties in Michael additions was significantly enhanced by formation of a triazole ring with 2-azidoacrylate esters.

Keywords: Click reaction; Platform; Azide; Michael addition

プラットフォーム分子を用いて、多成分を短工程で集積させる手法が強く望まれている [1,2]。特に、クリック反応用の官能基を複数配置したコンパクトなプラットフォーム分子を用いた逐次連結によって、多様性に富んだ化合物ライブラリーを簡便に構築できると期待される。これまでに我々は、2-アジドアクリルアミドの特異な反応性を明らかにしてきた [3,4]。これに対して、今回我々は、2-アジドアクリル酸エステル **1** に注目し、逐次分子連結法の開発に取り組んだ。検討の結果、トリアゾール形成によってアルケン部位の Michael 受容能が著しく向上することを明らかにした。具体的には、2-アジドアクリル酸エステルに対して、銅触媒を用いるアジド-アルキン環化付加反応（CuAAC）反応によりトリアゾール形成したのちに Michael 付加反応を行ったところ、効率よく反応が進行した。このとき、トリアゾール形成によって Michael 付加反応におけるアルケン部位の反応性が著しく向上することを明らかにできた。



1) D. Sato, Z. Wu, H. Fujita, J. S. Lindsey, *Organics* **2021**, *2*, 161.
2) H. Takemura, G. Orimoto, A. Kobayashi, T. Hosoya, S. Yoshida, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 6007.
3) H. Takemura, S. Goto, T. Hosoya, S. Yoshida, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15541.
4) S. Ariyasu, H. Hayashi, B. Xing, S. Chiba, *Bioconjugate Chem.* **2017**, *28*, 897.

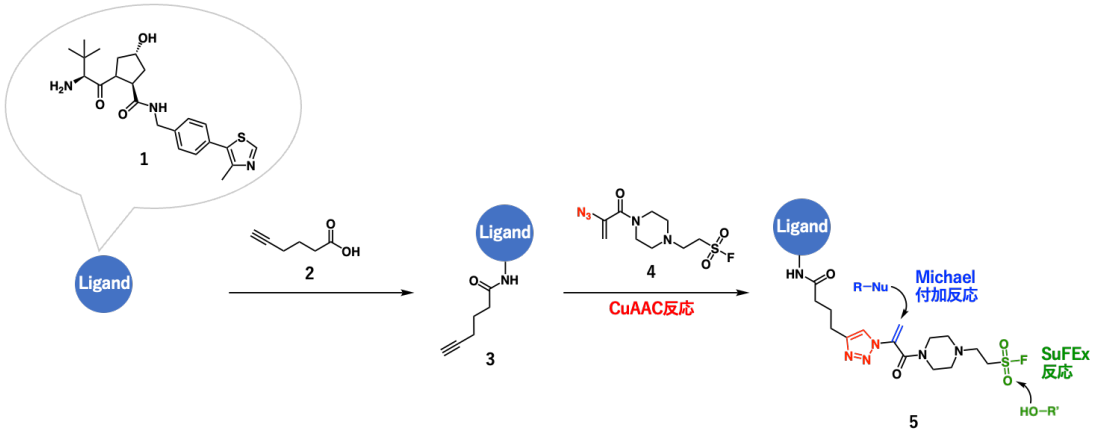
© The Chemical Society of Japan

3 分岐型キメラ化合物の簡便合成法の開発

(東理大先進工) ○谷長 優里・織本 雅久・山田 佳鳳・吉田 優
Facile Synthesis of Bifunctional PROTAC Molecules *(Tokyo University of Science)*
○ Yuri Taninaga, Gaku Orimoto, Kaho Yamada, and Suguru Yoshida

Proteolysis-targeting chimera (PROTAC) is a useful technology to degrade targeted proteins using molecules having two bioactive ligands. It is not easy to install functional groups to PROTAC molecules in the presence of bioactive ligand moieties. Herein, we succeeded in establishing a facile method to prepare compounds bearing two bioactive ligands and subfunctional molecules by assembling functional molecules onto a trivalent platform.
Keywords : Click reaction, PROTAC, Chemical biology, Bioorthogonal reaction

キメラ化合物は、2種の生物活性リガンドをリンカーで繋いだ二官能化合物であり、狙ったタンパク質の分解を誘導することから創薬等で注目を集めている。ただ、生物活性リガンド部位の存在下で、狙った部位に機能付与のための官能基を導入することは容易ではない。これに対して、今回我々は、最近開発した 3 分岐プラットフォーム分子 [1]を用いて、生物活性リガンドと、さらに機能付与のための分子を効率的に連結する手法の確立に成功した。具体的には、まず、ヘキシル酸 **2** と VHL リガンド **1** のアミノ基選択的な縮合反応によりアルキン **3** を合成した。次に、プラットフォーム分子 **4** との CuAAC 反応を試みたところ，トリアゾール **5** の合成に成功した。さらに，生成物の中に残ったアルケン部位とフッ化スルホニル基をそれぞれ利用し、逐次クリック反応が進行することも明らかにできた。これらの結果から，生物活性リガンドの官能基を損なうことなく、キメラ化合物を高機能化できることを明らかにした。



1) H. Takemura, G. Orimoto, A. Kobayashi, T. Hosoya, S. Yoshida, *Org. Biomol. Chem*. **2022**, *20*, 6007.

© The Chemical Society of Japan

準静的な面不斉を有する多官能基化されたオルトシクロフェン類の設計，合成と立体化学挙動解析

(九大院総理工[1]・九大先導研[2]・熊大院先端[3])
○橋本 晋歩[1]・河崎 悠也[1,2]・井川 和宣[3]・友岡 克彦[1,2]

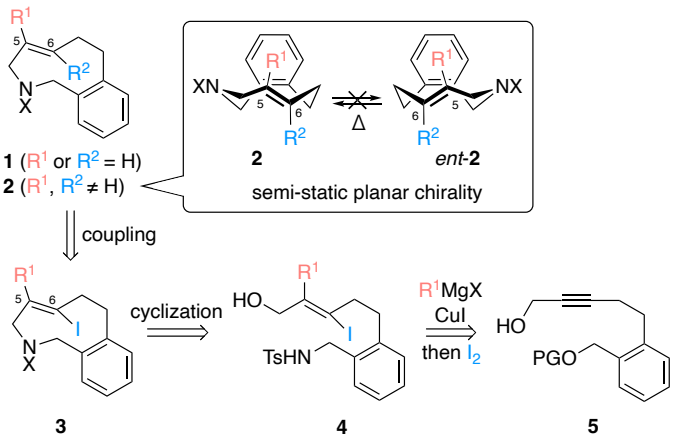
Design, Synthesis and Stereochemical Analysis of Multi-functionalized Orthocyclophenes having Semi-static Planar Chirality

(*[1]IGSES, Kyushu Univ., [2]IMCE, Kyushu Univ., [3]FAST, Kumamoto Univ.*)
○Yukiho Hashimoto,[1] Yuuya Kawasaki,[1,2] Kazunobu Igawa,[3] Katsuhiko Tomooka[1,2]

Recently, we have found that monosubstituted aza-orthocyclophene **1** (R^1 or R^2 = H) has dynamic planar chirality. In this work, we designed and synthesized novel disubstituted aza-orthocyclophene **2** (R^1, $R^2 \neq$ H), which was expected to be semi-static chiral molecule. The details of the synthesis, stereochemical stability and transformation of **2** will be presented.
Keywords : Dynamic Chiral Molecule; Planar Chirality; Orthocyclophene

当研究室では先に *E*-アルケン上の 5 位もしくは 6 位の一方に置換基を有するアザオルトシクロフェン **1** (R^1 or R^2 = H) を合成し，この分子が *E*-アルケン部位の反転を律速段階としてラセミ化する「動的面不斉分子」であることを，またその置換基の位置と種類によって立体化学的安定性が大きく変化することを明らかにしている [1-3]. これに基づき，5, 6 位の両方に置換基を導入したアザオルトシクロフェン **2** (R^1, $R^2 \neq$ H) は「準静的面不斉分子」となると予想して，今回，その合成を検討した.

6 位に種々の置換基を導入することを目的として，**2** の共通合成中間体として 6 位ヨウ素化体 **3** を設定した．**3** はアルケン上にヨウ素を導入した四置換アリルアルコール **4** を環化させることで，また，**4** はプロパルギルアルコール **5** のアルキン部位のカルボマグネシウム化反応/ヨウ素化で調製することを計画した．講演時には **2** の合成の詳細とともに，それらの立体化学挙動解析および中心性不斉分子への変換についても言及する.



1) K. Tomooka, C. Iso, K. Uehara, M. Suzuki, R. Nishikawa-Shimono, K. Igawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10355.
2) K. Tomooka, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2017**, *75*, 449.
3) K. Igawa, Y. Kawasaki, Y. Ano, T. Kashiwagi, K. Ogawa, J. Hayashi, R. Morita, Y. Yoshioka, K. Uehara, K. Tomooka, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 726.

© The Chemical Society of Japan

AOCN-MMC の設計，合成とその機能解析

(九大先導研[1]・熊大院先端[2]・熊大院自然[3])
井川 和宣[2]・○渡邉 優斗[3]・河崎 悠也[1]・友岡 克彦[1]

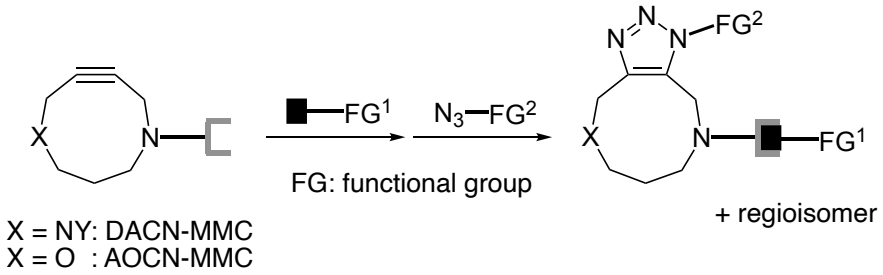
Design, Synthesis and Functional Analysis of AOCN-MMC

([1]*IMCE, Kyushu University*, [2]*FAST, Kumamoto University*, [3]*GSST, Kumamoto University*)
Kazunobu Igawa[2], ○Masato Watanabe[3], Yuuya Kawasaki[1], Katsuhiko Tomooka[1]

Recently, we have developed 4,8-diazacyclononyne derived multi-molecule connector (DACN-MMC) having high click reactivity in the absence of copper catalyst. Herein, we have newly designed and synthesized 4-aza-8-oxacyclononyne derived multi-molecule connector (AOCN-MMC), which shows higher click reactivity than DACN-MMC. The detail of the synthesis and properties of AOCN-MMC will be presented.

Keywords : AOCN, DACN, Catalyst free click reaction, Azide-alkyne cycloaddition

先に我々は，アジドと無触媒条件で反応する多分子連結型 9 員環アルキン 4,8-diazacyclononyne derived multi-molecule connector（DACN-MMC）の開発に成功している[1-4]．これに対して今回，DACN の 1 つの窒素を酸素に変えた多分子連結型 4-aza-8-oxacyclononyne（AOCN-MMC）を新たに設計，合成した．各種分析の結果，AOCN-MMC とアジドの付加環化反応は無触媒条件で速やかに進行することが，また，その反応速度が DACN-MMC よりも顕著に早いことが明らかになった[1]．発表時には，AOCN-MMC の合成の詳細とともに，その反応性や物性を評価した結果についても報告する．



1) R. Ni, N. Mitsuda, T. Kashiwagi, K. Igawa, K. Tomooka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1190.
2) K. Igawa, S. Aoyama, Y. Kawasaki, T. Kashiwagi, Y. Seto, R. Ni, N. Mitsuda, K. Tomooka, *Synlett* **2017**, *28,* 2110.
3) Y. Kawasaki, Y. Yamanaka, Y. Seto, K. Igawa, K. Tomooka, *Chem. Lett.* **2019**, *48,* 495.
4) Y. Kawasaki, T. Hayashibara, Y. Seto, Y. Taniguchi, K. Igawa, K. Tomooka, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 11724.

© The Chemical Society of Japan

外的因子による面不斉ヘテロ環分子の立体化学的安定性の制御

(九大院総理工[1]・東工大院理工[2]・熊大院先端[3]・九大先導研[4])
○山口 凌[1]・磯 知里[2]・三宅 裕樹[2]・畑山 有介[1]・呉 宗翰[2]・吉岡 由香梨[1]・田中 澄怜[1]・上原 和浩[2]・阿野 勇介[1,4]・井川 和宣[3]・河崎 悠也[1,4]・友岡 克彦[1,4]

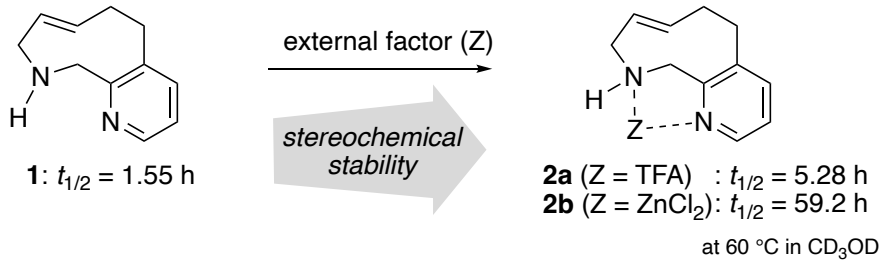
Control of Stereochemical Stability of Planar Chiral Heterocycles by External Factor

([1]*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyushu University,* [2]*Department of Applied Chemistry, Tokyo Institute of Technology,* [3]*Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University,* [4]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*)
○Ryo Yamaguchi,[1] Chisato Iso,[2] Yuki Miyake,[2] Yusuke Hatayama,[1] Jason Wu, [2] Yukari Yoshioka, [1] Sumire Tanaka, [1] Kazuhiro Uehara, [2] Yusuke Ano,[1,4] Kazunobu Igawa,[3] Yuuya Kawasaki,[1,4] Katsuhiko Tomooka[1,4]

Recently, we have designed and synthesized planar chiral 3-aza[7]orthopyridinophene **1** to expect its stereochemical stability can be changed with external factor, such as acids. In this study, we examined the effect of external factor on the stereochemical stability of **1**. Herein, the details of the synthesis of **1** and the effect of external factor will be presented.
Keywords : Planar Chirality; Dynamic Chirality; Stereochemical Analysis

先に我々は外的因子によって立体化学的安定性が変化する動的キラル分子として，3-アザ[7]オルトピリジノフェン **1** を設計，合成することに成功している[1)]．今回，**1** の立体化学的安定性に及ぼす外的因子の効果を精査するために，**1** に対して 1 当量のトリフルオロメタンスルホン酸 (TFA), もしくは塩化亜鉛 ($ZnCl_2$) を作用させて調製した塩 **2a** 及び錯体 **2b** の光学純度の半減期（重メタノール中 60 °C）を測定した．その結果，**1** ($t_{1/2}$ = 1.55 h)に対して，**2a** ($t_{1/2}$ = 5.28 h)，**2b** ($t_{1/2}$ = 59.2 h)と求まり，酸（外的因子）の種類によって立体化学的安定性が大きく異なることが明らかになった．

講演時には，**1** の立体化学的安定性に対する外的因子の効果の詳細について議論する．



1) 日本化学会第 103 春季年会講演予稿集，K704-1vn11 (2023).

© The Chemical Society of Japan

キラルシラオキソラン類の立体特異的求核置換反応

(九大院総理工[1]・九大先導研[2]・熊大院先端[3])
○山根 鉄平[1]・河崎 悠也[1,2]・井川 和宣[3]・友岡 克彦[1,2]

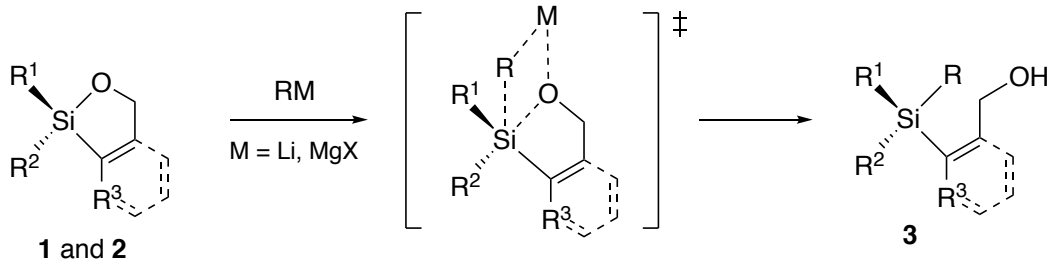
Stereospecific Nucleophilic Substitution of Chiral Silaoxolanes

([1]*IGSES, Kyushu Univ.*, [2]*IMCE, Kyushu Univ.*, [3]*FAST, Kumamoto Univ.*)
○Teppei Yamane,[1] Yuuya Kawasaki,[1,2] Kazunobu Igawa,[3] Katsuhiko Tomooka[1,2]

We designed and synthesized novel chiral benzosilaoxolanes **1** and silaoxolanes **2**, which react with organometallic reagent to afford substitution products **3** in stereospecific manner. The details of the preparation of **1** and **2**, stereochemical course of the reaction with organometallic reagent, and transformation of the obtained substitution products **3** will be presented.

Keywords : Chiral Silicon Molecule; Silaoxolane; Nucleophilic Substitution; Stereochemical Course

先に我々は，不斉ケイ素と酸素を含む 5 員環にベンゼン環が縮環したキラルベンゾシラオキソラン **1** を合成し，**1** と有機金属反応剤との求核置換反応が立体特異的に，かつ，ケイ素上立体保持で進行することを明らかにしている[1,2]．今回，**1** の求核置換反応の一般性について精査するとともに，**1** のベンゼン環をアルケンに代えたキラルシラオキソラン **2** の合成と有機金属反応剤との求核置換反応についても検討した．発表時には **1**, **2** の合成と求核置換反応の詳細とともに，求核置換反応生成物 **3** の変換についても報告する．



1) 日本化学会第 102 春季年会講演予稿集, K5-2am-1 (2022)
2) 日本化学会第 103 春季年会講演予稿集, K705-3vn-13 (2023)

© 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19日(火) 9:30 ~ 11:40 E1143(11号館 [4階] 1143)

[E1143-2am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：溝口 玄樹、嶋田 修之

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1143-2am-01]
ペルフルオロカルボン酸誘導体からの還元的脱フッ素化
○江口 結衣[1]、杉石 露佳[1]、網井 秀樹[1] (1. 群馬大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1143-2am-02]
ワンポット・タンデムカップリング反応を駆使した天然物Riccardin類の効率的かつ網羅的合成法の開発
三好 亜季[1]、小畠 美穂[1]、三好 徳和[1]、○上野 雅晴[1] (1. 徳島大学院理工)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1143-2am-03]
酵素加水分解を鍵反応とする光学活性ホモトロピノン類の合成研究
○饗庭 弘樹[1]、高橋 啓仁[1]、西山 昇吾[1]、松本 一嗣[1] (1. 明星大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1143-2am-04]
環縮小型メタレート転位による多置換インダンの立体選択的構築
○溝口 玄樹[1]、古屋 洵太郎[1]、片山 友里[1]、田村 純一[1]、坂倉 彰[1] (1. 岡山大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1143-2am-05]
アミド縮合反応に有効なビス（ボリン酸）触媒の設計
○津田 菜々香[1]、溝口 玄樹[1]、坂倉 彰[1] (1. 岡山大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1143-2am-06]
電子欠乏性*α,β*-アルケニルカルボン酸アリールプロパルギルエステルのアルキン環化‐水和反応によるテトラヒドロ環合成
○杉浦 弘隆[1]、王 智超[2]、山崎 祥子[3]、小川 昭弥[2]、森本 積[4] (1. 神戸常盤大学、2. 大阪公立大院工、3. 奈良教育大学、4. 奈良先端大)

10:30 ~ 10:40
休憩

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1143-2am-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

ボリルシリルイミノメタンを活用した合成反応

○三井 惇央[1]、長尾 一哲[1]、大宮 寛久[1] (1. 京大化研)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1143-2am-08]

ボロン酸触媒による*α*-アミノ酸エステルを基質としたペプチド結合形成反応の開発

○髙橋 愛梨[1]、高橋 那央也[2]、嶋田 修之[1] (1. 日本大学、2. 北里大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1143-2am-09]

ボロン酸触媒とパラジウム錯体を併用した協働触媒系による位置および立体選択的グリコシル化反応の開発

○神田 敦成[1]、若槻 誠[2]、嶋田 修之[1] (1. 日本大学、2. 北里大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1143-2am-10]

ボロン酸/パラジウム協働触媒系を用いた糖質の位置選択的アリル位置換反応の開発

○入澤 一磨[1]、中村 優生[2]、嶋田 修之[1] (1. 日本大文理、2. 北里大薬)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1143-2am-11]

アルコキシド触媒を用いたシクロプロペンの開環を経る(1-シリル)アリルボランの合成

○藤井 郁哉[1]、平田 悠[1]、茂庭 弘和[1]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学)

日本語

11:30 ~ 11:40

[E1143-2am-12]

協働する二種の銅触媒によるアリールボロン酸のエノンジエステルへの不斉共役付加反応の開発

○國友 紀孝[1]、加納 太一[1] (1. 東農工大院工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ペルフルオロカルボン酸類誘導体からの還元的脱フッ素化

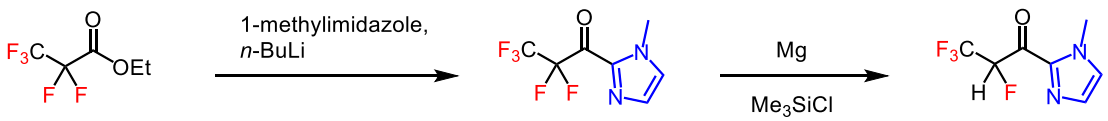
（群馬大院理工）○江口 結衣・杉石 露佳・網井 秀樹
Reductive Defluorination of Perfluorocarboxylic Acid Derivatives (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Yui Eguchi, Tsuyuka Sugiishi, Hideki Amii

Perfluorocarboxylic acids had been used as water and oil repellents, surfactants, and semiconductor antireflective materials because of their both hydrophobic and hydrophilic properties. However, due to their strong carbon-fluorine bonds, they are largely impervious to biodegradation. Their persistence in the environment and living organisms is considered a problem, and their production and importation are now regulated. The aim of this study is to defluorinate perfluoroalkyl ketones prepared from the perfluorocarboxylic acids by reductive cleavage of their carbon-fluorine bonds.

Perfluorocarboxylic esters were converted to ketones because it is difficult to defluorinate the esters directly. Then, the pentafluoroethyl ketones were reduced using magnesium. The carbon-fluorine bond at the α-position of the carbonyl group was activated and defluorinated. As a result, a fluorine at the α-position of the carbonyl group was selectively defluorinated and replaced with hydrogen. Furthermore, ketones will be converted to esters and other compounds.
Keywords : Fluorine; Perfluorocarboxylic Acids; Defluorination; Reduction

ペルフルオロカルボン酸類は、疎水性と親水性の両方の性質を持つことから、撥水・撥油剤、界面活性剤、半導体反射防止剤として用いられてきた。しかし、強固な炭素－フッ素結合を複数個もつために生分解などをほとんど受けない。長鎖構造のペルフルオロカルボン酸は、環境や生物への残留性が問題視され、現在では製造や輸入が規制されている。本研究は、ペルフルオロカルボン酸から誘導されたケトンの炭素－フッ素結合を活性化し、脱フッ素化を行うことを目的とした。

還元的脱フッ素化が困難なペルフルオロカルボン酸エステルを、官能基変換可能なケトン体[1]に誘導することによって、還元的脱フッ素化を進行しやすくした。合成したケトン体に、マグネシウムを用いた還元反応を起こし、カルボニル基のα位にある炭素－フッ素結合を活性化し、脱フッ素化を行った[2]。その結果、カルボニル基のα位のフッ素を1つ選択的に脱フッ素化し、水素に置換した化合物が得られた。今後は、ケトン体をエステルなどに変換する反応を行う。



1) Xin, H.; Pang, B.; Choi, J.; Akkad, W.; Morimoto, H.; Ohshima, T. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 11592-11606.
2) Nakamura, Y.; Ozeki, Y.; Uneyama, K. *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 274-279.

© The Chemical Society of Japan

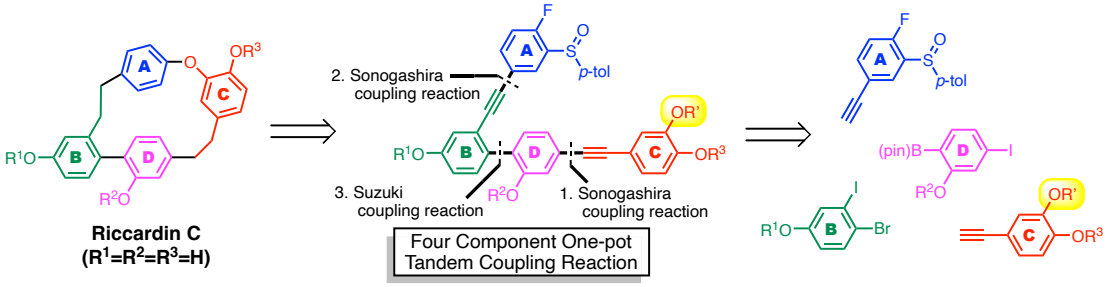
ワンポット・タンデムカップリング反応を駆使した天然物 Riccardin 類の効率的かつ網羅的合成法の開発

（徳大院社会産業理工）三好 亜季・小畠 美穂・三好 徳和・○上野 雅晴

Development of an efficient and comprehensive synthetic method for natural product Riccardins using one-pot tandem coupling reactions (*Graduate School of Advanced Technology and Science, Tokushima University*) Aki Miyoshi, Miho Kobatake, Norikazu Miyoshi, ○ Masaharu Ueno

Riccardin C is a macrocyclic bis(bibenzyl) type compound and that is isolated and structurally determined from Blasia pusilla by Asakawa et.al, Tokushima Bunri University. Although several total syntheses of Riccardin C have been reported, they are inefficient because the four components are connected in multiple steps. We thought that the frame of Riccardin C could be constructed at once by using the one-pot tandem coupling reaction. This method would be an environmentally friendlier synthetic method because it can reduce the number of steps compared to reported methods. We will report on the efficient synthesis of Riccardin C and its analogs using this synthetic method.
Keywords : One-pot; Tandem; Pd; Riccardin C; Total Synthesis

RiccardinC は徳島文理大学の浅川らによりウスバゼニゴケから単離・構造決定された大環状 bis(bibenzyl)型化合物であり、種々の薬理作用を示す天然物である。その合成は複数報告されているが、骨格を構成する 4 つのユニットを逐次的に連結する必要があり効率が悪い。この様なポリアリール化合物を効率的に合成する手法として、最近我々はワンポットタンデムカップリング反応を用い、セラミド輸送阻害剤ライブラリーの構築に成功している [1]。既存の手法に比べステップ数を大幅に削減できるため環境に優しい合成手法であるといえる本手法を用いて、ごく最近我々は RiccardinC の形式全合成を達成した [2]。本講演では効率的なユニット設計や、類縁体の網羅的合成法も含め詳細を報告する。



1) a) N. Nakao, M. Ueno, S. Sakai, D. Egawa, H. Hanzawa, S. Kawasaki, K. Kumagai, M. Suzuki, S. Kobayashi, K. Hanada**,** *Communications Chemistry,* **2019**, *2*, Articlenumber:20; b) M. Ueno, N. Miyoshi, K. Hanada, S. Kobayashi, *Asian Journal of Organic Chemistry,* **2020**, *9*, 267–273.
2) M. Kobatake, N. Miyoshi, M. Ueno, *Chemistry – A European Journal*, **2023**, *29*, e202203805.

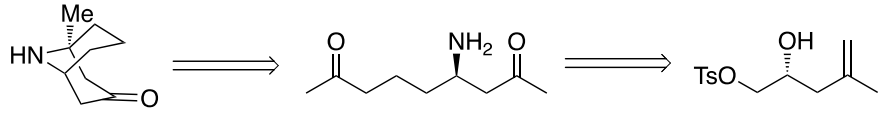
© The Chemical Society of Japan

酵素加水分解を鍵反応とする光学活性ホモトロピノン類の合成研究

(明星大理工) ○饗庭 弘樹・髙橋 啓仁・西山昇吾・松本 一嗣
Synthetic Studies on Optically Active Homotropinones *via* Enzymatic Hydrolysis of 1,2-Diol Monotosylate Derivative as the Key Step (*Faculty of Science and Engineering, Meisei University*) ○ Hiroki Aiba, Yoshihito Takahashi, Shogo Nishiyama, Kazutsugu Matsumoto

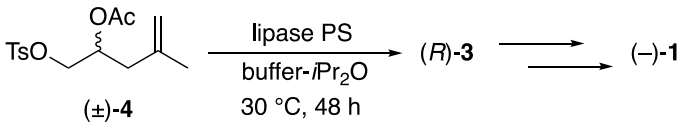
Homotropinones, such as (–)-euphococcinine, have a hetero-bicyclic ring. The compound could be constructed by intramolecular Mannich cyclisation of the corresponding acyclic amine, which could be synthesized from an 1,2-diol monotosylate bearing a β-methallyl group. In this study, we succeeded in the total synthesis of (–)-euphococcinine derived from the optically active 1,2-diol monotosylate, which was obtained *via* enzyme-mediated hydrolysis as the key step.
Keywords : 1,2-Diol Monotosylates; Enzymatic Hydrolysis; Euphococcinine; Optically Active Homotropinones

アザビシクロ環骨格からなるホモトロピノン類は、特異な立体構造と生理活性から有機合成化学の標的化合物の一つとなっている。代表的な化合物(–)-Euphococcinine (**1**)は、対応する光学活性アミン(*R*)-**2** の分子内環化によって誘導できると考えた [1]。当研究室では既に、様々な置換基を有する 1,2–ジオールモノトシラート誘導体の酵素加水分解反応を確立しており [2]、今回本反応を、メチルケトン構造を含む(*R*)-**2** のキラルシントンとなり得る化合物(*R*)-**3** の誘導に応用した。



(–)-Euphococcinine (**1**) (*R*)-**2** (*R*)-**3**

エステル部位近傍に分岐構造を持つ基質(±)-**4** の酵素加水分解の反応条件を検討したところ、溶媒に対して比較的大きなフラスコを用いることで振とう効率が高まり、高エナンチオ選択的反応を再現性よく進行させることができた。得られた(*R*)-**3** を出発物質として、アルキル化，立体反転を伴う水酸基のアミノ基への変換，Lemieux–Johnson 酸化，及び分子内 Mannich 反応を経て、短行程で化合物(–)-**1** を合成することに成功した。



(±)-**4**

1) F. A. Davis, R. Eduquganti, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 848-851.
2) K. Matsumoto, K. Oohana, M. Hashimoto, K. Usuda, T. Shimoda, H. Ohshima, Y. Suzuki, T. Togawa, *Tetrahedron*, **2018**, 3981-3988.

© The Chemical Society of Japan

環縮小型メタレート転位による多置換インダンの立体選択的構築

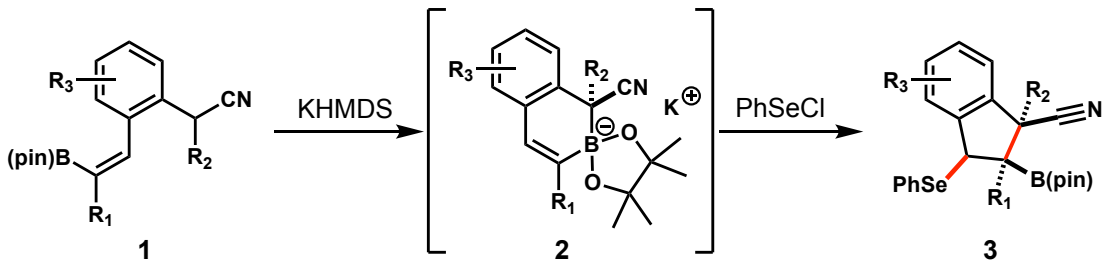
（岡山大院環境生命自然[1]）○溝口 玄樹[1]・古屋 洵太郎[1]・片山 友里・田村 純一[1]・坂倉 彰[1]

Stereoselective synthesis of substituted indanyl boronic esters via ring-contractive metallate rearrangement of boronate complex (*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Haruki Mizoguchi, Syuntaro Furuya, Yuri Katayama, Jyunichi Tamura, Akira Sakakura

Ring-contractive metallate rearrangement of a cyclic boronic ester ate-complex is known as a powerful tool to synthesize highly substituted carbocyclic boronic esters. In this study, we devised a ring-contractive metallate rearrangement of an endocyclic vinylboronate, generated from *o*-cyanomethyl styrylboronic ester. Vinylboronic ester **1**, which was easily prepared by Suzuki-Miyaura coupling, was treated with KHMDS to generate cyclic boronate **2** through a generation and cyclization of cyanocarbanion. Activation of **2** with selenylating agent (PhSeCl) induced a stereoselective rearrangement and afforded indanylboronic esters with three continuous stereogenic centers. A substrate scope investigation revealed that the rearrangement of a boronates bearing substituent at R_2 position proceeded with high stereoselectivity and indane **3** with all-carbon quaternary center was obtained in high yield as a single isomer.
Keywords : Indane; Boronic ester; Metallate Rearrangement; Ring Contraction; Quaternary Carbon Center

環状のビニルボロン酸エステルアート錯体に対し、求電子剤を作用させることによりビニル基を活性化すると、炭素環への環縮小を伴う 1,2-メタレート転位が進行し炭素環が構築される。今回我々は、ビニルボロン酸エステル部位とシアノメチル基をベンゼン環オルト位で連結した基質を用い、エンド型のアルケンを持つ環状アート錯体を経由してメタレート転位を引き起こすことができれば、多置換のインダン化合物を簡便に得られるのではないかと考え反応開発を行なった。

鈴木―宮浦クロスカップリングによって容易に得られる前駆体 **1** に対し、KHMDS を作用させることでシアノカルバニオンを発生させると環化により環状アート錯体 **2** が生じる。ここに求電子剤としてセレン化剤を加えたところ、環縮小型のメタレート転位が進行し、三連続立体中心を持つインダン **3** を立体選択的（dr 4:1 ～ > 20:1）に与えた。また、ビニルボロン酸基質の適用範囲についても調査し、特に R_2 に置換基を持つ場合には不斉第四級炭素を構築しながら単一のジアステレオマーとしてインダン **3** が得られることを見出した。



1 **2** **3**

© The Chemical Society of Japan

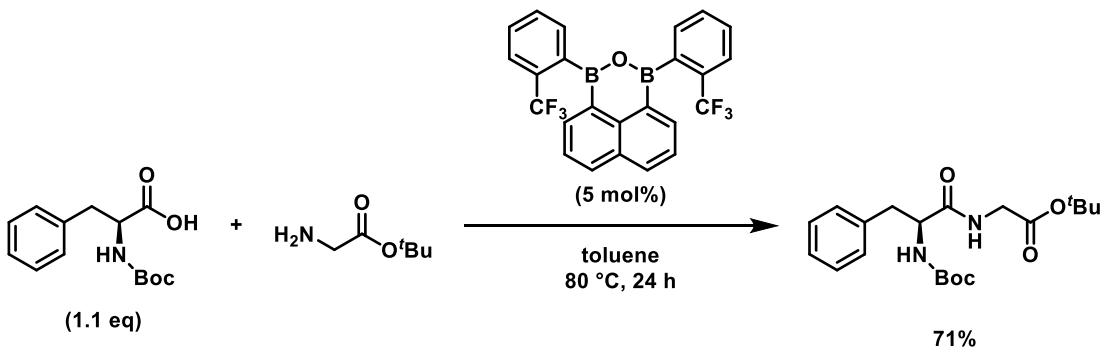
アミド縮合反応に有効なビス（ボリン酸）触媒の設計

（岡山大学院環境生命自然[1]）○津田 菜々香[1]・溝口 玄樹[1]・坂倉 彰[1]
Design of bis(borinic acids) as catalysts for amide condensation reaction ([1]*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Nanaka Tsuda[1], Haruki Mizoguchi[1], Akira Sakakura[1]

Amide bond is an important chemical bond that is included in the main chain of proteins and many pharmaceuticals. Therefore, dehydrative amide condensation is one of the most fundamental transformation reactions in organic synthesis. Recently, bis(boronic acids) have been found to catalyze the amide condensation. In order to develop more efficient amide condensation catalysts, we have designed and synthesized bis(borinic acids) as new amide condensation catalysts. As boronic acids are generally less stable than boronic acids, we have designed cyclic bis(borinic acids) with a naphthalene or carbazole skeleton to enhance the stability. The investigation of the catalytic activities of these bis(borinic acids) showed that some of them have high catalytic activities comparable to the conventional boronic acids such as 4-fluorophenylboronic acid.

Keywords : amide condensation, catalyst, borinic acid, dehydrative condensation

アミド結合はタンパク質の主鎖を形成し，医薬品にも多く含まれる重要な化学結合であるため，アミド縮合は有機合成における最も基本的な変換反応の一つである。近年，アミド縮合反応を効率よく促進する触媒の開発が精力的に進められている。その一環として，ビス（ボロン酸）が優れた触媒活性を示すことが見出され，様々なビス（ボロン酸）触媒が開発されてきた。本研究では，さらに優れた活性を示すアミド縮合触媒の開発を目的とし，ボロン酸よりも高いルイス酸性を示すボリン酸に着目し，ビス（ボリン酸）触媒の設計，開発を行った。一般にボリン酸はボロン酸より不安定であることから，安定性の向上を期待して，ナフタレン骨格やカルバゾール骨格をもつ環状ビス（ボリン酸）を設計した。その結果，開発した新規ビス（ボリン酸）触媒が従来型のボロン酸触媒に匹敵する優れた活性を示すことが明らかとなった。



© The Chemical Society of Japan

電子欠乏性α,β-アルケニルカルボン酸アリールプロパルギルエステルのアルキン環化−水和反応によるテトラヒドロフラン環合成

(神戸常盤大学[1]・大阪公立大院工[2]・奈良教育大学[2]・奈良先端科学技術大学院大学[4]) 杉浦弘隆[1]・王 智超[2]・山崎 祥子[3]・小川 昭弥[2]・森本積[4]

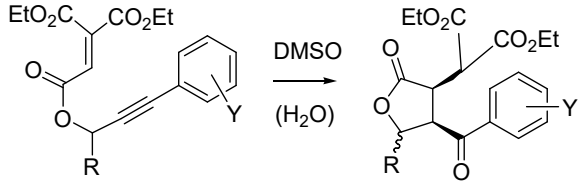
Synthesis of Tetrahydrofuran rings via Alkyne Cyclization-Hydration of Arylpropargyl Esters of Electron-deficient *α,β*-Alkenyl Carboxylates ([1]*Kobe Tokiwa University*, [2]*Osaka Metropolitan Univ.,* [3]*Nara University of Education*, [4]*Nara Institute of Science and Technology*) Hirotaka Sugiuwa,[1] Zhichao Wang,[2] Shoko Yamazaki,[3] Akiya Ogawa[2], Tsumoru Morimoto[4]

Recently, we have found that the reaction of arylpropargyl fumaramides with base, Et_3N or DBU in xylenes at 140 °C under air gave benz[*f*]isoindoline derivatives. On the other hand, the reaction of the amides of fumarate and ethenetricarboxylate by heating in DMSO gave aroyl-substituted pyrrolidine derivatives as major products, probably via addition of water under metal-free conditions. In this work, intramolecular cyclization reactions of arylpropargyl esters of electron-deficient *α,β*-alkenyl carboxylates, ethenetricarboxylates were investigated. The reaction at 80-110 ºC in DMSO gave aroyl-substituted tetrahydrofuran derivatives in 35-54% yield.

Keywords Arylalkyne; Cyclization-Hydration; Ethenetricarboxylates; Arylpropargyl Esters; Tetrahydrofuran derivatives

アリールプロパルギルフマル酸アミドをキシレン中 Et_3N または DBU 存在下 140 °C で加熱すると、分子内 Diels-Alder 反応を経て、ベンズ[*f*]イソインドリン骨格をもつ三環性化合物が得られることを報告した[1]。一方、DMSO 中で 160 °C で加熱するとアロイル基 trans 置換ピロリジン誘導体が主生成物として得られた。系内の水が関与した環化反応が起こったと考えられる。アリールプロパルギルエテントリカルボン酸アミド誘導体の反応では DMSO 中で 110 °C でアロイル基 cis 置換ピロリジン誘導体が得られた。

本研究では、酸素類似体の反応を試みた。アリールプロパルギルエテントリカルボン酸エステル誘導体の反応を試みたところ、DMSO 中で 80-110 °C でアロイル基 cis 置換テトラヒドロフラン誘導体が 35-54%の収率で得られた。エステルとアミド誘導体の反応性の違いについて考察する。



R = H, Y = H, 80 °C 35%
R = Me, Y = H, 80 °C 49% (dr 2.6:1)
R = H, Y = 2-Cl, 110 °C cis = 30% (trans = 17%)
R = Me, Y =2-Cl, 110 °C 54% (dr 4.6:1)

[1] Wang, Z., Yamazaki, S., Morimoto, T., Takashima, H., Nakaoku, A., Shimizu, M. and Ogawa, A. (2023), *Org. Biomol. Chem*. 21, 2172-2187.

© The Chemical Society of Japan

ボリルシリルイミノメタンを活用した合成反応

（京大化研）○三井 惇央・長尾 一哲・大宮 寛久

Synthetic Reactions using (Boryl)(silyl)iminomethanes

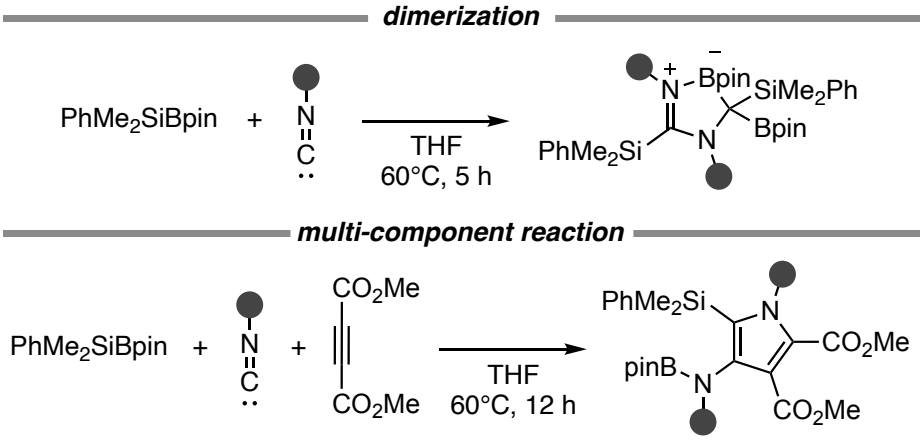
○Atsuhisa Mitsui, Kazunori Nagao, Hirohisa Ohmiya (*ICR, Kyoto Univ.*)

Borylsilyliminomethane has been known as a unique organic molecule that contains both boryl and silyl groups bound to the imine carbon. However, the synthetic approach to borylsilyliminomethanes was highly limited and the investigation on the reactivity has not been explored so far. We developed new synthetic reactions using (boryl)(silyl)iminomethanes prepared from isocyanides and silylboronate ester. The aryl isocyanide-derived (boryl)(silyl)iminomethanes undergoes dimerization reaction. When alkynoates was added to the reaction of isocyanides and silylboronate, these components were assembled to form tetra-substituted pyrroles, which could not be obtained by other synthetic methods.

Keywords : (Boryl)(silyl)iminomethane, Silylboronate ester, Isocyanide

ボリルシリルイミノメタンは、イミノ炭素上にボリル基とシリル基の両方を有するユニークな化合物である。類似した構造を有するアシルシラン、アシルボラン、シリルイミン、ボリルイミンの合成法や変換反応が数多く報告されているが、ボリルシリルイミノメタンの合成法は限られており [1]、その反応性は未解明である。

今回我々は、イソシアニドとシリルボロン酸エステルとの反応で得られるボリルシリルイミノメタンを活用した新規合成反応を開発した。芳香族イソシアニドを基質として用いた反応から得られたボリルシリルイミノメタンは二量化を起こす。また、イソシアニドとシリルボロン酸エステルの反応にアルキノエートを加えると、ボリルシリルイミノメタン、もう一分子のイソシアニドおよびアルキノエートが三成分カップリングを起こし、高度に官能基化された四置換ピロールを与える。



1) Suginome, M.; Fukuda, T.; Nakamura, H.; Ito, Y. *Organometallics* **2000**, *19*, 719–721.

© The Chemical Society of Japan

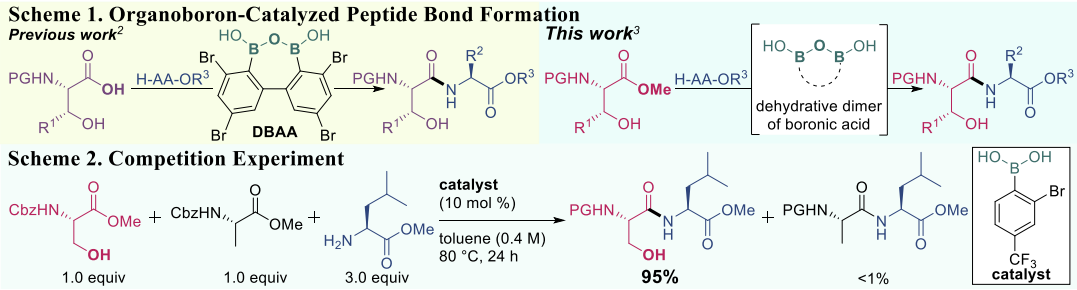
ボロン酸触媒によるα-アミノ酸エステルを基質としたペプチド結合形成反応の開発

（日本大文理[1]・北里大薬[2]）○髙橋 愛梨[1]・高橋 那央也[2]・嶋田 修之[1]
Boronic acid-catalyzed peptide bond formation using α-amino esters ([1]*Department of Chemistry, Nihon University*, [2]*Department of Pharmaceutical Sciences, Kitasato University*)
○Airi Takahashi,[1] Naoya Takahashi,[1] Naoyuki Shimada[2]

Peptide bond formation using α-amino esters is one of the reliable methods for the construction of peptide bonds. However, catalytic peptide bond formation utilizing α-amino acid-derived esters has seen limited success.[1)] Recently, our group has developed a diboronic acid anhydride (DBAA) as a highly active catalyst for the peptide bond formation using β-hydroxy-α-amino acids.[2)] In this study, we have successfully developed a boronic acid-catalyzed peptide bond formation utilizing β-hydroxy-α-amino esters.[3)]
Keywords : peptide; boronic acid; condensation reaction; organoboron-catalyst; substrate-directed reaction

アミノ酸エステルを基質としたペプチド結合形成反応は，天然物や医薬品の化学構造中に散見されるペプチド結合を形成するために汎用される有力な合成手法の一つである。しかしながら，本手法を触媒反応へと展開した例は，未だ限定的である [1)]。一方，当研究室ではこれまでに，分子内に B-O-B 結合を有するジボロン酸無水物(DBAA)が，β-ヒドロキシ-α-アミノ酸を基質としたペプチド結合形成反応において，優れた触媒として機能することを見出している(Scheme 1)[2)]。以上の知見を踏まえ今回我々は，有機ホウ素化合物を用いることにより，β-ヒドロキシ-α-アミノ酸エステルを基質とした触媒的ペプチド結合形成反応が可能であると考え，研究に着手した。

検討の結果，2-ブロモ-4-(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸が，β-ヒドロキシ-α-アミノ酸エステルからのペプチド結合形成反応における触媒として機能することがわかった。すなわち，触媒量のボロン酸存在下，単純α-アミノ酸エステルとの競争実験において，高収率かつ高化学選択性にて対応するペプチドが得られた(Scheme 2)[3)]。



1) (a) Ohshima, T.; Hayashi, Y.; Agura, K.; Fujii, Y.; Yoshiyama, A.; Mashima, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5434–5436. (b) Tsuji, H.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14218–14221. (c) Muramatsu, W.; Hattori, T.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc*. **2019**, *141*, 12288–12295.
2) Koshizuka, M.; Makino, K.; Shimada, N. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8658–8664.
3) Takahashi, N.; Takahashi, A.; Shimada, N. *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 448–451.

© The Chemical Society of Japan

ボロン酸触媒とパラジウム錯体を併用した協働触媒系による位置および立体選択的グリコシル化反応の開発

(日本大文理[1]・北里大薬[2]) ○神田 敦成[1]・若槻 誠[2]・嶋田 修之[1]

Boronic Acid/Palladium-Cooperatively Catalyzed Regio- and Stereo-Selective Glycosylation

([1]*Department of Chemistry, Nihon University,* [2]*Department of Pharmaceutical Sciences, Kitasato University*) ○Atsunari Kanda,[1] Makoto Wakatsuki,[2] Naoyuki Shimada[1]

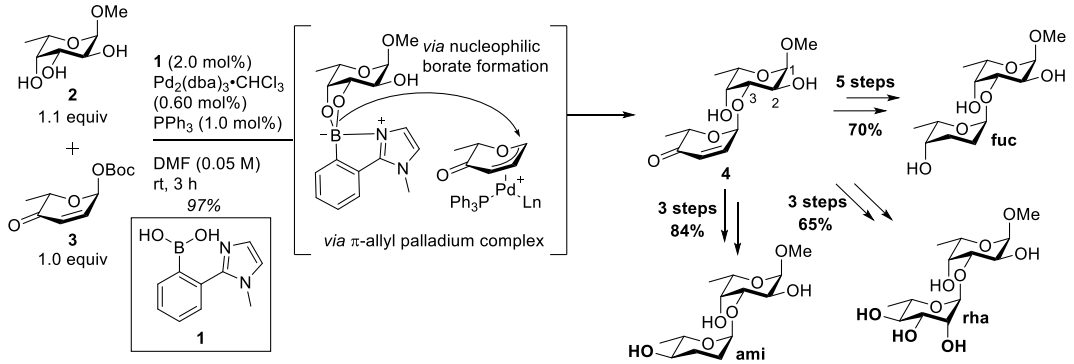
Regio- and stereo-selective glycosylation based on a molecular recognition of carbohydrate acceptor is one of the ideal methods for the construction of glycosidic linkage. Previously, we have reported a *N*-methyl imidazole-containing boronic acid used for the regioselective molecular transformation of carbohydrates. In this study, we have developed a regio- and stereo-selective glycosylation *via* π-allyl palladium intermediate using boronic acid and palladium cooperative catalysts.

Keywords : Boronic acid ; Palladium ; Glycosylation ; Regioselectivity ; Stereoselectivity

当研究室ではこれまで独自に, 分子内にルイス塩基性官能基を組み込んだ芳香族ボロン酸による 4 配位ホウ素中間体を経るジオールの触媒的活性化機構を考案し，*N*–メチルイミダゾール含有ボロン酸が糖質の位置選択的分子変換反応における高活性な触媒として機能することを明らかにしている[1]。今回我々は，糖鎖連結法として π-アリルパラジウム中間体を経由する立体選択的グリコシド化反応[2]に着目し，ボロン酸触媒とパラジウム錯体を併用した, 協働触媒系による糖質の位置および立体選択的グリコシル化反応の開発を目指し研究に着手した。

2.0 mol%のボロン酸触媒 **1** と 1.0 mol%相当のパラジウム錯体存在下，DMF 溶媒中室温にてメチル-α-L-フコピラノシド **2** とグリコシルドナー**3** とのグリコシル化反応を行ったところ, 目的とする 3 位グリコシル化体 **4** が高収率かつ高位置および高立体選択的に得られることを見出した(Scheme 1)。得られた生成物のピラノン部位は，フコース，ラムノース，アミセトースなどの希少糖への変換が容易に可能であった。

Scheme 1. Boronic Acid/Palladium-Cooperatively Catalyzed Regio- and Stereo-Selective Glycosylation



1) (a) Shimada, N.; Nakamura, Y.; Ochiai, T.; Makino, K. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3789–3794. (b) Shimada, N.; Sugimoto, T.; Noguchi, M.; Ohira, C.; Kuwashima, Y.; Takahashi, N.; Sato, N.; Makino, K. *J. Org. Chem.* **2021**, *86,* 5973–5982. (c) Nakamura, Y.; Irisawa, K.; Makino, K.; Shimada, N. *J. Org. Chem. Articles ASAP*.

2) Babu, R. S.; O'Doherty, G. A. *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 12306–12407.

© The Chemical Society of Japan

ボロン酸/パラジウム協働触媒系を用いた糖質の位置選択的アリル位置換反応の開発

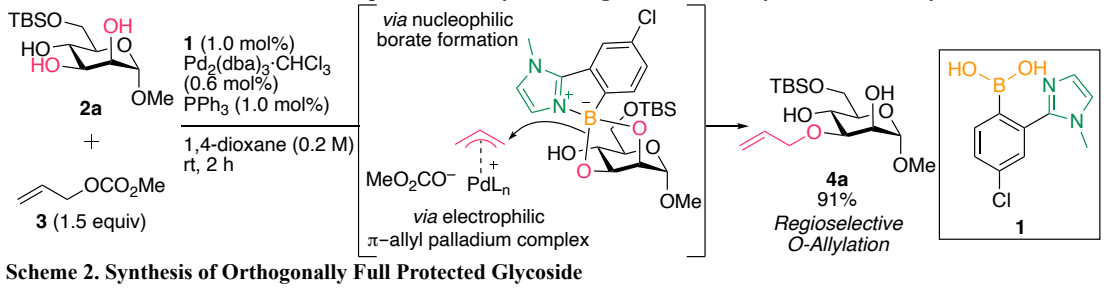
（日本大文理[1]・北里大薬[2]）○入澤 一磨[1]・中村 優生[2]・嶋田 修之[1]
Boronic acid/palladium cooperative catalysis for regioselective *O*-allylation of carbohydrates
([1]*Department of Chemistry, Nihon University*, [2]*Department of Pharmaceutical Sciences, Kitasato University*) ○Kazuma Irisawa,[1] Yuki Nakamura,[2] Naoyuki Shimada[1]

We have succeeded in developing a regioselective *O*-allylation of carbohydrates by using cooperative catalytic system based on *N*-methyl imidazole-containing boronic acid and palladium complex. This catalysis could be applicable to a number of carbohydrates and gave the corresponding mono-*O*-allylated products in both high yields and high regioselectivities.
Keywords : Allylic Substitution; Boronic Acid; Palladium; Cooperative Catalysis; Regioselectivity

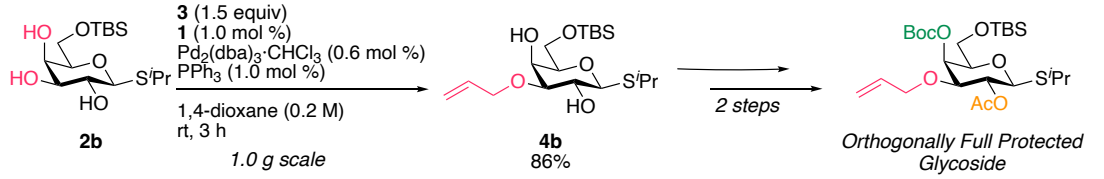
複数の遊離ヒドロキシ基を有する糖鎖の化学変換には多段階の保護・脱保護を必要とし，このことが総収率の低下を招く要因となっている。そのため，特定のヒドロキシ基を直截的かつ位置選択的に分子変換する技術の開発が望まれている。我々はこれまでに，分子内に *N*-メチルイミダゾール環を有する芳香族ボロン酸が糖質の位置選択的アシル化反応において高活性な触媒として機能することを見出している[1]。そこで今回我々は，ボロン酸触媒とパラジウム錯体触媒を併用した協働触媒系による糖質の位置選択的アリル位置換反応の開発を目的として研究に着手した。

検討の結果，1.0 mol %ボロン酸触媒 **1** ならびに 1.0 mol %相当のパラジウム錯体触媒存在下，メチル-α-D-マンノピラノシド(**2a**)と炭酸アリルメチル(**3**)とのアリル位置換反応が高位置選択的に進行し，モノアリル化体 **4a** が単離収率 91%の高収率で得られた(Scheme 1)。また，本触媒反応を起点としたオルソゴナルな保護基を有する糖質アクセプターの合成に成功し，その有用性を示すことができた(Scheme 2)[2]。

Scheme 1. Boronic acid/Palladium Cooperative Catalysis for Regioselective *O*-Allylation of Carbohydrates



Scheme 2. Synthesis of Orthogonally Full Protected Glycoside



1) Shimada, N.; Nakamura, Y.; Ochiai, T.; Makino, K. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3789–3794.
2) Nakamura, Y.; Irisawa, K.; Makino, K.; Shimada, N. *J. Org. Chem. Articles ASAP.*

© The Chemical Society of Japan

アルコキシド触媒を用いたシクロプロペンの開環を経る(1-シリル)アリルボランの合成

（阪大院基礎工）○藤井郁哉・平田悠・茂庭弘和・新谷亮
Alkoxide-Catalyzed Synthesis of (1-Silyl)allylboronates via Ring-Opening of Cyclopropenes (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Ikuya Fujii, Haruka Hirata, Hirokazu Moniwa, Ryo Shintani

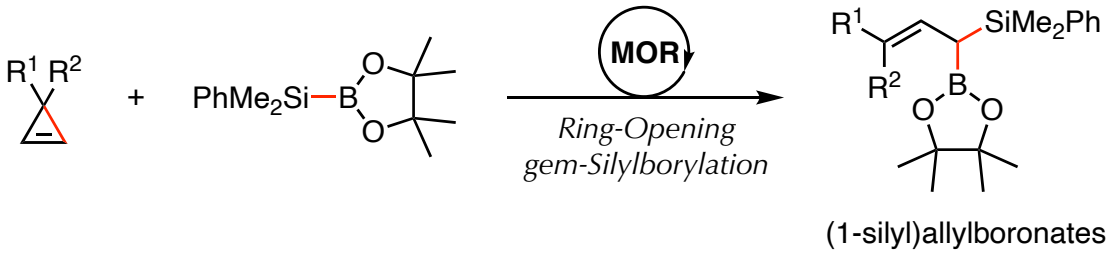
(1-Silyl)allylboranes are regarded as pivotal organometallic reagents, featuring the coexistence of silicon and boron at the same allylic position. These reagents possess dual reactive sites, which facilitate the synthesis of complex organic molecules through a variety of transformations. Despite their potential, direct synthesis methods for (1-silyl)allylboranes, which simultaneously introduce both silicon and boron functionalities into organic molecules, are scarce. Hiyama and coworkers developed the synthesis of (1-silyl)allylboranes through a *gem*-silylborylation reaction involving silylboronates and carbenoids generated from allyl halides at an extremely low temperature.

Herein, we report an alkali metal alkoxide-catalyzed ring-opening *gem*-silylborylation of cyclopropenes with silylboronates to yield (1-silyl)allylboranes under mild conditions.

Keywords : Alkoxide Catalyst; gem-Silylborylation; Silylboronate; Cyclopropene

ケイ素とホウ素を同一のアリル位に有する有機金属反応剤である(1-シリル)アリルボランは，二つの反応点を利用して複雑な有機分子を構築できるため，魅力的な化合物群である [1]。しかしながら，ケイ素とホウ素を一挙に導入する(1-シリル)アリルボランの直截的な合成法は依然として限られている。檜山らは極低温下でハロゲン化アリルから発生させたカルベノイドのシリルボロン酸エステルを用いた *gem*-シリルホウ素化反応によって，(1-シリル)アリルボランの合成に成功している [2]。

このような背景のもと，今回我々は，アルカリ金属アルコキシドを触媒として用いることで，シクロプロペンとシリルボロン酸エステルが温和な条件下で反応し，開環を伴う *gem*-シリルホウ素化を経て(1-シリル)アリルボランが得られることを見出した。



1) J. Park, Y. Jung, J. Kim, E. Lee, S. Y. Lee, S. H. Cho, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 2371.
2) M. Shimizu, H. Kitagawa, T. Kurahashi, T. Hiyama, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4283.

© The Chemical Society of Japan

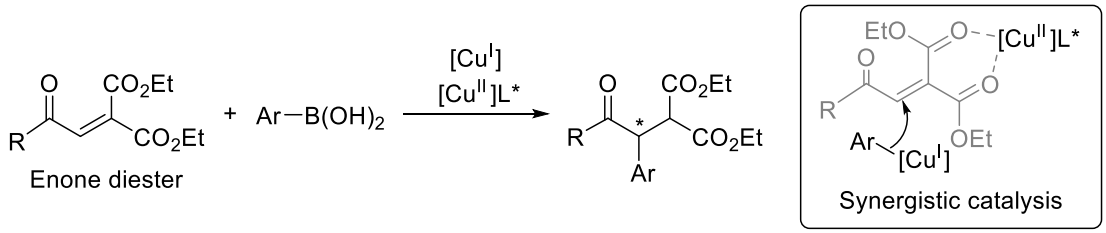
協働する二種の銅触媒によるアリールボロン酸のエノンジエステルへの不斉共役付加反応の開発

（東農工大院工）○國友 紀孝・加納 太一
Asymmetric conjugate addition of arylboronic acids to enone diesters by synergistic dual Cu catalysis (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*)
○Noritaka Kunitomo, Taichi Kano

Asymmetric conjugate additions of various nucleophiles to enone diesters are known to exhibit high enantioselectivity. Recently, asymmetric alkenylation of enone diesters using trialkenylboroxines was reported.[1] Resulting conjugate adducts could be transformed to γ-lactones using the keto group and the ethoxycarbonyl group. On the other hand, asymmetric arylation of enone diesters has not been developed.[2] In this research, the Cu-catalyzed asymmetric conjugate addition to enone diesters using arylboronic acids as prenucleophiles has been developed. The present asymmetric arylation was promoted through 1,4-addition of aryl-copper species as a nucleophile, generated from Cu(I) salt, to enone diesters activated by Cu(II) salt as a chiral Lewis acid.

Keywords : Asymmetric conjugate addition; Boronic acid; Enone diester; Chiral Lewis acid; Synergistic Catalysis

エノンジエステルへの様々な求核剤の不斉共役付加反応が近年報告されている。得られた共役付加生成物は、ケト基と２つのエステル部位を用いた様々な分子変換ができる有用なビルディングブロックとなる。これまでに、銅触媒によるトリアルケニルボロキシンを用いたエノンジエステルの不斉アルケニル化が報告されている[1]。しかしながら、導入できる置換基はアルケニル基に限定されていて、不斉アリール化反応は未だ実現されていない[2]。そこで本研究では、アリールボロン酸を求核剤の前駆体として用いた、銅触媒によるエノンジエステルへの不斉共役付加反応を開発した。求電子剤を活性化する不斉ルイス酸としての銅種と求核剤となるアリール銅種に異なる銅塩を用いることで、アリール基の高エナンチオ選択的な導入に成功した。本発表では、本反応の基質適用範囲や共役付加生成物の分子変換について報告する。



1) K. Yasumoto, N. Kunitomo, T. Kano, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1497.
2) S. Bisht, R. K. Peddinti, *Asian. J. Org. Chem*. **2022**, *11*, e202200576.

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:30 E1142(11号館 [4階] 1142)

[E1142-2pm] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：清川 謙介、内倉 達裕

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1142-2pm-01]
動的軸不斉を有する芳香族カルボン酸誘導体の設計，合成と立体化学挙動

○内山 光太郎[1]、河崎 悠也[1,2]、井川 和宣[3]、友岡 克彦[1,2] (1. 九大院総理工、2. 九大先導研、3. 熊大院先端)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1142-2pm-02]
動的キラルな複素環分子の開発と応用I

河崎 悠也[1,2,3]、○石坪 壮祥[3]、堀 晋悟[2]、井川 和宣[4]、友岡 克彦[1,2,3] (1. 九大先導研、2. 九大院総理工、3. 九大工、4. 熊大院先端)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1142-2pm-03]
動的キラルな複素環分子の開発と応用 II

河崎 悠也[1,2,3]、○堀 晋悟[2]、石坪 壮祥[3]、井川 和宣[4]、友岡 克彦[1,2,3] (1. 九大先導研、2. 九大院総理工、3. 九大工、4. 熊大院先端)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1142-2pm-04]
グリーンものづくり：フロー合成における機械学習を用いた離散型変数の最適化

○上田 潤[1]、佐藤 浩平[1]、鳴海 哲夫[1]、間瀬 暢之[1] (1. 静大院)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1142-2pm-05]
ミセル触媒を活用する非修飾α-置換ケトンに対する直截的不斉アルドール反応

○北之園 拓[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1142-2pm-06]
ケミカルリサイクルのための希土類錯体を触媒としたポリカーボネート樹脂の解重合反応

○金原 悠帆[1,2]、石谷 暖郎[2]、小林 修[2] (1. 三井化学株式会社、2. 東京大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1142-2pm-07]
白金担持珪アルミノリン酸を触媒とするフロ酸誘導体の水素化転換

○上村 剛士[1]、石谷 暖郎[1]、川瀬 智也[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

© 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

[E1142-2pm-08]

ジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤の可視光励起を利用したアミドのγ位C–Hアミノ化およびアミノアルキル化

○阿部 恵与[1]、清川 謙介[1]、南方 聖司[1] (1. 大阪大学)

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1142-2pm-09]

ホスフィンの光レドックス極性変換を活用した炭素5員環構築法

○安藤 大雅[1,2]、大松 亨介[1,2]、大井 貴史[1,2] (1. 名大院工、2. 名大ITbM)

日本語

14:40 ~ 14:50

[E1142-2pm-10]

EDA-SET/HATを組み合わせた可視光駆動型C-P結合形成反応の開発

○藤川 萌[1]、原 友梨奈、西澤 花音、内倉 達裕[1]、秋山 隆彦[1] (1. 学習院大学)

日本語

14:50 ~ 15:00

[E1142-2pm-11]

フッ化物イオン共役電子移動を利用した、トリフルオロメチルアレーンの可視光駆動型一電子還元によるジフルオロメチルアレーンの合成

○大橋 夏帆[1]、圷 楓愛[1]、黒澤 なつ[1]、内倉 達裕[1]、秋山 隆彦[1] (1. 学習院大学)

日本語

15:00 ~ 15:10

[E1142-2pm-12]

ペルフルオロ環状スルホニルアミドの光変換反応

○宮本 康成[1]、伊ヶ崎 翼[1]、上村 明男[1]、川本 拓治[1] (1. 山口大学)

日本語

15:10 ~ 15:20

[E1142-2pm-13]

フラビン—アミン複合型触媒による光誘起不斉α-オキシアミノ化反応

○立川 慎也[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

15:20 ~ 15:30

[E1142-2pm-14]

新規フェノール光触媒の開発とC–F結合変換反応への応用

○栗本 優[1]、西本 能弘[1]、安田 誠[1] (1. 大阪大学大学院)

© 2024 公益社団法人日本化学会

動的軸不斉を有する芳香族カルボン酸誘導体の設計，合成と立体化学挙動

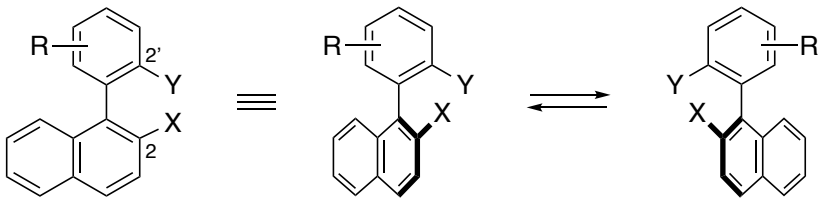
(九大院総理工[1]・九大先導研[2]・熊大院先端[3])
○内山 光太郎[1]・河崎 悠也[1,2]・井川 和宣[3]・友岡 克彦[1,2]

Design, Synthesis, and Stereochemical Behavior of Aromatic Carboxylic Acid Derivatives having Dynamic Axial Chirality

([1]*IGSES, Kyushu Univ.*, [2]*IMCE, Kyushu Univ.*, [3]*FAST, Kumamoto Univ.*)
○Kotaro Uchiyama,[1] Yuuya Kawasaki,[1,2] Kazunobu Igawa,[3] Katsuhiko Tomooka[1,2]

As a part of our study on dynamic chirality, we designed and synthesized benzoic acid and naphthoic acid derivatives as novel dynamic axial-chiral molecules. The details of the synthesis and stereochemical behavior of these axial-chiral molecules will be presented.
Keywords: Axial Chirality; Dynamic Chirality; Stereochemical Behavior

動的軸不斉分子に関する研究[1)]の一環として，今回，フェニルナフタレンの 2 位と 2'位にアルコキシ基とエステルカルボニル基を組み合わせて導入した **1**, **2** を新たに設計し，それらを合成した．各種分析の結果，**1**, **2** はいずれも室温でラセミ化し得る動的キラル分子であることが，また，フェニル基上の置換基（R）の違いによって立体化学的安定性が大きく変化することが明らかになった．さらに，**1**, **2** のヒドリド還元によって得られるヒドロキシメチル化体が準静的キラル分子であることも明らかにした．発表では **1**, **2** の合成の詳細とともに，それらの立体化学挙動解析の結果について報告する．



1：X = CO_2R', Y = OR"
2：X = OR", Y = CO_2R'

1) 日本化学会第 103 春季年会公演予稿集, K704-1vn-13 (2023)

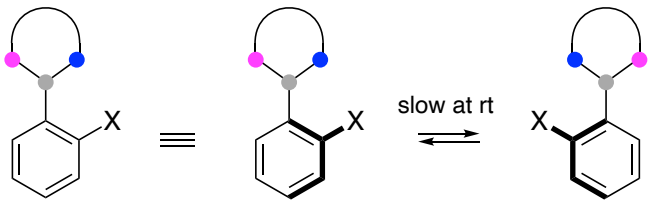
© The Chemical Society of Japan

動的キラルな複素環分子の開発と応用 I

(九大先導研[1]・九大総理工[2]・九大工[3]・熊大院先端[4])
河崎 悠也[1,2,3]・○石坪 壮祥[3]・堀 晋悟[2]・井川 和宣[4]・友岡 克彦[1,2,3]
Development of Dynamic Chiral Heterocyclic Molecules and Its Application I
([1]*IMCE, Kyushu Univ.*, [2]*IGSES, Kyushu Univ.*, [3]*Fac. Eng. Kyushu Univ.*, [4]*FAST, Kumamoto Univ.*)
Yuuya Kawasaki,[1,2]○Soshi Ishitsubo,[3] Shingo Hori,[2] Kazunobu Igawa,[4] Katsuhiko Tomooka[1,2,3]

As a part of our research on dynamic chiral molecules, we have designed and synthesized novel heterocyclic compounds. Stereochemical analysis revealed that these heterocyclic compounds have dynamic axial chirality at room temperature. Herein, we wish to present the details of the synthesis and stereochemical behavior.
Keywords : Axial Chirality; Stereochemical Behavior; Dynamic Chirality

動的キラル分子に関する研究[1-3]の一環として，今回，複素環分子 **1** を新たに設計，合成した．各種スペクトル分析および，キラル固定相を用いた HPLC 分析の結果，**1** が室温下で動的なキラリティーを有することを明らかにし，またその立体化学的安定性が，複素環の構造をわずかに変化させることで，大きく変化することを明らかにした．講演時には，それらの詳細について報告する．



1

1) K. Tomooka, N. Komine, D. Fujiki, T. Nakai, S. Yanagitsuru, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12182.
2) K. Tomooka, *J. Synthe. Org. Chem. Jpn.* **2017**, *75*, 449.
3) K. Igawa, K. Uehara, Y. Kawasaki, K. Tomooka, *Chirality* **2022**, *34,* 824.

© The Chemical Society of Japan

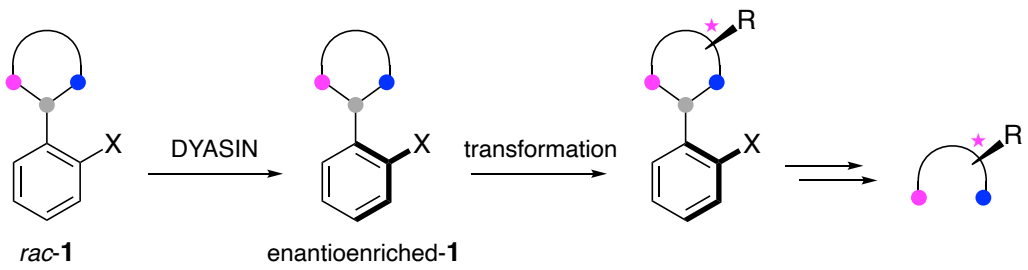
動的キラルな複素環分子の開発と応用 II

(九大先導研[1]・九大院総理工[2]・九大工[3]・熊大院先端[4])
河崎 悠也[1,2,3]・○堀 晋悟[2]・石坪 壮祥[3]・井川 和宣[4]・友岡 克彦[1,2,3]
Development of Dynamic Chiral Heterocyclic Molecules and Its Application II
([1]*IMCE, Kyushu Univ.*, [2]*IGSES, Kyushu Univ.*, [3]*Fac. Eng. Kyushu Univ.*, [4]*FAST, Kumamoto Univ.*)
Yuuya Kawasaki,[1,2,3] ○Shingo Hori,[2] Soshi Ishitsubo,[3] Kazunobu Igawa,[4] Katsuhiko Tomooka[1,2,3]

As a part of our research on dynamic chiral molecules, we have succeeded in development of novel heterocyclic compounds possessing dynamic axial chirality at ambient temperature. In this study, we prepared enantioenriched form of **1** by DYASIN and performed its transformations.Herein, we wish to present the details.

Keywords : Axial Chirality; Stereochemical Behavior; Dynamic Chirality; DYASIN

動的キラル分子に関する研究[1-3]の一環として，今回新たに設計，合成した動的キラルな複素環分子 **1** の動的不斉誘起 [Dynamic Asymmetric Induction: DYASIN (ダイアシン)][4,5]について検討した．その結果，**1** のラセミ体に対して外的キラル因子を作用させることで **1** の光学活性体を高い光学純度で定量的に得ることに成功した．更に，得られた光学活性体を立体特異的に炭素中心性不斉へと変換することにも成功した．講演時にはそれらの詳細について報告する．



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**, *34*, 824.
4) K. Igawa, Y. Kawasaki, Y. Ano, T. Kashiwagi, K. Ogawa, J. Hayashi, R. Morita, Y. Yoshioka, K. Uehara K. Tomooka, *Chem. Lett*. **2019**, *48*, 726.
5) Y. Kawasaki, R. Kamikubo, Y. Kumegawa, K. Ogawa, T. Kashiwagi, Y. Ano, K. Igawa, K. Tomooka, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 1605.

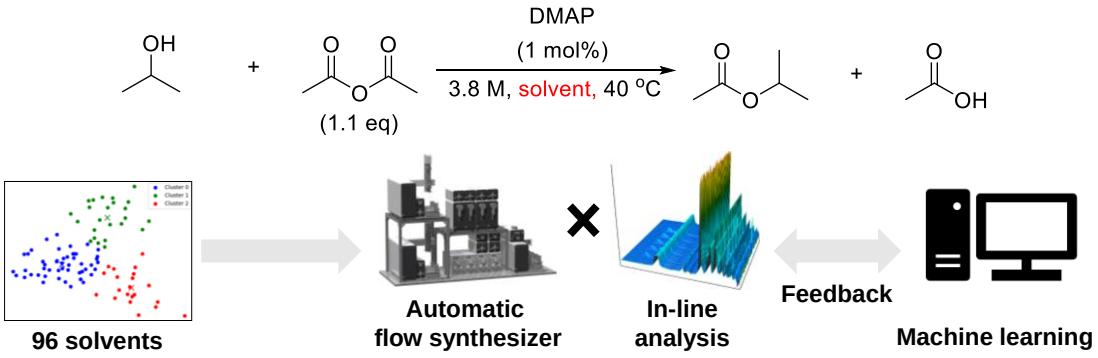
© The Chemical Society of Japan

グリーンものづくり：フロー合成における機械学習を用いた離散型変数の最適化

（静岡大院総）○上田 潤・佐藤 浩平・鳴海 哲夫・間瀬 暢之
Green Manufacturing: Optimizing Discrete Variables in Flow Synthesis Using Machine Learning
(*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*)
○Jun Ueda, Kohei Sato, Tetsuo Narumi, Nobuyuki Mase

Reaction conditions should be optimized to achieve stoichiometric reactions with >99% yield and no waste. However, optimizing the reactions is extremely challenging due to the numerous variables influencing reactivity. Herein, we describe a solvent optimization approach through uniform data acquisition by automated flow synthesis connected with in-line analysis and prediction by machine learning. Starting with 274 solvents from the ACS solvent tool, we selected an optimized set containing 96 solvents. In addition to the resulting uniform data suitable for machine learning, multivariate spectra analysis revealed the relative relationship between the yields of different solvents using only one calibration curve.
Keywords： Flow Chemistry; Discrete Variables; Reaction Condition Optimization; Machine Learning; Automatic Flow Synthesizer

廃棄物がなく、収率が>99%となる理想的な化学反応を目指して、反応条件の最適化が実施される。しかし、反応性には多種多様な変数が関与し、迅速な反応最適化は困難を極める [1)]。我々は持続可能、かつ効率的な製造プロセスの実現を目指し、有機合成に関与する離散型変数の一つである溶媒の最適化に、省人化を志向した自動フロー合成と機械学習を活用した。まず ACS の solvent tool にある 272 種の溶媒より、医薬品の残留溶媒ガイドラインと価格からプロセスに最適な 96 種の溶媒セットを作成した。機械学習による最適化を念頭に置き、まずモデル反応として IPA の自動フローアセチル化反応を 96 種の溶媒に対してインライン IR 分析下で実施した。その結果、機械学習に適した均一なデータに加え、スペクトルの多変量解析により、異なる溶媒を 1 つの検量線のみで収率の相対関係を明らかにした。



1) Taylor, C. J.; Felton, K. C.; Wigh, D.; Jeraal, M. I.; Grainger, R.; Chessari, G.; Johnson, C. N.; Lapkin, A. A. *ACS Cent. Sci.* **2023**, *9* (5), 957–968.

© The Chemical Society of Japan

ミセル触媒を活用する非修飾 α-置換ケトンに対する直截的不斉アルドール反応

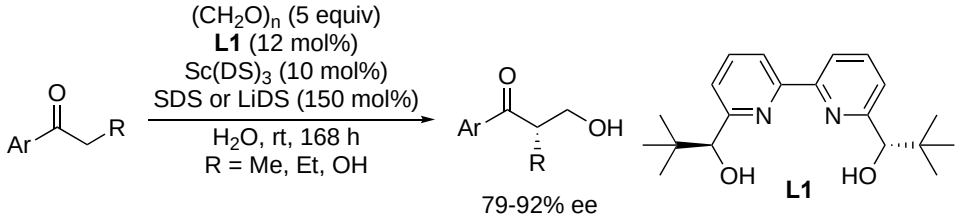
(東大院理) ○北之園拓・山下恭弘・小林　修

Micellar Catalysis Enables Enantioselective Direct-type Aldol Reaction of Unmodified α-Substituted Ketones (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Taku KITANOSONO, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Although aldol reactions are frequently used methods for C–C bond formation, the catalytic asymmetric aldol reaction remains a challenge in organic synthesis. A facile deprotonation of the α-carbon to initiate the catalytic cycle renders this reaction inherently reversible for both metal catalysis and the enamine-based organocatalysis, posing a significant hurdle to accomplishing the enantioselective process. We focused on base-free micellar catalysis to overcome both the racemization and the hydrolytic decomposition of a metal catalyst.[1] Importantly, this enantioselective process, applicable to unmodified α-substituted aryl ketones, could be uniquely enabled in water. The strategic choice of sodium dodecyl sulfate and lithium dodecyl sulfate as surfactants allowed various propiophenone derivatives to react in a highly enantioselective manner.

Keywords: Aldol Reaction; Asymmetric Synthesis; Reaction in Water; Lewis Acid Catalyst; Scandium

アルドール反応は最も一般的な C–C 結合形成手段の一つであるが、触媒的不斉反応は未だに有機合成上の難題の一つである。塩基によるケトン α 位の迅速な脱プロトン化のため、金属触媒、有機触媒いずれも、ラセミ化が不斉制御の障壁となっていた。そこで演者らは、ラセミ化と金属触媒の加水分解性双方の克服を目指し、塩基を用いないミセルの活用に着目した[1]。本プロセスは非修飾 α-置換ケトンに対し有効に機能し、特に水中での戦略が功を奏したと言える。基質一般性においては、ドデシル硫酸ナトリウムとドデシル硫酸リチウムをうまく使い分けることが、高い立体選択性を得るための鍵となっている。



1) Kitanosono, T.; Kobayashi, S. *et al*. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*, **2023**, 99, 328–333.

© The Chemical Society of Japan

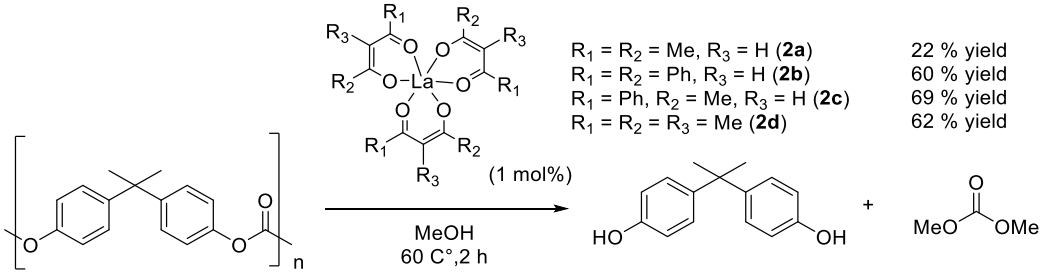
ケミカルリサイクルのための希土類錯体を触媒としたポリカーボネート樹脂の解重合反応

(*三井化学株式会社[1]・東大院理[2]・東大院 GSC 社会連携講座[3]*)
○金原悠帆[1,2]・石谷暖郎[3]・小林修[2,3]
Degradation of Polycarbonate Resin Using Rare Earth Complexes as Catalysts for Chemical Recycling (Mitsuichemicals Inc.[1], School of Science[2] and GSC Social Cooperation Laboratory[3], The Univ. of Tokyo)
○Yuho KINBARA[1,2], Haruro ISHITANI[3], Shū Kobayashi[2,3]

Most waste polymers are processed by thermal recycling which utilizes heat energy from incineration, and chemical recycling which is disadvantageous in cost accounts for only a small percentage. Therefore, the sustainable society requires lower temperatures and higher efficiency in these depolymerization to minimize cost and maximize efficiency. In this light, we report our endeavors towards low-temperature alcoholysis of polycarbonates. Whereas high-temperature methanolysis using a lanthanum β-diketonates as catalysts for the ester exchange reaction of polymers has been reported[1], we found that methanolysis reaction to afford dimethylcarbonate was proceeded in more than 60% GC yield under the reaction conditions of 60°C for 2 hours by using finely tuned ligands especially for substituents of β-diketons.
Keywords *: Rare earth complexes, Ligands effect, Alcoholysis, Polycarbonate, Chemical recycling*

廃棄ポリマーの多くは、焼却による熱エネルギーを利用するサーマルリサイクルによって処理されており、コスト面で不利なケミカルリサイクルの割合はわずかである。持続的社会の実現に向けては、これらの解重合反応の低温化・高効率化が求められる。そこで、今回はポリカーボネートの低温アルコリシスの効率化検討を行った結果を報告する。

先行文献では、β−ジケトン型配位子を有するランタン錯体を触媒とした、高温条件でのポリエステルのエステル交換による解重合反応が報告されている[1]。我々は、配位子構造を詳細に検討し、低温条件での解重合への適用を試みた。その結果、β位を芳香環またはメチル基に置換することで、60 °C・2 時間という反応条件でジメチルカーボネートを 60%以上の収率で得られることを見出した。



1) R. Abe, N. Komine, K. Nomura, M. Hirano, *Chem. Commun*, **2022**, 58, 8141.

© The Chemical Society of Japan

白金担持珪アルミノリン酸を触媒とするフロ酸誘導体の水素化転換

(東大院理[1]・東大院GSC社会連携講座[2]) ○上村剛士[1]・川瀬智也[1]・石谷暖郎[2]・小林　修[1,2]

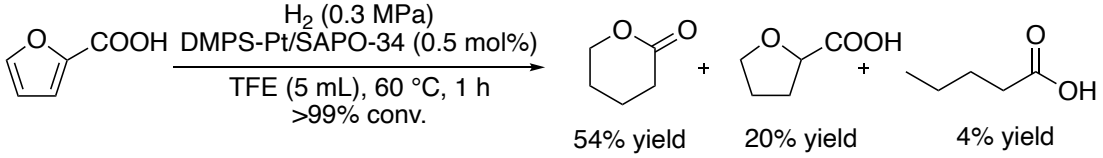
Hydrogenative Conversion of Furoic Acid Derivatives by Platinum-loaded Silicoaluminophosphate Catalysts

(*School of Science[1] and GSC Social Cooperation Laboratory[2], The Univ. of Tokyo*)
○Takashi UEMURA[1], Tomoya KAWASE[1], Haruro ISHITANI[2], Shū KOBAYASHI[1,2]

The synthesis of C5 hydroxyalkanoic acid from furoic acid, derived from hemicellulose of woody biomass, presents a critical avenue towards the production of biodegradable polymers from non-edible biomass. This study delves into the hydrogenative conversion of furoic acid using heterogeneous platinum catalysts supported on silicoaluminophosphate. Optimization studies revealed that the reaction proceeded under remarkably mild reaction conditions: 0.3 MPa hydrogen pressure at 60 °C for 1 hour, resulting in 54% selectivity for δ-valerolactone. To expand the substrate scope and gain mechanistic insight into this sequential transformation, several furoic acid-like substrates were examined. This presentation will provide detaied insights regarding the reaction mechanism, which consists of site-selective partial hydrogenation and Csp2-O selective hydrogenative C–O bond cleavage.

Keywords: *Heterogeneous catalyst; Silicoaluminophosphate; Hydrogenative conversion; Biomass conversion; Carbon neutral*

木質系バイオマスから誘導されるフロ酸を原料とするC5ヒドロキシアルカン酸モノマーの合成は、非可食バイオマス由来の生分解性プラスチック合成につながる重要なテーマである。本研究では、珪アルミノリン酸を担体とした固定化白金触媒を用いるフロ酸の水素化転換を検討した。調製した触媒は高い反応性を示し、C–O 結合開裂とフラン環核水素化を伴う変換が進行し、選択的にδ-バレロラクトンを与えた。最適化された条件下、すなわち白金量 0.5 mol%、トリフルオロエタノール中、水素圧 0.3 MPa、60 °C、1 時間の反応条件で、収率 54%でδ-バレロラクトンを選択的に得ることができた。上記の条件は、類似の担体を用いた場合に比べて極めて温和であり、強い担体効果が発現した結果と考えられる。本触媒系を用いたフロ酸類似化合物、例えばベンゾフランカルボン酸の水素化転換反応、及び中間体の可能性がある化合物を用いた比較実験結果から、位置選択的な C=C 結合水素化と、C–O 結合の水素開裂からなる反応機構を考察した。



© The Chemical Society of Japan

ジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤の可視光励起を利用したアミドのγ位 C–H アミノ化およびアミノアルキル化

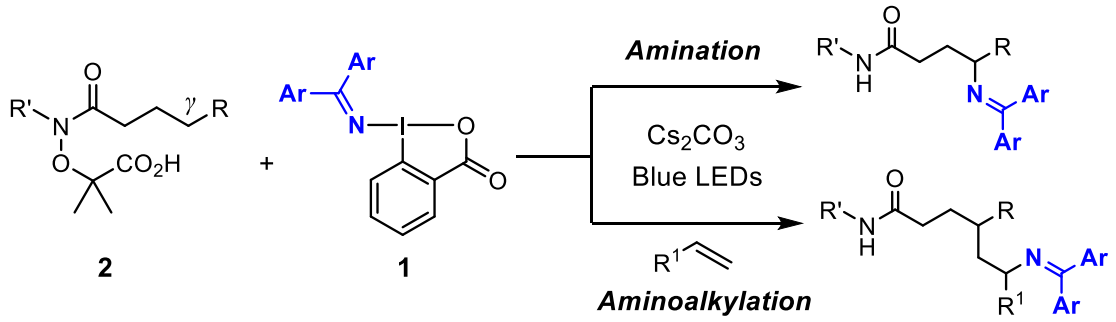
（阪大院工）○阿部 恵与・清川 謙介・南方 聖司

γ-C–H Amination and Aminoalkylation of Amides Utilizing Visible-light Excitation of Hypervalent Iodine Reactants Containing a (Diarylmethylene)amino Group (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Megumi Abe, Kensuke Kiyokawa, Satoshi Minakata

Although 1,5-hydrogen atom transfer by nitrogen radicals is a useful method for a regioselective C(sp^3)–H functionalization, it has rarely been applied to intermolecular C–H amination. We have found that the originally developed hypervalent iodine reagent **1** can function as a single-electron oxidant and an iminyl radical source. In this study, γ-C–H amination of **2** is achieved by using **1** in the presence of Cs_2CO_3 under visible light irradiation. The reaction would be initiated by a single-electron oxidation of the carboxylate of **2** by photoexcited **1**, resulting in the elimination of carbon dioxide and acetone to form a nitrogen radical, which participates in the 1,5-hydrogen atom transfer. The present method could also be applied to aminoalkylation by adding alkenes to the reaction system.

Keywords : Amination; Amines; Hypervalent Iodine; Photochemical Reaction; Radical Reaction

窒素ラジカルによる 1,5-水素移動は、位置選択的な C(sp^3)–H 官能基化に対して有用な手法であるが、分子間 C–H アミノ化の例は限られている。当研究室ではこれまでに、独自に開発した超原子価ヨウ素反応剤 **1** が一電子酸化剤かつイミニルラジカル源として作用することを見出している [1)]。本研究では、可視光照射下、α-アミノオキシカルボン酸部位を有するアミド **2** に対して、**1** と Cs_2CO_3 を作用させることで、γ位 C–H アミノ化が進行することを見出した。本反応は、光励起された **1** により **2** 由来のカルボキシラートが一電子酸化され、二酸化炭素とアセトンの脱離を伴って生じた窒素ラジカルによる 1,5-水素移動を経て進行すると考えられる。また、本反応系にアルケンを添加することでアミノアルキル化にも展開できた。



1) a) K. Kiyokawa, D. Okumatsu, S. Minakata, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 8907. b) D. Okumatsu, K. Kiyokawa, L. Tran Bao Nguyen, M. Abe, S. Minakata, *Chem. Sci.* **2024**, DOI: 10.1039/d3sc06090j

© The Chemical Society of Japan

ホスフィンの光レドックス極性変換を活用した炭素 5 員環構築法

（名大院工 [1]・名大 ITbM[2]）○安藤 大雅 [1,2]・大松 亨介 [1,2]・大井 貴史 [1,2]

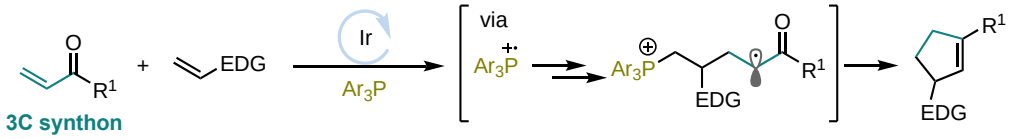
Photoredox Umpolung of Triarylphosphines for Deoxygenative [3+2] Cycloaddition of Electron-Rich Olefins and α,β-Unsaturated Carbonyls ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University*) ○Taiga Ando[1,2], Kohsuke Ohmatsu[1,2], Takashi Ooi[1,2]

The development of catalytic transformations for constructing cyclopentene rings is of fundamental importance in synthetic chemistry because these molecular frameworks are frequently found in natural products and pharmaceuticals. Among various approaches to this end, [3 + 2] cycloaddition has received long-standing attention owing to the modular accessibility to target five-membered carbocycles. The key issue in this mode of methodological development is to choose appropriate 3C synthons, and existing protocols heavily rely on the use of functionalized cyclopropanes and vinyldiazo compounds.[1] In light of our recent study on the formal cycloadditions of phosphorus ylides,[2] we envisioned that α,β-unsaturated carbonyl compounds could be exploited as 3C synthons to establish an unprecedented deoxygenative formal [3 + 2] cycloaddition with electron-rich olefins based on the photocatalytic generation of phosphorus ylides.

Keywords : Deoxygenative cycloaddition, Cyclopentene construction, Photoredox, Umpolung, Phosphine

シクロペンテンは天然物や医薬品に遍在する分子骨格であり、入手容易な化合物から多彩な炭素 5 員環を構築する手法の開発は有機合成化学における重要な課題である。この解決に資する様々なアプローチの中でも[3＋2]環化付加は有効な手法であるが、適切な 3 炭素合成素子の選択が反応を実現するための鍵となる。従来法は、開環を容易にする官能基を備えたシクロプロパン誘導体や、高活性なビニルジアゾ化合物の利用に大きく依存しており、単純で入手容易な化合物を 3 炭素合成素子として 5 員環構築を実現するための戦略は極めて限られている [1)]。

このような背景を踏まえて今回我々は、ごく最近報告したリンイリドの形式的 3 成分環化付加反応 [2)]におけるラジカル-極性交差機構を応用し、α,β-不飽和カルボニル化合物を 3 炭素合成素子とする電子豊富オレフィンとの脱酸素型[3＋2]環化付加反応を開発した。具体的には、求核的なホスフィンから求電子的なラジカルカチオンを発生させる光レドックス極性変換を起点とし、触媒的なイリドの生成を分子内 Wittig 反応につなげることで目的の 5 員環構築反応を達成したので報告する。



1) Miguélez, R.; Barrio, P.; González, J. M. *Chem. Rec.* **2023**, *23*, e202300254.
2) Suzuki, R.; Ando, T.; Deufel, F.; Ohmatsu, K.; Ooi, T., *ChemRxiv.* **2023**, doi: 10.26434/chemrxiv-2023-mx0vg

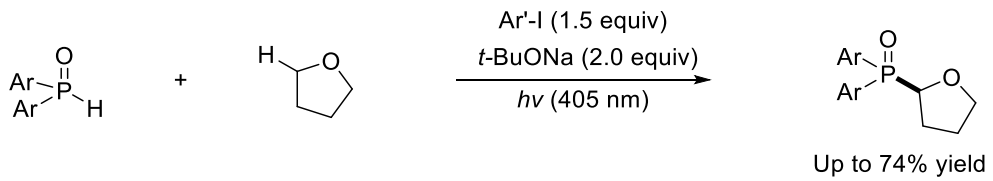
© The Chemical Society of Japan

EDA−SET/HAT を組み合わせた可視光駆動型 C−P 結合形成反応の開発

（学習院大理）○藤川萌・西澤花音・原友梨奈・内倉達裕・秋山隆彦
Visible light-driven C-P bond formation reaction combined with EDA-SET/HAT (Faculty of Science, Gakushuin University) ○ Megumi Fujikawa, Kanon Nishizawa, Yurina Hara, Tatsuhiro Uchikura, Takahiko Akiyama

Organophosphorus compounds are useful as agrochemicals, pharmaceuticals, and ligands. The development of carbon−phosphorus bond formation reactions is desired. The EDA complexes absorb visible light by the interaction between electron-rich and electron-poor molecules. The EDA complexes generate the exited states by irradiating with the corresponding visible light. The reactions utilizing the excited states have attracted much attention. We already reported a carbon-sulfur bond formation reaction combining the EDA-SET and hydrogen atom transfer (HAT) .[1] In this study, a visible light−driven carbon-phosphorus bond formation reaction utilizing the EDA-SET/HAT was achieved. Irradiating the mixture of diarylphosphine oxide aryl halide (EDA−SET) with 405 nm light in tetrahydrofuran in the presence of *t*-BuONa gave the phosphine oxide substituted by tetrahydrofuran in up to 70% yield.
Keywords: EDA complex, SET, HAT

有機リン化合物は、農薬や医薬品、配位子として有用な化合物である。そのため炭素−リン結合形成反応の開発が望まれている。一方で、電子豊富な分子と電子不足な分子が相互作用し近接することで可視光を吸収する錯体は EDA 錯体と呼ばれており、この錯体に対応する可視光を照射することによって生じる励起状態を利用した反応が注目されている(EDA−SET)。当研究室では、EDA−SET と水素原子移動(HAT)を組み合わせた炭素−硫黄結合形成反応を報告している [1]。本研究では EDA−SET/HAT を利用した可視光駆動型炭素−リン結合形成反応を達成した。すなわち、ジアリールホスフィンオキシドとアリールハライドに対し、テトラヒドロフラン中 *t*-BuONa 存在下 405 nm の光を照射したところ、テトラヒドロフランの置換したホスフィンオキシドが最大 70%収率で得られた。



1) Uchikura, T.; Hara, Y.; Tsubono, K.; Akiyama, T. *ACS Org. Inorg. Au* **2021**, *1*, 23-28.

© The Chemical Society of Japan

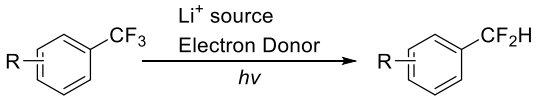
フッ化物イオン共役電子移動を利用した、トリフルオロメチルアレーンの可視光駆動型一電子還元によるジフルオロメチルアレーンの合成

(学習院大理)○大橋　夏帆・圷　楓愛・黒澤　なつ・内倉　達裕・秋山　隆彦

Photoreduction of trifluoromethylarene to synthesize difluoromethylarene by fluoride coupled electron transfer (*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Kaho Ohashi, Fua Akutsu, Natsu Kurosawa, Tatsuhiro Uchikura, Takahiko Akiyama

Recently transformation of trifluoromethylarenes to difluoromethylarenes has been reported under photo catalytic conditions. But use of photo catalyst with high reduction potential is required. In order to overcome the issue, we focused on lithium ions and developed visible light driven selective C–F bond photoreduction by combining photoelectron transfer and the interaction between the lithium ion and fluorine. We have achieved the synthesis of difluoromethylarenes from trifluoromethylarenes without photo catalyst.
Keywords:Trifluoromethyl; C-F Bond Activation; Photoreduction

含フッ素化合物はその生物学的特性により、多くの医薬品・農薬に利用されており、中でもジフルオロメチル基はヒドロキシ基やスルファニル基の生物学的等価体として振る舞うことから注目されている。近年、トリフルオロメチル基の C–F 結合を光触媒により還元することでジフルオロメチル化合物を合成する反応が報告されているが、強い還元力を有する光触媒を用いる必要があった。そこで、より温和な条件下における C–F 結合の還元反応を見出すべく、フッ素と親和性の高いカチオン種などを添加することで、脱フッ素化と一電子還元が協奏的に起こり、トリフルオロメチル基の還元が促進されると考えた。本研究ではリチウムイオンに着目し、リチウム及びフッ素の相互作用と可視光駆動型光一電子移動を組み合わせたトリフルオロメチル基の選択的還元反応の開発を目指した。すなわちフッ化物イオン捕捉剤の添加により還元されやすくなった基質が電子移動を起こし、生じたジフルオロメチルラジカルに対し、水素供与体を添加することでジフルオロメチル基へと変換できると考え、検討を行った。その結果、光触媒を用いることなくトリフルオロメチル基を還元し、ジフルオロメチルアレーンが合成できた。



© The Chemical Society of Japan

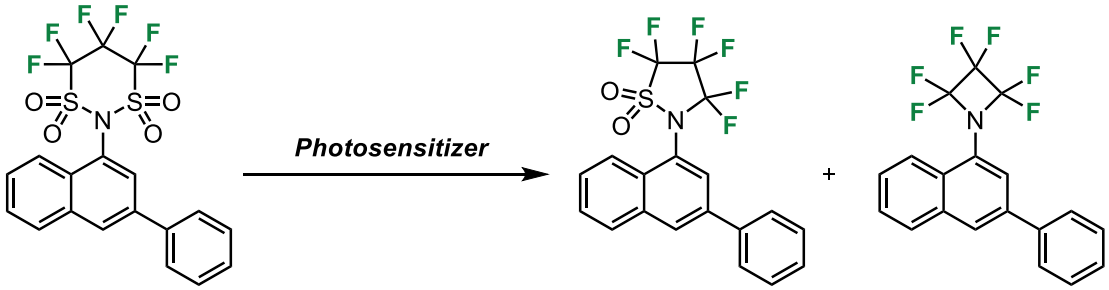
ペルフルオロ環状スルホニルアミドの光変換反応

（山口大院創成科学）○宮本 康成・伊ヶ崎 翼・上村 明男・川本 拓治
Photo reaction of perfluorocyclic sulfonylamides (*Yamaguchi University*) ○Kousei Miyamoto, Tsubasa ikazaki, Takuji Kawamoto, Akio Kamimura

Recently, our group discovered the addition reaction of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide to alkynes. In addition, we found a method for constructing a naphthalene skeleton by cyclization reaction following the selective addition reaction of bis(perfluoroalkylsulfone)amide to dialkyne. In this work, we demonstrated the photoconversion reaction of the obtained perfluorocyclic sulfonyl amide.
Keywords : cyclic sulfonyl amide; naphthalene; photosensitizer

三重項励起状態は, 対応する基底状態とは異なる反応を起こすことが多い。三重項励起状態を得るには一般的に強い紫外線照射が必要であり, 反応の選択性, 官能基耐性に悪影響を及ぼす。三重項エネルギー移動は古くは光物理化学の分野でよく知られた現象である。近年，フォトレドックス反応の進展に伴い，様々な近紫外および可視光応答型光触媒が新たに合成され, それらの三重項励起エネルギー移動を鍵過程とする変換反応が再度注目され，活発に研究されている [1]。

当研究室ではアルキンに対するビス（ペルフルオロアルキルスルホン）アミドの付加反応を報告した [2]。また, ジアルキンに対するビス（ペルフルオロアルキルスルホン）アミドの選択的付加反応に続く環化反応により, ナフタレン骨格の構築法も見いだした [3]。本研究では, 得られたナフチル置換ペルフルオロ環状スルホニルアミドの光変換反応を検討した。例えば，ナフチル置換ペルフルオロ環状スルホニルアミドに対して, 光照射下, 光増感剤を作用させると, 二酸化硫黄の脱離を伴いながら環縮小反応が進行し, ペルフルオロ環状スルホニルアミドが得られた。興味深いことに, ペルフルオロアゼチジンもわずかに得られた。



1) H, Wang.; P, Bellotti.; X, Zhang.; T. O, Paulisch.; F, Glorius. *Chem.* 2021, 7, 3412-3424.
2) Yamasaki, T.; Kawamoto, T.; Kamimura, A. 日本化学会第 101 回春季年会, 2021, A20-3pm-13.
3) Ikazaki, T.; Yamasaki, T.; Kawamoto, T.; Kamimura, A. 日本化学会第 102 回春季年会, 2022, K4-2am.

© The Chemical Society of Japan

フラビン―アミン複合型触媒による光誘起不斉α-オキシアミノ化反応

（徳島大院理工[1]・徳島大教養[2]）○立川 慎也[1]・南川 慶二[1,2]・荒川 幸弘[1]

Photoinduced Asymmetric α-Oxyamination of Aldehydes with a Flavin–amine Integrated Catalyst

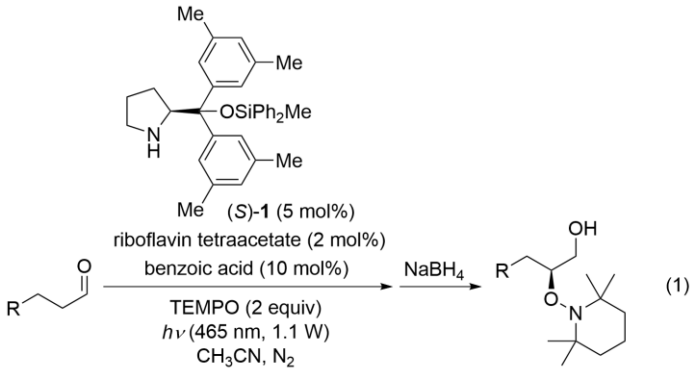
([1]*Department of Applied Chemistry*, [2]*Institute of Liberal Arts and Sciences*, *Tokushima University*) ○Shinya Tatsukawa,[1] Keiji Minagawa,[1,2] Yukihiro Arakawa[1]

We present that cooperative catalysis of riboflavin tetraacetate and an optically active prolinol derivative under blue LED irradiation can achieve the asymmetric α-oxyamination of various aldehydes using TEMPO as a reactant. We also introduce a flavin–amine integrated molecule containing a chiral prolinol framework that singly promotes the identical reaction in an enantioselecive manner.

Keywords : Flavin; Photoredox Catalyst; Asymmetric Reaction; Visible Light Irradiation

当研究室では、青色 LED 光照射下におけるリボフラビン四酢酸とモルホリンの協働的な触媒作用によって、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル（TEMPO）を反応剤とするアルデヒドのα-オキシアミノ化反応が進行することを報告している[1)]。また、同反応を単一分子かつ高い反応量子収率で触媒するフラビン―アミン複合型分子を開発している[1)]。これらの C－O 結合形成過程にはモルホリン由来のエナミンが関与することから、代わりに光学活性なキラル第二級アミンを共触媒として用いることで不斉選択性の発現が期待できる。

本研究では、エナミン触媒系での高い不斉誘起能が報告されている光学活性プロリノール誘導体 (*S*)-**1** を共触媒として適用することにより、リボフラビン四酢酸を光レドックス触媒とする種々のアルデヒドの光誘起不斉α-オキシアミノ化反応が高エナンチオ選択的に進行することを明らかにした（式 1）。また、単一分子で同反応をエナンチオ選択的に進行させることのできるキラルプロリノール骨格含有フラビン―アミン複合型分子触媒 **2** の開発に成功した（Figure 1）。



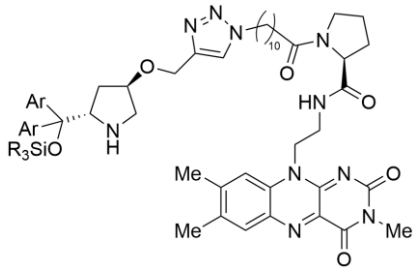


Figure 1. 複合型分子触媒 **2** の構造

1) Tagami, T.; Arakawa, Y.; Minagawa, K.; Imada, Y. *Org. Lett*. **2019**, *21*, 6978–6982.

© The Chemical Society of Japan

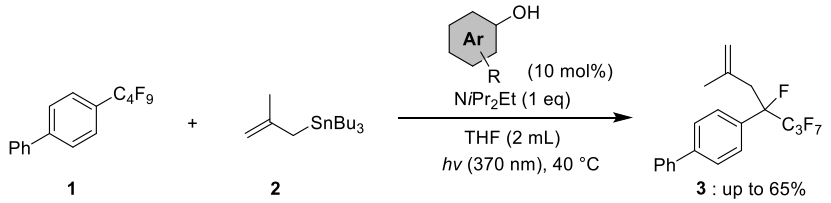
新規フェノール光触媒の開発と C–F 結合変換反応への応用

（阪大院工 [1]）西本 能弘 [1]・○栗本 優 [1]・安田 誠 [1]
Development of novel phenol photocatalysts and the application to C–F bond transformation
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Yoshihiro Nishimoto,[1] ○Yu Kurimoto,[1] Makoto Yasuda,[1]

Phenols are promising compounds for photoredox catalysts because their photoexcited species have high reduction potential and their photochemical characters can be controlled by substituents on the aromatic rings. In this study, we found phenol compounds, which showed higher catalytic activity than $Ir(ppy)_3$ in a C–F bond transformation of perfluoroalkyl groups. Various phenol derivatives were examined in the reaction of perfluoroalkylarene **1** with allylic stannane **2**, and target product **3** was obtained in up to 65% yield. We experimentally surveyed more than 40 phenols as photocatalysts in this reaction. In addition, the optimization of a phenol catalyst is ongoing by multiple regression analysis with the electronic and structural parameters of the phenols obtained by DFT calculations as explanatory variables and the yield of **3** as an objective variable.
Keywords : Photocatalysts; Phenols; C–F bond transformation

フェノール類は対応するフェノキシド種の光励起状態が高い還元力を示すことや、芳香環上に置換基を導入することにより物性のチューニングができることから光酸化還元触媒として有望視されている [1]。また、含フッ素有機化合物は医薬品や農薬、有機電子材料などに利用される重要な化合物である。本研究では、パーフルオロアルキル基の C–F 結合変換反応 [2]において、従来の $Ir(ppy)_3$ を超える触媒活性を示すフェノール類を見出した。

紫色 LED 照射下、フェノール光触媒とアミン存在下でパーフルオロアルキルアレーン **1** とアリルスズ **2** を反応させると脱フッ素アリル化が進行し、目的物 **3** が 65 % の収率で得られた。光励起されたフェノール光触媒により基質 1 の一電子還元が起こり、その後脱フッ素化とアリルスズとのカップリングが進行する。また、ヒドロキシルアミンの導入も可能である。さらに、本反応において 40 種以上のフェノール類を光触媒として実験的に検討し、芳香環上置換基について DFT 計算によって得た各種パラメータを用いて重回帰分析を行うことにより触媒の最適化を目指している。



1 **2** **3** : up to 65%

1) M. Schmalzbauer, M. Marcon, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021**, *60*, 6270
2) N. Sugihara, K. Suzuki, Y. Nishimoto, M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9308.

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 E1143(11号館 [4階] 1143)

[E1143-2pm] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：小田木 陽、楠本 周平

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1143-2pm-01]
リソソーム染色剤LysoTracker Greenの合成研究

村田 貴嗣[1]、○小向 杏佳[1]、陸 穎佳[1]、村田 絵理[1]、佐藤 芙美[1]、平井 陽楓[1]、仙波 悠太[2]、高橋 俊介[2]、長原 礼宗[2]、椎名 勇[1] (1. 東京理科大学、2. 東京電機大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1143-2pm-02]
環境調和型ワンポット・タンデムカップリング反応を用いた光機能性化合物の効率的合成及びその評価

○三好 亜季[1]、大村 聡[2]、三好 徳和[1]、上野 雅晴[1] (1. 徳大院理工、2. 新居浜工業高等専門学校)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1143-2pm-03]
グアニジウム/次亜ヨウ素酸塩触媒を用いた3-アリール-2-オキシインドールの合成法の開発

○清水 祐汰[1]、森 偉央[1]、小田木 陽[1]、長澤 和夫[1] (1. 東京農工大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1143-2pm-04]
回収・再利用を目指した求核的トリフルオロメチル化剤の合成と性能評価

○池田 宙夢[1]、杉石 露佳[1]、網井 秀樹[1] (1. 群馬大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1143-2pm-05]
インターロック分子を指向した1,5-アントラセノファン誘導体の合成

○柏倉 大樹[1]、Yixuan Zhu[1]、大森 建[1] (1. 東京工業大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1143-2pm-06]
中員環脂環式エノンの不飽和位置による相対的安定性と、移動脱水素による遠隔位不飽和化

○岩崎 恵[1]、楠本 周平[1]、野崎 京子[1] (1. 東京大学大学院工学系研究科)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1143-2pm-07]
アプリロニンAのC5-C20位セグメント合成

○澤田 龍太郎[1]、南雲 紳史[1] (1. 工学院大学)

© 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

[E1143-2pm-08]

大量供給を志向した新規セラミド輸送タンパク質阻害剤HPCB-5の合成研究

上野 雅晴[1]、○田島 美来[1]、三好 徳和[1] (1. 徳島大学)

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1143-2pm-09]

キラルジカルボキシレート相関移動触媒を用いたフェノールおよびナフトールの脱芳香族的不斉フッ素化反応

○藤原 杏輔[1]、松林 祐希、三宅 由寛[1]、下垣 実央[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語

14:40 ~ 14:50

[E1143-2pm-10]

メチレンシクロプロパンの開環により生成するリンイリドを利用したWittig反応の開発と応用

○小牧 由芽[1]、鈴木 至[2]、芝田 育也[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学環境安全研究管理センター)

日本語

14:50 ~ 15:00

[E1143-2pm-11]

ルイス塩基によるメチレンシクロプロパンの環開裂を利用した活性アルケン類との環化反応

○松本 紗耶未[1]、鈴木 至[2]、芝田 育也[2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学環境安全研究管理センター)

日本語

15:00 ~ 15:10

[E1143-2pm-12]

キラルブレンステッド塩基と光増感剤の協奏的触媒作用による立体選択的[3+2]環化付加反応の開発

○西 健伸[1]、神作 八起[1]、山野本 健[1]、荒巻 吉孝[1]、浦口 大輔[2]、大井 貴史[1] (1. 名大院工・ITbM、2. 北大触研)

日本語

15:10 ~ 15:20

[E1143-2pm-13]

キラルリン酸を用いた窒素上無置換のアルキニルトリフルオロメチルケトイミンに対するエナンチオ選択的アリル化反応

○葛西 志保美[1]、有賀 紅葉[1]、内倉 達裕[1]、秋山 隆彦[1] (1. 学習院大学)

日本語

15:20 ~ 15:30

[E1143-2pm-14]

不斉有機超強塩基触媒を用いたオートタンデム触媒反応による光学活性ジアリールアルカン誘導体の合成

○加藤 拓郎[1]、Chen Hao[1]、近藤 梓[1]、寺田 眞浩[1] (1. 東北大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1143-2pm-15]
キラルリン酸触媒による不斉アリル化反応を用いたBastimolide Aの合成研究
○品川 尚弥[1]、梅宮 茂伸[1]、寺田 眞浩[1] (1. 東北大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

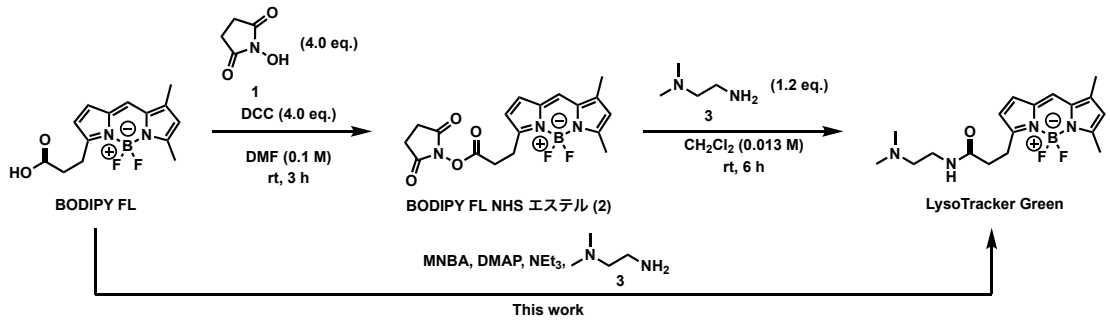
リソソーム染色剤 LysoTracker® Green の合成研究

（東理大理[1]・電機大理工[2]）村田 貴嗣[1]・○小向 杏佳[1]・陸 穎佳[1]・村田 絵理[1]・佐藤 芙美[1]・平井 陽楓[1]・仙波 悠太[2]・高橋 俊介[2]・長原 礼宗[2]・椎名 勇[1]
Synthetic Study of a Lysosomal Stain, LysoTracker® Green ([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, [2]*Faculty of Science and Engineering, Tokyo Denki University*)
Takatsugu Murata,[1] ○Kyoka Komukai,[1] YingJia Lu,[1] Eri Murata,[1] Fumi Sato,[1] Haruka Hirai,[1] Yuta Semba,[2] Syunsuke Takahashi,[2] Yukitoshi Nagahara,[2] Isamu Shiina[1]

LysoTracker® Green is used as the first choice of lysosomal stains. There is only one report of the synthetic method of LysoTracker® Green via the *N*-hydroxysuccinimide. In this study, we synthesized LysoTracker® Green with a method of MNBA-mediated dehydration reaction from BODIPY FL and evaluated the synthetic LysoTracker® Green as a lysosomal stain.
Keywords : BODIPY FL; LysoTracker® Green; MNBA

BODIPY FL を代表とするボロンジピロメテン構造を有する化合物は、さまざまな化合物への導入により多様な蛍光色素の合成に利用されている。中でも有用な化合物としてリソソーム染色色素である LysoTracker® Green が挙げられる。これまでに報告されている LysoTracker® Green の合成は活性エステルである BODIPY FL NHS エステル(**2**)を経由した方法が１例報告されているのみである [1,2]。また、そのほかの類縁体の多くも活性エステルを経由することで合成されており、BODIPY FL とアミンとを１工程で縮合する反応の開発が求められている。

我々は、抗腫瘍性化合物の作用機序解明を目的に薬理活性化合物と BODIPY FL との縮合体を種々得ている。これにより、当研究室で開発された脱水縮合剤 MNBA が BODIPY FL を用いた１工程での縮合反応に有効であることが示された [3]。そこで MNBA を用いた BODIPY FL の１工程の脱水縮合による LysoTracker® Green の合成を試みた。さらに、合成した LysoTracker® Green の染色剤としての品質評価を行った。本講演ではこれらの詳細を報告する。



1) Y.-Z. Zhang, Z. Diwu, R. P. Haugland, **1999**, US 005869689A.
2) D. J. Vocadlo, G. J. Davies, P. J. Robinson, A. McCluskey, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 9601–9609.
3) 村田貴嗣、米岡雨音、小向杏佳、安川優大、陸穎佳、浅原侑季、下仲基之、椎名勇、日本化学会第 103 春季年会、K704-1am-09 (2023).

© The Chemical Society of Japan

環境調和型ワンポット・タンデムカップリング反応を用いた光機能性化合物の効率的合成及びその評価

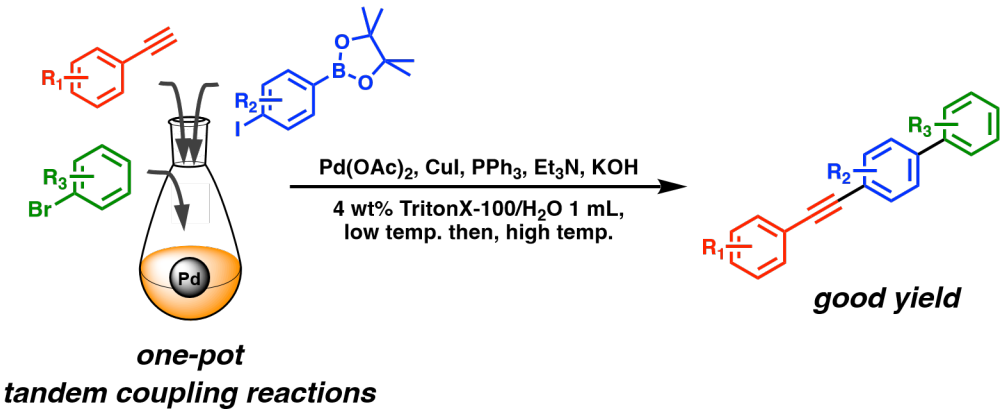
(徳大院理工[1]・新居浜工業高等専門学校[2]) ○三好 亜季[1]・大村 聡[2]・三好 徳和[1]・上野 雅晴[1]

Efficient synthesis of photofunctional compounds using environmentally benign one-pot tandem coupling reactions and their evaluation ([1]*Graduate School of Science and Technology, Tokushima University,* [2]*National Institute of Technology, Niihama College*) ○Aki Miyoshi,[1] Satoshi D Ohmura,[2] Norikazu Miyoshi,[1] Masaharu Ueno[1]

Although many studies on green chemistry have been reported recently, the purification process to obtain the products remains challenging. We have already developed the Sonogashira-Suzuki one-pot tandem coupling reaction using a nonionic surfactant (TritonX-100) and water as the reaction solvent. To realize an ideal green chemistry including the purification process, we have developed a synthesis method without organic solvents and silica gel for the purification, which is modeled on the synthesis of photofunctional compounds.
Keywords : One-pot; Tandem; Pd; Polyaryl; Green chemistry

ポリアリール化合物は医薬品や機能性材料において重要な基本骨格の 1 つであるが, その合成は複数のユニットを結合するため多段階の操作が必要となる。そのため, ポリアリール化合物の合成をワンポットで一挙に遂行することができれば非常に有用である。我々は既にノニオン型界面活性剤 (TritonX-100) を用いた水溶媒の下, 薗頭-鈴木ワンポット・タンデムカップリング反応の開発に成功している [1)]。

一方で, 近年グリーンケミストリーの研究は数多く報告されているものの, 精製過程は依然として課題が多い。今回我々は真のグリーンケミストリーを目指し, 反応終了後においても有機溶媒やシリカゲル等を用いない精製により光機能性化合物の合成を行った。その詳細について報告する。



1) 三好 亜季・三好 徳和・上野 雅晴, 日本化学会第 103 春季年会, P4-2am-33.

© The Chemical Society of Japan

グアニジウム/次亜ヨウ素酸塩触媒を用いた 3-アリール-2-オキシインドールの合成法の開発

（東農工大院工）○清水 祐汰・森 偉央・小田木 陽・長澤 和夫

Development of synthetic methodology for 3-aryl-2-oxindoles using guanidium hypoiodite salt catalyst

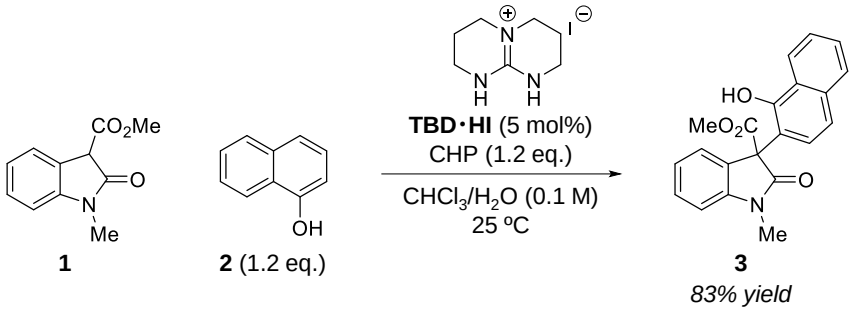
(*Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*)
○Yuta Shimizu, Io Mori, Minami Odagi, Kazuo Nagasawa

3-Aryl-2-oxindoles are found in a variety of natural products and pharmaceuticals. Previous synthetic methodologies for these structures require transition metal catalysts and strong bases, and an environmentally friendly methodologies are required. In this study, we investigated a Friedel-Crafts-type α-arylation of oxindole **1** with phenol derivatives in the presence of guanidium hypoiodite salt as a catalyst for the synthesis of 3-aryl-2-oxindoes. We found that the arylation of **1** and 1-naphthol (**2**) proceeded to give the corresponding 3-aryl-2-oxindole **3** in 75% yield under the conditions in chloroform in the presence of TBD･HI catalyst with CHP as an oxidant. The yield of **3** increased to 83% by applying the biphasic conditions of chloroform in water.

Keywords : organocatalyst; hypoiodite; aryl-oxindole; guanidine

【目的】3-アリール-2-オキシインドール骨格は、天然有機化合物や医薬品に広く見られる骨格である。当該構造はこれまで、遷移金属触媒や強塩基を用いた合成が報告されているが、より環境負荷の少ない合成法の開発が望まれている [1)]。本研究では、環境調和型の触媒系として、グアニジウム/次亜ヨウ素酸塩触媒 [2)]を用いた、オキシインドール化合物 **1** とフェノール類 **2** の Friedel–Crafts 型α-アリール化反応による、3-アリール-2-オキシインドール類の合成について検討を行った。

【実験･結果】TBD･HI 触媒存在下、クロロホルム溶媒中、酸化剤として CHP を用い、**1** に対して 1-ナフトール(**2**)を 1.2 等量反応させたところ、望むアリール化反応が進行し、3-アリール-2-オキシインドール **3** が収率 73%で得られた。反応条件を最適化したところ、クロロホルム-水の混合溶媒を用いることで、**3** の収率が 83%まで向上することを見出した。



【参考文献】

1) Hao, Y. J.; Hu, X. S.; Zhou, Y.; Zhou, J.; Yu, J. S. *ACS Catal.* **2019**, *10*, 955-993.

2) Odagi, M.; Nagasawa, K. *Chem. Rec.* **2023**, *23*, e202300030.

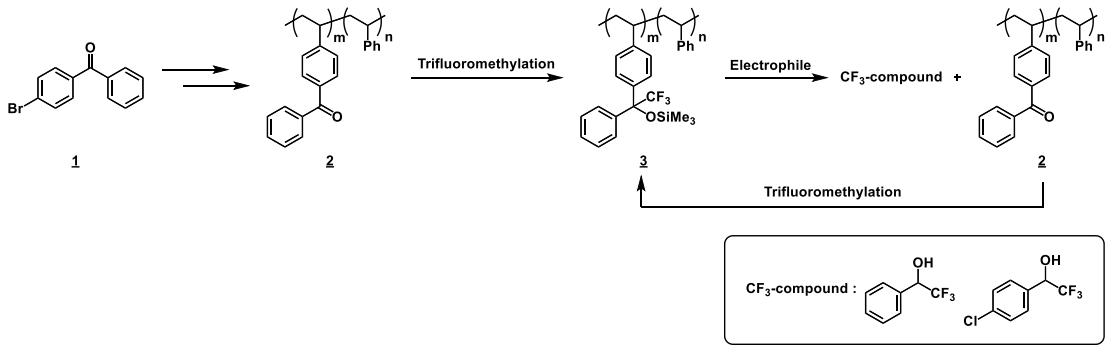
© The Chemical Society of Japan

回収・再利用を目指した求核的トリフルオロメチル化剤の合成と性能評価

（群馬大院理工）○池田宙夢・杉石露佳・網井秀樹
Synthesis and performance evaluation of recoverable and reusable reagents for trifluoromethylation (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○ Hiromu Ikeda, Tsuyuka Sugiishi, Hideki Amii

Trifluoromethyl compounds are widely used in pharmaceuticals, agrochemicals, and functional materials because of the powerful electron-withdrawing effect and enhancement of lipophilicity by CF_3 group. However, common reagents for trifluoromethylation are expensive and difficult to reuse. In this study, recoverable and reusable polymer reagents for trifluoromethylation were synthesized and their performance was investigated. Copolymer 2 was prepared by Suzuki-Miyaura cross-coupling and copolymerization with styrene using *p*-bromobenzophenone 1 as the starting material. Then, trifluoromethylation was performed to synthesize the polymer 3. Nucleophilic trifluoromethylation reactions with various electrophiles gave the trifluoromethyl compounds and coproduct 2. We will discuss about the scope of substrates for the present trifluoromethylating reagent 3 and the reuse of coproducts.
Keywords : Fluorine; Trifluoromethylation; Recovery; Reuse; Polymer

トリフルオロメチル基は有機化合物に電子求引性と脂溶性を賦与することから、医薬品や農薬、機能性材料など幅広く利用されている。しかし、一般的に利用されている求核的トリフルオロメチル化剤は高価であり、再利用が困難であるという課題がある。今回、容易に回収・再利用可能な高分子鎖を有する求核的トリフルオロメチル化剤を合成し、その性能の調査を行った。*p*-ブロモベンゾフェノン 1 を出発原料として鈴木-宮浦クロスカップリングとそれに続くスチレンとの共重合によりポリマー2 を合成した。その後、トリフルオロメチル化により、高分子鎖を有するトリフルオロメチル化剤 3 を合成した。そして、種々の求電子剤との求核的トリフルオロメチル化反応を行い、トリフルオロメチル化合物と共生成物 2 が得られた。本発表では、トリフルオロメチル化剤の基質適用範囲及び共生成物の再利用について述べる予定である。



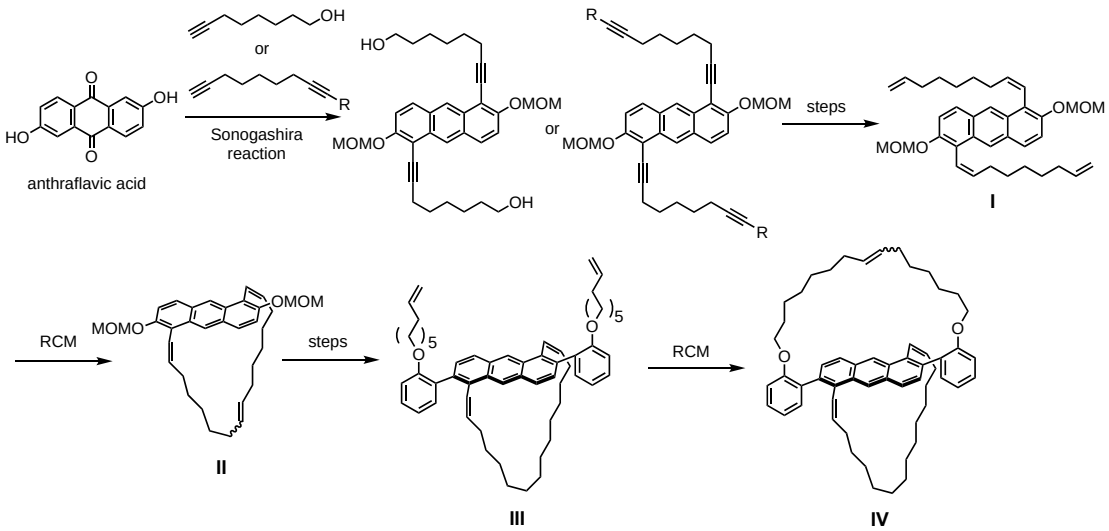
© The Chemical Society of Japan

インターロック分子を指向した 1,5-アントラセノファン誘導体の合成

（東工大理）○柏倉大樹・Yixuan Zhu・大森 建
(*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Hiroki Kashiwagura, Yixuan Zhu, Ken Ohmori

Cyclophanes are interesting structural motifs, potentially serving as a building block of an interlocking molecules. Previously, we reported an efficient synthetic approach to 1,5-anthracenophane derivatives bearing a simple hydrocarbon ansa-chain. We will report here a further study on the synthesis of the 1,5-anthracenophane derivative, developing an alternative synthesis approach. In addition, we attempted synthesis of double-stranded anthracenophane derivatives. Details will be reported in this presentation.
Keywords : Cyclophane; Anthracenophane; Cyclization; Diels-Alder Reaction

シクロファンは、ユニークなトポロジー分子の構成単位となる化合物群であり、これまでに様々な合成研究が行われてきた。我々は、昨年の春季年会において、アントラフラビン酸を出発原料とし、単純な炭化水素基で架橋された 1,5-アントラセノファン誘導体前駆体 **I** の合成法を報告した。今回、新たな合成法として、脱水によって末端アルケン部を構築する方法とテトラインを経由する方法を検討した。さらに、合成した環化前駆体 **I** の閉環オレフィンメタセシス（RCM）にて得られるアントラセノファン **II** に新たな側鎖単位を連結（**II**→**III**）、続く RCM を行い 2 つ目の架橋鎖を構築することに成功した。さらに、得られたアントラセノファン誘導体を用いてインターロック分子の合成を検討し、いくつかの興味深い知見を得たので報告する。



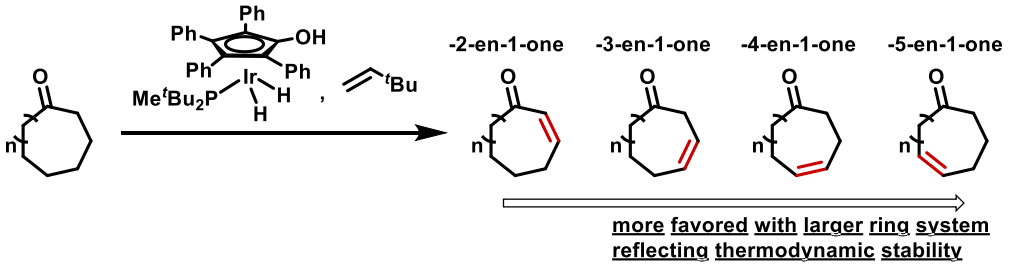
© The Chemical Society of Japan

中員環脂環式エノンの不飽和位置による相対的安定性と、移動脱水素による遠隔位不飽和化

（東大院工[1]）○岩崎 恵[1]・楠本 周平[1]・野崎 京子[1]
Relative Stability of Medium-sized Alicyclic Enones Depending on the Position of C–C Double Bonds. Unsaturation of C–C Single Bonds at Remote Positions via Transfer Dehydrogenation. ([1]*Graduate School of Engineering, the University of Tokyo*) ○Megumi Iwasaki,[1] Shuhei Kusumoto,[1] Kyoko Nozaki[1]

In medium-ring cyclic systems, planar alignment of two or more π-bonding systems causes unfavorable conformations. Therefore, the stabilization and preference of the conjugated system is weakened compared to the unconjugated system. In 1966, Heap and Whitham reported the interconversion of α,β-unsaturated cycloalkenone and β,γ-unsaturated cycloalkenone [1]. The preference of β,γ-unsaturated cycloalkenone was reported to be more pronounced with larger ring system, 80% with C8 and >99% with C9 cycloalkenone. For medium-ring unsaturated ketones, theoretical calculations suggested that structures with olefin at distal positions become more stable as the number of ring members increases. The direct access to distal unsaturated ketones reflecting thermodynamic stability has been accomplished by iridium catalyzed transfer dehydrogenation. This result contrasts with reported α,β-dehydrogenation systems whose strategies rely on the high activity of αC–H bond.
Keywords：　Medium-Sized Cyclic Compounds, Dehydrogenation

中員環化合物では、2 つ以上のπ結合が同一平面上に整列した構造が不利となり、非共役系に対する共役系の安定化と優先性が弱まる。1966 年に Heap らは、中員環α,β-不飽和ケトンとβ,γ-不飽和ケトンの相互変換により、環員数の増加とともにβ,γ-不飽和ケトンの比率が大きくなり、8 員環では 80%、9 員環では 99%がβ,γ-不飽和ケトンに変換することを報告した [1]。本研究では、中員環不飽和ケトンでは環員数が大きくなるとより遠隔位に不飽和結合を持つ構造が安定になることを理論計算から予測した。また、イリジウム錯体を用いた中員環ケトンの移動脱水素反応による遠隔位不飽和ケトン合成を達成した。本反応では、これまでに報告されてきた官能基のαC–H 結合の高い反応性に依存したα,β-脱水素反応とは異なり、熱力学的安定性を反映した不飽和環状カルボニル化合物が得られる。



1) Heap, N.; Whitham, G. H. *J. Chem. Soc. B*, **1966**, 164-170

© The Chemical Society of Japan

アプリロニン A の C5-C20 位セグメント合成

（工学院大学 先進工 [1]）○澤田 龍太郎 [1]・南雲 紳史 [1]

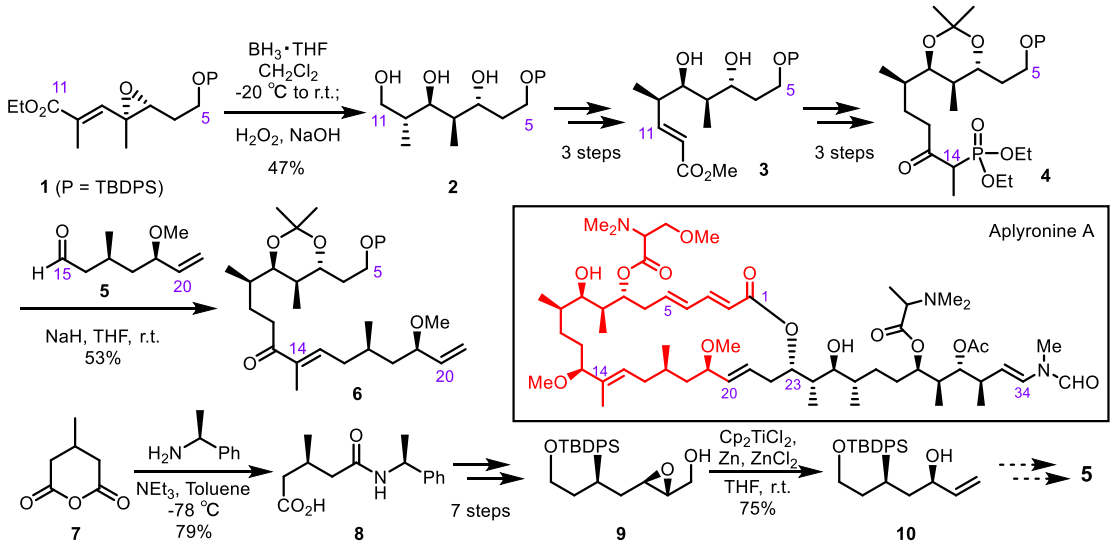
Synthesis of the C5-C20 segment of aplyronine A ([1]*School of Advanced Engineering, Kogakuin University*) ○Ryutaro Sawada,[1] Shinji Nagumo[1]

Aplyronine A is an antitumor active 24-membered macrolide isolated from *aplysia kurodai*. It has four-consecutive asymmetric centers at three sites. We present here the construction of C5-C20 segments based on originally developed constructing method of four-consecutive asymmetric centers. The treatment of epoxy unsaturated ester **1** with BH_3•THF followed by addition of H_2O_2/NaOH resulted in S_N2' reaction by hydride, reduction of ester, and hydroboration to give triol **2** in a single step. Compound **2** was converted into phosphonate **4** through six steps, of which HWE reaction with aldehyde **5** generated the C5-C20 segment **6**.

Keywords : Four consecutive asymmetric centers; aplyronine A; Epoxy unsaturated ester; BH_3·THF; one-pot reaction

アプリロニン A は *aplysia kurodai* から単離される強力な抗腫瘍活性を有する 24 員環マクロライドである。その構造中には 4 連続不斉中心が 3 カ所存在する。それらの立体配置は当研究室で独自に開発した反応を利用することで構築できると考え、合成研究に取り組んでいる。今回は C5－C20 位の合成を検討した。

エポキシ不飽和エステル **1** に対しBH_3·THF を作用させると、ヒドリドの S_N2'反応、エステルの還元、ヒドロホウ素化が連続的に進行する。その反応系中に H_2O_2/NaOH を加えると 1 段階 47%の収率で **2** を得ることができた。6 工程でホスホネート **4** に変換後、別途合成した **5** との Horner-Wadsworth-Emmons 反応によりアプリロニン A の C5－C20 位にあたるエノン **6** を合成した。また、最初に行った **5** の合成は多段階を要したので、**7** の不斉非対称化で得られる **8** からの合成も検討している。



© The Chemical Society of Japan

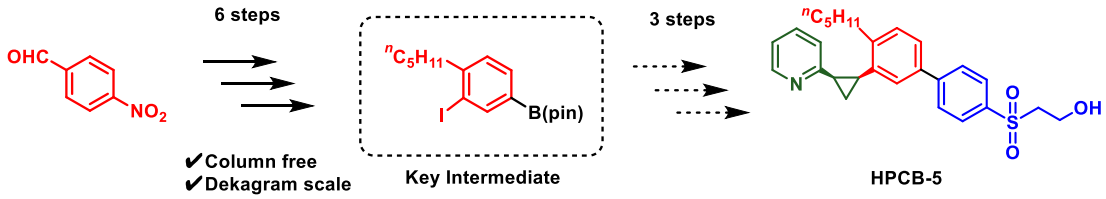
大量供給を志向した新規セラミド輸送タンパク質阻害剤 HPCB-5 の合成研究

(徳島大学理工学部) 上野雅晴・○田島美来・三好徳和
Synthetic study of HPCB-5, a novel ceramide transport protein inhibitor for mass supply(*Faculty of Science and Technology Tokushima University)* Masaharu Ueno, ○Miku Tashima, Norikazu Miyoshi

We recently developed HPCB-5, a ceramide transport inhibitor for proteins that transport ceramide biosynthesized in the endoplasmic reticulum to the Golgi apparatus with a ceramide-unmimetic biphenyl structure. Although previous HPCB-5 synthesis methods used efficient one-pot tandem coupling reactions and included analog synthesis, there are many improvements to be made in the synthesis of the unit of the intermediate. Therefore, we developed a new synthetic route for HPCB-5 aimed at mass supply and does not use column chromatography for purification.
Keywords : *One-pot; Tandem; HPCB-5; Ceramide transport inhibitor; Green chemistry*

当研究室で開発された HPCB-5 は小胞体で生合成されたセラミドをゴルジ体に輸送するタンパク質の阻害剤であり、セラミド非模倣型のビフェニル構造を持つ。これは現時点で最も高い活性を示すセラミド模倣型タンパク質阻害剤 HPA-12 と同等の活性を持つことが分かっている [1)]。

しかしながら HPCB-5 はワンポットタンデムカップリング反応を用い類縁体も含めて効率的に合成しているものの、原料ユニットの合成には改善すべき点が多くある。そこで大量供給を志向すると同時に、環境調和の観点から精製過程における有機溶媒の使用量削減を目指し、精製にカラムクロマトグラフィーを利用しない新たなルートによる HPCB-5 の合成研究を行った。現在グラムスケールでの鍵中間体の合成に成功しており、講演ではその詳細を報告する。



1) N. Nakano, M. Ueno, S. Sakai, D. Egawa, S. Kawasaki, K. Kumagai, M. Suzuki, S. Kobayashi, K. Hanada, S. Kobayashi, *Communications. Chemistry*, **2019**, *2*, Articlenumber:20;

© The Chemical Society of Japan

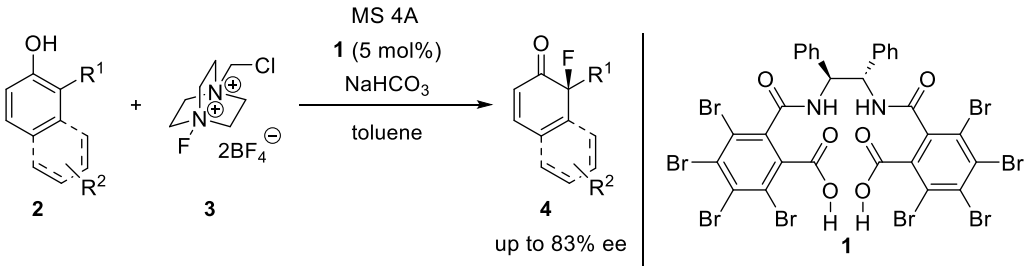
キラルジカルボキシレート相関移動触媒を用いたフェノールおよびナフトールの脱芳香族的不斉フッ素化反応

（兵庫県大理）○藤原　杏輔・松林　祐希・三宅　由寛・下垣　実央
Dearomative asymmetric fluorination of phenols and naphthols using chiral dicarboxylate phase-transfer catalyst (*School of Science*, *University of Hyogo*) ○ Kyosuke Fujiwara, Matsubayashi Yuki, Yoshihiro Miyake, Mio Shimogaki

Organic fluorine compounds are widely used for pharmaceuticals and agrochemicals because of their metabolic stability and pharmacological activity derived from the small atomic size and high electronegativity. Thus, it is desirable to develop enantioselective fluorination. In this presentation, we describe the asymmetric fluorinative dearomatization of phenols and naphthols using a novel chiral dicarboxylate catalyst.
Keywords：dearomatization reaction, asymmetric fluorination, organocatalyst

有機フッ素化合物は、フッ素の原子サイズの小ささと電気陰性度に由来する代謝安定性や薬理活性の効果があるため、多くの医薬品や農薬などに利用されている。そのため、効率的エナンチオ選択的フッ素導入法の開発が望まれている。本研究では、当研究室で開発したキラルジカルボキシレート相関移動触媒 **1** を用いたフェノールやナフトール類の脱芳香族的不斉フッ素化反応を検討した[1)]。

触媒 **1** 存在下、フェノールまたはナフトール基質 **2**、フッ素化剤 **3** および塩基を混合し、トルエン中室温で反応を行ったところ、脱芳香族化反応が進行し、対応するフッ素化生成物 **4** が得られた。塩基として炭酸水素ナトリウムを用い、モレキュラーシーブ 4A を加えることで、再現性高く反応が進行することが確認でき、最高 83%ee で生成物を得ることに成功した。発表では、基質の適用範囲を含め詳細を述べる予定である。



2　**3**　**4**　**1**

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

メチレンシクロプロパンの開環により生成するリンイリドを利用したWittig反応の開発と応用

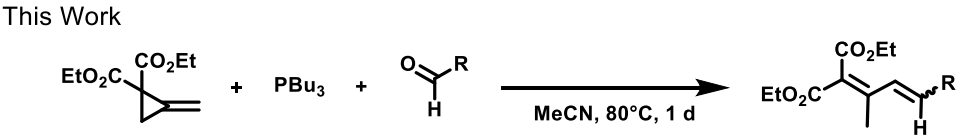
（阪大院工[1]・環境安全研究管理センター[2]）○小牧 由芽[1]・鈴木 至[2]・芝田 育也[1,2]
Development and application of Wittig reaction using phosphonium ylide generated by ring-opening of a methylenecyclopropane ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Research Center for Environmental Preservation, Osaka University*) ○Yume Komaki,[1] Itaru Suzuki,[2] Ikuya Shibata,[1,2]

Wittig reaction is a reliable way to prepare alkenes from carbonyls. It requires phosphonium ylides generated from the corresponding alkyl halides and strong bases. Recently, the generation of phosphonium ylides *via* a Michael addition of phosphines to α,β-unsaturated esters? without using strong bases has been developed. Our group has focused on a methylenecyclopropane (MCP) that generates a reactive ring-opened intermediate by Lewis acids. In this study, phosphines were found to open the MCP to react with aldehydes without strong bases. The formation of the phosphonium ylide was confirmed by isolation. This method was applied to a catalytic Wittig reaction in the presence of silanes.

Examination of conditions using stoichiometric amounts of phosphine yielded the desired 1,3-dienes in good yield with *E*-selectively. When silane was added to this system to investigate catalyzing phosphine, no product above the catalytic amount was obtained. Therefore, we further added an acid catalyst that promotes ring-opening, and enabled the reaction catalytic to obtain 70% yield of the desired 1,3-diene.

Keywords : Wittig Reaction; Cyclopropane; Phosphonium Ylide; Ring-Opening Reaction

Wittig反応はカルボニル類からアルケンを得る信頼性の高い合成法である。この反応ではリンイリド生成時に強塩基を使用するが、近年その使用を回避した手法が注目されている。本研究では、強塩基を用いずメチレンシクロプロパン（MCP）がホスフィン類によって開環することでリンイリドが生じ、カルボニル類と Wittig 反応を起こすことを見出した。また、シラン共存化によるホスフィン類の触媒化も試みた。



ホスフィン量論量での条件検討の結果、良好な収率かつ *E* 体選択的に目的の 1,3-ジエンが得られた。基質展開を行ったところ、塩基に敏感なエステル基を持つアルデヒドや、反応性の低い脂肪族アルデヒドを含む幅広い基質で反応が進行した。本系にシランを加え、ホスフィンの触媒化を検討したが、触媒量以上の生成物は得られなかった。そこで、反応の追跡を行った結果、ホスフィンによる MCP の開環反応より速くアルデヒドが消費される副反応が原因であることが判明した。そのため、開環促進効果のある酸触媒を添加したところ、目的生成物の収率が 70%にまで向上した。

© The Chemical Society of Japan

ルイス塩基によるメチレンシクロプロパンの環開裂を利用した活性アルケン類との環化反応

（阪大院工[1]・阪大環境安全セ[2]）○松本 紗耶未[1]・鈴木 至[2]・芝田 育也[2]

Annulation of Activated Alkenes with a Methylenecyclopropane *via* Ring-Opening by Lewis Bases ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Resach Center for Environmental Preservation, Osaka University*) ○Sayami Matsumoto,[1] Itaru Suzuki,[2] Ikuya Shibata[2]

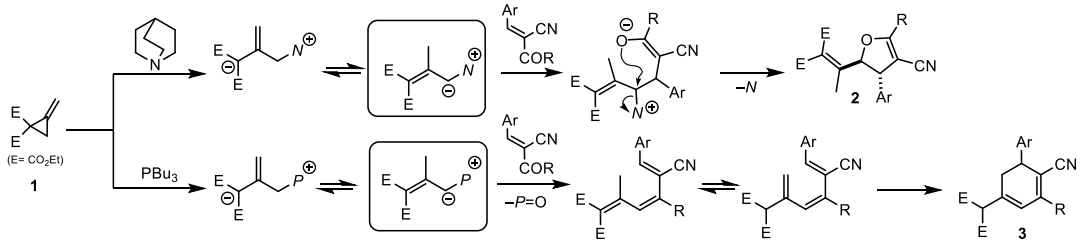
We have developed catalytic annulations of a ring-opened methylenecyclopropane (MCP **1**) with activated alkenes having cyano groups catalyzed by Lewis acids[1,2]. In this study, a novel annulation of MCP with acyl cyanoalkenes in the presence of Lewis bases was investigated. As a result, dihydrofurans **2** were obtained with a catalytic amount of quinuclidine, and 1,3-cyclohexadiene **3** was generated with a stoichiometric amount of tributylphosphine.

As a possible reaction mechanism, in the case using quinuclidine catalyst, MCP **1** is isomerized after ring-opening to an *N*-ylide intermediate. After addition to the alkene, the ring closure gives rise to **2** and the catalyst is regenerated. On the other hand, in the presence of PBu_3, after ring-opening of MCP **1**, a *P*-ylide intermediate is formed, which undergoes a Wittig reaction with the ketone site of the alkene. After isomerization to the resulting 1,3,5-hexatriene, electrocyclic reaction proceeds to yield **3**.

Keywords : Methylenecyclopropane*;* Ring-Opening*;* Lewis Bases

我々は、メチレンシクロプロパン（以下、MCP **1**）の開環体と活性アルケンの触媒的付加環化反応に取り組んでおり [1)]、最近ではアシルシアノアルケンとのルイス酸触媒反応を報告している [2)]。本研究では、新たな触媒系として、ルイス塩基による MCP の開環を利用した環化反応を検討した。その結果、キヌクリジン触媒存在下ではジヒドロフラン環 **2** が得られ、化学量論量の PBu3 存在下では 1,3-シクロヘキサジエン **3** が得られた。

下図に示すように、キヌクリジン存在下では、MCP **1** は開環後に異性化し、*N*-イリド中間体が生成する。これがアルケンに付加後に閉環することで **2** が生じ触媒が再生する。一方で、PBu_3 存在下では、MCP **1** の開環後に *P*-イリド中間体が生成し、アルケンのケトン部位と Wittig 反応を起こす。生じた 1,3,5-ヘキサトリエンが異性化後に電子環状反応が進行し、**3** が得られる。



1) a) I. Shibata *et al., Org. Lett.* **2017***, 19,* 2690. b) I. Shibata *et al., Eur. J. Org. Chem.* **2019***,* 3658.
2) I. Shibata *et al., Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *5*, 2785.

© The Chemical Society of Japan

キラルブレンステッド塩基と光増感剤の協奏的触媒作用による立体選択的[3+2]環化付加反応の開発

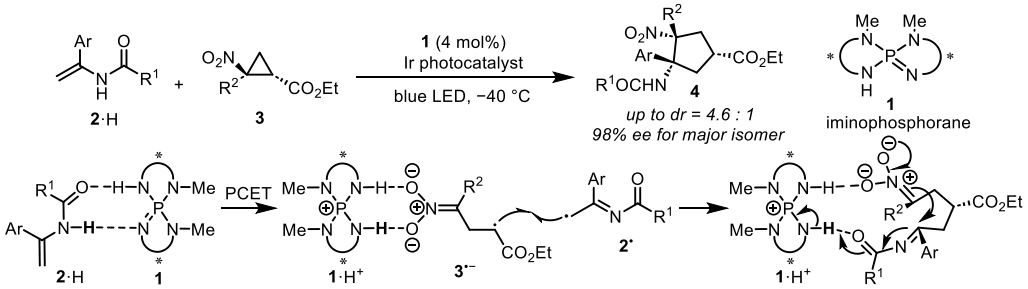
（名大院工・ITbM[1]・北大触研[2]）○西 健伸[1]・神作 八起[1]・山野本 健[1]・浦口 大輔[2]・荒巻 吉孝[1]・大井 貴史[1]

Development of Stereoselective [3+2] Cycloaddition Reaction by Synergistic Catalysis of Chiral Brønsted Base and Photosensitizer ([1]*Graduate School of Engineering and ITbM, Nagoya University*, [2]*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) ○Kenshin Nishi,[1] Yaoki Kansaku,[1] Ken Yamanomoto,[1] Daisuke Uraguchi,[2] Yoshitaka Aramaki,[1] Takashi Ooi[1]

Stereoselective bond-forming reactions utilizing chiral ion-pair catalysts offer powerful tools for the construction of stereochemically defined molecular frameworks, but catalytic control of ionic radicals remains a significant challenge. In this study, we developed a stereoselective [3+2] cycloaddition reaction between enamides and nitrocyclopropanes under the synergistic catalysis of iminophosphorane as a chiral Brønsted base and iridium-based photosensitizer with visible-light irradiation. Iminophosphorane **1** activates enamide **2**·H as a Brønsted base for effecting proton-coupled electron transfer (PCET) with the excited state of the photosensitizer to generate **2**•. The resultant chiral aminophosphonium **1**·H^+ controls the stereochemistry of both radical-radical coupling between nitrocyclopropane-derived anion radical **3**•⁻ and **2**•, and intramolecular nitro-Mannich reaction to afford multi-functionalized cyclopentane **4** in a stereoselective manner.

Keywords : Chiral Brønsted base; Stereoselective cycloaddition; Proton-coupled electron transfer (PCET); Photoredox catalyst; Radical-radical coupling reaction

分子性の触媒を用いた不斉合成の著しい進展の中で、イオンラジカルを活性種とする反応の触媒的な立体制御法の開拓は未だ発展途上にある。我々はこれまで、キラルアミノホスホニウム塩 **1**·H^+によるアニオンラジカルの制御に基づく立体選択的なラジカル−ラジカルカップリング反応を実現している[1)]。今回我々は、その共役塩基であるイミノホスホラン **1** とイリジウム光触媒の協奏的な触媒作用による、エナミド **2**·H とニトロシクロプロパン **3** の立体選択的な[3+2]環化付加反応を開発した。**1** は励起光触媒の存在下、プロトン共役型電子移動(PCET)により **2**•を発生させ、その結果生じる **1**·H^+が **3** から生成するアニオンラジカル **3**•⁻と **2**•とのラジカル−ラジカルカップリング反応と分子内ニトロマンニッヒ反応を制御することで多官能基化されたシクロペンタン **4** の立体選択的な合成が可能となる。



1) D. Uraguchi, N. Kinoshita, T. Kizu, T. Ooi . *J. Am. Chem. Soc*. **2015**, *137*, 13768.

© The Chemical Society of Japan

キラルリン酸を用いた窒素上無置換のアルキニルトリフルオロメチルケトイミンに対するエナンチオ選択的アリル化反応

（学習院大理）○葛西志保美・有賀紅葉・内倉達裕・秋山隆彦

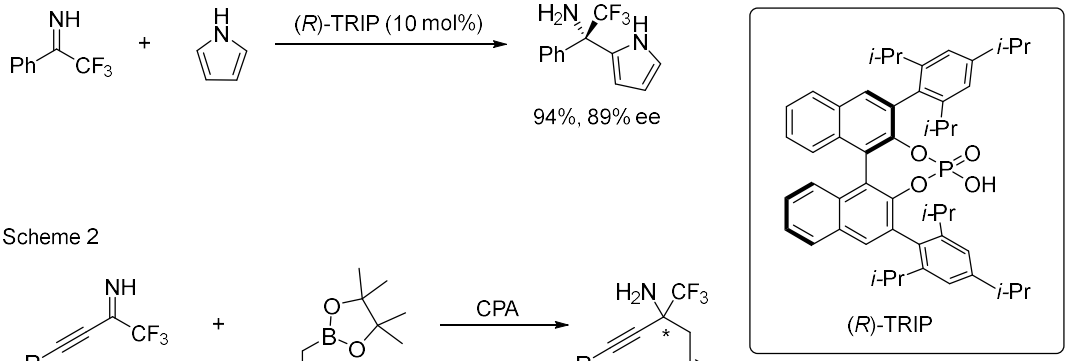
Chiral phosphoric acid catalyzed enantioselective allylation of *N*-unsubstituted alkynyl trifluoromethylketimines

(Faculty of Science, Gakushuin University) ○Shihomi Kasai, Kureha Aruga, Tatsuhiro Uchikura, Takahiko Akiyama

Because α-trifluoromethylated amines have attracted much attention due to their high biological activities, enantioselective synthesis of those compounds is an important issue in organic synthesis. We previously reported enantioselective Friedel–Crafts alkylation reaction of pyrrole with *N*-unprotected trifluoromethyl ketimines using chiral phosphoric acid. In this study, we focused on allylation reaction and found that allylboronate is a suitable nucleophile.
Keywords: asymmetric catalyst, trifluoromethyl group, chiral phosphoric acid, ketimine

α位にトリフルオロメチル基を有する光学活性アミン類の中には、高い生理活性を有する化合物が存在する。これらのアミンを光学純度良く合成する不斉合成反応の開発は有機合成化学において重要な研究課題の一つである。当研究室では、キラルリン酸存在下、窒素上無置換のトリフルオロメチルケトイミンに対するエナンチオ選択的Friedel-Crafts アルキル化反応が効率よく進行することを報告している（Scheme 1）[1)]。本研究では、窒素上無置換のアルキニルトリフルオロメチルケトイミンのエナンチオ選択的アリル化反応に注目し、アリルホウ素酸エステル **2** を作用させるとアリル化体 **3** が効率よく得られることを見出した（Scheme 2）。

Scheme 1



Scheme 2

1) Miyagawa, M.; Yoshida, M.; Kiyota, Y.; Akiyama, T. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5677-5681.
Uchikura, T.; Suzuki, R.; Suda, Y.; Akiyama, T. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4784-4787.
Aruga, K.; Suzuki, R.; Uchikura, Y.; Akiyama, T. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4699-4703.

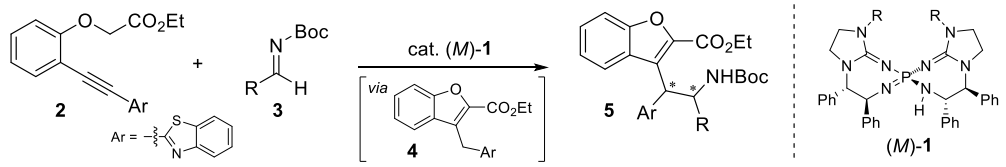
© The Chemical Society of Japan

不斉有機超強塩基触媒を用いたオートタンデム触媒反応による光学活性ジアリールアルカン誘導体の合成

（東北大院理）○加藤 拓郎・Hao Chen・近藤 梓・寺田 眞浩
Synthesis of Chiral Diarylalkane Derivatives by Auto-Tandem Catalysis with Chiral Organosuperbase (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Takuro Kato, Hao Chen, Azusa Kondoh, Masahiro Terada

The auto-tandem catalysis is a process in which one catalyst promotes more than two mechanistically distinct processes in a single reactor. Auto-tandem catalysis with a Brønsted base catalyst is particularly attractive due to its operational simplicity and the mildness of the reaction conditions. We have been focusing on the development of new reactions based on auto-tandem catalysis with a strong Brønsted base, in which less acidic compounds are employed as a substrate and an intermediate. In this study, we investigated the enantioselective reaction which involved the intramolecular cyclization of less acidic alkynyl esters and the subsequent intermolecular addition of diarylmethanes with *N*-Boc imines. A chiral organosuperbase catalyst efficiently promoted the reaction, and the corresponding chiral diarylalkanes were obtained in good yields with high diastereo- and enantioselectivities.
Keywords : Base Catalysis; Tandem Reaction; Addition Reaction; Asymmetric Reaction; Organocatalysis

オートタンデム触媒反応は、一つの触媒が独立した複数の素反応を触媒する連続反応である[1]。ブレンステッド塩基を触媒として適用する場合、基質に対しブレンステッド塩基を作用させるという極めて簡便な操作によって、複雑な化合物を一挙に合成することができる。しかしながら、一般に触媒として用いられるブレンステッド塩基の塩基性が低いことに起因して、これまでに開発された反応は酸性度の高い基質を用いた画一的な反応に限られていた。これに対し、我々はオートタンデム触媒反応に強塩基性ブレンステッド塩基触媒を適用し、酸性度が低い化合物を基質および中間体として利用する新たな反応の開発に取り組んでいる[2]。今回、強塩基性を有するキラルブレンステッド塩基触媒を用い、アルキニルエステル **2** の分子内環化および異性化とこれにより生じるジアリールメタン **4** のイミン **3** への分子間付加を組み合わせた不斉オートタンデム触媒反応の開発に取り組んだ。検討の結果、不斉有機超強塩基触媒 (*M*)-**1** を用いることで、アルキン末端にベンゾチアゾリル基を有するアルキニルエステル **2** と *N*-Boc イミン **3** の反応が速やかに進行し、対応する光学活性ジアリールメタン誘導体 **5** が高い立体選択性で得られることを見いだした。



1) D. E. Gog, E. N. dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2365. 2) A. Kondoh, C. Ma, M. Terada, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 10894.

© The Chemical Society of Japan

キラルリン酸触媒による不斉アリル化反応を用いた Bastimolide A の合成研究

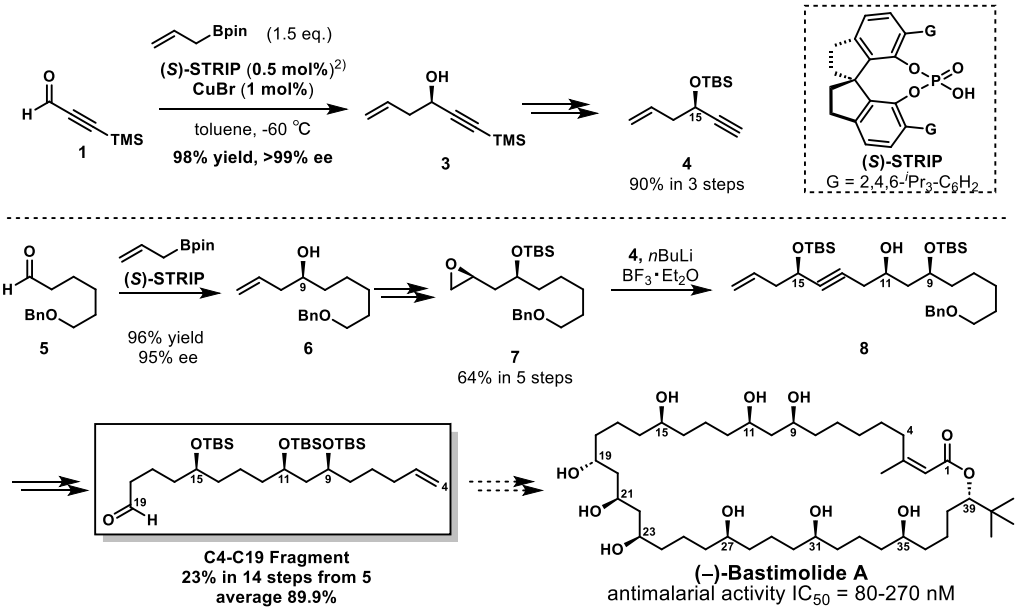
（東北大院理）○品川尚弥・梅宮茂伸・寺田眞浩

Synthetic Study of Bastimolide A Using Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Asymmetric Allylation (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Naoya Shinagawa, Shigenobu Umemiya, Masahiro Terada

Bastimolide A is a 40-membered polyhydroxy macrolide possessing potent antimalarial activity.[1] We established an efficient synthetic route toward the key C4-C19 fragment of bastimolide A in a total of 23% yield with a longest liner sequence of 14 steps from simple starting materials. The key steps in the present synthesis are the enantioselective allylation reaction by chiral phosphoric acid/transition metal cooperative catalysis.[2] and the epoxide opening reaction by enantioenriched alkyne **4**. Our synthetic route can efficiently afford a 1, 3, 7-*syn* triol structure in highly stereoselective and catalytic manner.

Keywords : Organocatalyst, Chiral Phosphoric Acid, Total Synthesis, Macrolide

Bastimolide A は 2015 年に Gerwick らによって単離・構造決定された強力な抗マラリア活性を有する 40 員環ポリヒドロキシマクロリドである[1]。我々は、特徴的なポリオール構造を有する本化合物並びにその類縁体を網羅的に合成可能な合成戦略の確立を目指し研究を行った。その結果、キラルリン酸/遷移金属共触媒を用いた不斉アリル化[2]を鍵反応として用いることで、Bastimolide A の C4-C19 フラグメントを 14 工程、総収率 23%で合成することに成功した。本合成ルートでは、キラルリン酸触媒を用いた不斉アリル化によって得られる末端アルキン **4** とエポキシド **7** を連結することで 1, 3, 7-*syn* トリオール構造を触媒的に構築することに成功した。



1) W. H. Gerwick *et al.*, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7849. For the total synthesis of bastimolide A, see: A. B. Smith *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022,** *61,* e202204884.
2) S. Umemiya and M. Terada, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3767.

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:40 H933(9号館 [3階] 933)

[H933-2am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：中山 淳、堤 大洋

日本語
9:00 ~ 9:10
[H933-2am-01]
多環式炭素骨格をもつヒペルラロンAの合成研究
○飯泉 英忠[1]、高林 徹[1]、大好 孝幸[1]、木越 英夫[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H933-2am-02]
渦鞭毛藻由来ポーチミンAのアセタール部分モデルの合成検討
○高杉 裕一郎[1]、藤原 憲秀[1] (1. 秋田大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H933-2am-03]
ルブロロンAの中央骨格の合成研究
○大山 敦武[1]、川村 あかり[1]、石垣 七海[1]、竹下 愛理咲[1]、藤原 憲秀[1] (1. 秋田大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H933-2am-04]
アポトーシス誘導物質テルペンドール E の合成研究
○木村 瑞貴[1]、堤 大洋[1]、早川 一郎[1] (1. 日大院総合基)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H933-2am-05]
モノテルペンアルカロイドSB-203207の合成研究
○蓮見 聖人[1]、堤 大洋[1]、早川 一郎[1] (1. 日大院総合基)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H933-2am-06]
(+)-Bipenicilisorinの構造決定研究
○福田 瑛吾[1]、藤原 維吹[1]、丸野 翔輝[1]、本村 海輝[1]、品田 哲郎[1]、中山 淳[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H933-2am-07]
ストリキノスアルカロイド類の網羅的合成研究
○中原 晃[1]、細田 忠弘[1]、堤 大洋[1]、早川 一郎[1] (1. 日大院総合基)

日本語
10:10 ~ 10:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

[H933-2am-08]
ストリキノス骨格構築を指向した新規なピロリジン構築法の開発
○細田 忠弘[1]、中原 晃[1]、堤 大洋[1]、早川 一郎[1] (1. 日大院総合基)

10:20 ~ 10:30
休憩

日本語
10:30 ~ 10:40
[H933-2am-09]
(+)-LL-Z1640-2の合成
中山 淳[1]、○橋本 直樹[2]、難波 康祐[2]、品田 哲郎[1] (1. 大阪公立大学、2. 徳島大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[H933-2am-10]
生体内標的分子の同定を指向したLL-Z1640-2アナログの合成
○山﨑 理佳[1]、品田 哲郎[1]、中山 淳[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[H933-2am-11]
7',8'-Dihydroaigialospirolの全合成
○山中 日出光[1]、品田 哲郎[1]、中山 淳[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H933-2am-12]
骨格転位を鍵とするグラヤナンジテルペノイドの合成研究
○鎌田 英寿[1]、溝口 玄樹[1]、坂倉 彰[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H933-2am-13]
生合成仮説に基づくグラヤナン骨格からカルマネル骨格への骨格転位反応
○鶴山 大河[1]、小林 正治[1] (1. 大阪工業大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[H933-2am-14]
過酸化エルゴステロールの常温異性化反応を鍵とする菌ステロール類の生体模倣合成
○東郷 ひなた[1]、長安 聡紀[1]、小林 正治[1] (1. 大阪工業大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[H933-2am-15]
アミンおよびアミノ酸由来の官能基を含むヘリセノン類の全合成
○田中 健太[1]、中村 咲希[1]、小林 正治[1] (1. 大阪工業大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

多環式炭素骨格をもつヒペルラロン A の合成研究

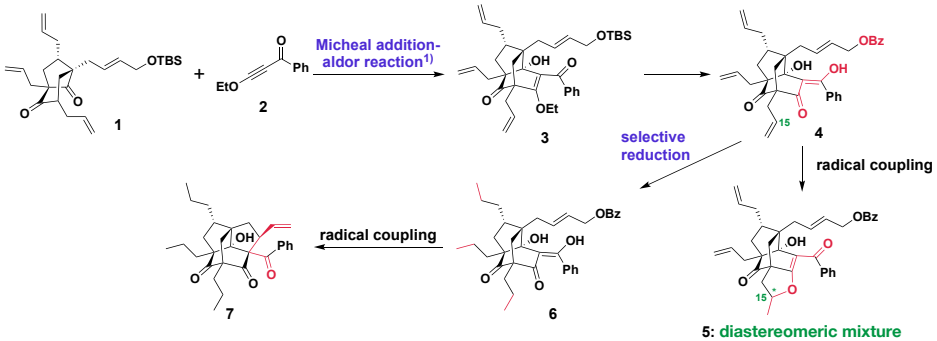
（筑波大院数理物質 [1]）○飯泉英忠 [1]・高林徹 [1]・大好孝幸 [1]・木越英夫 [1]

Synthetic study of hyperuralone A, with a polycyclic carbon skeleton ([1] *Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*,) ○Hidetada Iizumi[1], Toru Takabayashi[1], Takayuki Ohyoshi[1], Hideo Kigoshi[1]

Hyperuralone A, a PPAP (Polycyclic polyprenylated acylphloroglucinol), was isolated from the *Hypericum hookerianum*. Because this compound has a unique strained tetracyclo [5.3.1.1^{4,9}.0^{4,11}]dodecane framework, it is a challenging target in synthetic organic chemistry. The synthetic route of construction of its skeleton is shown below. Tricyclic compound **3** was synthesized from bicyclic compound **1** and ynone **2** by the tandem Michael addition-intramolecular aldol reaction[1)] established in our laboratory. Tricyclic compound **3** was convertrd to cyclization precursor **4** by replacement of the protecting group and hydrolysis. Fe (III) induced radical coupling of cyclization precursor **4** gave the undesired compound **5**, which was cyclized at C15 olefin. Therefore, we synthesized a cyclization precursor **6**, in which all terminal olefins were reduced, and succeeded in constructing **7** with the desired tetracyclo[5.3.1.1^{4,9}.0^{4,11}]dodecane skeleton by the similar radical coupling conditions. Herein we report the details of the construction of the skeleton and synthetic studies toward the total synthesis.

Keywords : Hyperuralone A; PPAP; radical coupling

ヒペルラロン A はヒマラヤ金糸梅より単離・構造決定された PPAP(多環式ポリプレニル化アシルフロログリシノール)類である。高度に歪んだテトラシクロ[5.3.1.1^{4,9}.0^{4,11}]ドデカン骨格を有しており、有機合成化学的に挑戦的な合成標的である。下図にその骨格構築の合成経路を示す。当研究室で確立されたタンデム型マイケル付加-分子内アルドール反応 [1)]により二環性化合物 **1** とイノン **2** から三環性化合物 **3** を合成し、保護基の架け替えと加水分解により環化前駆体 **4** へと誘導した。環化前駆体 **4** に対して Fe (III)を利用したラジカルカップリングを行ったところ、15 位のオレフィンとの環化が進行した化合物 **5** が得られた。そこで、すべての末端オレフィンを選択的に還元した環化前駆体 **6** を合成し、同様のラジカルカップリング条件に付したところ、目的のテトラシクロ[5.3.1.1^{4,9}.0^{4,11}]ドデカン骨格を持つ **7** の構築に成功した。今回、骨格構築の合成および全合成に向けた合成研究の詳細について報告する。



1) Mitsugi, K.; Takabayashi, T.; Ohyoshi, T.; Kigoshi, H. *Org. Lett*. **2022**, *24,* 4635.

© The Chemical Society of Japan

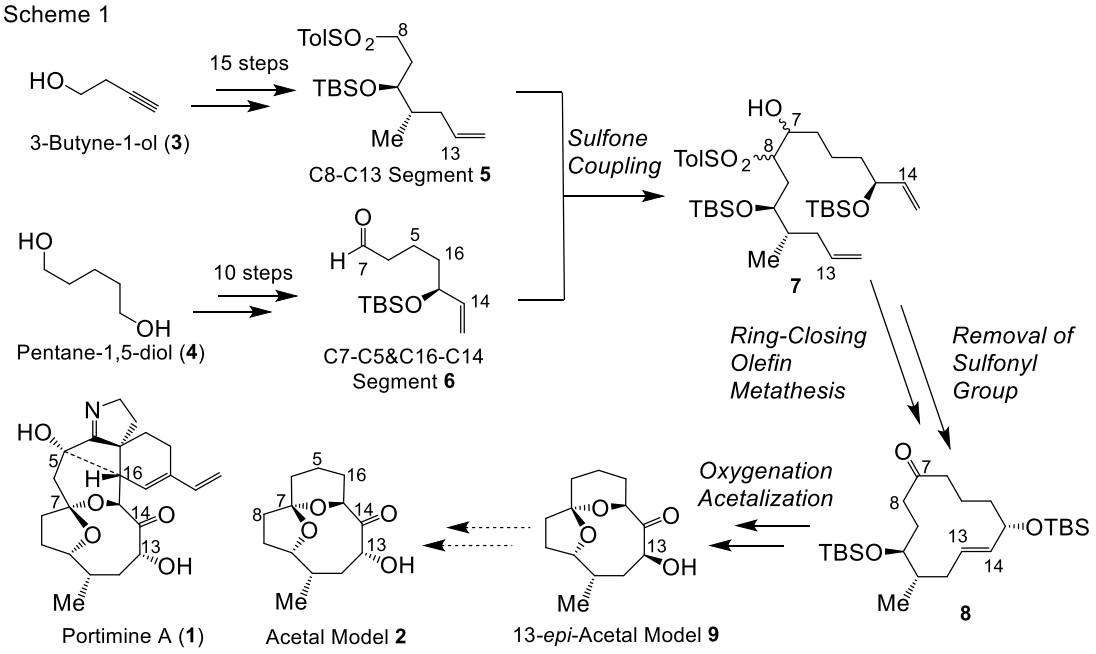
渦鞭毛藻由来ポーチミン A のアセタール部分モデルの合成検討

（秋田大院理工）○高杉 裕一郎・藤原 憲秀
A Synthetic Study of the Tricyclic Acetal Part of Portimine A (*Graduate School of Engineering Science, Akita University*) ○Yuichiro Takasugi, Kenshu Fujiwara

Portimine A, isolated as a cytotoxin from the marine dinoflagellate *Vulcanodinium rugosum,* has a unique pentacyclic skeleton including a five-membered cyclic imine, connected with a cyclohexene to form a spirocycle, and a macro carbocyclic framework including a tricyclic acetal. The unique structure and bioactivity of portimine A have prompted us to undertake a project toward its total synthesis. Herein, a model study for the construction of the acetal part of portimine A is disclosed.
Keywords : Cyclic Acetal; Spirocyclic Imine; Natural Product Synthesis

ポーチミン A (**1**)は、渦鞭毛藻 *Vulcanodinium rugosum* より単離された強力な細胞毒であり、シクロヘキセンにスピロ結合した５員環状イミンと５、８、９員環の三環性アセタールを特徴とする特異な構造を有する[1]。その特異な構造と強い生物活性に興味を持ち、独自の全合成を目指している。今回、アセタール部分の構築法の開拓のため、ポーチミン A (**1**)のスピロイミン部分を省略して C5-C16 間で結合したモデル化合物 (**2**)を標的としてその合成を検討したので報告する。C8-C13 セグメント **5** とアルデヒド **6** をスルホンカップリングし、脱スルホン化後、閉環メタセシスで **8** を形成した。酸素化とアセタール化を含む工程でモデル化合物の 13-*epi* 体 **9** を合成できた。現在、水酸基の立体反転を検討している。進捗を報告する。

Scheme 1



(1) A.I. Selwood et al. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4705.

© The Chemical Society of Japan

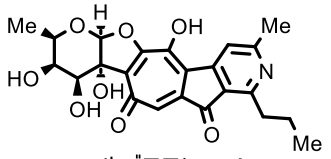
ルブロロンＡの中央骨格の合成研究

（秋田大院理工）○大山 敦武・川村 あかり・石垣 七海・竹下 愛理咲・藤原 憲秀
A Synthetic Study of the Central Skeleton of Rubrolone A (*Graduate School of Engineering Science, Akita University*) ○Atsumu Oyama, Akari Kawamura, Nanami Ishigaki, Arisa Takeshita

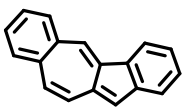
Rubrolone A (**1**), isolated from *Streptmyces enchinoruber*, has a unique pentacyclic skeleton including a deoxysugar, a dihydrofuran, an oxygenated azulene and a tetrasubstituted pyridine. The unique structure of rubrolone A has prompted us to undertake a project toward its total synthesis. The model synthesis of the central skeleton of rubrolone A will be disclosed.
Keywords：Oxygenated Azulene Glycoside, Pyridine Alkaloid, Natural Product Synthesis

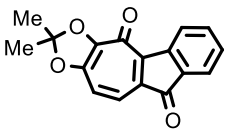
ルブロロン A (**1**, Fig. 1)は、放線菌 *Streptmyces enchinoruber* から単離された芳香族アルカロイド配糖体であり、デオキシ糖、ジヒドロフラン、酸素化されたアズレン、四置換ピリジンが梯子状に縮環した特異な構造を持つ [1, 2]。我々は、その特異な構造に興味を持ち、全合成研究を展開している。これまでにモデル化合物 **2** と酸素官能基を持つ **3** を用いて、中央骨格を収束的に合成する経路を開発してきた [3, 4]。

Fig. 1



ルブロロンA (**1**)

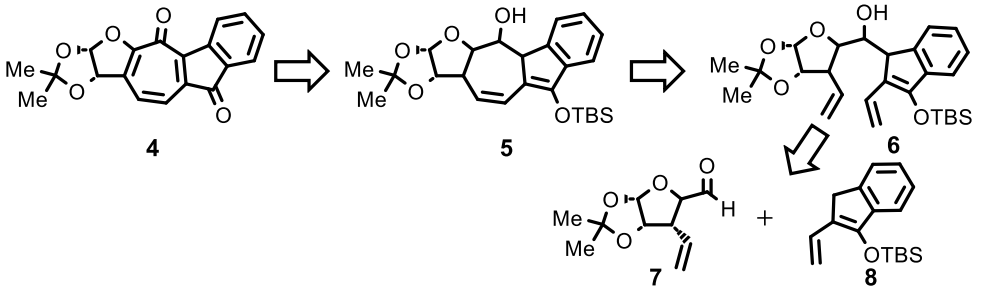

Model **2**



Model **3**

今回、天然物の中央骨格により類似したモデル化合物 **4** を標的として、収束合成を検討した (Scheme 1)。**4** の原料として、アルデヒド **7** とビニル基を持つ **8** を設定した。**8** のアニオンを **7** に付加させてジビニル化合物 **6** を得た後、閉環メタセシスで７員環を構築して **5** を得た後、酸化と脱水素を経て **4** を合成する。また、７員環上へのもう一つの酸素官能基の導入も検討する。進捗と詳細を報告する。

Scheme 1



4 **5** **6** **7** **8**

(1) N. J. Palleroni et al. *J. Antibiot.* **1978**, *31*, 1218. (2) W. Schüep et al. *J. Antibiot.* **1978**, *31*, 1226. (3) 大山敦武, 川村あかり, 藤原憲秀 日本化学会北海道支部 2023 年夏季研究発表会 (旭川) 講演要旨集 C09, 2023.9.4. (4) 川村あかり, 大山敦武, 藤原憲秀 日本化学会北海道支部 2023 年夏季研究発表会 (旭川) 講演要旨集 C10, 2023.9.4.

© The Chemical Society of Japan

アポトーシス誘導物質テルペンドールＥの合成研究

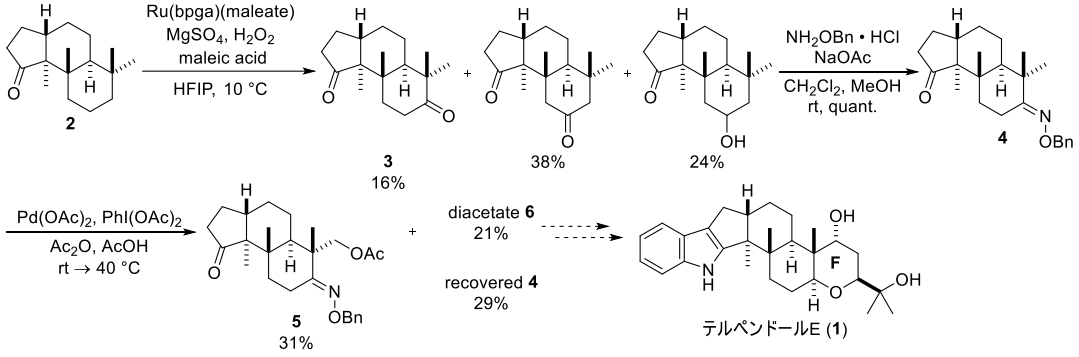
（日大院総合基）○木村 瑞貴・堤 大洋・早川 一郎

Synthetic Study of Terpendole E, An Apoptosis Inducer (*Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University*) ○Mizuki Kimura, Tomohiro Tsutsumi, Ichiro Hayakawa

Terpendole E (**1**), an indole terpene, is a specific apoptosis inducer of cancer cells, which is expected to be useful for a lead compound of novel-type of anticancer agent without serve side effects. Previously, we reported the synthesis of the A–E ring portion of terpendole E by using House–Meinwald rearrangement as a key step. In this study, we investigated the introduction of F ring portion of terpendole E by using relay C-H oxidation.

インドールジテルペンであるテルペンドールＥ(**1**) [1]はがん細胞特異的なアポトーシス誘導活性を示すことから、副作用の少ない抗がん剤のリード化合物として期待されている [2]。当研究室ではこれまでに、House–Meinwald 転位を鍵反応として、連続する不斉第四級炭素である核間メチル基を構築し、テルペンドールＥ(**1**)のＡ–Ｅ環部分の合成を報告している [3]。今回我々は、リレーC–H 酸化反応を鍵反応としたＦ環部分の構築を検討したので報告する。

ケトン **2** に対して、内田らが報告したルテニウム触媒を用いた C–H 酸化反応を行い [4]、目的の位置が酸化されたジケトン **3** と酸化の位置異性体を得た。続いて、6 員環ケトンを選択的に *O*-ベンジルオキシム化して **4** を合成し、オキシムを配向基とした C–H 酸化反応を行うことで gem-ジメチル基のエクアトリアル位を酸化したアセタート **5** とジアセテート **6** を得た。本発表では、この詳細を報告する。



1) Tomoda, H.; Tabata, N.; Yang, D.-J.; Takayanagi, H.; Ōmura, S. *J. Antibiot*. **1995**, *48*, 793.
2) Tarui, Y.; Chinen, T.; Nagumo, Y.; Motoyama, T.; Hayashi, T.; Hirota, H.; Muroi, M.; Ishii, Y.; Kondo, H.; Osada, H.; Usui, T. *ChemBioChem* **2014**, *15*, 934.
3) Hayakawa, I.; Matsumaru, N.; Sakakura, A. *J. Org. Chem*. **2021**, *86*, 9802.
4) Doiuchi, D.; Uchida, T. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7301.

© The Chemical Society of Japan

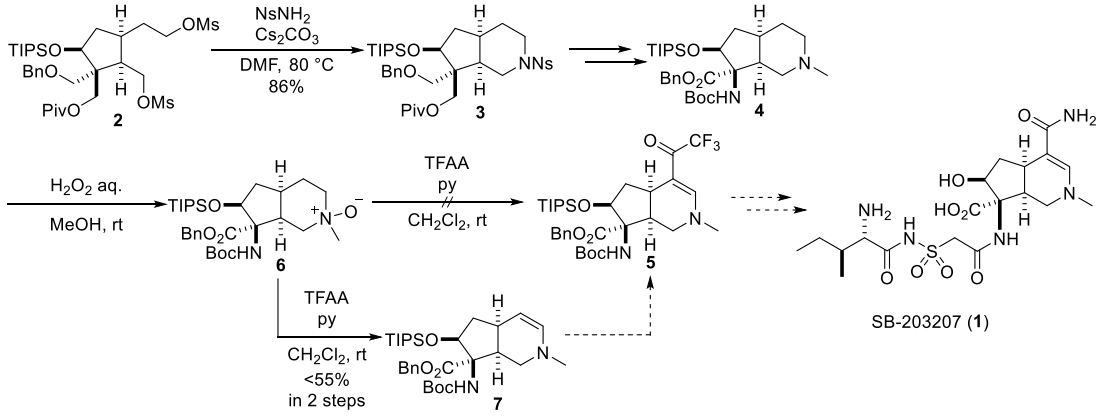
モノテルペンアルカロイド SB-203207 の合成研究

（日大院総合基）○蓮見 聖人・堤 大洋・早川 一郎
Synthetic study of SB-203207 (*Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University*) ○Masato Hasumi, Tomohiro Tsutsumi, Ichiro Hayakawa

SB-203207 (**1**) is the monoterpene alkaloid, which exhibit isoleucyl-tRNA synthetase inhibitory activity. Previously, we have established a method for constructing the four contiguous stereogenic center of SB-203207 (**1**). In this present study, we established the construction of the hexahydro-6-azaindene framework in SB-203207 (**1**). We prepared the piperidine **3** by using sequential intermolecular / intramolecular S_N2 reaction between nosylamide and dimesylate **2**. Then, piperidine **4** was converted into enamine **7** having the hexahydro-6-azaindene framework by Polonovski reaction.
Keywords : SB-203207; hexahydro-6-azaindene framework; intermolecular/intramolecular S_N2 reaction; Polonovski reaction

モノテルペンアルカロイドである SB-203207 (**1**)は強力なイソロイシル tRNA 合成酵素阻害活性を示す。当研究室ではこれまでに、SB-203207 (**1**)がもつ五員環上の四連続立体中心の構築を報告している [1)]。今回、SB-203207 (**1**)のヘキサヒドロ-6-アザインデン骨格の構築を検討したのでその詳細を報告する。

ジメシラート **2** に対し、ノシルアミドを用いた分子間/分子内 S_N2 反応を行うことでピペリジン **3** を合成した。得られた **3** から合成したアミン **4** に対して、ビニロガストリフルオロメチルアミド **5** への変換を検討した [2)]。すなわち、アミン **4** に対して過酸化水素水を用いて *N*-オキシド **6** とした後、TFAA を用いた Polonovski 反応と続くトリフルオロアセチル化を行った。しかし目的の **5** は得られず、Polonovski 反応のみ進行したエナミン **7** が得られた。現在、エナミン **7** に対してトリフルオロアセチル化の検討を行っている。これらの詳細について報告する。



1) Hayakawa, I.; Nagayasu, A.; Sakakura, A. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15614.
2) Kende, A. S.; Liu, K.; Brands, K. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10597.

© The Chemical Society of Japan

(+)-Bipenicilisorin の構造決定研究

（阪公大院理）○福田 瑛吾・藤原 維吹・丸野 翔輝・本村 海輝・品田 哲郎・中山 淳
Stereochemical Assignment of (+)-Bipenicilisorin (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Eigo Fukuda, Ibuki Fujiwara, Shoki Maruno, Kaiki Motomura, Tetsuro Shinada, Atsushi Nakayama

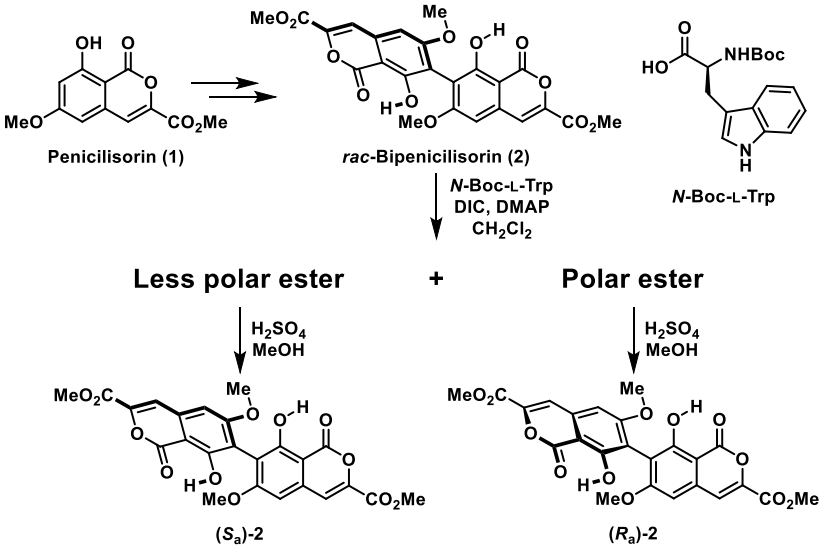
Bipenicilisorin (**2**) is the dimer of penicilisorin (**1**) known to be an isocoumarin natural product. In the last CSJ annual meeting, we reported the first total synthesis of *rac*-**2**. In this presentation, we report structure elucidation of **2** focusing on the unknown axial chirality.

Optically active (+)- and (–)-**2** were prepared via chiral resolution of *rac*-**2**. ECD spectra of (+)- and (–)-**2** were compared with the predicted ECD spectra provided by computational calculation. Based on these results, the axial chirality of the naturally occurring (+)-**2** will be discussed.

Keywords; Bipenicilisorin; Natural Product; Total Synthesis; Axial Chirality; Stereochemical Assignment

Bipenicilisorin (**2**)は 2017 年に単離・構造決定されたイソクマリン天然物であり [1]、penicilisorin (**1**) [2]が二量化した構造を特徴としている。一方で、本天然物の絶対立体化学は未決定である。本研究では天然型(+)-**2** の絶対立体配置の決定を試みた。

全合成により調製した *rac*-**2** [3]を光学活性カルボン酸と縮合させ、2 つのジアステレオマーを分割した [4]。これらを加溶媒分解することで天然型(+)-**2** と(–)-**2** をそれぞれ得た。得られた光学活性化合物から絶対立体配置の決定を試みたので報告する。



1) S. Xu, Y. Liu, *et al. Fitoterapia* **2017**, *117*, 71–78.
2) V. Rukachaisirkul, *et al. Chem. Pharm. Bull.* **2010**, *58*, 1033–1036.
3) 日本化学会第 103 春季年会 “Bipenicilisorin の全合成” 福田瑛吾, 中山淳, 品田哲郎, D1442-2vn-15.
4) J. Einhorn, *et al. Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9245–9248.

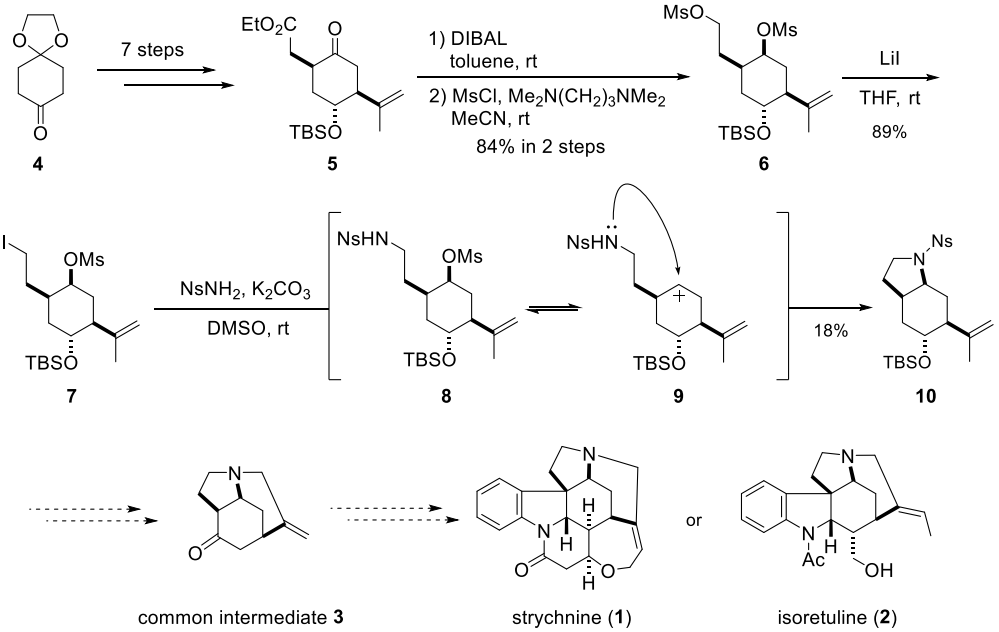
© The Chemical Society of Japan

ストリキノスアルカロイド類の網羅的合成研究

（日大総合基）○中原 晃・細田 忠弘・堤 大洋・早川 一郎
Toward The Diversity-Oriented Synthesis of Strychnos Alkaloids (*Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University*) ○ Hikaru Nakahara, Tadahiro Hosoda, Tomohiro Tsutsumi, Ichiro Hayakawa

Strychnos alkaloids, such as strychnine and isoretuline, are biologically active natural products with a strychnos skeleton which has fused 5- and 6-membered ring including pyrrolidine. We planned to diversity-oriented synthesis of strychnos alkaloids from common synthetic intermediate. In this study, we constructed the pyrrolidine portion of strychnos alkaloid by using intramolecular S_N1-type reaction as a key step.
Keywords : Strychnos Alkaloid; Intramolecular S_N1-type Cyclization Reaction; Pyrrolidine

ストリキノスアルカロイドは、5, 6 員環とピロリジン環が縮環したストリキノス骨格を有する天然物であり、ストリキニーネ (**1**) やイソレツリン (**2**) などが知られている。今回我々は、ストリキノス骨格を有する共通合成中間体 **3** を基盤とした、ストリキノスアルカロイドの網羅的合成を検討した。すなわち、市販のケトン **4** を出発原料として 7 工程の変換によりケトエステル **5** を得た後 [1]、DIBAL による立体選択的還元と続く 2 工程の変換により、環化前駆体であるモノヨード体 **7** を得た。得られた **7** に対して、ノシルアミドを作用させたところ、低収率ながら目的のピロリジン体 **10** が得られた。この結果から、カルボカチオン **9** が生成し、分子内 S_N1 型の環化反応が進行したと考えている。現在、**7** から **10** への変換の最適化を検討しており、この詳細を報告する。



1) Hayakawa, I.; Nagatani, R.; Ikeda, M.; Yoo, D.-e.; Saito, K.; Kigoshi, H.; Sakakura, A. *Org. Lett.* **2019**, *21,* 6337–6341.

© The Chemical Society of Japan

ストリキノス骨格構築を指向した新規なピロリジン構築法の開発

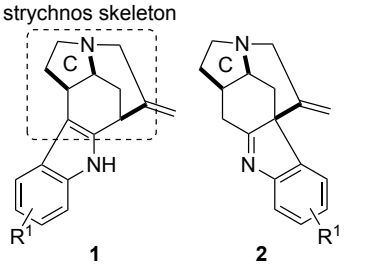
（日大院総合基）○細田 忠弘・中原 晃・堤 大洋・早川 一郎

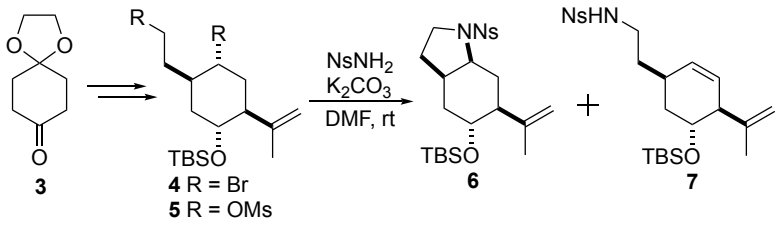
Development of Novel Synthetic Method of Pyrrolidine for The Synthesis of Strychnos Alkaloids（*Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University*）○Tadahiro Hosoda, Hikaru Nakahara, Tomohiro Tsutsumi, Ichiro Hayakawa

Strychnos alkaloids possess a strychnos skeleton consisting of fused 5- and 6-membered rings including pyrrolidine and are reported to exhibit various biological activities. In this study, we investigated the construction of pyrrolidine portion of strychnos skeleton. As a result, we found that the type of leaving group was important for the construction of pyrrolidine. In this presentation, we will report the details of this study.

Keywords：Strychnos Skeleton; Leaving Group; Pyrrolidine

ストリキノスアルカロイドは、ピロリジンを含む 5, 6 員環が縮環したストリキノス骨格を有する天然物であり、様々な生物活性を示すことが報告されている。今回我々は、ストリキノス骨格の新たなケミカルスペースの開拓を目指し、ストリキノス骨格を有する人工類縁体 **1**, **2** の合成に向けて、C 環であるピロリジン構築の検討を行なった。すなわち、エチレンケタール **3** から環化前駆体であるジブロミド **4** およびジメシラート **5** をそれぞれ合成し、ノシルアミドを用いた分子間/分子内 S_N2 反応による、ピロリジン構築を検討した。その結果、用いる脱離基によって反応性が異なることを見出した。すなわち、ジブロミド **4** を用いた場合、ピロリジン **6** と E2 脱離体 **7** の生成が競争した。一方、ジメシラート **5** を用いた場合はピロリジン **6** のみが選択的に得られた。そこで、この反応をモデル基質を用いてピロリジン構築反応の開発へと展開した。

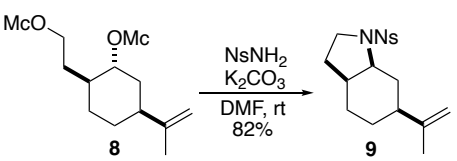




entry	R	6	7
1	Br	24%	29%
2	OMs	54%	—

yield in 2 steps

脱離基を検討した結果、ジモノクラート **8** を用いて環化反応を行った場合、最も収率良くピロリジン **9** が構築できた。この詳細を報告する。



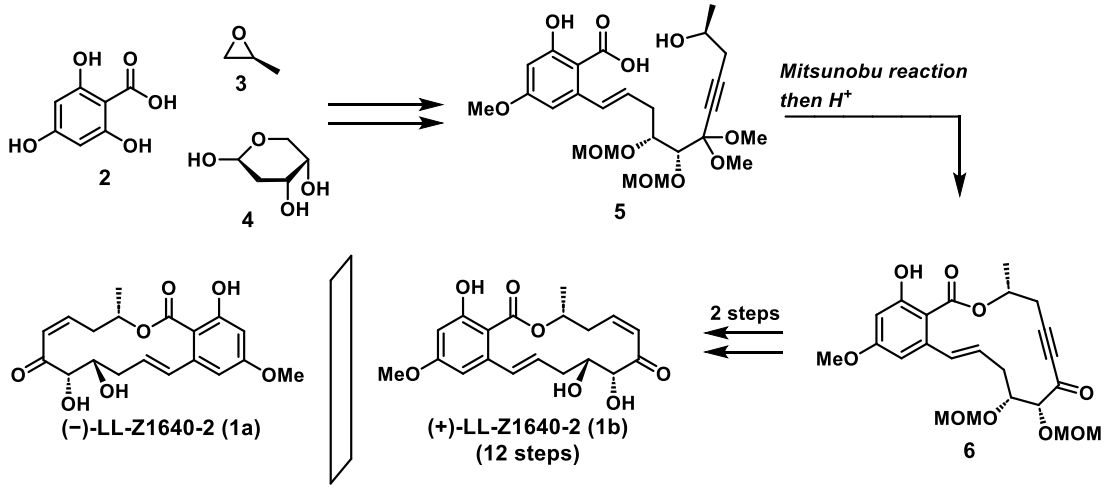
© The Chemical Society of Japan

(+)-LL-Z1640-2 の合成

（阪公大院理[1]・徳島大院薬[2]）中山 淳[1]・○橋本 直樹[2]・難波 康祐[2]・品田 哲郎[1]
Synthesis of (+)-LL-Z1640-2 ([1]*Graduate School of Science*, *Osaka Metropolitan University*, [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences*, *Tokushima University*) Atsushi Nakayama[1], ○Naoki Hashimoto[2], Kosuke Namba[2], Tetsuro Shinada[1]

(−)-LL-Z1640-2 (**1a**), a resorcylic acid lactone natural product, is a potent TGF-β activated kinase inhibitor and displays antitumor activities. In this study, we planned the synthesis of enantiomeric isomer (+)-**1b** to investigate the pharmacological details. Starting from commercially available starting materials **2**–**4**, acid **5** was prepared. The Mitsunobu reaction of **5** gave lactone **6** which was converted to (+)-**1b** by reduction of the ynone moiety to *cis*-enone and removal of the protecting groups.
Keywords: Natural Product; Total Synthesis; Enantiomer; Macrolide

(−)-LL-Z1640-2 (**1a**)は強力な抗腫瘍性を示す天然マクロライドであり、TGF-β activated kinase 1 の選択的阻害剤としても知られている[1,2]。本研究では、作用機構の詳細を探る目的で天然物 **1a** のエナンチオマーである(+)-**1b** の合成と生物活性評価を試みた。市販化合物 **2**-**4** からカルボン酸 **5** を合成した。次いで分子内光延反応によりラクトン **6** に導いた。ラクトン **6** のアルキンをシス還元したのち脱保護を行うことで(+)-**1b** の合成を完了した。



1) G. A. Ellestad, F. M. Lovell, N. A. Perkinson, R. T. Hargreaves, W. J. McGahren, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2339.
2) A. Schirmer, J. Kennedy, S. Murli, R. Reid, D. V. Santi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 4234.

© The Chemical Society of Japan

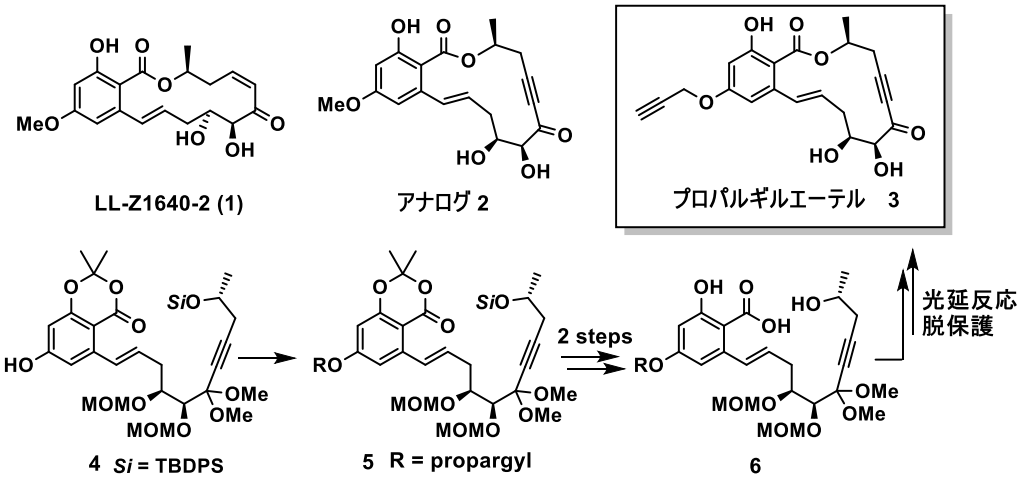
生体内標的分子の同定を指向した LL-Z1640-2 アナログの合成

（阪公大院理）○山﨑 理佳・品田 哲郎・中山 淳
Synthesis of LL-Z1640-2 Analog for Identifying Biological Target Molecule (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Rika Yamasaki, Tetsuro Shinada, Atsushi Nakayama

LL-Z1640-2 (**1**) is one of the resorcylic acid lactones and displays an antitumor activity.[1, 2] We found that LLZ analog **2** in which the *cis*-enone group of **1** is replaced with an ynone group showed potent biological activities.[3] In this study, we designed a new alkyne analog **3** which is expected to be an alkyne probe of **2**. Phenol **4** was prepared in a similar manner to the reported procedure.[4] The synthesis of **3** was achieved via **5** and **6** by a series of transformations including Mitsunobu reaction and deprotection.
Keywords : Resorcylic Acid Lactone; Probe Synthesis; Chemical Biology

LL-Z1640-2 (**1**)は骨髄腫に対して強力な細胞傷害活性を示す 14 員環マクロライド系天然物である [1, 2]。我々は **1** の *cis*-enone を ynone へと変換した LLZ アナログ **2** も強力な生物活性を示すことを見出している [3]。今回 **2** の標的分子の同定を目指し、アルキンプローブ **3** を設計・合成したので報告する。

先に報告した合成法に準じて [4] 、フェノール **4** を合成した。次いで、フェノール性水酸基をプロパルギル化して **5** へと誘導した。アセトニドと TBDPS 基の脱保護を行い、**5** から 2 工程でカルボン酸 **6** へと導いた。生成物 **6** の分子内光延反応と続く脱保護により、目的とする **3** が合成できた。



1) G. A. Ellestad, F. M. Lovell, N. A. Perkinson, R. T. Hargreaves, W. J. McGahren, *J. Org. Chem*. **1978**, *43*, 2339.
2) J. Teramachi, M. Abe *et. al.*, *Haematologica* **2021**, *106*, 1401.
3) PCT/JP2020-553870, WO2020090700, “新規イノン化合物及びその用途”
4) 山﨑 理佳, 山中 日出光, 中山 淳, 品田 哲郎, 日本化学会第 103 回春季年会, **2023**, D1443-2vn-13.

© The Chemical Society of Japan

7',8'-Dihydroaigialospirol の全合成

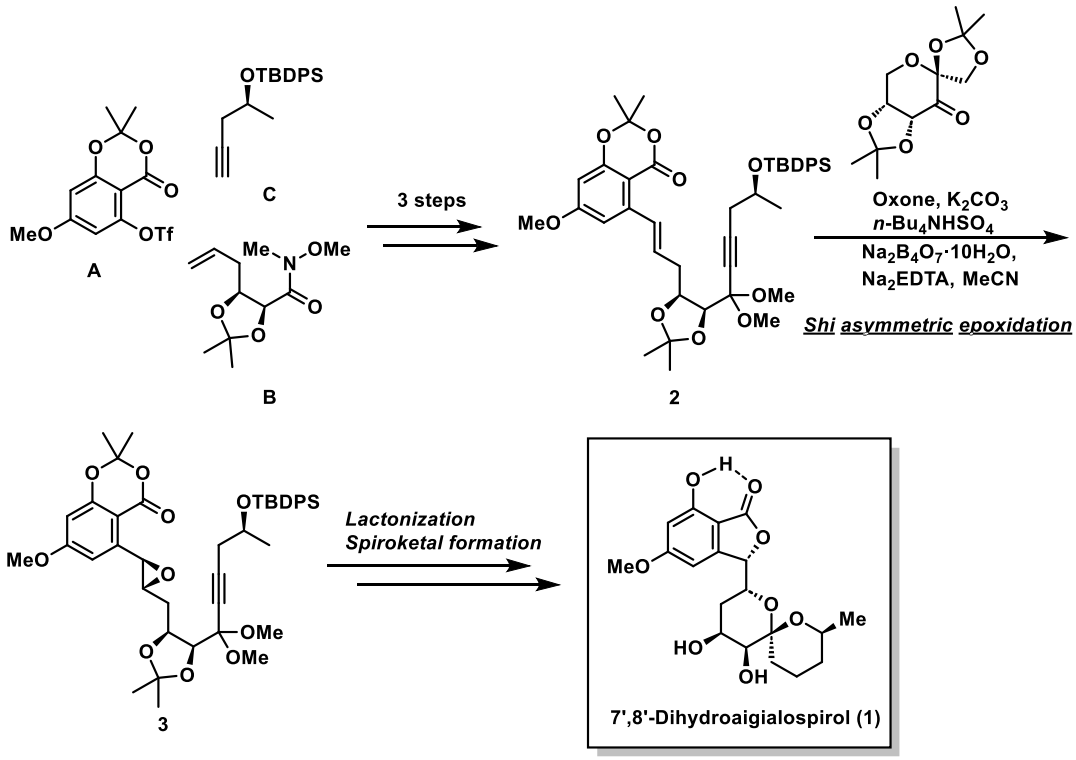
(阪公大院理) ○山中 日出光・品田 哲郎・中山 淳

Total Synthesis of 7',8'-Dihydroaigialospirol (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Hidemitsu Yamanaka, Tetsuro Shinada, Atsushi Nakayama

7',8'-Dihydroaigialospirol (**1**) is a polyketide-derived natural product isolated from the mangrove fungus *Aigialus parvus* BCC5311. The highly oxidized structure is characterized by the presence of resorcylic acid lactone and spiroketal moieties. In this presentation, we would like to report a total synthesis of **1** featuring the stereocontrolled synthesis of the cyclization precursor **3**.

Keywords：Stereocontrol; Spiroketal; Natural Product; Total Synthesis

7',8'-Dihydroaigialospirol (**1**)はマングローブ由来の内在菌 *Aigialus parvus* BCC 5311 より単離・構造決定されたポリケチド由来天然物である[1]。本天然物はレゾルシン酸ラクトンおよびスピロケタール環を含む高度に酸素官能基化された構造に 6 つの不斉炭素中心を有することを特徴とする。全合成は Brimble らによる一例に限られている[2]。今回、A～C ユニット[3]の連結により **2** を合成したのち、Shi 不斉エポキシ化を行うことで環化前駆体 **3** を立体選択的に合成した。これより脱保護とスピロケタール環構築を経て **1** の全合成を達成した。



1) M. Isaka, A. Yangchum, S. Intamas, K. Kocharin, E. B. G. Jones, P. Kongsaeree, S. Prabpai, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4396.

2) T. Y. Yuen, M. A. Brimble, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5154.

3) S. Bujaranipalli, S. Das, *Tetrahedron* **2016**, *57*, 2800.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

骨格転位を鍵とするグラヤナンジテルペノイドの生合成模倣型合成研究

（岡山大院環境生命自然）○鎌田 英寿・溝口 玄樹・坂倉 彰

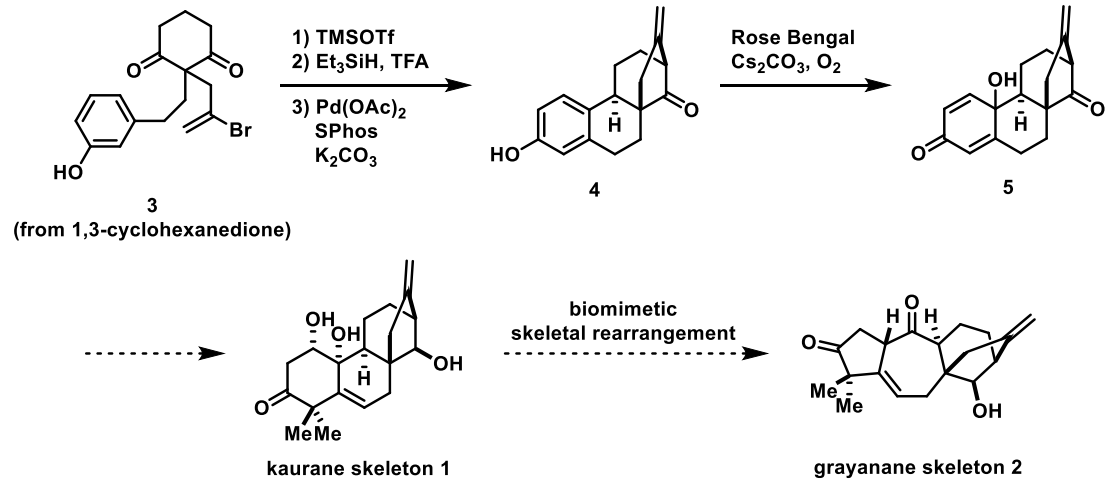
Synthetic study of grayanane diterpenoids via skeletal rearrangement (*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Hidetoshi Kamada, Haruki Mizoguchi, Akira Sakakura

Grayananes are a promising class of compounds in drug discovery. To develop an efficient and streamlined synthetic route to these grayanoids, we devised a synthetic strategy based on a biomimetic skeletal rearrangement converting a kaurene-type skeleton to a grayanane-type skeleton. In this research, bicyclo[3.2.1]octane containing tetracyclic skeleton **4** was synthesized from cyclohexanedione **3** having phenol moiety and vinyl bromide as side chains through 1) Lewis acid-promoted desymmetric Friedel–Crafts cyclization, and 2) palladium-catalyzed intramolecular α-vinylation of ketone. The phenol group was then converted to quinol **5** by a singlet oxygen-mediated oxidative dearomatization.

Keywords : Grayanane diterpenoid; Bicyclo[3.2.1]octane; Dearomatization; α-vinylation; Friedel–Crafts

ビシクロ[3.2.1]オクタン環を有するグラヤナンジテルペノイドは創薬のリード化合物として期待されている。その生合成では、カウラン骨格からグラヤナン骨格への骨格転位反応によって骨格構築されると言われている。そこで本研究では、これを模倣したセミピナコール型の骨格転位 **(1→2)** を鍵反応とすることで、グラヤナンジテルペノイドの効率的合成法の開発を計画した。

転位前駆体 **1** の合成に取り組んだ。1,3-シクロヘキサンジオンにフェノール部位とビニルブロミド構造を連結させて合成する対称ジケトン **3** に対して、非対称化を伴うフリーデルクラフツ環化とパラジウム触媒による分子内 α−ビニル化により、ビシクロ[3.2.1]オクタン環を有する四環性骨格 **4** を構築した。**4** に対し、一重項酸素を用いる脱芳香族化を行ったところ、キノール **5** を合成することに成功した。



© The Chemical Society of Japan

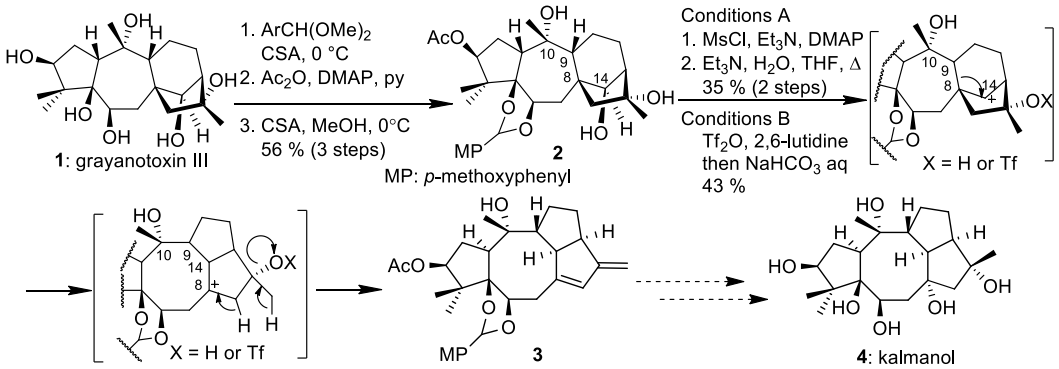
生合成仮説に基づくグラヤナン骨格からカルマネル骨格への骨格転位反応

（阪工大院工[1]・阪工大工[2]）○鶴山 大河[1]・小林 正治[2]
Skeletal Rearrangement from the Grayanane to the Kalmanel Skeleton Based on the Biosynthetic Hypothesis ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology,* [2]*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*)
○Taiga Tsuruyama, Shoji Kobayashi

Grayanotoxins existing in plants of the Ericaceae family exhibit diverse biological activities such as neurotoxicity, insecticidal and analgesic activities. Here we report on the biomimetic skeletal rearrangement of grayanane to the kalmanel skeleton. The result indicates that kalmane diterpenoids are biosynthetically generated from the grayanane diterpenoids.
Keywords: *Grayanotoxin, Kalmanol, Biomimetic synthesis, Rearrangement, Diterpenoid*

グラヤノトキシン類はツツジ科の植物に含まれるジテルペノイドであり、ナトリウムチャネルの持続的活性化に伴う神経毒性とともに殺虫活性や鎮痛活性などがあり、医農薬への応用が期待される。特徴的な 5/7/6/5 四環式骨格（グラヤナン骨格）は、*ent*-カウランの 6/6/6/5 四環式骨格から生合成されていると推定され、さらにグラヤナン骨格から炭素結合の開裂や転位によって多様な骨格天然物が導かれると考えられる[1)]。現在までに約 170 のグラヤナン関連天然物が発見されているが、その生合成経路の全貌は未解明であり、単離量が少なく生物活性が未知の天然物も多く存在する。

本発表では、グラヤナン関連天然物の生合成経路を反応化学的に提案・立証することを目指し、前例の殆どない 5/8/5/5 四環式のカルマネル骨格への変換を検討した。ハナヒリノキから単離されたグラヤノトキシンⅢ (**1**)を原料とし、保護/脱保護を経てトリオール **2** を合成した。種々の条件で骨格転位を試した結果、四環式のカルマネル骨格体 **3** が中程度の収率で得られた。現在 **2** の転位反応の詳細とカルマノール **4** への変換方法を検討中である。



1) (a) Y. Li, Y.-B. Liu, S.-S. Yu, *Phytochem. Rev.* **2013**, *12*, 305–325. (b) C.-H. Li, J.-Y. Zhang, X.-Y. Zhang, S.-H. Li, J.-M. Gao, *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *166*, 400–416.

© The Chemical Society of Japan

過酸化エルゴステロールの常温異性化反応を鍵とする菌ステロール類の生体模倣合成

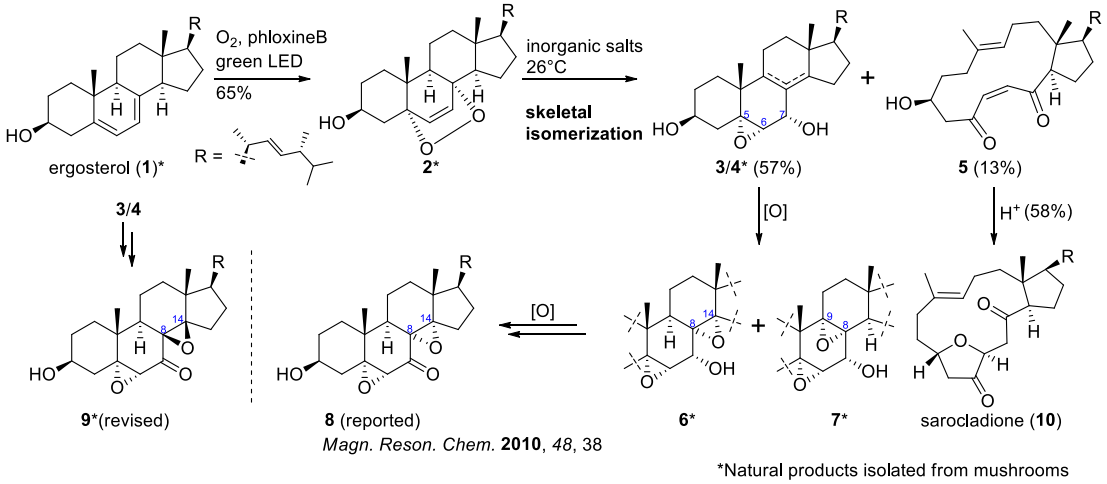
(阪工大工 [1]・阪工大院工 [2]) ○東郷　ひなた [1]・長安聡紀 [2]・小林正治 [1]

Biomimetic synthesis of fungal sterols featuring an isomerization reaction of ergosterol peroxide at room temperature ([1]*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology,* [2]*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology)* ○Hinata Togo[1], Saki Nagayasu[2], Shoji Kobayashi[1]

A variety of oxidized sterols in edible mushrooms are thought to be biosynthetically derived from ergosterol. In this study, we surveyed isomerization reaction of ergosterol peroxide, a primary oxidized product of ergosterol. The use of certain inorganic salts promoted skeletal isomerization at room temperature. The discovery led to not only the short-step synthesis of several mushroom components but the revision of the stereochemistry of the reported natural product. We also succeeded in the three-step synthesis of sarocladione, a fourteen-membered ring engostane-type natural product. This study provides valuable insights into the biosynthetic routes of oxidized sterols.

Keywords: sterol; biomimetic synthesis; mushroom; biosynthesis; isomerization

食用きのこから多様な酸化ステロール類が発見されているが、その多くはエルゴステロール(**1**)から生合成されていると考えられる。本研究では、**1** の一次酸化物である過酸化エルゴステロール(**2**)の異性化反応を詳細に検討し、常温での骨格異性化に初めて成功した。主異性化体である 5, 6-エポキシ-7-オール **3**/**4** から数種の食用きのこ成分を合成するとともに、既報天然物 **8** の 8, 14 位の立体化学が β-エポキシドであることを合成によって証明した。また、骨格異性化で得られた副生成物 **5** から、深海の菌由来の 14 員環天然物、サロクラディオン(**10**)[1)]の合成にも成功した。本研究は、一連の酸化ステロール類の生合成経路の解明に役立つものである。



1) (a) X.-W. Yang et al. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5925. (b) J. Gui et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11222.

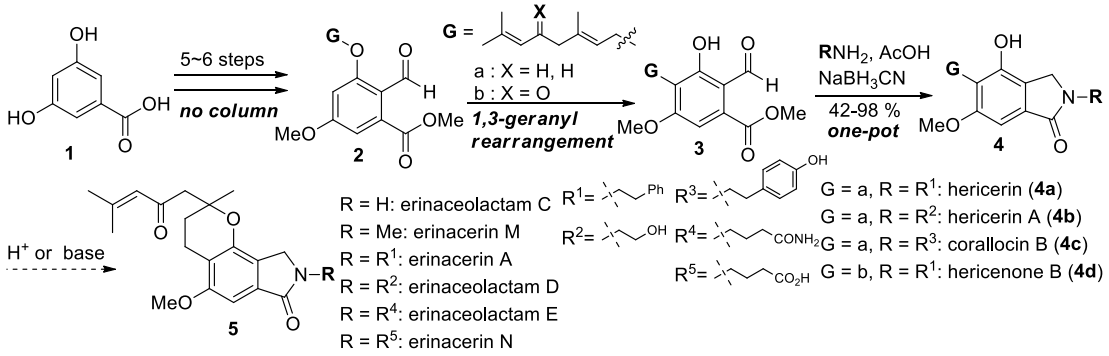
© The Chemical Society of Japan

アミンおよびアミノ酸由来の官能基を含むヘリセノン類の全合成

（阪工大[1]）○田中 健太[1]・中村 咲希[1]・小林 正治[1]
Total Syntheses of Hericenones with Amine or Amino Acid-Derived Functional Groups
([1]Osaka Institute of Technology)○Kenta Tanaka[1], Saki Nakamura[1], Shoji Kobayashi[1]

Hericenones isolated from the mushrooms of *Hericiaceae* are the important components responsible for the health-promoting functions of *Hericium erinaceus*, an edible mushroom. Our research group is undertaking the unified total synthesis of hericenones to elucidate the Structure-Activity-Relationship and to develop new neuroprotective agents. This presentation focuses on the unified total syntheses of hericenones with amine or amino acid-derived functional groups, which has not been established previously. By employing 1,3-geranyl rearrangement and one-pot reductive amino-lactamization as key steps, several hericenones including hericerin A (**4b**) and corallocin B (**4c**) were synthesized for the first time. Syntheses of cyclized natural products (**5**) such as erinaceolactams and erinacerins are reported as well.
Keywords : Hericenone; geranyl-resorcinol; rearrangement; reductive amination; mushroom

ヘリセノン類は，サンゴハリタケ科のきのこから単離されたゲラニル-レゾルシノールを母骨格にもつ天然物群であり，食用きのこであるヤマブシタケの健康増進機能を担う重要成分と考えられている．当研究室では，構造活性相関の解明や神経細胞保護物質の創出を目的としてヘリセノン類の網羅的な全合成に取り組んでおり[1]，過去に約 30 の天然物を全合成しているが，アミンやアミノ酸由来の官能基をもつヘリセノン類は，他の研究グループを含めて数種しか全合成例がない．本研究では，過去に合成されていないアミンやアミン酸由来の官能基を含むヘリセノン類の統一的全合成法を検討した．過去に見出した 1,3-ゲラニル転位[2]とワンポットでの還元的アミノラクタム化を鍵工程とし，ヘリセリン A (**4b**) やコラロシン B (**4c**) の初の全合成を達成した．さらに環化天然物 (**5**) の合成も検討中であり，併せて報告する．



1) Kobayashi, S. *Synthesis.* **2023**, *55*, 417.
2) Kobayashi, S. et al. *J. Org. Chem*. **2021**, *86*, 2602.

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:30 H935(9号館 [3階] 935)

[H935-2am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：Pradipta Ambara Rachmat、真鍋 良幸

日本語
9:00 ~ 9:10
[H935-2am-01]
蛍光標識リピドAの化学合成

○田中 大暉[1]、下山 敦史[1,2]、Davie Kenneth[1]、深瀬 浩一[1,2] (1. 阪大院理、2. 阪大FRC)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H935-2am-02]
ゴルジ体選択的薬物送達法の開発と糖鎖構造制御への応用

○晦日 光希[1]、真鍋 良幸[1,2]、高倉 陽平[1]、樺山 一哉[1,2]、深瀬 浩一[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
9:20 ~ 9:30
[H935-2am-03]
固体NMR測定を用いたドリコールとドリコールリン酸の配座・運動性解析

○南 裕介[1]、真鍋 良幸[1,2]、小野 莉紗子[1]、平尾 宏太郎[1]、梅川 雄一[1]、村田 道雄[1]、深瀬 浩一[1,2] (1. 大阪大学大学院、2. 大阪大学フォアフロント研究センター)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H935-2am-04]
血中内でのルイス酸触媒反応の開発

○熊倉 蓮[1]、橋本 理一[2]、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
9:40 ~ 9:50
[H935-2am-05]
生体寛容性の有機Lewis酸触媒によるカチオン環化反応の開発

○橋本 理一[1]、田中 克典[1,2] (1. 理化学研究所、2. 東京工業大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H935-2am-06]
骨表面pH を測定するＦＲＥＴ型レシオ蛍光イメージングプローブの開発

○三木 初音[1]、蓑島 維文[1]、菊地 和也[1,2] (1. 大阪大学大学院　工学研究科、2. 大阪大学 免疫学フロンティア研究センター)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H935-2am-07]
脂質膜のLo/Ld相を判別するレシオメトリック型蛍光プローブの開発

© 2024 公益社団法人日本化学会

○杉 望未[1]、山本 智也[1,2]、菊地 和也[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学免疫学フロンティア研究センター)

日本語

10:10 ~ 10:20

[H935-2am-08]

液滴の成熟を検知する蛍光プローブの開発研究

○森 明日香[1]、山本 智也[1,2]、菊地 和也[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学免疫学フロンティア研究センター)

10:20 ~ 10:30

休憩

日本語

10:30 ~ 10:40

[H935-2am-09]

血中アルブミンを用いた体内での生体適合性人工金属酵素の開発とがん治療応用

○今井 恭祐[1]、六車 共平[2]、中村 亜希子[2]、草刈 百合子[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

10:40 ~ 10:50

[H935-2am-10]

脳腫瘍治療に向けた金触媒による抗がん活性分子合成研究

○原 萌理[1]、大出 雄大[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

[H935-2am-11]

セラノスティクスを指向したがん細胞応答型光感受性分子—蛍光分子ハイブリッドの創製

○松永 ことの[1]、髙橋 南美[1]、加賀谷 つぐみ[1]、高橋 大介[1]、戸嶋 一敦[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[H935-2am-12]

エンジイン系抗生物質N1999A2を基本骨格としたがん細胞応答型光感受性分子の創製

○加賀谷 つぐみ[1]、2.高橋 南美[1]、3.松永 ことの[1]、4.高橋 大介[1]、5.戸嶋 一敦[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[H935-2am-13]

機械学習を用いたヒトがん細胞に対する化合物の抗がん活性の予測解析

○金子 武史[1]、町田 光史[1]、中尾 洋一[1,2]、神平 梨絵[1]、清野 淳司[1,2] (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研)

日本語

11:20 ~ 11:30

[H935-2am-14]

ラマン分光法による放線菌コロニーからの*in situ*生理活性物質スクリーニング技術の開発

© 2024 公益社団法人日本化学会

○諏訪 駿之介[1,2]、安藤 正浩[3]、中島 琢自[3]、堀井 俊平[1]、松本 厚子[3]、穴井 豊昭[4]、竹山 春子[1,2,3,5] (1. 早大院・先進理工、2. 産総研・早大 CBBD-OIL、3. 早大・ナノライフ創新研、4. 九大院・農、5. 早稲田大学先進生命動態研究所)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

蛍光標識リピドAの化学合成

○田中 大暉[1]、下山 敦史[1,2]、Davie Kenneth[1]、深瀬 浩一[1,2](1. 阪大院理、2. 阪大 FRC)

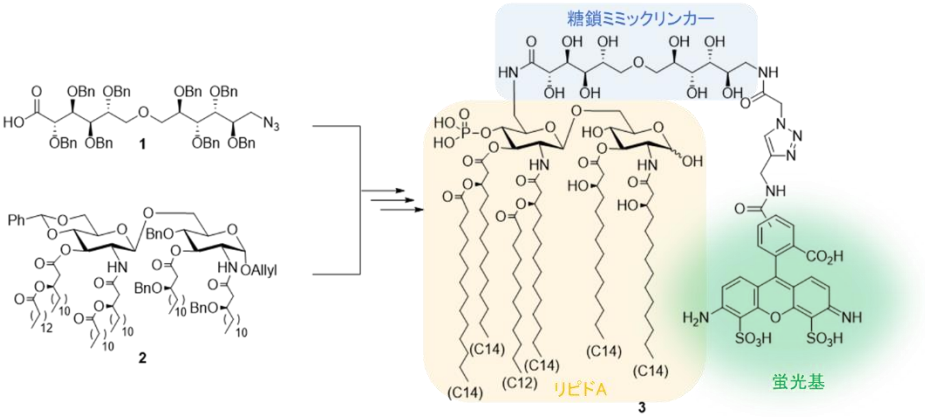
Chemical Synthesis of fluorescent labeled lipid A

○Hiroki Tanaka[1], Atsushi Shimoyama[1,2], Davie Kenneth[1], Koichi Fukase[1,2] (1. Graduate School of Science, Osaka Univ, 2. Forefront Research Center, Osaka Univ)

Gram-negative bacterial outer membrane component lipopolysaccharide is a representative innate immune activator, and its active center is a terminal glycolipid, lipid A. Lipid A induces dimerization of the innate immune receptors TLR4/MD2 and oligomerization of caspase-4,5,11, and activate immune system. In this study, to elucidate the relationship between the chemical structure of lipid A with lipid A's dynamics, localization and function in the immune activation process, we synthesized fluorescent labeled lipid A based on a strategy to mimic natural LPS structure.

Keywords：Lipid A, Fluorescent label, Innate immunity

グラム陰性菌の外膜構成成分であるリポ多糖(LPS)は、代表的な自然免疫活性化因子である。LPS は多糖部の末端に活性中心である糖脂質リピド A が結合した構造をとっている。リピド A は自然免疫受容体 TLR4/MD2 のリガンドであり、受容体二量化を引き起こし、自然免疫を活性化する[1)]。また近年、カスパーゼ-4,5,11 が細胞質内リピド A 受容体として見いだされ、細胞死誘導に関連することが報告されている[2)]。一方で、これらの過程におけるリピド A の挙動・局在は不明瞭であり、リピド A の化学構造に起因する免疫制御の分子メカニズムは完全には解明されていない。両親媒性糖脂質リピド A の活性発現には分子内の親水性と疎水性のバランスが重要で、修飾基の導入により容易に失活してしまう場合もあり、活性保持可能な修飾法は十分には検討されていない。本研究では、リピド A の可視化を目的として、活性保持のために天然 LPS 構造を模倣し、糖鎖ミミックリンカー**1** を介して蛍光基を導入した標識体**3**(下図)を合成した。現在、**3** の精製法を検討中である。



1)A.Molinaro, et al., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 500-519 2)F. Shao, et al., *nature*. **2014**, 514, 187-192

© The Chemical Society of Japan

ゴルジ体選択的薬物送達法の開発と糖鎖構造制御への応用

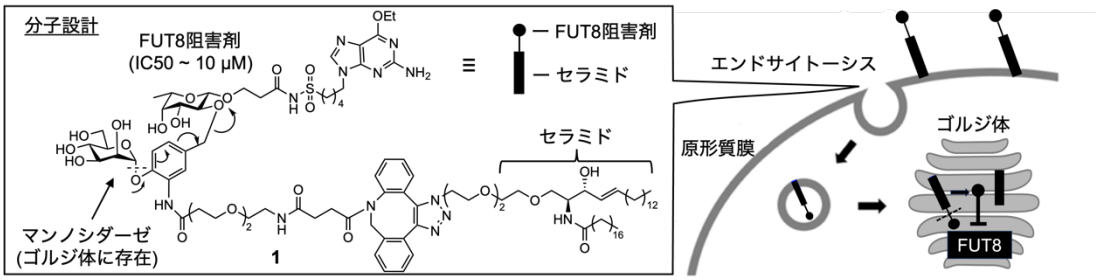
（阪大院理[1]・阪大院理 FRC[2]）○晦日 光希[1]・真鍋 良幸[1,2]・高倉 陽平[1]・樺山 一哉[1,2]・深瀬 浩一[1,2]

Development of Golgi-selective drug delivery system and its application for glycan structure modulation ([1]*Graduate School of Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Science, Forefront Research Center*) ○Koki Hizume[1]・Yoshiyuki Manabe[1,2]・Yohei Takakura[1]・Kazuya Kabayama[1,2]・Koichi Fukase[1,2]

Since many glycosyltransferase inhibitors mimic sugar nucleosides, they exhibit low membrane permeability, limiting their application in cell based assay. This study aims to develop a method for delivering these membrane-impermeable compounds to the Golgi apparatus. We utilized ceramide lipids, which is known to be transported from the plasma membrane to the Golgi membrane. To achieve Golgi selective drug delivery, we designed to connect the drug (payload) with ceramide through a linker that can be cleaved in the Golgi. We initiated the investigation with the introduction of various fluorescent groups to the ceramide head and observed their intracellular localization. This observation confirmed rapid cellular uptake of ceramide conjugated compound although their localization depends on their structure of head group. Furthermore, we synthesized compound **1**, which includes the fucosyltransferase (FUT8) inhibitor as the payload. Currently, we are conducting functional evaluations of this compound in cell systems.

Keywords : Drug delivery system; Golgi apparatus; Glycosyltransferase inhibitor

糖鎖生合成酵素阻害剤の多くは基質である糖ヌクレオシドをミミックしており，膜透過性が低く，細胞系での利用が困難である．本研究では，このような膜非透過性の分子をゴルジ体へ送達する手法の開発を目指した．我々は，原形質膜からゴルジ体膜へ移行することが知られているセラミド脂質に着目した．すなわち，ゴルジ体に送達する薬物（ペイロード）をゴルジ体で切断可能なリンカーを介してセラミドと連結することで，ペイロードをゴルジ体内腔へ送達できると考えた．まず，セラミド頭部にさまざまな蛍光基を導入し，その動態を調べたところ，蛍光基により細胞内での局在が変化するものの，いずれも細胞内に速やかに取り込まれることを確認した．さらに，ペイロードとして，我々の開発した糖転移酵素（FUT8）阻害剤を導入した化合物 **1** を合成し，現在，その細胞系での機能評価を進めている．



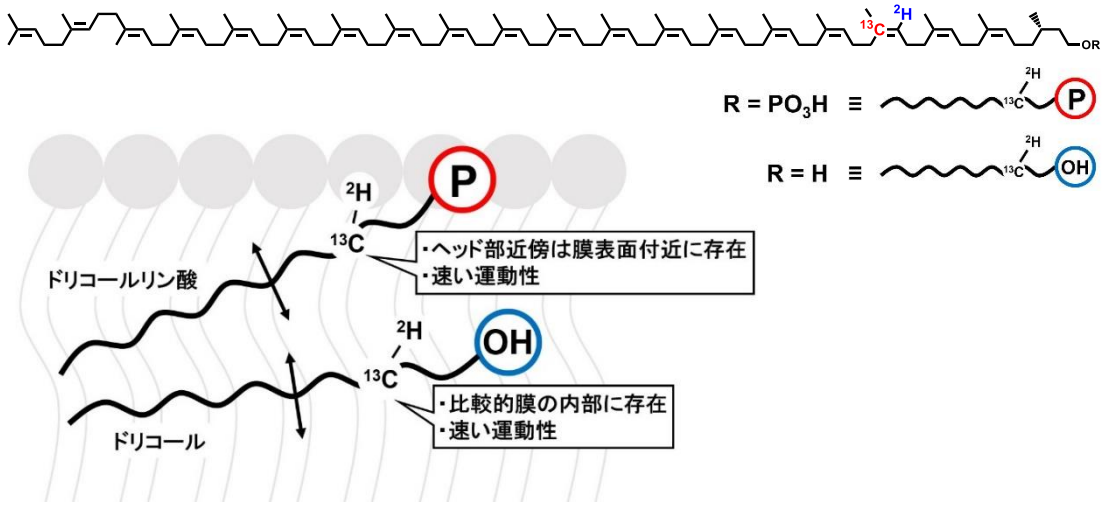
© The Chemical Society of Japan

固体 NMR 測定を用いたドリコールとドリコールリン酸の配座・運動性解析

（阪大院理[1]・阪大 FRC[2]）○南 裕介[1]・真鍋 良幸[1,2]・小野 莉紗子[1]・平尾 宏太郎[1]・梅川 雄一[1]・村田 道雄[1]・深瀬 浩一[1,2]
Conformational and dynamics analysis of dolichol and dolichol phosphate using solid-state NMR ([1]*Graduate School of Science, Osaka University*, [2]*Forefront Research Center, Osaka University*) ○Yusuke Minami,[1] Yoshiyuki Manabe,[1,2] Risako Ono,[1] Kotaro Hirao,[1] Yuichi Umegawa,[1] Michio Murata,[1] Koichi Fukase[1,2]

Dolichol is a long-chain isoprene lipid that functions as a carrier of glycans in the post-translational glycosylation process. We designed and synthesized doubly labeled dolichol and dolichol phosphate with ^{13}C and ^{2}H for revealing their conformation and dynamics in the lipid bilayer. Solid state NMR analysis using these compounds revealed that phosphate head group of dolichol phosphate locates at the membrane surface, and the lipid part near the head is highly tilted from the axis perpendicular to the membrane plane. On the other hand, as for dolichol lacking phosphate substitution, even their head part existed inside the membrane, suggesting its spontaneous flip-flop without flippase. In addition, these measurements indicated the high mobility of dolichol chain in the lipid bilayer.
Keywords : Dolichol; Dolichol Phosphate; Solid State NMR; Isotope labeled probe

ドリコールは, 翻訳後糖鎖修飾において糖鎖のキャリアとなる長鎖イソプレン脂質である. 我々は, ^{13}C と ^{2}H を同一平面状に二重標識したドリコールおよびドリコールリン酸を設計・合成し，固体 NMR により，その脂質二重膜中での配座・運動性を解析した．その結果，ドリコールリン酸は，リン酸部が膜表層にアンカリングし，ヘッド部近傍は膜法線に対して大きく傾いていることが分かった. 一方で, ドリコールは, ヘッド部近傍も含めて脂質二重膜の内部に存在していることが分かり, そのフリップフロップにフリッパーゼを要さないことが示唆された．さらに，ドリコールとドリコールリン酸は，いずれも脂質二重膜中で高い運動性をもつことが示された.



© The Chemical Society of Japan

血中内でのルイス酸触媒反応の開発

(東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]) ○熊倉 蓮[1]・橋本 理一[2]・プラディプタ アンバラ[1]・張 宗哲[1]・田中 克典[1,2]

Development of Lewis-acid catalyzed reaction in blood ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○Ren Kumakura,[1] Riichi Hashimoto,[2] Ambara R. Pradipta,[1] Tsung-Che Chang,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

Our research has shown that inserting metal catalysts into albumin's hydrophobic pockets can stabilize it in vivo and protect it from biomolecules such as glutathione.[1,2)] We have also discovered that adding glycan clusters to the albumin's surface helps selectively recognize cancer cells.[3)] Moreover, we have synthesized anti-cancer compounds using glycosylated artificial metalloenzymes.[4)] Additionally, we investigated a Lewis-acid-based artificial metalloenzyme that catalyzes reactions in blood. Our artificial metalloenzyme induced Lewis-acid-catalyzed reactions.

Keywords: In vivo synthesis; Cancer therapy; Lewis acid catalyst; Artificial metalloenzyme; Bioactive compound

当研究室ではこれまでに生体内環境においても金属触媒をアルブミンの疎水性ポケットに導入することよってグルタチオンなどの触媒毒となる分子から保護され、生体内環境でも安定化されることを見出した。[1, 2)]また、アルブミン表面に糖鎖クラスターを導入することでがん細胞を選択的に見分けることができることも見出した。[3)] さらに、糖鎖修飾したアルブミンを金属触媒の運び屋として用いることで人工金属酵素による金属触媒反応によって抗がん活性を示す分子の合成に成功した。[4)]本研究ではこれまでに見出された人工金属酵素の手法を応用することでルイス酸触媒反応を起こすことができるのではないかと考えた。本研究では生体寛容性のルイス酸触媒活性を示す人工金属酵素を作成し、血中内でのルイス酸触媒反応について検討を行った。本発表では、これまでの成果について報告する。

1) S. Eda, I. Nasibullin, K. Vong, N. Kudo, M. Yoshida, A. Kurbangalieva, and K. Tanaka, *Nature Catal.* **2019**, *2,* 780.
2) T.-C. Chang, K. Vong, T. Yamamoto, and K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021**, *60*, 12446.
3) I Smirnov, R. Sibgatullina, S. Urano, T. Tahara, P. Ahmadi, Y. Watanabe, A. R. Pradipta, A. Kurbangalieva, and K. Tanaka, *Small*, **2020***, 16*, 2004831
4) I. Nasibullin, I. Smirnov, P. Ahmadi, K. Vong, A. Kurbangalieva and K. Tanaka, *Nature Commun*., **2022**, *13*, 39.

© The Chemical Society of Japan

生体寛容性の有機 Lewis 酸触媒によるカチオン環化反応の開発

（理研 開拓研究本部 田中生体研[1]・東工大物質理工[2]）○橋本 理一[1]・田中 克典[1,2]
Development of Cationic Cyclization by Biocompatible Lewis Acidic Catalyst. ([1]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research*, *RIKEN*, [2]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Riichi Hashimoto,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

We developed the biocompatible transition metal catalyst utilizing hydrophobic pocket of human serum albumin.[1)] Furthermore, the glycosylation of human serum albumin enabled the synthesis of drugs near cancer tissues.[2)] Several reactions by transition metal catalysts such as Ru and Au have been developed.[3,4)]

We worked on the synthesis of natural product derivatives possessing anticancer activity by Lewis acidic catalyst toward the therapeutic *in vivo* synthetic chemistry. Details will be presented at the symposium.

Keywords : Artificial Metalloenzyme; Cationic Cyclization; Lewis Acidic Catalyst; Cancer

所属研究室はヒト血清アルブミンの疎水性ポケットを利用し、グルタチオンなどの触媒毒が存在する生体内においても機能する遷移金属触媒を開発した[1)]。さらにアルブミンに糖鎖クラスターを導入することにより、がん組織近傍で薬剤を合成することが可能になった[2)]。これまでに Au や Ru などの遷移金属を導入した人工金属酵素による反応を見出している。[3,4)]

本研究では Lewis 酸触媒を用いたカチオン環化反応を開発し、生物活性物質の生体内合成を目的とした。Lewis 酸を生体内で用いる場合、遷移金属と同様にグルタチオンなどによる失活が懸念されるが、疎水性ポケットを用いれば解決できると期待した。検討の結果、フラスコ内において Lewis 酸触媒を用いるとカチオン環化反応が進行し、抗がん活性を示す天然物誘導体の合成に成功した。Lewis 酸触媒とクマリンを結合した生体寛容性触媒の合成検討についても発表する。

1) Biocompatibility and therapeutic potential of glycosylated albumin artificial metalloenzymes. S. Eda, I. Nasibullin, K. Vong, M. Kudo, M. Yoshida, A. Kurbangalieva, K. Tanaka, *Nature Catal.* **2019**, *2*, 780.
2) Disrupting tumor onset and growth via selective cell tagging (SeCT) therapy. 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) Prodrug activation by gold artificial metalloenzyme-catalyzed synthesis of phenanthridinium derivatives *via* hydroamination. T.-C. Chang, K. Vong, T. Yamamoto, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021**, *60*, 2.
4) Synthetic prodrug design enables biocatalytic activation in mice to elicit tumor growth suppression. I. Nashibullin, I. Smirnov, P. Ahmadi, K. Vong, A. Kurbangalieva, K. Tanaka, *Nature Commun*. **2022**, *13*, 39.

© The Chemical Society of Japan

骨表面 pH を測定するレシオ蛍光イメージング用色素の開発

([1] 阪大院工、[2] 阪大免疫学フロンティア研究センター) 三木初音 [1]・○蓑島維文 [1]・菊地和也 [1,2]([1] Graduate School of Engineering, Osaka University, [2] IFReC, Osaka University) Hatsune Miki [1], ○Masafumi Minoshima[1], Kazuya Kikuchi[1,2]

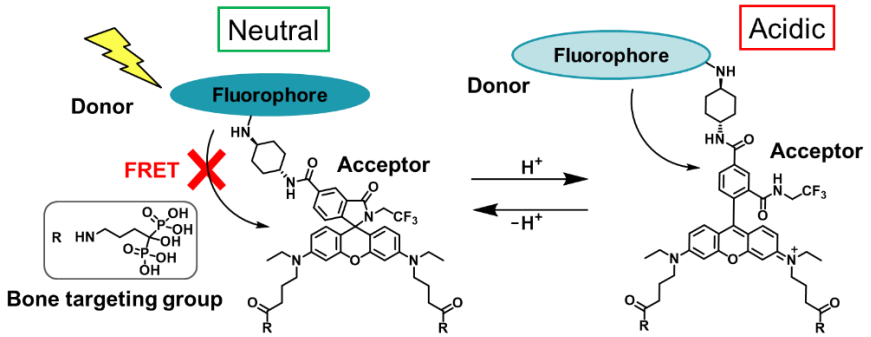
In bone tissue, bone-resorbing osteoclasts and bone-forming osteoblasts are deeply involved in the maintenance of bone homeostasis. In particular, excessive bone resorption causes various bone diseases, and imaging technology for detection of osteoclast activity in vivo is a useful tool for the development of new drugs and therapies. We have previously developed fluorescent probes to detect osteoclast activity. [1),2)] They have a fluorescent OFF/ON switch function that responds to the acidic regions formed by osteoclasts during bone resorption. Owing to the bisphosphonates in the probes, they are delivered to bone tissues in the body. By administering the probe to osteoclast-labeled mice with fluorescent proteins, the osteoclast localization and activity was simultaneously visualized using a two-photon excitation microscopy.

In this study, we developed a FRET-type ratiometric fluorescent probe to quantitatively measure the pH in bone tissue. The probe was designed based on the fluorescence spectral shift by changing the overlap integral between FRET donor and acceptor in different pH. In this presentation, we report the design and synthesis of the probe and its pH responsiveness in vitro and in vivo.

Keywords : Osteoclast; Fluorescent probe; pH responsive; FRET; Ratio imaging

骨組織では、骨吸収を行う「破骨細胞」と骨形成を行う「骨芽細胞」が存在し、骨の恒常性の維持に深く関連している。特に、過剰な骨吸収は様々な骨疾患の要因となるとされており、新薬開発や治療法の確立のために、生体内における破骨細胞活性を検出可能とするイメージング技術は有用な手段である。我々は以前に、破骨細胞活性検出蛍光プローブ [1),2)] を開発した。これは破骨細胞が骨吸収過程で形成する酸性領域に応答する蛍光 OFF/ON スイッチ機能を有し、さらに体内の骨組織へ自発的に送達される。破骨細胞を蛍光タンパク質で標識したマウスにプローブを投与することで、破骨細胞局在と活性情報の同時取得が可能である。

本研究では、破骨細胞付近の pH を定量的に測定するために、pH の変化で蛍光波長が変化する FRET 型レシオ蛍光プローブ (下図) の開発に取り組んだ。本発表では、プローブの設計、合成と *in vitro* 及び *in vivo* での pH 応答性について報告する。



1) H. Maeda, T. Kowada, J. Kikuta, M. Furuya, M. Shirazaki, S. Mizukami, M. Ishii, K. Kikuchi, *Nat. Chem. Biol*. **2016**, *12*, 579. 2) M. Minoshima, J. Kikuta, Y. Omori, S. Seno, R. Suehara, H. Maeda, H. Matsuda, M. Ishii, K. Kikuchi, *ACS Cent. Sci*. **2019**, *5*, 1059.

© The Chemical Society of Japan

脂質膜の Lo/Ld 相を判別するレシオメトリック型蛍光プローブの開発

（阪大院工[1]・IFReC[2]）○杉　望未[1]・山本　智也[1,2]・菊地　和也[1,2]

Development of a fluorescent probe to discriminate Lo/Ld phases of lipid membranes

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Univ*, [2]*Immunology Frontier Research Center, Osaka Univ*) ○Nozomi Sugi,[1] Tomoya Yamamoto,[1,2] Kazuya Kikuchi[1,2]

Due to their diverse lipid composition, biological membranes form heterogeneous states separated into liquid-ordered (Lo) and liquid-disordered (Ld) phases. Since the phase separation and fluidity of membranes have been suggested to affect the function and dynamics of membrane proteins, it is important to develop fluorescent probes that visualize the phases and fluidity of lipid membranes. In this study, we aimed to develop a novel fluorescent probe that can visualize the phase state and quantify the fluidity of lipid membranes by using the intensity ratio of different fluorescence wavelengths. In biological membranes, the Lo phase, which contains cholesterol, saturated phospholipids, and sphingolipids, is known to have lower fluidity than the Ld phase. We have developed a fluorescent probe that changes the intensity ratio of multiple fluorescence wavelengths depending on the surrounding viscosity due to its conformational flexibility. We have applied this probe to lipid membranes and found that the intensity ratio at different fluorescence wavelengths changes significantly in the Lo and Ld phases. In this work, we will report on the application of the developedprobe to ratiometric fluorescence imaging.

Keywords : Fluorescence probes; lipid membrane; Fluorescence imaging; Environmental responsiveness

生体膜はその多様な脂質構成から、液体秩序(Lo)相および液体無秩序(Ld)相に分離した不均一な状態を形成する。このような膜の相分離や流動性の違いは、膜タンパク質の機能や動態に影響することが示唆されているため、相状態や流動性の違いを可視化する蛍光プローブの開発は重要である。そこで本研究では異なる蛍光波長の強度比によって脂質膜の相状態を可視化し、流動性を定量化できる新規蛍光プローブの開発を目指した。生体膜においてコレステロールや飽和リン脂質、スフィンゴ脂質が多く含まれる Lo 相は、Ld 相に比べて低い流動性を示すことが知られている。我々は周囲の粘性に起因する配座自由度の違いに応じて、異なる蛍光波長の強度比が変化する蛍光プローブを開発した。この蛍光プローブを脂質膜に応用した結果、Lo 相と Ld 相において、異なる蛍光波長での蛍光強度比が明確に変化することを確認した。本発表では開発した蛍光プローブのレシオ蛍光イメージングへの応用について合わせて報告する予定である。

© The Chemical Society of Japan

液滴の成熟を検知する蛍光プローブの開発研究

(大阪大学大学院工学研究科 [1]・大阪大学免疫学フロンティア研究センター [2]) ○森明日香 [1]・山本智也 [1,2]・菊地和也 [1,2]

Development of fluorescent probes to detect maturation of liquid droplets

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Immunology Frontier Research Center, Osaka University*)○Asuka Mori,[1] Tomoya Yamamoto,[1,2] Kazuya Kikuchi,[1,2]

Droplets formed by liquid-liquid phase separation of biological macromolecules are thought to regulate various cellular functions such as protein expression. It is also known that the fluidity inside the droplet decreases with time, which initiates amyloid fibril elongation. Therefore, the methods to observe the formation and maturation of droplets need to be developed. In this study, we aimed to develop novel fluorescent probes to observe droplet formation and maturation by fluorescence imaging. Since the fluidity in droplet decreases during maturation, we considered using viscosity-responsive fluorescent probes to observe droplet maturation. We synthesized several fluorescent probes that can evaluate viscosity by the ratio of fluorescence intensity at different wavelengths, and investigated their viscosity response and polarity response. We will also report the results of applying these probes to the droplet formation conditions of FUS (Fused in sarcoma), a protein known to form intracellular droplets.
Keywords : LLPS; Fluorescent probe; Environmental responsivity; Amyloid

生体高分子の液液相分離によって形成される液滴は、タンパク質発現等、様々な細胞機能を制御すると考えられている。また、液滴内部の流動性が時間経過とともに低下し、アミロイド線維伸長の起点となることも知られている。よって、液滴の形成・成熟をリアルタイム観測する手法の開発は重要である。本研究では、液滴の形成と成熟を観測する蛍光プローブの開発を目指した。我々は、液滴の成熟によって液滴内部の流動性が低下することに着目し、液滴の成熟観測に粘度応答性の蛍光団を用いることを考えた。異なる蛍光波長の強度比で粘度を評価できる蛍光プローブを合成し、それらの粘度応答性や極性応答性を調べた。さらに本発表では、細胞内で液滴を形成する FUS(Fused in sarcoma)タンパク質[1]の液滴形成条件に本蛍光プローブを応用した結果も併せて報告する予定である。

[1] A. Patel *et al.*, A Liquid-to-Solid Phase Transition of the ALS Protein FUS Accelerated by Disease Mutation, *Cell* **2015**, *162*, 1066.

© The Chemical Society of Japan

血中アルブミンを用いた体内での生体適合性人工金属酵素の開発とがん治療応用

（東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]）○今井 恭祐[1]・六車 共平[2]・中村 亜希子[2]・草刈 百合子[2]・張 宗哲[1]・プラディプタ アンバラ[1]・田中 克典[1,2]

Highly efficient *in vivo* synthetic anticancer approach by resourcing mouse blood albumin as biocompatible artificial metalloenzyme ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory*, *Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○Kyosuke Imai,[1] Kyohei Muguruma,[2] Akiko Nakamura,[2] Yuriko Kusakari,[2] Tsung-Che Chang,[1] Ambara R. Pradipta,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

We have been developing a method to synthesize drugs at the tumor site to increase selective toxicity. Our recent study found that a metal catalyst could be used to create an albumin-based artificial metalloenzyme that could be modified with a targeting molecule to accumulate in cancer cells. We then performed a metal-catalyzed reaction in mice to treat cancers.[1,2)] We attempted to synthesize the albumin-based artificial metalloenzyme directly from blood albumin in a live mouse.

Keywords: Cancer therapy; Transition-metal catalyst; Artificial metalloenzyme; Albumin; In vivo synthesis

がん治療においてはがん細胞の成長を抑制するだけでなく、正常細胞に悪影響を及ぼさないように副作用を抑えることが重要である。その方法として、無毒性の化合物を生体内で毒性物質に変換する方法や、抗がん剤を選択的に狙った組織に送達する方法などがある。我々はこれまでに、（１）生体内で不安定な遷移金属触媒をアルブミンの疎水性ポケットで保護できること（２）アルブミンの表面をターゲティング分子で修飾すると、特定の組織にアルブミン分子が集積することを見出した。この発見から、アルブミンを遷移金属触媒とターゲティング分子で修飾した人工金属酵素によって、マウス体内において遷移金属触媒反応による副作用のないがん治療を行うことに成功した[1,2]。

今回、遷移金属触媒とターゲティング分子を静脈に投与することで、血中アルブミンから人工金属酵素を直接合成することを試みた。また、抗がん剤の前駆体を用いてマウスでのがん治療の検討も行ったので、これらの結果について報告する。

1) P. Ahmadi, K. Muguruma, T.-C. Chang, S. Tamura, K. Tsubokura, Y. Egawa, T. Suzuki, N. Dohmae, Y. Nakao, K. Tanaka, *Chem. Sci*. **2021**, *12*, 12266.
2) I. Nasibullin, I. Smirnov, P. Ahmadi, K. Vong, A. Kurbangalieva, K. Tanaka, *Nature Commun*. **2022**, *13*, 39.

© The Chemical Society of Japan

脳腫瘍治療に向けた金触媒による抗がん活性分子合成研究

（東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]）○原 萌理[1]・大出 雄大[1]・江河 泰子[2]・プラディプタ アンバラ[1]・張 宗哲[1]・田中 克典[1,2]

Synthetic study of anticancer molecules using gold-catalyst against brain tumors ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory*, *Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○Moeri Hara,[1] Yudai Ode,[1] Yasuko Egawa,[2] Ambara R. Pradipta,[1] Tsung-Che Chang,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

We have previously reported an albumin-metal catalyst complex to catalyze in vivo synthesis of an anticancer compound.[1,2)] This study aimed to explore in vivo synthetic chemical therapy for treating brain tumors. We investigated metal-catalyzed reactions using targeting molecules that could penetrate the blood-brain barrier. We also examined a biocompatible gold-mediated reaction that allowed for drug synthesis from a non-active prodrug to a drug in the brain.

Keywords: Cancer therapy; Transition-metal catalyst; Prodrug; Blood-brain barrier; In vivo synthesis

腫瘍治療では副作用が伴うため、当研究室では腫瘍近辺でドラッグを生体内合成することで副作用のない治療についての研究を行ってきた。その結果、タンパク質であるアルブミンに有用性を見出した。アルブミンの持つ疎水性ポケットに金属触媒を導入することにより生体内で金属触媒反応が可能となった。金属触媒は生体内では水やグルタチオン等で被毒するが、疎水性ポケットでそれらから守られる。また、アルブミンの糖鎖をデザインすることで生体内の特定の部位に集積させることもできる。そこで本研究では、治療の最難関である脳腫瘍治療に向けて、脳内での生体内合成化学治療を目指した。

我々は、血液脳関門を突破するターゲティング分子を用い、脳内で金属触媒反応を行うことを検討した。今回、新たなプロドラッグを合成し、細胞での評価を行ったので、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) T.-C. Chang, K. Vong, T. Yamamoto, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021**, *60,* 2-11.

© The Chemical Society of Japan

セラノスティクスを指向したがん細胞応答型光感受性分子—蛍光分子ハイブリッドの創製

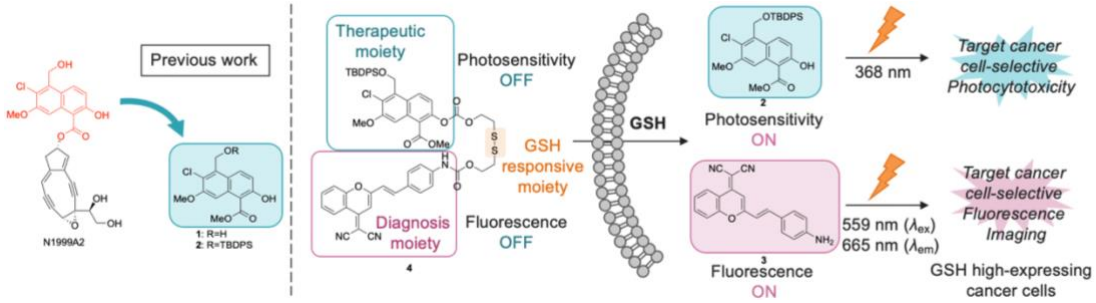
（慶大理工）○松永 ことの・髙橋 南美・加賀谷 つぐみ・高橋 大介・戸嶋 一敦

Creation of Cancer Cell-Responsive Photosensitizer—Fluorophore Hybrids as Theranostic Agents (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Kotono Matsunaga, Minami Takahashi, Tsugumi Kagaya, Daisuke Takahashi, Kazunobu Toshima

Theranostics is a new medical technology that uses theranostic drugs that link drug molecules such as anticancer drugs with diagnostic molecules such as fluorescent agents. Our laboratory has previously found that the naphthol moiety **1** of the enediyne antibiotic N1999A2 is a photosensitizer that exhibits photocytotoxicity under non-harmful long-wavelength UV light irradiation. In addition, compound **2**, in which the primary hydroxy group of **1** is protected with a TBDPS group, was found to exhibit higher photocytotoxicity than **1**. In this study, the design, synthesis, and biological evaluation of a novel theranostic molecule **4** linked **1** and fluorescent molecule **3** through a disulfide bond cleaved in response to glutathione (GSH), a biomarker overexpressed in cancer cells. It was found that **4** changes in its fluorescence and photosensitivity from OFF to ON in response to GSH, enabling cancer cell-selective fluorescence imaging and photocytotoxicity.

Keywords : Enediyne Antibiotics; N1999A2; Photosensitizers; Photocytotoxicity; Theranostics

セラノスティクスとは、抗がん剤などの薬剤分子と蛍光剤などの診断分子を連結したセラノスティク薬剤を用いる新たな医療技術である。当研究室ではこれまでに、エンジイン系抗生物質 N1999A2 のナフトール部分 **1** が、人体に無害な長波長紫外光の照射下、タンパク質を光分解し、かつ光細胞毒性を発現する光感受性分子であることを見出している。さらに、**1** の 1 級水酸基を TBDPS 基で保護した **2** が、より高い光細胞毒性を発現することも明らかにしている [1]。そこで本研究では、がん細胞選択的に応答するセラノスティク分子の創製を目的とし、**2** と蛍光分子 **3** を、がんバイオマーカーのグルタチオン（GSH）と反応して開裂するジスルフィド結合で連結した **4** のデザイン、合成、及び機能評価を行った。その結果、**4** が、GSH 過剰発現がん細胞選択的に応答することで、**2** と **3** を放出し、がん細胞選択的な蛍光イメージングと光細胞毒性を実現する新たなセラノスティク分子であることを明らかにした。



1) 髙橋南美, 松永ことの, 北村貴士, 高橋大介, 戸嶋一敦, 日本化学会, **2022**, D1442-1am-12.

© The Chemical Society of Japan

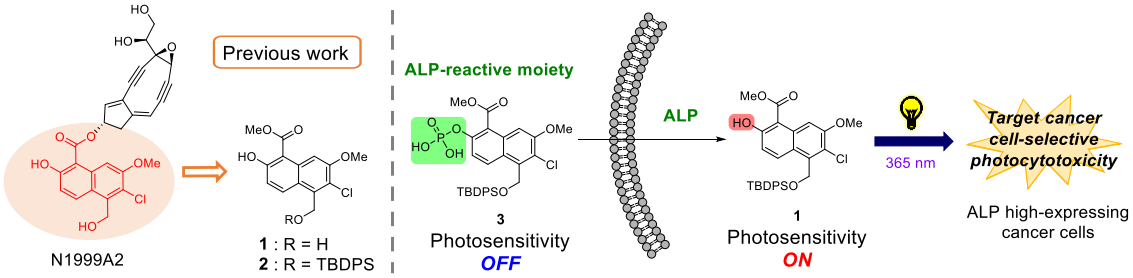
エンジイン系抗生物質 N1999A2 を基本骨格としたがん細胞応答型光感受性分子の創製

（慶大理工）○加賀谷 つぐみ・高橋 南美・松永 ことの・高橋 大介・戸嶋 一敦

Creation of Novel Cancer Cell-Activatable Photosensitizers Based on an Enediyne Antibiotic, N1999A2 (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Tsugumi Kagaya, Minami Takahashi, Kotono Matsunaga, Daisuke Takahashi, Kazunobu Toshima

Photosensitizers are compounds that produce reactive oxygen species under irradiation of specific wavelengths of light and are widely applied in cancer therapy. However, conventional photosensitizers are always light-sensitive ON and have problems causing side effects. Therefore, it is desirable to develop stimulus-responsive photosensitizers that express photosensitivity in response to biomarkers overexpressed in cancer cells. Our group has previously found that the aromatic ring moiety **1** of the enediyne antibiotic N1999A2 exhibits photocytotoxicity and that compound **2**, in which the primary hydroxy group of **1** is protected with a TBDPS group, increases photocytotoxicity. In this study, the design, synthesis, and biological evaluation of a new stimulus-responsive photosensitizer **3** that responds to alkaline phosphatase (ALP), a biomarker overexpressed in certain cancer cells. As a result, it was found that **3** selectively exhibits photocytotoxicity in cancer cells overexpressing ALP.
Keywords : Enediyne Antibiotic; N1999A2; Photosensitizer; Photo-Cytotoxicity; Stimulus-Responsive

光感受性分子は、特定波長の光照射下で活性酸素種を生成する化合物であり、がん治療に応用されている。しかし、従来の光感受性分子は、常に光感受性がオンであるため副作用を発現する課題が残されている。そのため、がん細胞に過剰発現するバイオマーカーに応答して光感受性を発現する刺激応答型光感受性分子の開発が望まれている。このような背景の中、当研究室では、エンジイン系抗生物質 N1999A2 の芳香環部分 **1** が光細胞毒性を有すること、及び **1** の１級水酸基を TBDPS 基で保護した **2** の光細胞毒性が向上することを見出している [1]。そこで本研究では、**2** を基本骨格とし、ある種のがん細胞で高発現しているアルカリフォスファターゼ(ALP)に応答する、新たな刺激応答型光感受性分子 **3** のデザイン、合成、及び機能評価を行った。その結果、**3** が、ALP 過剰発現がん細胞選択的に光細胞毒性を発現することを見出した。



1) 髙橋南美, 松永ことの, 加賀谷つぐみ, 高橋大介, 戸嶋一敦, 日本化学会, **2022**, D1442-1am-12.

© The Chemical Society of Japan

機械学習を用いたヒトがん細胞に対する化合物の抗がん活性の予測解析

（早大先進理工[1]・早大理工総研[2]）○金子 武史[1]・町田 光史[1]・神平 梨絵[1]・中尾 洋一[1,2]・清野 淳司[1,2]

Prediction of anticancer activity by chemical regents on human cancer cells using machine learning (*[1]School of advanced Science and Engineering, Waseda University, [2]Waseda Research Institute for Science and Engineering)* ○Takeshi Kaneko[1], Koshi Machida[1], Rie Kamihira[1], Yoichi Nakao[1,2], Junji Seino[1,2]

In search of natural products, it is also important to discover the unknown biological activity of known compounds. However, development of the predictions of the activity from chemical structures remains challenging. In this study, we focused on anticancer activity and developed a model to predict the cytotoxic activity of compounds using machine learning and a huge amount of drug sensitivity data in NCI-60.

Keywords : Machine Learning; Human Cancer Cell ; Anticancer Activities of Compounds

【緒言】天然化合物の探索研究では、新規化合物の発見とともに、既知化合物の新規生物活性を見出すことも同様に重要である。多様な構造に適用可能な化学構造から生物活性を予測する手法の開発研究は盛んになりつつあるが、広く実用化される段階には至ってはいない。そこで本研究では簡便に生物活性予測が可能となる手法の確立を目指し、がん細胞パネル試験による抗がん活性評価結果と化学構造の関係性に着目し、機械学習を用いて化学構造から抗がん活性を予測するモデルを開発した。

【抗がん活性の予測】本研究では、アメリカ国立がん研究所（NCI）で確立されたヒトがん細胞株60種に対する抗がん剤スクリーニング用パネル内の薬剤感受性データを活用した[1)]。予測値として50%増殖阻害濃度値（GI50）を採用した。約25,000個の化合物を用い、各細胞株に対してモデルを構築した。機械学習手法としてランダムフォレスト回帰を、記述子としてRDKitライブラリに含まれる分子フィンガープリントおよび2次元分子記述子を用いた[2)]。ハイパーパラメータはOptunaを利用して最適化し、五分割交差検証により予測性能を評価した。

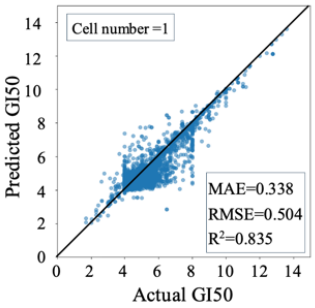


Figure 1. Scatter plot in GI50 predictions for NCI-H23 cell.

NCI-H23 細胞株に対する予測では、平均絶対誤差（MAE）が 0.338、2 乗平均平方根誤差（RMSE）が 0.504、決定係数（R^2）が 0.835 となり（Fig. 1）、多くの化合物に対して高い精度で GI50 を予測できることが確認された。また、59 種の細胞株に対する R^2 値が 0.7 以上となり（Fig. 2）、細胞種によらない高い予測精度が得られた。

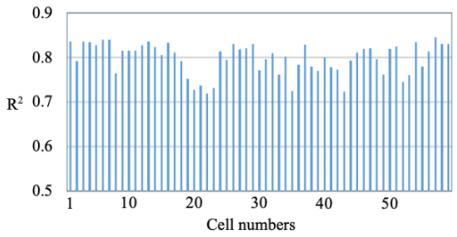


Figure 2. Results of R^2 values in 59 cells.

1) https://dtp.cancer.gov/discovery_development/nci-60.
2) https://www.rdkit.org.

© The Chemical Society of Japan

ラマン分光法による放線菌コロニーからの生理活性物質の *in situ* スクリーニング技術の開発

(早大院・先進理工[1]・産総研・早大 CBBD-OIL[2]・早大・ナノライフ創新研[3]・九大院・農[4]・早稲田大学先進生命動態研究所[5]) ○諏訪 駿之介[1,2]、安藤 正浩[3]、中島 琢自[3]、堀井 俊平[1]、松本 厚子[3]、穴井 豊昭[4]、竹山 春子[1,2,3,5]

Raman spectroscopy-based screening technique for secondary metabolites produced by actinomycetes colonies

([1]Grad. Sch. Adv. Sci. Eng., Waseda Univ., [2]CBBD-OIL, AIST-Waseda Univ., [3]Res. Org. Nano Life Innov., [4]Grad. Sch. Agri., Kyushu Univ., [5]Inst. Adv. Res. Biosyst. Dyn., Waseda Res. Inst. Sci. Eng., Waseda Univ.) ○Shunnosuke Suwa[1,2], Masahiro Ando[3], Takuji Nakashima[3], Shumpei Horii[1], Atsuko Matsumoto[3], Toyoaki Anai[4], Haruko Takeyama[1,2,3,5]

Actinomycetes produce a variety of secondary metabolites, which are actively used in medical fields.The screening for new candidates from actinomycetes is an ongoing process worldwide. However, conventional methods require mass cultures and sample processing, significantly reducing throughput. A colony-based screening on agar dishes could greatly improve overall throughput. In this research, we aimed to develop the technique by employing Raman spectroscopy for *in situ* biomolecular detection.

As a result of optimization efforts, we succeeded in *in situ* Raman measurements of *Streptomyces* colonies, achieving a time as short as one minute per each colony at best. Moreover, by applying spectral decomposition technique (MCR-ALS), we were able to evaluate secondary metabolite production at single colony scale. These results pave the way for the development of a new screening technique.

Keywords : Raman spectroscopy; microbe; secondary metabolite; Spectral analysis;

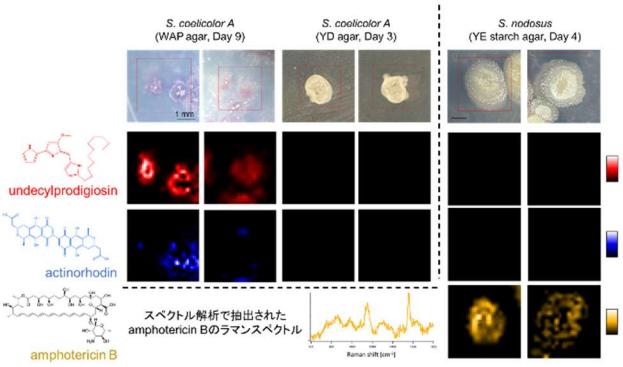
放線菌は多様な二次代謝産物を産生しており、医薬品として活用されている化合物も多い[1]。新規医薬品候補を求めた放線菌のスクリーニングは現在も行われているが、既存手法は大量培養と、そのサンプル処理を前提とし、スループットが非常に低いことが課題である。シャーレ上のコロニーから直接に二次代謝産物のスクリーニングが可能となれば、スループットの大きな向上が見込まれる。そこで、本研究では *in situ* で分子検出が可能なラマン分光法を用いて、スクリーニング技術の開発を目指した。

培養手法と測定条件の最適化を行うことで、これまで困難であったコロニー(*Streptomyces* 属)の *in situ* ラマン測定が、１コロニー約１分で行えるようになった。またスペクトル分解（MCR-ALS[2]）によって、コロニー単位で二次代謝産物の産生を評価することが可能となり、新しいスクリーニング技術としての可能性を示せた。

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。

1) Bérdy, J.: Thoughts and facts about antibiotics: Where we are now and where we are heading, Journal of Antibiotics, vol. 65, 385-395, (2012).

2) Ando, M. and Hamaguchi, H.-o.: Molecular component distribution imaging of living cells by multivariate curve resolution analysis of space-resolved Raman spectra, J. Biomed. Opt,, 19, (2013).



© 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19日(火) 15:55 ~ 16:55 H933(9号館 [3階] 933)

[H933-2vn] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：大好 孝幸、中村 文彬

日本語
15:55 ~ 16:05
[H933-2vn-01]
海洋天然物 Mycalolide C の標的分子および作用機序に関する研究
○海老原 尚平[1]、中谷 優寿[1]、北 将樹[1] (1. 名古屋大学大学院生命農学研究科)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H933-2vn-02]
作用機序解明を指向したAplyronine Aの合成研究
○鈴木 麻戸香[1]、吉田 将人[1]、木越 英夫[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語
16:15 ~ 16:25
[H933-2vn-03]
簡略型ハイブリッドを利用したアプリロニンAの構造活性相関研究
○平野 貴大[1]、大好 孝幸[1]、木越 英夫[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H933-2vn-04]
ジテルペン合成酵素を用いた大環状複素環の合成
○遠藤 聖也[1]、堀 建哉[1]、中山 淳[1]、保野 陽子[2]、葛山 智久[3]、品田 哲郎[1] (1. 大阪公立大学、2. 九州大学、3. 東京大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H933-2vn-05]
ヒストン修飾調節活性を示すミクロネシア産海綿由来化合物の探索
○一藁 拓真[1]、喜納 惟斗[2]、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)

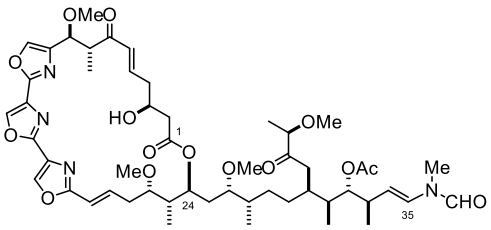
日本語
16:45 ~ 16:55
[H933-2vn-06]
マレーシア産黒コショウより抽出された、神経幹細胞分化調節活性を有する化合物の探索
○舩木 美穂[1]、玉澤 理彩[2]、神平 梨絵[2]、中村 文彬[2]、中尾 洋一[1,2,3] (1. 早大先進理工、2. 早大院先進理工、3. 早大理工総研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

海洋天然物 Mycalolide C の標的分子および作用機序に関する研究

（名大院生命農 [1]）○海老原 尚平 [1]・中谷 優寿 [1]・北 将樹 [1]
Target identification and mode of action studies on mycalolides C, a marine macrolide ([1]*Graduate School of Bioagricultural Sciences, Nagoya University*) ○ Shohei Ebihara[1], Masatoshi Nakatani[1], Masaki Kita[1]

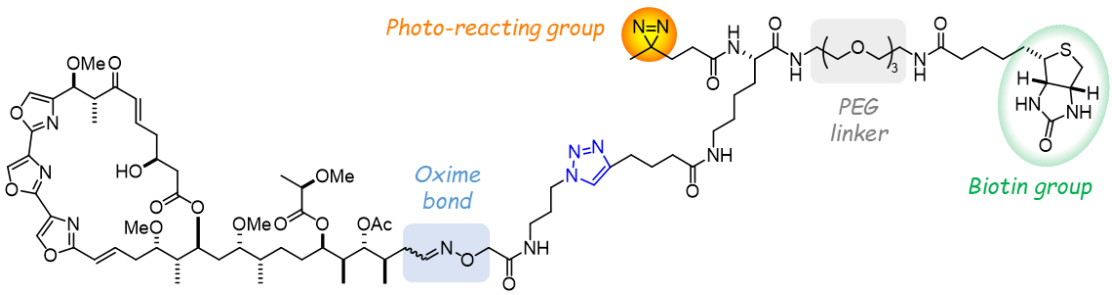
Mycalolides are marine natural products that show potent antiproliferative activity against Hela S3 cells[1] and antimycotic activity. Mycalolides exhibit actin-depolymerizing activity by forming a 1:1 complex with actin[2]. The presence of the additional target biomolecule is expected, since Mycalolides show activities at much lower concentration than that of cellular actin. To identify additional target proteins of these, we designed a photoaffinity biotin derivative of Mycalolide C (MyC) including diazirine as a reacting group. Chemical labeling studies and affinity purification of target proteins are in progress.



Mycalolide C

Keywords: Antitumor Marine Natural Products; Photoaffinity Labeling; Target Identification

ミカロライド類は海綿から単離・構造決定された強力な抗増殖阻害活性[1]および抗菌活性を示すマクロリド化合物である．本化合物は細胞骨格タンパク質アクチンと1:1 で結合して強力なアクチン脱重合活性を示す[2]が，細胞内のアクチンの濃度よりもはるかに低い濃度で活性を示すことから，第２の標的生体分子の存在が予想されている．そこで本研究ではミカロライド類の未知のターゲットの同定と作用機序の解明を目指して，ミカロライド C (MyC) を誘導化し，光反応基としてアルキルジアジリン基を導入した光親和性プローブを合成し，標的分子の特異的なラベル化およびアフィニティー精製を試みた．



MyC photoaffinity biotin probe (MyC–PB)

1) N. Fusetani, *et al. Tetrahedron Lett*. **1989**, *30*, 2809.
2) S. Saito, *et al. J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 29710.

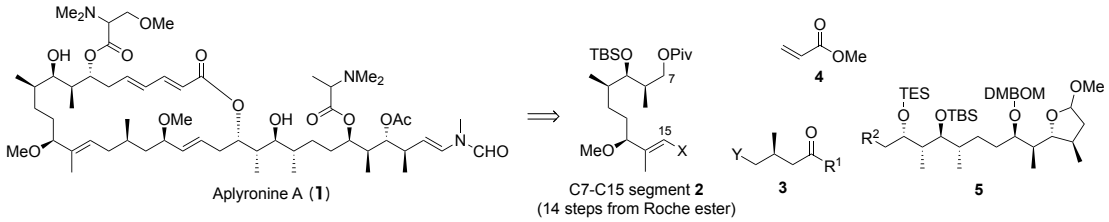
© The Chemical Society of Japan

作用機序解明を指向した Aplyronine A の合成研究

（筑波大院数理物質）○鈴木　麻戸香・吉田　将人・木越　英夫
Synthetic Study of Aplyronine A toward Clarification of Mechanism of Action (*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*)　○Madoka Suzuki, Masahito Yoshida, Hideo Kigoshi

Aplyronine A (ApA), a 24-membered macrolide isolated from *Aplysia kurodai*, exhibits strong cytotoxicity against HeLa S_3 cells (IC_{50} = 0.039 ng/mL). We have recently reported that ApA forms a 1:1:1 heterotrimeric complex with actin and tubulin. Details of its mechanism of action are still unclear, but the amount of natural ApA is insufficient to clarify the mechanism of action. Thus, we planned a scale-up synthesis of ApA and investigated the synthesis of macrolactone moiety of ApA. The retrosynthesis of ApA is shown in Scheme 1. ApA (**1**) could be divided into four segments: C7–C15 segment **2**, carbonyl compound **3**, methyl acrylate (**4**), and side-chain moiety **5**. In addition to the reported synthesis of **5**, we achieved the synthesis of **2**, which was prepared from commercially available (*R*)-Roche ester in 14 steps by asymmetric crotylation and Noyori's asymmetric transfer hydrogenation. In this presentation, we will report details of the synthetic study of each segment and the investigation of their coupling reaction.
Keywords : Natural Product; Macrolide; Cytotoxicity

Aplyronine A（ApA）は海洋軟体動物アメフラシ *Aplysia kurodai* から単離された 24 員環マクロライドであり、ヒト子宮頸がん細胞に対する強力な細胞毒性（IC_{50} = 0.039 ng/mL）を示す [1]。最近我々は、ApA がアクチン、チューブリンと 1:1:1 の三元複合体を形成することを報告しているが [2]、その作用機序は未解明の部分も多い。そこで、さらなる機構解明を目的として、天然からの供給量が少ない ApA の有機合成による量的供給を試みた。ApA の逆合成を Scheme 1 に示す。目的とする ApA **(1)**は、C7–C15 セグメント **2**、カルボニル化合物 **3**、アクリル酸メチル**(4)**、側鎖部 **5** の 4 つのセグメントから合成することとした。現在までに **5** の合成 [3]に加え、**2** の合成を市販の *R* 体の Roche エステルを原料に、不斉クロチル化と野依不斉水素移動反応を鍵反応に用いて、14 工程で達成した。本発表では各セグメントの合成の詳細と、セグメント間のカップリングを検討した結果について報告する。



Scheme 1　Aplyronine A (**1**)の逆合成

References

1) Yamada, K.; Ojika, M.; Ishigaki, T.; Yoshida, Y.; Ekimoto, H.; Arakawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11020−11021.
2) Kita, M.; Hirayama, Y.; Yoneda, K.; Yamagishi, K.; Chinen, T.; Usui, T.; Sumiya, E.; Uesugi, M.; Kigoshi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18089−18095.
3) 鈴木麻戸香, 吉田将人, 木越英夫, 日本化学会第 103 春季年会　D1443-2vn-08.

© The Chemical Society of Japan

簡略型ハイブリッドを利用したアプリロニン A の構造活性相関研究

（筑波大院数理物質 [1]）○平野　貴大 [1]・大好　孝幸 [1]・木越　英夫 [1]

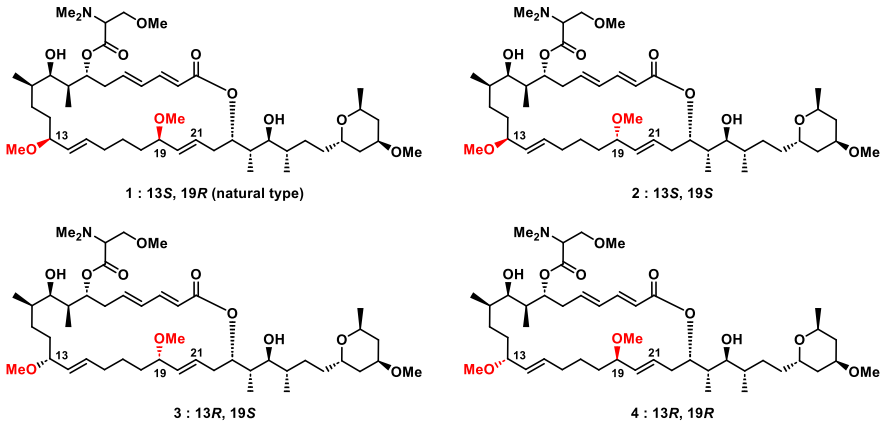
Structure–Activity Relationship Study of Aplyronine A Using Simplified Hybrids

([1] *Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Takahiro Hirano,[1] Takayuki Ohyoshi,[1] Hideo Kigoshi,[1]

Aplyronine A (ApA) is a 24-membered ring macrolide and is expected to be a lead compound for new anticancer drugs due to its unique mechanism of action. Although structure–activity relationship studies have been performed in our laboratory using simplified hybrid analogs of aplyronine A, the structure–activity relationship of the C13–C21 positions of the macrolactone has not been fully investigated. In this study, for structure–activity relationship studies of this region, we established a new synthetic route to the hybrid analog **1** and its analogs **2**–**4** (Scheme 1). These four analogs differ in the configurations of the oxygen functional group at C13 and C19 positions, and the biological evaluation of these analogs is expected to provide new insights into the structure–activity relationship of the southern part of the macrolactone.

Keywords : macrolide, natural products, aplyronine A

アプリロニン A (ApA)は 24 員環マクロライドであり、その特異な作用機序から新たな抗がん剤のリード化合物として期待されている。これまでに当研究室ではアプリロニン A の構造簡略型ハイブリッドアナログを用いることで構造活性相関研究を行ってきたが、マクロラクトンの C13–C21 位の構造活性相関については不十分である。そこで今回、この部分の構造活性相関研究を指向した新たな合成経路を確立し、**1** 及びその類縁体 **2**-**4** の合成を行った (Scheme 1)。これら 4 種類の類縁体は C13 位、及び C19 位の酸素官能基の立体様式が異なるものであり、これらの類縁体の生物活性評価を行うことでマクロラクトン下部の構造活性相関に関して新たな知見が得られることが期待される。



Scheme 1 合成した 4 種類の類縁体

© The Chemical Society of Japan

ジテルペン合成酵素を用いた大環状複素環の合成

(阪公大院理[1]・九大院理[2]・東大院生命農[3]) ○遠藤 聖也[1]・堀 建哉[1]・中山 淳[1]・保野 陽子[2]・葛山 智久[3]・品田 哲郎[1]
Synthesis of Macroheterocycles Using Diterpene Synthase ([1]*Osaka Metropolitan University,* [2]*Kyushu University,* [3]*Tokyo University*) ○Seiya Endo,[1] Ken-ya Hori,[1] Atsushi Nakayama,[1] Yoko Yasuno,[2] Tomohisa Kuzuyama,[3] Tetsuro Shinada[1]

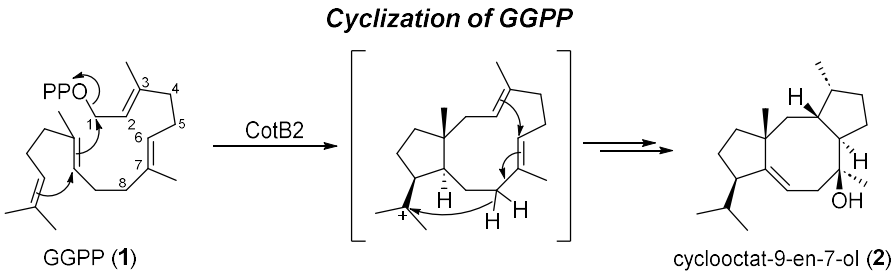
CotB2 is a diterpene synthase found in the actinomycete *Streptomyces melanosporofaciens* MI614-43F2.[1] This synthase catalyzes the cyclization of geranylgeranyl diphosphate (GGPP, **1**) to give cyclooctat-9-en-7-ol (**2**), 5-8-5 fused-ring diterpene with six chiral centers.[2]

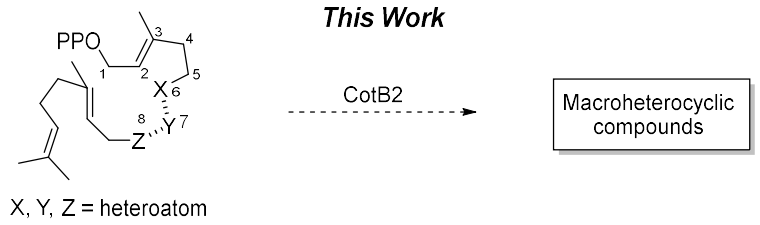
In this study, we designed unnatural substrates with heteroatoms at 6 to 8-position of GGPP. If the designed substrates are accepted by CotB2, novel macroheterocyclic compounds would be produced. In this presentation, we will report the synthetic progress.

Keywords : Terpene; Terpene Synthase; Macroheterocyclic Compound

CotB2 は放線菌 *S. melanosporofaciens* MI614-43F2 から見出されたジテルペン環化酵素である[1)]。本酵素はゲラニルゲラニル二リン酸 (GGPP, **1**) を基質として、6 つの不斉点を持ち 5-8-5 縮環構造を有する cyclooctat-9-en-7-ol (**2**) への環化を触媒する[2)]。

今回、GGPP の 6–8 位にヘテロ原子を導入した非天然型鎖状基質を設計し、それらの合成と酵素反応を試みた。設計基質が CotB2 によって環化すれば大環状複素環が得られると期待した。本発表では、これまでの結果について報告する。





1) S-Y. Kim, P. Zhao, M. Igarashi, R. Sawa, T. Tomita, M. Nishiyama, T. Kuzuyama, *Chem. Biol.* **2009**, *16*, 736.
2) A. Meguro, Y. Motoyoshi, K. Teramoto, S. Ueda, Y. Totsuka, Y. Ando, T. Tomita, S-Y. Kim, T. Kimura, M. Igarashi, R. Sawa, T. Shinada, M. Nishiyama, T. Kuzuyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4353.

© The Chemical Society of Japan

ヒストン修飾調節活性を示すミクロネシア産海綿由来化合物の探索

(早大先進理工[1]・早大院先進理工[2]・早大理工総研[3]) ○一藁 拓真[1]・喜納 惟斗[2]・中村 文彬[2]・中尾 洋一[1,2,3]

Search for marine natural products regulating histone modifications from the Micronesian marine sponge ([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*) ○Takuma Ichiwara,[1] Yuto Kina,[2] Fumiaki Nakamura,[2] Yoichi Nakao[1,2,3]

Histones are responsible for complex regulation of gene expression through chemical modifications such as phosphorylation, methylation, and acetylation. It has been suggested that the accumulation of abnormal modifications caused by stress may related to diseases such as cancer, diabetes, depression,[1)] and so on. In this study, we focused on marine organisms that contain a variety of bioactive compounds in order to search for compounds that modulate histone modifications as potential therapeutic agents against various diseases.

In the screening using the cell-based histone modification assay system,[2)] the extract of the Micronesian sponge (designated to S09420) upregulated histone acetylation levels. This sponge was extracted, and the concentrated extract was separated by solvent partitioning, and ODS flash column chromatography. The fraction that showed the activity to upregulate histone acetylation levels was further separated by HPLC to yield active fractions.

Keywords : Marine Natural Products; Histone Modifications

ヒストンはメチル化やアセチル化などの化学修飾によって複雑な遺伝子発現制御を担っており、加齢やストレスなどにより生じる異常な修飾が蓄積することでがん・糖尿病・うつ病などの疾病に関与している可能性が示唆されている[1)]。そこで様々な疾病に対する治療薬となりうるヒストン修飾調節活性化合物を探索することを目的とし、多様な生物活性化合物を含む海洋生物に着目した。

海洋生物サンプルに対し、HeLa 細胞を用いたセルベースヒストン修飾調節活性試験[2)]によるスクリーニングを行った結果、ミクロネシア産海綿にヒストンアセチル化修飾レベルを著しく上昇させる活性が認められた。本海綿の抽出物を濃縮後、溶媒分配および ODS flash カラムクロマトグラフィーを行い、得られた 6 画分についてヒストン修飾調節活性試験を実施した。ヒストンアセチル化を亢進する活性が見られた画分について HPLC に付し、活性本体の精製を試みたので報告する。

1) Sun, H.; Kennedy, P. J.; Nestler, E. J. Epigenetics of the depressed brain: role of histone acetylation and methylation. *Neuropsychopharmacology* **2013**, *38*, 124-137.

2) Hayashi-Takanaka, Y.; Kina, Y.; Nakamura, F.; Becking, L. E.; Nakao, Y.; Nagase, T.; Nozaki, N.; Kimura, H. Histone modification dynamics as revealed by multicolor immunofluorescence- based single-cell analysis. *J. Cell Sci*. **2020**, *133*, jcs243444.

© The Chemical Society of Japan

マレーシア産黒コショウより抽出された、神経幹細胞分化調節活性を有する化合物の探索

(早大先進理工[1]・早大院先進理工[2]・早大理工総研[3]) ○舩木 美穂[1]・玉澤 理彩[2]・神平 梨絵[2]・中村 文彬[2]・中尾 洋一[1,2,3]

Search for Malaysian black pepper components that regulate neural stem cell differentiation ([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*) ○ Miho Funaki[1], Risa Tamazawa[2], Rie Kamihira[2], Fumiaki Nakamura[2], Yoichi Nakao[1,2,3]

Neurons and astrocytes are generated by differentiation from neural stem cells (NSCs), and it has become clear that abnormalities in the astrocyte differentiation is related to the development of Alzheimer's disease[1)]. Therefore, compounds that modulate NSC differentiation are expected to be useful in the treatment of neurodegenerative diseases. In this study, we screened 26 food samples for regulating activity of NSC differentiation. As the result, Malaysian black pepper, was found to promote astrocyte differentiation.

The extract of 950 g of Malaysian black pepper with MeOH and $CHCl_3$ was subjected to ODS flash chromatography to obtain seven fractions. These were tested for modulating activity of NSC differentiation, and the 85% MeCN-eluting fraction showed astrocyte differentiation promoting activity. These active fractions were further purified by HPLC to yield 5 components. Analysis of NMR and MS spectra of the obtained compounds indicated 4 out of five compounds are new. These compounds were evaluated for their activity in regulating NSC differentiation.

Keywords : Neural differentiation; Piper nigrum; Natural Products Chemistry

ニューロンや、グリア細胞の一つであるアストロサイトは、神経幹細胞（NSC）の分化により生じるが、アルツハイマー病患者ではアストロサイトの分化異常が認められている[1)]。そのため、NSC の分化を調節する化合物が、神経変性疾患の治療に役立つことが期待される。本研究では、26 種類の食品サンプルを対象とした NSC 分化調節活性スクリーニングにおいて、アストロサイト分化促進活性が認められたマレーシア産黒コショウについて活性本体の探索を行った。

マレーシア産黒コショウ 950 g を MeOH および $CHCl_3$ によって抽出し、濃縮した抽出物を ODS フラッシュカラムクロマトグラフィーに付して 7 画分を得た。得られた画分について NSC 分化調節活性試験を行い、アストロサイト分化促進活性を示した 85% MeCN 溶出画分を、高速液体クロマトグラフィーによってさらに精製し、5 つの化合物を得た。得られた化合物の NMR および MS スペクトルを測定し、構造解析を行った結果、4 種類が新規化合物であることが示唆された。また、これら化合物の NSC 分化調節活性を調べたので報告する。

1) Feanklin, H.; Clarke, E. B.; Patani, R., Astrocytes and microglia in neurodegenerative diseases: Lessons from human in vitro models. *Prog. Neurobiol*. **2020**, 101973-101986.

© 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19日(火) 15:55 ~ 17:15 H935(9号館 [3階] 935)

[H935-2vn] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：足立 惇弥、蓑島 維文

日本語
15:55 ~ 16:05
[H935-2vn-01]
自発的に加水分解するエステル保護基の開発

○光吉 陽香[1]、中山 裕貴[2]、蓑島 維文[1,3]、菊地 和也[1,4] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学産業科学研究所、3. JST さきがけ、4. 大阪大学免疫学フロンティア研究センター)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H935-2vn-02]
可視光応答性保護基HTOを用いたケージド化合物の開発

○山口 拓人[1]、橋本 龍[2]、蓑島 維文[2,3]、菊地 和也[2,4] (1. 大阪大学工学部、2. 大阪大学大学院工学研究科、3. JST さきがけ、4. 免疫学フロンティア研究センター)

英語
16:15 ~ 16:25
[H935-2vn-03]
可逆ラベリングシステムを使用したタンパク質間相互作用を検出するための蛍光プローブの開発

○李 嘉童[1]、蓑島 維文[1]、菊地 和也[1] (1. 大阪大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H935-2vn-04]
可逆的にタンパク質標識可能な赤色蛍光プローブの開発

○飯嶋 航平[1]、Shahi Imam Reja[2]、蓑島 維文[1,3]、菊地 和也[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学免疫学フロンティア研究センター、3. JST さきがけ)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H935-2vn-05]
PYPタグの新規リガンドを用いたOFF-ON-OFF型蛍光プローブの開発とタンパク質分解可視化への応用

○太田 航司郎[1]、足立 惇弥[1]、Jingchi Gao[2]、菊地 和也[2]、堀 雄一郎[1] (1. 九州大学、2. 大阪大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H935-2vn-06]
ホスフィン酸リガンドを有するレシオメトリック型低親和性Ca^{2+}蛍光プローブの開発

○黒沼 柚花[1]、熊田 怜[1]、坂間 亮浩[1]、新藤 豊[1,2]、岡 浩太郎[1,2,3,4]、チッテリオ ダニエル[1]、蛭田 勇樹[1] (1. 慶應義塾大学、2. 北里大学、3. 早稲田大学、4. 高雄医学大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[H935-2vn-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

酸素中心ラジカルを生成する光反応の開発と含酸素芳香環構築への応用

○坂田 洸樹[1,2]、岡村 秀紀[1,2]、川森 有沙[1,2]、永次 史[1,2] (1. 東北大多元研、2. 東北大院理)

日本語

17:05 ~ 17:15

[H935-2vn-08]

GLUT4相互作用タンパク質検出を目的としたビオチン化プローブと基質の開発

○御手洗 拓真[1]、足立 惇弥[1]、寺下 功一郎[2]、菊地 和也[2,3]、堀 雄一郎[1] (1. 九州大学大学院理学府、2. 大阪大学大学院工学府、3. 大阪大学免疫学フロンティアセンター)

© 2024 公益社団法人日本化学会

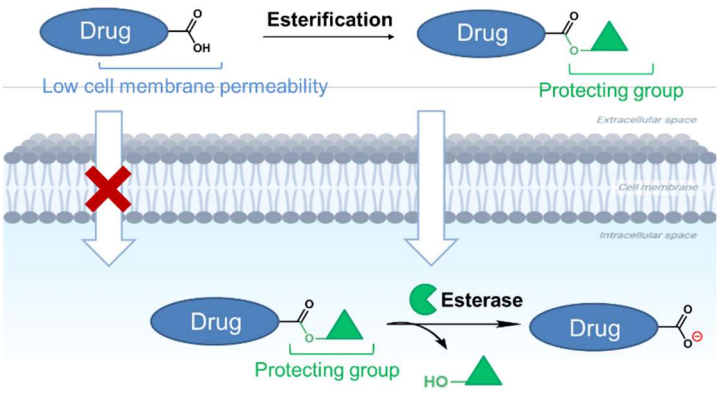
自発的に加水分解するエステル保護基の開発

(阪大院工[1]・阪大産研[2]・JST さきがけ[3]・阪大免フロ[4]) ○光吉 陽香[1]・中山 裕貴[2]・蓑島 維文[1,3]・菊地 和也[1,4]
Development of spontaneously hydrolyzable protecting groups for esters ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*SANKEN, Osaka University*, [3]*JST PRESTO*, [4]*Immunology Frontier Research Center, Osaka University*) ○Haruka Mitsuyoshi,[1] Hiroki Nakayama,[2] Masafumi Minoshima,[1,3] Kazuya Kikuchi[1,4]

Carboxyl groups are introduced into fluorescent dyes and drugs to improve their water solubilities. However, carboxyl groups possess a negative charge, resulting in low cell membrane permeability of the compounds due to electrostatic repulsion with cell membranes. Typical approach to enhance cell membrane permeability is to transiently protect the carboxyl group with an ester. In cells, these prodrugs and dyes undergo ester hydrolysis by intracellular carboxyesterases. However, their activities depend on individuals and tissues. In this study, we aimed to develop an ester structure spontaneously hydrolyzed without carboxyesterases. Based on previous findings, we designed and synthesized α-fluorinated ester structures for protecting carboxyl groups.
Keywords : Prodrug; Ester protecting group; Cell membrane permeability

蛍光色素や薬剤は水溶性向上のためにカルボキシ基が導入されている。しかしながらカルボキシ基が負電荷をもつため、アニオン性の細胞膜と静電反発し細胞膜透過性が低下する。そこでカルボキシ基を電荷のないエステルで保護することで細胞膜透過性を改善したプロドラッグがよく用いられる。エステルは細胞内エステラーゼにより分解されるが、酵素の活性には個体差や組織差という課題がある。そこで本研究では酵素に依存せず自発的に加水分解するエステル構造の開発を目指した。

我々のグループは以前、α位にフッ素を導入したエステル構造が中性緩衝液中で自発的に加水分解することを発見している[1)]。この構造を元にカルボキシ基のエステル保護基を設計し、酵素非存在下で自発的に分解することを確認できた。また、置換基を変えることで分解時間を制御することに成功した。



1) M. Minoshima, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2023**, *62*, e202301704

© The Chemical Society of Japan

可視光応答保護基 HTO を用いたケージド化合物の開発

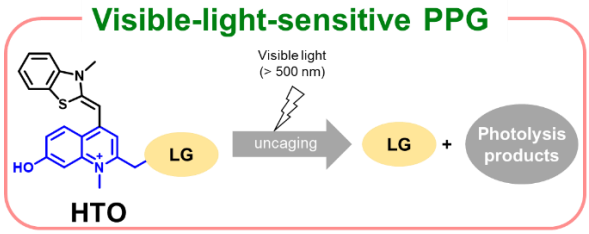
(阪大工[1]・阪大院工[2]・JST さきがけ[3]・免疫学フロンティアセンター[4]) ○山口 拓人[1]・橋本 龍[2]・蓑島 維文[2,3]・菊地 和也[2,4]

Development of caged compounds with visible light removable protecting group HTO ([1]*School of Engineering, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University,* [3]*JST PRESTO,* [4]*Immunology Frontier Research Center*) ○Takuto Yamaguchi[1], Ryu Hashimoto[2], Masafumi Minoshima[2,3], Kazuya Kikuchi[2,4]

Caged compounds can release bioactive compounds upon light irradiation through bond cleavage in photoremovable protective groups (PPGs), resulting in spatial and temporal control of bioactivity.[1] Common PPGs such as *o*-nitrobenzyl and coumarin-based groups suffer from low tissue penetration and photodamage to cells due to their sensitivities in UV light. Recently, we designed and synthesized hydroxylated thiazole orange (HTO) dye-based PPGs that have water solubility, excellent uncaging efficiency, and visible light responsiveness.[2] We have applied this PPG to develop a HTO-caged glutamate for control of glutamate receptor function with visible light. In this study, we modified the HTO scaffold with various substituents to improve the¥ photolytic efficiency under visible light illumination. Additionally, we also designed and synthesized HTO-caged compounds that release bioactive molecules other than glutamate.

Keywords : caged compound; photoremovable protective groups; visible light

生理活性物質と光分解性保護基(PPG)からなるケージド化合物は、光照射で生体分子を放出し、時空間的に生理活性を制御する強力なツールである。[1] 通常の PPG は UV に応答して分解するが、可視光に応答する PPG は、生体応用により適しているといえる。これは、長波長の光は短波長の光に比べて組織浸透性が高いため生体深部での利用が可能であり、また、細胞への損傷も小さいためである。近年我々は、水溶性、優れた光分解効率、可視光応答性をもつ PPG、hydroxylated thiazole orange (HTO)を設計し、ケージドグルタミン酸へ応用した。[2] 本研究では、HTO にいくつかの置換基を導入し、それぞれの光分解反応を追跡・比較することで、HTO の光分解効率を向上させた。加えて、グルタミン酸以外の生理活性物質を HTO によって保護した HTO ケージド化合物を設計、合成し、可視光による放出を確認した。



1) G.C.R. Ellis-Davies. *Nat. Methods* **2007**, *4*, 619.
2) R. Hashimoto *et al. Chem. Sci.* **2022**, *13*, 7462

© The Chemical Society of Japan

Development of Fluorescent Probes for Detection of Protein-protein Interaction Using a Reversible Labeling System

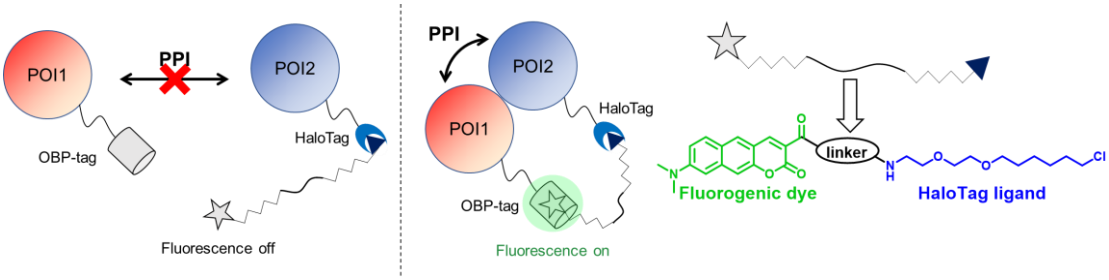
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○ Jiatong Li,[1] Masafumi Minoshima,[1] Kazuya Kikuchi.[1]

Keywords: *Fluorescent Probes, Protein-protein Interactions, protein-tag, environment sensitive probes, reversible interaction*

Protein-protein interactions (PPI) play important roles in signal transduction and molecular transportation in cells[1]. Understanding PPI reveals the network of gene products and function in cells. Fluorescence imaging is a powerful tool to visualize biomolecules in living cells, enabling researchers to study biological processes with high spatiotemporal resolution. Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET)[2] based techniques and Bimolecular Fluorescence Complementation (BiFC)[3] methods have been widely used for investigating PPIs. Nevertheless, interpreting PPIs by these approaches may be confounded by various factors, such as fluorescence crosstalk and spontaneous fluorescent artifact formation, respectively.

To address these challenges and advance the field of PPI detection, our research focuses on a reversible labeling method using chemical fluorescent probes. In this study, we propose a novel imaging method for visualizing PPIs based on a reversible and fluorogenic protein labeling approach. Our method involves the utilization of the OBP-tag, which serves as a protein tag fused with the protein of interest (POI). By employing fluorogenic ligands specific to the OBP-tag, POIs can be visualized with high contrast and precision in living cells.

This research presents a novel method for detecting PPIs. Various probes were synthesized and characterized. Their irreversible binding to HaloTag and reversible binding to OBP were successfully confirmed, and large fluorescence shifts in response to PPIs were observed. With appropriate modifications, we anticipate that these probes will exhibit better performance in live cell imaging applications for PPI analysis.



(1)Lu, H. et al. *Sig Transduct Target Ther* **2020**, *5* (1), 213.
(2)Park, S.-H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (10), 4273–4281.
(3)Wang, S. et al. *ACS Chem. Biol.* **2018**, *13* (5), 1180–1188.

© The Chemical Society of Japan

可逆的にタンパク質標識可能な赤色蛍光プローブの開発

(阪大院工[1]・IFReC[2]・JST さきがけ[3]) ○飯嶋 航平[1]・Shahi Imam Reja[2]・蓑島 維文[1,3]・菊地 和也[1,2]

Development of a red fluorescent probe for reversible protein labeling ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Univ*, [2]*Immunology Frontier Research Center, Osaka Univ*, [3]*JST PRESTO*) ○Kohei Iijima,[1] Shahi Imam Reja,[2] Masafumi Minoshima,[1,3] Kazuya Kikuchi[1,2]

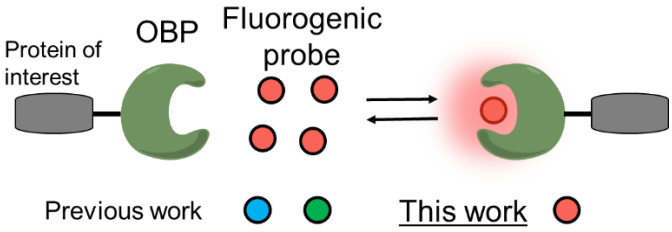
Fluorescence protein labeling with chemical fluorophores is a useful tool for visualizing the dynamics of proteins. This labeling method mainly relies on covalent bond formation between a fluorescent ligand and a self-labeling protein tag. On the other hand, fluorescent protein labeling using non-covalent bonds is an attracting approach for live-cell and single molecule imaging. In this method, a protein of interest is reversibly labeled with fluorogenic probe through a genetically-encoded protein tag. The rapid exchange of the fluorogenic probe enables sustainable labeling of target proteins and long-term imaging regardless of photobleaching of the probe. So far, a few of reversible protein labeling approaches has been developed[1,2]. However, these methods lack suitable probe exchangeability or sufficient probe photostability. We recently developed a reversible fluorogenic protein labeling method using an Odorant Binding Protein (OBP) tag for live cell imaging and single molecule imaging.

In this study, we develop a red fluorescent probe that emits fluorescence upon binding to OBP. Using this probe, we performed live cell imaging and multicolor imaging.

Keywords : Protein labeling, Fluorescent probe, Protein tag, Multicolor imaging

蛍光色素によるタンパク質のラベル化はタンパク質の動態を可視化する強力なツールである。これらのラベル化方法にはタグタンパク質とそれに特異的に共有結合を形成する蛍光色素が通常使用されている。一方で、非共有結合を利用したラベル化法では可逆性を有するため、迅速な標識プローブの交換が可能であり、光褪色が起こる条件でも長時間標的タンパク質を観察可能できる。私たちは、既存の可逆的なラベル化法[1,2]が有する色素の交換速度や光安定性の課題を克服した Odorant Binding Protein (OBP)をタグタンパク質として利用した発蛍光標識システムを開発し、生細胞イメージング、1 分子イメージングへ応用している。

これまでに OBP の標識に使用できる発蛍光色素は青色と緑色のみであった。本発表にて新たに赤色の発蛍光色素を開発し、それを使用した生細胞イメージング、マルチカラーイメージングを達成したため報告する。



1) C. Szent-Gyorgyi, *et al. Nat. Biotechnol*. **2008**, *26*, 235.
2) M.A. Plamont, *et al*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2016**, *113*, 497

© The Chemical Society of Japan

PYP タグの新規リガンドを用いた OFF-ON-OFF 型蛍光プローブの開発とタンパク質分解可視化への応用

（九大院理[1]・阪大院工[2]）○太田航司郎[1]・足立惇弥[1]・Jingchi Gao[2]・菊地和也[2]・堀雄一郎[1]

Development of OFF-ON-OFF Type Fluorescent Probe with a PYP-tag Ligand and Application to Visualize Protein Degradation ([1]*Graduate School of Science, Kyushu University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Koshiro Ota,[1] Junya Adachi,[1] Jingchi Gao,[2] Kazuya Kikuchi,[2] Yuichiro Hori[1]

Intracellular protein degradation plays important roles in the maintenance and regulation of cellular functions such as cell cycle and signal transduction. Since their disruption can cause some diseases such as cancer. Elucidation of biological phenomena related to protein degradation are one of the major challenges for life science. Western blotting has been widely used to detect protein degradation, but it requires the addition of cytotoxic cycloheximide to inhibit protein synthesis in cells, which affects cellular functions.

As a solution of this problem, we focused on the protein labeling technique using PYP-tag, a small protein that can be specifically labeled by fluorescent probes in cells, and this labeling reaction enables imaging of PYP-fused target protein. To visualize protein degradation, we have developed OFF-ON-OFF type fluorescent probes that are non-fluorescent in the free state, become fluorescent upon binging to PYP-tag, and become non-fluorescent upon protein degradation.[1,2] In this study, we developed OFF-ON-OFF type fluorescent probe that can rapidly label PYP-tags. The details of the imaging result will be discussed in this presentation.
Keywords : Live cell Imaging; Protein Degradation; Fluorescent Probe; Tag Protein; Chemical Biology

細胞内のタンパク質分解は細胞周期やシグナル伝達等の細胞機能の維持や制御において重要な役割を担っている。これらの破綻はがんなどの疾患の原因となるため、タンパク質分解に関わる生命現象の解明は生命科学や医学にとって大きな課題である。ウエスタンブロッティングはタンパク質分解を検出するために汎用されているが、この目的では細胞内のタンパク質合成を阻害する必要があり、細胞機能に影響を及ぼしてしまう。

このような問題を避けるために、我々が独自に開発した PYP タグを用いたタンパク質ラベル化技術に着目した。PYP タグは細菌由来の小タンパク質で、細胞内で蛍光プローブを用いてラベル化することで、PYP タグを融合発現したタンパク質の可視化が可能になる。これまでに、遊離状態では非蛍光性で、PYP タグと結合することで蛍光性となり、タンパク質分解に伴い非蛍光性になる OFF-ON-OFF 型蛍光プローブを用いたタンパク質分解可視化技術を開発してきた[1,2]。本研究では、PYP タグを高速にラベル化することができる新たな OFF-ON-OFF 型蛍光プローブを開発し、細胞内のタンパク質分解の可視化について検証したため、その詳細について報告する。

1. Gao, J. *et. al., Bioconjugate Chem.*, **2020**, *31*, 577.
2. Reja. S. I. *et. al.*, *Chem. Sci*., **2022**, *13*, 1419.

© The Chemical Society of Japan

ホスフィン酸リガンドを有するレシオメトリック型 Ca^{2+}蛍光プローブの開発

(慶應義塾大学[1]・北里大学[2]・早稲田大学[3]・高雄医学大学[4]) ○黒沼 柚花[1]・熊田 怜[1]・坂間 亮浩[1]・新藤 豊[1,2]・岡 浩太郎[1,2,3,4]・チッテリオ ダニエル[1]・蛭田 勇樹[1]
Development of Phosphinate Ligand-based Low-affinity Ca^{2+} Fluorescent Probe for Ratiometric Measurement ([1]*Keio University,* [2]*Kitasato University,* [3]*Waseda University,* [4]*Kaohsiung Medical University*) ○Yuzuka Kuronuma,[1] Rei Kumada,[1] Akihiro Sakama,[1] Yutaka Shindo,[1,2] Kotaro Oka,[1,2,3,4] Daniel Cittterio,[1] Yuki Hiruta[1]

To elucidate the physiological functions of the intracellular calcium ion (Ca^{2+}), there is a need for the development of fluorescent probes that can quantitatively visualize intracellular Ca^{2+}. However, conventional ratiometric low-affinity probes have some problems with sensitivity and selectivity. In our previous work, we developed low-affinity Ca^{2+} probes utilizing a phosphinate ligand which showed turn-on type fluorescent response and reported the feasibility of APDAP to utilize for a low-affinity Ca^{2+} indicator. In this study, we developed a ratiometric low-affinity Ca^{2+} fluorescent probe, KLCA-Fura, introducing APDAP into a conventional ratiometric Ca^{2+} probe, Fura-2.

The spectroscopic evaluation showed the dissociation constant for Ca^{2+} was 219 μM, which is 35-times lower in affinity than that of Fura-FF, a commercially available low-affinity probe. Furthermore, we successfully quantified high Ca^{2+} concentration in cells.

Keywords : Fluorescent probe; Calcium ion; Intracellular imaging; Ratiometric

細胞内カルシウムイオン（Ca^{2+}）による生理現象の制御機構を解明するため、濃度変化を定量的に検出可能な蛍光プローブの開発が求められる。一方、既存のレシオメトリック型低親和性プローブは輝度や選択性に欠ける。最近、我々はホスフィン酸リガンド APDAP (*o*-aminophenol-*N,N*-diacetate-*O*-methylene-methylphosphinate)を有するターンオン型低親和性プローブを開発し、APDAP の低親和性プローブへの応用可能性を示した[1]。本研究では、既存のレシオメトリック型プローブ Fura-2[2] に APDAP を導入することで、新規レシオメトリック型低親和性 Ca^{2+}蛍光プローブ KLCA-Fura を開発した(Fig. 1a)。本プローブの Ca^{2+}に対する解離定数は 219 μM であり、市販の低親和性プローブ Fura-FF[3] と比較して約 35 倍の親和性低減を実現した。さらに、細胞内の高濃度 Ca^{2+}の定量に成功した(Fig. 1b)。

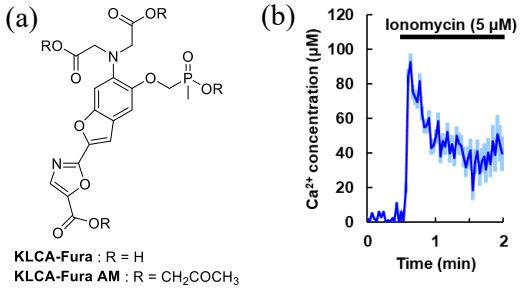


Fig. 1 (a) 分子設計、 (b) 細胞内 Ca^{2+}の定量

[1] Kumada, R.; Sakama, A.; Shindo, Y.; Kuronuma, Y.; Iwasawa, N.; Citterio, D.; Oka, K.; Hiruta, Y. *Anal. Chem.* **2023**, *95* (45), 16683-16691. [2] Raju, B.; Murphy, E.; Levy, L. A.; Hall, R. D.; London. R. E. *Am. J. Physiol., Cell Physiol*. **1989**, *256* (3), 540-548. [3] Hyrc, K. L.; Brownik, J. M.; Goldberg, M. P. *Cell Calcium* **2000**, *27* (2), 75-86.

© The Chemical Society of Japan

酸素中心ラジカルを生成する光反応の開発と含酸素芳香環構築への応用

（東北大多元研 [1]・東北大院理 [2]）○坂田 洸樹 [1,2]・岡村 秀紀 [1,2]・川森 有沙 [1,2]・永次 史 [1,2]

Development of the photo-induced cyclization reaction that enables the construction of oxygen-centered aromatic compounds *via* a radical pathway ([1] *IMRAM, Tohoku University*, [2] *Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Kouki Sakata[1,2]・Hidenori Okamura [1,2]・Arisa Kawamori[1,2]・Fumi Nagatsugi[1,2]

Photochemical control of drug activity provides powerful tools for chemical biology study and drug development. Very recently, we developed a photo-triggered cyclization reaction that provides *N*-centered aromatic rings under the physiological conditions.[1] In this study, we have further expanded our reaction scope to the photo-triggered formation of *O*-centered radical. We discovered that esters tethered with photo-sensitive unit provides *O*-centered aromatic compounds *via* intramolecular radical cyclization pathway. The details of the reaction design and substrate scopes of the new photoreaction will be reported in the presentation.
Keywords: photoreaction; O-centered radical, O-containing aromatic ring, intramolecular cyclization reaction

薬物分子をはじめとする機能性分子を光で時空間的制御する手法の開発は、生命現象の解明や副作用の低減に繋がる重要な研究課題である。しかし、生体応用可能な光反応はきわめて限られており、レパートリーの拡張が求められている。我々はごく最近、*o*-ニトロベンジルオキシムエーテルへの光照射によって窒素中心ラジカルが生成することを発見し、それを用いたフェナントリジン環構築反応の開発に成功した [1]。この反応は細胞内でも進行するため、薬理活性制御のための新たな光化学ツールになると期待される。本研究では、*o*-ニトロベンジルオキシムの光反応性の検証から得られた知見をもとに、新たに光による酸素中心ラジカルの生成を検討した。具体的には、光感受性基を付与した芳香族エステルの含水溶液に光を照射することで、カルボキシルラジカルが生成し、分子内環化反応を経て含酸素芳香環を構築できることを見出した（Fig. 1）。発表では、反応設計の詳細と生理的条件下での光反応、および基質適用範囲について議論する。

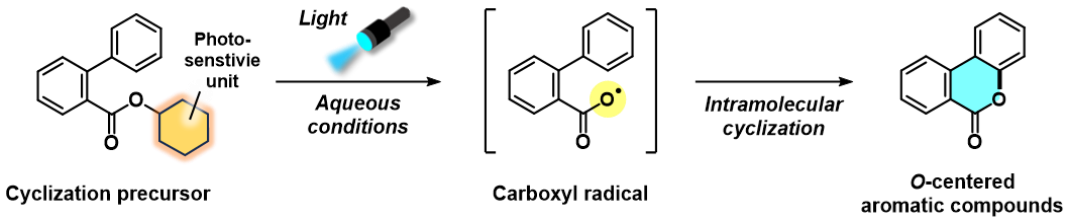


Figure 1. Photo-triggered generation of *O*-centered radical and intramolecular cyclization

1) H. Okamura*, M. Iida, Y. Kaneyama, F. Nagatsugi*, *Org. Lett*. **2023**, *25*, 466-470.

© The Chemical Society of Japan

GLUT4 相互作用タンパク質検出を目的とした近位依存性ビオチン化プローブと基質の開発

(九大院理[1]・阪大院工[2]・阪大免フロ[3]) ○御手洗　拓真[1]・足立　惇弥[1]・寺下　功一郎[2]・菊地　和也[2,3]・堀　雄一郎[1]

Development of a proximity-dependent biotinylated probe and substrate for detection of GLUT4-interacting proteins. ([1] *Graduate School of Science, Kyushu University*, [2] *Graduate School of Engineering, Osaka University*, [3] *Immunology Frontier Research Center, Osaka University*) ○ Takuma Mitarai,[1] Junya Adachi,[1] Koichiro Terashita,[2] Kazuya Kikuchi,[2,3] Yuichiro Hori[1]

GLUT4, a type of glucose transporter, is transported to the plasma membrane by insulin stimulation and plays an important role in the cellular uptake of glucose. (1) However, its dynamics remain elusive and need to be analyzed in detail. The intracellular dynamics of GLUT4 has been visualized by protein tag labeling technique, (2) and suggested that protein-protein interactions are involved in the retention of GLUT4 on the plasma membrane. In this study, we developed PCAF-Biotin, a probe that selectively biotinylates GLUT4 on the plasma membrane using PYP-tag labeling system, for the detection of GLUT4-interacting proteins. The interaction between biotin and streptavidin is used to introduce HRP into GLUT4 on the plasma membrane, and proximity-dependent labeling is used to detect neighbor proteins. In addition, we synthesized biotinyl-sul-tyramide, a substrate designed to reduce membrane permeability. In this presentation, we will report the results of imaging GLUT4 using PCAF-Biotin, and functional analysis of substrates.

Keywords : GLUT4; Protein interaction; Proximity-labeling; PYP-tag; Live cell imaging

グルコース輸送体の一種である GLUT4 はインスリン刺激により細胞膜上に移行し、血中グルコースを細胞内に取り込むことで血糖値を下げる重要な役割を担っている(1)。しかし、その動態はいまだ不明な点が多く、詳細な解析が必要である。これまで我々は、GLUT4 の細胞内動態をタグタンパク質ラベル化技術により可視化してきたが(2)、細胞膜上への保持にタンパク質間の相互作用が関わっていることが示唆され、その相互作用タンパク質を検出する技術の開発が求められた。そこで本研究では、PYP タグラベル化技術により細胞膜上の GLUT4 を選択的にビオチン化するプローブである PCAF-Biotin を開発した。本プローブは、ビオチンとストレプトアビジンの相互作用を利用して細胞膜上の GLUT4 に HRP を導入し、近位依存性標識で近傍タンパク質を検出する。さらに、用いる基質についても、膜透過性を低下させるよう設計した、Biotinyl-sul-tyramide を合成した。本発表では PCAF-Biotin を用いた GLUT4 のイメージング、基質の機能解析の結果を報告する。

(1) Amira, K. *et al. J. Biol Chem.* **2019**, *294*, 11369.
(2) Hori, Y. *et al. Nat. Chem. Biol.* **2016**, *12*, 853.

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:20 H931(9号館 [3階] 931)

[H931-2am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：坂本 清志、三木 卓幸

日本語
9:00 ~ 9:10
[H931-2am-01]
人工シデロフォア金属錯体を用いた微生物の選択的蛍光標識
○森 玲央[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
9:10 ~ 9:20
[H931-2am-02]
親電子性低分子ライブラリによる天然変性概日時計転写因子を標的としたコバレント阻害剤の探索
○山中 和也[1]、今西 未来[2]、大神田 淳子[1] (1. 信州大学、2. 京都大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H931-2am-03]
リジン選択的な共有結合修飾を指向した新規反応化学の開発
○田中 雄大[1]、谷川 敦哉[1]、善明 直輝[1]、鉄川 涼[2]、喜多 俊介[3]、前仲 勝美[3]、進藤 直哉[1,3]、王子田 彰夫[1] (1. 九大院薬、2. 九大薬、3. 北大院薬)

英語
9:30 ~ 9:40
[H931-2am-04]
PhoxID light-driven proximity labeling (1): Application to GPCR interactome mapping
○Fatima Yuri Tanimura Valor[1], Mikiko Takato[1], Tomonori Tamura[1], Itaru Hamachi[1] (1. Kyoto University)

9:40 ~ 9:50
休憩

日本語
9:50 ~ 10:00
[H931-2am-05]
光駆動型近傍ラベリングPhoxIDの新展開(2):リン脂質近傍プロテオミクス
○杉本 直樹[1]、田村 朋則[1]、浜地 格[1] (1. 京都大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H931-2am-06]
がん細胞内で起こる[4+4]付加環化反応の生物学的な意義の解明に向けて
○関口 拓真[1]、吉岡 広大[2]、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
10:10 ~ 10:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

[H931-2am-07]

がんでの[4+4]付加環化反応を利用したがん細胞内でのポリマーの合成研究

○川口 慎司[1]、石渡 明弘[2]、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

10:20 ~ 10:30

[H931-2am-08]

がん細胞におけるDiels-Alder反応を活用したプロドラッグ法の開発

○眞﨑 夢樹[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)

10:30 ~ 10:40

休憩

日本語

10:40 ~ 10:50

[H931-2am-09]

金属触媒を用いたがん細胞内一酸化炭素の抗がん活性分子への変換

○河合 雅行[1]、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

[H931-2am-10]

タンパク質間相互作用を制御する分子ナノカーボンの構造活性相関研究

○レ ミンギア[1]、駒城 龍人[1]、山田 早人[1,2]、天池 一真[1]、伊丹 健一郎[1,3] (1. 名古屋大学大学院理学研究科、2. 名古屋大学学際統合物質科学研究機構、3. 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所)

日本語

11:00 ~ 11:10

[H931-2am-11]

水溶性ナノベルトの哺乳類細胞における動態解析

○河野 英也[1]、Konstantin Günther[1]、周戸 大季[1]、天池 一真[1]、八木 亜樹子[1]、伊丹 健一郎[1] (1. 名古屋大学)

英語

11:10 ~ 11:20

[H931-2am-12]

Giant Extracellular Vesicles Formed through the Interaction of Living Cells with Covalent Organic Frameworks Decorated with Guanidinium Moieties

○Young Kyoung Hong[1], Hyuna Jo[1], Takayuki Miki[1], Takuzo Aida[1] (1. The Univ. of Tokyo)

© 2024 公益社団法人日本化学会

人工シデロフォア金属錯体を用いた微生物の蛍光標識

（名工大院工[1]、愛工大工[2]）○森　玲央[1]、猪股智彦[1]、小澤智宏[1]、増田秀樹[2]
Selective Fluorescent Labeling of Microorganisms using Artificial Siderophore-Metal Complexes ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology,* [2]*Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology*) ○Reon Mori, Tomohiko Inomata, Tomohiro Ozawa, Hideki Masuda

Siderophores are small molecules secreted by microbes for iron uptake, and their structure is recognized and selectively taken up by receptors on the surface of the microbes (**Fig. 1a**). The selective uptake mechanism of siderophores has potential applications in microbial sensing and drug delivery. We have studied the detection of microbes using artificial siderophores which are functional model compounds that simplify the structure of natural siderophores and allow for synthetic structural tuning. In this study, we synthesized fluorescent probes consisting of fluorescein and metal ions conjugated to artificial siderophores[1)], which we previously reported for selective fluorescent labeling of microbes (**Fig. 1b**), and evaluated their ability to selectively label microbes (*E. coli*, *B. subtillis*, and *M. flavescens*). As a result, we succeeded in labeling microorganisms by the selectivity of artificial siderophores using synthesized fluorescent probes.
Keywords : Artificial Siderophore, Fluorescent Labeling, Selective Bacteria Detection

シデロフォアとは微生物が鉄イオンを摂取するために分泌する小分子であり、鉄イオンと錯形成したシデロフォアは、微生物表面にあるレセプターによって構造を認識され、選択的に取り込まれる（**Fig.1a**）。このシデロフォアの選択的な取り込み機構は、微生物センシングや、ドラッグデリバリーなどの技術への応用が期待されている。我々はこれまでに、天然のシデロフォアの構造を簡略化し、合成的に構造のチューニングを可能にした機能モデル化合物である人工シデロフォアを利用した微生物の検出に関する研究を行ってきた。本研究では、微生物の選択的蛍光標識を行うために我々が以前に報告した人工シデロフォア[1)]にフルオレセインと金属イオンを結合した蛍光プローブを合成し（**Fig.1b**）、微生物（*E. coli, B. subtillis* 及び *M. flavescens*）に対する選択的蛍光標識能を評価した。その結果、合成した蛍光プローブを利用することで人工シデロフォアの選択性に則って微生物を標識することに成功した。

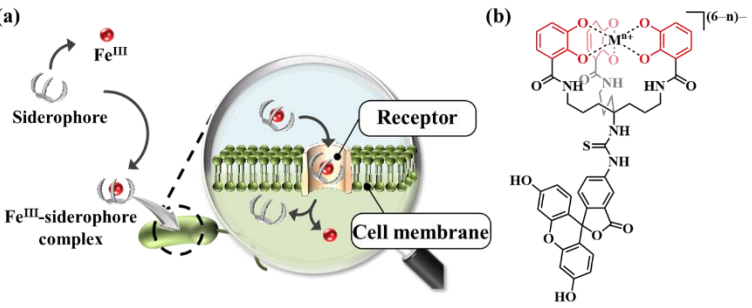


Fig. 1. (a) Schematic view of Fe^{III} ion uptake of microorganisms using siderophore. (b) Schematic structure of artificial siderophore-metal complex connecting fluorescein.

1) 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

親電子性低分子ライブラリによる天然変性概日時計転写因子を標的としたコバレント阻害剤の探索

（信州大農[1]・京大化研[2]）○山中 和也[1]・今西 未来[2]・大神田淳子[1]

Functional evaluation of an electrophilic focused library to identify a covalent inhibitor against intrinsically disordered circadian clock transcription factors ([1]*Institution of Agriculture, Shinshu university,* [2]*Institution for chemical research, Kyoto university*) ○Kazuya Yamanaka[1], Miki Imanishi[2], Junko Ohkanda[1]

BMAL1/CLOCK are the highly disordered circadian transcription activators and their dysregulation is implicated in various diseases, such as cancer and neurodegenerative diseases. We previously identified a covalent inhibitor for the hetero dimerization of BMAL1 and CLOCK but the chemical stability and selectivity remains to be addressed[1]. In this study, we synthesized a focused library of small compounds comprising an electrophilic group, such as acrylamide and chloroacetamide, which was evaluated for the inhibitory activity by fluorescence polarization assay. As a result, the chloroacetamide derivative of 3,5-bis(trifluoromethyl) aniline (**1**) was found to be potent, whereas structurally related *p*-trifluoromethyl aniline derivative (**2**) was inactive. Interestingly, **1** and **2** were found to exhibit similar reactivity for a thiol compound with a kinetic constant of 4.6 and 4.5×10^{-5} $M^{-1}S^{-1}$, respectively, clearly indicating that **1** inhibits BMAL1/CLOCK interaction in a structure-dependent manner[2]. These results highlight potential for development of covalent inhibitors that target transiently generated structural features of intrinsically disordered proteins.

Keyword : Intrinsically disordered region; Circadian clock transcription factors; Electrophilicity compounds library; Covalent inhibitor; Protein-protein interactions

生物の概日周期を司る転写因子 BMAL1/CLOCK は配列の約 4 割が天然変性領域(IDR)であることが知られている。このタンパク質に起因する概日周期の変調は生活習慣病や癌、神経変性疾患の原因となることが報告されており、重要な創薬標的である。既報において我々は、BMAL1/CLOCK の阻害剤の開発を目指し、蛍光偏光変化を指標とする化合物スクリーニングにより BMAL1/CLOCK の二量化を抑制する共有結合性化合物を同定した[1]。本研究では新たな共有結合性阻害剤の開発を目指し、種々のアミンに対し親電子反応基であるアクリルアミドもしくはクロロアセトアミドを導入した親電子反応性小分子ライブラリを合成し、その評価を行った。その結果、3,5-ビストリフルオロメチルアニリンのクロロアセトアミド誘導体(**1**)が明瞭な二量体形成抑制活性を示した。一方、**1** とその構造類縁体であるパラトリフルオロメチルアニリンのクロロアセトアミド誘導体(**2**)は不活性であった。この結果を踏まえ、**1** と **2** のチオールに対する反応速度定数 k をエルマン試薬による吸光度を指標とした評価系で測定し、比較した。その結果、**1** と **2** の反応速度定数はほぼ同等(**1**: 4.6×10^{-5} $M^{-1}S^{-1}$, **2**: 4.5×10^{-5} $M^{-1}S^{-1}$)であった。このことから **1** は BMAL1/CLOCK と共有結合を形成し、何らかの構造依存的な作用機序により阻害活性を示していることが示唆された[2]。以上の結果は、IDR の過渡的な構造特性を認識する共有結合性阻害剤の開発が可能であることを示していると考えられる。

[1] Y. Hosoya, et al., *Chem.Comm.* **2020**, *56*, 11203. [2] K. Yamanaka, et al., *Bioorg Med. Chem. Lett.* **2023**, in press.

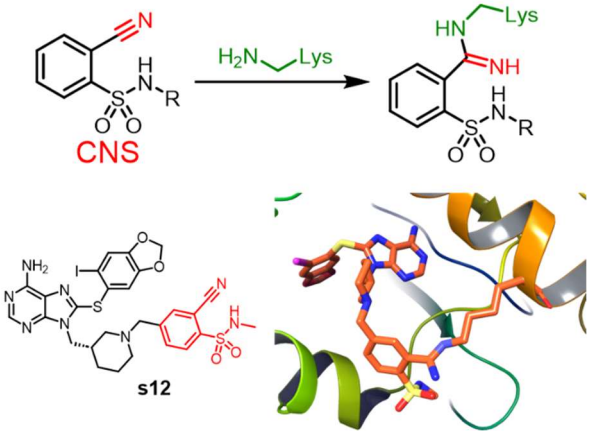
© The Chemical Society of Japan

リジン選択的な共有結合修飾を指向した新規反応化学の開発

（九大院薬[1]・九大薬[2]・北大院薬[3]）○田中 雄大[1]・谷川 敦哉[1]・善明 直輝[1]・鉄川 涼[2]・喜多 俊介[3]・前仲 勝美[3]・進藤 直哉[1,3]・王子田 彰夫[1]
Development of lysine-selective chemical reaction for covalent targeting ([1]*Grad. Sch. Pharm. Sci., Kyushu Univ.*, [2]*Faculty of Pharm. Sci., Kyushu Univ.*, [3] *Grad. Sch. Pharm. Sci., Hokkaido Univ.*) ○Yudai Tanaka,[1] Atsuya Tanigawa,[1] Naoki Zenmyo[1], Ryo Tetsukawa[2], Shunsuke Kita[3], Katsumi Maenaka[3], Naoya Shindo[1,3], Akio Ojida[1]

Covalent drugs exert potent and sustained pharmacological efficacy through a covalent engagement with target protein. While cysteine-targeting covalent drug discovery has been a powerful strategy, number of druggable proteins is limited due to the low abundance of cysteine residues in proteome. Covalent targeting of lysines would greatly expand the scope of covalently druggable proteins. In this study, we report 2-cyanoarenesulfonamide (CNS) as a novel amine-reactive electrophile. CNS shows highly chemoselective and tunable reactivity toward amine. We designed CNS-based covalent inhibitors targeting Lys58 of heat shock protein 90 (Hsp90). In the in-gel ABPP experiment, CNS-based probe successfully labeled Hsp90 protein in live SK-BR-3 cells with the higher efficacy and selectivity compared to the reported sulfonyl fluoride (SF)-based compound.
Keywords : covalent drugs, lysine, Hsp90

コバレントドラッグは標的タンパク質の求核性アミノ酸残基と共有結合を形成することで、従来の可逆的薬剤よりも強く持続的な薬効を示す。現在のコバレントドラッグ創薬の多くはシステインを標的としているが、システイン残基はプロテオーム中の存在割合が低く、標的可能なタンパク質は限定される。一方で豊富に存在するリジン残基を標的とすることで、コバレントドラッグで標的可能なタンパク質の大幅な拡大が期待できる。本研究では、リジン選択的に共有結合修飾可能な新規反応基を探索し、2-cyanoarenesulfonamide (CNS) を見出した。CNS はアミンに対して高い選択性を示し、ABPP やケミカルプロテオミクスで評価することで生細胞中での Heat shock protein 90 (Hsp90) に対する高い選択性を確認した。本発表では、CNS の反応性プロファイルおよびコバレント Hsp90 阻害剤への応用について、詳細を報告する。



Hsp90 NTD と **s12** の X 線結晶構造解析

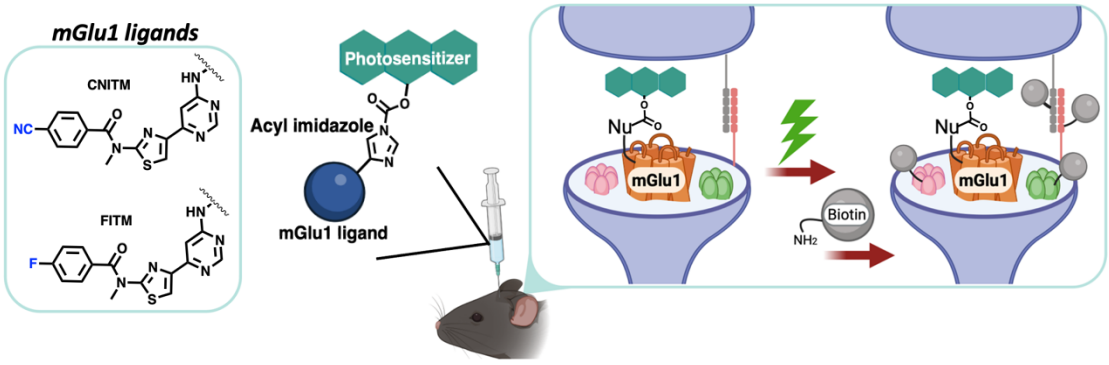
© The Chemical Society of Japan

PhoxID light-driven proximity labeling (1): Application to GPCR interactome mapping

([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University,* [2]*JST ERATO*) ○Fatima Yuri Tanimura Valor,[1] Mikiko Takato,[1] Tomonori Tamura,[1,2] Itaru Hamachi[1,2]

Keywords: Proximity labeling, GPCRs, PhoxID, Photosensitizer, mGluR1

The activity of neuronal synapses is elaborately controlled by an intricate network of protein-protein interactions (PPI) involving neurotransmitter receptors (NRs). To fully understand the brain function and to develop therapeutic drugs for neurological disorders, it is essential to characterize the molecular basis of NR interactome in neural circuits.[1] Proximity labeling (PL) methods, such as APEX and BioID/TurboID, have been used to study protein networks at neuronal synapses *in vitro* and *in vivo*. However, existing PL methods relying on enzyme fusions have several limitations, including the lack of temporal resolution, inevitable genetic modifications that may perturb the biological contexts, and incorporation of large exogenous enzymes potentially affecting NR interactome.[2] Very recently, we developed a chemistry-based PL named PhoxID (photooxidation-driven proximity labeling for proteome identification) to address these issues and map the PPI network of NRs *in vivo*.[3,4] This strategy does not require any genetic manipulation and allows high spatiotemporal control of PL. The capability of PhoxID has been demonstrated by interactome analysis of ionotropic receptors, such as AMPA-type glutamate receptor and $GABA_A$ receptor, in the live mouse brain. With this success, our new direction is to extend this method to metabotropic receptors (also referred to as G protein-coupled receptors: GPCRs). As a target receptor we selected mGlu1, a GPCR involved in motor coordination and synaptic plasticity. Accordingly, we designed and prepared several probes varying the linkers and ligands (CNITM *Ki= 27 nM*, FITM *Ki= 2.5 nM*). In this presentation, we will report on the mGlu1 targeting performance of the newly developed probes in mouse brain and the interactome analysis using PhoxID.



1) *Neurosci.* **2014**, *17*, 1491; *Neuron* **2020**, 105, 975. 2) *Nat. Methods.* **2021**, *18*, 133; *Nat Biotechnol.* **2018**, *36*, 880. 3) *bioRxiv* 2023.05.25.542239. 4)*Chem. Lett.* **2020**, *49*, 145.

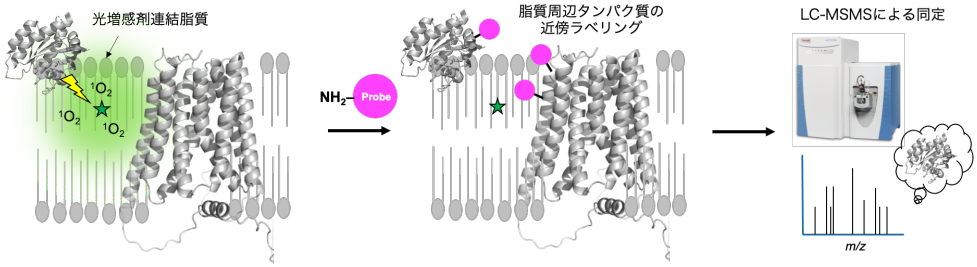
© The Chemical Society of Japan

光駆動型近傍ラベリング PhoxID の新展開(2):リン脂質近傍プロテオミクス

（京大院工[1]・JST ERATO[2]）○杉本　直樹[1]・田村　朋則[1,2]・浜地　格[1,2]
PhoxID light-driven proximity labeling (2): Proteomics in the vicinity of phospholipids ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]*JST ERATO*) ○Naoki Sugimoto,[1] Tomonori Tamura,[1,2] Itaru hamachi[1,2]

Traditionally, lipid-protein interactions in live cells have been characterized by the photocrosslink-based method using photoreactive lipid analogs. However, this method has often suffered from low modification efficiency and requires cytotoxic UV (<365 nm). Here, we establish a new method for the comprehensive identification of lipid-protein interactions. This method is based on the PhoxID strategy, recently developed by us, and involves a lipid analog with a photosensitizer. Upon photo irradiation, proteins surrounding the lipid analog are oxidized by singlet oxygen, then the oxidized proteins are modified with a nucleophilic biotin probe and identified by mass spectrometry. In this presentation, we will report on the development of lipid analogs for Lipid-PhoxID and preliminary results in the proteomics study.
Keywords : PhoxID;Proximity labeling;Lipid;Membrane; Proteomics

生体膜には数千種類もの多種多様な脂質が存在し、それぞれが異なる生理機能を有している。例えば、ホスファチジルセリン（PS）やホスファチジルエタノールアミン(PE)は、それぞれ特定の細胞質タンパク質を形質膜へとリクルートすることが知られている。従来、こうした脂質-タンパク質間相互作用解析には、光反応性脂質アナログを用いた光クロスリンク法が用いられてきた。しかし、この手法は一般に修飾効率が低く、生体毒性の高い UV(<365 nm)を必要とするといった問題があった。このような背景から、本研究では我々のグループが最近開発した PhoxID 法[(1,2)]を応用し、脂質-タンパク質間相互作用を網羅的に同定するための新手法 Lipid-PhoxID 法の確立を試みた。この手法では、特定のヘッドグループを有するリン脂質の脂肪酸部位に光増感剤を導入した脂質アナログを細胞に添加し、光照射することで一重項酸素を発生させ周辺タンパク質を酸化する。この酸化タンパク質をアミン性ビオチン標識剤によって修飾し質量分析することで特定の脂質近傍のタンパク質を網羅的に同定することが可能である。本発表では、Lipid-PhoxID 法のためのプローブ設計戦略とプロテオミクス解析の結果について詳細を報告する。



1) *bioRxiv* 2023.05.25.542239. 2) *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 145.

© The Chemical Society of Japan

がん細胞で起こる[4+4]付加環化反応の生物学的な意義の解明に向けて

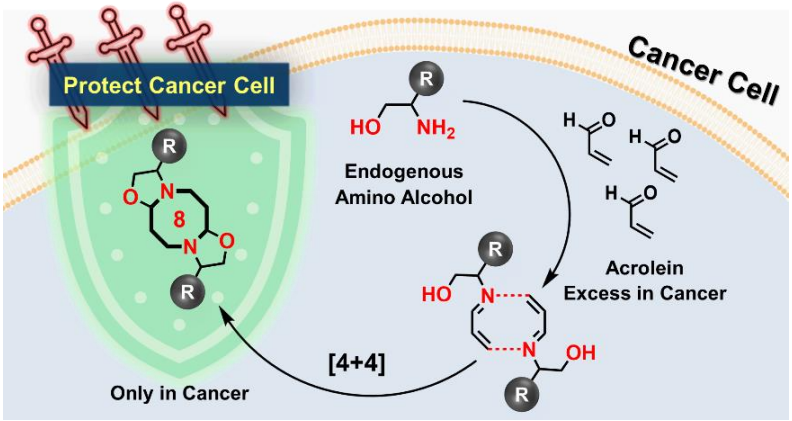
(東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]) ○関口 拓真[1]・吉岡 広大[2]・プラディプタ アンバラ[1]・田中 克典[1,2]

Investigation of the biological significance of [4+4] cycloaddition occurring in cancer cell ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○ Takuma Sekiguchi,[1] Hiromasa Yoshioka,[2] Ambara R. Pradipta,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

In our previous research, we discovered that amino alcohol reacts with acrolein, leading to imine derivatives that undergo [4+4] cycloaddition reactions.[1)] Based on this finding, we hypothesized that the acrolein present in cancer cells could react with biogenic amino alcohols in vivo, producing heterocyclic compounds that may play a role within the cancer cells. This study aims to demonstrate this reaction in cancer cells and to investigate the functions of 8-membered ring compounds.

Keywords: Unsaturated imine; Cycloaddition; Acrolein; Amino alcohol; In vivo synthesis

当研究室では以前、アクロレインが正常細胞に比較してがん細胞で多く産出することを見出した。さらに、このアクロレインとアミノアルコールが共役イミンを形成し、イミン 2 分子の[4+4]付加環化反応によって複素環化合物が生成することも発見した[1)]。生体内に存在するアミノアルコール（スフィンゴシン）においても[4+4]反応が進行することから我々は、がん細胞で発現するアクロレインも生体内のアミノアルコールと[4+4]反応を起こすことで、複素環化合物が生成し、がん細胞上で何らかの機能を果たしていると考えた。本研究では、付加環化反応ががん細胞上で進行することを示すとともに、生じる複素環化合物の生物学的な機能とメカニズムについて検討した。



1) D. R. Chulakova, A. R. Pradipta, O. A. Lodochnikova, D. R. Kuznetsov, K. S. Bulygina, I. S. Smirnov, K. S. Usachev, L. Z. Latypova, A. R. Kurbangalieva, K. Tanaka. *Chem. Asian J.*, **2019**, *14*, 4048.

© The Chemical Society of Japan

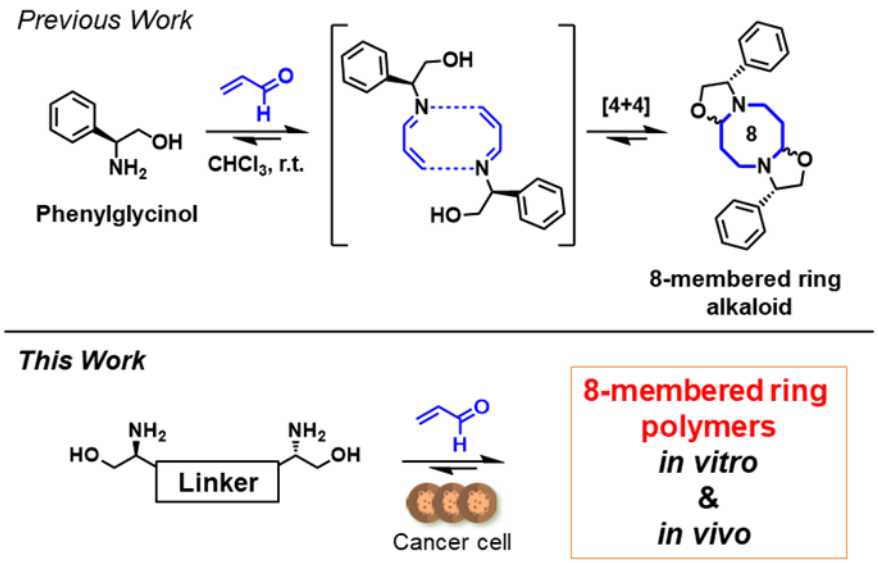
がんでの[4+4]付加環化反応を利用したがん細胞内でのポリマーの合成研究

（東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]）○川口 慎司[1]・石渡 明弘[2]・プラディプタ アンバラ[1]・田中 克典[1,2]
Intracellular polymer synthesis utilizing [4+4] cycloaddition reaction ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○ Shinji Kawaguchi,[1] Akihiro Ishiwata,[2] Ambara R. Pradipta,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

The reaction between phenylglycinol and acrolein results in the rapid production of imines, which undergo [4+4] cycloaddition, producing 8-membered ring alkaloids without a catalyst. This study aims to synthesize phenylglycinol derivatives and assess their usefulness in producing 8-membered ring polymers through a single-step process. The 8-membered ring polymers can potentially be used in cancer treatment and diagnosis.

Keywords : Cancer; Acrolein; [4+4] Cycloaddition; Polymer; In vivo synthesis

我々はこれまでに、フェニルグリシノールがアクロレインと反応し、イミン形成の後、[4+4]付加環化反応を経て 8 員環アルカロイド類を無触媒で速やかに与えることを見出した[1,2]。今回我々は、様々なフェニルグリシノール類縁体モノマーを合成し、がん細胞内でアクロレインと反応させることで、触媒なしに一挙に 8 員環ポリマーを合成することを検討した。



(1) K. Tanaka, R. Matsumoto, A. R. Pradipta, Y. Kitagawa, M. Okumura, Y. Manabe, K. Fukase, *Synlett* **2014**, *25*, 1026.
(2) A. Tsutsui, T. Zako, T. Bu, Y. Yamaguchi, M. Maeda, K. Tanaka, *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1600082.

© The Chemical Society of Japan

がん細胞における Diels-Alder 反応を活用したプロドラッグ法の開発

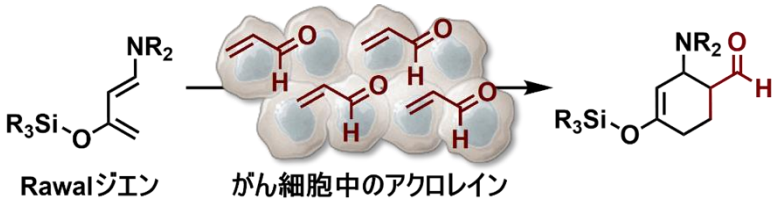
（東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]）○眞﨑 夢樹[1]・寺島 一輝[1]・プラディプタ アンバラ[1]・田中 克典[1,2]

Development of prodrug based on Diels-Alder reaction in cancer cells ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○Yuki Masaki,[1] Kazuki Terashima,[1] Ambara R. Pradipta,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

Previously, we found that cancer cells produce high levels of acrolein.[1)] We also developed a phenyl azide prodrug linked to an anticancer compound that selectively reacted with acrolein released by cancer cells.[2)] The prodrug effectively treated the cancer in model mice while avoiding the side effects. The current study aimed to investigate the potential of the Diels-Alder reaction as a cancer treatment by utilizing the acrolein as highly reactive dienophile in cancer cells. Such technique could lead to a new approach against cancer treatments.

Keywords : Diels-Alder reaction; Cancer; Acrolein; Diene; Albumin

以前、当研究室ではがん細胞でアクロレインが過剰に産生されていることを発見した[1)]。さらに、これと選択的に反応するフェニルアジドを抗がん剤と繋いだプロドラッグを開発し、モデルマウスで副作用のない効果的ながん治療を実現した[2)]。本研究では、がん代謝産物であるアクロレインを用いたがん細胞内での Diels-Alder 反応の可能性について検討した。これまで水中やがん細胞内での活性ジエンを用いた Diels-Alder 反応を検討したので、これらの経緯について報告する。



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, 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

金属触媒を用いたがん細胞内一酸化炭素の抗がん活性分子への変換

(東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]) ○河合 雅行[1]・張 宗哲[1]・プラディプタ アンバラ[1]・田中 克典[1,2]

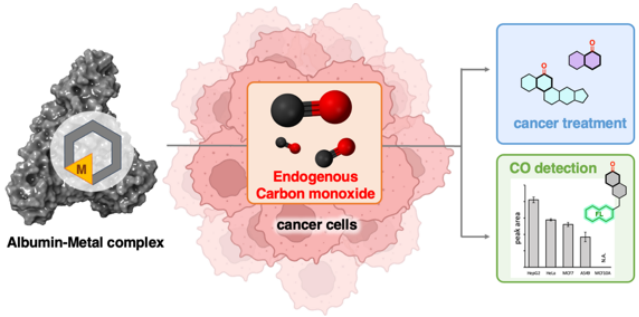
Transforming cancer metabolites into anticancer drugs with biocompatible transition metal catalysts ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○ Masayuki Kawai,[1] Tsung-Che Chang,[1] Ambara R. Pradipta,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

The study aimed to use CO as a reagent to create functional molecules in vivo. Transition metal catalysts are required to activate CO for organic synthesis but are sensitive under physiological conditions. We designed and synthesized a metalloenzyme to convert endogenous CO under physiological conditions to address this issue. We will discuss our findings on converting and quantifying endogenous CO in cancer cells at the symposium.

Keywords: Cancer treatment; Cancer metabolites; Transition metal catalyst; In vivo synthesis; Heterocycles

一酸化炭素は生体内の神経伝達作用や血管弛緩作用などの重要な役割を果たしているほか、がん細胞で高発現していることが知られている。我々は、がん細胞内で発現している一酸化炭素を原料とした、がん現地選択的な機能性分子合成を試みた。

一酸化炭素は金属触媒の非存在下では反応性の乏しい分子である一方、金属触媒は生体内では即座に被毒されてしまうため、内因性一酸化炭素を有機分子へと変換できた例は無い。ここで我々は、生理的条件下であっても一酸化炭素と反応することのできる人工金属酵素をデザイン・合成し、実際のがん細胞内部の一酸化炭素の変換・定量を試みたので、これらについて報告する。



1) I. Nasibullin, I. Smirnov, P. Ahmadi, K. Vong, A. Kurbangalieva, K. Tanaka, *Nature Commun*. **2022**, *13*, 39.
2) S. Minegishi, A. Yumura, H. Miyoshi, S. Negi, S. Taketani, R. Motterlini, R. Foresti, K. Kano, H. Kitagishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5984.

© The Chemical Society of Japan

タンパク質間相互作用を制御する分子ナノカーボンの構造活性相関研究

（名大院理[1]・IRCCS[2]・ITbM[3]）○レ ミンギア[1]・駒城 龍人[1]・山田 早人[1,2]・天池 一真[1]・伊丹 健一郎[1,3]

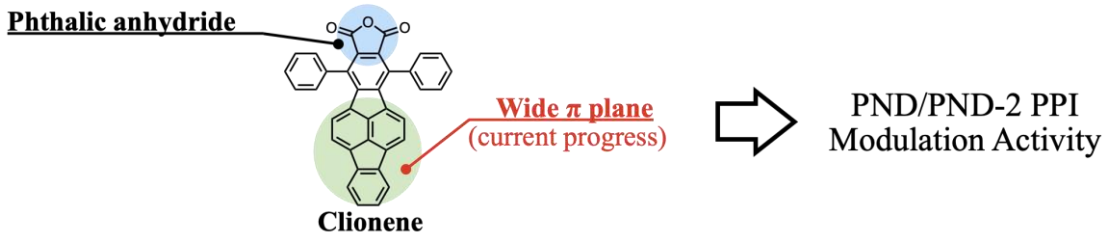
Structure–activity relationship study of a protein–protein interaction-modulating molecular nanocarbon ([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [2]*Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University,* [3]*Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University*) ○Minh Nghia Le,[1] Ryuto Kojo,[1] Hayato Yamada,[1,2] Kazuma Amaike,[1] Kenichiro Itami[1,3]

Protein–protein interactions (PPIs) are critical processes deeply involved in the control of biological events, being vital to the maintenance of homeostasis as well as the onset of many ailments. Due to the structural properties of PPI-involved proteins, research have primarily been carried out on modulation strategies utilizing antibodies and peptides, while small molecules have long been considered to be unsuited for this purpose. We present the discovery of a clione-shaped molecular nanocarbon “clionene”, modulating the PPI between PND and PND-2, responsible for silkworm diapause control. Using a quantitative NanoBit assay, clionene was found to inhibit 96% of the PND/PND-2 PPI. Structure–activity relationship studies have attributed this high activity to the wide π-conjugate plane characteristic of molecular nanocarbons, indicating the potential of developing a new chemical space for novel small-molecule pharmaceuticals.

Keywords : Molecular nanocarbon; Protein–protein interaction; Inhibition; Chemical biology

タンパク質間相互作用（PPI）は生体内の数多の過程に深く関わる重要な現象であり、生体恒常性の維持や疾患の発症などに密接に関連する。そのため、創薬の一大ターゲットとして見なされている。PPI に関与するタンパク質の構造的性質から、抗体・ペプチドによる PPI 制御を中心に研究が進められ、小分子による PPI 制御は一般に困難とされてきた。

本研究ではクリオネの形をした分子ナノカーボン「クリオネン」が、蚕の休眠に関わる PND/PND-2 の PPI を制御することを見出した。PND/PND-2 の PPI を定量的に評価する NanoBiT アッセイを構築し、クリオネンの活性評価を行った結果、100 μM で PND/PND-2 の PPI を 96%阻害することが確認された。また、さらなる構造活性相関研究により、分子ナノカーボンの特徴である広いπ共役平面が活性に大きく寄与していることが解明された。



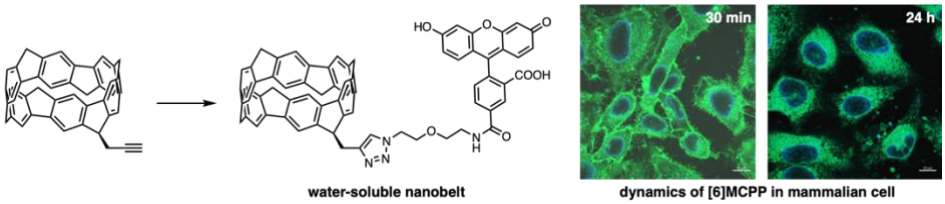
© The Chemical Society of Japan

水溶性ナノベルトの哺乳類細胞における動態解析

（名大院理[1]・名大 WPI-ITbM[2]）○河野 英也[1]・Konstantin Günther[1]・周戸 大季[1]・天池 一真[1]・八木 亜樹子[1,2]・伊丹 健一郎[1,2]
Analysis of the dynamics of water-soluble nanobelt in mammalian cell ([1]*Graduate School of Science, Nagoya University,* [2]*Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University*)
○Hideya Kono,[1] Konstantin Günther,[1] Hiroki Shudo[1], Kazuma Amaike,[1] Akiko Yagi,[1,2] Kenichiro Itami[1,2]

Aromatic nanobelts are aromatic hydrocarbons with a tubular fused structure. Since our laboratory synthesized the first aromatic nanobelt, (6,6) carbon nanobelt,[1] in 2017, various aromatic nanobelts have been reported. However, their applications remain limited, and their biological applications are expected to take advantage of the unique interactions derived from their tubular structure. However, due to the hydrophobic nature of aromatic nanobelts, biological applications require the introduction of hydrophilic moieties. In 2020, our laboratory designed and reported the synthesis of methylene-bridged [6]cycloparaphenylene ([6]MCPP), a nanobelt with a methylene-bridged structure that can be easily functionalized.[2] In this study, we used alkyne-functionalized [6]MCPP as an intermediate to achieve the synthesis of water-soluble nanobelt via a click reaction, and imaging experiments on HeLa cells revealed that the dynamics of these nanobelts is due to the belt structure.
Keywords : Aromatic nanobelt; Late-stage functionalization; Cell imaging; Cycloparaphenylene

芳香族ナノベルトは、筒状に縮環した構造をもつ芳香族炭化水素である。2017 年に当研究室が初の芳香族ナノベルトである(6,6)カーボンナノベルト[1]の合成を達成して以降、さまざま芳香族ナノベルトの合成が報告されている。しかし、その応用研究は依然として限られており、筒状構造に由来する特異な相互作用を利用した生物学的応用が期待される。しかし、芳香族ナノベルトの疎水性のため、生物学的応用には親水性部位の導入が必要である。2020 年に当研究室は、修飾が容易なメチレンで架橋された構造をもつナノベルトであるメチレン架橋[6]シクロパラフェニレン([6]MCPP)を設計し、合成を報告した[2]。本研究では、アルキン官能基化[6]MCPP を中間体として使用し、クリック反応により水溶性ナノベルトの合成を達成した。HeLa 細胞のイメージング実験により、[6]MCPP の動態がベルト構造に起因することが示唆された。



water-soluble nanobelt　　dynamics of [6]MCPP in mammalian cell

1) Synthesis of a carbon nanobelt. Povie, G.; Segawa, Y.; Nishihara, T.; Miyauchi, Y.; Itami, K. *Science* **2017**, *356*, 712.
2) A Nonalternant Aromatic Belt: Methylene-Bridged [6]Cycloparaphenylene Synthesized from Pillar[6]arene. Li, Y.; Segawa, Y.; Yagi, A.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12850.

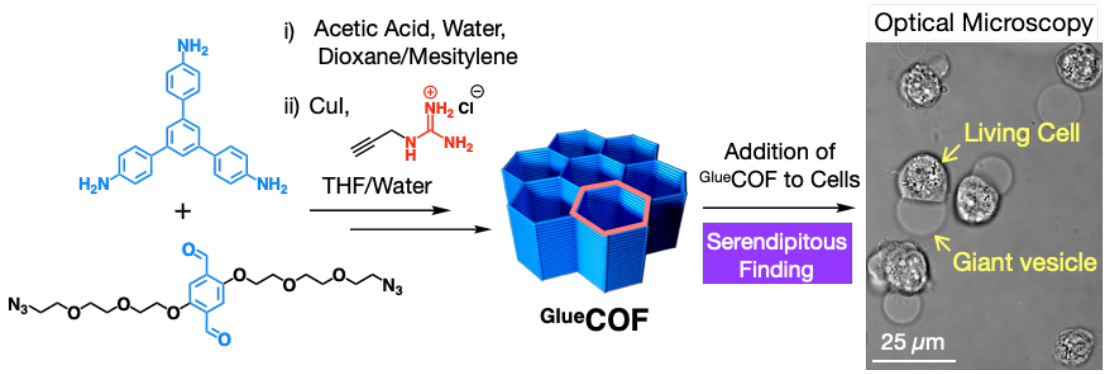
© The Chemical Society of Japan

Giant Extracellular Vesicles Formed through the Interaction of Living Cells with Covalent Organic Frameworks Decorated with Guanidinium Moieties

([1]*The Univ. of Tokyo*) ○Young Kyoung Hong[1], Hyuna Jo[1], Takayuki Miki[1], Takuzo Aida[1]
Keywords: Artificial Extracellular Vesicle, Molecular Glue, Covalent Organic Framework

Extracellular vesicles (EVs), packed with biological information, offer exciting promises for biomarker discovery and applications in therapeutics and non-invasive diagnostics.[1] These specialized vesicles can serve as potent carriers of biologically important contents, including microRNAs which play crucial roles in gene regulation and cellular signaling. The use of EVs containing bioactive materials holds immense promise in diagnostics, where specific profiles in EVs can serve as non-invasive biomarkers for disease detection and monitoring. Despite such promise, there remains two major limitations in the use of engineered EVs for wider applications: (1) Production efficiency and (2) Composition control.[2] Thus, an innovative technology for scalable production of EVs with improved loading efficiency of cellular components must be developed to meet the clinical demand for cargo-loaded EVs.

We have recently observed the emergence of remarkably giant EVs (10-15 μm), almost reaching the size of the parent cell, triggered by the introduction of bio-adhesive covalent organic frameworks (^{Glue}COFs)[3]. The adhesive characteristics of ^{Glue}COF stem from its abundant guanidinium ion pendants, enabling the formation of multivalent salt-bridges with oxyanionic units on the cell membrane. This unprecedented stimulation of EV production by COFs, a phenomenon not previously documented, unveils opportunities for the facile generation of artificial EVs.



1) A. M. Vargason, A. C. Anselmo, S. Mitragotri, *Nat. Biomed. Eng.* **2021**, 5, 951. 2) I. K. Herrmann, M. J. A. Wood, G. Fuhrmann, *Nat. Nanotechnol.* **2021**, *16(7)*, 748–759. 3) H. Jo, T. Kitao, A. Kimura, Y. Itoh, T. Aida, K. Okuro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8932–8937.

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:40 H934(9号館 [3階] 934)

[H934-2am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：寺 正行、松浦 和則

日本語
9:00 ~ 9:10
[H934-2am-01]
分子シミュレーションを用いた糖鎖の水和構造解析

○古原 正康[1]、龍岡 博亮[1]、山口 拓実[1,2,3] (1. 北陸先端大マテリアル、2. 名市大院薬、3. 自然科学研究機構ExCELLS)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H934-2am-02]
膜から出芽する人工ウイルスキャプシドの創製

○松浦 和則[1]、平原 未海[1]、坂本 健太郎[1]、古川 寛人[1]、稲葉 央[1] (1. 鳥取大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H934-2am-03]
糖鎖の動的立体構造アンサンブルと糖転移酵素の相互作用評価法の開発

○関 健仁[1,2,3]、山口 拓実[3,4,5]、矢木 宏和[3,4]、加藤 晃一[1,2,3,4] (1. 総研大、2. 分子研、3. 名市大院薬、4. 自然科学研究機構 ExCELLS、5. 北陸先端大マテリアル)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H934-2am-04]
*Leishmania*原虫の糖衣糖1-リン酸繰り返し構造の効率的な合成法の開発

○川戸 一輝[1]、佐藤 一樹[1]、和田 猛[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H934-2am-05]
外部刺激に応答したリポソームの非対称膜形成システムの開発とタンパク質集積への応用

○李 水民[1]、神谷 厚輝[1] (1. 群馬大院理工)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H934-2am-06]
脂質-タンパク質非対称膜の張力変化による機械刺激依存性チャネルを介した分子輸送観察

○馬塲 康太朗[1]、鈴木 允人[1]、神谷 厚輝[1] (1. 群馬大学大学院理工学府)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H934-2am-07]
両親媒性タンパク質膜による小胞膜上でのタンパク質集積

○鈴木 允人[1]、神谷 厚輝[1] (1. 群馬大院理工)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:10 ~ 10:20

[H934-2am-08]

両親媒性タンパク質を用いた脂質混在膜の作成

○長井 佑樹[1]、神谷 厚輝[2] (1. 群馬大理工、2. 群馬大院理工)

10:20 ~ 10:30

休憩

英語

10:30 ~ 10:40

[H934-2am-09]

アジド修飾ヒアルロン酸と水溶性歪みジインを足場材とした生細胞封入ゲルの作製

○LILIANA ALEJANDRA HERNANDEZ PANIAGUA[1]、佐藤 史也[1]、Arvind Chandel[2]、飯嶋 雄太[1]、稲垣 奈都子[2]、伊藤 大知[2]、吉野 大輔[1]、寺 正行[1] (1. 東農工大院工、2. 東大院工)

日本語

10:40 ~ 10:50

[H934-2am-10]

フロー法を用いた迅速糖ペプチド合成法の開発

○山口 真太郎[1]、真木 勇太[1,2]、岡本 亮[1,2]、Bradley Pentelute[3]、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、3. マサチューセッツ工科大学化学科)

日本語

10:50 ~ 11:00

[H934-2am-11]

化学合成法を利用したシアリル糖鎖とタンパク質間相互作用相関関係の解明研究

○岩崎 理沙[1]、岡本 亮[1,2]、真木 勇太[1,2]、梶原 康弘[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

11:00 ~ 11:10

[H934-2am-12]

二量体化モチーフと巻き戻し法を利用した二重特異性抗体の調製法の開発

○北山 友香[1]、廣野 琳子[1]、熊谷 泉[1]、浅野 竜太郎[1] (1. 東京農工大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[H934-2am-13]

シアノバクテリア*Synechocystis* sp. PCC 6803株を用いた機能的な低分子二重特異性がん治療抗体の調製

○光部 美紅[1]、葛西 豪太[1]、小林 俊一[1]、真壁 幸樹[2]、早出 広司[3]、浅野 竜太郎[1] (1. 東京農工大学、2. 山形大学、3. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

日本語

11:20 ~ 11:30

[H934-2am-14]

中間径フィラメントネスチンのテール領域伸展が誘起するテール結合タンパク質の解離

○山岸 彩奈[1,2]、徳岡 里奈[2]、飯嶋 益巳[3]、黒田 俊一[4]、中村 史[1,2] (1. 産総研、2. 東農工大、3. 東農大、4. 阪大)

英語

11:30 ~ 11:40

© 2024 公益社団法人日本化学会

[H934-2am-15]

Investigating antibodies as CLIC1 blockers to inhibit chloride ion channel and cancer cell invasion in human breast cancer.

◯Samrat Mukherjee[1,2], Ayana Yamagishi[2,1], Chikashi Nakamura[2,1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

© 2024 公益社団法人日本化学会

分子シミュレーションを用いた糖鎖の水和構造解析

（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]）
○古原 正康[1]・龍岡 博亮[1]・山口 拓実[1,2,3]

Analysis of the hydration structure of oligosaccharides based on molecular dynamics simulations ([1]*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology,* [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University,* [3]*Exploratory Research Center on Life and Living Systems (ExCELLS), National Institutes of Natural Sciences*)
○Masayasu Furuhara,[1] Hiroaki Tatsuoka,[1] Takumi Yamaguchi[1,2,3]

Oligosaccharides are involved in various biological phenomena including quality control of glycoproteins through interactions with lectins. In addition to the chemical and three-dimensional structures, the hydration structure of oligosaccharides is presumably important for the recognition of oligosaccharides by lectins. However, details of the hydration behavior of oligosaccharides remain unclear. In this study, we analyzed hydration structures of a high mannose type G1M9 oligosaccharide in solution, which interacts with lectin chaperones to promote folding of glycoproteins in the endoplasmic reticulum. By molecular dynamics simulations, we found that hydration waters bridging between carbohydrate residues exhibited characteristic behaviors. Employing a partial structure of G1M9, Glcα1-3Manα1-2Manα trisaccharide, it was suggested that water molecules strongly associated with the oligosaccharide promote the structuring of the surrounding water.
Keywords：Oligosaccharide, Hydration, Molecular dynamics simulation

生体内の糖鎖は、レクチンとの相互作用を通して、糖タンパク質の品質管理をはじめとする様々な生命現象に関わっている。レクチンによる糖鎖の認識には、その化学構造や立体構造に加え、水和構造が重要な役割を果たしていると考えられる。しかし、糖鎖の水和構造に関する知見は限定的である。本研究では、分子動力学（MD）シミュレーションを用いて、溶液中の糖鎖の水和構造の解析に取り組んだ。

非還元末端にグルコース 1 残基をもつ高マンノース型糖鎖 G1M9 は、レクチンシャペロンと相互作用し、小胞体での糖タンパク質のフォールディング促進に寄与する。G1M9 糖鎖の水中での MD シミューションを実施し、水分子との間の水素結合を調べたところ、糖残基間を架橋する水分子が末端グルコース残基の近傍に顕著に見られた。そこで G1M9 の部分構造となる三糖 Glcα1-3Manα1-2Manα（Figure 1）を対象に、MD シミューションによる水和解析を行なった。その結果、糖残基間を架橋する水分子が存在するときには、糖鎖近傍の水分子間の相互作用が強まることが示唆された。これらの結果から、G1M9 糖鎖のグルコース残基は、周囲の水分子の構造化を促すために重要であることが考えられる。

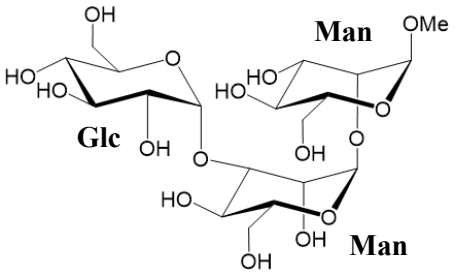


Figure 1. Representation of the Glcα1-3Manα1-2Manα trisaccharide

© The Chemical Society of Japan

膜から出芽する人工ウイルスキャプシドの創製

（鳥取大院工）○松浦 和則・平原 未海・坂本 健太郎・古川 寛人・稲葉 央
Creation of Artificial Virus Capsids Budding from Membranes (*Graduate School of Engineering, Tottori University*) ○Kazunori Matsuura, Miu Hirahara, Kentaro Sakamoto, Hiroto Furukawa, Hiroshi Inaba

Enveloped viruses are budded the nucleocapsid structure by covering lipid bilayer from host cell. We have previously created artificial viral capsids by self-assembly of *β*-annulus peptide derived from tomato bushy stunt virus. In this study, we developed an artificial viral capsid bearing alkyl anchor on the external surface. When the artificial viral capsid bearing alkyl anchor was added to outside giant liposome comprising of POPC, budding of the capsids inside the liposome was observed. On the other hand, encapsulation of the artificial viral capsid bearing alkyl anchor in giant liposome induced budding of the capsids inside-to-outside the liposome.
Keywords : Budding; Artificial viral capsid; Alkyl anchor; Giant liposome

インフルエンザウイルスや HIV のようなエンベロープ型ウイルスは、ヌクレオキャプシドの周りを脂質二分子膜で覆われることで宿主細胞から出芽する。当研究室では、Tomato bushy stunt virus 由来の 24 残基*β*-Annulus ペプチドを水中で自己集合させることで、直径 30~50 nm の人工ウイルスキャプシドを創製してきた [1]。最近、表面がアニオン性の人工ウイルスキャプシドとカチオン性脂質二分子膜の複合化により、エンベロープ型人工ウイルスキャプシドの構築に成功している [2]。本研究では、アルキルアンカーを外部表面に有する人工ウイルスキャプシドを構築し、ジャイアントリポソーム(GUV)に添加することで、膜からの出芽を誘起できることを見出した(Fig.1)。

C 末端側に octyl 鎖を有する*β*-Annulus-SS-octyl ペプチドの自己集合により、アルキルアンカーを有する人工ウイルスキャプシドを構築した。界面通過法により調製した GUV の内部と外部にそれぞれアルキルアンカーを有する TMR ラベル人工ウイルスキャプシドを添加し、GUV の形態変化を CLSM 観察した。その結果、内側に添加した場合、GUV の周りにペプチド由来の TMR 蛍光を含む小胞が連なった像が観察された。一方、外側に添加した場合、GUV の内部へのキャプシドの出芽が観察された。

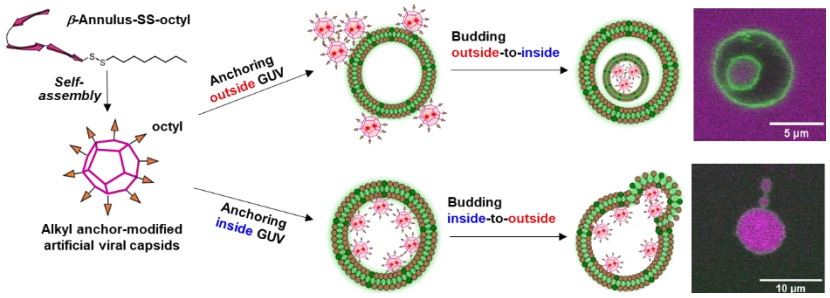


Fig. 1 Illustration and CLSM images of artificial viral capsid with alkyl anchor budding outside-to-inside and inside-to-outside of GUV.

1) K. Matsuura, *Chem. Commun*., **54**, 8944 (2018)
2) H. Furukawa et al., *Chem. Commun*., **56**, 7092 (2020)

© The Chemical Society of Japan

糖鎖の動的立体構造アンサンブルと糖転移酵素の相互作用評価法の開発

（総研大[1]・分子研[2]・名市大院薬[3]・自然科学研究機構 ExCELLS[4]・北陸先端大マテリアル[5]）○関 健仁[1,2,3]・山口 拓実[3,4,5]・矢木 宏和[3,4]・加藤 晃一[1,2,3,4]

Development of a Method for Evaluating Interactions between Glycosyltransferases and Dynamic Conformational Ensembles of Glycans ([1]*The Graduate University for Advanced Studies, SOKENDAI,* [2]*Institute for Molecular Science,* [3]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University,* [4]*Exploratory Research Center on Life and Living Systems (ExCELLS), National Institutes of Natural Sciences,* [5]*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology)* ○Takehito Seki,[1,2,3] Takumi Yamaguchi,[3,4,5] Hirokazu Yagi,[3,4] Koichi Kato,[1,2,3,4]

Glycan dynamics significantly influence enzyme reactivity in glycan biosynthesis. Existing methods to assess these dynamics are limited, prompting the development of a computational approach. Our method focuses on analyzing interactions between glycosyltransferases and highly flexible glycans. Using a model system with a tri-antennary glycan **1** and glucuronyltransferase (GlcAT), we observed varying reactivity across branches despite a shared Galβ1→4GlcNAc unit. Molecular dynamics simulation revealed diverse conformation of glycan **1**. Integrating this ensemble with the crystal structure of GlcAT, we created a complex model. Assessing steric hindrance between glycan **1** and GlcAT, we successfully estimated differences in GlcAT reactivity among glycan branches. This methodology offers a valuable framework for exploring the intricate relationship between glycan conformational dynamics and enzyme reactivity, shedding light on the complexity of glycan biosynthesis processes.

Keywords : Molecular Dynamics Simulation; Glycan; Glycosyltransferase

糖鎖の 3 次元構造は水溶液中で激しく揺らいでおり、そのダイナミクスは生体内分子認識に重要な役割を担っている。糖鎖は、様々な糖転移酵素の作用により生合成されるため、糖鎖の揺らぎは酵素の反応性にも影響を及ぼしていると考えられる。しかし、酵素の反応性を理解する上で、糖鎖の構造ダイナミクスを考慮する手法は現状限られている。そこで我々は、グルクロン酸転移酵素（GlcAT）による 3 分岐糖鎖 **1**（Figure 1）への糖転移反応をモデルとして、動的な糖鎖と糖転移酵素の相互作用を計算科学を用いて評価する手法の開発を試みた。糖鎖 **1** は 3 つの分岐鎖末端に共通の Galβ1→4GlcNAc ユニットを持ち（Figure 1）、各枝に対する GlcAT の反応速度は一様ではないことが報告されている（Yagi et al. *Open Glycoscience*, 2008, **1,** 8-18.）。

本手法では、糖鎖 **1** について、網羅的な構造サンプリングを行うために分子動力学計算を行った。これにより得られた **1** の構造アンサンブルと GlcAT の結晶構造から複合体構造をモデリングし、糖鎖–酵素間の立体障害を評価した。その結果、糖鎖 **1** の各枝に対する GlcAT の反応性の違いを見積ることに成功した。酵素反応における糖鎖のダイナミクスを考慮する本手法は、糖鎖生合成の制御メカニズムの構造基盤を理解するための有力な方法論となり得る。

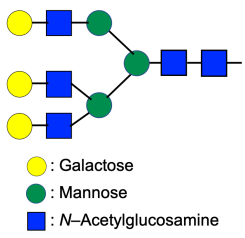


Figure 1.
The representation of tri-antennary glycan **1**.

© The Chemical Society of Japan

Leishmania 原虫の糖衣糖 1-リン酸繰り返し構造の効率的な合成法の開発

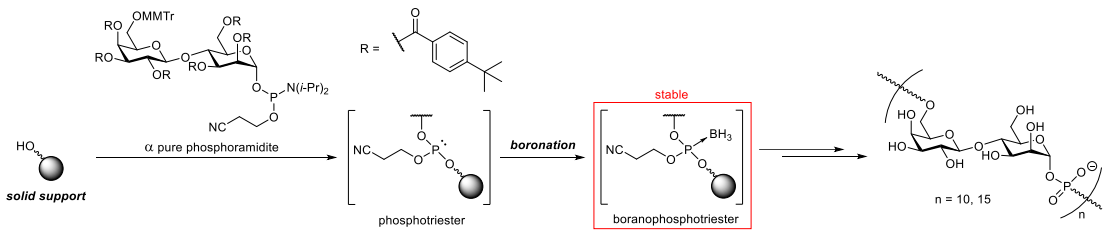
(東京理科大院薬 [1]) ○川戸 一輝 [1]・佐藤 一樹 [1]・和田 猛 [1]

Efficient synthesis of disaccharide 1-phosphate repeating structure found in lipophosphoglycan of *Leishmania* protozoa ([1]*Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of science*) ○Kazuki Kawato, [1] Kazuki Sato, [1] Takeshi Wada[1]

Leishmania has a disaccharide α-1-phosphate repeating structure on their cell surface and the structure would be an attractive target for vaccine development. We have already succeeded in synthesizing a molecule containing the five repeating units by using a disaccharide phosphoramidite building block via a glycosyl boranophosphate as a stable intermediate. However, further elongation was difficult due to the poor solubility of an α-isomer of the building block with a high anomeric purity to reaction solvents. In this study, we conducted solid-phase synthesis using highly pure α-isomer of a *t*-butylbenzoyl protected disaccharide phosphoramidite, which has improved solubility to the solvents. We successfully synthesized molecules containing ten and fifteen repeating units.

Keywords : Glycosyl phosphate; Leishmania; Solid-phase synthesis; Borano phosphate

Leishmania 原虫の細胞表面には、二糖 α-1-リン酸繰り返し構造が存在しており、ワクチンの候補分子として期待される。しかし、糖 1-リン酸誘導体の合成においては、合成中間体が非常に不安定であるため、長鎖の繰り返し構造の合成は困難を極める。当研究室では、核酸化学の分野で汎用されているホスホロアミダイト法を用い、安定な中間体としてボラノホスフェートを経由する合成法を開発し、*Leishmania* 原虫が有する繰り返し構造を 5 箇所含む分子の固相合成に成功した [1]。しかし、立体化学純度の高い α 体の二糖ホスホロアミダイトは反応溶媒への溶解性が低く、さらなる鎖長伸長が困難であった。本研究では、糖水酸基の保護基として *t*-ブチルベンゾイル基 [2] を有し、反応溶媒への溶解性が向上した二糖ホスホロアミダイトを合成した後、高純度に精製した α 体のみを用いて固相合成を行った。これにより、繰り返し構造を 10 箇所および 15 箇所含む分子の合成に成功した。



1) Sato, K. *et al. Org. Lett.* **2023**, 3927–3931.
2) Asano, S. *et al. Org. Lett.* **2019**, 21, 4197–4200.

© The Chemical Society of Japan

外部刺激に応答したリポソームの非対称膜形成システムの開発とタンパク質集積への応用

（群馬大院理工）○李 水民・神谷 厚輝
Development of formation system of lipid asymmetry in liposomes by external stimulations and protein accumulation in asymmetric liposomes (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Sumin Lee, Koki Kamiya

Asymmetric lipid vesicles that emulate cellular membrane composition have been used to understand cellular functions. We develop a system to convert lipid symmetry to lipid asymmetry of liposome membranes by external stimulations. In this system, phospholipase D (PLD)-cording riboswitch and cell-free protein synthesis systems are encapsulated into PC symmetric liposomes. When a chemical signal is added to the outer solution, the expressed PLD hydrolyze PC to PA in the inner leaflet. This system converting symmetric liposomes to asymmetric liposomes has the potential to observe consecutive phenomena caused by lipid asymmetry. Furthermore, we investigated accumulation of proteins on the liposome membrane using this system. We demonstrated the control of the protein accumulation by the PLD enzymatic function.
Keywords : lipid asymmetry vesicles; cell-free protein synthesis systems; riboswitch

真核生物の細胞膜は内側と外側で構成するリン脂質の組成が異なるという非対称性をもつことが特徴的であり，非対称膜に起因する細胞機能を解明するため，細胞膜の組成を模倣した非対称膜リポソームを用いた研究が盛んに行われている．本研究では，対称膜リポソームを外部刺激によって非対称膜リポソームへと変換するシステムを開発することで，連続的な観察による非対称の機能の追跡が可能になると考えた．

フッ素イオンに応答して遺伝子発現を制御するリボスイッチ DNA [1]の下流に，ホスファチジルコリン（PC）をホスファチジン酸（PA）に加水分解する酵素であるホスホリパーゼ D（PLD）をコードすることで，非対称膜形成システムの構築を目指した（Fig.1A）．無細胞タンパク質発現系を封入した PC 対称膜リポソームを作製し，外液に NaF を添加することで PLD が発現して，内側が PA の非対称膜リポソームに変換することを観察した（Fig.1B）．さらにこのシステムを応用し，タンパク質の膜集積を外部刺激によって制御できることを実証した．

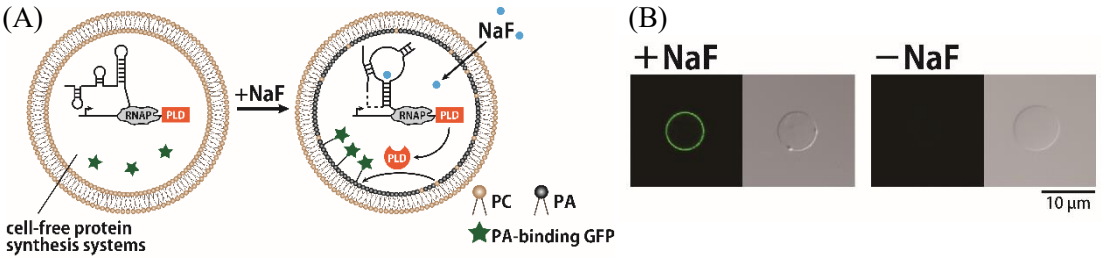


Fig.1 リポソームの非対称膜形成システムの模式図（A）と顕微鏡画像（B）

1) Boyd et al., Sci. Adv. 9, eadd6605 (2023)

© The Chemical Society of Japan

脂質-タンパク質非対称膜の張力変化による機械刺激依存性チャネルを介した分子輸送観察

（群大院理工 [1]）○馬塲 康太朗 [1]・鈴木 允人 [1]・神谷 厚輝 [1]
Molecular transports via mechanosensitive channel by the changes in tension of asymmetric lipid-protein membrane ([1]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*)
○Kotaro Baba,[1] Masato Suzuki,[1] Koki Kamiya[1]

Asymmetric lipid-protein vesicles containing phospholipids and amphiphilic proteins (oleosin) in the outer and inner leaflets, respectively[1)], allow for protein accumulation on the inner leaflets. Mechanosensitive channel of large conductance (MscL) nanopores reconstituted into these vesicles can transport 10 kDa molecules by changes in membrane tension due to the insertion of lysophosphatidylcholine (LysoPC) into the lipid leaflets. In this study, to create the membrane tension sensing system that converts the changes in membrane tension into the biomolecular transports into the vesicles, we demonstrated a recovery of protein function by peptide transports into the asymmetric lipid-oleosin vesicles via MscL (Fig.1a). As a result, when LysoPC and $sfGFP_{11}$ (β -strand 11) were added to the outer solution of MscL reconstituted asymmetric lipid-oleosin vesicles containing $sfGFP_{1\text{-}10}$, the number of fluorescent vesicles were increased compared to without LysoPC (Fig.1b). Therefore, we have succeeded in the conversion of the changes in membrane tension into the peptide transports into the asymmetric lipid-oleosin vesicles.
Keywords : Asymmetric lipid-protein vesicles; Mechanosensitive channels; Artificial cell model

脂質-タンパク質非対称膜小胞は外膜がリン脂質、内膜が両親媒性タンパク質オレオシンから構成され [1)]、内膜上へのタンパク質集積が可能である。この小胞に再構成された、大腸菌由来の機械刺激依存性チャネル MscL は、脂質膜に LysoPC を挿入して生じる膜張力の変化を感知して物質を輸送する。本研究では、膜張力の変化を MscL を介した脂質-タンパク質非対称膜小胞内への生体分子輸送に変換することで、膜上に集積したタンパク質との相互作用による効率的な酵素反応の起動を目指す。今回は、Split-GFP の蛍光回復システムを利用し、$sfGFP_{1\text{-}10}$ を封入した非対称膜小胞内への、MscL を介した $sfGFP_{11}$ の輸送観察を行った(Fig.1a)。その結果、LysoPC を添加することで GFP 由来の蛍光を持つ小胞数が増加したことから、膜張力を感知した MscL による脂質-タンパク質非対称膜小胞内へのペプチド輸送に成功した(Fig.1b)。

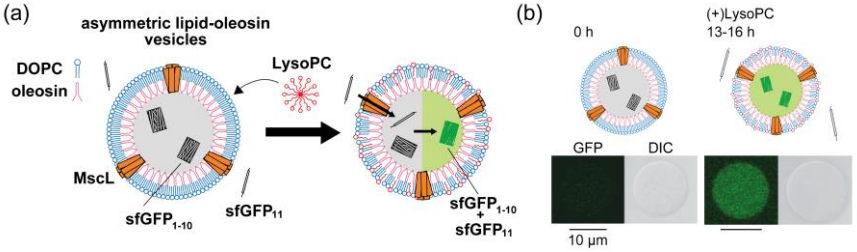


Fig.1 MscL を介した非対称膜小胞内へのペプチド輸送観察実験の(a)概略図と(b)結果

1) M. Suzuki, and K. Kamiya, *iScience*, 26, 106086 (2023)

© The Chemical Society of Japan

両親媒性タンパク質膜による小胞膜上でのタンパク質集積

（群馬大院理工[1]）○鈴木 允人[1]・神谷 厚輝[1]
Protein accumulation on the vesicle membranes with the amphiphilic protein layer ([1]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Masato Suzuki,[1] Koki Kamiya,[1]

Liposomes composed of a phospholipid bilayer have been used for the studies of artificial cell models because of the similar properties of cell membranes (function of membrane protein and membrane fluidity). Recently, vesicles formed by amphiphilic proteins have been reported. An advantage of protein vesicles is the modification of membrane properties by genetic recombination technologies. In this study, we formed two types of asymmetric vesicles composed of different shapes of amphiphilic proteins on the inner leaflet and phospholipids on the outer leaflet using a droplet transfer method. First, we measured the protein membrane fluidity of the lipid-protein vesicles and discussed the effect of the difference in protein shape on the difference in protein-membrane fluidity. Finally, we investigated the methods for protein accumulations on the inner leaflet of the vesicles using a chemically inducible dimerization (CID) system through the amphiphilic proteins (Figure 1).
Keywords : Liposomes; Amphiphilic protein; Protein accumulation; Artificial cell model

リン脂質二重膜からなるリポソームは膜流動性、膜タンパク質再構成可能などの細胞膜と酷似した性質を持つことから人工細胞研究に応用されている。近年、両親媒性タンパク質で構成された小胞が多く報告されている。タンパク質小胞の大きな利点として、遺伝子組み換え技術による膜の性質の改変や、目的タンパク質の付加が可能な点があげられる[1]。今回、私たちは二種類の両親媒性タンパク質を用いて内膜をタンパク質、外膜をリン脂質で構成した非対称膜小胞を形成した。まず、形状の異なる二種類の両親媒性タンパク質から内膜を構成する脂質-タンパク質小胞を界面通過法によって作製した。次に、脂質-タンパク質小胞の膜流動性を測定し、二種類の両親媒性タンパク質分子の形状の違いによる膜流動性の差異を観察した。最後に両親媒性タンパク質を介した chemically inducible dimerization (CID)による小胞内膜上でのタンパク質集積法の検討を行った(Figure 1)。

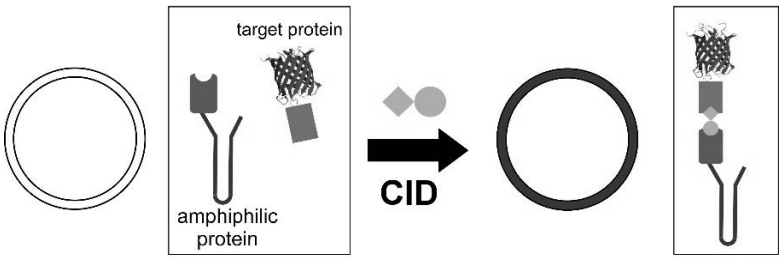


Figure 1. 両親媒性タンパク質を介した小胞膜上でのタンパク質集積

[1] D. R. Dautel, J. A. Champion, *Biomacromolecules* **2021**, *22*, 116–125.

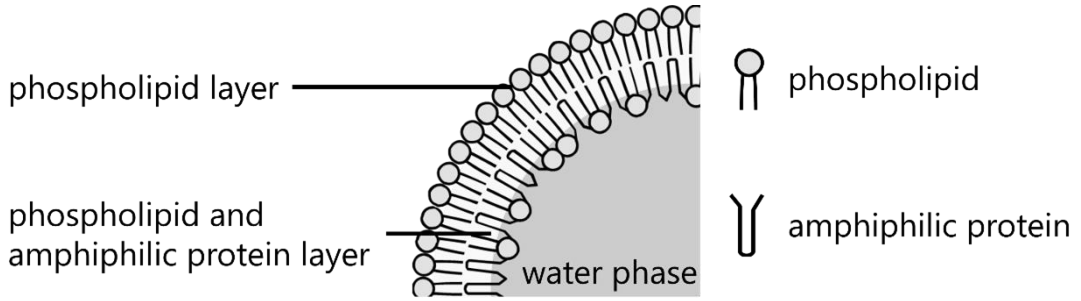
© The Chemical Society of Japan

両親媒性タンパク質を用いた脂質混在膜の作成

（群馬大理工[1]・群馬大院理工[2]）○長井 佑樹[1]・神谷 厚輝[2]
Formation of membranes co-existing phospholipids and amphiphilic proteins ([1]*School of Science and Technology, Gunma Univ.* [2] *Graduate School of Science and Technology, Gunma Univ.*) ○Yuki Nagai[1], Koki Kamiya[2]

Cell-sized asymmetric phospholipid-amphiphilic protein vesicles that are composed of a phospholipid membrane in the outer leaflet and an amphiphilic protein membrane in the inner leaflet are formed. A vesicle membrane that co-exists in a phospholipid bilayer and an asymmetric phospholipid-amphiphilic protein bilayer will contribute to determining whether biomolecules are functionalized by which of the two types of bilayers. In this study, we generated asymmetric membrane vesicles containing the phospholipids and amphiphilic proteins in the inner leaflet and the phospholipids in the outer leaflet by applying the method for creating asymmetric phospholipid-amphiphilic protein vesicles by transferring emulsions formed from amphiphilic proteins through a lipid monolayer. In the presentation, we will report on the behavior of membrane proteins in response to the asymmetric membrane vesicles.
Keywords： phospholipid; amphiphilic protein; vesicle

内膜が両親媒性タンパク質、外膜がリン脂質から構成されるリン脂質–両親媒性タンパク質非対称膜ベシクルの形成に成功している[1)]。このベシクルは、タンパク質小胞とリポソームの利点をもつ。このベシクルの膜構造とリポソームの膜構造を組み合わせた、リン脂質二重膜とリン脂質–両親媒性タンパク質非対称膜が共存した膜は、どちらの膜で生体分子が機能し易いかを検討できることが期待される。本研究は、両親媒性タンパク質から形成されるエマルションをリン脂質平面膜に界面通過させて非対称膜ベシクルを作成する方法を改良し、内膜が両親媒性タンパク質とリン脂質、外膜がリン脂質から構成される非対称膜ベシクルを形成した。当日は、この非対称膜ベシクルへ膜タンパク質の再構成を行い、その機能の観察も報告する予定である。



1) Cell-sized asymmetric phospholipid-amphiphilic protein vesicles with growth, fission, and molecule transportation, M. Suzuki, K. Kamiya, *iScience,*. **2023**, *26*, 3.

© The Chemical Society of Japan

Formation of cell-encapsulating gel with azide-modified hyaluronic acid and water-soluble cyclooctadiyne

([1]*Grad. School of Eng., Tokyo Univ. of Agri. and Tech.*, [2]*Grad. School of Eng., Tokyo Univ.*)
○ Alejandra Liliana Hernandez Paniagua[1], Fumiya Satoh[1], Takumi Aono[2], Yuta Iijima[1], Natsuko Inagaki[2], Taichi Ito[2], Daisuke Yoshino[1], Masayuki Tera[1]

Keywords: *Bio-orthogonal reaction, 3D culture, Spheroid, Hydrogel, Hyaluronic Acid*

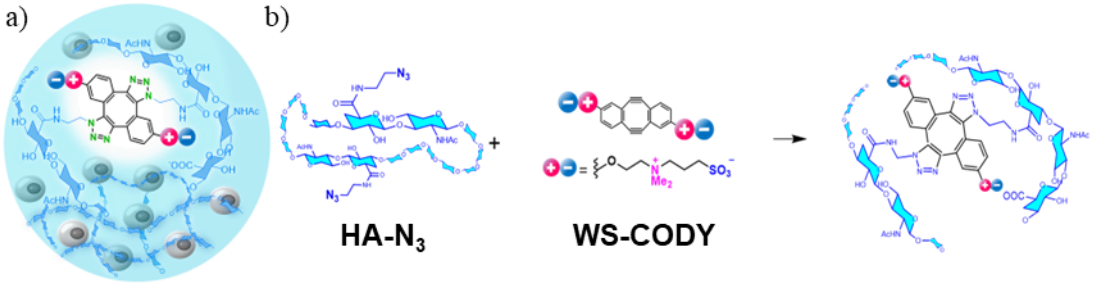


Figure 1: (a) Schematic representation of the hydrogel structure encapsulating cells, formed by crosslinking azide-modified hyaluronic acid (HA-N_3) with water-soluble cyclooctadiyne (WS-CODY). (b) Depiction of the chemical crosslinking reaction between HA-N_3 and WS-CODY.

Cell encapsulation technologies have emerged as key tools for replicating the intricate interplay between cells and their extracellular matrices, driving advances in organ model development and pharmaceutical screening. However, traditional approaches have been limited by the inherent cell adhesion properties of the cell types used. To overcome this limitation, we have developed novel extracellular scaffolds by combining azide-modified hyaluronic acid (HA-N_3) with water-soluble cyclooctadiyne (WS-CODY)[1], which serves as a bioorthogonal reagent for crosslinking two azide groups in aqueous solutions (Figure 1).

In this study, we demonstrated that mixing WS-CODY (1 mM) with HA-N_3 (0.75%) and a cell suspension, followed by its introduction into a hemispherical Teflon mold, yields a homogeneous cell-encapsulating hydrogel, limited only by the confines of the mold. The gel matrix forms independently of the native adhesion capabilities of the cells and exhibits permeability to small molecules and proteins. In addition, we have shown that our encapsulation protocol not only promotes cell proliferation, but also ensures robust cell viability; over 90% of encapsulated cells remain functional after 72 hours, with cell survival confirmed after 20 days (Figure 2). Notably, the scaffold can be dissolved using hyaluronidase, allowing gentle recovery of the encapsulated cells without compromising their integrity. Through this methodology, we propose a versatile scaffold that can be seamlessly integrated with different cell types, increasing the utility of cell encapsulation in biomedical applications.

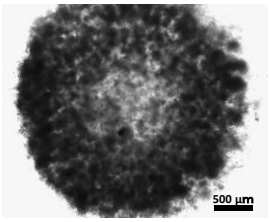


Figure 2: Image of the spheroid of PC-9 cells using our encapsulation method, at day 20.

Reference
[1] K. Kitagawa, F. Satoh, M. Tera, et al. (2023) Ion-Pair-Enhanced Double-Click Driven Cell Adhesion and Altered Expression of Related Genes *Bioconjugate Chem. 34 (4),* 638-644.

© The Chemical Society of Japan

フロー法を用いた迅速糖ペプチド合成法の開発

(阪大院理 [1]・阪大院理フォアフロント研究センター[2]・マサチューセッツ工科大学化学科 [3]) ○山口 真太郎[1]・真木 勇太[1,]・岡本 亮[1,2]・Bradley L. Pentelute[3]・梶原 康宏[1,2]

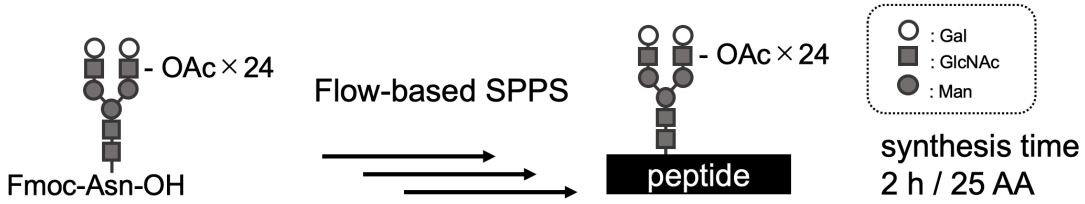
Development of rapid flow-based glycopeptide synthesis (*[1]Grad. Sch. Sci., Osaka Univ., [2]FRC, Grad. Sch. Sci. Osaka Univ. , [3]Dept. Chem. MIT*) Shintaro Yamaguchi[1], Yuta Maki[1,2], Ryo Okamoto[1,2], Bradley L. Pentelute[3], Yasuhiro Kajihara[1,2]

Chemical synthesis of homogeneous glycoproteins is important for investigating glycan functions. However, traditional solid-phase synthesis of glycopeptides is time-consuming and requires about 60 minutes for each peptide elongation step. The flow-based solid-phase peptide synthesis (SPPS) enables peptide elongation within 3 minutes under flow and high temperature conditions[1)]. In our presentation, we would like to discuss our results regarding preparation of oligosaccharyl asparagine derivative and fast flow-based synthesis of glycopeptides.

Keywords : glycoprotein, peptide synthesis, flow synthesis

均一な構造の糖タンパク質を化学合成することは、糖鎖機能を解明する上で重要である。しかし、従来の糖ペプチド固相合成法はペプチド伸長に長い時間を要している。本研究では、ペプチドを高速で伸長できるフロー高速固相合成法[1)]を利用することでアスパラギン結合型糖鎖を有する糖ペプチドの迅速な合成を検討した。

フロー合成に用いるアセチル保護した糖アスパラギン誘導体はアシアロ糖鎖アスパラギン[2)]から 3 段階で合成した。そして、Fmoc 法によるフロー高速固相合成法を利用することで、アミノ酸 25 残基(AA)からなる糖ペプチドを 2 時間程度で合成することに成功した。



1) Mark D. Simon, *Chem. Bio. Chem,* **2014**, 15, 713-720.
2) Kajihara, Y. *et al.*, *Chem. Eur. J,* **2004**, 10, 971-985.

© The Chemical Society of Japan

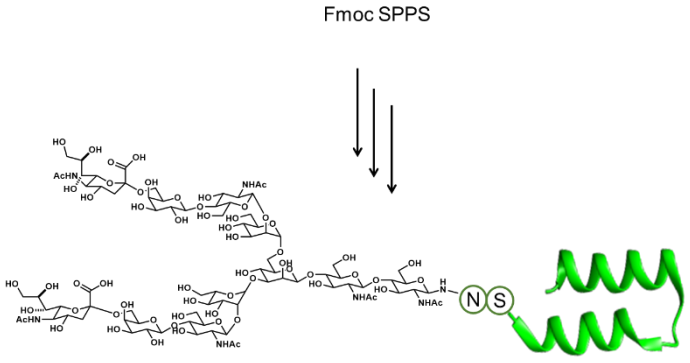
化学合成法を利用したシアリル糖鎖とタンパク質間相互作用相関関係の解明研究

(阪大院理[1]・阪大院理フォアフロント研究センター[2]) ○岩崎理沙[1]・岡本亮[1,2]・真木勇太[1,2]・梶原康宏[1,2]
Study for the elucidation of the correlation between sialylglycans and protein-protein interaction by using chemical synthesis of proteins ([1]*Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.*, [2]*FRC, Grad. Sch. Sci. Osaka Univ.*) ○Risa Iwasaki,[1] Ryo Okamoto,[1,2] Yuta Maki,[1,2] Yasuhiro Kajihara[1,2]

生体内の多くの分泌型タンパク質は、末端にシアル酸を有するシアリル糖鎖で修飾されている。そして、このシアリル糖タンパク質は、多様な生命現象に関わっている。最近我々は、糖タンパク質上の糖鎖が、タンパク質部分と受容体との結合親和性を変化させる機能を持つことを示す新しい知見を得た。[1] そこで本研究では、シアリル糖鎖がタンパク質間相互作用に与える影響を明らかにする事を目的とし、新規なシアリル糖タンパク質の化学合成とその機能解析を行った。まず、土台となるタンパク質として IgG 抗体の Fc 領域に特異的に結合する小型シアリル糖タンパク質の合成を行った。Fmoc 固相合成法(Fmoc SPPS)を基盤として、11 個の単糖で構成されたシアリル糖鎖が結合した小型糖タンパク質 **1** の合成に成功した。さらにこの糖タンパク質を基質として受容体タンパク質との親和性解析を行ったところ、シアリル糖鎖によって結合親和性に有意な差が生じることを明らかにした。

Secreted proteins are frequently modified with sialylglycans and are involved in various biological events. Recently, we found that glycans affect protein binding affinity. In this study, we aimed to elucidate the effects of sialylglycans on protein-protein interactions using a newly synthesized small sialylglycoprotein. First, using Fmoc-solid phase peptide synthesis, we synthesized a small sialylglycoprotein that specifically binds to the Fc region of IgG antibodies. Analysis of the binding affinity revealed that the sialylgycan affected the binding affinity between the synthetic glycoprotein and the receptor protein.

Keywords : Glycan,; Glycoprotein; Peptide; Hydration



(Reference) [1] 第 103 回日本化学会春季年会(D1411-3am-02)

© The Chemical Society of Japan

二量体化モチーフと巻き戻し法を利用した二重特異性抗体の調製法の開発

(東農工大工 [1]) 廣野 琳子 [1]・○北山 友香 [1]・熊谷 泉 [1]・浅野 竜太郎 [1]

Development of a preparation method of functional bispecific antibodies using dimerization motif and refolding procedure ([1]*Faculity of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) Linko Hirono[1], ○Yuka Kitayama[2], Izumi Kumagai[1], Ryutaro Asano[1]

Bispecific antibodies (BsAbs) consisting of two different antibodies can be applied to cancer therapies by designing to cross-link cancer cells and immuno cells. However, because the function of BsAbs is dependent on the combination of antibody clones, development of their rapid screening technology is required.

Here, we focused on SARAH motif [1], a dimerization motif with intermolecular disulfide bond. We fused each SARAH motif to two different single-chain fragment variables (scFvs). BsAb prepared from bacterial insoluble fraction through a refolding procedure after mixing stoichiometrically two scFvs under denaturing conditions showed cancer growth inhibition effects as expected.

Keywords : dimerization motif; small bispecific antibodies; refolding procedure

二重特異性抗体 (BsAb) は、2 種類の抗体を組み合わせて創出される人工抗体であり、がん細胞と免疫細胞を架橋するように設計することで、がん治療に応用することができる。しかしながら、用いる抗体の組み合わせに応じて活性が変化し得るため、機能的な BsAb の取得にはこれらを迅速にスクリーニングする技術が求められている。一方、一本鎖抗体 (scFv) を大腸菌で組換え発現させる際、しばしば不溶性画分からの巻き戻し法を用いた調製が余儀なくされる。そこで我々は、巻き戻し法を用いた機能的な BsAb のスクリーニング手法の開発を目指し、ジスルフィド結合を介してヘテロ二量体を形成する SARAH モチーフに注目した[1]。

まず、異なる 2 種類の一本鎖抗体 (scFv) に、システインの導入位置が異なる SARAH モチーフをそれぞれ融合させた発現ベクターを構築した。続いて、大腸菌発現系を用いて不溶性画分から変性条件下で個々に精製した後、等量混合し、巻き戻し操作を行った。得られた二重特異性抗体を評価した結果、期待するがん細胞傷害活性を有することが確認された (Fig. 1)。

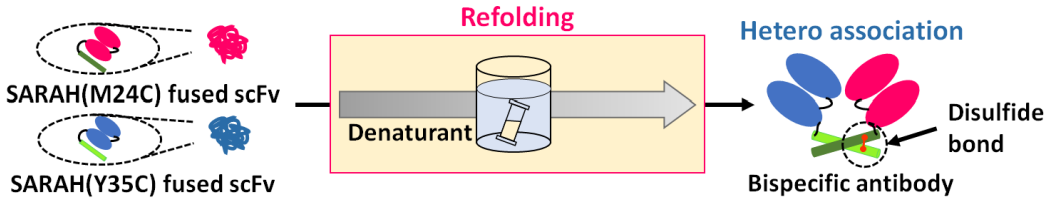


Figure 1. Preparation of BsAbs by integrating a SARAH motif and refolding

[1] Arimori *et al*., *Structure*., 25, 1611-1622 (2017)

© The Chemical Society of Japan

シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803 株を用いた機能的な低分子二重特異性がん治療抗体の調製

(東農工大工[1]・山形大理工[2]・ノースカロライナ大学チャペルヒル校/ノースカロライナ州立大/生命医工[3])
葛西 豪太[1]・○光部 美紅[1]・小林 俊一[1]・真壁 幸樹[2]・早出 広司[3]・浅野 竜太郎[1]

Preparation of functional small cancer therapeutic bispecific antibodies using cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2]*Faculty of Science & Engineering, Yamagata University*, [3]*Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University*) Gota Kasai[1], ○Miku Kobe[1], Shunichi Kobayashi[1], Koki Makabe[2], Koji Sode[3], Ryutaro Asano[1]

To establish a cost-effective production for cancer-therapeutic small bispecific antibodies, we focused on cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 (PCC 6803) as a recombinant host, being able to grow via photosynthesis. In this study, we investigated the expression of two types of bispecific antibodies using PCC 6803. As the results, the bispecific antibodies composed of two variable domains of heavy chains derived from camelid heavy chain antibodies (VHHs), were produced with relatively high yield by PCC 6803, which showed cancer growth inhibition effects.

Keywords : Cyanobacteria; Small bispecific antibody; Recombinant production

異なる 2 種の抗体から生成される二重特異性抗体は、がん細胞と免疫細胞を架橋するようにデザインすることでがん治療薬となり得る。シアノバクテリアは、二酸化炭素と光、および僅かな栄養素で物質生産が可能である。そこで我々は、抗体の抗原結合部位のみで構成される低分子二重特異性がん治療抗体の安価な組換え生産を目指し、シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803 株を用いた調製検討を行ってきた。本研究では、VH と VL で構成される一般的な抗体の抗原結合部位に加えて、単ドメインで結合を示すラクダ科由来の VHH 抗体を用いた検討を行った。

まず、がん細胞に結合する抗体と T 細胞に結合する抗体の VH と VL を組み合わせた低分子二重特異性抗体 (Fig. 1a) の発現ベクターを構築後、PCC 6803 株を形質転換した。SDS-PAGE 及び Western blotting による発現確認とフローサイトメトリーによる結合評価の結果、PCC 6803 による発現量は低く、生産された抗体は結合能もほとんど認められなかった。そこで、がん細胞に結合する VHH 抗体と NK 細胞に結合する VHH 抗体を組み合わせた低分子二重特異性抗体 (Fig. 1b) を同様に調製したところ、発現量が高く、また両標的細胞に対する結合能やがん細胞傷害活性が認められた。以上の結果から PCC 6803 株での生産には、VHH 抗体を組み合わせた二重特異性抗体が適していることが示された。この結果は、VHH 抗体の構造安定性に起因すると予想された。

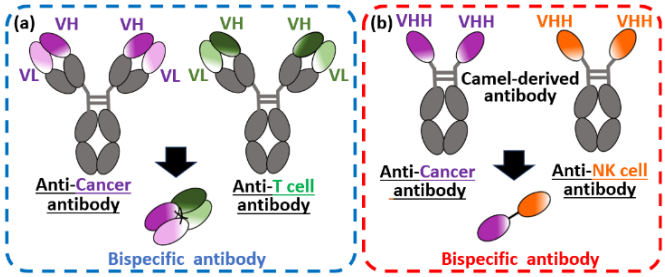


Figure 1. Schema of small bispecific antibodies

© The Chemical Society of Japan

中間径フィラメントネスチンのテール領域伸展が誘起するテール結合タンパク質の解離

（産総研細胞分子工学[1]・農工大院工[2]・東農大応生科[3]・阪大産研[4]）○山岸彩奈[1,2]・徳岡里奈[1,2]・飯嶋益巳[3]・黒田俊一[4]・中村 史[1,2]

Release of Tail-binding Proteins Induced by Stretch of Intermediate Filament Nestin (*[1]Cell. Mol. Biotech. Res. Inst., AIST, [2] Grad. Sch. Eng., Tokyo Univ. Agric. Technol., [3]Dept. Nutr. Sci. & Food Safety, Tokyo Univ. Agric. [4]SANKEN, Osaka Univ.*) ○Ayana Yamagishi,[1,2] Rina Tokuoka,[1,2] Masumi Iijima,[3] Shun'ichi Kuroda,[4] Chikashi Nakamura[1,2]

Intermediate filament nestin has been reported to be highly expressed in highly invasive cancer cells, but the function of the huge 170 kDa tail domain, which is exposed outside the nestin filament, is unclear. We have shown that the C-terminus of the tail domain binds to actin filaments, and that the domain contributes to the metastatic ability of cancer cells by making them flexible through its large extensibility. We further hypothesized that the stretched tail domain has a spring-like function to restore the cytoskeleton. We have demonstrated the existence of a repeating stretching structure in the single tail domain by analysis using AFM. On the other hand, the tail domain has been reported to serve as a scaffold for binding proteins. If the tail domain is stretched by an external force, the bound proteins may be dissociated and released. We first focused on the chloride ion channel CLIC1, which regulates cell volume by exporting the ions, and found a strong correlation between CLIC1 and nestin expression. Alpha Fold2 analysis suggested that CLIC1 also binds to the tail domain. Fishing force measurement, in which anti-CLIC1 antibody-modified nanoneedles were inserted in cell to mechanically detect CLIC1, showed that CLIC1 binds to nestin. We are now confirming whether CLIC1 dissociation occurs when the tail domain is stretched by external force applied to the cell.
Keywords : Intermediate filament; Nestin; Atomic force microscope

中間径フィラメントのネスチンは、高浸潤性のがん細胞に高発現であることが報告されているが、ネスチン繊維本体から外部に露出している 170 kDa もの巨大なテール領域がどのような機能を持つのか不明であった。我々はテール領域の C 末端側が細胞表層のアクチン繊維に結合しており、弱い力で大きく伸展する構造を持つことで細胞を柔軟化し、がんの転移能に寄与することを明らかにしてきた。さらに、伸展したテール領域が自発的に収縮するすなわち骨格を復元するバネ様の機能を有すると考えた。我々は AFM を用い 1 分子のテール領域を繰り返し伸展する解析により、伸展－収縮を繰り返す構造が存在することを証明した。一方このテール領域は、様々なタンパク質を結合する足場となることが報告されている。外力によりテール領域が伸展するならば、これにより結合タンパク質は解離すると考えられる。まず我々は、塩化物イオンを排出し細胞の容積を調節するイオンチャネル CLIC1 に注目した。CLIC1 はネスチンとの強い発現相関が認められ、Alpha Fold2 解析によりテール領域との結合も示唆された。抗 CLIC1 抗体修飾ナノニードルを細胞内に挿入し、CLIC1 を力学的に検出する Fishing force 測定を行った結果、CLIC1 とネスチンの結合が示された。細胞への外力印加刺激によりテール領域を伸展することで、CLIC1 解離が生じるかどうか現在確認している。

© The Chemical Society of Japan

Investigating antibodies as CLIC1 blockers to inhibit chloride ion channel and cancer cell invasion in human breast cancer.

([1]Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, [2]Cellular and Molecular Biotechnology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Samrat Mukherjee,[1,2] Ayana Yamagishi,[1,2] Chikashi Nakamura[1,2]
Keywords: Breast cancer, Monoclonal antibody, Chloride ion channel

Chloride intracellular channel 1 (CLIC1), is overexpressed in the various types of cancer cells and involved in cancer cell invasion. Previously, we found that CLIC1 is activated by the stretching of the cell membrane due to external mechanical force. The efflux of chloride ions via CLIC1 during a process known as regulatory volume decrease (RVD), leads to cell volume reduction and shrinkage of cancer cells. We hypothesized that a mechanical stress causes the cell membrane to stretch due to cell deformation as cancer cells invade through narrow spaces and thereby promoting cancer cell invasion via RVD. Based on this hypothesis, CLIC1 blockers are expected to inhibit cancer cell invasion. We investigated whether IAA-94, an inhibitor of chloride ion channel including CLIC1 can inhibit ion efflux thereby halting the invasion of human breast cancer cell line MDA-MB-231 through external force applied using atomic force microscopy. However, the IAA-94 could not inhibit chloride ion efflux induced when cells are applied a large force.

In this study, we evaluated whether an anti-CLIC1 monoclonal antibody that recognizes the transmembrane region of the CLIC1 could inhibit chloride ion efflux. The inhibition effect of CLIC1 antibodies was evaluated using MQAE, a fluorescent indicator which is quenched in the presence of chloride ions. When external force is applied using a flat cantilever with an atomic force microscope, the export of chloride ions through CLIC1 leads to an increase in fluorescent intensity. As a result, the fluorescence intensity of MQAE was lower in cells with CLIC1 antibody when mechanical force was applied compared to cells without antibody. Thus, it was shown that CLIC1 antibody can inhibit chloride ion efflux during mechanical stimulation. We are currently evaluating the effect of this antibody in inhibiting invasion of cancer cell.

© 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19日(火) 15:55 ~ 17:05 H932(9号館 [3階] 932)

[H932-2vn] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：高橋 俊太郎、寺 正行

英語
15:55 ~ 16:05
[H932-2vn-01]
核酸化学のNew Data Science (4): 擬似細胞システムと機械学習を用いたG-四重らせん構造を標的としたハイスループット・スクリーニング法の開発

○大山 達也[1]、建石 寿枝[1]、川内 敬子[2]、高橋 俊太郎[1]、田中 成典[3]、杉本 直己[1,2] (1. 甲南大学　先端生命工学研究所（FIBER)、2. 甲南大学　フロンティアサイエンス研究科(FIRST)、3. 神戸大学　システム情報学)

英語
16:05 ~ 16:15
[H932-2vn-02]
New Data Science in Nucleic Acids Chemistry (5): Effect of local environments on the stability of nucleic acids in mitochondria

○Saptarshi Ghosh[1], Lutan Liu[1], Shuntaro Takahashi[1], Tamaki Endoh[1], Naoto Yoshinaga[3], Keiji Numata[3,4], Naoki Sugimoto[1,2] (1. FIBER, Konan University, 2. FIRST, Konan University, 3. RIKEN, 4. Kyoto University)

英語
16:15 ~ 16:25
[H932-2vn-03]
New Data Science in Nucleic Acids Chemistry (6): Complementary effect of hydrogen bonding and base stacking on the stability of double-stranded nucleic acids

○Lutan Liu[1], Shuntaro Takahashi[1], Naoki Sugimoto[1,2] (1. FIBER, Konan University, 2. FIRST, Konan University)

英語
16:25 ~ 16:35
[H932-2vn-04]
New Data Science in Nucleic Acids Chemistry (7): Quantitative study of formation of DNA tetraplexes during cell cycle

○SINJAN DAS[1], SHUNTARO TAKAHASHI[1], NAOKI SUGIMOTO[1,2] (1. FIBER, Konan University, 2. FIRST, Konan University)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H932-2vn-05]
四重鎖DNAを内包した人工ウイルスキャプシドの創製

○石井 楽乃[1]、稲葉 央[1]、遠藤 玉樹[2]、建石 寿枝[2]、杉本 直己[2]、松浦 和則[1] (1. 鳥取大院工、2. 甲南大学 先端生命工学研究所)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H932-2vn-06]
ループ領域が決定するDNA四重らせん構造の構造形成速度

© 2024 公益社団法人日本化学会

○中田 実紀[1]、小坂 直暉[1]、三好 大輔[1] (1. 甲南大学)

日本語

16:55 ~ 17:05

[H932-2vn-07]

チオフラビンT誘導体/グアニン四重鎖複合体の多価金属イオンに対する蛍光特性評価

○割石 智子[1]、片岡 由佳[1]、藤田 博仁[1]、笠原 勇矢[2,3]、小比賀 聡[2,3]、桒原 正靖[1] (1. 日大院総合基、2. 医薬基盤健栄研、3. 阪大院薬)

© 2024 公益社団法人日本化学会

New Data Science in Nucleic Acids Chemistry (4): Development of high-throughput screening method targeting G-quadruplexes using the pseudo-cellular system and machine learning

([1]*Frontier Institute for Biomolecular Engineering Research (FIBER) Konan University,* [2]*Graduate School of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University,* [3] *Department of Computational Science, Graduate School of System Informatics, Kobe University*)
Tatsuya Ohyama,[1] ○ Hisae Tateishi-Karimata,[1] Keiko Kawauchi,[2] Shuntaro Takahashi,[1] Shigenori Tanaka,[3] Naoki Sugimoto,[1,2]
Keywords: Pseudo-cellular system; G-quadruplex; Transcription; High-throughput screening; Machine learning

Nucleic-acids-targeting compounds are being screened worldwide for inhibiting diseases-related biological reactions. However, compounds optimized *in vitro* often fail to function in cells, because biomacromolecules are under molecular crowding environments in cells. Here, we developed a new pseudo-cellular system (Figure 1) for highlighting the environments inside the cell and quantitatively investigated the environmental effects on DNA G-quadruplexes, which have recently attracted attention as targets for pharmaceuticals.[1] We screened compounds that bind to the G-quadruplexes and inhibit transcription *in vitro*, in the pseudo-cellular system, and in living cells. As results, the compounds showed similar trends of transcriptional inhibition both in the living cells and the pseudo-cellular system. In the presentation, we will discuss the structural features of the ligands which bound to the G-quadruplex and inhibited transcription using machine learning analysis.

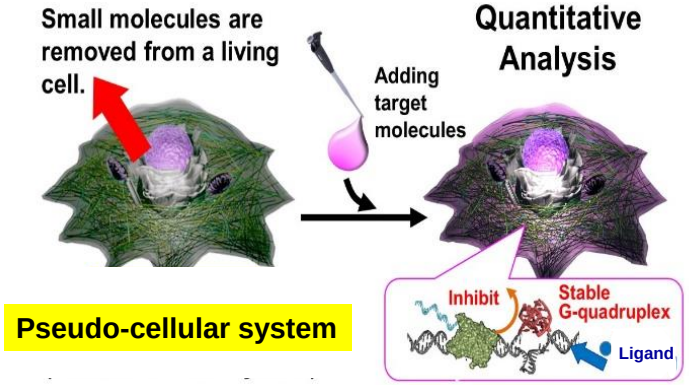


Figure 1. Schematic illustration of the construction of a pseudo-cellular system.

1) H. Tateishi-Karimata, K. Kawauchi, N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc*. **2018**, *140*, 642.

© The Chemical Society of Japan

New Data Science in Nucleic Acids Chemistry (5): Effect of local environments on the stability of nucleic acids in mitochondria

(*[1]FIBER, Konan Univ., [2]RIKEN., [3]Kyoto Univ., [4]FIRST, Konan Univ.*)
○Saptarshi Ghosh,[1] Lutan Liu,[1] Shuntaro Takahashi,[1] Tamaki Endoh,[1] Naoto Yoshinaga,[2] Keiji Numata,[2,3] Naoki Sugimoto[1,4]
Keywords: DNA stability, Mitochondria, Molecular crowding, G-quadruplex, Prediction

Molecular crowding affects the stability and conformation of nucleic acids (DNA and RNA),[1] leading to the formation of non-canonical DNA structures such as a guanine-quadruplex (G4) and i-motif that alter DNA replication and transcription and can cause diseases like cancer.[2] Although a link between molecular crowding and cellular function has been suggested, detailed information in localized region of the cells on this phenomenon is still lacking. For example, mitochondria, which are a key organelle for supplying the energy for the cell to exert all its functions, have own DNAs (mtDNAs). It has been suggested that G4s on mtDNAs have roles in regulation of replication and transcription of mtDNAs, which are vital for mitochondria functions. To clarify the roles of non-canonical structure in mitochondria, it is beneficial to predict the behavior of DNA structures depending on mitochondrial environment.

We have recently developed the stability prediction of DNA duplexes from their sequences in solutions containing different concentrations of cations and cosolutes.[3] As it has been suggested that the molecular crowding condition in mitochondria is more crowded with macromolecules than cytosol and nucleus,[4] we tested how the duplex formations could be predicted in the presence of polyethylene glycol (PEG) having large molecular weight like PEG8000. We found that the duplex formation having GC-rich sequence more destabilized in PEG8000 containing solution, compared with our prediction for in nucleus using PEG200 as a cosolute. Thus, the molecular environment in mitochondria may destabilize duplex and induce G4 formations more than that in nucleus. We are further investigating the effect on mitochondrial environment on G4 stability by using mitochondria-specific reporter assay and will discuss in the presentation.

1) S. Nakano, D. Miyoshi, N. Sugimoto, *Chem. Rev.,* **2014**, *114*, 2733. 2) a) S. Takahashi, J. A. Brazier, N. Sugimoto, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.,* **2017**, *114*, 9605. b) H. Tateishi-Karimata, K. Kawauchi, N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.,* **2018**, *140*, 642. c) S. Takahashi, K. T. Kim, P. Podbevsek, J. Plavec, B. H. Kim, N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.,* **2018**, *140*, 5774. 3) S. Ghosh, S. Takahashi, T. Ohyama, T. Endoh, H. Tateishi-Karimata, and N. Sugimoto. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.,* **2020**, *117*, 14194. 4) E. P. Bulthuis et al., *EMBO J.*, **2023**, *42*, e108533

© The Chemical Society of Japan

New Data Science in Nucleic Acids Chemistry (6): Complementary effect of hydrogen bonding and base stacking on the stability of double-stranded nucleic acids

(*[1]FIBER, Konan Univ.,[2]FIRST, Konan Univ.*)
○ Lutan Liu[1]; Shuntaro Takahashi[1]; Naoki Sugimoto[1,2]
Keywords: Nucleic Acids, Watson-Crick base pairs, Hydrogen bonding, Stacking interaction, Conformational entropy

Hydrogen bonding, base stacking, and conformational entropy are widely accepted as the main structural determinants of duplex stability of nucleic acids. Conformational entropy has a significant effect on the free energy (ΔG^{o}_{37}) of hydrogen bonding and base stacking, since these interactions can be enhanced through translational and rotational movements of the nucleotides. However, conformational entropy is often neglected in the thermodynamic characterization of macromolecular folding. For instance, although the Nearest Neighbor (NN) parameters of various duplexes are well characterized [1-3], studies on the energetic constituents of the NN parameters rarely considers conformational entropy effect. Deconstructing the energetic contributions of NN parameters will aid the development of models that predict the stability of other secondary structures of nucleic acids.

In this study, we quantified and compared the ΔG^{o}_{37} contributions of base stacking and hydrogen bonding in DNA/DNA, RNA/RNA, and RNA/DNA duplexes. The ΔG^{o}_{37} of base stacking was obtained by comparing the ΔG^{o}_{37} of the core duplex and the duplexes with dangling ends. The ΔG^{o}_{37} of hydrogen bonding was obtained by subtracting ΔG^{o}_{37} contributions of base stacking from the ΔG^{o}_{37} of the terminal base pair, or by comparing the ΔG^{o}_{37} of two terminal base pairs with a single hydrogen bond difference. In line with the past studies [4], our results indicated that all the duplexes have a complementary relationship between ΔG^{o}_{37} of hydrogen bonding and base stacking (Figure 1). The duplexes showed varying degree of complementarity, indicating that there are distinct effects of conformational entropy on each duplex. Identifying the energetic contributions of structural factors to macromolecular folding is essential for elucidating the thermodynamic basis of biomolecular stability.

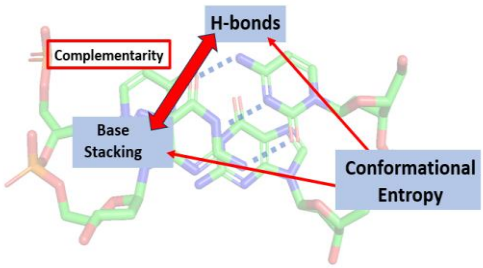


Figure 1. Schematic diagram of the relationship between hydrogen bonding, base stacking and conformational entropy

1) D. Banerjee, H. Tateishi-Karimata, T. Ohyama, S. Ghosh, T. Endoh, S. Takahashi, N. Sugimoto. *Nucleic Acids Res,* **2020,** 48, 12042. 2) S. Ghosh, S. Takahashi, T. Ohyama, T. Endoh, H. Tateishi-Karimata, N. Sugimoto. *Proc. Natl. Acad. Sc. U.S.A.,* **2020,** 117, 14194. 3) S. Ghosh, S. Takahashi, D. Banerjee, T. Ohyama, T. Endoh, H. Tateishi-Karimata, N. Sugimoto. *Nucleic Acids Res.*, **2023,** 51: 4101. 4) D. H. Turner, N. Sugimoto, R. Kierzek, S.D. Dreiker. *J. Am. Chem. Soc,* **1987**, 109, 3783.

© The Chemical Society of Japan

New Data Science in Nucleic Acids Chemistry (7): Quantitative study of formation of DNA tetraplexes during cell cycle

([1]*FIBER, Konan University*, [2]*FIRST, Konan University*) ○Sinjan Das,[1] Shuntaro Takahashi,[1] Naoki Sugimoto[1,2]

Keywords: Cell cycle; Thermodynamics; Molecular crowding; i-motif; G-quadruplex

The cell cycle is the series of precisely controlled events in which a eukaryotic cell undergoes as it synthesizes proteins, replicates its DNA, and finally divides into two identical daughter cells (called G1, S, and G2/M phases, respectively, as shown in Fig. 1). During cell cycle progression, tetraplex DNAs such as G-quadruplexes (G4) and i-motifs (iM), which appear in the complementary sequences of each other, form along genomic DNAs interdependently in S and G1 phases of the cell cycle, respectively.[1,2] As thermodynamics of these tetraplex formations depend on molecular crowding in solution,[3] the phase specific cellular environments such as fluctuation of ATP concentration during the cell cycle[4] can regulate gene expressions according to the cell cycle progression through the interdependent formations of G4s and iMs.

To elucidate the mechanism, we investigated the G4 and iM formations on the genes related to the phase transition from G1 to S in the solution by tuning the concentration of ATP. We found a conserved motif of consecutive 3-5 G bases followed by GGAGG motif in the potential G4 forming sequences in the cyclin-dependent kinases 4 and 6 (CDK4 and CDK6) and their activating partners, D-type cyclins (CCND), which are the genes responsible for controlling core cell cycle machinery. Thermodynamic analysis indicated that the $-\Delta G°_{37}$ values of the these G4 formations were lower than those of the complementary iMs with increasing ATP concentrations. Molecular crowding conditions also facilitated the stabilization of iMs over G4s in the presence of high ATP condition. Our study suggests that spontaneous and dynamic changes of ATP concentration affect the specific regions of human genome to precisely drive the cell cycle progression through the formation of specific tetraplex structures. In the presentation, we will also discuss the formations of G4 and iM under different Mg^{2+} concentrations, which maintains a reciprocal relation with ATP concentration.

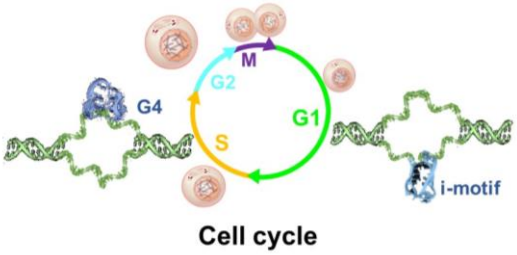


Fig. 1. Cell cycle dependent formation of tetraplex structures.

1) G. Biffi, D. Tannahill, J. McCafferty, S. Balasubramanian, *Nat. Chem*., **2013**, *5*, 182. 2) M. Zeraati, D. B. Langley, P. Schofield, A. L. Moye, R. Rouet, W. E. Hughes, T. M. Bryan, M. E. Dinger, D. Christ, *Nat. Chem*., **2018**, *10*, 631. 3) S. Takahashi, N. Sugimoto, *Chem. Soc. Rev*., **2020**, *49*, 8439. 4) K. Mitra, C. Wunder, B. Roysam, G. Lin, J. Lippincott-Schwartz, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 11960.

© The Chemical Society of Japan

四重鎖 DNA を内包した人工ウイルスキャプシドの創製

（鳥取大院工 [1]・甲南大 FIBER[2]）○石井 楽乃 [1]・稲葉 央 [1]・遠藤 玉樹 [2]・建石 寿枝 [2]・杉本 直己 [2]・松浦 和則 [1]

Creation of artificial viral capsid encapsulated quadruplex DNA ([1]*Graduate School of Engineering, Tottori University*, [2]*The Frontier Institute for Biomolecular Engineering Research, Konan University*) ○ Motono Ishii,[1] Hiroshi Inaba,[1] Tamaki Endoh,[2] Hisae Karimata Tateishi,[2] Naoki Sugimoto,[2] Kazunori Matsuura [1]

G-quadruplex DNA (G4) is known to be involved in regulating the gene expression of tumor-related genes, but the details of the structure and function of G4 in response to the intracellular environment have not been clarified. Therefore, there is a need for a technology for intracellular delivery of G4.[1)] We have previously created artificial viral capsids by self-assembly of *β*-annulus peptide derived from TBSV.[2)] In this study, we created artificial viral capsids encapsulated G4 DNA via disulfide bond as material for intracellular delivery of G4 (Fig. 1a). Co-assembly of G4 DNA-SS-*β*-Annulus and unmodified *β*-Annulus peptides (1:9 ratio) in 10 mM potassium phosphate buffer (pH7.5) afforded spherical assemblies of about 100 nm, suggesting the construction of G4-encapsulated artificial viral capsids (Fig. 1b,c).

Keywords : β-Annulus peptide; Artificial viral capsid; G-quadruplex DNA; Disulfide bond

グアニン四重鎖 DNA(G4)の形成が癌関連遺伝子のプロモーター領域に存在していることから、G4 は癌のバイオマーカーおよび治療の標的としての可能性を持っている [1)]。しかし、細胞内環境に応じた G4 の構造や機能の詳細は明らかになっていないため、G4 を細胞内にデリバリーする技術が求められている。一方我々は、TSBV 由来の 24 残基の*β*-Annulus peptide の自己集合により、30~50 nm の人工ウイルスキャプシドを構築することに成功しており、様々な分子を内包できることを示している [2)]。本研究では、ジスルフィド結合を介して*β*-Annulus ペプチドの N 末端に G4 を連結した G4 DNA-SS-*β*-Annulus を合成し、G4 DNA を内包した人工ウイルスキャプシドを創製した(Fig. 1a)。10 mM リン酸カリウム buffer(pH7.5)中で、G4 DNA-SS-*β*-Annulus と未修飾*β*-Annulus ペプチドを 1:9 で共集合させたところ、100 nm 程度の球状集合体を形成することを DLS 測定と TEM 観察により確認した (Fig. 1b,c)。

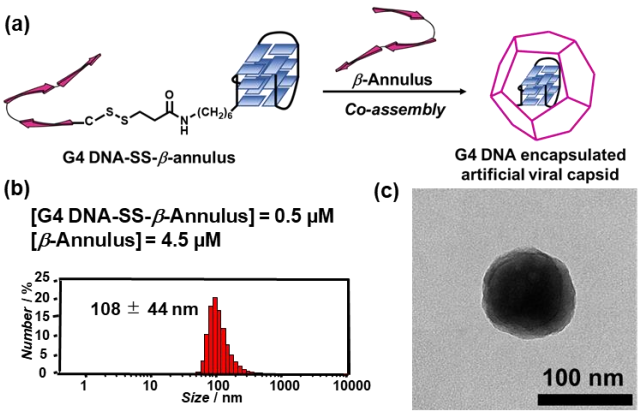


Fig. 1 (a) Construction of G4 DNA-encapsulated artificial viral capsid. DLS size distribution (b) and TEM image (c) of G4 DNA-encapsulated artificial viral capsids at 5 μM.

1) R. H. Hertsch, M. D. Antonio, S. Balasubramanian, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, **18**, 279 (2017).
2) K. Matsuura, *Chem. Commun*., **54**, 8944 (2018).

© The Chemical Society of Japan

ループ領域が決定する DNA 四重らせん構造の構造形成速度

（甲南大 FIRST）○中田 実紀・小坂 直暉・三好 大輔

The Loop Region Dominating Folding Kinetics of DNA G-quadruplexes

(*Frontiers of Innovative Research in Science and Technology FIRST, Konan University*)
○Minori Nakata, Naoki Kosaka, Daisuke Miyoshi

Guanine-rich nucleic acid sequences have a propensity to form G-quadruplexes (G4s). The G4 folding mechanism is important topic to confirm the role of G4 in living cells and to design drugs which control biological events with targeting G4s. To date, it has revealed human telomere G4 folds through intermediates such as an antiparallel G4 and a guanine triple helix (G-triplex) after formation of guanine-guanine base pairs (G-hairpin). However, the G4 folding kinetics is totally depending on various factors such as nucleotide sequence and cation. Noteworthy, it was recently reported that a G4 with a loop region, in which a hairpin structure is formed (hairpin G4), folded faster than that did not contain the hairpin. In this study, we investigated the effects of hairpin loop structure on G4 folding kinetics. It was found that the hairpin at the loop region accelerated folding reactions as a nucleation site of a G-hairpin, which is former to the G4 formation. Furthermore, we quantitatively revealed for the first time that the relationship between G4 folding kinetics and RNA polymerase inhibitory function. These results suggest not only the general mechanism “nucleation-elongation” of G4 folding but also the importance of G4 folding kinetics for regulating biological events.

Keywords : G-quadruplex; kinetics; thermodynamics; folding, nucleation

グアニンに富む核酸鎖は、グアニン四重らせん構造(G4)を形成する。これまでに G4 の構造形成機構は、ヒトテロメア DNA G4 を対象に検討されてきた。現在では、ヒトテロメア G4 が、グアニン同士の塩基対からなる G ヘアピンが形成されたのち、アンチパラレル型 G4、グアニン三重らせん構造といった中間体を介して形成することが提唱されている [1]。しかし、G4 の構造形成機構や速度は条件によって様々であるため、G4 が関与している生物学的反応の分子機構解明や、それらを制御する方法を確立することは困難になっている。興味深いことに近年、ループ領域にヘアピン構造を形成する G4 がそうでない G4 と比較して、速く形成することが明らかになった [2](Fig. 1)。そこで本研究では、ループ領域のヘアピン構造における、G4 形成速度に対する効果を検討した。その結果、ヘアピン構造が核形成サイトとして働き、G4 形成速度を加速させることが明らかになった。これらの結果は、G4 の構造形成機構が、二重らせん構造やタンパク質にも見られる、一般的な機構であることが示唆された。さらに、G4 形成速度が G4 の酵素阻害能に大きく影響することも示された。

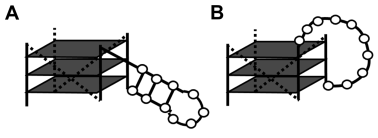


Fig. 1 Scheme of (A) structured loop G4 (hairpin G4) and (B) unstructured loop G4.

1) R. D. Gray, *et al., J. Mol. Biol.* **2014**, *426*, 1629.
2) T. Q. N. Nguyen, *et al., J. Phys. Chem. B.* **2020**, *124*, 5122.

© The Chemical Society of Japan

チオフラビンT誘導体/グアニン四重鎖複合体の多価金属イオンに対する蛍光特性評価

（日大院総合基[1]・医薬基盤健栄研[2]・阪大院薬[3]）○割石 智子[1]・片岡 由佳[1]・藤田 博仁[1]・笠原 勇矢[2,3]・小比賀 聡[2,3]・桒原 正靖[1]
Fluorescence property of Thioflavin T derivatives/G-quadruplex complexes for multivalent metal ions ([1]*Graduate School of Integrated Basic Science, Nihon University,* [2]*National Institutes of Biomedical Innovation, Health and Nutrition*, [3]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University*) ○Tomoko Wariishi,[1] Yuka Kataoka,[1] Hiroto Fujita,[1] Yuuya Kasahara,[2,3] Satoshi Obika,[2,3] Masayasu Kuwahara[1]

The fluorescence of thioflavin T (ThT) varies greatly depending on the dihedral angle between the benzothiazole ring and the dimethylaminobenzene ring in the excited state. It is known to emit strong fluorescence upon binding to amyloid fibrils and guanine quadruplex (G4) [1–5]. Taking advantage of this property of ThT, we devised fluorescent sensors for the detection of divalent metal ions by combining a chelate-conjugating ThT with G4. The fluorescence sensors revealed that the fluorescence increased or decreased depending on the kind of divalent metal ions. Furthermore, the effects of divalent metal ions on the formation of ThT derivative/G4 complexes and fluorescence emission were examined by circular dichroism (CD) analysis, surface plasmon resonance (SPR) measurement, and Job plot methods. We have also investigated the luminescence properties (phosphorescence) of complexes of lanthanide metals such as Eu^{3+} and Tb^{3+} with ThT derivatives in the presence of G4 with different topology.

Keywords : Thioflavin T, Chelator, Metal ion, Fluorescent sensor, G-quadruplex

チオフラビン T (ThT) は、励起状態におけるベンゾチアゾール環とジメチルアミノベンゼン環の二面角によって蛍光が大きく変化する。これにより、アミロイド線維やグアニン四重鎖 (G4) と結合することで強い蛍光を発することが知られている [1–5]。この ThT の性質を利用して、我々はキレート剤とコンジュゲート化した ThT 誘導体と G4 とを組み合わせた二価金属イオンを検出するための蛍光センサーを開発した。この蛍光センサーは、二価金属イオンの種類によって、蛍光が増大したり減少したりすることを明らかにした。さらに、円偏光二色性スペクトル (CD) 法や表面プラズモン共鳴 (SPR) 法、Job plot 法を用いて二価金属イオンが ThT 誘導体/G4 複合体の形成や蛍光発光に及ぼす影響について検証した。また、トポロジーの異なる G4 の存在下で、ランタノイド金属である Eu^{3+}や Tb^{3+}と ThT 誘導体の錯体の発光特性（りん光）について検討を行ったので合わせて報告する。

1) Mohanty J, Barooah N, Dhamodharan V, Harikrishna S, Pradeepkumar PI, Bhasikuttan AC. *J. Am. Chem. Soc*. **2013**, 135, 367–376.
2) Kataoka Y, Fujita H, Kasahara Y, Yoshihara T, Tobita S, Kuwahara M. *Anal. Chem*. **2014**, 86, 12078–12084.
3) Kataoka Y, Fujita H, Endoh T, Sugimito N, Kuwahara M. *Molecules* **2020**, 25, 4936.
4) Kataoka Y, Fujita H, Afanaseva A, Nagao C, Mizuguchi K, Kasahara Y, Obika S, Kuwahara M. *Biochemistry* **2019**, 58, 493–498.
5) Zhao L, Ahmed F, Zeng Y, Xu W, Xiong H. *ACS. Sens.* **2022**, 7, 2833–2856.

© 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19日(火) 15:55 ~ 17:15 H936(9号館 [3階] 936)

[H936-2vn] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：加藤 俊介、天尾 豊

日本語
15:55 ~ 16:05
[H936-2vn-01]
不斉反応のためのピリジル基で化学修飾した銅配位人工金属酵素の構築
○久保 裕暉[1]、松本 隆聖[1]、森田 能次[1]、藤枝 伸宇[1,2] (1. 大阪公立大学、2. 大阪府立大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H936-2vn-02]
立体選択的ケトン還元反応を触媒する人工金属酵素の創製
○松本 航紀[1]、北澤 想人[1]、松本 隆聖[2]、森田 能次[2]、藤枝 伸宇[1,2] (1. 大阪府立大学、2. 大阪公立大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[H936-2vn-03]
異種発現系による天然N末端配列を持つクピンタンパク質の調製と特性評価
○森川 才翔[1]、松本 隆聖[2]、森田 能次[2]、藤枝 伸宇[1,2] (1. 大阪府立大学、2. 大阪公立大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H936-2vn-04]
セレノシステインとチロシン残基が架橋されたクピンタンパク質の創製
○木下 結貴[1]、松本 紘依[1]、森田 能次[1]、藤枝 伸宇[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H936-2vn-05]
PEGを結合した人工金属酵素の合成と反応性評価
○岩渕 祥吾[1]、森田 能次[2]、藤枝 伸宇[1,2] (1. 大阪府立大学、2. 大阪公立大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H936-2vn-06]
モリブデン結合タンパク質を利用した人工ハイパーアキュムレーターの創製
○垣内 憲吾[1]、清水 奎多[2]、森田 能次[2]、藤枝 伸宇[1,2] (1. 大阪府立大学、2. 大阪公立大学)

英語
16:55 ~ 17:05
[H936-2vn-07]
光免疫療法薬剤に関する合成研究(VI)：二機能性シリコンフタロシアニンの合成とストレプトアビジンへの結合活性評価
○斎藤 栞奈[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

© 2024 公益社団法人日本化学会

17:05 ~ 17:15

[H936-2vn-08]

酵素及び白金微粒子を触媒としたギ酸分解に基づく光制御型水素製造

○吉川 真太郎[1]、天尾 豊[2] (1. 大阪市立大学、2. 大阪公立大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

不斉反応のためのピリジル基で化学修飾した銅配位人工金属酵素の構築

（大阪公大院農[1]・阪府大生命[2]）○久保裕暉[1]・松本隆聖[1]・森田能次[1]・藤枝伸宇[1,2]
Construction of copper-coordinated artificial metalloenzyme chemically modified with a pyridyl group for asymmetric reactions ([1]Graduate School of Agriculture, Osaka Metropolitan University, [2]Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University) ○Hiroki Kubo,[1] Ryusei Matsumoto,[1] Yoshitsugu Morita,[1] Nobutaka Fujieda[1,2]

Artificial metalloenzymes, which combine a metal complex with a protein have attracted much attention since they can catalyze highly stereoselective reactions.[1)] We have constructed an artificial metalloenzyme that catalyzes stereoselective reactions by mutagenesis of TM1459, a protein with a metal-binding site consisting of a 4-His motif.[2)] On the other hand, chemical modifications can modulate chemical environment beside amino acid substitutions. In this study, we report artificial metalloenzymes in which the vicinity of the active site of TM1459 are chemically modified with a pyridyl group and its enantioselectivity in Michael addition reaction (Fig. 1).

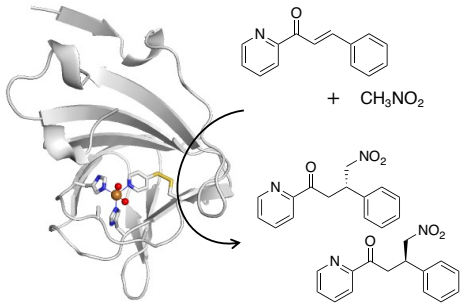


Fig. 1 Chemical modified TM1459 mutant and enantioselective Michael addition reaction.

First, an amino acid residue near the active center was replaced with cysteine and reacted with 4,4-dithiodipyridine (4-PDS). The chemical modification inversed the enantioselectivity of 3-His motif mutant. The chemically modified 2-His motif-bearing mutant showed excellent enantioselectivity (ee = 98%). X-ray crystallography revealed a structure of the chemically modified mutant.

Keywords : Artificial Metalloenzymes; Chemical modification; Asymmetric Reaction

金属錯体とタンパク質を組み合わせた人工金属酵素は、立体選択的な反応を遂行することから注目を集めている[1)]。当研究室では、4-His モチーフの金属結合部位を持つタンパク質 TM1459 のアミノ酸を置換することで、立体選択的な不斉反応を触媒する人工金属酵素の構築を達成した[2)]。一方、化学修飾はアミノ酸の置換とは異なる反応場を構築することができる。そこで本研究では、TM1459 の活性中心近傍をピリジル基で化学修飾した人工金属酵素を調製し、それが触媒するマイケル付加反応の立体選択性について報告する（Fig. 1）。

まず、活性中心近傍のアミノ酸残基をシステインに置換し、4,4-ジチオジピリジン（4-PDS）と反応させた。3-His モチーフ変異体は化学修飾により立体選択性が反転した。2-His モチーフの修飾体は高い立体選択性（ee＝98%）を示すことが明らかとなった。さらに、X 線結晶構造解析により、修飾体の立体構造を明らかにした。

1) F. Schwizer, T. R. Ward, *et al.*, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 142. 2) (a) N. Fujieda, S. Itoh, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 7717. (b) N. Fujieda, *et al. Chem. Sci.*, 2023, *14*, 3932.

© The Chemical Society of Japan

立体選択的ケトン還元反応を触媒する人工金属酵素の創製

（阪府大生命[1]・大阪公大院農[2]）○松本航紀[1]・松本隆聖[2]・森田能次[2]・藤枝伸宇[2]

Creation of artificial metalloenzymes for stereoselective asymmetric reduction of a ketone compound

([1]*Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University,* [2]*Graduate School of Agriculture, Osaka Metropolitan University*) ○Matsumoto Koki,[1] Ryusei Matsumoto,[2] Yoshitsugu Morita,[2] Nobutaka Fujieda[2]

Recently, artificial metalloenzymes which synthesized metal complexes are incorporated into biomolecules have attracted attention as a new approach to green chemistry. TM1459 protein from Thermotoga maritima has highly thermal stability and a metal binding site consisting of four histidines. In this study, we attempted to create an artificial ketone reductase with not only high reactivity but also high stereoselectivity by mutating three of the four histidines to alanine at this metal binding site. By combining these mutants with organometallic complexes, we screened the asymmetric hydrogenation of ketones and choose several mutants that showed high selectivity.

Keywords : Artificial Metalloenzyme; Macromolecular ligand; Asymmetric hydrogenation

近年、金属錯体をタンパク質に導入した人工金属酵素[1)]が有機合成の新たなアプローチとして注目されている。当研究室では超高熱菌由来の TM1459 タンパク質を用い、このタンパク質が持つ 4 つのヒスチジン残基からなる金属結合部位に、直接、金属イオンや金属錯体を結合させることで、より簡便に人工金属酵素を構築する手法を開発してきた。[2)] 本研究では、第一配位圏にある 4 つのヒスチジン残基のうち 3 つをアラニンに変異させた変異体を構築し、Ru(*p*-cym)錯体、Ir(Cp*)錯体、Rh(Cp*)錯体を導入することで、立体選択的なケトンの不斉水素化反応のスクリーニングを行った。モデル基質としては 2,2,2-trifluoroacetophenone を用いた（図 1）。Ru(*p*-cym)錯体とともに H54A/H58A/H92A 変異体を添加した際にエナンチオ過剰率は 52%を示し、立体選択性が見られた。さらに、活性中心近傍にカルボン酸を持つアミノ酸を導入することでさらなる活性向上が観測された。本発表では、これらの結晶構造解析の結果や配位圏周辺の残基にさらなる変異を導入した変異体について議論する。

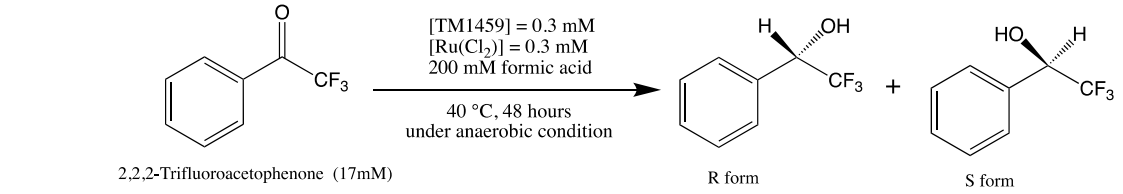


Fig 1. Aryl ketone reduction as a model reaction.

1) (a) F. Schwizer, T. R. Ward, *et al.*, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 142. (b) M. Hoarau, P. Faller, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, 445. 2) (a) N. Fujieda, S. Itoh, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 5149. (b) N. Fujieda, S. Itoh, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 7717.

© The Chemical Society of Japan

異種発現系による天然 N 末端配列を持つクピンタンパク質の調製と特性評価

（大阪府大生命[1]・大阪公大院農[2]）○森川才翔[1]・松本隆聖[2]・森田能次[2]・藤枝伸宇[1,2]

Preparation and characterization of a cupin protein with native N-terminal on heterologous expression system

([1] *Osaka Prefecture University,* [2] *Osaka Metropolitan University*) ○Morikawa Saito,[1] Ryusei Matsumoto,[2] Yoshitsugu Morita,[2] Nobutaka Fujieda[1,2]

Recently, enzyme-based reaction systems have attracted much attention because stereo- or regio-selective chemical reactions can be achieved under mild conditions. In particular, metalloenzymes have achieved high selectivity in chemically difficult reactions. Thus, much research has been conducted on artificial metalloenzymes. [1)] In our laboratory, artificial non-heme metalloenzymes using the TM1459 protein from hyperthermophile have been developed that catalyze Michael addition reactions. During this research, it was suggested that the residual non-native sequence at the N-terminal side of the protein may affect the structure and reactivity. [2)] In this study, we fused SUMO protein to N-terminal TM1459 and generated TM1459 with its native N-terminal sequence by SUMO cleavage reaction with Ulp1, a SUMO-specific protease. In this presentation, we will discuss the structure and reactivity of the native N-terminal TM1459.

Keywords：Artificial Metalloenzymes; Macromolecular Ligands; SUMO

近年、選択的な化学反応を温和な条件で達成できることから、酵素を用いた反応系が注目を集めている。特に金属酵素は、多くの反応において高い選択性を達成しており [1)]、人工金属酵素にも注目が集まっている。当研究室においても、超好熱菌由来の TM1459 タンパク質を用い、マイケル付加反応などを触媒する人工非ヘム金属酵素を開発してきた。その中で、タンパク質の N 末端側に存在するタグ切断部位の残存が構造や反応性に影響を与える可能性が示唆され、詳細な特性評価のために余剰配列の残らない TM1459 精製系が必要と考えた。[2)] 本研究では、生物に普遍的に存在するユビキチン様タンパク質 SUMO を TM1459 に融合したタンパク質を大腸菌で発現させた。さらに SUMO 特異的なプロテアーゼである Ulp1 によって SUMO 切断反応を行うことで、天然の N 末端配列を有する TM1459 を単離することを目指した。塩濃度などの最適化後、精製した SUMO−TM1459 融合タンパク質に対して Ulp1 を添加すると切断が見られ、天然の N 末端配列を有する TM1459 の生成が予想された。イオン交換クロマトグラフィーでの溶出位置はタグ残存型のものとほとんど変化がなかったものの、ESI-MS でその分子量を確認すると 13109 であり、計算値 13109 と一致した。本発表では、このようにして精製した N 末端天然型 TM1459 の構造や反応性について議論する予定である。

1) (a) F. Schwizer, T. R. Ward, *et al.*, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 142. (b) M. Hoarau, P. Faller, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, 445. 2) N. Fujieda, S. Itoh, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 7717.

© The Chemical Society of Japan

セレノシステインとチロシン残基が架橋されたクピンタンパク質の創製

（大阪公大院農 [1]）○木下結貴 [1]・松本紘依 [1]・森田 能次 [1]・藤枝伸宇 [1]

Creation of a cupin protein bearing cross-linkage between selenocysteine and tyrosine residues

([1]*Graduate School of Agriculture, Osaka Metropolitan University*) ○Yuki Kinoshita[1], Hiroe Matsumoto[1], Yoshitsugu Morita [1], Nobutaka Fujieda[1]

Selenocysteine (SeCys) is the selenium analog of cysteine which is seen mainly in the active site of oxidoreductases such as glutathione peroxidase and thioredoxin reductase. Since its selenol moiety is more acidic and has lower redox potential than those of the thiol group of cysteine, it is quite reactive and susceptible to air-oxidation. Although SeCys are incorporated in specific proteins by a complicated translation machinery in natural system, the overproduction of several SeCys-containing proteins has been performed in the *E. coli* BL21(DE3) cysE mutant. On the other hand, we have created artificial metalloenzyme with a cross-linked structure between tyrosine and cysteine formed by post-translationally chemical modification, using cupin protein from hyperthermophiles as a starting point. In our previous study, we have shown that the 106th cysteine residue near the active center and the 60th tyrosine introduced by site-directed mutagenesis formed a cross-link. In this study, we tried to prepare a protein in which the 106th cysteine was replaced with selenocysteine. Here, we will report evaluation of the occurrence of SeCys-Tyr crosslinkage.

Keywords: Selenocysteine; Post-translational chemical modification; Cross-link Formation

セレノシステインは、システインのセレンアナログであり、グルタチオンペルオキシダーゼやチオレドキシン還元酵素など、酸化還元酵素の活性部位に存在している。セレノシステインの側鎖であるセレノール基は、システインのチオール基に比べて、酸解離しやすくかつ酸化還元電位が低いため、中性の水中でも反応性が高い。そのため、前述の酵素活性中心などにおいて触媒残基の一つとして機能している。また、天然においては、セレノシステインが複雑な機構でタンパク質に導入されることが知られている。しかしながら、大腸菌のシステイン要求株である BL21(DE3) cysE を用いるとシステイン非存在下では、システインの代わりにセレノシステインが導入されたタンパク質が生合成されることが知られている。[1)]

一方、当研究室では超好熱菌由来のクピンタンパク質を土台として用い、翻訳後化学修飾を受けて形成されたチロシンとシステインとの架橋構造を持つ新たな人工金属酵素の開発を行ってきた。TM1459 クピンタンパク質の 4 つのヒスチジンのうち１つをアラニンに変異させるとともに、近傍にチロシンを導入したタンパク質を作成してきた。当研究室の先行研究では、このタンパク質に銅イオンを取り込ませることで、活性中心近傍に存在する 106 番目のシステイン残基と部位特異的変異により導入した 60 番目のチロシンが架橋を形成することを明らかにしている。そこで本研究では、セレノシステインに注目し、106 番目のシステインをセレノシステインに置換したタンパク質を調製し、その架橋構造についての評価を行った。

1) (a) Sabine Müller *et al.*, *Biochem*., **1994**, 33, 3404. (b) Marie-Paule Strub *et al.*, *Structure*, **2003**, 11, 1359.

© The Chemical Society of Japan

PEG を結合した人工金属酵素の合成と反応性評価

（阪府大生命[1]・大阪公大院農[2]）○岩渕祥吾[1]・松本隆聖[2]・森田能次[2]・藤枝伸宇[2]
Synthesis and reactivity evaluation of PEGylated artificial metalloenzymes ([1]*Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University,* [2]*Graduate School of Agriculture, Osaka Metropolitan University*) ○ Shogo Iwabuchi,[1] Ryusei Matsumoto,[2] Yoshitsugu Morita,[2] Nobutaka Fujieda[2]

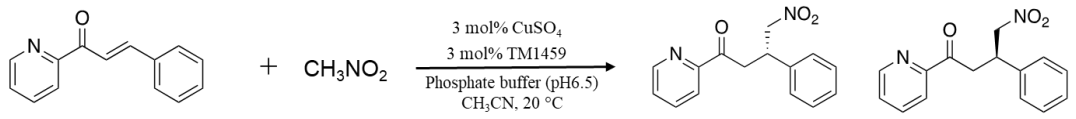
Artificial metalloenzymes are bio-hybrid catalysts that combine proteins and metal complexes.[1)] We have developed an artificial metalloenzyme using TM1459, a protein from hyperthermophiles.[2)] On the other hand, modification of a protein with polyethylene glycol (PEG) stabilized the protein structure but reduced the activity.[3)] In this study, we report preparation of artificial metalloenzymes with PEG site-specifically bound near the interface of the dimer or at a highly fluctuating position of TM1459 and reactivity in a stereoselective Michael addition catalyzed by the PEGylated artificial metalloenzyme (Scheme. 1).

First, the amino acid residue of TM1459(H52A/C106D) was replaced with cysteine and reacted with maleimide-terminated PEG. The PEGylated mutants were identified by SDS-PAGE analysis and size exclusion chromatography. The Michael addition reaction was performed using the PEGylated mutants. The PEGylation at K31C or E114C position in the TM1459 mutants enhanced the stereoselectivity.

Keywords : Artificial Metalloenzymes; Polyethylene Glycol; Stereoselective Michael Addition Reaction

人工金属酵素はタンパク質と金属錯体を組み合わせたバイオハイブリッド触媒である[1)]。これまで我々は超好熱菌由来のタンパク質 TM1459 を用いた人工金属酵素を開発してきた[2)]。一方、ポリエチレングリコール（PEG）をタンパク質に結合するとタンパク質の構造は安定化されるが、活性が低下することが問題である[3)]。そこで本研究では、TM1459 の二量体の界面付近や揺らぎの大きい位置に部位特異的に PEG を結合させた人工金属酵素を合成した。それらを触媒に用いて、立体選択的なマイケル付加反応における反応性を明らかにすることを目的とした（Scheme. 1）。

まず、TM1459(H52A/C106D)の上述のアミノ酸残基をシステインに置換し、マレイミド基を末端にもつ PEG と反応させた。SDS-PAGE およびサイズ排除クロマトグラフィーにより、PEG が結合した変異体を同定した。得られた PEG 修飾体を用いて、マイケル付加反応を実施した。興味深いことに、TM1459 変異体の K31C あるいは E114C の位置で PEG を結合すると、立体選択性が向上することが明らかとなった。



Scheme 1. Michael addition reaction as a model reaction.

1) F. Schwizer, T. R. Ward, *et al.*, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 142. 2) N. Fujieda, *et al.*, *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 3932. 3) A. Zaghmi *et al. Mater. Today Chem.* **2019**, *12*, 121.

© The Chemical Society of Japan

モリブデン結合タンパク質を利用した人工ハイパーアキュムレーターの創製

(大阪府大生命[1]・大阪公大院農[2]) ○垣内 憲吾[1]・清水 奎多[2]・森田 能次[2]・藤枝 伸宇[1,2]

Creation of artificial hyperaccumulator using molybdenum binding proteins ([1]*Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University,* [2]*Graduate School of Agriculture, Osaka Metropolitan University*) ○Kengo Kakiuchi[1], Keita Shimizu[2], Yoshitsugu Morita[2], Nobutaka Fujieda[1,2]

Molybdenum is a rare metal with a high melting point and large electrical resistance. It is used in a variety of fields. However, the estimated amount of molybdenum deposits is highly limited. The methods of their recovery and collection are still required. The molybdenum storage protein from a nitrogen-fixing bacterium has heterohexameric structure consisting of α, β subunits. This protein has a large central cavity where molybdenum is incorporated and stored in the form of polyoxometalate, a polymerized form of molybdate. In this study, to create artificial hyperaccumulator, we co-expressed this protein and the ABC transporter that takes up molybdate simulataneously in *E. coli* strain BL21(DE3). We will discuss the cell membrane permeability of molybdate and the storage of molybdenum in the *E. coli* cell.
Keywords : Hyperaccumulator , Molybdenum storage protein, ABC transporter

モリブデン(Mo)は、前周期遷移金属に属するレアメタルの一種であり、高い融点および大きな電気抵抗を持つため、合金鋼や半導体基盤などに用いられる重要な資源である。しかし、モリブデンは地殻中の存在量が少なく偏在性のため、必ずしも安定した供給体制にあるとは言えない。また処理過程で行う焙焼による環境負荷も大きな問題である。そのため、低環境負荷・低コストでレアメタルを収集・再回収する方法が求められている。一方で、自然界に目を向けてみるとハイパーアキュムレーターと呼ばれる特定の金属を集積する生物が存在する。こういった背景のもと、本研究では、モリブデン酸(MoO_4^{2-})を蓄えることが可能なモリブデン貯蔵タンパク質(Mosto)に着目した。このモリブデン貯蔵タンパク質は、中心部分に大きな空洞を持っており、この空洞にモリブデンが取り込まれ、貯蔵される。先行研究において、*Azotbacter vinelandii* 由来 Mosto が、約 150 原子の Mo を貯蔵することが知られているものの、これらの貯蔵過程に関する詳細なメカニズムは解明されていない。本研究では、このタンパク質 Mosto と、モリブデンを取り込む ABC トランスポーターを大腸菌 BL21(DE3)株に共発現させ、人工のハイパーアキュムレーター創生を目指した。Mosto のみを発現させた細胞はモリブデン酸を取り込むことができなかったが、モリブデンを取り込む ABC トランスポーターである ModABC を発現させると 10 uM のモリブデン酸が 4.0 uM まで減少し、さらには共発現させると 0.24 uM まで減少した。本発表では取り込み機構など詳細を議論する予定である。

1) Ulrich, E., & Klaus, S., 2012. JACS, 134, 9768

© The Chemical Society of Japan

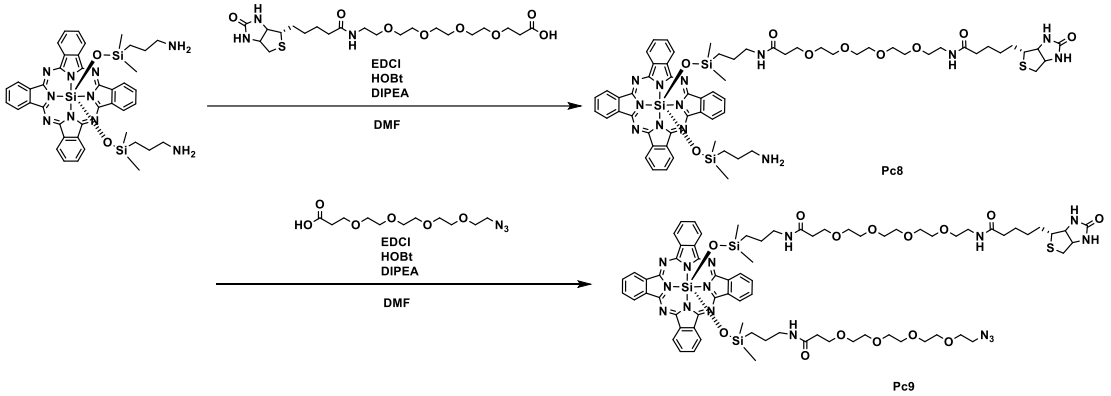
Synthetic Studies on Photoimmunotherapeutic Agents (VI): Synthesis of Bifunctional Silicon Phthalocyanines and Evaluation of Binding Activity for streptavidin

([1]*Grad. Sci.&Engin. Saitama University*, [2]*Adv. Inst. Innov. Tech. Saitama University*, [3]*Strategic Res. Ctr. Saitama University*) ○ Kanna Saito[1], Takahiko Matsushita[1,2,3], Tetsuo Koyama[1], Ken Hatano[1,2,3], Koji Matsuoka[1,2,3]

Keywords: Silicon phthalocyanine; Photoimmunotherapy; Streptavidin; VHH antibody; Multivalent

Photoimmunotherapy is a cancer treatment for head and neck cancers. In this treatment, a drug called IR700, which has a silicon phthalocyanine (SiPc), is combined with IgG antibodies and administered to cancer patients. The drug then binds to EGFR on the surface of cancer cells, and irradiation of 690 nm light causes a photochemical reaction[1)]. This reaction reduces the hydrophilicity of the drug and promotes partial cell breakdown and disappearance due to degeneration of antibody or aggregation of the drug[2)]. The advantage of this treatment is that it suppresses side reactions because of causing a photochemical reaction at the side of cancer cells, and research is being conducted as a new cancer treatment. However, the difficulty of preparation of the drug and its low water solubility are problems. In this study, use of selective reactions and synthesis of protein-containing silicon phthalocyanine (SiPc) derivatives were performed in order to solve above problems.

Compound **Pc8** was synthesized by amide condensation reaction of **Pc2** with Biotin linker containing PEG spacer[3)]. Subsequent condensation with an azide linker containing PEG spacer[3)] with **Pc8** gave **Pc9**. In addition, the azide linker was condensed with **Pc2** to afford the corresponding bivalent azides. Furthermore, the synthesized compound **(Pc8** and **Pc9)** was reacted with streptavidin in buffer. The details of the results will be presented.



1) Y. Nakamura, *et al*., *Molecular Cancer Therapeutics,* **2017**, *16*, 408-414.
2) M. Kobayashi, *et al*., *ChemPlusChem,* **2020**, *85*, 1959-1963.
3) D. Li, *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces,* **2019**, *11*, 36435-36443.

© The Chemical Society of Japan

酵素及び白金微粒子を触媒としたギ酸分解に基づく光制御型水素製造

（大阪市大[1]・大阪公大[2]）○吉川 真太郎[1]・天尾 豊[2]
Visible-light controlled hydrogen production from formic acid with catalytic system of enzyme and platinum nanoparticles ([1]*Osaka City University*, [2]*Osaka Metropolitan University*)
○Shintaro Yoshikawa,[1] Yutaka Amao[2]

Hydrogen has been considered as a next-generation energy. However, it is gas under ambient conditions and has problems in terms of storage and transportation. Therefore, studies of hydrogen carriers, useful for hydrogen storage and shipping, have been widely developed. Especially, formic acid, synthesized from hydrogen and carbon dioxide and decomposed easily by using catalysts, is recognized as a promising hydrogen carrier. According to a previous study, hydrogen production based on formic acid decomposition catalyzed by platinum nanoparticles dispersed with polyvinylpyrrolidone (Pt-PVP) has difficulty controlling hydrogen production. Additionally, it needs strong acidic solution to produce hydrogen with efficiency[1)]. In this study, we suggested hybrid catalytic system containing formate dehydrogenase (FDH), zinc *meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin (ZnTPPS) and Pt-PVP (Fig. 1), and visible-light controlled hydrogen production from formic acid with this system in neutral pH region was accomplished.
Keywords : Hybrid catalysis; Biocatalysis; Formic acid; Photoreaction; Hydrogen release

次世代エネルギーとして注目されている水素は、常温常圧で気体であるため、体積エネルギー密度が小さく、貯蔵や運搬に課題がある。そこで、水素を体積エネルギー密度の大きい水素キャリアに変換し、必要な際に再び水素を取り出す技術が研究されてきた。特に、ギ酸は水素と二酸化炭素から合成可能であり、触媒を用いると簡単に水素を放出するため、優れた水素キャリアの１つであると考えられる。しかしこれまでの研究では、ポリビニルピロリドンで分散したコロイド状白金ナノ粒子（Pt-PVP）が触媒するギ酸分解に基づく水素製造について、強酸性のギ酸溶液を利用することや触媒添加後の反応制御が困難であることが課題として挙げられている[1)]。そこで本研究では、ギ酸脱水素酵素（FDH）、水溶性亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルフォナート（ZnTPPS）、Pt-PVP で構成される複合触媒系（図１）を用いて、中性領域におけるギ酸分解に基づく可視光制御型の水素製造を達成した。

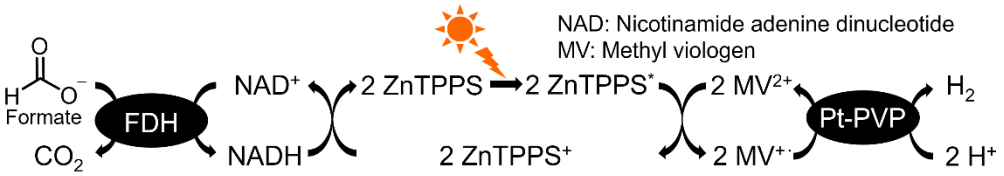


図１ FDH と ZnTPPS 及び Pt-PVP から構成される複合触媒系を用いたギ酸分解に基づく可視光制御型水素製造

1) Y. Minami, Y. Amao, *Sustainable Energy & Fuels*, **2020**, *4*, 3458.
2) S. Ikeyama, *et al.*, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2019**, *18*, 2673.

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:40 D341(3号館 [4階] 341)

[D341-2am] 18. 高分子

座長：井本 裕顕、青木 大輔

日本語
9:00 ~ 9:10
[D341-2am-01]
イソブチル基とフェニル基を有するかご型シルセスキオキサン共重合体の合成

○長嶋 夏秋[1]、冨岡 由宇[1]、田中 涼太[1]、井本 裕顕[1]、中 建介[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[D341-2am-02]
水素結合性有機ユニット修飾ダンベル型POSSの超分子ゲルの形成

○武内 仁志朗[1]、徳網 一陽[1]、井本 裕顕[1]、中 建介[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[D341-2am-03]
糖鎖デンドリマーの合成研究 (I): αグリコシド型GlcNAc含有デンドリマーの合成

○冨山 紋[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、3. 埼大戦略研究)

日本語
9:30 ~ 9:40
[D341-2am-04]
低原子数白金サブナノ粒子の鋳型合成

○木下 平頼[1]、神戸 徹也[1,2]、森合 達也[1,2]、塚本 孝政[1,2,3]、今岡 享稔[1,2]、山元 公寿[1,2] (1. 東工大　化生研、2. JST-ERATO、3. JST-さきがけ)

日本語
9:40 ~ 9:50
[D341-2am-05]
光触媒存在下C-O結合開裂で実現する分解性高分子の設計

○新田 恭之[1]、中島 悠成[1]、西形 孝司[1] (1. 山口大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[D341-2am-06]
酸触媒によるポリフェニレンオキシドの解重合の可能性

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

日本語
10:00 ~ 10:10
[D341-2am-07]
多目的ベイズ最適化によるコポリマー合成プロセスの探索とその解釈

○山田 大夢[1]、・高須賀 聖五[1]、及川 駿登[1]、原嶋 庸介[1]、高山 大鑑[1]、Aniruddha Nag[1]、脇内 新樹[1,3]、 安藤 剛[1]、菅原 哲徳[3]、畑中 美穂[2]、宮尾 知幸[1]、松原 崇充[1]、大西 裕也[3]、網代 広治[1]、藤井 幹也

© 2024 公益社団法人日本化学会

[1] (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. 慶應義塾大学、3. JSR株式会社)

10:10 ~ 10:20
休憩

日本語
10:20 ~ 10:30
[D341-2am-08]
チオホスフィノ基を有するポリマーの合成と応用
○岡﨑 映美[1]、林 実[1]、太田 英俊[1] (1. 愛媛大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[D341-2am-09]
主鎖への官能基の導入による酸化分解性ビニルポリマーの合成
○梶原 光平[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[D341-2am-10]
酸化分解により自己崩壊するポリウレタンの開発
○渋谷 土筆[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[D341-2am-11]
窒素酸化物を用いたポリ（ジアシルヒドラジン）の乾式分解
○金子 卓弘[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[D341-2am-12]
脂肪族ポリカーボネートを基本骨格に有する架橋高分子の合成とアンモニアによる分解
○仁木 陸翔[1]、谷口 竜王[2]、唐津 孝[2]、青木 大輔[2] (1. 千葉大学工学部総合工学科共生応用化学コース、2. 千葉大学大学院工学研究院)

日本語
11:10 ~ 11:20
[D341-2am-13]
結合交換反応を利用した糖由来ポリカーボネートの改質
○坂上 智哉[1]、谷口 竜王[1]、唐津 孝[1]、青木 大輔[1] (1. 千葉大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[D341-2am-14]
光散乱法による温度応答性ポリマーの形態変化と側鎖長効果の解明
○平泉 冴響[1]、呉羽 拓真[1] (1. 弘大)

日本語
11:30 ~ 11:40
[D341-2am-15]
ハイドロゲルの膨潤・力学特性に与えるポリマー側鎖末端官能基の効果

© 2024 公益社団法人日本化学会

○若山 佑香[1]、呉羽 拓真[1] (1. 弘前大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

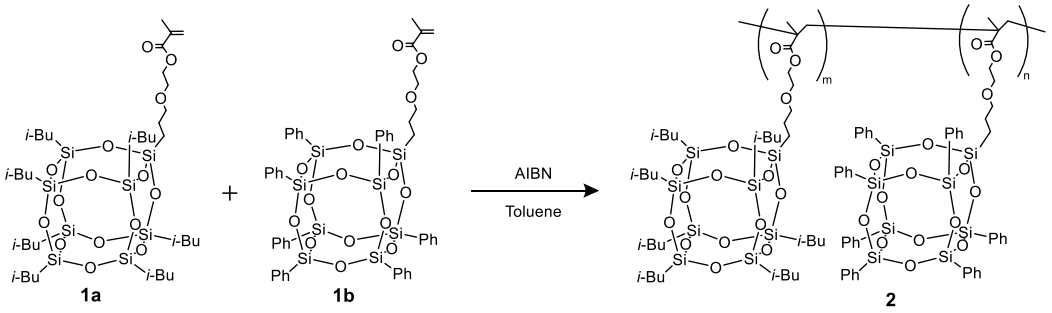
イソブチル基とフェニル基を有するかご型シルセスキオキサン共重合体の合成

（京工繊大院工芸）○長嶋 夏秋・冨岡 由宇・田中 涼太・井本 裕顕・中 建介

Synthesis of caged silsesquioxane copolymers with isobutyl and phenyl groups (*Grad. Sch. Sci. Tech., Kyoto Inst. Tech.*) ○Cashew Nagashima, Yu Tomioka, Ryota Tanaka, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Cage silsesquioxane is an organic-inorganic hybrid molecule, and incorporation of POSS into the side chain can achieve properties that cannot be achieved with commodity polymers. Although many polymers having POSS in the side chain have been reported, there are few examples of copolymerization of POSS monomers with different substituents. In addition, POSS monomers with isobutyl and phenyl groups are known to be incompatible with each other[1]. In this study, Methacrylethoxypropyl-substituted heptaisobutyl-POSS monomer(**1a**) and heptaphenyl-POSS monomer(**1b**) was copolymerized to obtain copolymers(**2**) with different substituents in the same molecule were synthesized. The composition ratio of each POSS monomer was varied, and the thermal properties of the polymers and the physical properties of the cast films were evaluated for each composition.
Keywords : Cage silsesquioxane; Organic-inorganic hybrid; Iodine; Copolymerization

かご型シルセスキオキサン(POSS)は有機無機ハイブリッド分子であり、側鎖にPOSSを組み込むことにより、汎用ポリマーでは実現できない物性を達成することができる。これまで側鎖にPOSSを有するポリマーは数多く報告されているが、異なる置換基をもつPOSSモノマー同士を共重合した例は少ない。また、イソブチル基置換とフェニル基置換POSSは相溶性がないことが知られている[1]。そこで本研究ではメタクリルエトキシプロピル基を有するヘプタイソブチル基置換POSSモノマー**(1a)**とヘプタフェニル基置換POSSモノマー**(1b)**を共重合し、同一分子内に異なる置換基をもった共重合体**(2)**を合成した(**Scheme 1**)。そして各POSSモノマーの組成比を変化させ、それぞれの組成において、ポリマーの熱特性やキャスト膜の物性を評価した。



Scheme 1. Copolymerization of **1a** and **1b**

1) M. Nagao, T. Hayashi, H. Imoto, K. Naka, *Langmuir* **2021**, *37*, 14777.

© The Chemical Society of Japan

水素結合性有機ユニット修飾ダンベル型 POSS の超分子ゲルの形成

(京工繊大院工芸)○武内 仁志朗・徳網 一陽・井本 裕顕・中 建介

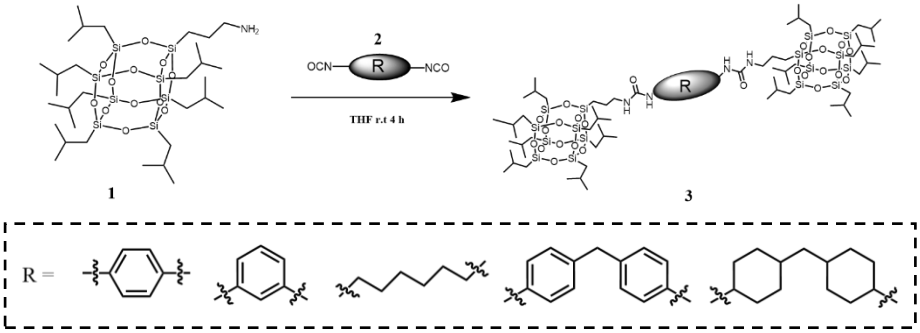
Formation of supramolecular gels of hydrogen-bonded organic unit-modified dumbbell-shaped POSS

(*Grad. Sch. Sci. Tech, Kyoto Inst. Tech.*) ○Jinshiro Takeuchi, Ichiyo Tokuami, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Supramolecular self-assembled materials have been applied in various fields such as molecular recognition, separation, adhesion, self-healing, catalysis, energy conversion and storage, and information recording. Cage-shaped silsesquioxane (POSS) is a promising molecule as a nanobuilding block for organic-inorganic hybrid materials, which has the ability to form a unique defined structure due to its huge molecular size and high hydrophobicity. Although there are many studies on the self-assembly of polymers using POSS[(1)], there are no reports on the self-assembly of small-molecular POSS. In this study, dumbbell-shaped POSS derivatives (3) linked with urea groups were synthesized by the reaction of aminopropyl-heptaisobutyl-POSS (1) with several kinds of diisocyanates (2) (**Scheme 1**). By studying gelation behavior of (3), we succeeded in forming supramolecular gels under specific conditions.

Keywords:Supramolecular; Cage-shaped silsesquioxane; Gels; Hydrogen bond

超分子集合体を用いた自己組織化材料は分子認識、分離、接着、自己修復、触媒、エネルギー変換・貯蔵、情報記録など様々な分野に応用されている。かご形シルセスキオキサン(POSS)は、有機無機ハイブリッド材料のナノビルディングブロックとして期待されている分子であり、巨大な分子サイズと高い疎水性からユニークな規則的構造を形成する能力をもつ。これまで POSS を用いた高分子の自己組織化に関しては多くの研究がなされている[(1)]が、低分子の自己組織化に関してはまだ報告がなされていない。本研究では、アミノプロピルヘプタイソブチル POSS (1) と種々の構造を有するジイソシアネート (2) を反応させることで、ウレア基を有するリンカーで架橋したダンベル型 POSS 誘導体 (3) を合成し(**Scheme 1**)、(3) のゲル化挙動を検討することで、特定の条件下で超分子ゲルの形成に成功した。



Scheme 1. Syntheses of dumbbell-shaped molecules

1) T. Kamitani, A. Ishida, H. Imoto and K. Naka, *Polym. J.* **2022,** *54*, 161-167

© The Chemical Society of Japan

・糖鎖デンドリマーの合成研究 (I): αグリコシド型 GlcNAc 含有デンドリマーの合成

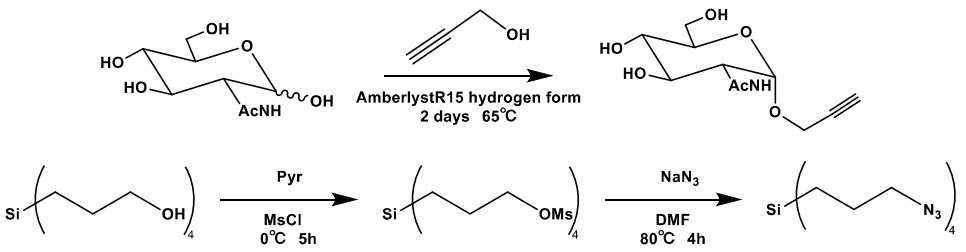
(埼大院理工[1]・埼大先端ラボ[2]・埼大戦略研究[3]) ○冨山 紋[1]・松下 隆彦[1,2,3]・小山 哲夫[1]・幡野 健[1,2,3]松岡 浩司[1,2,3]
Synthetic Study of Glycodendrimers (I): Preparation of Glycodendrimers having α-Glycosidic GlcNAc Moieties ([1]*Graduate School of Science & Engineering, Saitama University*, [2]*Advanced Institute of Innovative Technology, Saitama University,* [3]*Strategic Research Center, Saitama University*)○[1]Aya Tomiyama,[1,2,3] Takahiko Matsushita,[1] Tetsuo Koyama,[1,2,3] Ken Hatano,[1,2,3] Koji Matsuoka

Organosilicon compounds have numerous superior properties compared to ordinary organic compounds. Functionalized carbosilane dendrimers can be synthesized by introducing sugar chains to the surface of these characteristic organosilicon compounds. However, no synthetic research on the introduction of α-glycosidic GlcNAc into carbosilane dendrimers via an appropriate linker has been studied, thus, this study attempts to characterize the properties of the dendrimers and their evaluation. We will describe the synthesis of the carbosilane scaffold and chemical modification by means of α-glycosidic GlcNAc. Condensation of GlcNAc with propargyl alcohol gave the desired glycoside in low yield. The known carbosilane dendrimer having alcoholic terminal ends was modified by using methanesulfonyl chloride, followed by azidation with sodium azide in DMF to give the tetravalent azide derivative.

有機ケイ素化合物は、一般の有機化合物と比較して数々の優れた性質を有する。このユニークな有機ケイ素化合物の表面に糖鎖を導入することにより機能性カルボシランデンドリマーを合成することができる。しかし、リンカーにαグリコシド型 GlcNAc カルボシランデンドリマーを導入した合成研究はこれまでに行われていなため、本研究ではその化合物の合成と評価を試みる。今回は、カルボシラン骨格とそのリンカーとなるαグリコシド型 GlcNAc の合成結果について報告する。

GlcNac とプロパルギルアルコールを反応させた場合、収率は低いが、目的の物質得られた。

また、テトラキス（3-ヒドロキシプロピル）シランとメタンスルホニルクロリドでメシル化を行い、その後、合成した物質をアジ化ナトリウムと DMF 溶媒中で反応させることによってアジド化を行い足場骨格の合成を行った。



© The Chemical Society of Japan

低原子数白金サブナノ粒子の鋳型合成

(東工大 化生研[1]、JST-ERATO[2]、JST-さきがけ[3]) ○木下 平頼[1]・神戸 徹也[1,2]・森合 達也[1,2]・塚本 孝政[1,2,3]・今岡 享稔[1,2]・山元 公寿[1,2]

Templated synthesis of low-atomic-number platinum clusters

(*[1]Lab Chem. Life Sci, Tokyo Institute of Technology, [2]JST-ERATO, [3]JST-PRESTO*)
○Taira Kinoshita[1], Tetsuya Kambe[1,2], Tatsuya Moriai[1,2], Takamasa Tsukamoto[1,2,3], Takane Imaoka[1,2], Kimihisa Yamamaoto[1,2]

Metallic ultrafine particles of around 1 nm have attracted much attention in recent years due to their unique functions. We have reported the precise synthesis of ultrafine particles using phenyl azomethine dendrimers (DPA) as templates, but it has been difficult to synthesize particles of less than 12 atoms because the shell effect of the template is not sufficient(**Fig. 1**). In this study, we synthesized 4-atom platinum-particles (Pt_4) precisely using DPA with alkyl side chains as a template, and investigated the structures of the Pt_4 particles.

4Pt-C_{12}-DPA G2 complex was synthesized by adding $PtBr_4$ solution to C_{12}-TPM G2 solution. Direct observation of the complexes by STEM was achieved. The complex was fixed on a carbon support, and Pt_4 particles were synthesized by hydrogen reduction (**Fig. 2**). Furthermore, the steric properties of the Pt_4 particles were evaluated, and it was suggested that the Pt_4 particles synthesized by this method have a tetrahedral structure.

Keywords : Dendrimer; Metal accumulation; Shell effect; Sub-nano particle

1 nm 前後の金属超微粒子は特異機能の発現から近年注目されている。我々はこれまでフェニルアゾメチンデンドリマー(DPA)を鋳型とした超微粒子の精密合成を報告してきたが、12 原子以下の粒子は鋳型のシェル効果が十分でないため合成が難しいとされていた(**Fig. 1**)。本研究では、側鎖にアルキル鎖を有する DPA を鋳型として白金 4 原子粒子(Pt_4)の精密合成を行い、Pt_4 粒子の構造立体性を評価した。

C_{12}-TPM G2 溶液に対して $PtBr_4$ 溶液を添加し、4Pt-C_{12}-DPA G2 錯体を合成・STEM による直接観察を達成した。錯体を炭素担体に固定し、水素還元することで Pt_4 粒子を合成した(**Fig. 2**)。また、Pt_4 粒子の立体性を評価し、本手法により合成した Pt_4 粒子は四面体構造をとることが示唆された。

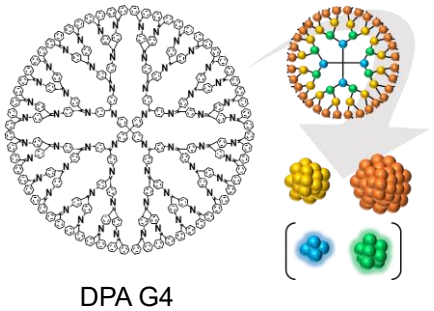


Fig. 1 Sub-nanoparticle synthesis using DPA G4.

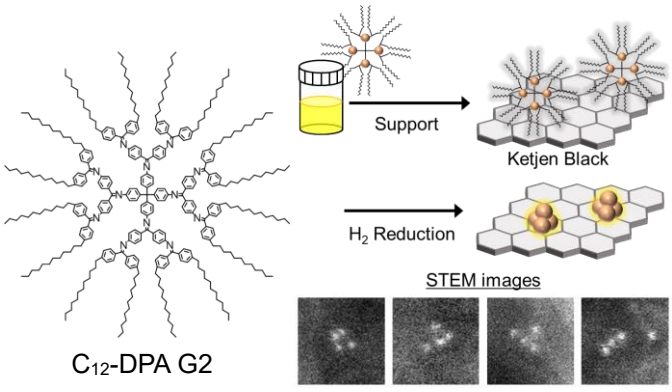


Fig. 2 Molecular structure of C_{12}-DPA G2. Synthesis scheme and STEM images of Pt_4 particle.

© The Chemical Society of Japan

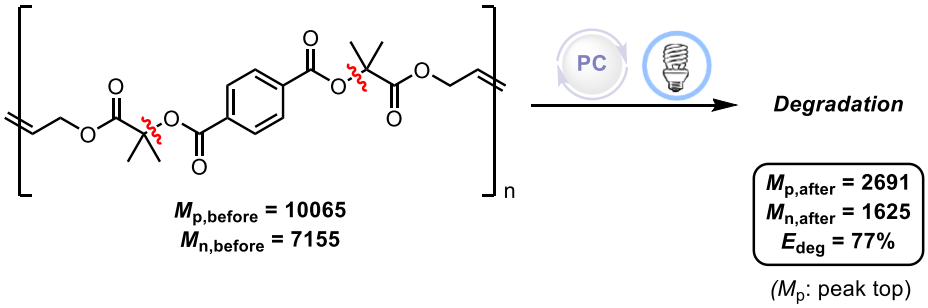
光触媒存在下 C-O 結合開裂で実現する分解性高分子の設計

（山口大院創成 [1]）○新田　恭之 [1]・中島　悠成 [1]・西形　孝司 [1]
Design of Degradable Polymers Realized by C-O Bond Cleavage in the Presence of Photocatalyst ([1]*Graduate School of Engineering, Yamaguchi University*) ○Yasuyuki Nitta,[1] Yusei Nakashima,[1] Takashi Nishikata[1]

The development of degradable polymers that can be chemically recycled is an urgent issue for the realization of a sustainable society. However, they have their own challenges, such as the use of large amounts of heat, poor shelf life and short lifespan, and the generation of greenhouse gases, and there are only a few types of polymers available. We have developed a new polymer with a C(sp^3)-O bond as a core block, which can be cleaved by photocatalyst, to develop a degradable polymer that can be chemically recycled. As a result, when the designed polymers were reacted in the presence of an organic photocatalyst and radical supplement, a polymer with a molecular weight of about 10,000 was found to degrade to about 2,000. Since terephthalic acid is produced as a byproduct of this reaction, chemical recycling is expected to be realized. In this presentation, reaction conditions and mechanism will be discussed.
Keywords : Photocatalyst, Tertiary alkyl radical, C(sp^3)-O bond cleavage, Chemical recycle, Degradable polymer

持続可能な社会の実現に向け、ケミカルリサイクル可能な分解性高分子の開発は喫緊の課題である。これまでに様々な分解可能な高分子構造が報告されているが、大量の熱を使用することや、保存性が悪く短寿命であること、温室効果ガスが生成されるなどそれぞれ課題があり、ポリマーの種類も少ない。

そこで我々は、光触媒により開裂可能な C(sp^3)-O 結合をコアブロックとしてポリマーに組み込むことで、ケミカルリサイクル可能な分解性高分子が開発できると考えた。その結果、有機光触媒およびラジカル補足剤であるジフェニルエテンの存在下、設計したポリマーを反応させると、分子量 1 万ほどの高分子が対応するラクトンの生成と同時に、2 千ほどに分解することを確認した。本反応は、副生成物としてテレフタル酸が生成するため、ケミカルリサイクルの実現が期待できる。本発表では、反応条件および反応メカニズムについて議論する。



1) The degradation efficiency (E_{deg}) was calculated referring the following a paper. Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 11957.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

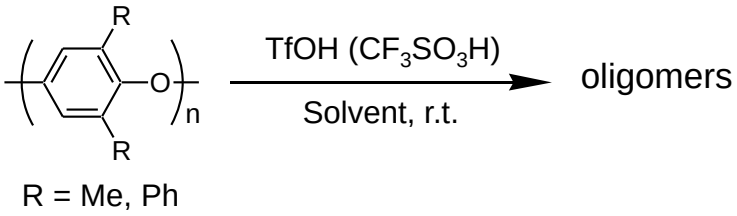
酸触媒によるポリフェニレンオキシドの解重合の可能性

(東工大物質理工[1]) ○高野 剛志[1]・一二三 遼祐[1]・冨田 育義[1]
Potential acid-catalyzed depolymerization of polyphenylene oxide ([1]*School of materials and chemical engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Tsuyoshi Takano,[1] Ryoyu Hifumi,[1] Ikuyoshi Tomita[1]

Polyphenylene oxide (PPO) and its derivatives are important engineering plastics applicable to various fields. Although the functionalization PPOs would expand further their applicability, the lack of the synthetic methods for the post-functionalization of PPO limits the applications of PPOs. In the course of our studies to look into the possibility of functionalization of PPOs, we found that PPOs degrade in the presence of strong acids such as trifluoromethanesulfonic acid (TfOH) to produce lower molecular weight oligomers. The degradation of the networked PPOs will also be described.
Keywords : Polyphenylene oxide (PPO); depolymerization; Cross-linking

ポリフェニレンオキシド (PPO) はさまざまな分野で使用されている重要なエンジニアリングプラスチックスの 1 つである。その優れた性能を活かした機能性 PPO の合成は興味深い研究対象であるが、PPO のポスト機能化の手法についてはいまだに限られており、多様な構造をもつ機能性 PPO の合成のためには新しい反応手法の開拓が重要と考えられる。本研究では、PPO の機能化を行う一連の研究においてトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) 等の超強酸存在下において PPO が解重合することが明らかになった。

例えば、2,6-ジメチルフェノールから合成される PPO（M_w = 35000 , M_w/M_n = 3.21) をトルエン中、5 当量の TfOH 存在下、室温で 160 時間反応させたところ、低分子量のオリゴマー（M_w = 1600, M_w/M_n = 11.8) が得られた。本発表では、架橋構造を付与した PPO 誘導体の解架橋を行った結果についても併せて報告する。



© The Chemical Society of Japan

多目的ベイズ最適化によるコポリマー合成の探索とその解釈

(奈良先端科学技術大学院大学[1]・慶應義塾大[2]・JSR 株式会社[3]) ○山田 大夢[1]・高須賀 聖五[1]・及川 駿登[1]・原嶋 庸介[1]・高山 大鑑[1]・Aniruddha Nag[1]・脇内 新樹[1,3]・安藤 剛[1]・菅原 哲徳[3]・畑中 美穂[2]・宮尾 知幸[1]・松原 崇充[1]・大西 裕也[3]・網代 広治[1]・藤井 幹也[1]

Multi-Objective Bayesian Optimization to Explore and Interpret the Copolymer Synthesis Process ([1]Nara Institute of Science and Technology, [2]Keio University, [3]JSR Corporation) ○ Hiromu Yamada[1], Shogo Takasuka[1], Shunto Oikawa[1], Yosuke Harashima[1], Tomoaki Takayama[1], Aniruddha Nag[1], Araki Wakiuchi[1,3], Tsuyoshi Ando[1], Tetsunori Sugawara[3], Miho Hatanaka[2], Tomoyuki Miyao[1], Takamitsu Matsubara[1], Yu-ya Ohnishi[3], Hiroharu Ajiro[1], Mikiya Fujii[1]

Optimization of process conditions for copolymers has relied on the experience and knowledge of researchers, resulting in problems such as depending on a particular researcher and the time required for process development. To solve this problem, we used a machine learning method to automatically optimize the process conditions to achieve the desired copolymer composition ratio [1]. In this example, we employed a single objective variable, but depending on the application of the synthesized copolymer, it may be necessary to optimize multiple physical properties. Therefore, in this study, we optimized the process conditions using Multi-objective Bayesian optimization. It was shown that optimization for a single objective variable can lead to a variety of possible combinations of process variables to obtain the desired composition ratio, while Multi-objective optimization leads to a unique combination of process variables. Furthermore, to discuss the relationship between process conditions and multiple physical properties, visualization and analysis using the Partial Dependence Plot method also confirmed the conflicting relationship between different properties. Details of the Multi-objective optimization will be presented on the day.

Keywords : Machine Learning; Materials Informatics; Multi-Objective Bayesian Optimization; Polymer Science; Flow Synthesis

コポリマーのプロセス条件の最適化は研究者による経験や知識に依存し、属人化や開発期間の長期化などの問題が生じている。この課題に対して、我々は機械学習手法を用いてコポリマー組成比が所望値になるプロセス条件の自動的な最適化に取り組んだ[1]。この例では、目的変数を単一としたが、コポリマーの用途によっては複数の物性値を最適化する必要がある。そこで本研究では、多目的ベイズ最適化によるコポリマー合成のプロセス最適化に取り組んだ。単一の目的変数に対する最適化では所望の組成比を得るプロセス変数の組み合わせは多様な可能性がありえるが、多目的最適化では一意のプロセス変数の組み合わせになることを示した。さらに、プロセス条件と複数物性値の関係性を論じるために、Partial Dependence Plot 法を用いて可視化と解析を行ったところ、異なる物性間の相反する関係も確認された。多目的最適化の詳細を当日に発表する。

［1］S. Takasuka, et.al., “Bayesian optimization of radical polymerization reactions in a flow synthesis system”(submitted)

© The Chemical Society of Japan

チオホスフィノ基を有するポリマーの合成と応用

（愛媛大院理工）○岡﨑 映美・太田 英俊・林 実

Synthesis and Application of Polymer with Thiophosphino Groups (*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Emi Okazaki, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

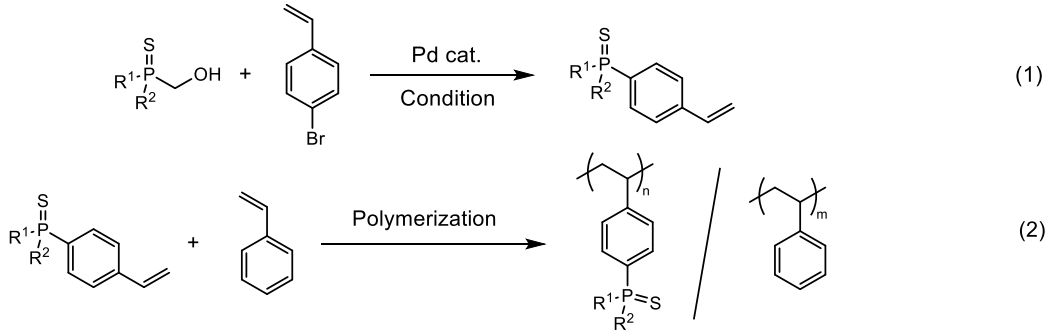
Macromolecules, including organophosphorus moieties, have superior heat-resisting, fire-resisting and adhesive properties. Most of those phosphorus-containing polymers have their phosphorus functional groups on the side chains, and they were synthesized by polymerization of the corresponding phosphorus-containing monomers. Therefore, their structures were quite limited. We have already reported a Pd-catalyzed P-C cross coupling reaction of phosphine sulfides with α-oxymethyl group and aromatic halides[1,2]. In this study, we have explored the synthesis of various phosphine sulfides with a styryl groups via our cross-coupling reaction and their polymerization. Radical polymerization of the styryl phosphine sulfides solely or co-polymerization with styrene gave the corresponding polymers with thiophosphino groups on the side chain. Details of the synthesis and polymerization will be presented.

Keywords: polymer; polystyrene; thiophosphino groups; radical polymerizarion

有機リン官能基を含む高分子化合物は耐熱性、難燃性、接着性に優れていることが知られている。一般的に側鎖にリン官能基を有するものが多く、それらはリン官能基を含むモノマーの重合によって合成されるため構造の制約が多い。一方、演者らはα-オキシメチル基を有するホスフィンスルフィドと芳香族ハロゲン化物との Pd 触媒による P–C クロスカップリング反応を既に報告している。今回、この反応を用いてスチリル基を有する様々なホスフィンスルフィド化合物の合成を検討した。また、このスチリル基含有ホスフィンスルフィドモノマーの重合についても検討したので報告する。

各種ホスフィンカップリング前駆体と *p*-ブロモスチレンの P–C クロスカップリング反応は円滑に進行し、対応するスチリルホスフィンスルフィドを高収率で与えた（式１）。得られたスチリルホスフィンスルフィドは、通常のラジカル重合条件で、単独重合、あるいはスチレンとの共重合が円滑に進行し、側鎖にチオホスフィノ基を有するポリスチレンを得ることができた（式２）。

発表ではモノマー合成反応の詳細に加え、得られたポリマーのチオホスフィノ基の変換についても述べる。



(1)

(2)

1) M. Hayashi, T. Matsuura, I. Tanaka, H. Ohta, Y. Watanabe, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 628.
2) H. Ohta, Q. Xue, M. Hayashi, *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, *6*, 735.

© The Chemical Society of Japan

主鎖への官能基の導入による酸化分解性ビニルポリマーの合成

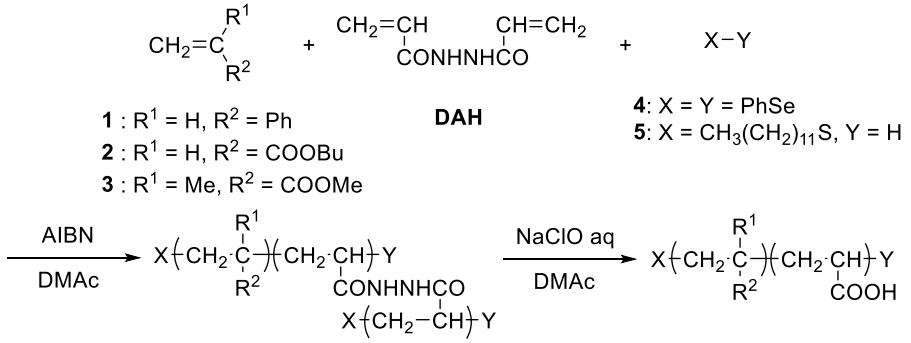
（神奈川大院理）〇梶原光平・木原伸浩

Synthesis of oxidatively degradable vinyl polymer via the introduction of functionalized group into the backbone (*Graduate School of Science, Kanagawa University*) 〇Kouhei Kajiwara, Nobuhiro kihara

In order to incorporate diacylhydrazine, an oxidatively degradable functional group, into the main chain of a vinyl polymer, radical copolymerization of a vinyl monomer and a bifunctional monomer with diacylhydrazine structure (**DAH**) in the presence of a chain transfer agent to avoid the crosslinking was investigated. Radical copolymerization with **1**, **2** or **3** in the presence of 10 mol% of **DAH** using **4** or **5** as a chain transfer agent yielded soluble polymers. The molecular weight of the resulting polymers considerably decreased when treated with sodium hypochlorite solution. Therefore, copolymerization of **DAH** with vinyl monomers in the presence of a chain transfer agent can be a general method to obtain oxidatively degradable vinyl polymers.

Keywords: Vinyl polymer; Oxidative degradability; diacylhydrazine; chain-transfer agent

酸化分解性の官能基であるジアシルヒドラジンを主鎖が炭素骨格からなるビニルポリマーに組み込むため、ビニルモノマーとジアシルヒドラジン構造を持つ二官能性モノマー**DAH** を、架橋体の生成を抑えるため、連鎖移動剤の存在下でラジカル共重合することを検討した。連鎖移動剤として **4** および **5** を用いて 10 mol%の **DAH** の存在下で **1**、**2** もしくは **3** とのラジカル共重合を行ったところ、可溶性のポリマーが得られた。得られたポリマーは次亜塩素酸ナトリウム水溶液で処理すると低分子量化した。連鎖移動剤の存在下、**DAH** とビニルモノマーとの共重合を行うことで容易に酸化分解性ビニルポリマーが得られることが分かった。



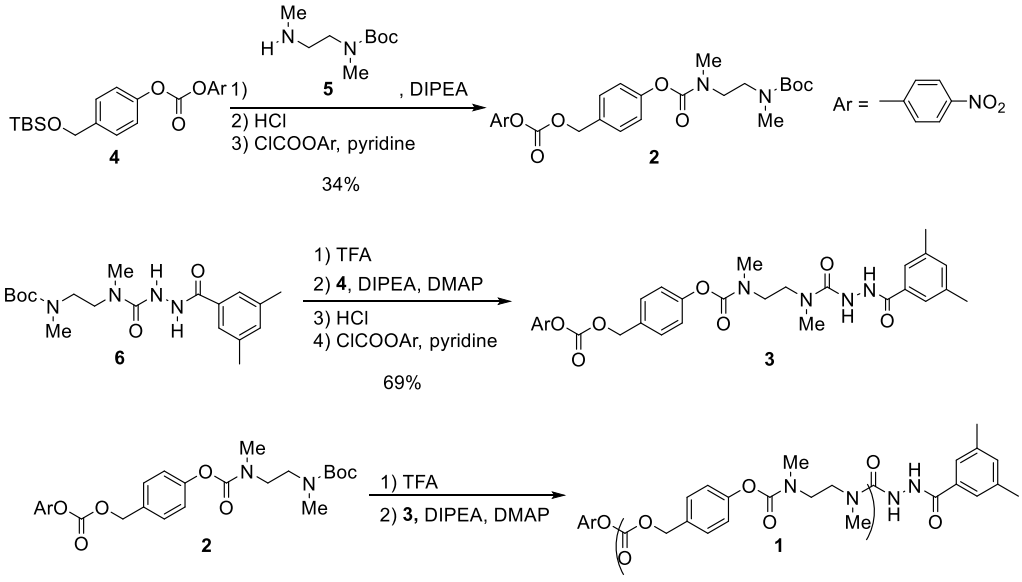
© The Chemical Society of Japan

酸化分解により自己崩壊するポリウレタンの開発

（神奈川大院理）○渋谷　土筆・木原　伸浩
Oxidation-Triggered Self-Degradation of Polyurethane (*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Tsukushi Shibuya, Nobuhiro Kihara

Poly(acylsemicarbazide) can be used as an oxidatively degradable polymer, which degrades by the treatment of sodium hypochlorite solution, although equimolar amount of oxidizing agent is necessary to complete the oxidative degradation. Polyurethane **1** that has an acylsemicarbazide moiety at the terminus is expected to undergo zipper-like degradation triggered by the oxidation of terminal acylsemicarbazide moiety. Thus, monomer precursor **2** was synthesized from **4**. Oxidatively degradable end-cap **3** was synthesized from **6**. Deprotection of the Boc group of **2** followed by the self-polycondensation in the presence of **3** gave polyurethane **1**. The oxidative degradation of **1** is in progress.
Keywords : oxidative degradation; acylsemicarbazate; self-degradable polyurethane

ポリ（アシルセミカルバジド）は次亜塩素酸ナトリウム水溶液によって分解する酸化分解性ポリマーであるが、酸化分解には当量の酸化剤を必要とする。末端にアシルセミカルバジド部位を導入した自己崩壊型ポリウレタン **1** はアシルセミカルバジド部位を酸化分解すればジッパー式に分解すると期待される。そこで、**4** からモノマー前駆体 **2** を合成した。**6** から酸化分解性末端 **3** を合成した。**2** の Boc 基を脱保護してから、**3** の存在下で重合し、自己崩壊型ポリウレタン **1** を合成した。**1** の酸化分解挙動を検討した。



© The Chemical Society of Japan

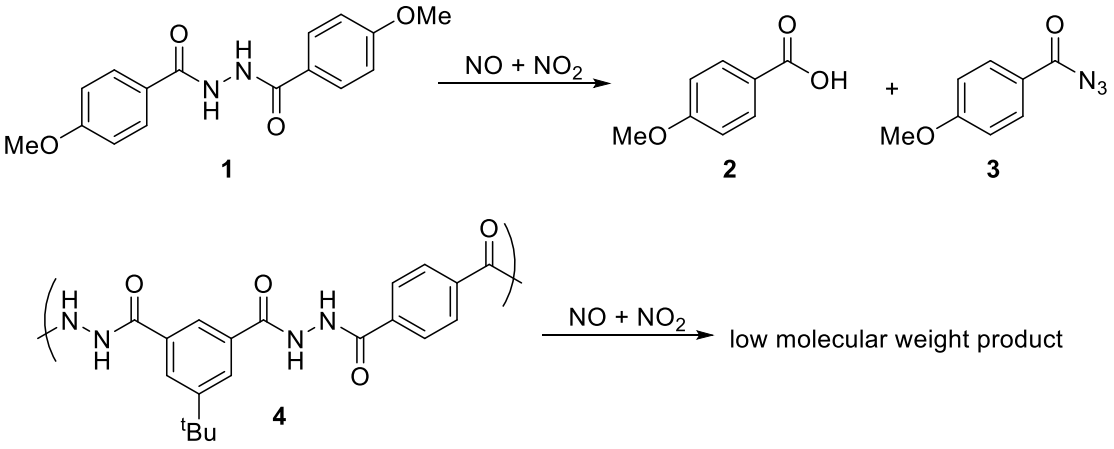
窒素酸化物を用いたポリ（ジアシルヒドラジン）の乾式分解

（神奈川大院理）○金子　卓弘、木原　伸浩
Degradation of Poly(diacylhydrazine) with Using Nitrogen Oxide (Graduate School of Science, Kanagawa University) ○Takahiro Kaneko, Nobuhiro Kihara

Poly(diacylhydrazine) can be used as an oxidatively degradable polymer, although water has been necessary for the oxidative degradation. Alternative degradation reaction using oxidative gas will expand the possibility of poly(diacylhydrazine). Diacylhydrazine was inert to ozone. When diacylhydrazine **1** was treated with nitrogen oxide gas mixture, **1** was quantitatively converted to carboxylic acid **2** and acyl azide **3**. When poly(diacylhydrazine) **4** was treated with nitrogen oxide gas mixture, too, methanol-insoluble part completely disappeared. Therefore, oxidative degradation of poly(diacylhydrazine) under dry condition was achieved using nitrogen oxide.

Keywords: oxidatively degradable polymer; poly(diacylhydrazine); dry condition; nitorosoation; nitrogen oxide

ポリ（ジアシルヒドラジン）は酸化分解性ポリマーであるが、酸化分解には水を必要とする。酸化性の気体を用いた乾式条件で酸化分解が可能であれば、酸化分解性ポリマーとしての応用範囲を広げることが可能になる。ジアシルヒドラジン **1** にオゾンを作用させたが **1** は酸化されなかった。そこで、亜硝酸の分解によって発生させた NO と NO_2 の混合気体を **1** の粉末に吹き付けたところ、**1** は定量的にカルボン酸 **2** とアシルアジド **3** に分解した。**1** は NO とは反応せず NO_2 によって同様に **2** と **3** に分解した。ポリ（ジアシルヒドラジン）**4** の粉末に NO と NO_2 の混合気体を作用させたところ、メタノール不溶部はなくなり、低分子量成分のみとなったことからポリ（ジアシルヒドラジン）は窒素酸化物により乾式で酸化分解できることがわかった。



1　**2**　**3**　**4**

© The Chemical Society of Japan

脂肪族ポリカーボネートを基本骨格に有する架橋高分子の合成とアンモニアによる分解

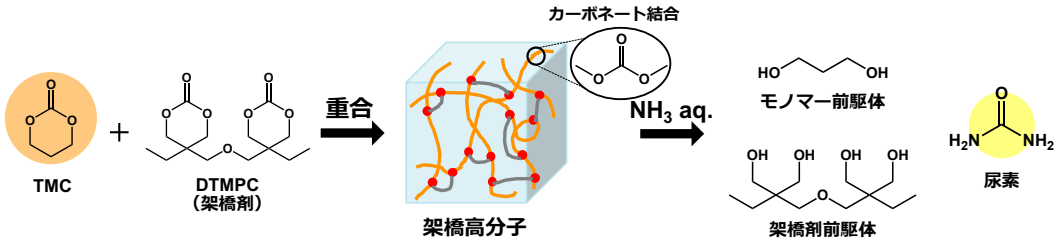
（千葉大工[1]・千葉大院工[2]）○仁木 陸翔[1]・谷口 竜王[2]・唐津 孝[2]・青木 大輔[2]
Synthesis and ammonolysis of aliphatic polycarbonate-based network polymers ([1]*Faculty of Engineering, Chiba University*, [2]*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Rikuto Niki,[1] Tatsuo Taniguchi,[2] Takashi Karatsu,[2] Daisuke Aoki[2]

Recently, we have established a novel concept “Plastic to Fertilizer” in which poly(isosorbide carbonates) (PICs) are used as a source of fertilizer via treatment with ammonia. PICs can undergo degradation by ammonia to give a mixture of isosorbide and urea, which can be used directly as fertilizer, leading to innovative chemical recycling systems that provide solutions to the food-production problem associated with the ever-increasing global population.

In this study, we synthesized aliphatic polycarbonate-based networks and characterized their mechanical properties and degradation behavior in ammonia water, to establish a polymer design guideline that can be decomposed along with the generation of urea by ammonia water.
Keywords : Recycle; Polycarbonate; Urea; Fertilizer; cross-linked polymers

SDGs が掲げる循環型社会の構築に向けて、プラスチックの処理コストの改善や効率の向上はもちろん、従来のリサイクルプロセスに新たな付加価値を持たせた新しいリサイクルシステムの開発が求められている。当研究室では、ポリカーボネート（PC）をアンモニアで処理することで、モノマーと尿素に分解でき、使用後に肥料として利用可能なポリマーのリサイクルシステムについて検討してきた[1)]。

本研究では、使用後にアンモニアによるケミカルリサイクルが実施できる高分子材料の設計指針の確立を目指し、脂肪族 PC をベースとした架橋高分子の合成とその物性評価、アンモニア水による分解挙動について検討した。一般的にハードな材料として知られる PC に対して、環状モノマーであるトリメチレンカーボネート(**TMC**)を開環重合することで得られる脂肪族 PC のガラス転移温度（T_g）は室温より低く、架橋することでソフトな架橋高分子として利用できる。**TMC** と 2 官能性のモノマー（**DTMPC**）を架橋剤として用いることで、架橋高分子を合成した。この架橋高分子をアンモニアで処理することでモノマー前駆体、架橋剤前駆体、尿素へと分解できることがわかった。



1) T. Abe, R. Takashima, T. Kamiya, C. P. Foong, K. Numata, D. Aoki and H. Otsuka, *Green Chem.*, **2021**, 23, 9030.

© The Chemical Society of Japan

結合交換反応を利用した糖由来ポリカーボネートの改質

（千葉大工[1]・千葉大院工[2]）○坂上 智哉[1]・谷口 竜王[2]・唐津 孝[2]・青木 大輔[2]
Modification of Carbohydrate-based Aliphatic Polycarbonates via Bond Exchange Reactions
([1] *Faculty of Engineering, Chiba University*, [2]*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Tomoya Sakagami,[1] Tatsuo Taniguchi,[2] Takashi Karatsu,[2] Daisuke Aoki[2]

We have demonstrated a polymer recycling system where a polycarbonate made of isosorbide (PIC), a sugar-derived diol, is decomposed into monomers and urea by ammonia water, which can be directly used as the fertilizer after use. To establish a guiding principle for the design of materials based on PICs, modification methods that endow PICs with further functions and/or tunable properties are needed, because PICs themselves do not exhibit good mechanical properties and special functions that would surpass those of conventional petroleum-based PCs.

In this study, the reactions on the carbonate linkages in polymer chains were investigated to establish the modification method for PIC via bond exchange reaction.

Keywords : recycle, polycarbonate, isosorbide, bond exchange reactions, block copolymers

当研究室ではこれまでに、糖由来ジオールであるイソソルビドからなるポリカーボネート（PIC）をアンモニア水によりモノマーと尿素に分解することで、使用後に肥料として利用可能なポリマーのリサイクルシステムについて検討してきた[1,2]（Fig. 1a）。

本研究では、結合交換反応を利用したPICの改質を目指し、PIC中のカーボネート結合の結合交換反応条件について検討した（Fig. 1b）。具体的には、PIC中のカーボネート結合に水酸基やアミノ基を反応させることでPIC主鎖骨格中のカーボネート結合の交換反応を引き起こし、その生成物を解析した。

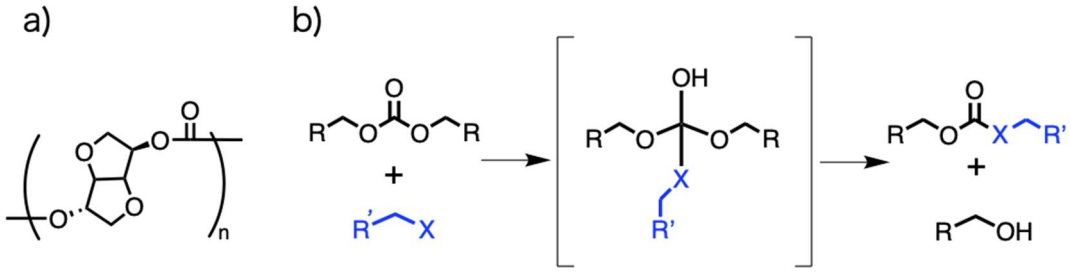


Fig. 1. a) Chemical structure of PIC. b) Bond exchange reactions of carbonate linkage.

1) T. Abe, R. Takashima, T. Kamiya, C. P. Foong, K. Numata, D. Aoki and H. Otsuka, *Green Chem.*, **2021**, 23, 9030.
2) T. Abe, T. Kamiya, H. Otsuka and D. Aoki, *Polym Chem.*, **2023**, 14, 2469.

© The Chemical Society of Japan

光散乱法による温度応答性ポリマーの形態評価と側鎖長効果の解明

（弘大理工 [1]）○平泉 冴響 [1]・呉羽 拓真 [1]

Analysis the effect of side chain effects and thermo-responsive on the side-chain length-variable polymers by light scattering.

([1]*Faculty of Science and Technology, Hirosaki University*)
○Sakyo Hiraizumi, [1] Takuma Kureha[1]

Temperature-responsive polymer, poly (oligo ethylene glycol methyl ether methacrylate), (pOEG) (Figure 1), has a lower critical solution temperature (LCST) that can be adjusted by changing on the copolymerization ratio with diethylene glycol methyl ether methacrylate (MEO_2MA). Thus, pOEGs have been highly attracted in the biomedical fields [1]. When pOEGs with long side chains are crosslinked, they exhibit a high volume exclusion effect and steric hindrance due to their long side chains [2,3]. On the other hand, the long side chain effects of polymers, which are not crosslinked, are unclear and should be investigated. Therefore, in this study, we focus on pOEGs homopolymer and copolymer solutions and evaluate their temperature responsive behavior by using light scattering techniques [4] to compare them with different side chain lengths. As a result, the longer the side chain length (Figure 2, 3), the larger the apparent polymers size at the same degree of polymerization. In addition, the polymer becomes spherical by increasing side chain length. It suggested that the polymer growth process was different because the polymer main chains were covered by long side chain. In this meeting, we will discuss temperature responsive behavior and other parameters.

Keywords ： Lower Critical Solution Temperature; Thermo-Responsive; Light Scattering;

[Introduction]ポリ(オリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート) (pOEG)は、生体適合性と温度応答性を有するポリマーであり、ジエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(MEO_2MA)と共重合(Figure 1)することで下限臨界溶液温度(LCST)を容易に調節できるため、生物医学分野での応用が期待できる[1]。pOEG ゲルの物性は、側鎖が長いほど排除体積効果や立体障害が働くことで大きく変化することが既に報告されているが[2,3]、架橋する前のポリマー側鎖の影響は解明できておらず、調査する必要があると考えた。そこで本研究では、pOEG ポリマー溶液に焦点を当て、光散乱法を駆使して側鎖長の異なるホモポリマー及びコポリマーの温度応答挙動を評価した。

[Result]測定は動的光散乱法(DLS)により流体力学的半径(R_h)を、静的光散乱法(SLS)により回転半径(R_g)及びポリマーの重量平均分子量を得た[4](Figure 2)。結果として、側鎖が長くなるほど低重合度で見かけの分子サイズが大きくなり、その形態は球状に近づいていることがわかった (Figure 3)。このことから、側鎖が長いと排除体積効果により主鎖が保護され、低分子からポリマーの分岐が始まりサイズが広がることが示唆される。当日は共重合ポリマーの温度応答挙動やその他のパラメーターについても発表し、ポリマーの形態について詳細に議論する。

【参考文献】

[1] Lutz, J-F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 126, *40*, 13046-13047
[2] T. Kureha, M. Ohira, Y. Takahashi, Xiang Li, Elliot P. Gilbert, and M Shibayama, *Macromolecules* **2022**, *55*. 1844-1854
[3] T. Kureha, K. Takahashi, M. Kino, and H. Kida, *Soft Matter*, **2023**, *19*, 2878-2882
[4] Yao, Z.L., K.C. Tam., *Polymer* **2012,** *53*, 3446-3453

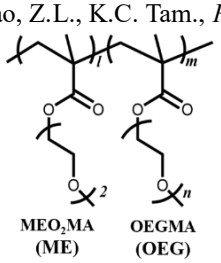


Figure 1. Chemical structures of p(ME-*co*-OEG).

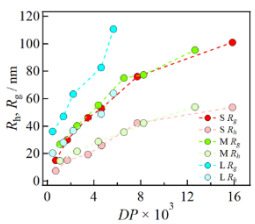


Figure 2. Plots of R_g as a function of the degree of polymerization.

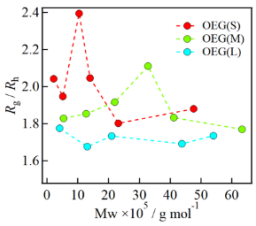


Figure 3. Plots of R_g / R_h as a function of the molecular weight.

© The Chemical Society of Japan

ハイドロゲルの膨潤・力学特性に与えるポリマー側鎖末端官能基の効果

（弘前大理工 [1]）○若山 佑香 [1]・呉羽 拓真 [1]
Effects of the terminal functional group of the polymer side chain on the swelling and mechanical properties of hydrogels. ([1]*Faculty of Science and Technology, Hirosaki University*)
○Yuka Wakayama,[1] Takuma Kureha,[1]

Hydrogels are usually fragile and brittle because of the high-water content and heterogeneity of cross-linking points. To solve such problem, our group found the strategy of synthesis method for tough gels, which exhibited high elastic modulus and strength obtained from compression tests by the long side chains of polymers (Fig. 1a). Therefore, to extend the toughening strategy of gels, we focused on the terminal functional group of the polymer side chain. In this study, to clarify the change in gel properties by changing the terminal functional groups, the hydrogels with different terminal functional group of the polymer side chain were prepared and investigated by using swelling and compression tests.

In the compression test, the stress was increased from the low strain region changing the terminal functional group from methoxy to hydroxy groups (Fig. 1b) at the same monomer and crosslinker concentrations (Fig. 1c). In addition, the compressive modulus was much higher than that of pOEGm (Fig. 1d). It suggested that interaction (e.g., hydrogen bonding) originating from hydroxy groups occurred in the gels. In this presentation, we will discuss the mechanical properties and swelling behavior of the gels under different synthesis conditions.

Keywords : Hydrogel; Polymer side chain; Terminal functional group; Mechanical property

ハイドロゲルは高い含水率かつ架橋点の不均一性により荷重により壊れやすく、脆いという応用化におけるデメリットがある。我々のグループでは、側鎖の長さが異なるポリオリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート（以下、pOEGm）（Fig. 1a）が架橋されたハイドロゲルにおいて、側鎖が長くなるほど圧縮試験により得られる弾性率や強度が向上することを見出した [1]。そこで、さらなる強靭化を目指し、ポリマー側鎖の末端官能基に着目し、末端官能基をメトキシ基からヒドロキシ基（Fig. 1b）に変更した際のゲル物性を明らかにし、強靭なゲルの設計指針を確立することを目的とした。

圧縮試験より、同仕込みモノマー濃度、架橋剤仕込み量において、pOEGh ゲルは低ひずみ領域から応力が増加し（Fig. 1c）、pOEGm と比較して非常に高い弾性率を示した（Fig. 1d）。これは、側鎖末端の違いが及ぼした力学特性の変化であり、ヒドロキシ基由来の相互作用（水素結合等）が生じていることを示唆している。当日はゲルの合成条件等を変えた結果も踏まえ、力学特性と熱特性について議論する。

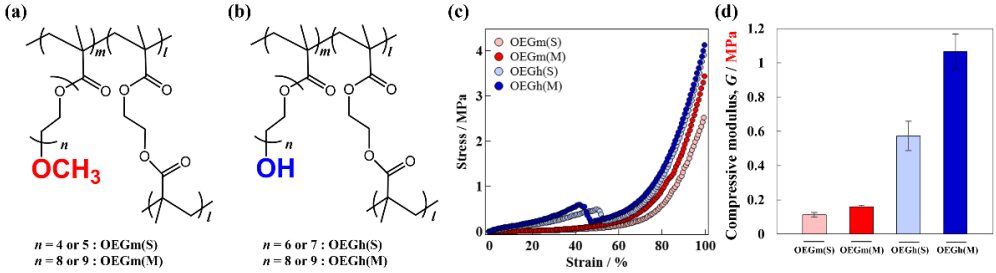


Figure 1. Chemical structures of (a) pOEGm and (b) pOEGh gels. (c) Stress-strain curve of pOEGm and pOEGh gels. (d) Compressive modulus, G of each gel.

1) T. Kureha, K. Takahashi, M. Kino, H. Kida, T. Hirayama, *Soft Matter* **2023**, *19*, 2878

© 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19日(火) 9:00 ~ 11:30 D342(3号館 [4階] 342)

[D342-2am] 18. 高分子

座長：長尾 祐樹、落合 文吾

日本語
9:00 ~ 9:10
[D342-2am-01]
スルホベタインとpH及び金属イオン応答性部位を側鎖に持つ共重合体の合成と水溶液中における物性評価

○酒井 理奈[1]、大須賀 秀次[1,2]、坂本 英文[1,2] (1. 和歌山大院システム工、2. 和歌山大システム工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[D342-2am-02]
CO_2、エポキシド、ジエポキシドの三元共重合による架橋型ポリカーボネートの合成

前田 千尋[1]、○仁木 海斗[1]、川端 健太[1]、佐古 侑馬[1]、沖原 巧[1]、高石 和人[1]、依馬 正[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
9:20 ~ 9:30
[D342-2am-03]
ナフタレンテトラカルボン酸無水物の位置異性体を用いたリチウムイオン伝導性スルホン化ポリイミドの合成と物性

○山口 祐樹[1]、青木 健太郎[1]、生田 聖也[1]、是津 信行[2]、長尾 祐樹[1] (1. 北陸先端大、2. 信州大工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[D342-2am-04]
中性子反射率法を用いたスルホン化ポリイミド薄膜の界面構造

○長尾 祐樹[1]、青木 健太郎[1]、生田 聖也[1]、宮﨑 司[2]、宮田 登[3]、青木 裕之[4,5]、Attila Taborosi[6]、古山 通久[6]、永野 修作[7]、山本 勝宏[8] (1. 北陸先端大、2. 京大産連本部、3. 総合科学研究機構、4. 原子力機構、5. 高エネ機構、6. 信大先鋭材料研、7. 立教大院理、8. 名工大院工)

日本語
9:40 ~ 9:50
[D342-2am-05]
水素結合部位を導入したナノグラフェンの自己集合

○森口 遥日[1]、関谷 亮[1]、灰野 岳晴[1,2] (1. 広島大院先進理工、2. 広島大WPI-SKCM2)

日本語
9:50 ~ 10:00
[D342-2am-06]
三層ポリエチレンテレフタラートフィルムを用いた繰り返し湾曲の疲労抑制

○山下 日菜子[1]、岸本 勇勝[1]、久野 恭平[1]、宍戸 厚[1] (1. 東工大化生研)

英語
10:00 ~ 10:10
[D342-2am-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

PISAプロセスに基づくアレンのリビング配位ブロック共重合による高分子ナノ構造体の合成と超撥水性表面コーティングへの応用

○Lin Yang[1] (1. 東京工業大学)

10:10 ~ 10:20

休憩

日本語

10:20 ~ 10:30

[D342-2am-08]

ヨウ素末端高分子ドーマントを用いた精密UV硬化による階層性マクロ／ミクロ相分離構造の形成

○麓 穂花[1]、阿部 修平[1]、望月 彩音[1]、小柳津 研一[1]、須賀 健雄[1] (1. 早大理工)

英語

10:30 ~ 10:40

[D342-2am-09]

精密UV硬化に基づく無機ナノ粒子の共連続ミクロドメインへの選択導入

○William Alexander Budiman[1]、望月 彩音[1]、小柳津 研一[1]、須賀 健雄[1] (1. 早大理工)

日本語

10:40 ~ 10:50

[D342-2am-10]

末端に官能基を導入したテレケリック型ブラシポリマーの設計

○寺尾 好弘[1]、岸田 龍祐[1]、小柳津 研一[1]、須賀 健雄[1] (1. 早大理工)

日本語

10:50 ~ 11:00

[D342-2am-11]

糖由来ポリカーボネートの添加剤による物性改質およびそのリサイクルシステムの構築

○藤又 俊介[1]、谷口 竜王[1]、唐津 孝[1]、青木 大輔[1] (1. 千葉大学)

英語

11:00 ~ 11:10

[D342-2am-12]

Design of highly selective PDMS membranes for CO_2 separation

○Aleksandar Staykov[1], Shigenori Fujikawa[1] (1. Kyushu University)

日本語

11:10 ~ 11:20

[D342-2am-13]

ポリオレフィンの強靭化に向けた五員環カーボネート構造の適用可能性の検討

○小泉 花夏[1]、落合 文吾[1] (1. 山形大学)

日本語

11:20 ~ 11:30

[D342-2am-14]

重合性官能基を含むカルボン酸ビスマスポリマーとビニルモノマーの共重合によるX線遮蔽性透明材料の開発

○神谷 燎[1]、田中 博康[2]、上田 英輝[2]、上等 和良[2]、古川 喜久夫[2]、西村 喜男[2]、松村 吉将[3]、落合 文吾[1] (1. 山形大学、2. 三菱瓦斯化学、3. 阪工大)

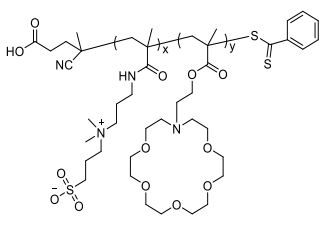
© 2024 公益社団法人日本化学会

スルホベタインと pH 及び金属イオン応答性部位を側鎖に持つ共重合体の合成と水溶液中における物性評価

（和歌山大院システム工[1]・和歌山大システム工[2]）○酒井　理奈[1]・大須賀 秀次[1,2]・坂本　英文[1,2]
Synthesis of copolymers with sulfobetaine and pH and metal ion responsive moieties as side chains and their characterization in aqueous solutions (*Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University*[1]・*Faculty of Systems Engineering, Wakayama University*[2])
○Rina Sakai[1], Hideji Osuga[1,2], Hidefumi Sakamoto[1,2]

Polysulfobetaine (PSB) has temperature responsiveness in aqueous solution, which is the upper critical solution temperature (UCST). On the other hand, monoazacrown is expected to control water solubility by protonation on the nitrogen atom in the ring and complexation with metal ions. That is, increase of water solubility of the copolymer is expected due to protonation of the nitrogen atom in the crown ring below pKa and complex formation between the crown ether moiety and the metal ion. In this study, copolymers (P(SB-*r*-18C6)) of methacrylates of sulfobetaine and monoaza-18-crown-6 were synthesized and the effects of pH and the type and concentration of metal ions on UCST were investigated with transmittance measurement. Metal ion responsiveness of UCST was observed for PSB, independent of the copolymer with monoaza-18-crown-6. And then, the effects of type and concentration of metal ions on UCST of PSB and the copolymers were compared.
Keywords : Sulfobetaine; Upper Critical Solution Temperature; Monoaza-crown Ether; Copolymer; Metal Ion

ポリスルホベタイン（PSB）は水溶性に温度応答性があり、上限臨界溶液温度（UCST）を持つ。一方、環内に 1 個の窒素原子を含むモノアザクラウンエーテルは、窒素原子のプロトン化、及び金属イオンとの錯形成により水溶性の制御が期待できる。すなわち、pKa 以下におけるクラウン環内の窒素原子のプロトン付加、及びクラウンエーテル部分と金属イオンとの錯形成による水溶性の向上が予想される。本研究では、スルホベタイン並びにモノアザ-18-クラウン-6 を持つメタクリル酸誘導体との共重合体（P(SB-*r*-18C6)）の合成を行い、pH と金属イオンの種類や濃度が UCST に及ぼす影響を透過率測定で調べた（Fig. 1, 2）。そして、金属イオン応答性はモノアザ-18-クラウン-6 との共重合体によらず PSB 単独でもみられるため、金属イオンの種類や濃度が UCST に及ぼす影響について、PSB と共重合体とについて比較した。



P(SB-*r*-18C6)

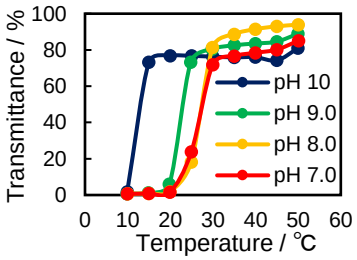


Fig. 1 Transmittance of P(SB-*r*-18C6)(95:5)$_{aq.}$

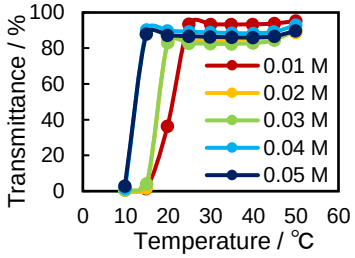


Fig. 2 Transmittance of P(SB-*r*-18C6)(95:5)$_{aq.}$ with the addition of KCl

© The Chemical Society of Japan

CO_2、エポキシド、ジエポキシドの三元共重合による架橋型ポリカーボネートの合成

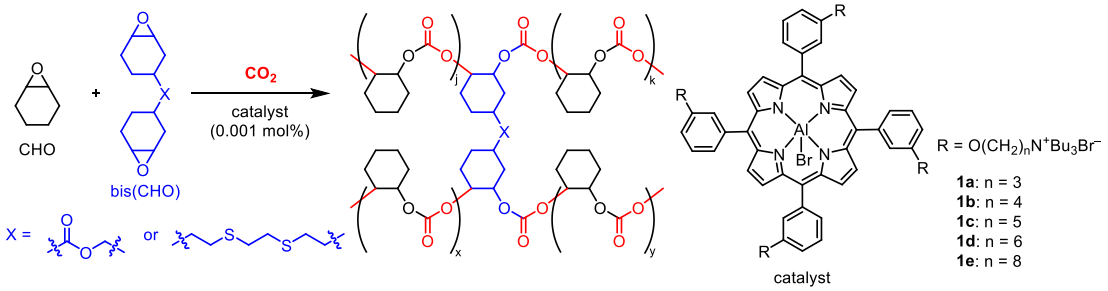
（岡山大院自然）前田千尋・○仁木海斗・川端健太・佐古侑馬・沖原 巧・高石和人・依馬 正

Synthesis of Cross-Linked Polycarbonates via the Terpolymerization of CO_2, Epoxide, and Diepoxide (*Graduate School of Environment, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) Chihiro Maeda, ○Kaito Niki, Kenta Kawabata, Yuma Sako, Takumi Okihara, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

Recently, terpolymers have been synthesized from CO_2, epoxides, and different comonomers to control the physical property of polycarbonates. In this study, we synthesized cross-linked polycarbonates (CLPs) *via* the terpolymerization of CO_2, cyclohexene oxide (CHO), and bis(CHO)s using bifunctional Al porphyrin catalysts and investigated the thermal and mechanical properties. We successfully obtained large molecular weight CLPs by using small amount of bis(CHO) without the loss of high CO_2 content (31 wt%). TGA and DSC measurements revealed that CLPs showed higher thermal stability than linear poly(cyclohexene carbonate) (PCHC). The degradation of CLPs was also investigated, and the selective cleavage of the cross-links was achieved by UV light irradiation.

Keywords : Bifunctional Al Porphyrin Catalyst; Carbon Dioxide; Terpolymerization; Cross-Linked Polycarbonate

近年、エポキシドと CO_2 の共重合反応に第 3 のモノマーを添加することで得られる三元共重合ポリマーの合成とその物性が注目されている。本研究では二官能性 Al ポルフィリン触媒を用いたポリカーボネート合成において、ジエポキシドを添加することにより架橋型ポリマーを合成し、その熱的・機械的物性を調査した。[1,2] 少量のジエポキシドを架橋剤として用いることで高い二酸化炭素含有率 (31 wt%) を維持したまま高分子量のポリマー合成に成功した。TGA 及び DSC の結果、CLPs は PCHC よりも高い熱安定性を示した。また、分解についても調査を行い紫外光の照射により、架橋部の選択的な結合の切断を達成した。



1) Deng, J.; Ratanasak, M.; Sako, Y.; Tokuda, H.; Maeda, C.; Hasegawa, J.; Nozaki, K.; Ema, T. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5669.
2) Maeda, C.; Kawabata, K.; Niki, K.; Sako, Y.; Okihara, T.; Ema, T. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 4338.

© The Chemical Society of Japan

ナフタレンテトラカルボン酸無水物の位置異性体を用いたリチウムイオン伝導性スルホン化ポリイミドの合成と物性

（北陸先端大[1]・信州大工[2]）○山口 祐樹[1]・青木 健太郎[1]・生田 聖也[1]・是津 信行[2]・長尾 祐樹[1] Synthesis and Physical Properties of a Li-ion Conductive Sulfonated Polyimide Using a Regioselective Isomer of Naphthalene Tetracarboxylic Anhydride ([1] *Japan Advanced Institute of Science and Technology*, [2] *Faculty of Engineering, Shinshu University*) ○Yuki Yamaguchi,[1] Kentaro Aoki,[1] Seiya Ikuta,[1] Nobuyuki Zettsu,[2] Yuki Nagao[1]

Alkyl sulfonated polyimide (ASPI) is an amphiphilic polyelectrolyte composed of hydrophobic polyimide backbone and hydrophilic sulfonic acid group. H- and Li-type ASPIs exhibited lyotropic liquid crystallinity upon humidification, leading to the high ion conductivity with improved structural periodicity.[1), 2)] Here, we synthesized a novel ASPI analogue (ASPI-16-Li, Fig. 1) and measured Li ion conductivity, water content, and periodic structure of its thin film. Moreover, the effect of molecular structure of polyimide backbone on physical properties was examined by comparison with ASPI-1-Li. ASPI-16-Li and ASPI-1-Li showed comparable Li ion conductivity and water uptake (Fig. 1), but the difference in the periodicity of the in-plane direction was observed from grazing-incidence X-ray scattering.

Keywords: Li-ion Conduction; Ion-conductive Polymers; Lyotropic Liquid Crystalline Property; Polymer Electrolyte

アルキルスルホン化ポリイミド(ASPI)は疎水性のポリイミド骨格を主鎖に、親水性の高いスルホン酸を側鎖末端にもつ両親媒性高分子電解質である。H 型および Li 型の ASPI は、溶媒を取り込むことによりリオトロピック液晶性を発現し、含水に伴って ASPI のラメラ構造の周期性が向上することで、高いイオン伝導性を示すことを報告した[1), 2)]。今回我々は、分子構造とイオン伝導度の相関を検討するため、Fig. 1 に示す新規 ASPI 類似体(ASPI-16-Li)を合成し、スピンコート法により成膜した薄膜のイオン伝導度や組織構造、加えて含水量に伴うそれぞれの変化を評価した。また、位置異性体の酸無水物モノマーを用いた ASPI-1-Li と比較し、ポリイミド骨格の分子構造がリチウムイオン伝導性や組織構造に及ぼす影響を検討した。

窒素下における ASPI-16-Li の Li イオン伝導度は 8.6×10^{-13} S/cm であり、含水に伴って増加し、含水量 14 で最大値 1.4×10^{-2} S/cm を示した(Fig. 1)。ASPI-1-Li も同様の傾向を示したことから、位置異性体を用いた分子構造変化はイオン伝導度に影響しないことが分かった。一方で、斜入射 X 線散乱から、ASPI-1-Li で観測された基板面内方向のモノマーユニット由来の散乱は ASPI-16-Li では観測されず、分子構造の組織構造への影響を見出した。

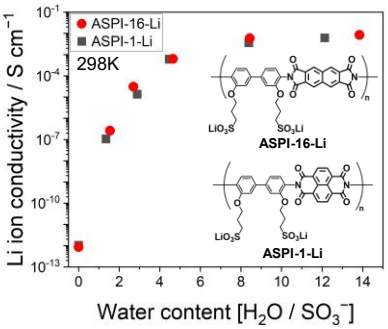


Fig. 1. Li ion conductivity of ASPI-1-Li and ASPI-16-Li.

1) Y. Ono *et al.*, *Macromolecules*, **2018**, *51*, 3351.
2) S. Ikuta *et al.*, 第 72 回高分子討論会, **2023**, 3Pc06.

© The Chemical Society of Japan

中性子反射率法を用いたスルホン化ポリイミド薄膜の界面構造

（北陸先端大[1]、京大産連本部[2]、総合科学研究機構[3]、原子力機構[4]、高エネ機構[5]、信大先鋭材料研[6]、立教大院理[7]、名工大院工[8]）長尾 祐樹[1]・青木 健太郎[1]・生田 聖也[1]・宮﨑 司[2]・宮田 登[3]・青木 裕之[4,5]・Attila Taborosi[6]・古山 通久[6]・永野 修作[7]・山本 勝宏[8]

Interfacial structure of sulfonated polyimide thin film using neutron reflectometry ([1]*JAIST,* [2]*Kyoto Univ.,* [3]*CROSS,* [4]*JAEA,* [5]*KEK,* [6]*Shinshu Univ.,* [7]*Rikkyo Univ.,* [8]*Nagoya Inst. Tech.*) Yuki Nagao[1], Kentaro Aoki[1], Seiya Ikuta[1], Tsukasa Miyazaki[2], Noboru Miyata[3], Hiroyuki Aoki[4,5], Attila Taborosi[6], Michihisa Koyama[6], Shusaku Nagano[7], Katsuhiro Yamamoto[8]

The Li ion exchanged sulfonated polyimide (**1**, Fig. 1) with lyotropic liquid crystallinity, when coated on the cathode material of lithium-ion batteries, enhances the discharge rate performance.[1)] Results suggest that at the cathode material interface, concentration overpotential could be suppressed due to the concentrated Li ion at the interface. In this study, to clarify this interfacial structure, ultrathin film of the polymer **1** was spin-coated onto a CaF_2 substrate and its interfacial structure was examined using neutron reflectometry (Fig. 2) and atomic force microscopy. The results revealed that the film density was not uniform in the depth direction, and that an interfacial layer with a thickness of 2 to 5 nm with varying density was necessary on the substrate surface. This different density could be derived by the continuity of the liquid crystalline property.

Keywords : Li-ion Battery; Ion-conductive Polymers; Lyotropic Liquid Crystalline Property; Organized Structure; Universal Neural Network Potential (uNNP)

リオトロピック液晶性を有するリチウム伝導性スルホン化ポリイミド(**1**、図１)は、リチウムイオン電池の正極物質に塗布すると、放電レート特性が向上する。[1)] **1** はリチウムイオンの輸率が原理的に 1 であり、皮膜抵抗および電荷移動抵抗の顕著な低抵抗化が起こることから、正極物質界面において、リチウムイオンの局所濃化による濃度過電圧の抑制が起きていると考えられるが、構造的な情報が乏しい。本研究では、この界面構造を調べるために、**1** をスピンコートで CaF_2 基板上に超薄膜化し、中性子反射率法（図２）および原子間力顕微鏡法を用いて検討を行った。その結果、基板側に密度が異なる 2-5 nm 厚の界面層が存在することがわかった。これは液晶性が有する連続性に起因していると考えられる。

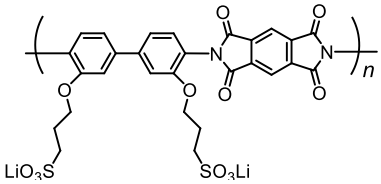


Fig. 1 Structure of Li ion exchanged sulfonated polyimide (**1**).

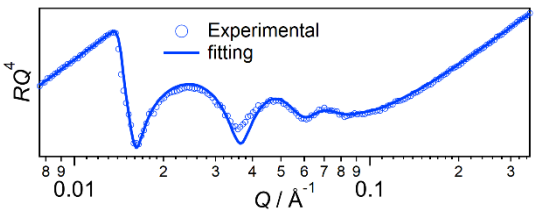


Fig. 2 Neutron reflectivity and fitting results with the two-layer model.

1) Mayeesha Marium, Yuze Yao, Yuki Nagao, Nobuyuki Zettsu、電気化学秋季大会、2G02 (2022).

謝辞　本研究は JST、CREST、JP21466577 の支援を受けた。

© The Chemical Society of Japan

水素結合部位を導入したナノグラフェンの自己集合

（広島大院先進理工[1]・広島大 WPI-SKCM[2 2]）〇森口 遥日[1]・関谷 亮[1]・灰野 岳晴[1,2]
Self-assembly of Nanographenes with hydrogen bonding sites ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, [2]*International Institute of sustainability with Knotted Chiral Meta Matter (WPI-SKCM[2])*) 〇Haruka Moriguchi,[1] Ryo Sekiya,[1] Takeharu Haino[1,2]

Non-covalent interactions such as hydrogen bonding and π-π interactions are the driving force for the formation of ordered molecular assemblies. These assemblies are expected to exhibit unique morphologies and functions. Previously, we reported self-assembly of nanographenes driven by interactions between their basal plane. [1,2] In this study, we developed nanographenes carrying urea-containing organic substituents on the edge (**NG1**) to regulate their supramolecular structures (Fig. 1a).

We observed the assembled structures of **NG1** in benzene using atomic force microscopy (AFM). The uniform supramolecular polymers with a height of 2.48 ± 0.13 nm were observed (Fig. 1b). The formations of these unique structures would be driven by the synergistic effects of π-π interactions and intermolecular NH-O hydrogen bonding.

Keywords : Nanographenes, Self-assembly, graphene, hydrogen bond, gel

水素結合、π-π相互作用などに代表される非共有結合性の分子間相互作用は、秩序だった分子集合体形成の駆動力となる。形成された集合体は単体ではみられなかった機能発現が期待されることから近年注目を集めている。当研究室では、黒鉛粉末を酸化分解することで得られるナノグラフェンが、広いπ平面間に働く相互作用を駆動力に自己集合すること報告している。[1,2]本研究では、指向性のある相互作用である水素結合部位を導入したナノグラフェン（**NG1**）の自己集合の制御による積層構造体の構築を行ったので報告する(Fig. 1a)。

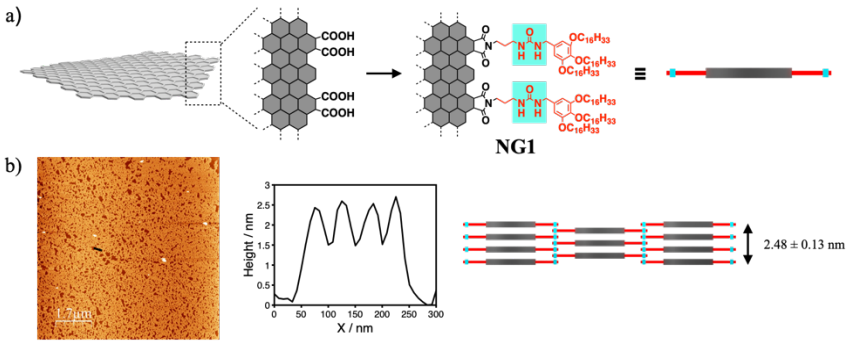


Fig. 1. a) Synthesis of **NG1**. b) AFM image of **NG1** in benzene (3.0 × 10 $^{-1}$ mg/mL).

NG1 のベンゼン溶液をマイカ基盤上にキャストし、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて集合構造の直接観測を行ったところ、高さ 2.48 ± 0.13 nm の比較的均一な集合体の形成が確認された(Fig. 1b)。これはπ-π相互作用と分子間水素結合の相乗効果により複数枚の **NG1** が積層した状態で横方向に分子間で会合した構造体が観測されていると考えられる。当日詳細を報告する。

[1] Ikuya Matsumoto, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 12706-12711.
[2] Haruka Moriguchi, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino, *Small*, **2023**, *19*, 2207475.

© The Chemical Society of Japan

三層ポリエチレンテレフタラートフィルムを用いた繰り返し湾曲の疲労抑制

（東工大化生研）○山下 日菜子・岸本 勇勝・久野 恭平・宍戸 厚
Fatigue Suppression in Cyclic Bending Using Tri-layered Polyethylene Terephthalate Films (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Hinako Yamashita, Yusho Kishimoto, Kyohei Hisano, Atsushi Shishido

In recent years, the development of flexible devices has garnered significant research interest. Designing substrates for these devices requires controlling surface strain and improving durability against cyclic bending. Amongst various approaches to suppress surface strain, our group has utilized a tri-layered film consisting of two hard layers and a softer intermediate layer between them. This study focused on the cyclic bending behavior of such a tri-layered PET film. We designed a specialized bending fatigue tester to reveal fatigue behavior during cyclic bending. Cyclic bending tests were performed on both monolayer and tri-layered PET films. We evaluated changes in the film's radius of curvature during cyclic bending and investigated the fatigue behavior.
Keywords: Polymer film; Flexible device; Bending; Fatigue

近年，フレキシブルデバイスの研究開発が盛んに行われている[1)]。基板には高分子フィルムが用いられており，繰り返しの湾曲による基板の疲労破壊に伴いデバイス性能は劣化する。基板設計において，表面ひずみの抑制と繰り返し湾曲に対する耐久性向上は欠かせない[2,3)]。これまでにわれわれは，ポリエチレンテレフタラート（PET）の中間に柔軟なソフト層を導入した三層フィルムが，表面ひずみを格段に抑制することを見出しているが，繰り返し湾曲については未検討であった。そこで本研究では，PET 三層フィルムの繰り返し湾曲に対する疲労耐久性を評価した。当研究室で設計した疲労試験機を用いて，繰り返し湾曲過程におけるフィルムの形状をリアルタイム解析することにより，湾曲形状の曲率半径を定量的に評価した[4)]。

三層フィルムのハード層には膜厚 100 μm の PET フィルムを用いた。また，ソフト層には熱硬化性シリコーンエラストマーを用いて膜厚 50 μm に制御した。湾曲疲労試験では，作製した三層フィルムを 30 mm×40 mm に切り出し試験片とした。繰り返し湾曲を行った結果，膜厚 250 μm の単層フィルムは 12000 回の湾曲で完全に破断したのに対し，三層フィルムは 50000 回の湾曲でも破断しなかった。さらに，単層フィルムよりも三層フィルムの方が，湾曲回数に対する曲率半径の変化が緩やかであった。三層フィルムでは繰り返し湾曲に対する耐久性が向上することを明らかにした。

1) J. H. Koo, D. C. Kim, H. J. Shim, T.-H. Kim, D.-H. Kim, *Adv. Funct. Mater*. **2018**, *28*, 1801834. 2) T.-W. Kim, J.-S. Lee, Y.-C. Kim, B.-J. Kim, *Materials* **2019**, *12*, 2490. 3) Y. Zhang, P. Huang, J. Guo, R. Shi, W. Hung, Z. Shi, L. Wu, F. Zang, L. Gao, C. Li, X. Zang, J. Xu, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2001082. 4) M. Kishino, K. Matsumoto, Y. Kobayashi, R. Taguchi, N. Akamatsu, A. Shishido, *Int. J. Fatigue*. **2023**, *166*, 107230. 5) M. Kishino, K. Hisano, Y. Kishimoto, R. Taguchi, A. Shishido, *J. Phys. Chem. C.* **2023**, *127*, 14510.

© The Chemical Society of Japan

PISA プロセスに基づくアレンのリビング配位ブロック共重合による高分子ナノ構造体の合成と超撥水性表面コーティングへの応用

（東京工業大学物質理工学院）○Lin Yang・Yidan Cheng・一二三遼祐・冨田育義

Creation of Polymer Nanostructures by Living Coordination Block Copolymerization of Allenes through PISA Process and Their Applications to Superhydrophobic Surface Coatings

(*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Lin Yang, Yidan Cheng, Ryoyu Hifumi, Ikuyoshi Tomita

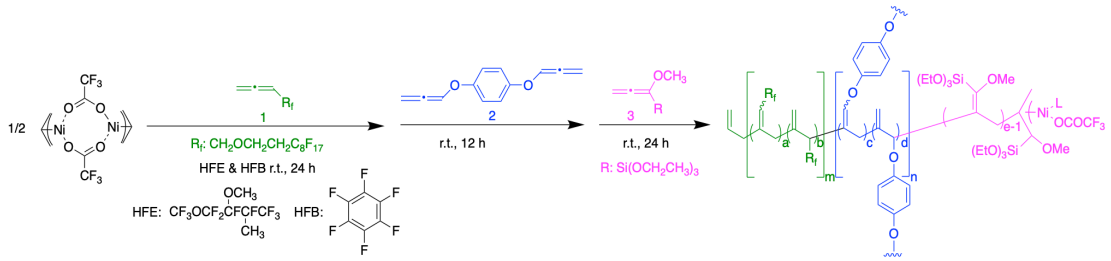
Superhydrophobic coatings have been used widely in a variety of applications, for which the lack of durability of superhydrophobic surfaces is one important issue to overcome. Recently, we have reported the synthesis of cross-linked nanostructured materials with fluorous corona segments by living diblock copolymerization, whose physical coating onto the glass substrate formed a superhydrophobic surface.[1]

Herein, superhydrophobic cross-linked polymer nanostructures having perfluoroalkyl segments and silane coupling sites have been created by the living coordination triblock copolymerization of allenes through the polymerization-induced self-assembly process. The polymer nanostructures were subjected to a spray coating onto glass substrates to produce superhydrophobic coatings. The subsequent hydrolysis and condensation of silane coupling sites were performed to alter the surface stability through chemical bond formation. The studies on superhydrophobicity and durability of the surface will also be described.

Keywords : Polymer; Superhydrophobicity; Allene; Nanostructure; Living Polymerization

超撥水性コーティングはさまざまな用途に広く展開されているが、その耐久性の向上は重要な課題である。既に当研究室では、超撥水性コーティングを可能とするジブロックコポリマーからなる架橋ナノ構造体の合成を重合誘起自己組織化（PISA）を伴うアレンのリビング配位ブロック共重合によって合成した[1)]。

本研究では、パーフルオロアルキルセグメントとシランカップリング部位を有する超撥水性架橋ナノ構造体の合成を行い、得られたポリマーナノ構造体をガラス基板上にスプレーコーティングし、超撥水性コーティングを行った。さらに、その加水分解重縮合により、表面安定性の向上を行う可能性を検討したのであわせて報告する。



1) Y. Cheng, T. Wakiya, R. Hifumi, S. Inagi, I. Tomita, *Polymer*, in press.

© The Chemical Society of Japan

ヨウ素末端高分子ドーマントを用いた精密 UV 硬化による階層性マクロ／ミクロ相分離構造の形成

（早大理工）○麓　穂花・阿部修平・望月　彩音・小柳津　研一・須賀　健雄

Hierarchical Macro-/Microphase-Separated Structure Formation via Controlled UV curing Using Polymer Domant with C-I Endgroups (*Dept of Applied Chem., Waseda Univ.*)

○Honoka Fumoto, Shuhei Abe, Ayane Mochizuki, Kenichi Oyaizu, Takeo Suga

Photo-active polymeric dormants with terminal C-I groups were synthesized by iodine-mediated controlled radical polymerization and utilized for controlled UV curing with homopolymers without C-I End-groups. The obtained coating shows a hierarchical structure with macro- and micro-phase separated domains. The domain size was tunable with crosslinking rate and catalytic cycle conditions.

Keywords : Controlled Radical Polymerization; Photo Curing; Polymeric Dormant; Microphase-separation

光精密ラジカル重合は、リビングラジカル重合の優位点を有し、さらに光照射のスイッチングにより重合の進行/停止を自在に制御可能である。我々は光解離性の C-I 末端をもつ高分子ドーマントを開始点とした精密重合機構を UV 硬化プロセスに適用(精密 UV 硬化)することで、硬化膜内部に共連続ミクロ相分離を形成することを明らかにしてきた。本研究では、精密 UV 硬化プロセスに高分子ドーマントと同組成で、C-I 末端を持たないホモポリマーも合わせて組み込むことで nm スケールと数百 nm～μm スケールの相分離構造が共存する階層性構造の形成と、架橋速度や触媒量との相関を明らかにすることを目的とした。

ヨウ素移動型精密ラジカル重合により高分子ドーマント PBA-I (M_n = 5,500, M_w/M_n =1.13)、ホモポリマーPBA(M_n = 6,400, M_w/M_n = 3.35)をそれぞれ合成した。得られた多官能高分子ドーマントをアクリルモノマー、架橋剤に溶解し、塗布、精密 UV 硬化し透明な硬化膜を得た。硬化膜の断面 AFM、TEM 観察より、共連続なミクロ相分離構造及びマクロ相分離構造の形成を示した(**Figure**)。架橋速度と相分離ドメインサイズとの相関を、架橋形成過程から考察する。

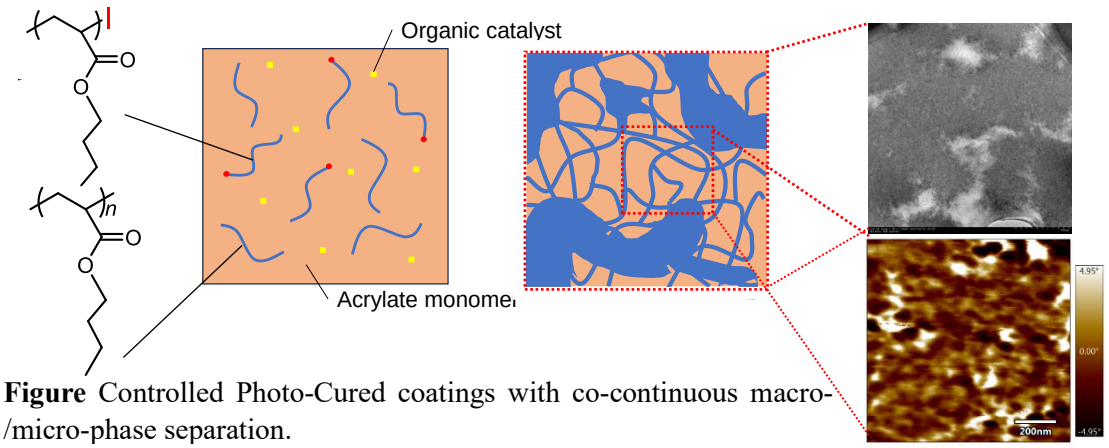


Figure Controlled Photo-Cured coatings with co-continuous macro-/micro-phase separation.

© The Chemical Society of Japan

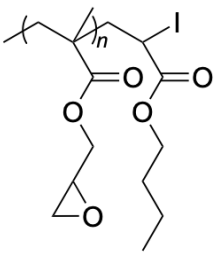
Selective Incorporation of Inorganic Nanoparticles into Bicontinuous Microdomains via Controlled UV-curing

(*Department of Applied Chemistry, Waseda University*) ○ William Alexander Budiman, Ayane Mochizuki, Kenichi Oyaizu, Takeo Suga

Keywords: Controlled Radical Polymerization; Photopolymerization; Polymeric Dormant; Hybrid Material; Microphase-separation

Photo-controlled radical polymerization using polymer dormants with carbon-iodine (C-I) terminals has enabled the formation of a bicontinuous microphase-separated nanodomain accompanying the formation of block copolymers. An organic-inorganic hybrid cured film consisting of a glycidyl-containing polymer dormant agent (**PGMA-BA-I**) and inorganic particles (zirconia nanoparticles, 20 nm in diameter) were prepared via photopolymerization. The selective distribution of inorganic particles in the epoxy domain with gradient nanostructure was investigated.

PGMA-BA-I (M_n = 4,700, M_w/M_n = 1.22), synthesized through iodine-mediated controlled radical polymerization, was dissolved in an acrylate monomer, with the addition of zirconia dispersion, was UV-cured with a crosslinker trimethylolpropane and photocatalysts triphenyl phosphine (PPh_3) or 10-phenylphenothiazine (PTH). Cross-sectional transmission electron microscope (TEM) images of the obtained coatings revealed that a gradient nanostructure morphology of zirconia particles within nanodomains was achieved using low equivalent amounts of photocatalyst. The type of photocatalyst (PPh_3 or PTH) was changed and the structures were examined. We revealed the selective incorporation of zirconia nanoparticles within the bicontinuous epoxy domains.



PGMA-BA-I

Figure 1. Structure of **PGMA-BA-I**

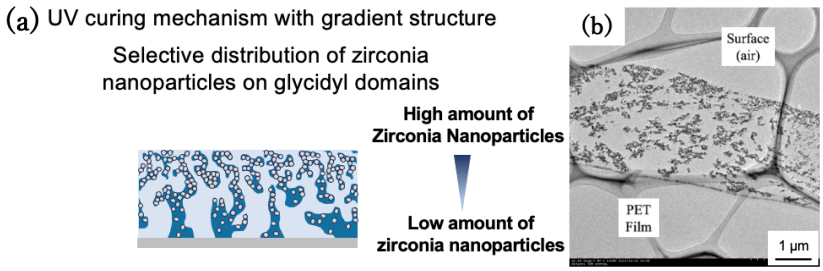


Figure 2. (a) Diagram and (b) cross-sectional TEM phase image of the UV-cured coating with gradient structure.

© The Chemical Society of Japan

末端に官能基を導入したテレケリック型ブラシポリマーの設計

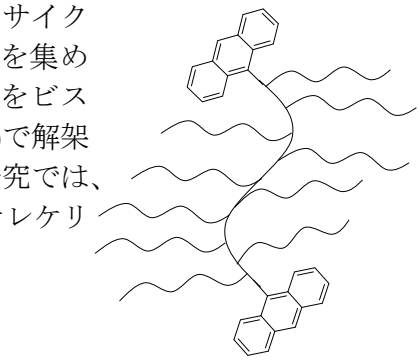
（早大理工）○寺尾 好弘・岸田 龍祐・小柳津 研一・須賀 健雄
Design of Telechelic Brush-type Polymers with Terminal Functional Groups (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*) ○Yoshihiro Terao, Ryusuke KISHIDA, Kenichi OYAIZU, Takeo SUGA

Polymers with dynamic covalent bonding have attracted much attention due to their self-healing, recyclable, shape memory properties. Here we design telechelic polymers with anthracene at both ends for reversible Diels-Alder chain extension reaction. Iodine-mediated controlled radical polymerization from bifunctional monomers gave poly(alkyl acrylate)s with C-I endgroups, and C-I endgroup was further transformed to anthracene moiety by disulfide radical exchange reaction.

Keywords：Brush Polymers, Telechelic Polymer, disulfide, Diels-Alder reaction

動的共有結合を有する高分子は、自己修復性、リサイクル性、形状記憶性などの付与が可能なことから注目を集めている。我々はアントラセン側鎖を有するポリマーをビスナフトキノンで架橋することで、より高温域(~170°C)で解架橋し、リサイクル性の付与を明らかにしている。本研究では、主鎖で連結可能な、両末端にアントラセンを有するテレケリック型ポリマーの合成を目的とした。

二官能開始剤を用いて長鎖アルキルアクリレート(R = butyl, octyl, dodecyl)を光ヨウ素移動型精密重合により重合し、C-I 両末端を有するポリマーへと誘導した($M_n = 1.8\times10^4$, $M_w/M_n = 1.4$)。得られたポリマーを有機触媒存在下、ジスルフィド誘導体の熱ラジカル開裂と組み合わせ、末端変換反応させた。^{1}H-NMR により末端変換を支持した。Diels-Alder 反応による主鎖連結反応についても併せて報告する。



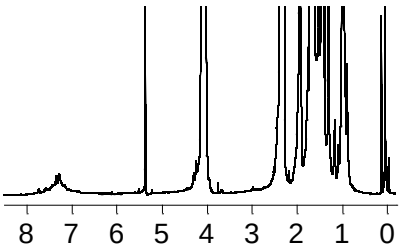
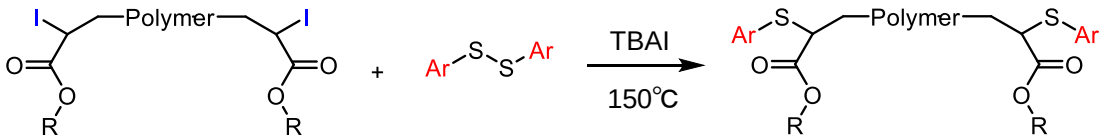


Fig. ^{1}H-NMR spectrum of polymer After reaction with disulfide in CD_2Cl_2



© The Chemical Society of Japan

糖由来ポリカーボネートの添加剤による物性改質およびそのリサイクルシステムの構築

（千葉大工[1]・千葉大院工[2]）○藤又俊介[1]・谷口竜王[2]・唐津孝[2]・青木大輔[2]
Modification of carbohydrate-based aliphatic polycarbonates by additives and its recycle system ([1]*Faculty of Engineering, Chiba University*, [2]*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Shunsuke Fujimata,[1] Tatsuo Taniguchi,[2] Takashi Karatsu,[2] Daisuke Aoki[2]

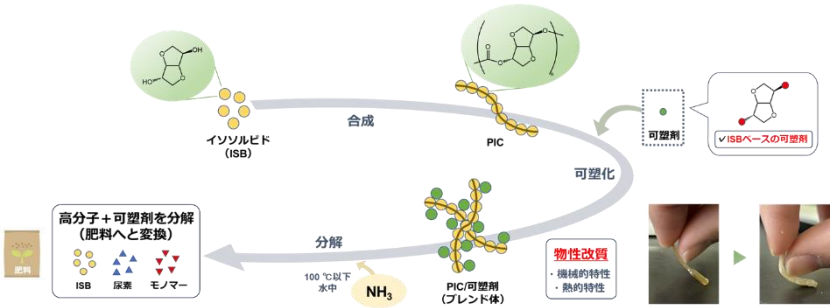
Commodity polymers are now required to be environmentally friendly due to the resource depletion and low recycling rates of plastics, which has promoted the development of circular material systems. To solve the plastic conundrum, we need to develop novel "circular" systems, in which new value is provided to current system.

We have demonstrated a polymer recycling system where polycarbonate made of isosorbide (PIC), a sugar-derived diol, is decomposed into monomers and urea by ammonia water, which can be directly used as the fertilizer after use. In this study, aiming to modify the physical properties of PIC, novel plasticizers which can be decomposed by ammonia water and used as the fertilizer in a similar manner with PIC, were synthesized. The physical properties and recycling characteristics of PICs with the plasticizers were characterized.

Keywords : Recycle; Polycarbonate; Isosorbide; Ammonia; Urea; Fertilizer; Plasticizer

日常生活に欠かせない高分子材料（プラスチック）は、そのほとんどが廃棄されており、材料のリサイクルは非常に低い割合にとどまっている。SDGs が掲げる循環型社会の構築に向けて、プラスチックの処理コストの改善や効率の向上はもちろん、従来のリサイクルプロセスに新たな付加価値を持たせた新しいリサイクルシステムの開発が求められている。

当研究室では、糖由来ジオールであるイソソルビドからなるポリカーボネート(PIC)をアンモニア水によりモノマーと尿素に分解することで、使用後に肥料として利用可能なポリマーのリサイクルシステムについて検討してきた[1)]。本研究では PIC の物性改質を目指し、アンモニア水で分解可能であり、その分解生成物が肥料として利用可能な可塑剤を合成した。さらに、得られた可塑剤を PIC に添加した際の物性評価、リサイクル特性について検討した。



1) T. Abe, R. Takashima, T. Kamiya, C. P. Foong, K. Numata, D. Aoki and H. Otsuka, *Green Chem.*, **2021**, 23, 9030.

© The Chemical Society of Japan

Design of highly selective PDMS membranes for CO_2 separation

([1]*International Institute for Carbon-neutral Energy Research, Kyushu University*)
○Aleksandar Ataykov,[1] Shigenori Fujikawa[1]

Keywords: DFT; PDMS; gas separation membranes; CO_2 separation

We employ density functional theory to investigate the binding interaction between polydimethylsiloxane (PDMS) and CO_2 for application in gas separation membranes.[1] The binding strength has been studied systematically as a function of the monomer conformational rotations in the polymer chain. Our work identified major differences between the CO_2interaction with the helical conformation and the linear conformation of polydimethylsiloxane polymer chains (Figure 1). We have further estimated dependence between the CO_2 binding strength and the polydimethylsiloxane polymer chain curvature by systematically evaluating the CO_2 binding to cyclic polydimethylsiloxane oligomers. The enhanced CO_2 interaction with helical chains and cyclic oligomers was attributed to cooperative, confinement effects, and local electron density distribution at the Si–O–Si fragments. The binding modes were identified using vibration frequency analysis. We propose computational mutation approach for PDMS modifications which leads to the design of novel polymers with enhanced CO_2 separation properties. We identify a set of rules for the chemical modification based on polymer structure and electronic states. Our work is used as the foundation of a machine learning algorithm for automatized polymer discovery.

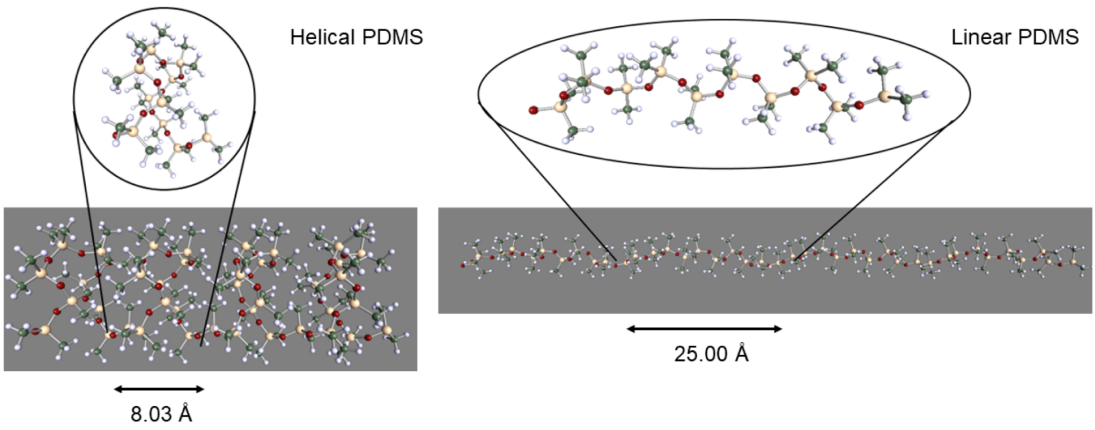


Figure 1: Optimized geometry of helical and linear PDMS.

1) A. Vaishnav, S. Fujikawa, A. Staykov, *Chem. J. Phys. Chem. A 2023, 127, 4, 876.*

© The Chemical Society of Japan

ポリオレフィンの強靭化に向けた五員環カーボネート構造の適用可能性の検討

（山形大工 [1]）○小泉花夏 [1]・落合文吾 [1]

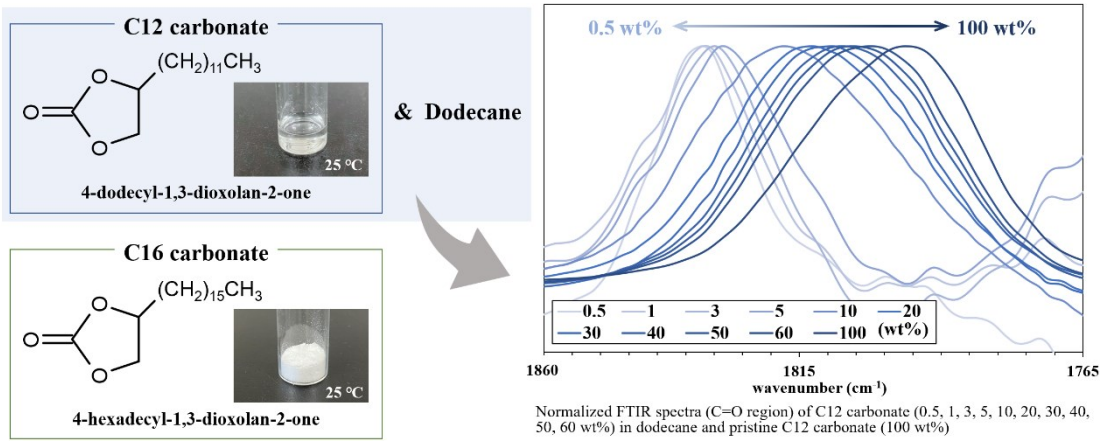
Investigation of applicability of five-membered cyclic carbonate structure for toughening polyolefins

（[1]*Yamagata University*）○Hana Koizumi [1], Bungo Ochiai [1]

Ionomers are effective in toughening polyolefins by introducing a trace amount of ionic structure to make them ionomers. However, the ionic structures in ionomers reduce insulation and water resistance. To solve this problem, we focused on the cyclic carbonate structure, which is expected to serve as a physical cross-linking point due to strong dipole-dipole interactions. Therefore, we investigated the self-assembly behavior of cyclic carbonates with C12 and 16 long-chain alkyl groups in long-chain alkanes as a model system. Both cyclic carbonate compounds aggregated in the alkanes. The IR spectroscopic analysis showed that the aggregation became stronger in a concentration-dependent manner, and the aggregation existed even at 0.5 wt%. Low concentrations of the carbonates around 1% promoted crystallization of the alkanes. We also report the result of the introduction of the cyclic carbonates into polyethylene based on this model system.

Keywords：Five-membered Cyclic Carbonate; Physical Cross-linking; Dipole-dipole Interaction; Polyolefin; Ionomer

ポリオレフィンを強靭化する手法の一つとして微量のイオン構造を導入してアイオノマーとする方法がある。しかし、アイオノマーはイオン構造であるため絶縁性や耐水性を低下させてしまう。この解決に向け、強い双極子-双極子相互作用によって物理架橋点となることが期待される環状カーボネート構造に着目した。そこで、モデル実験として C12 および 16 の長鎖アルキル基をもつ環状カーボネートの長鎖アルカン中での自己集合挙動を検討した。いずれの環状カーボネート化合物もアルカン中で会合した。IR スペクトルから会合は濃度依存的に強くなることがわかり、0.5 wt%でも会合は存在していた。また、カーボネートが 1%程度の低濃度で存在するとアルカンの結晶化が促進された。これらのモデル実験の結果をもとに、ポリエチレンに環状カーボネートを添加した際の結果も併せて報告する。



Normalized FTIR spectra (C=O region) of C12 carbonate (0.5, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 wt%) in dodecane and pristine C12 carbonate (100 wt%)

© The Chemical Society of Japan

重合性官能基を含むカルボン酸ビスマスポリマーとビニルモノマーの共重合による X 線遮蔽性透明材料

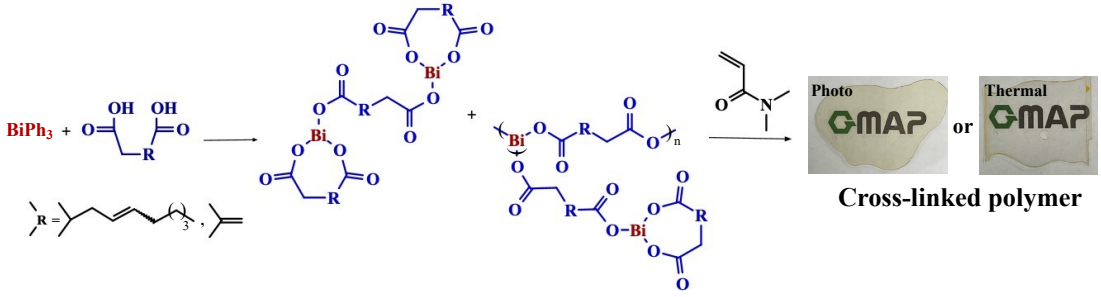
（山形大[1]・三菱瓦斯化学[2]・阪工大[3]）○神谷 燎[1]・田中 博康[2]・上田 英輝[2]・上等 和良[2]・古川 喜久夫[2]・西村 喜男[2]・松村 吉将[3]・落合 文吾[1]

Development of X-ray shielding transparent materials by copolymerization of bismuth carboxylate polymers containing polymerizable functional groups and vinyl monomers
([1]*Yamagata Univ.,* [2]*Mitsubishi Gas Chemical. Co. Inc.,* [3]*Osaka Inst. Tech.*) ○Ryo Kamiya,[1] Hiroyasu Tanaka,[2] Hideki Ueda,[2] Kazuyoshi Uera,[2] Kikuo Furukawa,[2] Yoshio Nishimura,[2] Yoshimasa Matsumura,[3] Bungo Ochiai[1]

We have previously reported the synthesis of polymers with Bi carboxylate structures by controlling the cycloaddition and intermolecular condensation of $BiPh_3$ and dicarboxylic acids. In this work, we report the preparation and properties of copolymers of Bi carboxylate polymers bearing itaconate moieties with vinyl monomers. The Bi prepolymers were prepared *in situ* in vinyl monomers, and the mixtures were cured by photo or thermal polymerization. The refractive indice and X-ray shielding properties of the copolymers increased with increasing Bi content, up to n_D = 1.57 and 0.82 in Al equivalent, respectively.
Keywords : Bismuth; Oraganic-inorganic hybrid; Copolymerzation; Optical properties; X-ray shielding

ビスマスは安定な元素の中で最も原子量が大きいながら多くの化合物が安全で、高い原子屈折や放射線遮蔽性等の重金属特有の性質を活かした材料の設計に有用である。カルボン酸ビスマス構造は、有機基とビスマスの複合化に有効であり [1)]、我々はこれまでに、$BiPh_3$ とジカルボン酸の環化縮合と分子間縮合の制御によるカルボン酸ビスマス構造を有するポリマーの合成を報告した [2)]。本発表では、イタコン酸を用いて得た重合性ポリマーとビニルモノマーとの共重合体の合成と特性を報告する。

ビニルモノマーを溶媒としてビスマスポリマーを系中で合成し、光または熱重合で硬化フィルムを得た。フィルムの透明性は良好で、589 nm での透過率は約 90%だった。X 線遮蔽性を評価したところ、Bi 含有量が増加するにつれて向上し、Al 当量での最大値は 0.82 であった。屈折率(n_D)も同様に Bi 量とともに向上し、Bi 非含有での 1.52 に対して、Bi 含有量が 31wt%では 1.57 となった。



[1] B. Ochiai, *et al.*, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, *3*, 4419. [2] R. Kamiya, *et al.*, *Polym. Prep. Jpn,* **2023**, *72*, 1Pc019.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 9:30 ~ 11:20 A1443(14号館 [4階] 1443)

[A1443-2am] 19. コロイド・界面化学

座長：内田 紀之、伴野 太祐

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1443-2am-01]
レオロジーと小角散乱を用いた分岐アルキル鎖を有する糖型界面活性剤が形成する会合体の構造解析
○王 珊[1]、矢田 詩歩[2]、吉村 倫一[1] (1. 奈良女大、2. 東理大)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1443-2am-02]
芳香環を有するフェニルアラニンを用いたアミノ酸ー糖ハイブリッド界面活性剤の界面化学的性質
○高見 風夏[1]、矢田 詩歩[2]、吉村 倫一[1] (1. 奈良女大、2. 東理大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1443-2am-03]
単一鎖長ポリオキシブチレンーポリオキシエチレン系新規非イオン界面活性剤の合成と物性
○金子 理香[1]、稲本 正[2]、吉田 健二[2]、矢田 詩歩[3]、吉村 倫一[1] (1. 奈良女大、2. （株）ニイタカ、3. 東理大)

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1443-2am-04]
単一鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩系アニオン界面活性剤 / スルホベタイン型両性界面活性剤混合系における泡沫特性
○亀田 太朗[1]、近藤 行成[1]、矢田 詩歩[1] (1. 東京理科大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1443-2am-05]
キラルユニットを導入したポルフィリンAu^{III}錯体のイオンペア集合化
○森本 康平[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1443-2am-06]
リオトロピック液晶性を発現する両親媒性ポルフィリンAu^{III}錯体イオンペアの創製
○丸山 優斗[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

10:30 ~ 10:40
休憩

英語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:40 ~ 10:50

[A1443-2am-07]

Visible-light responsive glycomacrocyclic azobenzene derivatives for cholesteric liquid crystals exhibiting multistimuli-tunable optical switching

○Yuna Kim[1], Reo Hatano[1], Runze Lin[2], Chaoqi Lin[3], Stéphane Maisonneuve[3], Ken-ichi Iimura[1], Nobuyuki Tamaoki[2], Juan Xie[3] (1. Utsunomiya Univ., 2. Hokkaido University, 3. ENS Paris-Saclay)

日本語

10:50 ~ 11:00

[A1443-2am-08]

らせん状ナノファイバーによるアゾ化合物へのキラル光学特性の付与

○今村 賢登[1]、河合 武司[1] (1. 東理大工)

日本語

11:00 ~ 11:10

[A1443-2am-09]

長鎖アミドアミン誘導体水溶液のゲル化の光スイッチング

○池田 拓翔[1]、河合 武司[1] (1. 東理大工)

日本語

11:10 ~ 11:20

[A1443-2am-10]

温度応答性発色エマルションにおける第四級アンモニウム塩の影響

○藤原 知洋[1]、河合 武司[1] (1. 東京理科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

レオロジーと小角散乱を用いた分岐アルキル鎖を有する糖型界面活性剤が形成する会合体の構造解析

（奈良女大[1]・東理大[2]）○王 珊[1]・矢田 詩歩[2]・吉村 倫一[1]

Structural Analysis of Aggregates Formed by Sugar-Based Surfactant with Multi–Branched Alkyl Chain Using Rheology and Small-Angle Scattering ([1] *Nara Women's Univ.*, [2] *Tokyo Univ. of Science*) ○Shan Wang,[1] Shiho Yada,[2] Tomokazu Yoshimura [1]

The structure of the aggregates formed by maltose-based sugar-type surfactants with multi-branched alkyl chain and linear alkyl chain in aqueous solution was investigated measuring small-angle X-ray scattering (SAXS), small-angle neutron scattering (SANS) and rheology. The effect of the alkyl chain on the aggregation behavior was also discussed. The sugar-based surfactants with multi-branched chain formed rod-like micelles at low concentrations, and transitioned to worm-like micelle and to gel solution with increasing concentration.

Keywords : Sugar-Based Surfactant; Multi–Branched Alkyl Chain; Rheology; Small-Angle Scattering; Worm-Like Micelle

糖型界面活性剤は、高い生分解性、良好な起泡性と泡沫安定性、硬水中での高い洗浄力、環境への負荷低減などの特徴をもつ。本研究では、分岐アルキル鎖を有するマルトース由来の糖型界面活性剤 3,7,11-トリメチルドデシルマルトシド（*b*C_{15}Mal）と比較の直鎖アルキル基を有する糖型界面活性剤ドデシルマルトシド（C_{12}Mal）が水溶液中で形成する会合体の構造を X 線小角散乱（SAXS）、中性子小角散乱（SANS）、レオロジーの測定により調べ、会合挙動に及ぼすアルキル鎖の影響について検討した。

直鎖型 C_{12}Mal の粘度とせん断速度の関係は、幅広い濃度（50～700 mmol dm^{-3}）でニュートリアンの挙動を示すのに対し、分岐鎖型 *b*C_{15}Mal では低濃度（25 mmol dm^{-3}）からシェアシニングの挙動が見られた。*b*C_{15}Mal の 25～800 mmol dm^{-3} の濃度における貯蔵弾性率 *G*'と損失弾性率 *G*"の周波数依存を Fig. 1 に示す。50～600 mmol dm^{-3} の濃度で、低周波数では *G*"は *G*'よりも大きく、*G*'と *G*"の直線の傾きはそれぞれ 2 乗、1 乗であるのに対し、高周波数では逆に *G*'が *G*"よりも大きくなった。これは、粘弾性体に特徴的な挙動のマクスウェルモデルを示し、水中で紐状ミセルの形成がわかった。10 mmol dm^{-3} の低濃度では、SAXS と SANS プロファイルのモデル解析より棒状ミセルの形成が認められた。25 mmol dm^{-3} では、棒状ミセルから紐状ミセルへの転移過程を示した。700～800 mmol dm^{-3} の高濃度では、常に *G*'が *G*"よりも大きく、ゲル溶液になることがわかった。

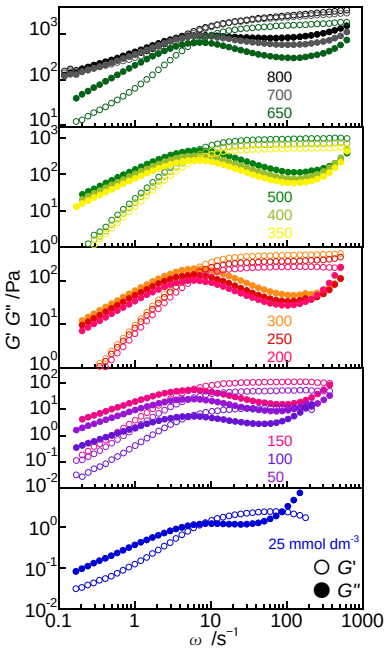


Fig. 1 Frequency dependence of *G*' and *G*" for *b*C_{15}Mal at 25 ºC.

© The Chemical Society of Japan

芳香環を有するフェニルアラニンを用いたアミノ酸—糖ハイブリッド界面活性剤の界面化学的性質

（奈良女大[1]・東理大[2]）○高見 風夏[1]・矢田 詩歩[2]・吉村 倫一[1]
Surface-Active Properties of Amino Acid–Sugar Hybrid Surfactants Using Phenylalanine with Aromatic Ring ([1]*Nara Women's University*, [2]*Tokyo University of Science*) ○Fuka Takami,[1] Shiho Yada,[2] Tomokazu Yoshimura[1]

Novel amino acid–sugar hybrid surfactants (alkyl chain length of 8, 10, and 12) using phenylalanine with high hydrophobic aromatic ring as amino acid and maltose as sugar were synthesized, and their surface-active properties were investigated by measuring Krafft temperature, surface tension, surface pressure and small-angle X-ray scattering, etc. These properties were compared with those of maltose-based sugar-type surfactant, and glycine and maltose-based hybrid surfactant, and the effects of alkyl chain length, presence or absence of skeleton of amino acid and structure of aromatic ring on the properties were also investigated.
Keywords : Amino Acid–Sugar Hybrid Surfactant; Aromatic Ring; Surface Tension; Surface Pressure; Small-Angle X-ray Scattering

アミノ酸系界面活性剤は，生体に対する低い刺激性や適度な洗浄力などの性質を有することから洗剤，食品，化粧品などのさまざまな分野で用いられている。糖型界面活性剤は，良好な起泡性や高い洗浄力などの性質をもつ。これまでに我々は，グリシンやバリンなどのアミノ酸と，ラクトース，マルトース，セロビオースの糖を用いたハイブリッド界面活性剤を合成し，アミノ酸系および糖型界面活性剤と比較して高い界面活性を有することを明らかにした。さらに，アミノ酸の構造を変えることで，物性の向上や機能性の発現が期待される。本研究では，アミノ酸に疎水性の大きな芳香環を有するフェニルアラニン，糖にマルトースを用いた新規のアミノ酸ー糖ハイブリッド界面活性剤（C$_n$PheMal，n はアルキル鎖長で 8，10，12）を合成し，界面化学的性質をクラフト温度，表面張力，表面圧，X 線小角散乱などの測定により調べた。これらをマルトース由来の糖型界面活性剤とグリシンーマルトース由来のハイブリッド界面活性剤（C$_n$GlyMal，n = 10，12）の物性と比較し，物性に及ぼすアルキル鎖長，アミノ酸骨格の有無，芳香環構造の影響を検討した。

ハイブリッド界面活性剤 C$_n$PheMal（n = 8，10，12）は，いずれも 0.020 および 0.20 wt%の濃度では水にほとんど溶解しないが，0.0020 wt%では溶解し，5 °C 以下のクラフト温度（T_K）を示した。C$_n$GlyMal（n = 10，12）の T_K は 1.0 wt%で 5 °C 以下であり，疎水性の高いフェニル基の導入によって水溶性が著しく低下した。C$_n$PheMal の臨界ミセル濃度（CMC）は，C$_n$GlyMal と比べてかなり低く，CMC における表面張力は約 30 mN m^{-1} 付近まで低下した。

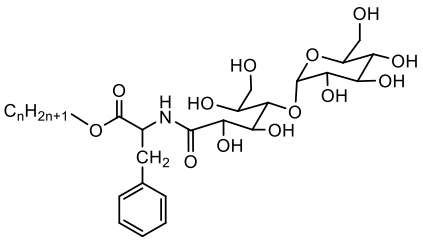


Fig.1 Structure of amino acid-sugar type hybrid surfactant C$_n$PheMal (n = 8, 10, 12).

© The Chemical Society of Japan

単一鎖長ポリオキシブチレンーポリオキシエチレン系新規非イオン界面活性剤の合成と物性

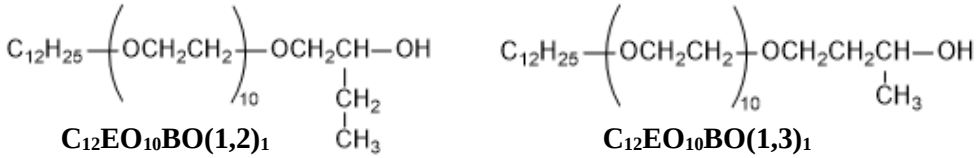
（奈良女大[1]・（株）ニイタカ[2]・東理大[3]）○金子 理香[1]・稲本 正[2]・吉田 健二[2]・矢田 詩歩[3]・吉村 倫一[1]

Synthesis and Properties of Homogeneous Polyoxybutylene–Polyoxyethylene-Type Novel Nonionic Surfactants ([1]*Nara Women's Univ.*, [2]*NIITAKA Co., Ltd.*, [3]*Tokyo Univ. of Science*)
○Rika Kaneko[1], Tadashi Inamoto[2], Kenji Yoshida[2], Shiho Yada[3], Tomokazu Yoshimura[1]

Homogeneous polyoxybutylene (BO)–polyoxyethylene (EO)-type novel nonionic surfactants with a single distribution in both length of alkyl and EO chains were synthesized by reacting terminal hydroxy group of EO chain of homogeneous EO-type surfactant with alkyl chain length of 10 with 1, 2-butanediol or 1, 3-butanediol. As a comparison, BO–EO-type nonionic surfactants with distribution in EO chain were also synthesized. The properties of these BO–EO-type surfactants were investigated by measuring cloud point, surface tension and small-angle X-ray scattering. The effects of the modification of terminal group, the structure of BO chain and distribution in EO chain length on the properties were also discussed.
Keywords: Homogeneous Chain Length; Polyoxyethylene-Type Nonionic Surfactant; Polyoxybutylene Chain; Cloud Point; Surface Tension

ポリオキシエチレン（EO）系非イオン界面活性剤は、低刺激性や低毒性などの特徴を有し、洗浄剤や化粧品などの幅広い分野で使用されている。我々はこれまでに、EO系界面活性剤の性能の向上や機能性の発現を目指し、また、鎖長分布の影響を考慮して正確な物性を把握するために、単一鎖長 EO 系界面活性剤の EO 鎖の末端に単一鎖長ポリオキシプロピレン（PO）鎖を 1～3 mol 付加させた単一鎖長 PO－EO 系界面活性剤を合成し、詳細な物性の検討を行ってきた。

本研究では、単一鎖長 EO 系界面活性剤（$C_{12}EO_{10}$）の EO 鎖末端のヒドロキシ基に 1,2-ブタンジオールおよび 1,3-ブタンジオールを作用させてポリオキシブチレン（BO）－EO 系新規非イオン界面活性剤（$C_{12}EO_{10}BO(1,2)_1$、$C_{12}EO_{10}BO(1,3)_1$、Fig. 1）を合成した。比較として、EO 鎖に鎖長分布をもつ BO－EO 系界面活性剤（$C_{12}EO_{ave.10}BO(1,2)_1$、$C_{12}EO_{ave.10}BO(1,3)_1$）を合成した。これらの BO－EO 系界面活性剤の物性を曇点、表面張力、X 線小角散乱などの測定により調べ、物性に及ぼす BO 鎖の導入や BO 鎖の構造、EO 鎖の鎖長分布の影響について検討した。



$C_{12}EO_{10}BO(1,2)_1$ **$C_{12}EO_{10}BO(1,3)_1$**

Fig. 1 Structures and abbreviations of homogeneous BO–EO-type novel nonionic surfactants.

© The Chemical Society of Japan

単一鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩系アニオン界面活性剤 / スルホベタイン型両性界面活性剤混合系における泡沫特性

（東理大工 [1]）○亀田 太朗 [1]・近藤 行成 [1]・矢田 詩歩 [1]

Foam Properties of Mixtures of Homogeneous Polyoxyethylene Alkyl Ether Sulfate-type Anionic Surfactants and Sulfobetaine-type Zwitterionic Surfactants

([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Taro Kameda,[1] Yukishige Kondo,[1] Shiho Yada[1]

Foam properties of mixtures of anionic surfactants of homogeneous sodium polyoxyethylene (EO) dodecyl ether sulfate without EO chain length distribution and zwitterionic surfactants of 3-(dodecyldimethylammonio)propane-1-sulfonate were investigated. We discussed the effects of the presence or absence of EO chain, EO chain length and mole fraction on physical properties. Foam stability decreased with the introduction of EO chains to sodium dodecyl sulfate at all mixing ratios, and decreased sharply when the chain length increased above 4.

Keywords : Polyoxyethylene Alkyl Ether Sulfate; Sulfobetain-type Zwitterionic Surfactant; Mixture System; Micelle; Foam

シャンプーなどのパーソナルケア製品には、主成分としてアニオン界面活性剤、補助界面活性剤として泡沫安定性の向上などの目的で両性界面活性剤が混合されている。アニオン界面活性剤として用いられるポリオキシエチレン（EO）アルキルエーテル硫酸エステルナトリウムは EO 鎖長に分布を有するものがほとんどであり、これまで物性に及ぼす分布の影響を考慮して議論されてきた。本研究では、正確な物性の把握を目指し、EO 鎖に鎖長分布をもたない単一鎖長 EO ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム（$C_{12}EO_xSO_4Na$, x は EO 鎖長で x = 0, 2, 4, 6, 8）のアニオン界面活性剤と 3-(ドデシルジメチルアンモニオ)プロパン-1-スルホナート（$C_{12}SB$）のスルホベタイン型両性界面活性剤の混合系における泡沫特性を調べた。

動的フォームアナライザより、$C_{12}EO_xSO_4Na$ / $C_{12}SB$ 混合系 10 mmol dm^{-3} における泡沫の高さの時間変化を求めた。起泡直後に対して泡沫の割合が 85 %になる時間 $T_{85\%}$ と $C_{12}EO_xSO_4Na$ のモル分率 α の関係を Fig. 1 に示す。泡沫安定性は、いずれの混合比においても EO 鎖の導入により低下し、鎖長が 4 以上になると急激に低下した。また、EO 鎖のない x = 0 において、アニオン / 両性界面活性剤の割合が偏った α = 0.2, 0.8 のときに高く、等モルに近い α = 0.4, 0.5, 0.6 のときに低下した。一方、EO 鎖長の長い x = 4, 6, 8 において、泡沫安定性は α の増加に伴い低下した。

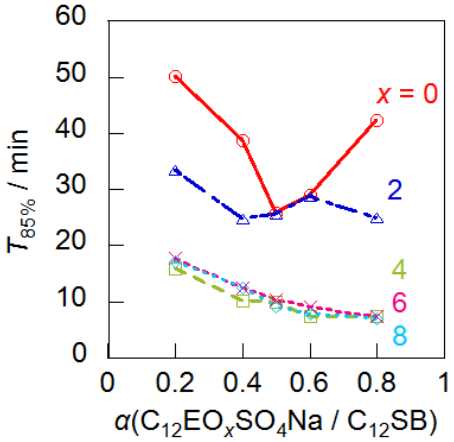


Fig. 1 Relationship between $T_{85\%}$ and mole fraction of $C_{12}EO_xSO_4Na$.

© The Chemical Society of Japan

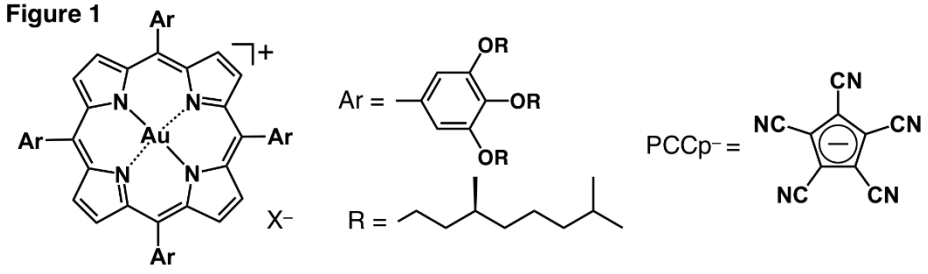
キラルユニットを導入したポルフィリン Au^{III} 錯体のイオンペア集合化

（立命館大生命科学）○森本 康平・羽毛田 洋平・前田 大光
Ion-Pairing Assembly of Chiral Porphyrin Au^{III} Complex (*College of School of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Kohei Morimoto, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Porphyrin Au^{III} complexes bearing aliphatic chains form various ion-pairing assemblies such as supramolecular gels and liquid crystals. In this study, aryl rings bearing chiral alkoxy chains were introduced at the *meso*-positions for the production of a chiral porphyrin Au^{III} complex and resulting ion-pairing assemblies in combination with various counteranions.
Keywords : π-electronic cations; ion pairs; porphyrin Au^{III} complexes; chirality

荷電π電子系の積層形態は、荷電π電子系の構造や電子状態、また対イオンの組み合わせを調節することによって制御が可能である。[1] ポルフィリン Au^{III} 錯体は+1 価のπ電子系カチオンであり、長鎖アルコキシ基を導入することで対アニオン種に依存した超分子ゲルや液晶中間相を発現する。[2] これまで、キラルユニットを導入したアニオン応答性π電子系を基盤としたイオンペア集合体のキラル光学特性を明らかにした。[3] これをふまえ、側鎖にキラルユニットを導入した荷電π電子系イオンペアは ${}^{i}\pi-{}^{i}\pi$ 相互作用によるキラルなイオンペア集合体の形成が期待される。実際に、点不斉を組み込んだアルコキシ鎖として(*S*)-3,7-ジメチルオクチルオキシ基を導入した芳香環を 4 箇所の *meso* 位に導入したポルフィリンを合成し、$KAuCl_4$ で処理することで Au^{III} 錯体イオンペア **1Au**$^{+}$-Cl^{-}を得た（Figure 1）。イオンペアメタセシスにより対アニオンとして $PCCp^{-}$や $B(C_6F_5)_4^{-}$を導入したイオンペアの形成にも成功した。キラルイオンペアの溶液およびバルク状態での集合体形成を目的とし、長鎖アルコキシ鎖を部分的に導入したイオンペアの合成も検討した。

Figure 1



1Au^{+}-X^{-}
(X^{-} = Cl^{-}, $PCCp^{-}$, $B(C_6F_5)_4^{-}$)

1) Review: Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 7170. 2) Haketa, Y.; Bando, Y.; Sasano, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Hisaki, I.; Maeda, H. *iScience* **2019**, *14*, 241. 3) Maeda, H.; Hane, W.; Bando, Y.; Terashima, Y.; Haketa, Y.; Shibaguchi, H.; Kawai, T.; Naito, M.; Takaishi, K.; Uchiyama, M.; Muranaka, A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16263.

© The Chemical Society of Japan

リオトロピック液晶性を発現する両親媒性ポルフィリン Au^{III} 錯体イオンペアの創製

（立命館大生命科学）○丸山 優斗・前田 大光
Amphiphilic Porphyrin Au^{III} Complex Ion Pairs That Form Lyotropic Liquid Crystals (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Yuto Maruyama, Hiromitsu Maeda

Meso-TEG-aryl-substituted porphyrin Au^{III} complexes with various counteranions as amphiphilic charged π-electronic ion-pairing systems showed ordered assembled structures depending on the external conditions. For example, $PCCp^-$ ion pair formed a Col_h phase based on a charge-by-charge assembly, suggesting the construction of ordered arrangement of charged π-electronic systems through ${}^i\pi$–${}^i\pi$ interactions under reduced interactions between side chains. The lyotropic liquid crystals were observed in the presence of water, showing the transitions to less ordered phases with increasing amounts of added water. Furthermore, the phase transitions were observed at 60–70 °C upon heating, showing another Col_h phase by dehydration at the TEG chains.
Keywords : charged π-electronic systems; porphyrin Au^{III} complexes; charge-by-charge assemblies; lyotropic liquid crystals

π電子系からなるリオトロピッククロモニック液晶では、オリゴエチレングリコール鎖などの親水性基がエントロピー駆動の自己集合化を促す。一方、荷電π電子系の集合形態は、適切な形状と電子状態を有する対イオンを組み合わせることで制御することが可能である。その際、静電力と分散力の寄与（${}^i\pi$–${}^i\pi$ 相互作用）が、荷電π電子系の積層構造に大きな影響を与える。[1] 本研究では、側鎖置換基の溶媒和を利用した荷電π電子系の集合化制御を目的とし、トリエチレングリコール鎖（TEG）を導入した両親媒性ポルフィリン Au^{III} 錯体（Fig. 1）の集合化と対アニオンの影響を検証した。実際に $PCCp^-$ イオンペアは電荷積層型集合体からなるヘキサゴナルカラムナー（Col_h）相を形成し、側鎖間の相互作用が軽減した状況における、荷電π電子系間での ${}^i\pi$–${}^i\pi$ 相互作用を駆動力とした規則配列構造の構築が示唆された。さらに、水存在下でリオトロピック液晶性を発現し、添加量に応じて Col_h 相、ネマチックカラムナー相、方向秩序のないカラムナー相を形成することが明らかとなった（Fig. 2）。温度上昇による相転移も確認され、60 °C 以上において水の脱溶媒和をともなう TEG 鎖の集合化により Col_h 相を形成した。[2]

Fig. 1

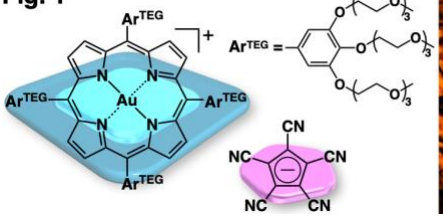
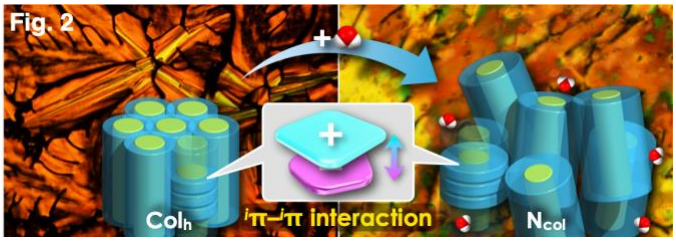


Fig. 2



1) Reviews: Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 7170.
2) Maruyama, Y.; Tanaka, H.; Sugiura, S.; Maeda, H. to be submitted.

© The Chemical Society of Japan

Visible-light responsive glycomacrocyclic azobenzene derivatives for cholesteric liquid crystals exhibiting multistimuli-tunable optical switching

([1]*Utsunomiya Univ.,* [2]*Hokkaido University*, [3]*ENS Paris-Saclay*) ○Yuna Kim[1], Reo Hatano[1], Runze Lin[2], Chaoqi Lin[3], Stéphane Maisonneuve[3], Ken-ichi Iimura[1], Nobuyuki Tamaoki[2], Juan Xie[3]

Keywords: Helical superstructure, liquid crystal, azobenzene, photoresponsive, optical switching

The supramolecular self-assembly of liquid crystals (LCs) exhibits control over their long-range order. In particular, when chiral photochromophore is dissolved into an achiral nematic LC, its molecular chirality can be transferred to the host medium resulting in a photoresponsive cholesteric LC (CLC) phase. We demonstrate photoresponsive self-assembled superstructures based on CLCs doped with visible-light photoisomerizable glycomacrocyclic azobenzene derivatives. In response to light stimulus, dynamic control of helical superstructures- shortening and elongation of cholesteric helical pitch length- was achieved upon 525 nm and 430 nm photoirradiation, respectively. The glycomacrocyclic azobenzene derivatives showed exceptionally large empowerment of helical twisting power up to 480 % upon trans to cis photoisomerization. In addition, multistimuli-tunable optical shutter from the CLCs was obtained exhibiting planar and focal conic liquid crystalline phases by the combination of pressure, heat and light which resulted in transmittance switching up to 80%.

© The Chemical Society of Japan

らせん状ナノファイバーによるアゾ化合物へのキラル光学特性の付与

（東理大工）〇今村賢登・河合武司

Imparting chiral optical properties to azo compounds using helical nanofibers

(Faculty of Engineering, Tokyo university of science) 〇Kento Imamura, Takeshi Kawai

Chirality is an important and active research topic in chemistry and biology. We have reported that CD peaks of achiral azobenzene compounds (AZO) can be obtained by incorporating into a helical molecular assembly composed of a long-chain amidoamine derivative (C18AA) and hydroxy stearic acid (HSA). However, it takes 24 h to incorporate the AZO molecules. In this study, we investigated the incorporation of AZO into helical nanofibers comprised of an amidoamine derivative with unsaturated alkyl-chain (OleylAA) and HSA. Peaks assigned to AZO and nanofiber itself appeared in CD spectra of the hybrid nanofibers, indicating that AZO is surely incorporated within the OleylAA nanofibers. Further, the incorporation of Azo was found to be completed within 10 min. We also demonstrated the thermal behavior of the nanofibers and the photo-response of incorporated AZO molecules.

Keywords: Chirality, Helical Molecular Assemblies, Azobenzene Derivatives

キラリティは化学や生物学の重要なテーマであり、現在も盛んに研究されている。当研究室では、長鎖アミドアミン誘導体とヒドロキシステアリン酸(HSA)からなるらせん状分子集合体にアキラルなアゾ化合物(**AZO**)を内包させると、**AZO** に由来する CD シグナルが得られることを報告した。しかし、**AZO** を内包させるのに 1 日程度の時間を要した。これはらせん状分子集合体の分子パッキングが密であるため、**AZO** が侵入しにくいためと考えられる。そこで本研究では、分子パッキングが緩い不飽和アルキル鎖を導入したアミドアミン誘導体(OleylAA)によるらせん状分子集合体(OleylAA-Nanofiber)を用いて、**AZO** の内包について検討した。

OleylAA-Nanofiber への **AZO** の内包は、メタノールに溶解させた HSA と **AZO** に、OleylAA 水溶液と塩化リチウムメタノール溶液を加えて行った。Fig.1a には、D 体あるいは L 体の HSA と OleylAA の分子集合体に **AZO** を加えた CD スペクトルを示した。250 nm および 350 nm にそれぞれ分子集合体および **AZO** のピークが現れたこと、D 体と L 体ではピークの符号が逆転したことから、**AZO** は OleylAA-Nanofiber に内包されたと考えられる。また C18AA 系では内包に 1 日を要したが、OleylAA 系では 10 分未満と非常に早く、**AZO** が内包されやすいことが明らかとなった。さらに、OleylAA-Nanofiber を加熱して融解させると、**AZO** の CD ピークは消失し、室温で静置させて分子集合体を形成させると CD ピークはすぐに現れた。また、紫外光や可視光の交互照射による **AZO** の光異性化およびそれにともなう CD スペクトル変化も確認できた。

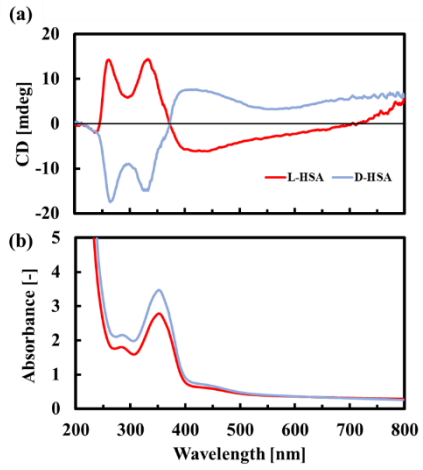


Fig. 1 (a)CD and (b)UV-vis. spectra of **AZO** embedded in OleylAA and HSA chiral nanofibers.

© The Chemical Society of Japan

長鎖アミドアミン誘導体水溶液のゲル化の光スイッチング

（東理大工）○池田 拓翔・河合 武司
Photo-switching for gelation of aqueous solutions of long-chain amidoamine derivative (Tokyo University of Science) ○Takuto Ikeda, Takeshi Kawai

Low molecular weight gels with response to external stimuli such as heat, light, and pH are attracting attention as highly functional materials. We have previously reported that aqueous solutions of a long chain amidoamine derivative (C18AA) exhibit thermo-sensitive gelation property on heating. In this study, we introduced an azobenzene derivative into the C18AA aqueous solutions and investigated the photo-responsive gelation ability of the solutions. As a result, it was found that photo-switching between sol-gel phases can be achieved by UV and visible light irradiation.
Keywords : Low molecular weight gel; Photo-responsive material; Surfactant; Azobenzene derivative

熱や光、pH などの外部刺激に応答する低分子ゲルは、高機能な機能性材料として注目されている。当研究室では長鎖アミドアミン誘導体（C18AA）水溶液が、温度上昇にともない棒状ミセルから紐状ミセルへ転移するため、高温でゲル化する現象について報告した。[1] この転移は、アルキル鎖の乱れと分子間の水素結合の切断によって誘起されていると思われる。このことは、棒状ミセルのアルキル鎖部分に光応答性分子を可溶化させて、その光異性化によってアルキル鎖の乱れが制御できればゲル化の光スイッチングができることを示唆している。そこで本研究では、C18AA 水溶液にアゾベンゼン誘導体（AZO）を可溶化させて、ゲル化の光スイッチング能について検討した。

まず C18AA 水溶液に AZO を超音波照射によって可溶化させた後、紫外光照射前後の水溶液の粘弾性を測定した。しかし、粘弾性は紫外光を照射しても変化しなかった。これは、アゾベンゼンの光異性化のみではアルキル鎖の乱れが十分に大きくならなかったためと考えた。そこで、予め少量のトルエンを加えて、アルキル鎖にある程度の乱れを導入した系に AZO を添加して同様の操作を行った。その結果、Fig.1a に示すように、水溶液は紫外光照射によってゲル化し、可視光照射によって元に戻った。また、溶液の粘性は、可視光照射によって紫外光照射前と同程度まで減少することも確認できた (Fig.1b)。さらに、紫外光と可視光の照射を数サイクル繰り返しても、可逆的なゲル−ゾル転移を示したことから、ゲル化のスイッチングが構築できたことが明らかとなった。

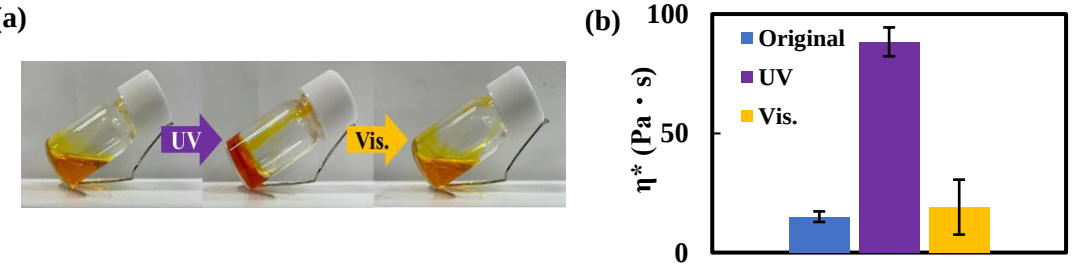


Fig. 1. Changes in C18AA solution induced by UV and visible light irradiation. (a) Apparent change and (b) viscosity.

1) C. Morita, et al., *Langmuir*, **2013**, 29, 5450.

© The Chemical Society of Japan

温度応答性発色エマルションにおける第四級アンモニウム塩の影響

（東理大工）○藤原 知洋・河合 武司
Effect of quaternary ammonium salts on thermal-responsive structural coloring emulsions
(*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Chihiro Fujiwara, Takeshi Kawai

We have reported that emulsions consisting of water, toluene, long-chain amidoamine derivative (C18AA) and quaternary ammonium salt (TOAB) develop an interference color in a certain temperature range. In this study, we demonstrate that the carbon chain length of quaternary ammonium salts influences the coloring behavior. In addition, the emulsions exhibited thermochromic property at lower concentration of TDAB with longer chain lengths than TOAB. Further, the color tone depended on the carbon chain length, i.e., and the color tone can be tuned according to the type of quaternary ammonium salt.
Keywords : Structural color; emulsion; surfactant; stimuli-responsive; soft material

我々は水、トルエン、長鎖アミドアミン誘導体（C18AA）、第四級アンモニウム塩（$[CH_3(CH_2)_n]_4NBr$, TOAB (n=7)）の混合系からなるエマルションが特定の温度領域で構造色を呈することを報告してきた。また、電解質を加えることで発色温度領域が 2 段に分かれ、高温側では色調が変化するサーモクロミック特性を示すことが確認している。本研究では、第四級アンモニウム塩の炭素鎖長が温度応答性発色エマルションの挙動に及ぼす影響について検討した。

発色エマルションは、C18AA を電解質溶液に第四級アンモニウム塩のトルエン溶液を加え、超音波照射することで作製した。この発色エマルションの各温度での目視による色調観察および UV-Vis 反射スペクトルによる格子面間隔(d)の算出を行った。

TOAB より炭素鎖長の短い THAB (n=5) を用いたエマルションでは発色は確認できなかった。一方、TOAB より炭素鎖長の長い TDAB (n=7) を用いたエマルションは構造色を呈し、TDAB 濃度が低い系でも温度上昇とともに色調がブルーシフトするサーモクロミック特性を示した(Fig.1)。また、C18AA が同じ濃度で色調を比較すると、TDAB 系の方が TOAB 系よりレッドシフトすることもわかった(Fig.2)。これまでに色調は C18AA 濃度によって制御できることを示してきたが、第四級アンモニウム塩の種類によっても変えられることが明らかとなった。

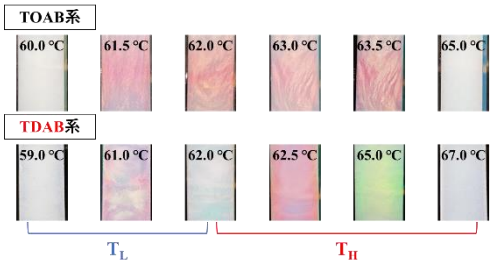


Fig. 1 Color tone of 3 mM TDAB and TOAB systems (C18AA 25 mM).

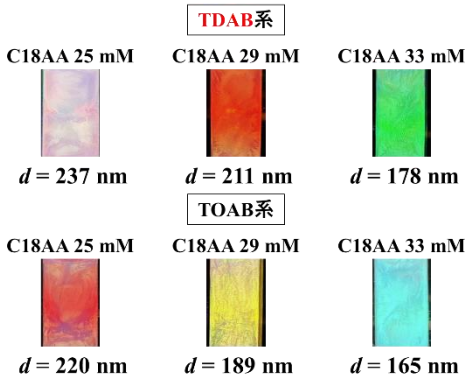


Fig. 2 Color tone and Lattice spacing of TDAB and TOAB systems (C18AA 29 mM).

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 10:00 ~ 11:40 A1442(14号館 [4階] 1442)

[A1442-2am] 19. コロイド・界面化学

座長：猿山 雅亮、北山 雄己哉

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1442-2am-01]
白金２点担持ポリスチレン粒子の自走挙動
○舟本 思紀[1]、河合 武司[1] (1. 東京理科大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1442-2am-02]
ポリスチレン粒子表面へのスパイラル状銀ナノ粒子集合体の作製
○関沢 美穂[1]、河合 武司[1] (1. 東京理科大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1442-2am-03]
光還元法を用いた銅ナノ粒子/PNIPAM複合材料の合成と熱応答性の評価
○山岸 樹[1]、岡部 拓馬[2]、坂根 駿也[2,3]、田中 秀樹[2] (1. 中央大学大学院、2. 中央大学、3. 茨城大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1442-2am-04]
銅ナノ粒子-酸化チタン複合体を触媒としたアルコール酸化反応における置換基効果
○三村 ちはる[1]、鈴木 雅博、坂根 駿也[2,3]、田中 秀樹[2] (1. 中央大学大学院、2. 中央大学、3. 茨城大学)

10:40 ~ 10:50
休憩

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1442-2am-05]
電気化学触媒に向けた酸化物担持Ptサブナノ粒子の精密合成
○小林 真由[1]、森合 達也[1,2]、神戸 徹也[1,2]、今岡 享稔[1,2]、山元 公寿[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JST-ERATO)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1442-2am-06]
無機ナノシートの協働による二次元的波構造の生成
○星 翔太[1]、海老名 保男[2]、佐々木 高義[2]、石田 康博[3]、佐野 航季[1,4] (1. 信州大、2. 物材機構、3. 理研、4. JSTさきがけ)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1442-2am-07]
無機ナノシートを利用した動的プラズモニックフォトニック結晶

© 2024 公益社団法人日本化学会

○油井 聖也[1]、海老名 保男[2]、佐々木 高義[2]、佐野 航季[1,3] (1. 信州大、2. 物材機構、3. JSTさきがけ)

日本語
11:20 ~ 11:30
[A1442-2am-08]
紫外線照射によるポリスチレン粒子へのキラル空孔の作製
○名和 真生斗[1]、河合 武司[1] (1. 東京理科大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[A1442-2am-09]
キラル光学特性を有する網目状Auナノワイヤーの合成
○田中 理沙[1]、河合 武司[1] (1. 東京理科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

白金２点担持ポリスチレン粒子の自走挙動

（東理大工）○舟本 思紀・河合 武司
Self-Propelled Behavior of Polystyrene Particles Deposited with Two Platinum Spots (*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Shiki Funamoto, Takeshi Kawai

In conventional self-propelled particles, half of the particle surface is covered with platinum (Pt). When these particles are put into a hydrogen peroxide solution, these particles propel by producing oxygen gas through a catalytic reaction of Pt. The potential applications of these self-propelled particles are drug delivery substances. However, the self-propelled motion is random because oxygen gas is generated everywhere. We demonstrate that polystyrene (PS) particles with Pt spots deposited on desired positions of the surface prepared by UV irradiation technique. Here, we report that the self-propelled behavior can be controlled using PS particles deposited with two Pt spots.
Keywords: Self-propelled Particle; Organic-Inorganic Hybrid; Platinum; Polystyrene Particles

【緒言】近年、新規な医薬品運搬材料として自走粒子の研究が進められている。我々は、白金酸水溶液上に浮かべたポリスチレン(PS)粒子に紫外線(UV)を照射すると白金を局所的に担持した Pt/PS 粒子が作製でき、またその粒子が直進挙動を示すことを報告した。しかし、直進挙動だけでは複雑な環境下において粒子を目的の場所に動かすことが困難である。そこで本研究では UV を 2 方向から照射して、粒子の 2 か所に白金を担持し、多様な挙動を示す自走粒子の作製を検討した。
【実験】Pt/PS 自走粒子は、粒径 12 μm の PS 粒子を K_2PtCl_4水溶液上に展開した後、UV を 2 方向から照射して作製した。自走挙動は、水、30 wt% H_2O_2および SDS の混合水溶液に分散させ、光学顕微鏡で観察した。
【結果】UV 照射後の SEM 像より、PS 粒子表面に Pt が 2 か所に担持されたことを確認した（Fig.1）。この粒子は 30 wt% H_2O_2中で粒子の 2 か所から泡を生成し、自走挙動を示した。さらに、UV の照射エネルギーを大きくし、K_2PtCl_4水溶液の濃度を上げることで、Pt の担持量が増加し、より安定的な自走挙動が発現した。また、SDS の添加量の影響を検討したところ、SDS を 60 μL 加えることで、粒子は直進挙動と回転挙動を示した（Fig.2a, 2b）。

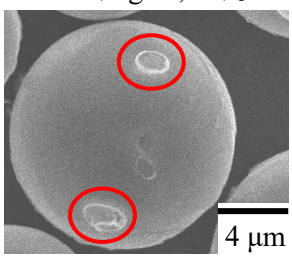


Fig.1 SEM image

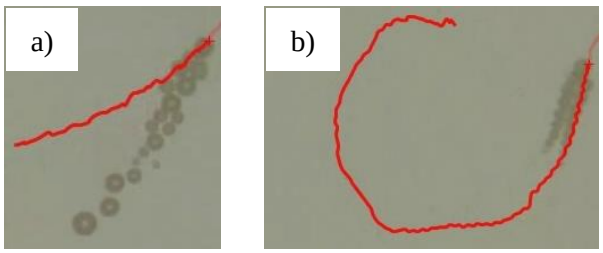


Fig.2 Self-propelled behavior
a) Straight behavior b) Rotational behavior

© The Chemical Society of Japan

ポリスチレン粒子表面へのスパイラル状銀ナノ粒子集合体の作製

（東理大工）・○関沢 美穂・河合 武司

Fabrication of spiral Ag nanoparticle assemblies on polystyrene particle surfaces

(*Tokyo University of Science*) ○Miho Sekizawa, Takeshi Kawai

Chiral metallic nanostructures are expected to be used for various novel optical materials due to their chiroptical properties enhanced by localized surface plasmon resonance (LSPR). However, the challenge is that the fabrication process is multi-step, expensive, and requires advanced technology. In the previous work, we demonstrated that site selective Ag deposited polystyrene (PS) particles have been fabricated by UV irradiation. Since under air, oxygen promotes the generation of radical species that reduce silver ions, AgNPs deposited inside PS particles. In this study, we control AgNPs deposition only on the surface of PS particles by UV irradiation under a nitrogen atmosphere. Furthermore, spiral-shape assemblies of AgNPs were successfully deposited on the PS surface by UV irradiation with changing the irradiation angle.

Keywords : Circular dichroism; Ag nanostructure; polystyrene particle

キラルな貴金属ナノ構造体は局在表面プラズモン共鳴（LSPR）による非常に強いキラル光学特性を示すことから、新規な光学材料として期待されている。しかし、その作製には高度な多段階技術を要することが課題である。先行研究では、酢酸銀水溶液上のポリスチレン(PS)粒子膜に紫外線を照射すると、PS 粒子に銀粒子が修飾できることを報告した。本技術は大気中の酸素が PS の光分解を促進し、その過程で発生したラジカル種の銀イオン還元に基づくが、銀粒子の生成は PS 粒子内部でも進行する。窒素雰囲気下で紫外線照射を行うと、PS 粒子表面のみに銀修飾できることを見出したので、紫外線の照射角を調整することによって PS 粒子表面にスパイラル状の銀ナノ粒子集合体を作製し、そのキラル光学特性について評価した。

PS 粒子膜への紫外線照射は、粒子膜を時計周り(+)あるいは反時計回り(–)に 360° 回転させると同時に、入射角を 45° から 0° に変化させながら、窒素雰囲気下で行った。PS 粒子表面に銀粒子がスパイラル状に析出していることが確認され(Fig.1)、大気下で作製した場合と大きく異なることがわかった。また時計周りと反時計回りとで対称的な CD スペクトルが得られた(Fig.2a)。さらに、Fig.2b に示すように CD 測定時の光源の入射方向を変えても同一のスペクトルが得られたことから、銀ナノ粒子集合体は 3 次元的なキラル構造であることがわかった。このことから、窒素雰囲気下では PS 粒子表面のみに銀ナノ粒子集合体を正確に作製できることがわかった。

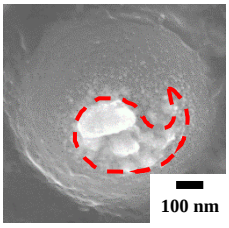


Fig. 1. SEM image of PS particle .

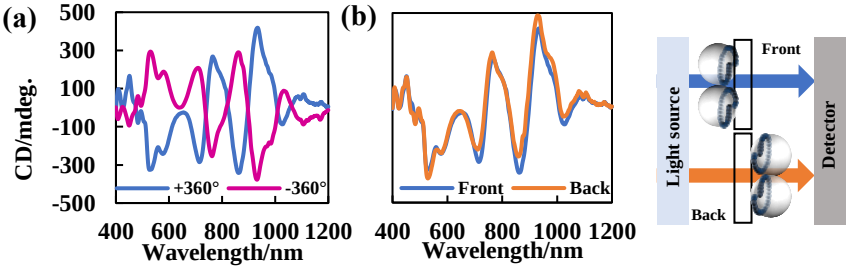


Fig. 2. CD spectra of Ag structure (a) rotated ±360° , (b) front and back.

© The Chemical Society of Japan

光還元法を用いた銅ナノ粒子/PNIPAM 複合材料の合成と熱応答性の評価

（中央院理工 [1]・中央理工 [2]・茨大理工 [3]）○山岸 樹 [1]・岡部 拓馬 [2]・坂根 駿也 [3]・田中 秀樹 [2]

Synthesis of copper nanoparticles/PNIPAM composite material using photoreduction method and evaluation of thermal responsiveness ([1] *Faculty of Science and Engineering, Chuo University Graduate School*, [2]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University,* [3]*Faculty of Science and Engineering, Ibaraki University*) ○Itsuki Yamagishi,[1] Takuma Okabe,[2] Shunya Sakane,[3] Hideki Tanaka[2]

When metal nanoparticles (NPs) are irradiated with light of a specific wavelength, localized surface plasmon resonance (LSPR) occurs and the metal NPs is heated locally. We have successfully synthesized a composite material that can switch the phase state of a solution using photothermal conversion by light irradiation by combining PNIPAM (poly-N-isopropylacrylamide) and Cu NPs. In this study, we focused on Cu NPs and investigated their effects on the LSPR wavelength and photothermal conversion performance of Cu by changing various parameters during synthesis.

By adding a solution containing copper ions and ethanol to an aqueous PNIPAM solution and irradiating the solution with UV light, we obtained Cu NPs/PNIPAM. The structure of the sample was analyzed by UV-visible spectroscopy (UV-vis), scanning transmission electron microscopy (STEM), and X-ray diffraction (XRD). Thermal response was evaluated using the temperature change when the sample was exposed to light.

Similar to samples synthesized from copper acetate solutions, we have also synthesized Cu NP/PNIPAM from copper sulfate solutions and observed LSPR wavelengths. STEM images showed that multiple shapes were observed in the sample synthesized from copper sulfate. The synthesized Cu NPs showed a temperature increase due to photothermal conversion.

Keywords: Copper nanoparticles, PNIPAM, plasmon heating, photoreduction, photothermal conversion

金属ナノ粒子（NP）に特定の波長の光を当てると、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)がおこり、NP上の電子が集団振動に伴い金属NP周辺が局所的に加熱される。本研究室では、酢酸銅を出発物質とし、PNIPAM(ポリN-イソプロピルアクリルアミド)とCu NPの組み合わせにより、光照射による光熱変換を使った溶液の相状態のスイッチが可能となる複合材料の合成に成功している[1]。本研究では、合成の際の種々のパラメータを変化させ、CuのLSPR波長に与える影響と光熱変換性能を調査することを目的とした。

PNIPAM水溶液中に銅イオンを含む溶液、エタノールを加え、UV光を照射することによって光還元法によりCu NP/PNIPAMを合成した。合成した試料は紫外可視分光法（UV-vis）や走査型透過電子顕微鏡（STEM）、X線回折法（XRD）を用いて構造を分析した。熱応答性評価は、試料に光を当てたときの温度変化から評価した。

酢酸銅水溶液から合成した試料と同様、硫酸銅水溶液でも Cu NP/PNIPAM は合成され、LSPR 波長が観測された。また、STEM 像より硫酸銅から合成した試料においても複数の形状が確認された。合成した Cu NP は光熱変換による温度上昇が確認された。

[1] Sakane, S. *et al*, *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 582-585.

© The Chemical Society of Japan

銅ナノ粒子-酸化チタン複合体を触媒としたアルコール酸化反応における置換基効果

（中央大院理工[1]・中央大理工[2]・茨大院理工[3]）○三村 ちはる[1]・鈴木 雅博[2]・坂根 駿也[2,3]・田中 秀樹[2]

Oxidation reaction for alcohols catalyzed by copper nanoparticle-titanium dioxide composites and its substituent dependence ([1]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University Graduate School*, [2]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University,* [3]*Faculty of Science and Engineering, Ibaraki University Graduate School*) ○Chiharu Mimura,[1] Masahiro Suzuki,[2] Shunya Sakane,[3] Hideki Tanaka[2]

Copper (Cu) is low-cost and abundant, and is expected to replace precious metal catalysts such as gold and silver. Titanium dioxide (TiO_2) is also a photocatalyst and has been used as a support for nanoparticle (NP) synthesis. We have previously synthesized Cu NPs using TiO_2 by a photoreduction method. In this study, we aimed to evaluate the catalytic activity of Cu NP-TiO_2 composite for the oxidation of benzyl alcohol and alcohols with substituents. Anatase TiO_2 and copper acetate were dispersed in a mixture of water and ethanol, and Cu NPs were synthesized by a photoreduction method using LED light (~365 nm). Cu NP-TiO_2 was reacted with potassium carbonate, tridecane, and either alcohol under acetonitrile, with heating and stirring. Product detection and reaction rates were evaluated using gas chromatography (GC). X-ray diffraction analysis showed that Cu was detected in the synthesized samples, suggesting that composites of Cu and TiO_2 were formed. The catalytic activity for the oxidation of alcohols was also evaluated, and the reactivity was found to depend on the type and position of the substituent.

Keywords : Catalytic activity; Cu nanoparticle; Titanium oxide; Photoreduction; Benzyl alcohol

銅（Cu）は低コストで存在量が多く、金や銀などの貴金属触媒の代替として期待されている。また酸化チタン（TiO_2）は光触媒であり、ナノ粒子（NP）合成の担体として利用されている。我々はこれまでに TiO_2 を用いて光還元法により Cu NP を合成してきた[1]。本研究では、Cu NP-TiO_2 複合体において、ベンジルアルコールとそれに類するアルコールの酸化反応に対する触媒としての活性を評価することを目的とした。

水とエタノールの混合液中にアナターゼ型 TiO_2 と酢酸銅を分散させ、LED 光（~365 nm）を用いた光還元法により Cu NP を合成した。Cu NP-TiO_2 はアセトニトリル下で炭酸カリウム、トリデカン、およびいずれかのアルコールを加え、加熱撹拌しながら反応させた。生成物の検出や反応率はガスクロマトグラフィー（GC）を用いて評価した。

X 線回折法による分析を行った結果、合成後の試料では Cu が検出されたことから、Cu と TiO_2 が複合化したと考えられる。また、アルコールの酸化反応に対する触媒活性を評価したところ、置換基の種類と位置によって反応性が変化することがわかった。

1) Miyagawa, M. *et al. Chem. Lett*. **2017**, *46*, 1403–1405.

© The Chemical Society of Japan

電気化学触媒に向けた酸化物担持 Pt サブナノ粒子の精密合成

（東工大化生研[1]・JST-ERATO[2]）○小林 真由[1]・森合 達也[1,2]・神戸 徹也[1,2]・今岡 享稔[1,2]・山元 公寿[1,2]

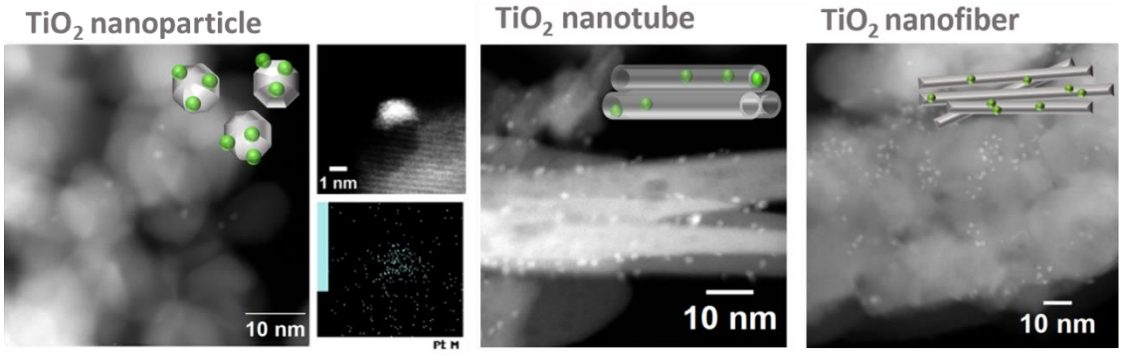
Precise synthesis of Pt sub-nanoparticles on oxide supports for electrochemical catalysis

([1]*Laboratory for Chemistry and Life Science, [1]Tokyo Institute of Technology*, [2]*JST-ERATO*)○ Mayu Kobayashi,[1] Tatsuya Moriai,[1,2] Tetsuya Kambe,[1,2] Takane Imaoka,[1,2] Kimihisa Yamamoto[1,2]

Platinum (Pt) catalysts widely applied as oxygen reduction reaction (ORR) catalysts in fuel cells are expected to exhibit enhanced reactivity by miniaturization to sub-nanoscale. In this study, we aim to develop highly active sub-nano ORR catalysts by the template synthesis method using our original dendrimers realizing precise control of their atomicity. We additionally optimized the composition, geometric structure, and atomic arrangement of the titania substrate on which Sub-nanoparticles are supported in order to enhance the catalytic durability. Here, Pt_{28} Sub-nanoparticles were synthesized by chemical reduction of a complex of 28 Pt salts accumulated on dendrimers. STEM observation and EDX analysis confirmed the formation of Pt_{28} with a diameter of about 1.0 nm on titania nanoparticles. Moreover, we successfully synthesized Pt_{28} on various titania supports such as nanotube and nanofiber.

Keywords : Cluster, Dendrimer; Platinum; Electrochemistry

燃料電池の酸素還元反応(ORR)触媒として広く応用されている白金(Pt)触媒は、ナノサイズ未満のサブナノスケールに微細化することで反応性が高まる事が期待されている。本研究では、樹状高分子デンドリマーを用いた鋳型合成法[1)]を用いることで、合成するサブナノ粒子の構成原子数と、それを担持させるチタニア担体の組成・幾何構造・原子配列を最適化することで、高活性と高耐久性を併せ持つ ORR 触媒の開発を目指す。ここでは、デンドリマーに Pt 塩を 28 個集積させた錯体を化学還元することで Pt_{28} サブナノ粒子を合成した。STEM 観察と EDX 分析により、チタニアナノ粒子上に粒径約 1.0 nm の Pt_{28} の生成を確認した。また、同様の条件を用いることで、様々なチタニア担体上における Pt_{28} の合成に成功した。



1) K. Yamamoto *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 1127-1136.

© The Chemical Society of Japan

無機ナノシートの協働による二次元的波構造の生成

(信州大繊維[1]・物材機構 MANA[2]・理研 CEMS[3]・JST さきがけ[4])
○星 翔太[1]・海老名 保男[2]・佐々木 高義[2]・石田 康博[3]・佐野 航季[1,4]

Formation of a 2D wave structure using inorganic nanosheets ([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*, [2]*NIMS MANA,* [3]*RIKEN CEMS,* [4]*JST PRESTO*)

○Shota Hoshi,[1] Yasuo Ebina,[2] Takayoshi Sasaki,[2] Yasuhiro Ishida,[3] Koki Sano[1,4]

Various inorganic nanosheets with diverse functions have been synthesized so far, and the control of their self-assembly remains one of the next challenges. Recently, we succeeded in generating a one-dimensional (1D) wave structure of colloidally dispersed inorganic nanosheets in water by applying a chemical stimulus to a magnetically induced monodomain structure of the nanosheets. In this work, we aimed to generate a two-dimensional (2D) wave structure of inorganic nanosheets by applying a mechanical stimulus to the magnetically induced monodomain structure.

Keywords : Nanosheet; Structural color; Self-assembly; Wave structure; Magnetic orientation

無機ナノシートはバルク材料とは異なる特性を示すために多岐に渡る分野への応用が期待される次世代ビルディングブロックである。今までに多くのナノシートが合成されてきており、次なる目標のひとつはナノシートの集合・配列構造の制御と機能実現である。近年我々は、水に分散した酸化チタンナノシート[1–6]に強磁場を印加することで構築した一軸配向構造に対して化学的刺激（イオンの拡散）を与えると、数十億枚ものナノシートが協働することで一次元的な波状配列構造を形成することを見出している[5]。今回我々は、波の重ね合わせを利用することで、より高次のナノシート集合構造の構築を目指した。

本研究では、水に分散した酸化チタンナノシートの一軸配向構造に対して、力学的刺激を与えるとナノシートが協働することで波状配列構造を形成することを見出した。力学的刺激の印加パターンを変化させることで、一次元（1D）周期的な波構造とラメラ構造（1D 周期構造）を同時に有する [1D + 1D] のナノシート周期構造だけでなく、二次元（2D）周期的な波構造とラメラ構造（1D 周期構造）を同時に有する [2D + 1D] のナノシート周期構造の生成にも成功している。本発表では、一次元的・二次元的な波構造の作製方法・構造解析や機能探索などについても議論を行う予定である。

[1] T. Sasaki *et al. J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8329–8335 (1996).
[2] K. Sano *et al. Nat. Commun.* **7**, 12559 (2016).
[3] K. Sano *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 12508–12513 (2018).
[4] K. Sano *et al. Nat. Commun.* **11**, 6026 (2020).
[5] K. Sano *et al. Nat. Commun.* **12**, 6771 (2021).
[6] Y.-Y. Zhan *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e202311451 (2023).

© The Chemical Society of Japan

無機ナノシートを利用した動的プラズモニックフォトニック結晶

(信州大繊維[1]・物材機構 MANA[2]・JST さきがけ[3])
○油井 聖也[1]・海老名 保男[2]・佐々木 高義[2]・佐野 航季[1,3]

Development of a plasmonic photonic crystal using inorganic nanosheets

([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,* [2]*NIMS MANA,* [3]*JST PRESTO*)
○Seiya Yui,[1] Yasuo Ebina,[2] Takayoshi Sasaki,[2] Koki Sano[1,3]

A photonic crystal, a nanostructure with a large periodicity, enables the control of light. Recently, functional photonic crystals have been synthesized by using colloidally dispersed inorganic nanosheets. In this work, we aimed to synthesize a plasmonic photonic crystal via the self-assembly of the nanosheets modified with functional nanoparticles.

Keywords : Inorganic nanosheet; Photonic crystal; Structural color, Gold nanoparticle; Plasmon resonance

フォトニック結晶は可視光の波長程度の周期性を有するナノ構造体であり、特定の波長の光を選択的に反射することで構造色を示す。近年、新しいタイプのフォトニック結晶として、無機ナノシートの自己組織化による動的フォトニック結晶が注目されている[1–5]。ここでもし、無機ナノシートに光学的機能を付与することができれば、ナノシートの配列構造に由来するフォトニック機能とナノシートの光学的機能のカップリングによる創発的機能の発現が期待される。今回我々は、プラズモン特性を有するナノ粒子を表面に修飾した無機ナノシートを利用してフォトニック結晶を構築することで、プラズモン特性とフォトニック特性を同時に示すプラズモニックフォトニック結晶の作製を目指した。

本研究ではまず、プラズモン特性を有する金ナノ粒子を水に分散した酸化チタンナノシート[6]の表面に修飾することで、プラズモン特性を示すハイブリッドナノシートを作製した。得られたハイブリッドナノシートは水に安定に分散し、リオトロピック液晶性を示すことを確認している。ここで、ナノシート間に働く静電斥力を増大したところ、ナノシート間距離は可視光の波長程度にまで拡大し、プラズモニックフォトニック結晶の作製に成功した。本発表では、得られた材料の構造解析と機能探索についても議論する予定である。

[1] K. Sano *et al. Nature Commun.* **7**, 12559 (2016).
[2] K. Sano *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 12508–12513 (2018).
[3] K. Sano *et al. Nature Commun.* **12**, 6771 (2021).
[4] S. Kondo *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 37837–37844 (2023).
[5] Y.-Y. Zhan *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e202311451 (2023).
[6] T. Sasaki *et al. J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8329–8335 (1996).

© The Chemical Society of Japan

紫外線照射によるポリスチレン粒子へのキラル空孔の作製

(東理大工) ○名和 真生斗・河合 武司
Fabrication of chiral holes in polystyrene particles by UV irradiation (Tokyo University of Science) ○Manato Nawa, Takeshi Kawai

Fabrication methods for chiral nanostructures have attracted great attention because of their potential applications in various devices. We already reported that holes can be produced site-selectively inside polystyrene (PS) particles by UV irradiation method. In this study, chiral holes were fabricated by irradiating UV light on PS particles by simultaneously changing the azimuthal and incident angles of UV light. PS particle (810 nm) monolayer were prepared by spin-coating and floated on water, and asymmetric homles were generated by rotating the PS particle film and simultaneously changing the incidence angle from 45° to 0° for UV irradiation. TEM images and CD spectra of the resultant PS particles with the asymmetric holes revealed that the holes are 3-dimensional chiral shapes. We also demonstrated that other particle sizes (420, 550 nm) show similar CD spectral characteristics and the position of the CD peak shifts with particle size.
Keywords : Circular dichroism, UV irradiation, Polystyrene paricles, Hole

キラルナノ構造体は電子・光学・磁気デバイスなどのプラットホームへの応用が期待されることから、その作製法について現在盛んに研究が行われている。当研究室では、水面に展開したポリスチレン（PS）粒子膜に紫外線（UV）を照射すると、空孔が位置選択的に作製できることを見出した。本研究では、紫外線の方位角と入射角を同時に変えながら照射することで PS 内部へのキラルな空孔の作製について検討した。

スピンコート法により作製した PS 粒子（810 nm）膜を水面に浮かべ、粒子膜を回転させると同時に入射角を 45° から 0° に変化させて UV 照射すると、非対称な空孔が生成した（Fig.1a）。この粒子膜を石英基板に移して CD 測定したところ、Fig.1b のような CD スペクトルが得られた。ピークの帰属はできていないが、キラルな空孔に由来するピークと考えられる。さらに、CD スペクトルの測定において光源の光を粒子側(Front)および石英基板側 (Back) から入れたスペクトルはほぼ一致した。このことは、空孔は 3 次元的なキラリティであることを示している。一方、入射角を 45° 一定として粒子膜を回転させながら UV 照射すると、やはり非対称的な空孔が得られた(Fig.1c)。CD 測定（Fig.1d）からキラル光学特性の発現が確認できたが、入射角を変化させた場合と比較して CD ピークの強度は減少し、また測定方向でピーク強度が異なった。すなわち、入射角一定条件では、2 次元と 3 次元のキラリティが混在した空孔が形成したと考えられる。したがって、方位角と入射角を同時に変化させて UV 照射する手法が 3 次元的な空孔を作製するのに適していることが明らかとなった。他の粒径（420, 550nm）でも同様の CD スペクトル特性を示すこと、粒径によって CD ピークの位置がシフトすることなどを明らかとした。

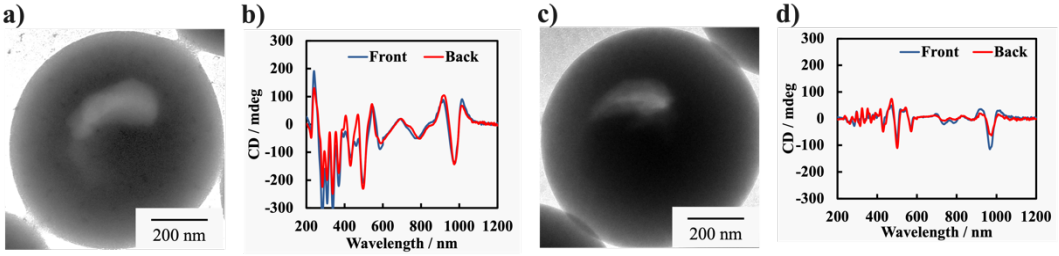


Fig.1) TEM images and CD spectra of PS particles with a chiral hole prepared by irradiating UV light (a, b) at varying incident angle from 45° to 0° and (c, d) at a constant incident angle of 45°.

© The Chemical Society of Japan

キラル光学特性を有する網目状 Au ナノワイヤーの合成

（東理大工）○田中 理沙・河合 武司
Synthesis of Mesh-like Au Nanowires with Chiral Optical Property (*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Risa Tanaka, Takeshi Kawai

A strong chiral optical response due to localized surface plasmon resonance of noble metal nanocrystals can be induced by adsorbing chiral organic molecules on these nanocrystals. However, there are no reports on chiral optical responses of metal nanowires covered with chiral molecules. In this work, we synthesized mesh-like Au nanowires with ~3 nm in diameter using an aqueous solution of a long-chain amidoamine derivative and investigated the chiral optical properties of Au nanowires adsorbed with cysteine molecules. Adsorption of D- or L-cysteine on the nanowires caused a broad CD peak at ~1000 nm attributed to surface plasmon of the nanowires.

Keywords : Chirality; Au Nanowires; Localized Surface Plasmon Resonance

貴金属ナノ粒子やナノロッドにキラル分子を吸着させると、局在表面プラズモン共鳴に由来する CD ピークが現れることが報告されている。長波長にプラズモン吸収を示すナノワイヤーでも同様の効果が期待されるが、直径 2 nm 以下の金属ナノワイヤーはキラル分子の吸着によって容易に形態が変化するため、今のところキラル分子を吸着させたナノワイヤー関係の報告はない。そこで本研究では、メチルシクロヘキサンを可溶化させた長鎖アミドアミン誘導体水溶液中で、直径約 3 nm と太い網目状金ナノワイヤーの合成し[1]、この金ナノワイヤーにキラル分子を吸着させて、そのキラル光学特性について検討した。

キラル分子としては D 体および L 体のシステインを用いた。網目状金ナノワイヤーを合成した後にシステインを吸着させても、400 ~ 1200 nm 範囲の CD スペクトルにはピークは観測されなかった。一方、システインをナノワイヤー合成時に添加すると、1000 nm 付近に幅広い CD ピークが現れた(Fig.1a)。紫外可視吸収スペクトル(Fig.1b)には長波長側に幅広い吸収帯が観測されたことから、CD ピークは局在表面プラズモン共鳴に帰属される。また D 体と L 体では CD ピークの符号が反転したことから、CD ピークはキラルな金ナノワイヤーに由来すると考えられる。ナノワイヤーの TEM 像にはシステイン吸着による顕著な形態変化はなかった。したがって、CD ピークの発現はナノワイヤーの表面近傍の原子配列によると考えられるが、詳細はまだ不明である。さらに、ナノワイヤー合成の成長過程の CD スペクトル測定と TEM 観察から、ナノワイヤー成長とともに CD ピークが長波長シフトすることも明らかとした。

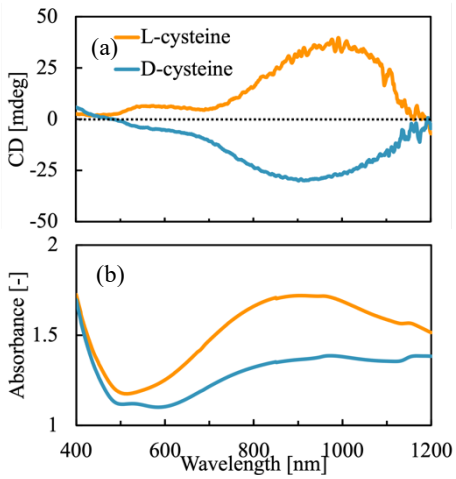


Fig. 1 (a)CD and (b)UV-vis spectra of mesh-like Au nanowires covered with cysteine molecules.

1) R.Kichijo, T. Kawai, RSC Adv, **2022**, *12*, 28935.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 A1442(14号館 [4階] 1442)

[A1442-2pm] 19. コロイド・界面化学

座長：佃 達哉、白幡 直人

英語
13:00 ~ 13:10
[A1442-2pm-01]
ポリビニルピロリドンで安定化された新規魔法数クラスターAu_{69}の合成と触媒性能の評価

○大澤 拓也[1]、増田 晋也[1]、高野 慎二郎[1]、佃 達哉[1] (1. 東大院理)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1442-2pm-02]
異種金属を導入したジホスフィン配位金クラスターの合成と特性

○森田 空翔[1]、村田 千夏[1]、齋藤 結大[2]、七分 勇勝[1,2]、小西 克明[1,2] (1. 北大院環境、2. 北大地球環境)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1442-2pm-03]
近赤外応答を示すAg-Au-Te量子ドットの液相合成と光化学特性制御

○吉川 篤史[1]、宮前 千恵[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、佐藤 弘規[2]、大嶋 優輔[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学大学院、2. 田中貴金属工業（株）)

英語
13:30 ~ 13:40
[A1442-2pm-04]
Controllable Plasmonic Properties of Cu-Ge-S Multinary Quantum Dots with Ag^+ Doping

○YUNING MU[1], Kazutaka Akiyoshi[1], Tatsuya Kameyama[1], Fujihira Norikazu[2], Torimoto Tsukasa[1] (1. Nagoya University, 2. Murata Manufacturing Co., Ltd)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1442-2pm-05]
酸素還元反応触媒用の$L1_1$型Pt–Cu–Co三元合金ナノ粒子の合成

○松本 憲志[1]、坂口 妃万里[2]、佐藤 良太[1]、内本 喜晴[3]、寺西 利治[1,2] (1. 京都大学化学研究所、2. 京都大学大学院理学研究科、3. 京都大学大学院人間・環境学研究科)

英語
13:50 ~ 14:00
[A1442-2pm-06]
多元素金属硫化物ナノシートの合成

○向吉 恵[1]、北川 宏[1] (1. 京大院理)

英語
14:00 ~ 14:10
[A1442-2pm-07]
超臨界流体を用いた金属及び酸化物ナノ粒子の新規同時フロー合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○宮下 星河アートス[1]、草田 康平[2,3]、北川 宏[3] (1. 京都大学理学部、2. 京大白眉センター、3. 京大院理)

日本語

14:10 ~ 14:20

[A1442-2pm-08]

フロー式画像解析によるCNTアグリゲートの分散評価マップ

○小橋 和文[1]、フタバ ドン[1]、室賀 駿[1]、山田 健郎[1]、岡崎 俊也[1]、畠 賢治[1] (1. 産業技術総合研究所)

14:20 ~ 14:30

休憩

日本語

14:30 ~ 14:40

[A1442-2pm-09]

遠心分離・再分散によって精製した銀ナノ粒子凝集体のSERS特性

○小山 奈津季[1]、福岡 隆夫[2,3]、奥 健夫[4]、秋山 毅[4] (1. 滋賀県立大学大学院、2. アーカイラス株式会社、3. 京都大学、4. 滋賀県立大学)

日本語

14:40 ~ 14:50

[A1442-2pm-10]

粒子界面に蛍光部位を導入したシリカコート金ナノロッドの創製

○新森 英之[1]、山﨑 圭[1] (1. 山梨大)

日本語

14:50 ~ 15:00

[A1442-2pm-11]

MOFと金属ナノ粒子からなる新規コアーサテライト複合体の合理的合成

○村上 由依[1]、髙嶋 洋平[1]、鶴岡 孝章[1]、赤松 謙祐[1] (1. 甲南大学)

日本語

15:00 ~ 15:10

[A1442-2pm-12]

超音波浮揚液滴を利用したリキッドマーブルの作製

○中澤 歩美[1]、佐川 拓矢[1]、松原 輝彦[2]、佐藤 智典[2]、橋詰 峰雄[1] (1. 東京理科大学、2. 慶應義塾大学)

日本語

15:10 ~ 15:20

[A1442-2pm-13]

ポルフィリン誘導体を有するラトル型シリカナノ粒子による金属イオンの蛍光検出

○川島 愛未[1]、中原 佳夫[1]、渡辺 充[2]、玉井 聡行[2]、矢嶋 摂子[1] (1. 和歌山大学、2. 大阪産業技術研究所)

日本語

15:20 ~ 15:30

[A1442-2pm-14]

生理的条件下で安定に分散する金ナノ粒子の合成

○赤池 駿弥[1]、隅田 泰生[1]、若尾 雅広[1]、新地 浩之[1] (1. 鹿児島大・院理工)

日本語

15:30 ~ 15:40

[A1442-2pm-15]

© 2024 公益社団法人日本化学会

硫化亜鉛ナノ結晶における配位子脱離反応の形状依存性

○松尾 和香[1]、吉岡 大祐[1]、岡安 祥徳[1]、永井 邑樹[1]、小林 洋一[1,2] (1. 立命館大学、2. JSTさきがけ)

© 2024 公益社団法人日本化学会

Synthesis and Catalytic Performance Evaluation of New Magic-numbered Au_{69} Cluster Stabilized by Polyvinylpyrrolidone

([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Takuya Osawa,[1] Shinya Masuda,[1] Shinjiro Takano,[1] Tatsuya Tsukuda[1]

Keywords: Gold cluster; Polyvinylpyrrolidone; Polymer-protected gold cluster

Gold nanoparticles stabilized by polyvinylpyrrolidone (Au:PVP) exhibit size-specific catalytic activity in alcohol oxidation. Activity appears as the diameter decreases below approximately 5 nm and increases as the diameter decreases to approximately 2 nm.[1] To reveal the size effects on catalysis in sub-2 nm region, our group has recently synthesized Au_{24}:PVP and Au_{38}:PVP with atomically precision by controlling reduction kinetics of Au(III) precursor.[2,3] We herein found that the size distribution could be tuned by the amount of base added to the Au(III) solution and discovered Au_{69}:PVP as a new magic-numbered cluster. The structures and oxidation catalysis of Au_{69}:PVP were compared with those of Au_{24}:PVP, Au_{38}:PVP, and Au nanoparticles.

A series of Au:PVP-*x* was prepared by mixing aqueous solutions of $NaAuCl_4$ containing *x* equivalent of NaOH (*x* = 0, 1.0, 1.5, 1.75, 2.0 or 3.0) and $NaBH_4$ in the presence of PVP using a micromixer. UV-vis absorption spectra of Au:PVP-*x* show a gradual increase in the intensity of the localized surface plasmon resonance band with increasing *x* (**Figure 1**), indicating that the particle size increases with *x*. Matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) mass spectra of Au:PVP-*x* (**Figure 2**) indicated that the Au_{38} cluster was the main component for *x* = 1.0, whereas unprecedented Au_{69} cluster was obtained as the main product for *x* = 1.5 and 1.75. The gradual increase in the size of Au:PVP was also supported by the powder X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy. The size dependency of the catalytic activity for the benzyl alcohol oxidation will be discussed in the presentation.

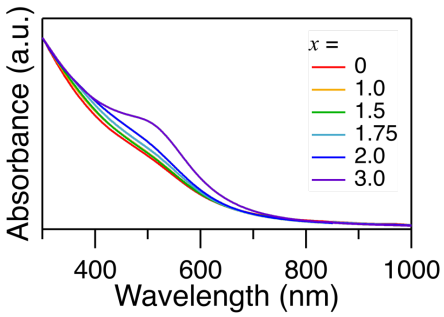


Figure 1. UV-vis spectra of Au:PVP-*x* in water.

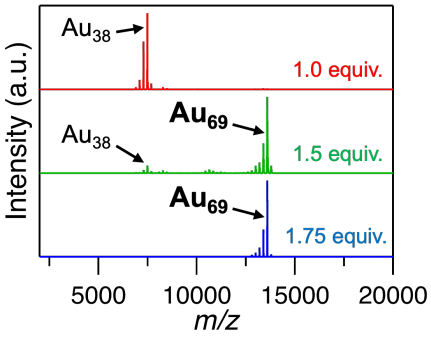


Figure 2. Negative-mode MALDI mass spectra of Au:PVP-*x* with *x* = 1.0, 1.5, and 1.75.

1) H. Tsunoyama, *et al*. *Chem*. *Phys*. *Lett*. **2006**, *429*, 528. 2) S. Hasegawa, *et al*. *JACS Au* **2021**, *1*, 660. 3) S. Hasegawa, *et al*. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 6550.

© The Chemical Society of Japan

異種金属を導入したジホスフィン配位金クラスターの合成と特性

（北大院環境 [1]・北大地球環境 [2]）○森田 空翔 [1]・村田 千夏 [1]・齋藤 結大 [2]・七分 勇勝 [1,2]・小西 克明 [1,2]

Synthesis and Properties of Diphosphine-Coordinated Gold Clusters with Different Metals

([1]*Grad. Sch. of Env. Sci., Hokkaido Univ,* [2] *Fac. of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.*) ○Hiroto Morita[1], Chinatsu Murata[1], Yuki Saito[2], Yukatsu Shichibu[1,2], Katsuaki Konishi[1,2]

Diphosphine-protected subnano gold clusters have different optical properties depending on their nuclearities and geometies[1)]. We have found that a Au_6 cluster (**1**) protected by 2,6-bis(diphenylphosphino)pyridine (2,6-PyDP) transformed into a Au_7 cluster (**2**) via spontaneous cluster growth under room light. In this study, we synthesized a novel cluster ($[Au_6Cu_2(2,6\text{-}PyDP)_4(OCOCH)]^{3+}$; **3**) from the reaction of **1** with $Cu(PPh_3)Cl$. **3** exhibited an emission at 808 nm with a quantum yield of 16%. Furthermore, new clusters were synthesized by substituting the carboxylic acid moiety of **3** with different carboxylic acids.

Keywords : Gold cluster, Alloy, Optical Properties

ジホスフィン配位子で保護されたサブナノ金クラスターは、核数や構造に依存した特異な光学特性を示す[1)]。これまで当研究室では、ピリジン修飾ジホスフィン配位子（2,6-PyDP）で保護された Au_6 クラスター（**1**）が室内光下で自発的な核成長を経て Au_7 クラスター（**2**）へ変化することを見出した。これは、核成長の際に異種金属を共存させることで合金クラスターを合成できる可能性を示唆している。そこで本研究では、室内光下で **1** を $Cu(PPh_3)Cl$ と攪拌することで **3** を合成した。合成物の ESI-MS スペクトルから **3** は$[Au_6Cu_2(2,6\text{-}PyDP)_4(OCOCH)]^{3+}$と帰属でき、単結晶 X 線構造解析の結果から Au_6 クラスターに Cu 二核錯体がキャップされた Au_6Cu_2 クラスター構造が明らかとなった。また **3** と様々なカルボン酸を反応させることで、系統的にカルボン酸架橋部が置換された Au_6Cu_2 クラスターを合成できた。**3** の紫外可視吸収スペクトルでは **1** にない吸収帯を持つことが明らかとなった。Cu 二核錯体にキャップされたことにより電子構造が変化し、新たな遷移が Cu を含む形で生じたためであると考えられる。さらに **3** の発光スペクトル測定からは 808 nm 付近の近赤外領域に量子収率 16%の発光を示すことが確認された。蛍光寿命は 9.9 μs であり、りん光性の発光を示していることがわかった。

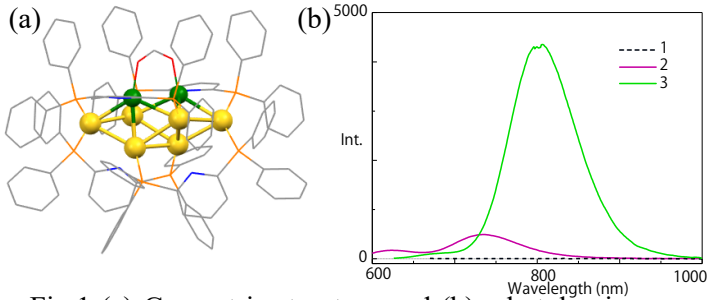


Fig.1 (a) Geometric structure and (b), photoluminescence spectrum of **3**.

1) K. Konishi, M. Iwasaki, Y. Shichibu, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3125-3133.

© The Chemical Society of Japan

近赤外応答を示す Ag-Au-Te 量子ドットの液相合成と光化学特性制御

（名大院工[1]・田中貴金属工業(株)[2]）○吉川 篤史[1]・宮前 千恵[1]・秋吉 一孝[1]・亀山 達矢[1]・佐藤 弘規[2]・大嶋 優輔[2]・鳥本 司[1]
Solution-phase synthesis of near-IR-responsive Ag-Au-Te quantum dots and control of their optical properties ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.*, [2]*TANAKA Kikinzoku Kogyo K.K.*) ○Atsushi Kikkawa,[1] Chie Miyamae,[1] Kazutaka Akiyoshi,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Hiroki Sato,[2] Yusuke Ohshima,[2] Tsukasa Torimoto[1]

Quantum dots (QDs) composed of multinary semiconductors exhibit optical properties that are tunable by changing the particle size and the chemical composition. They have been intensively investigated for the application to biological imaging probes in the near-IR region. Here, we report the solution-phase synthesis of Ag-Au-Te QDs with low toxicity. The QDs were prepared by mixing corresponding metal complexes and Te compounds in an organic solvent at 100 ºC. The composition of the resulting QDs varied depending on the Ag/Au ratio in the precursors. Ag_3AuTe_2 QDs with a particle size of 6.3 nm were produced when synthesized with an Ag/Au ratio of 3. Their absorption onset wavelength was observed at about 1400 nm in the near-IR region.
Keywords：Quantum Dot; low toxicity; Near-IR responsivity; Bioimaging

低毒性多元半導体からなる量子ドットは、粒子サイズと化学組成制御によってエネルギーギャップ(Eg)を変化させることができ、生体イメージングのための発光プローブとして注目されている。これまでに私たちは、Ag_2S 量子ドットに Au ドープすることによって、近赤外光領域の約 800 nm に発光ピークを示す Ag_3AuS_2 量子ドットを作製することに成功した(1)。本研究では、多元量子ドットの光応答をさらに長波長化するために、Ag_3AuTe_2 量子ドットの液相合成とその光化学特性制御を試みた。

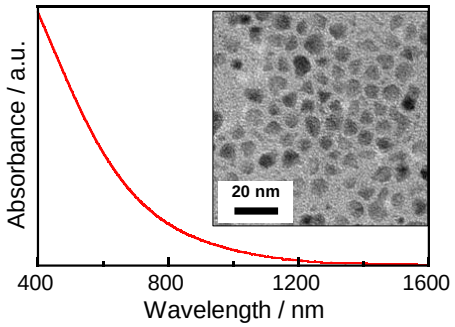


Fig. 1. Absorption spectrum of Ag-Au-Te QDs. (Inset) A TEM image of the QDs.

酸化テルルを 1-ドデカンチオールに加え、100℃で 5 分間加熱することで Te 前駆体溶液を作製した。この Te 前駆体溶液に、酢酸銀と塩化金酸を含むオレイルアミン溶液を加え、100℃で 15 分間加熱することで Ag-Au-Te 量子ドットを作製した。

前駆体の金属組成比 Ag/Au=3 で合成した量子ドットは粒径 6.3 nm の多角形粒子であり、その組成は Ag : Au : Te = 49 : 16 : 35 と化学量論組成比に近いものであった。粒子の XRD パターンは、立方晶 Ag_3AuTe_2 によく一致した。得られた量子ドットは、吸収端波長を約 1400 nm に示し、Ag_2Te 量子ドットのもの（約 1600 nm）よりも短くなった。これらのことから、Ag_2Te 量子ドットに Au ドープすることによって、近赤外光領域に Eg を持つ Ag_3AuTe_2 量子ドットを作製することに成功した。

(1)長谷川万里子ら, 2021 年電気化学秋季大会(札幌), 2B07.

© The Chemical Society of Japan

Controllable Plasmonic Properties of Cu-Ge-S Multinary Quantum Dots with Ag^+ Doping

([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Murata Manufacturing Co., Ltd.*) ○ Yuning Mu[1], Kazutaka Akiyoshi[1], Tatsuya Kameyama[1], Norikazu Fujihira[2], Tsukasa Torimoto[1]
Keywords: Semiconductor, Quantum dot, Cu-Ag-Ge-S

Semiconductor quantum dots (QDs) have attracted much attention for solar light conversion systems due to the tunability of optical properties and electronic structure with particle size and composition. Conventional binary QDs such as CdSe and PbS contain highly toxic elements, limiting their practical application. Thus, environmentally friendly multinary QDs composed of less toxic elements have been intensively investigated. Previous studies have highlighted I-IV-VI group QDs such as Ag_8GeS_6,[1] Cu_2SnS_3,[2] and Cu_2GeS_3[3] as promising alternatives due to their low cost, low toxicity, and potential electronic properties. In this work, we report a novel solution-phase synthesis of Ag^+-doped Cu-Ge-S (Cu-Ag-Ge-S) QDs and their tunable optical properties in the near-IR region.

Cu-Ag-Ge-S QDs were synthesized by reacting metal precursors of $(Ge(gly)_2(H_2O)_2$, $Cu(DDTC)_2$, and AgDDTC with thiourea in a mixture solution of oleylamine and 1-dodecanethiol at 150°C for 20 min. The optical properties of resulting Cu-Ag-Ge-S QDs were controlled by varying the precursor ratio Cu/(Cu+Ag) (= x).

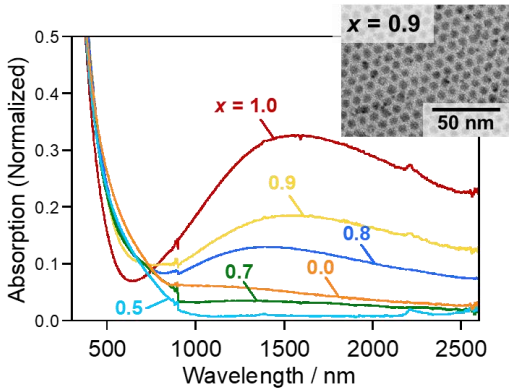


Fig. 1 Absorption spectra of Cu-Ag-Ge-S QDs prepared with different Cu/(Cu+Ag) (= x) ratios.

Spherical particles were formed regardless of the precursor ratio. Notably, the QDs prepared with x = 0.9 had 6.4 nm in the average diameter with a very narrow size distribution, forming a two-dimensional hexagonal array (Fig. 1). The absorption onset of QDs were red-shifted from 620 nm to 1100 nm with a decrease in the x value (Fig. 1), indicating a decrease in the bandgap from 2.02 eV to 1.13 eV. Furthermore, a broad peak assignable to the localized surface plasmon resonance (LSPR) was observed around 1500 nm for QDs with x > 0.7. The LSPR peak intensity decreased with decreasing x value, probably due to the decrease of carrier density originating from Cu-related defect sites.

1) D. I. Bletskan, *et al., Semicond Phys. Quant.*, **20**, 19 (2017).
2) X. Liu, *et al., Chem. Mater.*, **27**, 1342 (2015).
3) Q. Chen, *et al., Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 08RC20 (2018).

© The Chemical Society of Japan

酸素還元反応触媒用の $L1_1$ 型 Pt–Cu–Co 三元合金ナノ粒子の合成

（京大化研[1]・京大院理[2]・京大院人環[3]）○松本 憲志[1]・坂口 妃万里[2]・佐藤 良太[1]・内本 喜晴[3]・寺西 利治[1,2]
Synthesis of $L1_1$-type Pt–Cu–Co ternary alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction catalyst ([1]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Science, Kyoto University*, [3]*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*)
○Kenshi Matsumoto[1], Himari Sakaguchi[2], Ryota Sato[1], Yoshiharu Uchimoto[3], Toshiharu Teranishi[1,2]

An anisotropic strain of surface Pt close-packed planes of $L1_0$-type Pt-based alloy@Pt core@shell nanoparticles (NPs) can enhance the catalytic activity for oxygen reduction reaction (ORR), indicating that other ordered alloy NPs like $L1_1$-type NPs could show high ORR activities. Only PtCu alloy can form $L1_1$-type structure as a thermodynamically stable phase, indicating the difficulty in fabricating $L1_1$-type ternary alloy. Here, we show the synthesis of $Pt_1Cu_{0.9}Co_{0.1}$ NPs with $L1_1$-type phase. Atomic-resolution EDX elemental maps revealed that the $L1_1$-type phase was composed of alternating Pt–Co alloy and Cu monolayers unlike $L1_0$-type $Pt_1Cu_{0.5}Co_{0.5}$ alloy NPs consisting of Pt and Co–Cu monolayers. This result indicates that Pt-poor $L1_1$-type phase can be formed and show a potentially high ORR activity.
Keywords : $L1_1$-type PtCuCo Ternary Alloy Nanoparticle, Oxygen Reduction Reaction Catalyst, Phase Stability

固体高分子形燃料電池では、正極での酸素還元反応（ORR）が燃料電池反応全体の律速段階であり、高い電極触媒活性を有する Pt が大量に必要となる。そこで高価な Pt の使用量削減と ORR 活性向上のために、Pt 基合金コア／Pt シェル（Pt 基合金@Pt）ナノ粒子が注目されている[1]。中でも $L1_0$ 型 $Pt_1Co_{0.5}Ni_{0.5}$@Pt ナノ粒子は、Pt シェルの最密充填面（Pt{111}）の異方的な原子間距離の縮小により ORR 中間分子の吸着エネルギーが最適化され、優れた ORR 活性を示すことが報告されている[2]。$L1_1$ 構造は同様の効果が期待できる数少ない結晶相であるが、熱力学的に安定な $L1_1$ 構造をとる合金は PtCu 合金のみのため、三元合金化による格子変調は挑戦的な課題である。そこで本研究では、優れた ORR 触媒の形成に向けて Pt–Cu–Co 合金を合成し、$L1_1$ 型構造の形成可能な組成比について検討した。

平均粒径 7.6 nm の $Pt_1Cu_{1-x}Co_x$（x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5）合金ナノ粒子を同時還元法により合成した後、還元熱処理により規則化を促した。粉末 XRD 測定から、$L1_1$ 型構造（$x \leq 0.1$）、$A1$ 構造（$x = 0.2$）、$L1_0$ 型構造（$x \geq 0.3$）が形成され、Co 量の増加に伴い $L1_1 \rightarrow A1 \rightarrow L1_0$ と結晶構造が変化することがわかった。また、原子分解能 EDX 元素マッピングにより、$L1_0$ 型 $Pt_1Cu_{0.5}Co_{0.5}$ は Pt 1 原子層／Cu–Co 合金 1 原子層の積層構造であったのに対し、$L1_1$ 型 $Pt_1Cu_{0.9}Co_{0.1}$ は Pt–Co 合金 1 原子層／Cu 1 原子層の積層構造であった（図 1）。これは $L1_0$ 型構造と異なり、Pt 量のより少ない $L1_1$ 型 $Pt_{1-x}Cu_1Co_x$ 相の形成が可能であることを示唆しており、優れた ORR 触媒になる可能性がある。当日は ORR 触媒活性についても紹介する。

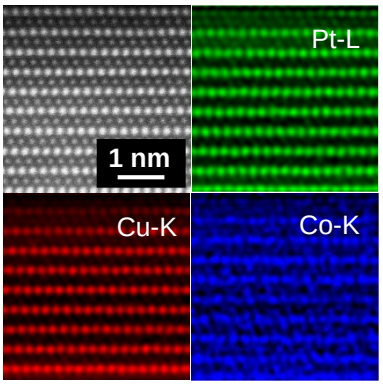


図 1. $L1_1$ 型 $Pt_1Cu_{0.9}Co_{0.1}$ 合金ナノ粒子の HAADF-STEM 像と EDX 元素マップ図

[1] P. Strasser *et al., Nat. Chem.* **2010**, *2*, 454. [2] J. Li *et al., J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19209.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of Multi-Element Metal Sulfide Nanosheets

([1]*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○ Megumi Mukoyoshi,[1] Hiroshi Kitagawa[1]

Keywords: Multi-Element Nanoparticles; Metal Sulfides; Nanosheets

Multi-element nanoparticles (NPs), including high-entropy alloy (HEA) NPs consisting of five or more elements with equal or relatively large compositions, have been intensively studied in recent years. Research on multi-element NPs has recently extended beyond alloy synthesis to include ceramics as well. Although alloys and oxides are the most common multi-element materials, multi-element metal sulfides have recently garnered increasing attention. The diverse range of their structures makes multi-element metal sulfide NPs more attractive because they offer not only compositional diversity but also structural diversity of exploration. However, due to synthesis challenges, there have been limited reports on synthesis of multi-element metal sulfide NPs.

In this study, we have synthesized novel multi-element metal sulfide NPs composed of early transition metals (Nb, Mo, and W) and 3d transition metals (Co and Ni), denoted as (NbMoWCoNi)S_x. The samples were synthesized via a facile wet chemical method using oleylamine solution and sulfur source (CS_2 or S). From transmission electron microscopy (TEM) image, it is suggested that the synthesized NPs have assembled structure of thin nanosheets (**Fig. 1a**). The powder X-ray diffraction (PXRD) pattern shows weak signals characteristic of the 2H-MoS_2 structure, indicating the nano-monolayer structure.

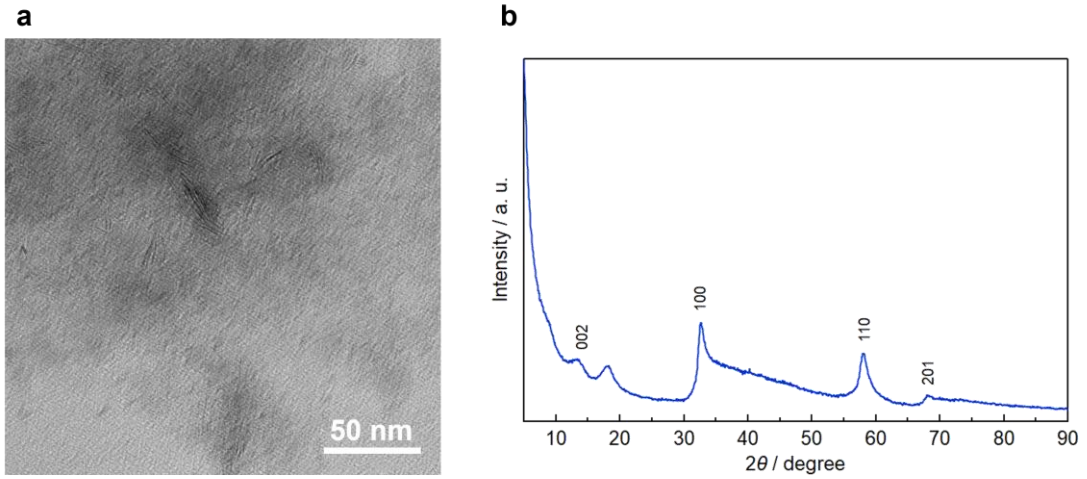


Fig.1 (a) The TEM image of (NbMoWCoNi)S_x NPs. (b) The PXRD pattern of (NbMoWCoNi)S_x NPs.

© The Chemical Society of Japan

Novel Simultaneous Flow Synthesis of Metal and Oxide Nanoparticles using Supercritical Fluids

([1]*Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.,* [2]*Hakubi Center, Kyoto Univ.* [3]*URC, Kyushu Univ.*)
○Seiga A. Miyashita Ostermann,[1] Kohei Kusada,[1,2] Takaaki Toriyama,[3] Tomokazu Yamamoto,[3] Yasukukazu Murakami,[3] Hiroshi Kitagawa[1]
Keywords: Metal nanoparticles; Oxide nanoparticles; Flow reactor; Supercritical fluids

One of the conventional synthetic methods of a heterogeneous catalyst with metal nanoparticles (NPs) is the calcination of oxides impregnated with a metal precursor, in which the metal NPs and oxides are synthesized separately. Using this method, metal NPs are formed and physically attached to the surface of the oxide support. A simultaneous synthesis of the metal and oxide NPs could have the potential of a unique metal‐support interaction and might allow us to form structures which cannot be achieved by conventional methods. Here, we report a simultaneous synthesis of metal and oxide NPs for the first time, using a flow reactor with precisely controlled conditions.

The Pt and Ce precursors were injected into the ethanol aqueous solution under the supercritical condition. The Pt precursor was reduced by ethanol and the Ce precursor was oxidized by the supercritical water, resulting in Pt NPs attached to the CeO_2 NPs. The synthesis of the Pt/CeO_2 was confirmed by analytical methods such as X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and scanning transmission electron microscopy (STEM) (**Figure A**). The high-angle annular dark field (HAADF)-STEM image shows that the Pt NPs are well distributed on the CeO_2 surface. The average size and distribution of the Pt and CeO_2 NPs were 2.5±0.8 nm and 24.8±6.3 nm, respectively.

This method allows us to synthesize Pt/CeO_2 in a few seconds and could be applied to other systems. We discuss the catalytic activities and structure of the catalyst in detail.

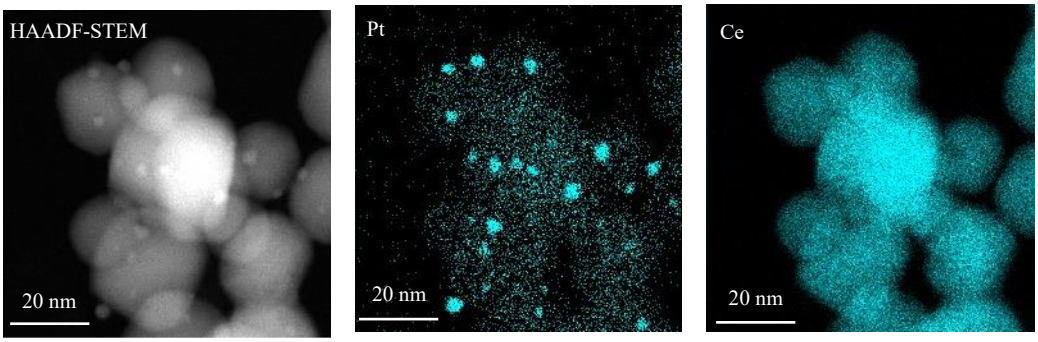


Figure A. HAADF-STEM image of the Pt/CeO_2 NPs and the corresponding EDX maps using the *L*-line characteristic X-ray from each element

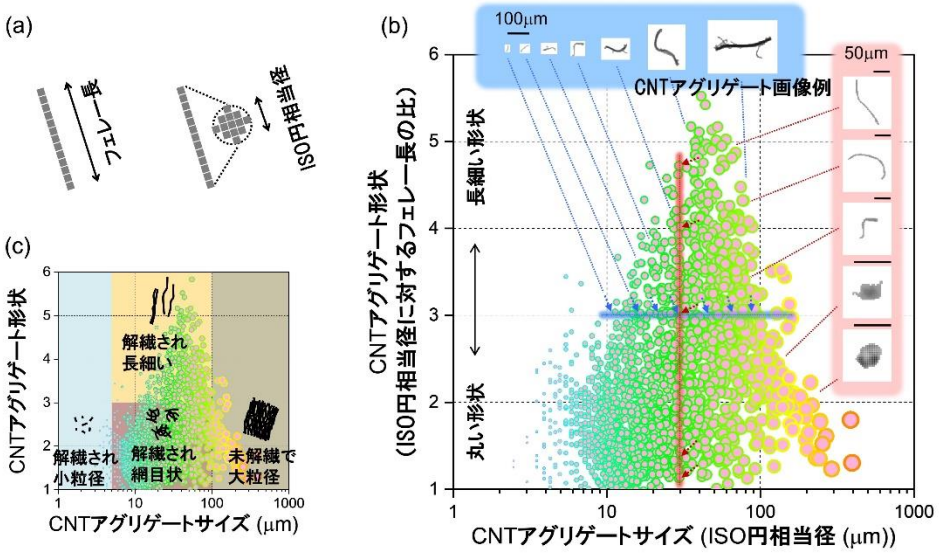
© The Chemical Society of Japan

フロー式画像解析による CNT アグリゲートの分散評価マップ

（産総研）○小橋 和文・フタバ ドン・室賀 駿・山田 健郎・岡崎 俊也・畠 賢治
A Quantitative Approach to Evaluate the Dispersion State of Carbon Nanotube Aggregates Using Particle Image Analysis (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*)○Kazufumi Kobashi, Don N. Futaba, Shun Muroga, Takeo Yamada, Toshiya Okazaki, Kenji Hata

The industrial application of carbon nanotubes (CNT) is coming into bloom. However, a quantitative analysis of CNT aggregates in the processes such as dispersion, kneading, molding, have been the common issue. To address the issue, the size and shape of thousands of CNT aggregates in the dispersion were investigated using particle image analysis from which we generated the map to describe the aggregate structures. By utilizing the map, we report the classification of CNT aggregates, the degree of dispersion, and the dispersion states.
Keywords : Carbon nanotube; Aggregate; Dispersion; Particle image analysis; Quantification

近年、カーボンナノチューブ(CNT)の実用化が進み、分散、混錬、成形加工等の工程で CNT 複数本の集合体であるアグリゲートの定量評価が共通課題となっている[1]。そこで我々はフロー式画像解析を用いて、CNT アグリゲートのサイズ・形状を指標とした分散評価マップを考案した（図）。CNT 分散液を対象としたアグリゲート（数千～数万粒子）の分類、分散の程度、および分散状態について報告する。



図（a）粒子サイズを表すフェレー長と ISO 円相当径の模式図、（b）サイズ・形状を指標とした CNT 分散評価マップ、（c）サイズ・形状が異なるアグリゲートの 4 分類

1) K. Kobashi et al. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, *3*, 1391.

© The Chemical Society of Japan

遠心分離・再分散によって精製した銀ナノ粒子凝集体の SERS 特性

(滋賀県大院工[1]・アーカイラス株式会社[2]・京大院工[3]・滋賀県大工[4])
○小山 奈津季[1]、福岡 隆夫[2,3]、奥 健夫[4]、秋山 毅[4]

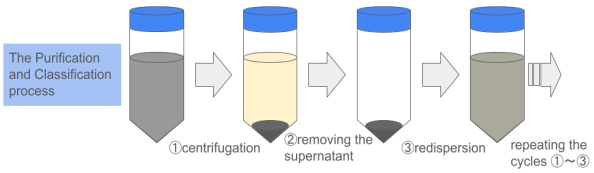
Surface enhanced Raman scattering properties of citrate-stabilized silver nanoparticle aggregates purified by a combination of centrifugation and redispersion

([1]*Graduate School of Engineering, The University of Shiga Prefecture*, [2]*Archilys Corporation*, [3]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [4]*School of Engineering, The University of Shiga Prefecture*[4]) ○Natsuki Koyama[1], Takao Fukuoka[2,3], Takeo Oku[4], Tsuyoshi Akiyama[4])

Gold / silver nanoparticles absorb light, and the localized concentrated electromagnetic field is generated around nanoparticles. This field is called as localized surface plasmon resonance, which contribute to enhance Raman scattering efficiencies. Our research group developed the purification protocol of citrate stabilized silver nanoparticles (AgNPs) using a combination of centrifugation and redispersion processes towards high sensitive detection of very small amount of molecules. In this research, the aggregates of the purified AgNPs were prepared by salting out using NaCl. The absorption spectrum of the aggregates showed in the wavelength region longer than 520 nm. Raman scattering enhancement properties of the aggregates were evaluated using Raman probe molecule. Time dependence of the obtained Raman spectra indicated higher stability comparing to the case of the aggregates of the corresponding unpurified AgNPs.

Keywords : Localized surface plasmon resonance, Surface enhanced Raman scattering, Aggregation and dispersion, Nano particles, Photochemistry

金や銀などの貴金属のナノ粒子は、そのプラズモン共鳴に基づいて光エネルギーを吸収し局所的な電磁場を生じる。この効果は局在表面プラズモン共鳴と呼ばれ、ラマン散乱の増強を引き起こすことが知られている。当研究グループは、極微量の化学物質の検知や分析手法への応用を目指して、クエン酸イオンを保護剤とする銀ナノ粒子を、遠心分離と超純水への再分散によって分級し、精製する方法を開発した[1)]。本研究では、精製された銀ナノ粒子を塩化ナトリウムで塩析して得られた凝集体を、光吸収とプローブ分子のラマン散乱スペクトルによって評価した。その結果、銀ナノ粒子の凝集開始直後には、孤立した単粒子が示す 420 nm の光吸収に加えて 520 nm 以上の長波長域で光吸収帯がみられた。また、532 nm のレーザーを用いた際のラマン散乱スペクトルの経時的安定性は、銀ナノ粒子の精製操作によって向上したことが参照系との比較で明らかとなった。



1) N. Koyama, T. Akiyama, T. Oku, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2021**, 60, 027002.

© The Chemical Society of Japan

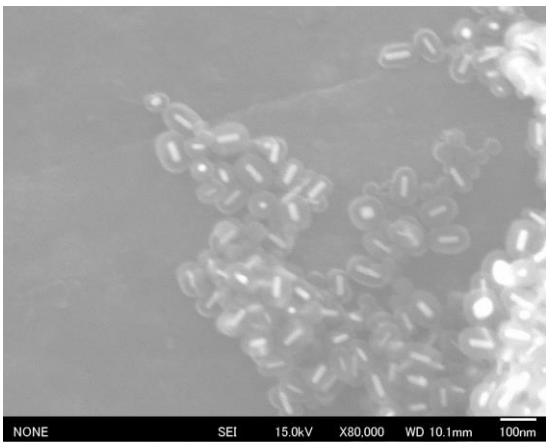
粒子界面に蛍光部位を導入したシリカコート金ナノロッドの創製

（山梨大院総合）○新森 英之・山崎 圭
Fabrication of silica-coated gold nanorods with fluorescent chromophores on particle surface (*Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi*) ○ Hideyuki Shinmori, Kei Yamazaki

Gold nanorods (AuNRs) have much interest because of their shape-dependent optical properties and potentially wide ranges of applications, such as nanotechnology and biotechnology. It is known that the absorption spectra of AuNRs are characterized by the much weaker transverse surface plasmon band and the dominant longitudinal surface plasmon band with the wavelength of the absorption band being strongly dependent on the aspect ratio of AuNRs. In this study, we report the synthesis of fluorescent silica-coated gold nanorods with fluorescent chromophores on particle surface of AuNRs. Firstly, AuNRs were coated with silica, and then the amino groups were introduced onto the surfaces of the silica shell using silane coupling agents. Secondly, the nanoparticles were appended by dansy moieties and rare-earth complexes, europium complexes. The obtained core-shell nanostructured particles indicated obvious luminescence.
Keywords : Gold Nanorods; Silica Coating; Fluorescent Chromophores; Care-shell Nanostructure; Surface Modification

金ナノロッドは可視光から近赤外光の波長域に特徴的な光吸収を示すために、ナノテクノロジーやバイオテクノロジー等への応用が期待させるナノ材料のひとつである。これはプラズモン吸収帯と呼ばれ、金ナノロッドの異方性形状に起因した長軸に由来するモードの長波長吸収帯と短軸由来モードの短波長吸収帯が存在し、その吸収スペクトルはスプリット型となる。しかしながら、金ナノロッド自体は金界面において消光現象を引き起こすために蛍光プローブとしての利用価値が低い。そこで本研究では、シリカコート金ナノロッドのシェル界面に蛍光部位を導入した複合ナノ材料を創製し、有効な発光が見られるかを調査した。

金界面に直接蛍光部位を修飾した金ナノロッドは殆ど発光しなかった一方で、隔離スペーサーと成り得るシェル層を有するシリカコート金ナノロッドにシランカップリング剤を介して蛍光性ダンシル基やユウロピウム錯体を導入して得られた蛍光分子修飾シリカコート金ナノロッド（右図）は明らかな発光性を有していた。この結果は、蛍光部位の修飾を金界面から一定距離に調整することで蛍光性金ナノロッドが創出できることを意味する。



1) H. Shinmori, K. Yamazaki, A. Shinohara, U.S. Patent Application No. 17/144877 (2021).

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

MOF と金属ナノ粒子からなる新規コアーサテライト複合体の合理的合成

（甲南大）○村上 由依・髙嶋 洋平・鶴岡 孝章・赤松 謙祐

Rational synthesis of new core-satellite composite constructed from a metal-organic framework and metal nanoparticles (*Department of Nanobiochemistry, Frontiers of Innovative Research in Science and Technology, Konan University*) ○Yui Murakami, Yohei Takashima, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are promising porous materials and used in a field of catalysis. In this work, we have constructed new core-satellite composites from a MOF as core and Pd nanoparticles as satellite by using trimethylsilylacetylene as modulator. In this presentation, the rational synthesis of this composite and its further modification with Ag NPs will be explained.

Keywords：Metal-Organic Framework; Metal Nanoparticles; Composite

多孔性金属錯体（MOF）は、金属イオンと有機配位子が自己集合することにより形成される結晶性の多孔質材料であり、ガスの貯蔵・分離材料や触媒としての利用を目的とした研究がこれまで報告されている。中でも金属ナノ粒子を担持させた複合体は高い触媒活性が期待できるためこれまで数多くの例が報告されているが、そのほとんどが細孔内に担持させたものである。細孔内への担持は金属ナノ粒子を安定的に固定化できるという利点がある一方で、細孔を活かしたさらなる機能化は困難である。そこで本研究では、MOF の結晶表面に金属ナノ粒子を選択的に担持させることによる新規コアーサテライト複合体の合成を目的とした。

大きな 2 種類の細孔を有している Cr ベースの MOF（MIL-101）と酢酸パラジウムをアセトン中で撹拌することで MIL-101 の細孔内に酢酸パラジウムを導入した後、トリメチルシリルアセチレン溶液中で水素還元を行うことによりパラジウムナノ粒子を形成させた。得られた複合体（PdNP on MIL-101）を TEM にて観察したところ、約 3.1 nm のパラジウムナノ粒子が MIL-101 結晶表面に担持されていることが明らかになった（**Figure** a）。本複合化プロセスを確認するため、経時変化を TEM で観察したところ、パラジウムナノ粒子は細孔外で形成された後、結晶表面に担持されることが分かった。さらに、合成されたパラジウムナノ粒子表面がトリメチルシリルアセチレンによって保護されている点に着目し、銀ナノ粒子によるさらなる機能化を試みた。フッ化カリウムを用いてトリメチルシリル基を脱離させ、硝酸銀を用いて銀イオンをパラジウムナノ粒子表面上に吸着させた後、それらをトリメチルシリルアセチレン溶液中で水素によって還元した。得られた複合体（AgNP and PdNP on MIL-101）を TEM で観察したところ、MIL-101 結晶表面に約 7.3 nm の銀ナノ粒子が形成されていることが明らかになった（**Figure** b）。

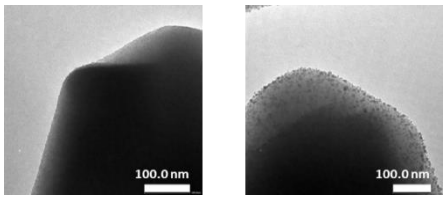


Figure TEM images of (a) PdNP on MIL-101 and (b) AgNP and PdNP on MIL-101

© The Chemical Society of Japan

超音波浮揚液滴を利用したリキッドマーブルの作製

（東理大工[1]・慶大理工[2]）○中澤 歩美[1]・佐川 拓矢[1]・松原 輝彦[2]・佐藤 智典[2]・橋詰 峰雄[1]

Preparation of Liquid Marbles Using Ultrasonically Levitated Droplets ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*, [2]*Department of Biosciences and Informatics, Keio University*) ○Ayumi Nakazawa,[1] Takuya Sagawa,[1] Teruhiko Matsubara,[2] Toshinori Sato,[2] Mineo Hashizume[1]

Droplets levitated by ultrasonic waves are expected to be used as a new reaction field that does not require a container. On the other hand, the droplets stabilized by adsorption of hydrophobic particles at the gas-liquid interface are called liquid marbles, which are attracting attention as a liquid that does not wet and spread on the substrate. In this study, we used ultrasonic levitation techniques to prepare liquid marbles, and investigated the availability of this system as a new nanomaterial fabrication method. A 5 wt%-dispersion was prepared using lycopodium as hydrophobic particles and hexane as the dispersing medium. We confirmed that the liquid marbles were successfully prepared when applying 1 μL of the dispersion several times to the surfaces of 3 μL of ultrasonically levitated water droplets. On the other hand, conventional liquid marbles were also prepared by dropping and rolling 3 μL of water onto a container lined with lycopodium. The mass and shape changes of these liquid marbles under ambient conditions were compared, and the results indicated that both liquid marbles had comparable strength.

Keywords: Liquid Marbles; Ultrasonic Levitation; Lycopodium

超音波により浮揚させた液滴は容器を必要としない新たな反応場として期待されている [1]。また疎水性粒子を気液界面に吸着し安定化した液滴はリキッドマーブル（LM）と呼ばれ、基材に濡れ広がらない液体として注目されている [2]。本研究では、超音波浮揚技術を利用して LM を作製し（Fig. 1）、新たなナノ材料作製法としての可能性について検討した。

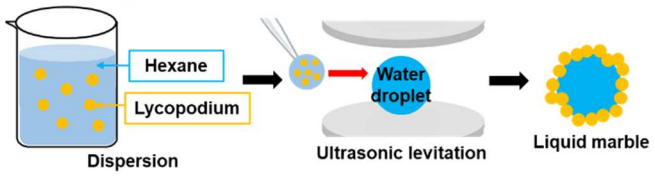


Fig. 1. Preparation of liquid marbles using ultrasonic levitation system.

石松子（*Lycopodium*）を疎水性粒子、ヘキサンを分散媒として用いて 5 wt%の分散液を調製した。超音波浮揚させた 3 μL の水滴の表面にこの分散液を 1 μL ずつ数回添加したところ、LM が作製できることを確認した。また従来法として石松子を敷き詰めた容器上に 3 μL の水を滴下し、転がすことで LM の作製を行った。両手法で得られた LM の安定性を評価するため、大気中一定時間静置した際の質量および形状変化を比較した。その結果、両者とも同等の強度をもつ LM であることが示唆された。超音波浮揚技術を用いる方法は従来法よりも少量の疎水性粒子で LM を作製可能である、作製過程で不完全な被覆状態の LM を得ることができるなどの特徴がある。

1) T. Matsubara, K. Takemura, *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 1–5.
2) S. Fujii, S. Yusa, Y. Nakamura, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **2016**, *89*, 75‐80.

© The Chemical Society of Japan

ポルフィリン誘導体を有するラトル型シリカナノ粒子による金属イオンの蛍光検出

（和歌山大システム工[1]・大阪技術研[2]）○川島 愛未[1]・中原 佳夫[1]・渡辺 充[2]・玉井 聡行[2]、矢嶋 摂子[1]

Fluorescent Detection of Metal Ions by Rattle-Type Silica Nanoparticles Bearing Porphyrin Derivatives ([1]*Wakayama University*, [2]Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Ami Kawashima,[1] Yoshio Nakahara,[1] Mitsuru Watanabe,[2] Toshiyuki Tamai[2], Setsuko Yajima

Porphyrin derivatives have a large absorption band around 400 nm, and their fluorescence intensity changes by complexation with metal ions at the center of porphyrin ring. This property makes them promising reagents for fluorescence analysis, but most of them are insoluble in water. In this study, we aimed to address this problem by using rattle-type silica nanoparticles and developed a porphyrin fluorescent sensor that improved water dispersibility. An overview of the synthesis is shown in Fig. 1. First, 5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)porphyrin (TAPP) was chemically modified with triethoxysilyl groups to obtain TAPP-encapsulated silica nanoparticles (TAPP@SiO_2 NPs) using a modified Stöber method. Then, the silica layer of TAPP@SiO_2 NPs were partly etched by reflux agitation in water to obtain TAPP-encapsulated rattle-type silica nanoparticles (TAPP@E-SiO_2 NPs). After the structure and fluorescence properties of TAPP@E-SiO_2 NPs were characterized, their performance as metal ion sensors was examined in water.
Keywords：Silica Nanoparticle; Porphyrin Derivative; Hot Water Etching; Metal Ion; Fluorescent Detection

ポルフィリン誘導体は 400 nm 付近に大きな吸収波長帯を持ち、ポルフィリン環の中心で金属イオンと錯形成すると蛍光強度が変化する特性を持つ。このことから蛍光分析試薬としての応用が期待されているが、その多くは水に不溶である問題があった。本研究ではラトル型シリカナノ粒子を用いてこの問題点の解決を目指し、水分散性を向上させたポルフィリン蛍光センサーを開発した。合成手順の概要を Fig.1 に示す。まず、5,10,15,20-テトラキス(4-アミノフェニル)ポルフィリン（TAPP）にトリエトキシシリル基を化学修飾させ、改良ストーバー法を用いて TAPP 内包シリカナノ粒子（TAPP@SiO_2 NPs）を得た。その後、水中で還流撹拌を行うことで、シリカ層が部分的にエッチングされ、TAPP 内包ラトル型シリカナノ粒子（TAPP@E-SiO_2 NPs）を得た。粒子の構造や蛍光特性を評価した後、水中で金属イオンセンサーとしての性能を調査した。

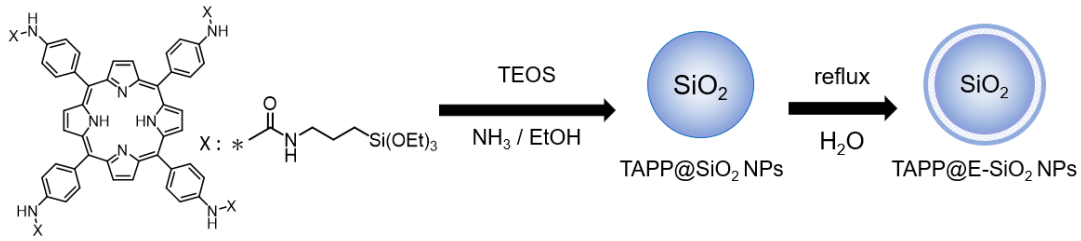


Fig.1 Synthesis of TAPP-encapsulated rattle-type silica nanoparticles.

© The Chemical Society of Japan

生理的条件下で安定に分散する金ナノ粒子の合成

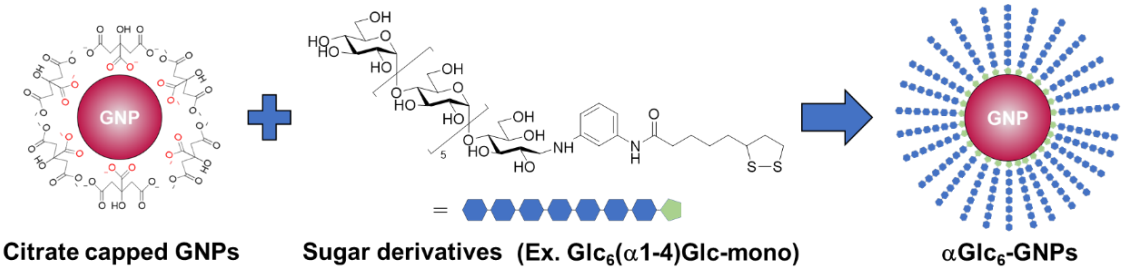
（鹿大院理工）○赤池 駿弥・若尾 雅広・隅田 泰生・新地 浩之
Synthesis of stably dispersible gold nanoparticles under physiological conditions
(*Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University*) ○Shunya Akaike, Masahiro Wakao, Yasuo Suda, Hiroyuki Shinchi

Gold nanoparticles (GNPs) are widely used in biomedical fields such as biosensing and drug delivery systems[1]. On the other hand, surface modification of the GNPs synthesized by citrate reduction is difficult due to the coordination of citric acid on their surfaces, and the GNPs easily aggregate under physiological conditions. In this study, we investigated the synthesis of GNPs that are stably dispersed under physiological conditions by using sugar chain derivatives consisting of sugar chains and thioctic acid linker molecules. GNPs with an average diameter of 12 nm were synthesized according to the method reported by Frens *et al.*[2] Glcα1-4Glc-mono or Glc_6(α1-4)Glc-mono were examined as surface ligands on the GNPs. The stably dispersed GNPs in phosphate-buffered saline (PBS) were obtained when Glc_6(α1-4)Glc-mono was immobilized at 50 ºC, and sugar length was an important factor in increasing dispersibility in PBS.

Keywords : Gold nanoparticles; Metal nanoparticles; Surface modification; Sugar chain

金ナノ粒子（GNPs）は、生体適合性が高く、多数の生体分子を固定化できることから、バイオセンシングやドラッグデリバリーシステムなどに利用されている[1]。一方、クエン酸還元法で合成される GNPs は、粒子径を調節可能であるが、表面にクエン酸が配位するため表面修飾が難しく、生理的条件下で凝集しやすい。本研究では、チオクト酸部分を有するリンカー分子に糖鎖を縮合した糖鎖誘導体を固定化した生理的条件下で安定な GNPs の合成について検討した。

Frens らの方法[2]を参考に、クエン酸還元法で平均粒径 12 nm の GNPs を合成した。この GNPs に対して、糖鎖誘導体である Glcα1-4Glc-mono、または Glc_6(α1-4)Glc-mono を固定化した（下図）。種々の条件を検討したところ、糖鎖誘導体のチオクト酸部分を水素化ホウ素ナトリウムで還元後に GNP を混合し、50 ºC で反応させることで、分散安定性の高い糖鎖固定化 GNPs を得ることができた。また、Glc_6(α1-4)Glc-mono を固定化した GNPs は、リン酸緩衝生理食塩水（PBS）中でも高い分散安定性を示し、糖鎖の鎖長が GNPs の分散安定性に重要であることが分かった。



1) Daniel, M.-C., *et al.*, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346. 2) Frens G. *et al.*, *Nat. phys.* **1973**, *241*, 20-22

© The Chemical Society of Japan

硫化亜鉛ナノ結晶における配位子脱離反応の形状依存性

（立命館大生命科学[1]・JST さきがけ[2]）○松尾 和香[1]・吉岡 大祐[1]・岡安 祥徳[1]・永井 邑樹[1]・小林 洋一[1,2]
Shape dependence of ligand desorption reactions in zinc sulfide nanocrystals ([1]*College of Life Sciences, Ritsumeikan Univ.*, [2]*PRESTO JST*) ○Waka Matsuo,[1] Daisuke Yoshioka,[1] Yoshinori Okayasu,[1] Yuki Nagai,[1] Yoichi Kobayashi[1,2]

In organic-inorganic composites, a detailed understanding of the surface state of nanocrystals (NCs) is important. Recently, we reported that perylene bisimide (PBI) coordinated to spherical zinc sulfide (ZnS) NCs is displaced from NCs quasi-reversibly by visible light irradiation. This ligand displacement reaction is induced by ultrafast photoinduced hole transfer from PBI to ZnS NCs and is expected to depend on the NC shape. This study investigates ultrafast charge separation and photoinduced ligand displacement in PBI-coordinated ZnS nanorods.

Keywords : Zinc sulfide; Charge separation; Radical anion; Nanocrystals; Ligand

コロイドナノ結晶表面に存在する有機配位子は、ナノ結晶の分散性、発光特性、触媒活性など、様々な物性において重要な役割を果たすことから、有機配位子の脱着過程を自在に制御できる技術は、基礎・応用両面において重要である。近年我々は、球状のコロイド硫化亜鉛ナノ結晶にペリレンビスイミド(PBI)を配位させた系において、超高速の電荷移動に伴いPBI がラジカルアニオンとして擬可逆的に脱離することを明らかにしている[1]。一方、脱離効率が低く、さらなる高効率化が期待される。本研究では、一軸方向だけ伸長した硫化亜鉛ナノロッドに PBI を配位した系（PBI-ZnS NRs）を合成し、それらの励起状態ダイナミクスおよび光脱離過程を明らかにしたので報告する。

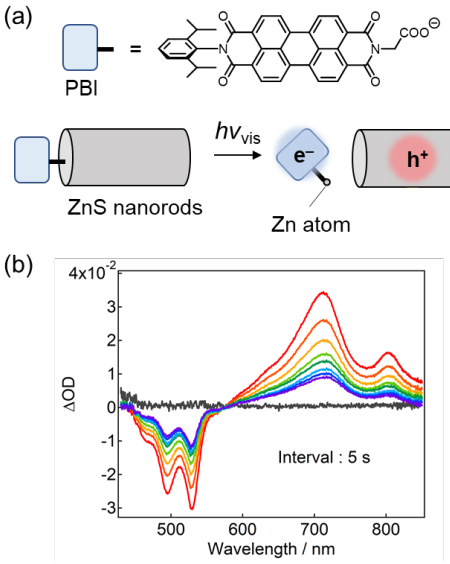


Fig. 1 (a) Photoinduced ligand displacement and (b) time evolution of the differential absorption spectra of PBI-ZnS NRs (PBI/ZnS = 7) in chloroform after light irradiation.

クロロホルム中の PBI-ZnS NRs に 525 nm の光(50 mW cm^{-2})を 20 秒間照射して PBI を選択的に励起すると、先行研究と同様、710 nm に PBI のラジカルアニオン由来のスペクトルが秒オーダーで観測された。先行研究と比較すると、PBI-ZnS NRs のラジカルアニオンの生成量が多く、また減衰速度が速いことが明らかになった。

1) D. Yoshioka, Y. Yoneda, Y. Chang, H. Kuramochi, K. Hyeon-Deuk, Y. Kobayashi. *ACS Nano*. **2023**, *17,* 11309–11317.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 A1443(14号館 [4階] 1443)

[A1443-2pm] 19. コロイド・界面化学

座長：河合 武司、河合 里紗

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1443-2pm-01]
アゾベンゼン骨格を有する分岐型両親媒性分子を含むベシクルの光応答性
○涛崎 僚平[1]、伴野 太祐[1]、朝倉 浩一[1]、佐々木 翔生[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1443-2pm-02]
光照射下での可逆的なベシクルーコアセルベートの構造転移
○久保島 健太[1]、小島 知也[1]、朝倉 浩一[1]、伴野 太祐[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1443-2pm-03]
エステルおよびチオエステル結合を有する両親媒性分子水溶液中での液滴の構造転移
○川脇 勇人[1]、朝倉 浩一[1]、伴野 太祐[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1443-2pm-04]
界面活性剤共存下での金クラスターのナノ結晶化と光学応答
○中島 捷吾[1]、須田 綾乃[1]、齋藤 結大[2]、七分 勇勝[1,2]、石田 康博[3]、小西 克明[1,2] (1. 北大院環境、2. 北大院地球環境、3. 理研CEMS)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1443-2pm-05]
【講演取り下げ】アントシアニン色素を含有した植物由来フォトクロミックゲル
○安間 美宥[1]、河野 芳海[2]、柴田 雅史[1] (1. 東京工科大学、2. 静岡大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1443-2pm-06]
【講演取り下げ】カリン果実粉体を用いたピッカリング乳化における粒子径と乳化性能の関係
○島田 歌乃[1]、柴田 雅史[1] (1. 東京工科大学)

英語
14:00 ~ 14:10
[A1443-2pm-07]
非天然アミノ酸を有する環状ジペプチドからなる超分子ヒドロゲルの創製と共集合アプローチによる特性調整
○新谷 勇喜[1]、片桐 洋史[3,4]、池田 将[1,2,5] (1. 岐阜大院連合創薬、2. 岐阜大iGCORE、3. 山形大院理工、4. 山形大院有機、5. 岐阜大COMIT)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1443-2pm-08]
化学修飾クラウンエーテルとタンニン酸からなる複合体へのタンパク質内包
○皿井 茉洋[1]、稲場 健斗[1]、幡野 明彦[2]、新倉 謙一[1] (1. 日本工業大学、2. 芝浦工業大学)

14:20 ~ 14:30
休憩

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1443-2pm-09]
ヒアルロン酸を構造化剤として用いた高内相エマルションの作製
○宍戸 祐太[1]、佐川 拓矢[1]、橋詰 峰雄[1] (1. 東京理科大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1443-2pm-10]
双性イオンポリマーの利用による難溶性薬剤の析出抑制
○松岡 沙恵[1]、松田 佑也[1]、石崎 建[1]、黒田 浩介[1] (1. 金沢大学)

英語
14:50 ~ 15:00
[A1443-2pm-11]
Au_{25} クラスターの凝集挙動に対する PEG 修飾リガンドの影響
○胡 暁雨[1]、齋藤 結大[2]、七分 勇勝[1,2]、小西 克明[1,2] (1. 北大院環境、2. 北大院地球環境)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1443-2pm-12]
鎖長の異なる単分散PEG化分子の水溶性に関する実験的検証および理論的考察
○濵口 怜[1]、木幡 愛[1]、菅井 祥加[2]、池口 満徳[3]、金原 数[1,2] (1. 東京工業大学、2. 国際先駆研究機構、3. 横浜市立大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1443-2pm-13]
アビジン‐ビオチン結合を利用した高分子マイクロチューブモーターの合成
○木村 光里[1]、小松 晃之[1] (1. 中央大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[A1443-2pm-14]
ペプチドナノワイヤ感応材料の堆積法に着目した水晶振動子マイクロバランスガスセンサの開発
○武田 勝学[1]、田中 航[1]、高橋 綱己[1]、細見 拓郎[1]、柳田 剛[1,2]、Jiangyang Liu[1] (1. 東京大学、2. 九州大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[A1443-2pm-15]

© 2024 公益社団法人日本化学会

第二高調波発生を用いた気水界面における両親媒性ビナフチル分子の力学的応答性のその場観察

○森 泰蔵[1]、Mikk Lippmaa[2]、中前 秀一[2]、小林 真隆[2]、秋山 英文[2] (1. 京大化研、2. 東大物性研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

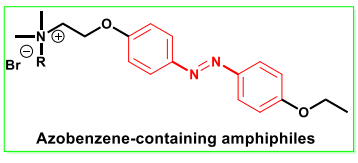
アゾベンゼン骨格を有する分岐型両親媒性分子を含むベシクルの光応答性

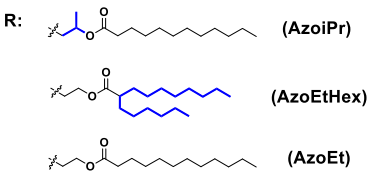
（慶大理工）〇涛崎 僚平・佐々木 翔生・朝倉 浩一・伴野 太祐
Photo-Responsiveness of Vesicles Containing Branched Amphiphiles with Azobenzene Skeletons (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) 〇Ryohei Tozaki, Shoi Sasaki, Kouichi Asakura, Taisuke Banno

Attempts have been made to develop functional vesicles whose uptaking and releasing abilities of chemical substances can be controlled by synthesizing amphiphiles based on the precise molecular design strategy. Here, we synthesized branched- and non-branched-type amphiphiles having azobenzene groups, and investigated their vesicle formation and photo-responsivity. Vesicles were observed at conditions of which the ratio of synthesized azobenzene-containing amphiphiles and phospholipids was 20/80 mol%. On the other hand, the fluorescence intensity of an environmentally responsive probe, Nile red, in vesicles containing branched-type azobenzene amphiphiles was significantly lower compared to those containing non-branched-type amphiphiles. This result suggested that the molecular packing in the vesicular membrane is weak due to the side chain in vicinity of the hydrophilic group. In addition, the fluorescence spectrum of Nile red revealed that hydrophilic substances can be incorporated under UV illumination.
Keywords : Vesicle; Azobenzene; Branched Amphiphiles; Photo-Responsivity

緻密な分子設計戦略のもと両親媒性分子を合成し、物質の取り込みや放射能を制御可能な機能性ベシクルを開発する試みがなされている。本研究では、光照射によりベシクルの膜構造を変化させることが可能な両親媒性のアゾベンゼン化合物 [1]に着目し、疎水基部分に分岐構造を導入した両親媒性分子 AzoiPr および AzoEtHex と、分岐構造を持たない AzoEt を合成し、リン脂質と混合させた際のベシクル形成能とその光応答性を調査した。

合成したアゾベンゼン化合物を 20 mol%含む条件では、ベシクルが観察された。一方、環境変調型プローブである Nile red を添加した試料の蛍光スペクトルには違いが見られ、AzoiPr を含む試料の蛍光強度は他のアゾベンゼン化合物を含むものよりも顕著に低かった。この結果は AzoiPr を含むベシクルは膜の流動性が高いことを示しており、両親媒性分子間の親水基近傍の側鎖により膜内の分子のパッキングは弱くなることが示唆された。また、各ベシクル分散液に紫外光照射したところ、Nile red の蛍光強度はいずれも低下し、光照射に伴って水溶性成分がベシクル膜内に取り込まれやすくなることが示された。





1) H. Sakai, A. Matsumura, S. Yokoyama, T. Saji, M. Abe, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10737.

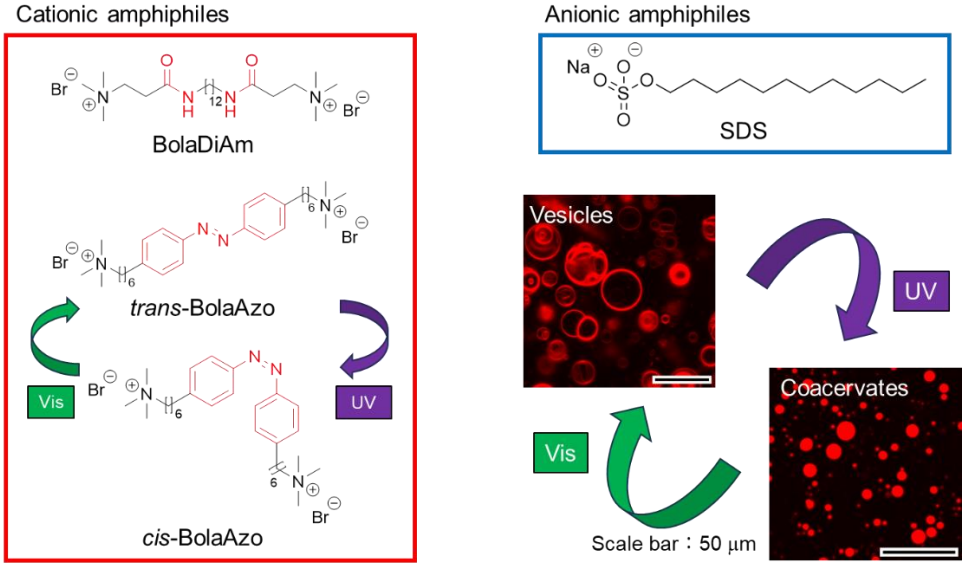
© The Chemical Society of Japan

光照射下での可逆的なベシクル—コアセルベートの構造転移

（慶大理工）○久保島 健太・小島 知也・朝倉 浩一・伴野 太祐
Reversible Structural Transition between Vesicles and Coacervates under Light Illumination (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Kenta Kuboshima, Tomoya Kojima, Kouichi Asakura, Taisuke Banno

Transition from a molecular assembly to other with completely different properties in response to slight changes in the external environment has drawn considerable attention from the viewpoint of controlling the uptake and release of chemical substances. We previously found that vesicles composed of azobenzene-containing bola-type cationic amphiphiles (BolaAzo) and sodium dodecyl sulfate (SDS) reversibly transferred to coacervates under UV illumination and to vesicles under the subsequent visible light illumination. Here, to investigate the influence of additives on the transition behavior, we investigated the photo-responsive transition of vesicles containing dicationic amphiphiles with amide linkages (BolaDiAm). The ratio of cationic and anionic components was constant at 60/40 mol%. When the ratio of BolaDiAm was 6 and 12 mol%, the reversive transition from vesicles to coacervates was confirmed. On the other hand, the transition was not observed at the condition using dicationic amphiphiles without amide linkages, suggesting that the introduction of amide linkages is associated with stabilization to form coacervates.
Keywords : Vesicles; Coacervates; Photo-Responsivity; Structural Transition; Amide Linkages

外部環境のわずかな変化に応答して分子集合体から全く別の構造体へと転移する現象は、物質の取り込みや放出の制御の観点から注目されている。我々はこれまでに、アゾベンゼン骨格を有するボラ型のカチオン性両親媒性分子（BolaAzo）とドデシル硫酸ナトリウム（SDS）からなるベシクルが紫外光照射下でコアセルベートへ、その後の可視光照射下でベシクルへと可逆的に転移することを見出した[1]。本研究では、一連の転移挙動への添加物の影響を調査する目的で、アミド結合を有するボラ型のジカチオン性両親媒性分子 BolaDiAm を配合し、ベシクル形成能と光照射による転移挙動について調査を行った。カチオン性成分とアニオン性成分の仕込み比を 60/40 mol%として、BolaDiAm の量を 6-24 mol%で変化させたところ、6 および 12 mol%の条件でベシクル—コアセルベートの可逆的な転移が認められた。一方、メチレン鎖のみからなるジカチオン性の両親媒性分子を用いた条件では、ベシクルからの転移が認められなかったことから、アミド結合の導入によりコアセルベートが安定化されやすくなることが示唆された。



1) T. Kojima, K. Terasaka, K. Asakura, T. Banno, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2023**, *669*, 131512.

© The Chemical Society of Japan

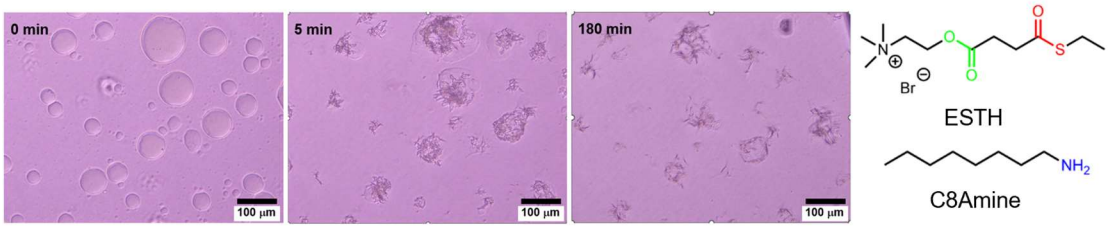
エステルおよびチオエステル結合を有する両親媒性分子水溶液中での液滴の構造転移

（慶大理工）○川脇 勇人・朝倉 浩一・伴野 太祐
Structural Transition of Droplets in Aqueous Solution of Amphiphiles Having Ester and Thioester Linkages (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○ Hayato Kawawaki, Kouichi Asakura, Taisuke Banno

Transformation of molecular self-assemblies into others with completely different properties triggered by chemical reactions has drawn considerable attention from the viewpoint of functional materials toward controlling the release and uptake of substances in response to the slight changes in environment. In this study, we focused on the amidation reaction between thioesters and amines and investigated the structural transition of molecular self-assemblies consisting of aliphatic amines in aqueous solution of the quaternary ammonium salt having ester and thioester linkages (ESTH). When octylamine was dispersed in ESTH aqueous solution, the structural transition from droplets to amorphous solids was observed after 3 h. From ^{1}H NMR analyses, the structural transition was considered by generation of monoamide and diamide compounds with a relatively high crystallinity through hydrolysis and amidation reactions of ESTH.
Keywords : Molecular Self-Assembly; Structural Transition; Fatty Amines; Ester Linkages; Thioester Linkages

化学反応をトリガーとして分子集合体が全く別の性質をもつ構造体へと転移する現象は、わずかな環境の変化に応じた物質の放出および取り込みの制御を指向した機能性材料の観点から注目されている。本研究では、生体内の穏やかな環境でも進行するチオエステルとアミンによるアミド化反応[1)]に着目し、エステルおよびチオエステル結合を有する第四級アンモニウム塩（ESTH）の水溶液中での脂肪族アミンからなる分子集合体の構造転移について検討を行った。

20 mM の ESTH 水溶液に同モル数のオクチルアミン（C8Amine）を分散させたところ、液滴から徐々に構造転移がみられ、3 時間後には非晶質な固体となった。調製直後の分散液の pH は 10.4 であり、一部の C8Amine が溶解し、中和されていることが考えられた。また、^{1}H NMR 測定より、試料中では ESTH のエステル結合の加水分解とともに、アミンとチオエステルのみならず、エステルとのアミド化反応の進行が認められた。以上の結果より、観察された構造転移は塩基性条件下での比較的結晶性の高いモノアミド化合物およびジアミド化合物の生成に伴う現象と推定された。



1) A. Torihata, K. Kuroda, *Synlett.* **2011**, *14*, 2035.

© The Chemical Society of Japan

界面活性剤共存下での金クラスターのナノ結晶化と光学応答

（北大院環境[1]・北大院地球環境[2]・理研 CEMS[3]）○中島 捷吾[1]・須田 綾乃[1]・齋藤 結大[2]・七分 勇勝[1,2]・石田 康博[3]・小西 克明[1,2]

Surfactant-induced nanocrystallization and optical responses of gold clusters

([1]*Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University*, [2]*Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University,* [3]*Riken CEMS*) ○Shogo Nakajima,[1] Ayano Suda,[1] Yuki Saito,[2] Yukatsu Shichibu,[1,2] Yasuhiro Ishida,[3] Katsuaki Konishi[1,2]

We previously demonstrated an aggregation-induced fluorescence-to-phosphorescence switching of [core+*exo*]-type gold clusters. This behavior was interpreted as a result of the formation of arranged cluster aggregates. In this work, we examined optical responses and aggregation structures of a cationic Au_8 cluster in the coexistence of anionic surfactants because surfactant micelles could act as templates for cluster aggregates. Interestingly, coexistence of a surfactant enhanced the photoluminescence of the Au_8 cluster, which was further enhanced after sonication.

Keywords : Gold cluster; Nanocrystallization; Sonication; Surfactant; AIE

近年、分子が分散状態から凝集状態となることで発光特性が変化する凝集誘起型発光（AIE）が注目されている。当研究室では、[core+*exo*]型骨格をもつジホスフィン配位 Au8 クラスターを凝集させると蛍光からリン光へと発光成分が変化し、AIE 挙動を示すことを明らかにした[1)]。さらに、界面活性剤を用いて水中でミセルのテンプレートを形成し、その中で Au8 クラスターを凝集させることができれば、新展開が見込める。

今回、$[Au_8(dppp)_4(CN)_2]^{2+}$を合成し、アセトニトリル / 水（10/90）混合溶液にアニオン性界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を添加したところ、発光増大に伴う球状ミセルの形成がみられた（State B; Fig. 1）。さらに、SDS 添加溶液を超音波照射したところ、発光強度の更なる増大およびナノ結晶の形成がみられた（State C; Fig. 1）。超音波照射によりミセル中で Au8 クラスターの結晶化が促進され、その結果発光増大が生じたと考えられる。また、ノニオン性界面活性剤 TritonX-100 共存下では界面活性剤濃度に応じて形状制御が可能なことがわかった。

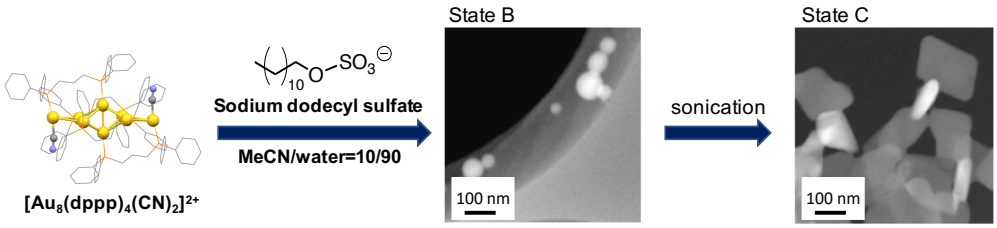


Fig. 1 Geometric structure of the Au_8 cluster and HAADF-STEM images of the clusters encapsulated by SDS micelles before and after sonication.

1) M. Sugiuchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17731.

© The Chemical Society of Japan

Development of supramolecular hydrogels from cyclodipeptide consisting of unnatural amino acids and tuning their property through co-assembly approach

([1]*United Graduate School of Drug Discovery and Medical Information Sciences, Gifu University*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University,* [3]*Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University,* [4]*Institute for Glyco-core Research (iGCORE), Gifu University,* [5]*Center for One Medicine Innovative Translational Research (COMIT), Gifu University*) ○Yuki Shintani,[1] Hiroshi Katagiri,[2,3] Masato Ikeda[1,4,5]
Keywords: Supramolecular hydrogels; Self-assembly; Cyclic dipeptide; Unnatural amino acid; Co-assembly

Cyclodipeptides (CDPs) exhibit a variety of biological activities and resistance to enzymatic hydrolysis[1] unlike their linear-dipeptide counterparts as well as self-assembling ability to form hydrogels[2]. The notable ability of CDPs to self-assemble would emerge from their structural rigidity and well-defined intermolecular hydrogen bonding patterns. Furthermore, the self-assembly of peptides containing unnatural α,α-disubstituted α-amino acids (α,αAAs) remains unexplored despite their potentials to provide chemical diversity and allow for the modulation of supramolecular structures[3].

In this study, we investigated the self-assembling propensity of three new CDPs (**cyclo-mFG**, **cyclo-mFL**, **cyclo-mFF**) consisting of α-methyl-L-phenylalanine (**mF**) as an α,αAA as shown in **Fig. 1**. We found that **cyclo-mFL** exhibit hydrogel formation ability. Moreover, we disclosed that co-assembly of **cyclo-mFL** with its non-methyl counterpart (**cyclo-FL**), which is also a hydrogelator[4], allows for the modulation of the rheological property of the resultant supramolecular hydrogels by varying the molar ratios (**cyclo-mFL**/**cyclo-FL**).

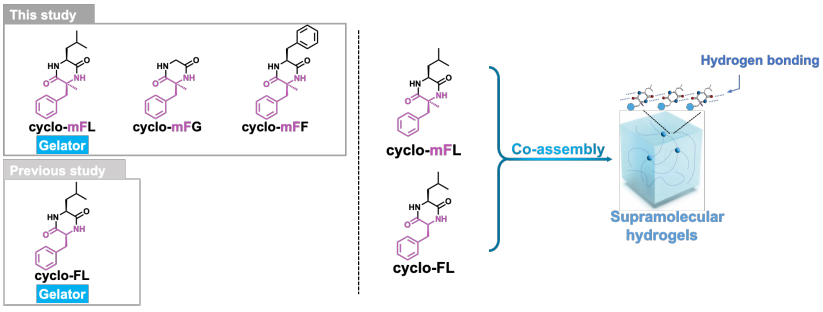


Fig. 1 Chemical structures of CDPs and schematic for the co-assembly behavior of **cyclo-mFL** and **cyclo-FL** to form hydrogels.

1) A. D. Borthwick, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 3641–3716. 2) K. Zhao, R. Xing, X. Yan, *Peptide Sci.*, **2021**, *113*, e24202. 3) H. Arakawa et al., *Polym. J.,* **2020**, *52*, 923–930. 4) X. Yan, et al., *Coll. Surf. A,* **2019**, *572*, 259–265.

© The Chemical Society of Japan

化学修飾クラウンエーテルとタンニン酸からなる複合体へのタンパク質内包

(日本工大工[1]・芝浦工大工[2]) ○皿井 茉洋[1]・稲場 健斗[1]・幡野 明彦[1]・新倉 謙一[1]

Encapsulation of Proteins into Chemically Modified Crown Ether-Tannic Acid Conjugates

([1]*Department of Applied Chemistry, Faculty of Fundamental Engineering, Nippon Institute of Technology,* [2]*Department of Materials Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology*) ○Mahiro Sarai[1], Kento Inaba[1], Akihiko Hatano[2], Kenichi Niikura[1]

Polymeric and inorganic particles have been used as carriers for drug delivery, however the simple and efficient encapsulation of protein drugs into the particles is still difficult. We found that particles of about 200 nm can be formed using medium and low molecules, tannic acid (TA) and crown ether (18C6).[1] In this study, we report that further chemical modification such as dimerization of 18C6 improves the thermal stability of the particles, and that the protein BSA can be encapsulated in these particles. The encapsulation rate of BSA using the dimerized-18C6 /TA is much higher than that of polyethylene glycol (PEG)/TA complex, which can be formed simply by mixing TA with polyethylene glycol (PEG), a water-soluble polymer. 18C6 selectively binds potassium ions. Since the presence of potassium ions increases the encapsulated amount of BSA, suggesting that electrostatic interactions are involved. Our method is versatile because proteins can be encapsulated simply by mixing with 18C6 and TA molecules.

Keywords : Tannic acid; Crown ether; Conjugation

薬剤輸送などの担体として高分子や無機粒子などが利用されているが、タンパク質薬剤を簡便に内包する機能という点はまだ十分であるとは言えない。我々はタンニン酸(TA)とクラウンエーテル(18C6)という中分子と低分子を使い、200 nm 程度の粒子を形成できることを見出した。[1] 本研究では 18C6 の二量化など、化学修飾による複合体の熱安定性の向上と、それらの複合体のタンパク質 BSA 内包性について報告する。修飾二量化 18C6/TA 複合体は、従来の水溶性高分子 PEG と TA を混合して得られる PEG/TA 複合体と比較して、非常に高い BSA 内包率を示した。18C6 はカリウムイオンを選択的に結合するが、カリウムイオンの存在によって、BSA の内包量も増加することから、静電的相互作用が関与していることが示唆された。本方法はただ混合するという単純な手法でタンパク質を内包でき、汎用性が高い。

1) S. Endo, M. Sarai, A. Hatano and K. Niikura, Supramolecular Conjugation between 18-Crown 6-Ether and Tannic Acid with Unique pH Responsiveness, *Chem. Lett.* **2023**, 52, 455-458.

© The Chemical Society of Japan

ヒアルロン酸を構造化剤として用いた高内相エマルションの作製

（東理大工）○宍戸 祐太・佐川 拓矢・橋詰 峰雄

Preparation of High Internal Phase Emulsions Using Hyaluronic Acid as a Structuring Agent

(*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Yuta Shishido, Takuya Sagawa, Mineo Hashizume

High internal phase emulsions (HIPEs) are highly concentrated emulsions with the internal phase volume ratio of 0.74 or higher and exhibit high viscosity. In this study, we focused on hyaluronic acid due to its high viscosity and water-retention ability and investigated its potential as a structuring agent for HIPE formation. The emulsions were prepared by using 0.6 mL of hyaluronic acid aqueous solution (0–1.0 wt%) as the water phase, 2.4 mL of soybean oil as the oil phase and Triton X-100 (0–1.5 wt%) as the surfactant. The samples were homogenized using an ultrasonic homogenizer under ice-cold conditions for about 4 minutes. The results showed that by adding hyaluronic acid, stable emulsions could be obtained under the conditions using lower amounts of surfactants compared to the conventional processes. The obtained stable emulsions were further characterized to evaluate the formation of HIPEs.

Keywords: High Internal Phase Emulsions; O/W Emulsions; Structuring Agent; Hyaluronic Acid

高内相エマルション（HIPEs）とは内相体積比が 0.74 以上の高濃度エマルションであり、その特徴として高い粘性を示す。食品、化粧品分野への応用や多孔質構造体作製の反応場として注目されている [1)]。本研究では高い粘性と保水性を有するヒアルロン酸に注目し、その HIPEs 形成における構造化剤としての可能性について調査した。

O/W 型の HIPEs の作製を目指し、水相に濃度 0–1.0 wt%のヒアルロン酸水溶液 0.6 mL、油相に大豆油 2.4 mL、界面活性剤に濃度 0–1.5 wt%のトリトン X-100 を使用し、氷冷条件下で超音波ホモジナイザーを用いて約 4 分間均一化を行うことでエマルションを作製した（Fig. 1）。その結果、ヒアルロン酸を水相に添加することで従来よりも少ない量の界面活性剤で安定なエマルションを作製できることがわかった。ヒアルロン酸の添加量は多ければよいのではなく、ある一定の濃度範囲で安定化効果が見られた。安定なエマルションについては、希釈法や色素法によるエマルションの型の判別や顕微鏡観察等により HIPEs に相当する構造を有するかについても評価を行った。

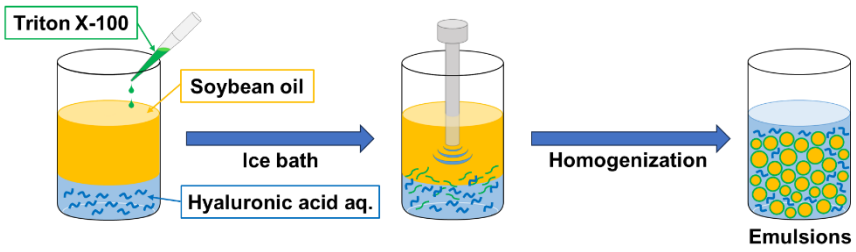


Fig. 1. Schematic illustration of this study.

1) N. R. Cameron, D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.* **1996**, *126*, 162–214.

© The Chemical Society of Japan

双性イオンポリマーの利用による難溶性薬剤の析出抑制

（金沢大理工）○松岡 沙恵・松田 佑也・石﨑 建・黒田 浩介
Inhibition of recrystallization of hardly soluble drugs by using zwitterionic polymers (*Faculty of Biological Science and Technology, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University*) ○Sae Matsuoka, Yuya Matsuda, Takeru Ishizaki, Kosuke Kuroda

Hardly soluble drugs are investigated drug effects with dissolving in DMSO and then diluting with medium. This dilution causes precipitation of the drugs, and the precipitation makes drug development difficult. We focused on the zwitterionic polymer with long alkyl chain, poly(ZI-C_{16}) to develop an additive to prevent precipitation of hardly soluble drugs from diluted drug/DMSO solutions. We used poly(ZI-C_{16}) and pure water as solvents for precipitation experiments of ezetimibe, a hardly soluble drug. Poly(ZI-C_{16}) inhibited precipitation of ezetimibe compared to pure water.
Keywords : zwitterion; precipitation; hardly soluble drug; ionic liquid; amphipathic

薬効試験では、一般的に難溶性薬剤は DMSO に溶解した後、培地で 100～1000 倍に希釈する [1,2]。難溶性薬剤は水溶解性が低く、培地で希釈する際に析出してしまうため薬剤開発を困難にしている。

そこで、DMSO に難溶性薬剤を溶解後、希釈しても析出しないようにする添加剤の開発を目的として、poly (ZI-C_{16}) (Fig. 1(a)) に注目した。Poly (ZI-C_{16}) は親水性部と疎水性部両方を持つため、水、難溶性薬剤の双方と相互作用して難溶性薬剤の溶解を維持できると考えた。

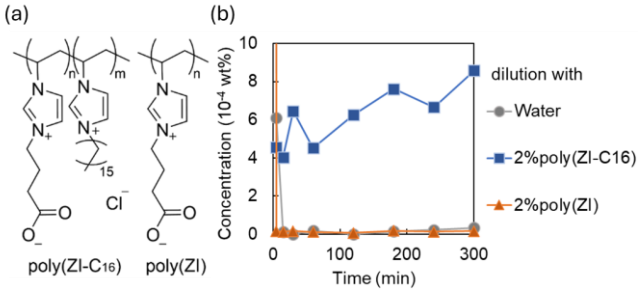


Fig. 1 (a) structures of zwitterionic polymer used in this study **(b)** solubility of Ezetimibe

しかし、poly (ZI-C_{16}) は DMSO に溶解しなかったため、薬剤/DMSO 溶液の添加剤として利用することはできなかった。そこで、希釈する溶媒側に poly (ZI-C_{16}) を添加して poly(ZI-C_{16}) の析出抑制能を検証した。難溶性薬剤であるエゼチミブを 4 wt% になるように DMSO に溶解し、2 wt% poly(ZI-C_{16}) 水溶液で 100 倍希釈して終濃度を 0.04 wt% とする析出試験を行った。溶液中の残留エゼチミブ濃度を HPLC で測定したところ 98.5 % 析出したものの、1.5 %が析出しなかった (Fig. 1(b))。エゼチミブ/DMSO 溶液を純水で希釈した場合は 99.9 % 析出したため、poly(ZI-C_{16}) はエゼチミブの析出抑制に有効であった。Poly (ZI) (Fig. 1(a)) で希釈した場合も 99.9 % 析出した。この結果から poly(ZI-C_{16}) の C_{16} 基が難溶性薬剤の析出抑制に効果的であることが示唆された。

1) G. Violante *et al*., *Biol. Pharm. Bull.* **2002**, 25(12), 1600-1603
2) J. Galvao *et al*., *FASEB J.* **2014**, 3, 1317-1330

© The Chemical Society of Japan

Effects of PEG-modified ligands on the aggregation behaviors of Au_{25} cluster

(*[1]Graduate School of Environmental Science and [2]Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University*) ○Xiaoyu Hu[1], Yuki Saito[1], Yukatsu Shichibu[1,2], Katsuaki Konishi[1,2]

Keywords: PEG modification, amphiphilic, Au clusters

The polymer-directed self-assembly of amphiphilic inorganic nanoscale compounds has emerged as a promising strategy for creating nanoparticle ensembles with enhanced collective properties.[1] When monomers are assembled into ordered structures, the resulting ensembles may exhibit unique physical and chemical properties distinct from individual compounds. In this study, we extended this approach by introducing amphiphilic ligands (PEG-alkanethiolate) into thiolate-stabilized Au_{25} clusters (Fig. 1), which are known as highly stable cluster species.

PEG-alkanethiolate ligands were selectively attached on the surface of Au_{25} clusters by conventional ligand exchange reaction. The UV-visible absorption spectra of the gold clusters in THF solutions exhibited variations upon increasing water content. dynamic light scattering measurements showed the growth of nanoscale objects with increasing water contents. Additionally, transmission electron microscopy (TEM) observations confirmed a distinct transformation of the aggregates, shifting from polygonal to circular shapes, as the proportion of water content increased (Fig. 2).

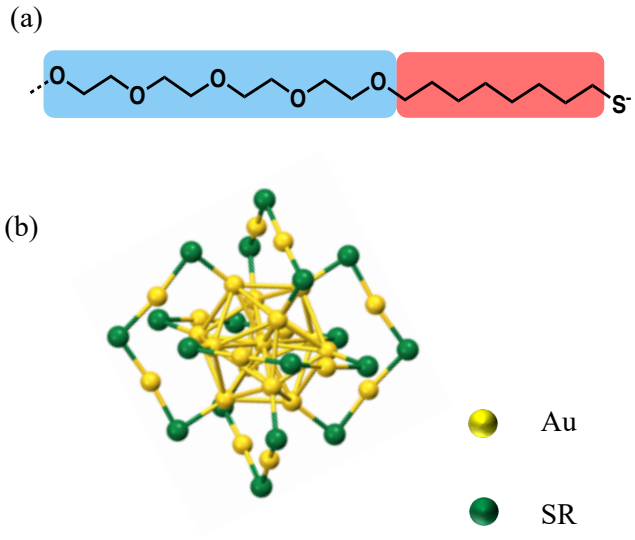


Fig. 1 Structures of (a) PEG-alkanethiolate (b) $Au_{25}(SR)_{18}$.

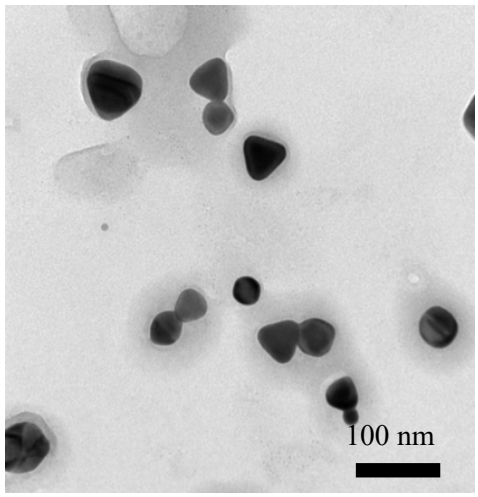


Fig. 2 TEM image of self-assembly.

1) C. Yi *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 12.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

鎖長の異なる単分散 PEG 化分子の水溶性に関する実験的検証および理論的考察

（東工大院生命 [1]・東工大 IRFI[2]・横市大院生命医科 [3]）○濵口 怜 [1]・木幡 愛 [1]・菅井 祥加 [2]・池口 満徳 [3]・金原 数 [1,2]

Theoretical and experimental studies on the water solubility of monodisperse PEGylated molecules carrying PEG chain with different length ([1]*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*International Research Frontiers Initiative, Tokyo Institute of Technology*, [3]*Graduate School of Medical Life Science, Yokohama City University*) ○Rei Hamaguchi,[1] Ai Kohata,[1] Hiroka Sugai,[2] Mitsunori Ikeguchi,[3] Kazushi Kinbara[1,2]

Polyethylene glycol (PEG) is a widely-used modifier to improve the water solubility of hydrophobic molecules because of its significant thermodynamic stabilization effect by hydration. However, it is difficult to experimentally evaluate the thermodynamic quantities of the water solubility of PEGylated molecules. Therefore, for the rational design of non-ionic and water-soluble molecules, the water solubility of oligo(ethylene glycol) with different length must be theoretically understood.

In this study, we attempted to elucidate the water solubility of PEGs with different chain length by performing the molecular dynamics simulations to calculate the free energy change during sublimation and hydration processes using the free energy perturbation method (Fig.). Furthermore, we synthesized a variety of monodisperse PEGylated molecules with different chain length, evaluated their water solubilities by using spectroscopic methods, and compared them to the simulated values.

Keywords: PEG; Amphiphilic molecules; Molecular Dynamics; Water Solubility; Hydration

ポリエチレングリコール（PEG）の修飾は水和により得られる熱力学的安定化効果が大きいため、難水溶性分子の水溶性の向上に広く用いられる。しかしながら PEG の水和に関する諸熱力学量を実験的に測定することは困難であり、オリゴエチレングリコールの鎖長と水溶性についての理論的知見を得ることは、戦略的な非イオン性水溶性分子の設計のために重要である。

本研究では、自由エネルギー摂動法によって昇華と水和過程での自由エネルギー変化を計算することにより（Fig.）、PEG 鎖長依存的な水溶性の変化を明らかにすることを試みた。さらに、鎖長の異なる単分散 PEG を修飾した両親媒性分子を種々合成し、それらの水溶性の評価と水和水の定量を種々分光法によって行い、シミュレーション結果との比較検討を行った。

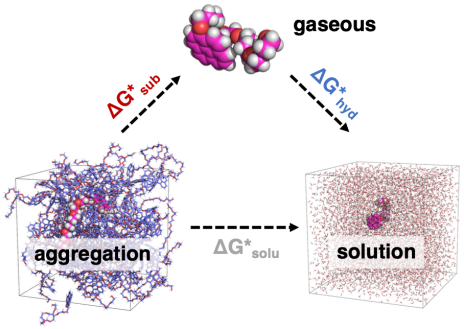


Fig. The water solubilization energy (ΔG^*_{solu}) can be the sum of sublimation (ΔG^*_{sub}) and hydration (ΔG^*_{hyd}) energies.

© The Chemical Society of Japan

アビジン-ビオチン結合を利用した高分子マイクロチューブモーターの合成

（中央大理工）○木村 光里・小松 晃之
Synthesis of Polymer Microtube Motors Using Avidin-Biotin Binding (*Faculty of Sci. and Eng., Chuo University*) ○Hikari Kimura, Teruyuki Komatsu

Synthesis and application of self-propelled micromotors have attracted interest. The aim of this study is to synthesize polymer-based microtubes with catalase on the internal wall using photopolymerization and alternate layer-by-layer assembly in microporous polycarbonate (PC) membrane, and avidin-biotin binding and to evaluate their self-propelling ability (**Fig. 1**). After photopolymerization of bis[2-(methacryloyloxy)ethyl]phosphate (BMP) in PC membrane (8.0 μm pore-diameter), magnetite nanoparticle (MNP), poly-L-arginine (PLA), poly-L-glutamic acid (PLG), and avidin (Avi) solutions were filtered sequentially. After dissolving the PC template, the obtained microtubes with cylindrical follow structure were immersed in biotinylated human serum albumin (bHSA) and Avi-bound biotinylated catalase (Avi-bCat) solutions, yielding the desired microtubes with Avi-bCat on the internal surface (Avi-bHSA-(Avi-bCat) MT) (outer diameter: ca. 8.0 μm, tube length: ca. 18 μm). Avi-bHSA-(Avi-bCat) MT was self-propelled in aqueous H_2O_2 solution by jetting O_2 bubbles. On the other hand, the tube prepared with phosphate buffer solution instead of bHSA solution did not swim because Avi-bCat could not bind on the interior. This MT has potential to be applied as a new protein detection system.
Keywords :Photopolymerization; Microtube; Self-Propelling Ability; Avidin; Catalase

水中で自走するマイクロモーターの合成と応用に注目が集まっている。本研究は、多孔性ポリカーボネート（PC）膜を用いた鋳型内光重合法・交互積層法、さらにはアビジン–ビオチン結合により、内孔壁にカタラーゼを有する高分子マイクロチューブを合成し、その自走能を明らかにすることを目的とした（**Fig. 1**）。PC 膜（孔径 8.0 μm）の細孔内で bis[2-(methacryloyloxy)ethyl]phosphate（BMP）を光重合した後、マグネタイトナノ粒子（MNP）、ポリ-L-アルギニン（PLA）、ポリ-L-グルタミン酸（PLG）、アビジン（Avi）の水溶液を順次通過させた。PC 膜を溶解・除去後、得られた中空シリンダー構造のマイクロチューブをビオチン化ヒト血清アルブミン（bHSA）、Avi 結合ビオチン化カタラーゼ（Avi-bCat）水溶液の順に浸漬し、内孔表面に Avi-bCat を有する目的のマイクロチューブ（Avi-bHSA-(Avi-bCat) MT）を調製した（外径：約 8.0 μm、長さ：約 18 μm）。Avi-bHSA-(Avi-bCat) MT を過酸化水素水溶液中に入れると、酸素バブルを噴出しながら自走した。一方、bHSA 水溶液をリン酸バッファーに変えて調製した場合、Avi-bCat が内孔壁に結合できないため、得られたチューブは全く自走しなかった。本マイクロチューブはタンパク質の検出システムとして応用できると考えられる。

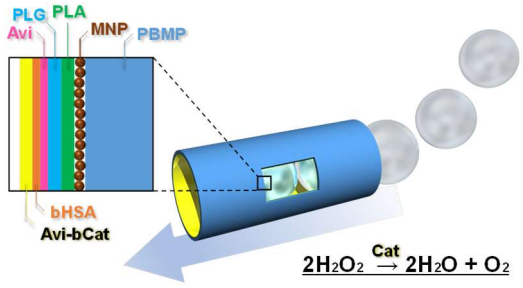


Fig. 1 Schematic illustration of Avi-bHSA-(Avi-bCat) MT in aqueous H_2O_2 solution.

© The Chemical Society of Japan

ペプチドナノワイヤ感応材料の堆積法に着目した水晶振動子マイクロバランスガスセンサの開発

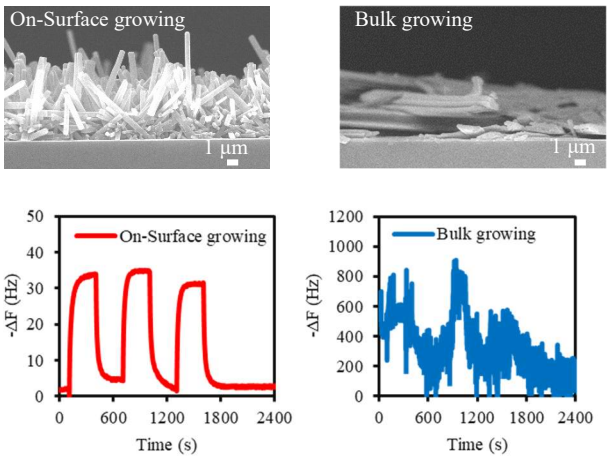
（東大院工[1]・九大工[2]）武田 勝学[1]・田中 航[1]・高橋 綱己[1]・細見 拓郎[1]・Jiangyang Liu[1]・柳田 剛[1,2]

Impact of deposition methods of peptide nanostructures on QCM gas sensor ○ Shogaku Takeda1, Wataru Tanaka[1], Tsunaki Takahashi[1], Takuro Hosomi[1], Takeshi Yanagida[1,2], Jiangyang Liu[1] (1. The University of Tokyo, 2. Kyushu University)

Quartz crystal microbalance (QCM) gas sensors have been used to sensing a variety of gas molecules because of the advantages such as low cost, working at room temperature In order to improve the sensitivity of QCM gas sensors, high surface area materials including organic and inorganic nanostructures were employed by many researchers. For depositing such large surface area materials on QCMs, reducing energy loss is very important. The energy loss which is strongly dependent on the adhesion strength between the sensitive material and the QCM surface causes significant negative effects on the stability and the sensitivity of the QCM sensors. However, there is few studies focusing on the deposition method of the sensitive material to reduce energy loss and maximize QCM sensor performance. In this study, we employed a peptide nanocrystal as a sensing material of a QCM sensor and demonstrated that growing the peptide nanocrystal on a QCM surface improved the detection limit for a gas molecule, compared to depositing peptide nanocrystal on a QCM after growing in liquid.

Keywords ：Quartz crystal microbalance; Peptide; gas sensor

水晶振動子マイクロバランス(QCM)ガスセンサは、分子の吸脱着による質量変化に比例して共振周波数変化を示す性質を有し、低価格、室温で動作可能などの利点を持つため多様なガス分子の検出に使用されてきた。QCM ガスセンサの選択性や感度の向上を目的として、様々な分子・材料をセンサ表面に修飾・堆積する方法が報告されている。特に感度向上の観点では、有機・無機ナノ粒子など大表面積を有する感応材料が利用されている。大表面積材料を QCM に堆積する上で、振動時の熱損失が課題になる。熱損失は、堆積する材料と QCM 表面との接着強度に強く依存しており、センサシグナルのノイズ増加や、質量と周波数変化の比例関係の破壊などの多大な悪影響を及ぼす。しかし、感応材料の QCM への堆積方法に着目して熱損失を軽減し、QCM センサ性能の最大化を図った研究はほとんど存在しない。本研究では、液中で作成したナノワイヤを QCM に添加・乾燥した場合と比較して、ペプチドナノワイヤを QCM 上で結晶成長させることで熱損失を軽減し、非常に薄いガス分子を検出することが可能になることを見出した。



© The Chemical Society of Japan

第二高調波発生を用いた気水界面における両親媒性ビナフチル分子の力学的応答性のその場観察

（京大化研[1]・ 東大物性研[2]）○森 泰蔵[1]、Mikk Lippmaa[2]、中前 秀一[2]、小林 真隆[2]、秋山 英文[2]

In situ observation of the mechanical response of amphiphilic binaphthyl molecules at the air-water interface using second harmonic generation ([1]*Institute for Chemical Research, Kyoto University* [2]*The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo*) ○Taizo Mori,[1] Mikk Lippmaa,[2] Hidekazu Nakamae,[2] Masataka Kobayashi,[2] Hidefumi Akiyama[2]

The air-water interface is a suitable field for dynamically controlling molecular machines. The authors have shown that the dihedral angle of amphiphilic binaphthyl can be closed and opened by compression and expansion at the air-water interface. Although the opening and closing of the dihedral angle showed a repetitive response, the possibility that the molecular conformation changed during transfer cannot be discarded, since the analysis was performed on transferred monolayers. Therefore, second harmonic generation (SHG) was used to directly evaluate the molecular conformation at the air-water interface.

A monolayer of amphiphilic binaphthyl was formed at the air-water interface and irradiated with an 800 nm mode-locked Ti:sapphire laser at 70 degrees from the water surface normal. The 400 nm SHG emitted from the monolayer at the air-water interface was detected by a spectrometer. It was confirmed that the polarization angle dependence of the incident light depended on the surface pressure, and that the molecular conformation changed at the air-water interface.

Keywords : air-water interface; molecular conformation; molecular machine; binaphthyl; second harmonic generation

気水界面は分子マシンを力学的に制御する場として適している。筆者らは、両親媒性ビナフチルを気水界面に展開させ圧縮・拡張することで、二つのナフタレン環のなす二面角を閉じたり開いたりできること明らかにしてきた[1)]。二面角の開閉は繰り返し応答性を示したが、転写膜での解析であるため転写時に分子コンフォメーションが変化した可能性を捨てきれない。そこで、気水界面上での分子コンフォメーションを直接評価するために、第二高調波発生(second harmonic generation, SHG)を用いた。

気水界面上に両親媒性ビナフチルの単分子膜を形成させ、そこに 800 nm のレーザーをモードロック型 Ti:Sapphire レーザーを光源として水面の法線から 70 度で照射した。気水界面上の単分子膜から発生した 400 nm の SHG を分光器により検出した。入射光の偏光角依存性が表面圧によって異なることが確認され、気水界面上で分子コンフォメーションが変化していることが確認された。

1) D. Ishikawa, T. Mori, Y. Yonamine, W. Nakanishi, D. L. Cheung, J. P. Hill, K. Ariga, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2015**, *54*, 8988−8991

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2024年3月19日(火) 15:55 ~ 17:15 A1442(14号館 [4階] 1442)

[A1442-2vn] 19. コロイド・界面化学

座長：近藤 行成、酒井 俊郎

日本語
15:55 ~ 16:05
[A1442-2vn-01]
液中レーザー粉砕法によるナノ粒子作製におけるプルロニック系界面活性剤添加効果
○鍋谷 涼介[1]、内田 陸斗[1]、石橋 千英[1]、朝日 剛[1] (1. 愛媛大学院理工)

英語
16:05 ~ 16:15
[A1442-2vn-02]
Development of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites for Electrochromic Application
○Ahmed Rasel[1], Yuna Kim[1], Ken-ichi Iimura[1] (1. Utsunomiya University)

日本語
16:15 ~ 16:25
[A1442-2vn-03]
化学沈殿法によるPbTe系熱電半導体の合成
○出本 悟[1]、藤原 良輔[1]、髙嶋 洋平[2]、鶴岡 孝章[2]、赤松 謙祐[2] (1. 甲南大学大学院、2. 甲南大学)

16:25 ~ 16:35
休憩

日本語
16:35 ~ 16:45
[A1442-2vn-04]
繊維に付着した油汚れのバブル水洗浄
○中村 智哉[1]、小寺 孝範[2,3]、酒井 俊郎[1,3] (1. 信州大学大学院、2. 花王株式会社、3. 信州大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[A1442-2vn-05]
液－液相分離を安定化するグラフトポリマーの開発と生体分子の高感度検出
○樋口 元気[1]、村岡 貴博[1,2]、内田 紀之[1] (1. 東京農工大学、2. KISTEC)

日本語
16:55 ~ 17:05
[A1442-2vn-06]
放熱グリースの粒子分散状態と熱伝導率に関する考察
○小川 貴裕[1]、植田 貴広[1] (1. 住友金属鉱山株式会社)

日本語
17:05 ~ 17:15
[A1442-2vn-07]
ポリオキシエチレン鎖をリンカーとして有するスチルベン化合物の弾性結晶の基礎物性
○大場 将生[1]、福田 泰生[1]、山田 和輝[1]、矢田 詩歩[1]、近藤 行成[1] (1. 東京理科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

液中レーザー粉砕法によるナノ粒子作製におけるプルロニック系界面活性剤添加効果

(愛媛大院理工[1]) ○鍋谷 涼介[1]・内田 陸斗[1]・石橋 千英[1]・朝日 剛[1]
Effect of Pluronics on the fabrication of organic nanoparticle by laser fragmentation in water
([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Ryosuke Nabeya,[1] Rikuto Uchida,[1] Yukihide Ishibashi,[1] Tsuyoshi Asahi[1]

Among of organic nanoparticle preparation methods, laser fragmentation in water has some advantages because sample microcrystalline powder suspended in water can be converted directly to nanocolloids without using any organic solvent. In bio-applications, moreover, the nanoparticles are required to have high dispersion stability in a culture medium and in vivo. Herein, we will report nanoparticle colloids preparations of porphyrins by nanosecond laser fragmentation in aqueous solutions of Pluronics, which are amphiphilic triblock copolymers of polyethylene oxide and polypropylene oxide and they have been widely used in the researches of drag derivative system and photodynamic therapy.
Keywords : Laser fragmentation in liquid; Pluronic surfactant; Bio-applications

水中レーザー粉砕法は、有機溶媒や他の化学物質を使用せずに微結晶粉末を直接ナノ粒子コロイドに変換できるため、バイオ応用が期待される[1]。本研究では、培地中や生体内で高い分散安定性を有するナノ粒子作製を目的に、両親媒性トリブロックコポリマーであるプルロニック系界面活性剤(**Fig. 1**)水溶液中での金属ポルフィリンナノ粒子作製を検討した。

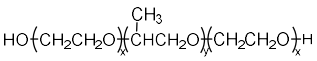


Figure 1. Structure of Pluronics
P123(x=20,y=70),F127(x=100,y=65)
F108(x=132,y=50)

濃度 5 mwt%～1.0 wt%の P123 水溶液中では、濃度の増加に伴いナノ粒子の生成量は増大し、臨界ミセル濃度 (CMC)の約半分の濃度(1.0×10^{-2} wt%)で飽和した。さらに P123 濃度を高めると、分子状態に分散したポルフィリンが確認された。疎水基と親水基の重合比が異なる界面活性剤(F127, F108)についても同様に、CMC の半分程度の濃度でナノ粒子コロイドが高効率に得られ、また培地や PBS 中で安定に分散した。このことから、高強度レーザーによって微結晶が粉砕され生成したナノ粒子の凝集が、粒子表面に吸着した界面活性剤によって妨げられ安定なナノ粒子コロイドになるものと考えられる(**Fig. 2**)。

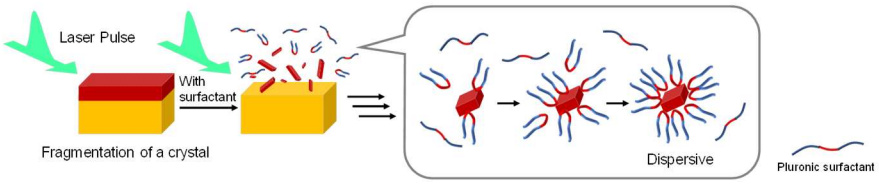


Figure 2. Schematic illustration of nanoparticle colloid formation with Pluronics

1) T. Asahi, T. Sugiyama, H. Masuhara, *Acc. Chem. Res.* 41 (**2008**) 1790–1798.

© The Chemical Society of Japan

Development of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites for Electrochromic Application

(*Utsunomiya University*) ○Ahmed Rasel, Yuna Kim, Ken-ichi Iimura
Keywords: Polydiacetylene, PDA/ZnO nanocomposites, Chromatic material, ZnO nanorods, hydrothermal process

Polydiacetylene (PDA) is a well-known chromatic material which can change color by the conformation transition in response to various environmental stimuli. However, it is difficult to induce conformation changes of pure PDA under electric fields. Herein, we introduced ZnO nanorods as a nano-template which can provide efficient channels for electric current as well as large active surface area for PDA. The ZnO nanorod arrays were synthesized by using spin coat method to prepare a seed layer on a well-cleaned Indium doped Tin oxide (ITO) glass substrate and subsequently a hydrothermal process was employed to encourage the perpendicular growth of ZnO nanorods. The surface morphology and roughness of the films were examined using atomic force microscopy. X-ray diffraction (XRD) structural analysis revealed a preferential c-axis (002) orientated growth and images from scanning electron microscopy (SEM) showed uniformly dispersed hexagonal ZnO nanorods with an average diameter of ~ 42nm. After adsorption of 10,12-pentacosadiynoic acid onto the surface of ZnO nanorods, successful PDA formation was confirmed after photopolymerization exhibiting diameter increase of the composited nanorods to ~ 58nm. When the electric potential was applied, blue to red chromogenic response of PDA/ZnO nanocomposite was observed at low electrical potentials. Abrupt change of absorption was detected in (PDA)/ZnO nanocomposite system. The λ_{max} value initially detected at 646 nm shifted to about 550 nm, corresponding to the color transition from blue to red.

© The Chemical Society of Japan

化学沈殿法による PbTe 系熱電半導体の合成

（甲南大学大学院[1]・甲南大学[2]）○出本 悟[1]・藤原　良輔[1]・髙嶋 洋平[2]・鶴岡 孝章[2]・赤松 謙祐[2]

Synthesis of Lead Telluride-based Thermoelectric semiconductor by Chemical Precipitation Method ([1]*Graduate School of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University,* [2]*Department of Nanobiochemistry, Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University)* ○Satoru Idemoto[1], Ryosuke Fujiwara[1], Yohei Takashima[2], Takaaki Tsuruoka[2], Kensuke Akamatsu[2]

The nano-structuring of thermoelectric materials have been attempted for several materials through melting and mechanical processes, which could reduce lattice thermal conductivity. In previous work, we have been succeeded in synthesizing typical thermoelectric material nanocrystals of chalcogenide such as bismuth telluride (Bi_2Te_3) by using chemical precipitation method based on charge compensation of ions. To improve the thermoelectric performance of chalcogenide materials, doping of other species is usually needed. In this study, $Ag_{0.05}Pb_{0.9}Sb_{0.05}Te$, known as n-type thermoelectric materials, were synthesized by using a chemical precipitation method.

By mixing a solution containing cationic metal ions and anionic metal ions, spherical nanocrystals with diameter of ca. 10 nm could be obtained. Composition of the nanocrystals ($Ag_{0.05}Pb_{0.9}Sb_{0.05}Te$) was in good agreement with the initial concentration of ions in the synthetic solution, due to the stoichiometric charge compensation reaction of metal ions. From XRD measurement, diffraction peak of PbTe single phase was detected for sintered pellet, which indicated that high purity $Ag_{0.05}Pb_{0.9}Sb_{0.05}Te$ nanocrystals could be prepared.

Keywords : Thermoelectric materials; Lead Telluride; Lead Antimony Silver Telluride

熱電材料におけるナノ構造化は、その熱特性向上を目的とした主要な戦略であり、溶融法やボールミリング法などの様々な手法によるナノ構造化が試みられている。我々は、イオンの電荷補償反応を利用した沈殿法によるナノ熱電材料の新規合成法を提案しており、本手法によって代表的な熱電材料であるビスマステルル（Bi_2Te_3）等のカルコゲナイド系ナノ結晶の合成を達成した。しかしながら、一般にカルコゲナイド単体における熱電特性は高くないため、それらの熱電特性向上には元素ドーピングが不可欠である。そこで本研究では、n 型熱電材料として有望である $Ag_{0.05}Pb_{0.9}Sb_{0.05}Te$ ナノ結晶の合成を試みた。

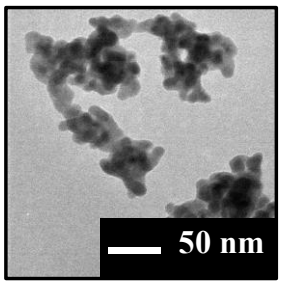


Figure TEM image of $Ag_{0.05}Pb_{0.9}Sb_{0.05}Te$ nanocrystals.

得られた粉末の TEM 観察より、直径約 10 nm の球状ナノ結晶の形成を確認した（Figure）。また、ICP 測定より、得られたナノ結晶の組成は $Ag_{0.05}Pb_{0.9}Sb_{0.05}Te$ となり、仕込み比とほぼ同程度であったことから、電荷補償により均一組成のナノ結晶が得られたと考えられる。XRD 測定の結果、得られた試料は PdTe 合金相と同定され、酸化物や単体金属などの不純物相はみられなかった。発表では、焼結を行って熱電特性を評価した結果についても報告する。

© The Chemical Society of Japan

繊維に付着した油汚れのバブル水洗浄

（信州大院総合理工[1]・信州大工[2]・花王（株）[3]）○中村 智哉[1]・小寺 孝範[2,3]・酒井 俊郎[1,2]
Cleaning of Oil Stain Attached in/on Textile Using Bubble Water ([1]*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*, [2]*Faculty of Engineering, Shinshu University,* [3]*Kao Corporation*) ○Tomoya Nakamura,[1] Takanori Kotera,[2,3] Toshio Sakai[1,2]

We examined the cleaning of oil stain in/on attached textile (cotton and polyester) using bubble water (carbonated water and carbon dioxide microbubble water) to develop the cleaning technology of oil stain in/on textile in the absence of any surfactants. We found that the cleaning of oil stain in/on attached textile was prevented by stacking of bubbles in textile, while the cleaning of oil stain in/on attached textile was enhanced by passing of bubbles through textile.
Keywords : Cleaning; Textile; Oil stain; Bubble; Carbon dioxide

繊維や食器に付着した油汚れの洗浄に用いられる洗浄剤の主成分は界面活性剤である。界面活性剤は天然由来の成分から製造されるため、その生産量に限りがある。また、界面活性剤を含む洗浄剤を用いて繊維や食器に付着した油汚れを洗浄した後の排水からの油と水の分離が困難である。このような観点から、界面活性剤の使用量を削減する、さらには、界面活性剤を使用しない環境調和型洗浄技術が求められている。そこで、本研究では、界面活性剤を使用しない環境調和型洗浄技術の開発を目指し、炭酸水および二酸化炭素(CO_2)マイクロバブル(μB)水を用いて繊維に付着した油汚れの洗浄について検討した。

油汚れのモデル油脂としてトリグリセリドの一種であるトリオレイン(TO)が使用された。汚染布は繊維(木綿、ポリエステル；PE)に TO を塗布することにより作製された。洗浄液として、超純水、炭酸水、CO_2 μB 水が使用された。炭酸水は超純水を炭酸水メーカー(Multi Sparkle Ⅱ)に充填し、炭酸ガスを注入することにより作製された。CO_2 μB 水は超純水と CO_2 ガスをマイクロバブル発生装置(OM4-MDG-045)に流通させることにより作製された。繊維に付着した TO の洗浄率は、浸漬洗浄前後の汚染布の FT-IR スペクトルを測定し、木綿では TO の C=O 伸縮振動(1745 cm^{-1})、PE では TO の C-H 伸縮振動(2922 cm^{-1})に由来する吸収帯のピーク高から算出された。

木綿を浸漬洗浄した場合、繊維に付着している TO の洗浄率は超純水で最も高く、炭酸水、CO_2 μB 水では超純水より低くなった。一方、PE を浸漬洗浄した場合、に付着している TO の洗浄率は CO_2 μB 水で最も高く、超純水と炭酸水は同程度の洗浄率であった。木綿は織目が細かく厚いため、繊維内にバブルが捕捉されて脱離できないため洗浄効果を発現しなかったものと考えられる。また、バブルが TO に付着することにより水が TO に接触することができなくなるため洗浄率が超純水よりも低くなったものと考えられる。一方で、PE は織目が粗く薄いため、バブルサイズの小さい CO_2 μB は繊維内を通過することができるため、TO に付着した CO_2 μB が TO と共に脱離して TO の洗浄率が高くなったものと考えられる。

© The Chemical Society of Japan

© The Chemical Society of Japan

液－液相分離を安定化するグラフトポリマーの開発と生体分子の高感度検出

（東農工大院工[1]・KISTEC[2]）○樋口 元気[1]・内田 紀之[1]・村岡 貴博[1,2]

Development of Graft Polymer that Stabilizes Liquid-Liquid Phase Separation and Sensitive Detection of Biomolecules ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2]*KISTEC*) ○Higuchi Genki,[1] Uchida Noriyuki,[1] Takahiro Muraoka[1,2]

Micrometer-scale aqueous two-phase system (ATPS) droplets produced by stirring a mixed aqueous solution of polyethylene glycol (PEG) and dextran, typical ATPS, have been paid particular attention because of its unique feature that biomolecules can move freely across the interface. However, applications of the ATPS droplets have been limited since the droplets undergo spontaneous fusion due to the instability of the interface, leading to macroscopic phase separation. In this study, we designed a water-soluble graft polymer that interacts effectively with PEG/dextran-based ATPS to suppress the droplet fusion. The localization of biomacromolecules such as nucleic acids in ATPS could be controlled by changing the composition of PEG/dextran system containing the graft polymer. Furthermore, we successfully demonstrated sensitive detection of biomacromolecules by using multi-step enrichment using ATPS with the graft polymer.

Keywords : Liquid-Liquid Phase Separation; Aqueous Two-Phase System; Graft Polymer

代表的な水性二相系（ATPS）であるポリエチレングリコール（PEG）とデキストランの混合水溶液を攪拌して生じるマイクロメートルスケールの液滴は、界面を生体分子が自由に移動できるという特徴から、バイオリアクターなどへの応用が期待されている。しかしながら、この相分離液滴は界面の不安定性から液滴同士の自発的な融合が進行し、巨視的な相分離へと至るため、その応用は限定的であった。本研究では、PEG/デキストラン二相系に効果的に相互作用する水溶性グラフトポリマーを設計した。開発したグラフトポリマーを PEG/デキストラン二相系に添加することで、連続相に局在する開発分子が液滴の融合を抑制することが示された。また、開発分子を含む ATPS の組成を変化させることにより、核酸などの生体高分子の局在性の制御が可能である。開発分子を導入した二相分離系中で生体高分子の多段階濃縮を行うことで、標的となる生体高分子の高感度検出を行うことに成功している。

© The Chemical Society of Japan

放熱グリースの粒子分散状態と熱伝導率に関する考察

（住友金属鉱山（株）[1]）○小川 貴裕[1]・植田 貴広[1]
Consideration of particle dispersion state and thermal conductivity of thermal greases
([1]*Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.*) ○Takahiro Ogawa,[1] Takahiro Ueda,[1]

The relationship between the thermal conductivity, which indicates the heat dissipation performance of thermal interface materials, and the filler filling ratio has been explained by theoretical formulas, but it is known that the deviation from experimental values increases as the filler filling ratio increases. In this paper, we report on the results of our study about the relationship between particle dispersion state and thermal conductivity of thermal greases with different dispersion conditions.
Keywords : thermal grease; particle dispersion; thermal conductivity

近年デバイスの高機能化、高密度実装に伴う発熱温度の上昇、発熱密度の増加が問題となり、熱対策、熱設計の導入が進んでいる。これらの基本は、素子やモジュールから効率的に熱を逃がすことであり、その重要な役割を果たす熱伝導複合材料（Thermal Interface Materials:以下 TIM と略記）の開発がすすめられている。TIM の放熱性能を示す熱伝導率は Bruggman 式などの理論式でフィラーの充填率との関係性が説明されてきたが、フィラーの充填率が増加するに従い、理論式と実験値の乖離が大きくなることが知られている。そのため、これらを補正する式が数多く提案されている。例えば、フィラーの分散状態や形状、フィラー/油間の界面熱抵抗を含む特性係数 C_f を導入した上利の式（式 1-a）がある [1)]。上利の式はフィラー充填率の高い領域でも実験値と良い一致を示すが、C_f には様々な要素が含まれているため、補正項内の要因の切り分けは難しい。一方で、フィラー/油間の界面熱抵抗を補正項とした Ngo-Byon の式（式 1-b）が提案されている [2)]。

1-a)

$$\log(\lambda_{total}) = \rho C_f log(\lambda_f) + C_m(\rho - 1)log(\lambda_m)$$

ρ : フィラーの体積分率　　λ_m : 基油、樹脂の熱伝導率(W/m･K)
λ_{total} : TIMの熱伝導率(W/m･K)　λ_f : フィラーの熱伝導率(W/m･K)
C_m : 樹脂係数≒1(-)
C_f :フィラー同士の接触などの分散･凝集、球や片状などのフィラー形状、フィラーと樹脂の密着状態に関る界面の3要因から決まる

1-b)

$$\lambda_{total}{}^* = \frac{\lambda_{total}}{\lambda_m},\ \lambda_n{}^* = \frac{\lambda_n}{\lambda_m}\ (n = 1,2)$$

$$\lambda_{total}{}^* = 1 + I\left\{exp\left[\frac{M(\lambda_1{}^* - 1)}{K + \lambda_1{}^* - 1}\rho_1 + \frac{M(\lambda_2{}^* - 1)}{K + \lambda_2{}^* - 1}\rho_2\right] - 1\right\}$$

$$I = 0.204\ ,\ M = 13.3347exp(-13.2701R_c{}^*),\ K = 2.8421$$

ρ_n : フィラーの体積分率　　λ_m : 基油、樹脂の熱伝導率(W/m･K)
λ_{total} : TIMの熱伝導率(W/m･K)　λ_n: フィラーの熱伝導率(W/m･K)
λ^* : 熱伝導率比(-)　I, M, K : 補正係数(-)
$R_c{}^*$: フィラー/基油,樹脂の界面熱抵抗係数(-)

本報告では、同一の熱伝導フィラーを用いて異なるフィラー分散状態の放熱グリースを作製し、得られた実験値と二つの理論式の補正項の変化から熱伝導率に寄与する要因の影響について考察を行った。その結果、フィラー同士の相互作用が小さい系ではフィラー/基油間の界面熱抵抗の影響が支配的となることがわかった。

1) Y. Agari, *et al*., Thermal Conductivity of a polymer composite, J. Appl. Polym. Soc, **49**, 1625 (1993).
2) I.L. Ngo, *et al*., A novel correlation for predicting their thermal conductivity of heterogeneous nanofiller polymer composites under effects of thermal contact resistance, Int. J. Heat Mass Transf., **106**, 539 (2017)..

© The Chemical Society of Japan

ポリオキシエチレン鎖をリンカーとして有するスチルベン化合物の弾性結晶の基礎物性

（東理大工）○大場 将生・福田 泰生・山田 和輝・矢田 詩歩・近藤 行成

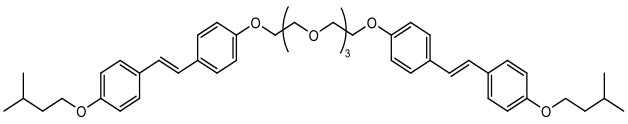
Basic Properties of Elastic Crystals Formed From Stilbene Compounds Having a Polyoxyethylene Chain as a Linker (*Tokyo University of Science*) ○Masaki Ooba, Taiki Fukuda, Kazuki Yamada, Shiho Yada, Yukishige Kondo

Stilbene is known to photoisomerize by irradiation with ultraviolet (UV) light of a specific wavelength. However, most photoisomerization reactions of stilbene and their derivatives have been carried out in the liquid phase, and there are very few reports of photoisomerization in the solid phase. Crystals of DC-stilbene(EO)$_4$, in which a polyoxyethylene chain is introduced as a linker, are glossy and elastic. In this study, this compound has been synthesized and crystal films have been prepared by the suction filtration method. When the crystal films are irradiated with ultraviolet light at 330 nm or 300–400 nm, changes in color and luster are observed on the surface of the irradiated area, and the shape of the crystal itself is also changed. Measurement of the diffraction pattern using a powder X-ray diffractometer suggests that the crystal structure changed in the area irradiated with UV light. The results of absorbance measurements suggest that the UV irradiation-induced phenomena are due to photoisomerization of DC-stilbene(EO)$_4$ from the *trans* to the *cis* form.

Keywords ; Stilbene; Elastic crystal; Photoresponse; Photoisomerization

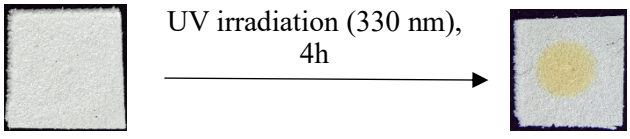
スチルベンは特定の波長の紫外光を照射することで光異性化することが知られている。しかし、スチルベンやその誘導体の光異性化反応の多くは、液体状態で行われており、固体中での光異性化反応の報告例は極めて少ない。

ポリオキシエチレン鎖をリンカーとして導入した DC-stilbene(EO)$_4$ というスチルベン誘導体の結晶は、光沢を有しつつ弾性を有する。本研究ではこの化合物を合成し、吸引濾過法により結晶膜を作製した。この結晶膜に 330 nm または 300–400 nm の紫外光を照射したところ、照射部分の色と光沢に変化が見られ、さらに結晶単体の形状が変化した。



DC-stilbene(EO)$_4$

粉末 X 線回折装置による回折パターンの測定により、紫外光照射により変化が生じた部分では、結晶構造が変化していることが示唆された。また、吸光度測定の結果から、これらの紫外光照射により生じる一連の現象は、DC-stilbene(EO)$_4$ の *trans* 体から *cis* 体への光異性化に起因すると考えられる。



Crystal film of DC-stilbene(EO)$_4$

© 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19日(火) 13:00 ~ 15:40 C442(4号館 [4階] 442)

[C442-2pm] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：河野 芳海、天野 佳正

日本語
13:00 ~ 13:10
[C442-2pm-01]
無機粒子含有ペーストの印刷性に関わる要素
○相川 達男[1] (1. 住友金属鉱山株式会社)

日本語
13:10 ~ 13:20
[C442-2pm-02]
Q_8^Hを用いた部分シリル化体の合成
○岡村 直哉[1]、山本 一樹[1]、五十嵐 正安[2]、郡司 天博[1] (1. 東理大創域理工、2. 産総研触媒セ)

日本語
13:20 ~ 13:30
[C442-2pm-03]
側鎖にビニルアズレンを有するカゴ型シルセスキオキサンの合成と性質
○福田 夏櫻[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東理大創域理工)

日本語
13:30 ~ 13:40
[C442-2pm-04]
PAN繊維表面のピリジン系窒素の*N*-メチル化により促進される水中の硝酸イオンの吸着
○福原 誠大[1]、天野 佳正[2,3]、町田 基[2,3] (1. 千葉大学工学部共生応用化学コース、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
13:40 ~ 13:50
[C442-2pm-05]
ハイドロタルサイト層間へ複合化した没食子酸の周囲環境に応じた放出制御
○豊嶋 淳也[1]、小玉 大雄[2]、河野 芳海[3] (1. 静大院総合科学技術、2. 神谷理研（株）、3. 静岡大工)

日本語
13:50 ~ 14:00
[C442-2pm-06]
構造色を示すポリスチレンナノ粒子修飾電極上のエレクトロクロミック反応
○白井 颯太[1]、山口 桃奈[1]、小林 範久[1]、中村 一希[1] (1. 千葉大学)

14:00 ~ 14:10
休憩

英語
14:10 ~ 14:20
[C442-2pm-07]
モンモリロナイト層間に複合化したアントシアニンの側鎖の違いが安定性向上に与える影響

© 2024 公益社団法人日本化学会

○THU NGUYEN[1]、河野 芳海[1]、柴田 雅史[2]、渡部 綾[1]、福原 長寿[1] (1. 静岡大学、2. 東京工科大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[C442-2pm-08]
非溶媒誘起相分離法を用いた有機ー無機ハイブリッド多孔質膜の作製
○谷畑 直哉[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東京理科大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[C442-2pm-09]
POSSデンドリマーをフィラーとした有機－無機ハイブリッド膜の水分離特性
○吉田 美咲[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東理大創域理工)

日本語
14:40 ~ 14:50
[C442-2pm-10]
水酸基を有するかご型シロキサンを添加した有機-無機ハイブリッド逆浸透膜の調製と評価
○永井 里佳[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東理大創域理工)

日本語
14:50 ~ 15:00
[C442-2pm-11]
チタンホスホネートクラスターの合成と光触媒性能の評価
○木村 裕紀[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東京理科大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[C442-2pm-12]
高フッ素化POSSをフィラーとした新奇フッ素化高分子ハイブリッド材料の創出
○國光 達明[1]、柴原 渓介[2]、権 正行[2]、田中 一生[2] (1. 京大、2. 京大院工)

英語
15:10 ~ 15:20
[C442-2pm-13]
ガリウム-インジウム共晶液体金属の粉体化と機能性ハイブリッド開発への応用
○嶋村 クリストファ大海[1]、伊藤 峻一郎[1]、田中 一生[1] (1. 京都大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[C442-2pm-14]
ポリアクリル酸を用いた有機架橋型ポリシルセスキオキサン系逆浸透膜の開発
○杉野 雅人[1]、郡司 天博[1]、山本 一樹[1] (1. 東京理科大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[C442-2pm-15]
機械学習を活用したペロブスカイト薄膜の安定性評価
○深澤 亮[1]、朝日 透[1]、谷口 卓也[2] (1. 早大院先進理工、2. 早大データ科学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

無機粒子含有ペーストの印刷性に関わる要素

（住友金属鉱山株式会社[1]）○相川 達男[1]
Important factors related to printability of paste containing inorganic particles ([1]*Materials laboratories, Sumitomo Metal Mining, Co., Ltd.*) ○Tatsuo Aikawa[1]

Pastes containing conductive particles are essential materials for manufacturing printable electronics. In such usage, the pastes are used by printing on substrates. In this study, we discuss the viscosity and particle separability of the paste as important factors related to printability. The general components of a paste are shown in Fig. 1. Solvents, binder resins, and additives are included as organic materials, and metal and ceramic particles are used as inorganic particles. Our research group has found that the adsorption of the binder resin to the particles is an important factor in adjusting the viscosity of the paste. Viscosity in the low shear rate region varied depending on the amount of binder resin adsorbed, which should be related to the smoothing of the paste surface after paste printing. Several types of particles may be used in the paste. However, difference in size and/or specific gravities of the particles may cause separation of these particles in the paste. Our research group has also found that the degree of the separation is related to the solubility of the binder resin in the solvent.
Keywords : pastes, printable electronics

導電性粒子を含むペーストは、プリンタブルエレクトロニクスを製造する上で必須の材料となる。このようなペーストは基板上に印刷し使用され、精密に印刷される必要がある。本研究では、印刷性に関連する要素として、ペーストの粘度や粒子分離性の調整の仕方について議論する。

ペーストの一般的な構成要素は Fig.1 のようになる。有機物として、溶剤、バインダー樹脂、添加剤が含まれ、無機粒子には金属粒子やセラミック粒子が使用される。印刷のしやすさはペーストの粘度が関連している。ペーストの粘度を調整するうえで、バインダー樹脂の粒子に対する吸着が重要であることを当社の研究グループでは明らかにしている。特に低せん断速度領域における粘度はバインダー樹脂の吸着量に依存して変化していた。低せん断速度域の粘度は、ペースト印刷後にペースト表面の平滑化に関連すると考えられ、印刷膜の表面平滑度を制御する上で、樹脂の吸着量を調整することが重要であると言える。

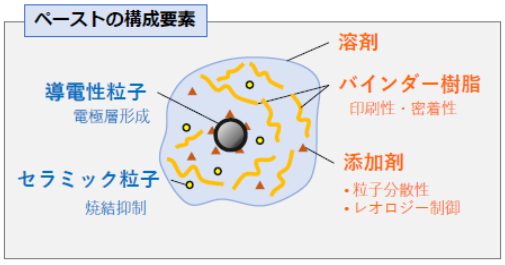


Fig.1. General components of paste for manufacturing electronics.

またペーストには 2 種類以上の粒子を使用することがある。互いにサイズや比重が異なる粒子を用いる場合、ペースト中で互いに分離することがあり所望の特性を得ることができない。当社の研究グループでは、この分離の程度が、バインダー樹脂の溶剤に対する溶解性が関連する結果を得ており、これについても報告する。

© The Chemical Society of Japan

Q_8^H を用いた部分シリル化体の合成

（東理大創域理工[1]・産総研触媒セ[2]）○岡村 直哉[1]・山本 一樹[1]・五十嵐 正安[2]・郡司 天博[1]
Synthesis of partially silylated form using Q_8^H ([1]*Facluty of Science and Technology, Tokyo University of Science*, [2]*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Naoya Okamura,[1] Kazuki Yamamoto,[1] Masayasu Igarashi,[2] Takahiro Gunji[1]

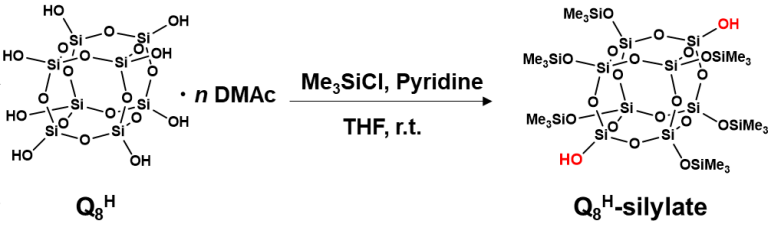
Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) is a molecule consisting of a cage framework of siloxane bond (Si-O-Si) with side chains. Recently, POSS has attracted attention as building blocks for organic-inorganic hybrids. Q_8^H [1)], which has a hydroxy group as a side chain, was isolated stably for the first time in high yield. In the previous research, we reported that the POSS cross-linked polymers using Q_8^H resulted in the preparation of hard and brittle free-standing film. The hard and brittle properties of the film may be due to the random network structure of cross-linked polymers of POSS. In this study, therefore, partial silylation was performed to control the structure of Q_8^H by reducing the number of cross-linking reaction points.

Q_8^H was dissolved in THF to prepare a 2.0×10^{-2} M solution. Q_8^H was silylated with chloro(trimethyl)silane in the presence of pyridine at room temperature. After the reaction, NMR, IR, and ESI-MS revealed the formation of silylates having six or seven trimethylsilyl groups substituted for a POSS molecule.

Keywords: Siloxane; Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes; Organic/inorganic hybrids; Building block; Silylation

かご型シルセスキオキサン (POSS)は、シロキサン結合 (Si-O-Si)からなるかご骨格と側鎖からなる分子であり、有機-無機ハイブリッドのビルディングブロックとして注目されている。側鎖がヒドロキシ基の Q_8^H は安定的に単離できる化合物として報告されている [1)]。これまでに、Q_8^H を用いた POSS 架橋高分子の合成を行ったところ、硬くて脆い自立膜が調製された。この原因として、POSS 架橋高分子の多くがランダムなネットワーク構造を有していることが考えられる。本研究では架橋反応点を減らすことで Q_8^H の構造制御を目的として、部分シリル化を行ったので報告する。

Q_8^H を THF に溶解させ、2.0×10^{-2} M の溶液を調製した。アルゴン雰囲気下でクロロ(トリメチル)シランとピリジンを Q_8^H に対して 4, 6, 8 当量となるように加え、室温中シリル化を行った。反応終了後、NMR, IR, ESI-MS により POSS 1 分子に対して 6-7 箇所がトリメチルシリル基で置換されたシリル化体の生成が分かった。



1) M. Igarashi, T. Nozawa, T. Matsumoto, F. Yagihashi, T. Kikuchi and K. Sato, *Nature Commun.*, **12**, 7025, 1-13 (2021).

© The Chemical Society of Japan

側鎖にビニルアズレンを有するカゴ型シルセスキオキサンの合成と性質

(東理大創域理工 [1]) ○福田 夏櫻 [1] ・山本 一樹 [1] ・郡司 天博 [1]

Synthesis and Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane with Vinylazulene in the Side Chain

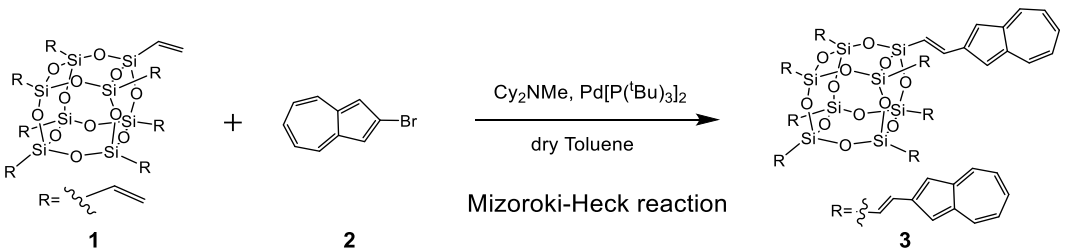
([1]*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Nao Fukuta [1], Kazuki Yamamoto [1], Takahiro Gunji [1]

Cage silsesquioxane (POSS) has attracted attention as an organic-inorganic hybrid material because of its excellent thermal and chemical stabilities derived from its siloxane bond (Si-O-Si) based skeleton and the possibility of introducing various organic substituents into the side chains. Recently, it has been reported that the introduction of an organic chromophore into the side chain of POSS causes a large red-shift in the fluorescence spectrum, which is suggested to be due to the fact that the LUMO of POSS is located at the center of the cage-structure. In this study, we report the synthesis and optical properties of azulene, a non-benzenoid with polarized structure, introduced into all side chains of POSS according to the following formula. The Mizoroki-Heck reaction of vinyl-substituted POSS with 2-bromoazulene gave a blue solid. Identification was performed by various NMR and ESI-MS measurements, and the 8-substituted compound was obtained in higher purity. The optical property of this product was also investigated by UV-Vis spectral analysis.

Keywords : POSS, Azulene, 3D conjugation, Optical Property, Mizoroki-Heck reaction

カゴ型シルセスキオキサン（POSS）は、シロキサン結合（Si-O-Si）からなる主骨格に由来する優れた熱的、化学的安定性を示し、側鎖に様々な有機置換基を導入可能であることから有機-無機ハイブリッド材料として注目を集めている。近年、POSS の側鎖に有機発色団を導入すると蛍光スペクトルが大きくレッドシフトすることが報告され [1]、これは POSS の LUMO がカゴ骨格の中心に位置することによると示唆されている。本研究では、下式に従い、分極構造を持つ非ベンゼン系芳香族化合物であるアズレンを POSS の全ての側鎖に導入した化合物の合成及びその光学的性質を報告する。

ビニル基を置換した POSS (**1**) と 2-ブロモアズレン (**2**) の溝呂木-Heck 反応により化合物 **3** の青色固体を得た。同定は各種 NMR 及び ESI-MS 測定によって行い、高純度な 8 置換体を得た。また、UV-Vis スペクトル測定により **3** の光学的性質の調査を行った。



1 **2** **3**

1) N. R. Vautravers, P. Andre, D. Cole-Hamilton, *J. Mater. Chem*., **19**, 4545-4550 (2009).

© The Chemical Society of Japan

PAN 繊維表面のピリジン系窒素の *N*-メチル化により促進される水中の硝酸イオンの吸着

福原 誠大[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)
Masahiro Fukuhara[1], Yoshimasa Amano[2,3], Motoi Machida[2,3] (1. Faculty of Engineering, Chiba University, 2. Graduate School of Engineering, Chiba University, 3. Safety and Health Organization, Chiba University)

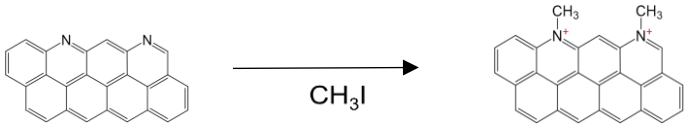
Nitrate ion contamination of soil and environmental water is currently a problem due to improper treatment of livestock excrement and excessive use of fertilizers, so there is need to remove nitrate ions. Activated carbon, which is easy to handle and design and low cost, is a widely used adsorbent. Previous studies have reported that anions such as nitrate ions were adsorbed on positively charged quaternary nitrogen (N-Q) on activated carbon fiber, whereas they repelled pyridine-type nitrogen (N-6) and pyrrole-type nitrogen (N-5), which are slightly negatively charged due to non-covalent electron pairs. In this study, we attempted to convert pyridine-type nitrogen (N-6) to quaternary nitrogen by examining the *N*-methylation conditions. Flame-resistant polyacrylonitrile (PAN) fiber with 20 wt% nitrogen content containing pyridine-type nitrogen (N-6) was treated with iodomethane and by mixing the PAN fiber in methanol for 3 days at 40°C while maintaining alkalinity. The result showed that the adsorption of the PAN fiber could be improved from 0.03 mmol/g to 0.35 mmol/g.

Keywords *: N*-methylation, Adsorption of nitrate ion, Polyacrylonitrile (PAN) fiber, Methyl iodide

現在，家畜の排泄物の不適切な処理や肥料の過剰使用により，土壌や環境水の硝酸イオン汚染が問題になっているため，硝酸イオンを除去することが求められている。硝酸イオン吸着剤として操作や設計が容易で，低コストである活性炭が挙げられる。

先行研究で，硝酸イオンのような陰イオンは炭素繊維上にある正に帯電した四級窒素（N-Q）に吸着するのに対して，非共有電子対の影響でわずかに負に帯電したピリジン型窒素 (N-6)およびピロール型窒素 (N-5)とは反発することが報告されている。

そこで本研究では，炭素繊維上にあるピリジン系窒素（N-6）を，第四級窒素に転化することを試みた。*N*-メチル化条件を検討した結果，ピリジン系窒素（N-6）を含む窒素含有量 20wt%の耐炎化ポリアクリロニトリル（PAN）繊維を，ヨードメタンとメタノール中で，アルカリ性に保ちながら 40℃の条件で 3 日間混合することで，PAN 繊維の吸着量を 0.03mmol/g から 0.35mmol/g まで向上させることができた。



© The Chemical Society of Japan

ハイドロタルサイト層間へ複合化した没食子酸の周囲環境に応じた放出制御

(静大院総合科学技術[1]・神谷理研[2]・静岡大工[3])　○豊嶋 淳也[1]・小玉 大雄[2]・河野 芳海[3]

Development of sustained release materials for antioxidant depending on the surrounding circumstances ([1]*Graduate School of Engineering, Shizuoka University*, [2]*Kamiya Riken Co,*[3]*School of Engineering, Shizuoka University*)○Atsuya Toyoshima,[1] Daiyu Kodama,[2] Yoshiumi Kohno[3]

Because antioxidant tends to be lost by self-oxidation, excess amount of antioxidant is required to conserve products for a long period. In this study, we attempted to protect the gallic acid (GA), a typical antioxidant, by intercalation into the layers of hydrotalcite (HT), a layered clay mineral with anion-exchangeable property. The aim of this study is to maintain the antioxidative effect for a long time by the slow release of GA from the HT interlayers.

The composite sample GA/HT was prepared by a conventional reconstruction method; calcined HT was added to an aqueous GA solution at pH 7. The slow-release properties were evaluated by dispersing GA/HT in water with the quantification by UV-Vis.

In the release test, the amount of GA intercalated in GA/HT decreased, suggesting that GA was released into water. A peak at 370 nm attributed to GA derivatives was observed in the eluate. Fig. 1 shows the results of the release test conducted under air and under nitrogen. The release of the GA derivative was accelerated under air, suggesting that the GA, which lost its carboxyl group due to oxidative polymerization, was released outside the layer. The release depending on the oxidative circumstances will expectedly result in a more effective and longer-lived material.

Keywords : antioxidant, composite material, gallic acid, clay, hydrotalcite

抗酸化剤は拡散や自己酸化により減少するため，長期間の品質維持のためには過剰の添加を要する。本研究では，抗酸化剤である没食子酸(GA)を，アニオン交換性を有する層状化合物ハイドロタルサイト(HT)の層間に複合化し，その保護を試みた。GA の HT 層間からの徐放により，長期間の酸化防止効果の持続を目指した。

焼成した HT を pH 7.0 に調製した GA 水溶液中に加えて撹拌・静置を行う再構築法により，複合化試料 GA/HT を調製した。GA/HT をイオン交換水に分散させて GA の放出試験を行い, UV-vis で溶出挙動を評価した。

放出試験では, GA/HT に複合化された GA 量が減少したため，液中に GA が放出されたと考えた。溶出液中には GA 誘導体に帰属される 370 nm のピークが確認された。Fig. 1 に大気下と窒素下で行った放出試験の結果を記載する。大気下で誘導体の放出が促進されたため，酸化重合によりカルボキシル基を失った GA が層外に放出されたと考えた。環境に応じた放出により，より効果的で長寿命な材料となることが期待できる。

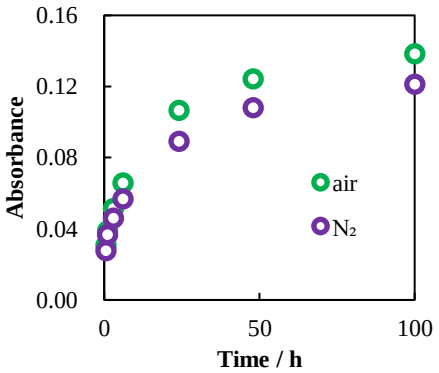


Fig. 1 Effect of the oxidative circumstances on the emission of gallic acid derivative, exhibiting absorption at 370 nm.

© The Chemical Society of Japan

構造色を示すポリスチレンナノ粒子修飾電極上のエレクトロクロミック反応

(千葉大工[1]、千葉大院工[2]) ○白井 颯太[1]・山口 桃奈[2]・小林 範久[2]・中村 一希[2]
Electrochromic Reaction on Polystyrene Nanoparticle-modified Electrode Showing Structural Color ([1]*Fac. Eng., Chiba Univ.*, [2]*Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.*) ○Hayata Shirai,[1] Momona Yamaguchi,[2] Norihisa Kobayashi,[2] Kazuki Nakamura[2]

Electrochromic (EC) materials exhibit reversible color change by electrochemical redox reaction. Structural color is produced by reflecting light of a specific wavelength based on a periodic structure. We aim to create novel functional materials by combining both coloring mechanisms. In this study, polystyrene (PS) nanoparticle dispersions with an average particle size of 210 nm were modified on ITO electrodes. The PS nanoparticle-modified ITO electrodes showed greensh structural color. A electrolyte solution containing a viologen derivative (HV^{2+}), an EC material, were combined with PS nanoparticle-modified electrode. From the cyclic voltammograms of HV^{2+} by using PS nanoparticle modified electrode. Potentials for the reduction and oxidation were almost same as the case of normal ITO electrode, suggesting that PS nanoparticles and HV^{2+} can be used in the same system. *Keywords: Structural color, Opal structure, Electrochromism, Viologen derivative, Polystyrene nanoparticles*

エレクトロクロミック(EC)材料は電圧印加により可逆的な色変化を示す。また構造色は周期構造によって特定波長の光を反射することで生じる色であり、光沢をもつ。我々はこれらの発色機構を組み合わせることで新規機能性材料の創成を目指している。本研究では、平均粒径 210 nm のポリスチレン(PS)ナノ粒子分散液をキャストにより ITO 電極上に修飾し、510 nm に反射ピークを有する緑の構造色を示す PS ナノ粒子修飾 ITO 電極を作製した。また炭酸プロピレン(PC)に過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムと EC 材料であるビオロゲン誘導体(HV^{2+})を溶解させた試料溶液を作製した。試料溶液に対し、作用極に PS ナノ粒子修飾 ITO 電極を用いた3極素子でサイクリックボルタンメトリー測定を行い、PS ナノ粒子の修飾の有無によるサイクリックボルタモグラムの違いを比較した。還元及び酸化開始電位が一致したことより、PS ナノ粒子修飾 ITO 電極上で HV^{2+}を EC 材料として使用可能ということが示唆された。

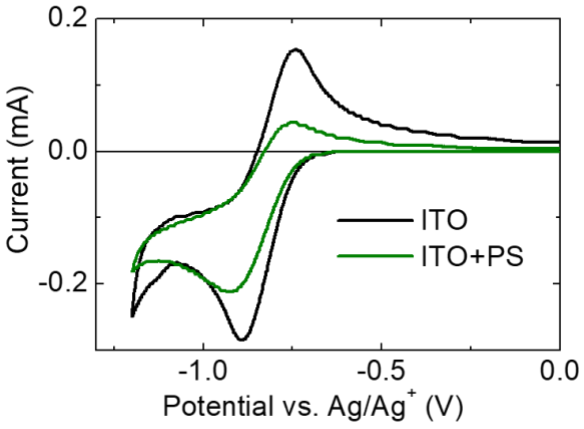


Fig1. Cyclic voltammogram of HV^{2+} using ITO electrode or ITO+PS electrode

© The Chemical Society of Japan

Differences in the stability enhancement of several types of anthocyanins intercalated into montmorillonite.

(1*Shizuoka University*, 2*Tokyo University of Technology*) ○THU ANH NGUYEN[1], Yoshiumi Kohno[1], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1], Masashi Shibata[2].

Keywords: Natural pigment; Clay; Sugar moiety; Composite material; Enhanced stability.

Anthocyanin (AN) is known as a water-soluble cationic pigment with less toxicity and high antioxidants that have the potential for utilization in food dyeing. However, its instability impairs consumer acceptability. The stability enhancement of AN was improved by intercalation of cationic AN into montmorillonite (cationic-exchangeable clay, KF) layers. [1] In this study, some types of anthocyanins (shown in Figure 1) were applied to prepare hybrid compounds (AN/KF).

We used commercially available dyes extracted from red cabbage, hibiscus, and grape skin. First of all, cationic anthocyanins were purified by adsorption column XAD-7.[2] Then the purified dyes were dissolved in 5% aqueous formic acid and inserted into KF interlayers by the cation- exchange under stirring for 24 hours, followed by drying at 50℃. In every type of AN, we prepared a range of AN/KF samples to find the saturation point of the adsorbed anthocyanin between KF layers. The light durability of hybrid materials has also been investigated to evaluate differences in the color stability of anthocyanins.

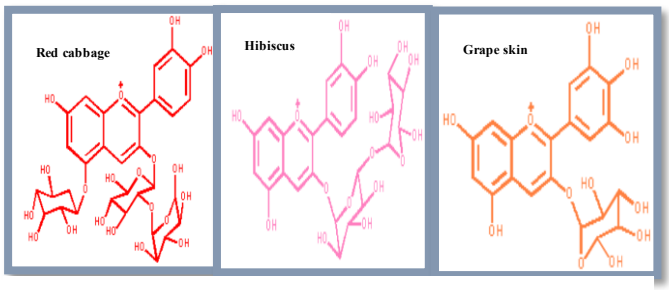


Fig 1. Molecular structures of anthocyanins

With the difference in their molecular structures, specifically their sugar moieties, hybrid materials exhibited differences in saturated amounts of AN and interlayer distances. Our results showed that the color stability of AN/KF depends on the introduced amounts of AN. Moreover, the color stability of AN/KF from grape skin presented higher color stability over the saturation point. This was due to the small molecular volume and few number of sugar moieties on the AN from grape skin. Apart from the electrostatic interaction between AN and KF, the difference in sugar moieties caused the differences in properties of AN/KF which could be attributed to the self-association molecules of anthocyanin.

1) Kohno, Y., Hoshino, R., Matsushima, R., Tomita, Y., Kobayashi, K., 2007. Stabilization of flavylium dyes by incorporation in the clay interlayer. J. Jpn. Soc. Colour Mater. 80, 6–12.
2) Baublis, A., Spomer, A., Berber-Jimenez, M.D., 1994. Anthocyanin pigments: comparison of extract stability. J. Food Sci. 59, 1219–1221.

© The Chemical Society of Japan

非溶媒誘起相分離法を用いた有機ー無機ハイブリッド多孔質膜の作製

（東理大創域理工[1]）○谷畑　直哉[1]・山本　一樹[1]・郡司　天博[1]

Preparation of Organic-inorganic Hybrid Porous Membranes by Non-solvent Induced Phase Separation Method ([1]*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*)
○Naoya Tanihata,[1] Kazuki Yamamoto,[1] Takahiro Gunji[1]

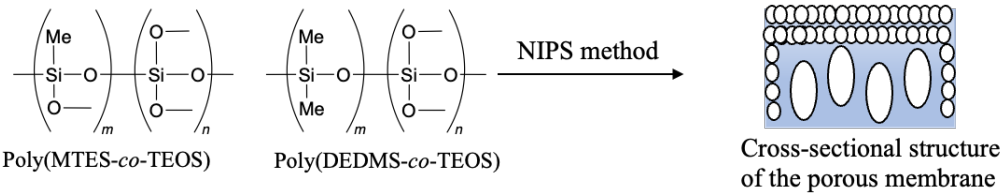
Silica membranes, as typified by inorganic separation membranes, have heat resistance and mechanical strength, and are expected to be applied to water treatment and gas separation. However, the current silica membranes are costly and heavy, and their use is limited due to the complexity of their preparation method. In this study, organic-inorganic hybrid membranes were fabricated by a simple non-solvent induced phase separation (NIPS) method[1)] using inorganic polysiloxane. NIPS method can form porous membranes by generating phase separation when a polymer dissolved in a good solvent is immersed in a non-solvent.

Poly(MTES-*co*-TEOS) and poly(DEDMS-*co*-TEOS) were prepared by sol-gel method with molecular weights of 91,000 and 130,000, respectively. When poly(MTES-*co*-TEOS) was dissolved in DMF at 70 wt% and deposited by a NIPS method, porous pores were observed. Poly(DEDMS-*co*-TEOS) membrane were non-porous because of the loose network derived from DEDMS monomer.

Keywords: Non-solvent induced phase separation method, Separation membrane, Siloxane.

シリカ膜に代表される無機分離膜は耐熱性や機械的強度を有し、水処理やガス分離への応用が期待される。しかし現状のシリカ膜はその成膜方法が煩雑であるため、高コスト・高重量であり、その利用範囲は限定的である。そこで本研究では、無機高分子であるポリシロキサンを用いて非溶媒誘起相分離法で成膜することで有機ー無機ハイブリッド膜を作製した。非溶媒誘起相分離法は良溶媒に溶解させたポリマーを非溶媒に浸漬させることで相分離を発生させ、多孔質膜を成膜する方法であり、簡便な成膜が期待される。

アルコキシシランの加水分解・重縮合により poly(MTES-*co*-TEOS)及び poly-(DEDMS-*co*-TEOS)をそれぞれ重量平均分子量 91,000 及び 130,000 で調製した。poly(MTES-*co*-TEOS)の 70wt%ジメチルホルムアミド溶液を用いて非溶媒誘起相分離法で成膜したところ、多孔質な孔が観察された。一方、poly(DEDMS-*co*-TEOS)から作製した膜の孔は緻密であった。これは 2 官能性モノマーである DEDMS に由来するネットワークの緩さによって孔がふさがったことが原因だと考えられる。



1) D-M. Wang, J-Y. Lai, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2**, 229-237 (2013).

© The Chemical Society of Japan

POSS デンドリマーをフィラーとした有機－無機ハイブリッド膜の水分離特性

（東理大院創域理工[1]）○吉田 美咲[1]・山本 一樹[1]・郡司 天博[1]

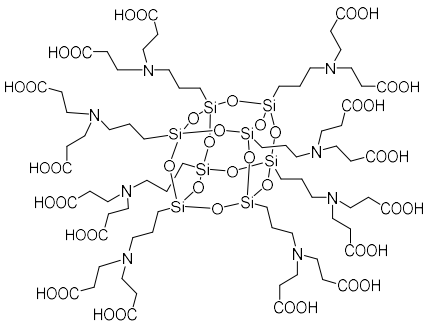
Water separation properties of organic- inorganic hybrid membranes using POSS dendrimers as fillers ([1]*Tokyo University of Science, Faculty of Science and Technology*) ○ Misaki Yoshida,[1] Kazuki Yamamoto,[1] Takahiro Gunji[1]

Reverse osmosis (RO) membranes are used in a wide range of fields, including seawater desalination. The aim of this study is to improve the water permeation performance by pore enlargement and increasing hydrophilicity. The synthesis of POSS dendrimers and the investigation of the properties of RO membranes were carried out.

POSS-COOH dendrimers were synthesized in three steps from 3-aminopropyl(triethoxy)silane in a total yield of 6.2%. NMR showed that the structure was stable in water for approximately 24 hours. DTA showed the decomposition temperature as 126 ℃. Furthermore, the solubility of POSS-COOH to water was 18.9 wt%. We made an RO membrane using this POSS by an interfacial polymerisation method and conducted a water permeation test. The permeating velocity and salt rejection of the permeated water were measured. Water permeation tests show a salt rejection rate of 99 %, which is comparable to aromatic polyamide membranes. This is thought to be due to the repulsion between the carboxylate and chloride ions.

Keywords: Organic-inorganic Hybrid; Reverse Osmosis membrane; Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes

逆浸透(RO)膜は、海水淡水化など幅広い分野で使用されている。本研究の目的は、細孔の拡大と親水性の向上により、水の透過性能を向上させることである。そこで、POSS デンドリマーを合成し、その RO 膜の特性を検討した。



POSS-COOH Dendrimer

POSS-COOH デンドリマーは 3-アミノプロピル(トリエトキシ)シランから 3 段階で合成した [1)]。NMR による追跡の結果、この構造は水中で約 24 時間安定であることがわかった。DTA により、化合物の分解温度は 126℃であった。さらに、POSS-COOH の水への溶解度は 18.9wt%であった。この POSS-COOH デンドリマーの水溶液を支持膜に注ぎ、上澄みを除去し、続いて BTESPA のヘキサン溶液を注ぎ、上澄みを除去し、加熱することで RO 膜を作成した。これを用いて水の透過試験を行い、水透過速度と塩阻止率を測定した。その結果、芳香族ポリアミド膜に匹敵する 99%の塩阻止率を示すことがわかった。これはカルボキシレートと塩化物イオンの反発によるものと考えられる。

1) K. Naka, M. Fujita, K. Tanaka, Y. Chujo, *Langmuir*, **2007**, *23*, 9057-9063.

© The Chemical Society of Japan

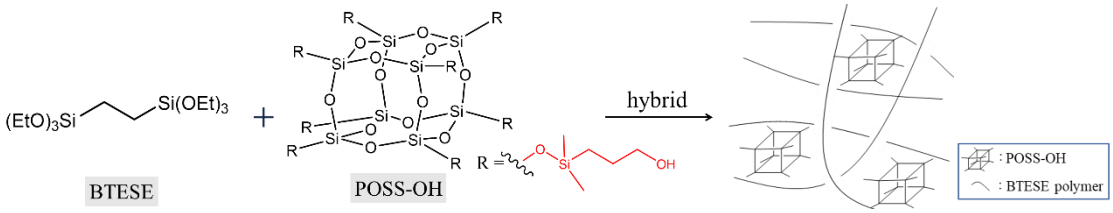
水酸基を有するかご型シロキサンを添加した有機-無機ハイブリッド逆浸透膜の調製と評価

（東理大創域理工[1]）○永井 里佳[1]・山本 一樹[1]・郡司 天博[1]
Preparation and evaluation of organic-inorganic hybrid reverse osmosis membranes with hydroxyl cage siloxane ([1]*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Rika Nagai,[1] Kazuki Yamamoto,[1] Takehiro Gunji[1]

Reverse osmosis (RO) membranes have an average pore size of less than 1 nm and are widely used in water treatment processes such as ultrapure water production because they block ions (Na+, Cl-, etc.) and allow water molecules to pass through. Currently, organic polymers are mainly used, and while they have excellent water permeance, they are difficult to clean due to their low heat resistance and chlorine resistance. Organic-inorganic hybrid RO membranes using inorganic polymers exhibit heat resistance and chlorine resistance derived from silicon atoms, but their water permeance is about 1/10 that of organic membranes.[1] In this study, RO membranes containing POSS-OH with hydroxyl groups were prepared in the hope of improving permeate flow rate due to pore expansion derived from the bulky backbone of POSS and hydrophilicity derived from the hydroxyl group. In fact, the best permeability was observed when the amount of POSS-OH added was 1 wt%. The membrane performance decreased when the amount of POSS-OH added was 5 wt% and 10 wt%. This may be due to the formation of aggregates among POSS due to the increase in the amount of POSS added.
Keywords: Organic-inorganic hybrid; Reverse osmosis membranes; Cage siloxane

RO 膜は平均孔径が 1 nm 以下であり、イオン (Na^+や Cl^-など) を阻止し水分子を通すため、超純水製造などの水処理プロセスで普及している。現在は主に有機高分子が使われており、優れた透水性能を有する一方、耐熱性、耐塩素性塩素が低く洗浄が困難である 。無機高分子を利用した有機無機ハイブリッド逆浸透膜は、ケイ素原子由来の耐熱性、耐塩素性を示すが、透水性能が有機膜の約 1/10 であることが課題である[1)]。本研究では、POSS のかさ高い骨格に由来する細孔拡張と水酸基に由来する親水性による透過流速の向上を期待し、水酸基を有する POSS-OH を添加した逆浸透膜を調製した。

実際、POSS-OH 添加量が 1wt%の時に、最も優れた透水性を示した。また、POSS 添加量が 5wt%, 10wt%では、膜性能は低下した。これは、POSS 添加量増加により POSS 同士が凝集体を形成したことによるものと考えられる。



1) R. Xu, J. Wang, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, *Langmuir*, **27**, 13996– 13999 (2011).

© The Chemical Society of Japan

チタンホスホネートクラスターの合成と光触媒性能の評価

(東京理科大学[1])○木村裕紀[1]、山本一樹[1]、郡司天博[1]

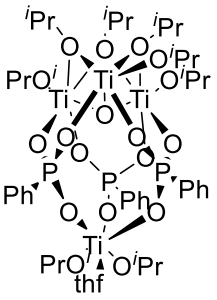
Synthesis of titanium phosphonate clusters and the evaluation of their photocatalytic performance (Tokyo University of Science[1]) ○Yuuki Kimura[1], Kazuki Yamamoto[1], Takahiro Gunji[1]

Titanium phosphonate clusters (TPCs) is a cage-shaped compound with phosphatitanoxane (Ti-O-P) bond. In our previous study, we reported that hydrolysates of TPC retaining the cage structure show a photocatalytic activity. This may be due to the fact that the cage structure of TPC resembles the rutile-type crystal arrangement of titanium dioxide in the upper part of the cage structure. Although the photocatalytic behavior of titanium dioxide is thought to be due to the myriad arrangements of Ti and O atoms, the limited atomic arrangement of TPC is presumed to be the photocatalytic factor as the smallest unit.

In this study, we report the photocatalytic redox properties of TPC, which was synthesized from titanium tetraisopropoxide and phenylphosphonic acid. 30 equivalents of YPV and its 2-propanol were dissolved in heavy toluene and the solution was irradiated with 365 nm UV light. The formation of acetone was traced by measuring 1H-NMR of the solution over time. The increase in acetone formation with increasing UV irradiation time indicated that TPC was reduced, and 2-propanol was oxidized, indicating that TPC has photooxidation-reduction properties.

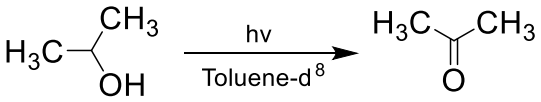
Keywords：Titanium phosphonate cluster, Titanium-oxo cluster, Photocatalyst, Organic-inorganic hybrid, Phosphatitanoxane bond

チタンホスホネートクラスター(TPC)はホスファチタノキサン(Ti-O-P)結合を有するカゴ型化合物である。我々はこれまでにカゴ構造を保持したTPCの加水分解物が光触媒活性を有することを報告した[1]。これはTPCのカゴ構造上部に酸化チタンのルチル型の結晶配列に類似していることに由来すると考えられる。酸化チタンが光触媒として振る舞うのはTi原子とO原子の無数の配列によるものであると考えられるが、TPCのもつ限られた原子配列が最小単位として光触媒の因子となっていると推定した。



TPC

そこで本研究ではTPCの光酸化還元性[2]を検討したので報告する。TPCはテトライソプロポキシドチタンとフェニルホスホン酸から合成した。YPVとその30当量の2-プロパノールを重トルエンに溶かし、その溶液に365 nmの紫外線を照射した。この溶液の^{1}H-NMRを経時的に測定することによって、アセトンの生成を追跡した。紫外線の照射時間を増加するとアセトンの生成量が増加したことから、TPCが還元して2-プロパノールが酸化されたことがわかり、TPCが光酸化還元性を有することが分かった。



2-propanol (30 equiv.)　TPC (1 equiv.)

1) H. Tsukagoshi, Y. Sato, K. Yamamoto, R. Hayami, T. Gunji, *Appl Organomet Chem*, 2022. **36**, e6615.
2) T. Krämer, F. Tuna and S. D. Pike, *Chem, Sci*, 2019, **10**, e886-6898.

© The Chemical Society of Japan

高フッ素化 POSS をフィラーとした新奇フッ素化高分子ハイブリッド材料の創出

（京大[1]・京大院工[2]）○國光 達明[1]・柴原 渓介[2]・権 正行[2]・田中 一生[2]

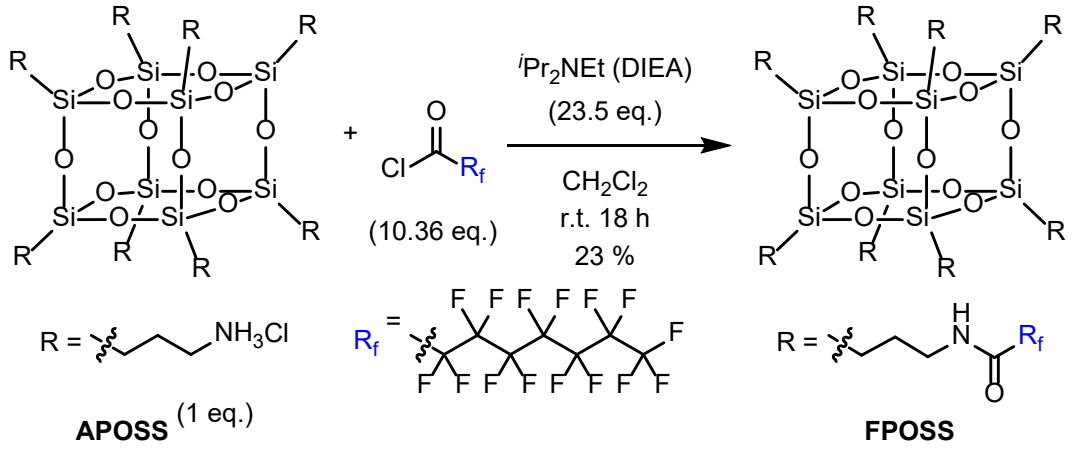
Development of Fluorinated Polymer Hybrid Materials with Highly Fluorinated POSS Fillers

([1]*Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○ Tatsuaki Kunimitsu,[1] Keisuke Shibahara,[2] Masayuki Gon,[2] Kazuo Tanaka[2]

Highly fluorinated polymers have many unique features such as a low refractive index, water and oil repellency, a low dielectric constant, and high chemical stability. However, they are insoluble in general-purpose organic solvents and do not mix well with other substances, which hinders the moldability of the materials and the possibility of precise control of physical properties using additives. We have recently reported that polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) was highly valuable as a filler for polymer materials.[1] In this work, we synthesized a novel highly fluorinated POSS filler (**FPOSS**) (Scheme 1) and developed fluorinated polymer hybrid materials to further modify the properties of the fluorinated polymer. In this presentation, we will discuss the hybridization method and various properties of the hybrid materials.

Keywords : POSS, Fluorinated polymer, Organic–inorganic hybrid material, Fluorine, PFAS

高フッ素化ポリマーは低屈折率、撥水撥油性、低誘電率、高化学安定性など多数の特徴的な機能を有する一方で、汎用有機溶媒に溶けにくく、ほかの物質と混ざりにくいという性質は、材料の成型加工性や添加剤を用いた物性精密制御の可能性の妨げとなっていた。当研究室ではこれまでかご型シルセスキオキサン(POSS)が高分子材料のフィラーとしての利用価値が高いことを報告してきた[1]。本研究ではフッ素化ポリマーの性質を保ちつつさらなる物性改質を目的とし、新たに合成した高フッ素化POSS(**FPOSS**)をフィラーとしたフッ素化ポリマーハイブリッド材料の創出に取り組んだ(Scheme 1)。本発表では、ハイブリッド化の手法や各種物性について報告する。



Scheme 1. Synthesis of **FPOSS**.

1) Ueda, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polymers* **2018**, *10*, 1332

© The Chemical Society of Japan

Powderization of Gallium-Indium Eutectic Liquid Metal and Application to the Development of Functional Hybrids

(*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Christopher Hiromi Shimamura, Shunichiro Ito, Kazuo Tanaka

Keywords: Gallium-indium eutectic; Liquid metal; Composite materials; Stimulus response

Liquid metal is a general term for metals with melting points near room temperature and is a unique material that exhibits metal-derived properties such as high electrical conductivity while showing fluidity. Eutectic mixtures of gallium and indium (EGaIn), which are nontoxic and nonreactive, have attracted much attention in recent years as useful liquid metals and have been combined with polymer materials to create conductive films.[1] We have demonstrated that a low-molecular-weight alkyl thiol surfactant prevents EGaIn microdroplets from coalescence and enables us to handle them like a powder. The surfactant would modify the oxide layer or the exposed metal surface of the liquid metal droplets (Figure 1). The resulting *powderized* EGaIn (PLM) exhibits prominent properties like high hydrophobicity and ability to return to the *liquid bulk* from the powdery state when subjected to shear or compression (Figure 2). We developed a composite material of PLM and a silicone rubber that shows strain-induced enhancement of conductivity (Figure 3). Furthermore, it was demonstrated that the hydrophobic property of PLM enables us to fabricate a composite with a unique balloon-like shape (Figure 4). In the presentation, fabrication methods and properties of PLM and the resulting composite materials will be discussed in detail.

1) Zhou, X. *et al. J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 10953–10965.

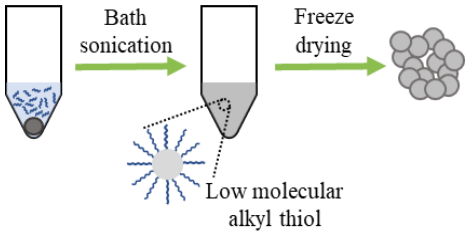


Figure 1. Preparation of PLM with an alkyl thiol surfactant.

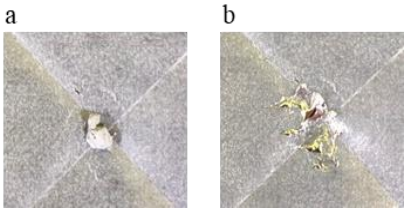


Figure 2. Photographic images of PLM (a) before and (b) after sheering.

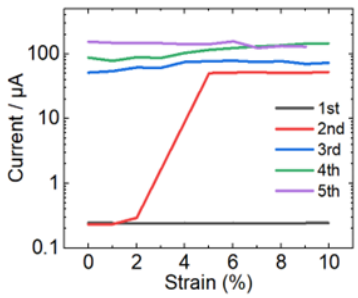


Figure 3. Strain-induced enhancement of electrical conductivity of LMP/silicone rubber composite.



Figure 4. Balloon-like shaped composite.

© The Chemical Society of Japan

ポリアクリル酸を用いた有機架橋型ポリシルセスキオキサン系逆浸透膜の開発

（東理大院創域理工 [1]）○杉野 雅人 [1]・郡司 天博 [1]・山本 一樹 [1]
Reverse osmosis membrane based on organic cross-linked polysilsesquioxane with polyacrylic acid ([1] *Faculty of Science and technology, Tokyo University of Science*) ○Masato Sugino,[1] Takahiro Gunji,[1] Kazuki Yamamoto [1]

Polysilsesquioxane-based reverse osmosis membranes have high chemical stability derived from siloxane bonds, and low water permeance performance. To increase hydrophilic properties of the membranes and water permeance, polyacrylic acid was introduced to the BTESPA reverse osmosis membranes. The water permeance of the BTESPA membrane with polyacrylic acid (M_w=5000) at the molar ratio of 2:1 increased more than three times compared to bare BTESPA membrane. Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by surfactants was also investigated. When the membrane was fouled by surfactant followed by cleaned by water and NaClO aqueous solution, the water permeance was restored to 76% compared to that of the initial performance.
Keywords : Reverse osmosis membrane; Silsesquioxane; Interfacial Polymerization; Fouling; Organic-inorganic Hybrids

海水の淡水化や超純水の製造に用いられる逆浸透膜は水分離膜の１つであり、芳香族ポリアミド膜が優れた水透過速度を示すことから広く用いられている。しかし、この逆浸透膜はファウリングに対して有効とされている塩素系薬品によって劣化する[1)]という欠点が指摘されている。本研究では、シロキサン結合由来の高い化学安定性を示すポリシルセスキオキサン系逆浸透膜について、水透過速度を改善するため、ポリアクリル酸を添加した膜を作製した。BTESPA 有機層、ポリアクリル酸(M_w=5000)を水層側に添加した場合、添加なしの膜と比べて水透過速度が最大 3 倍以上増加した。また、界面活性剤による逆浸透膜のファウリングに対しての次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いた洗浄効果についても評価したところ、界面活性剤によって目詰まりすることで水透過速度が初期性能の 45%まで低下し、続いて水と次亜塩素酸ナトリウム水溶液により洗浄することで 76%まで回復した。

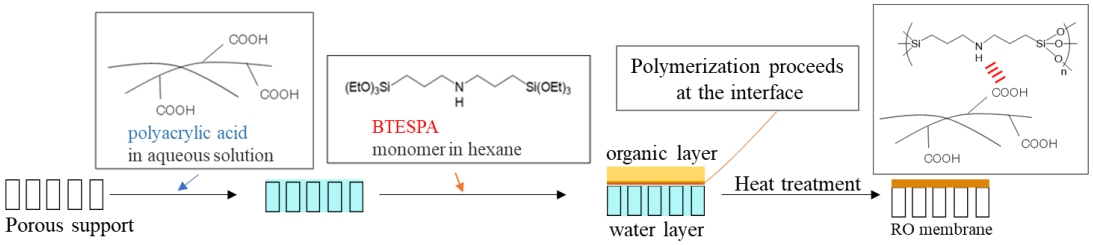


Fig. 1 Preparation of reverse osmosis membranes by interfacial polymerization

1) K. Yamamoto, S. Koge, S. Sasahara, T. Mizumo, Y. Kaneko, M. Kanezashi, T. Tsuru, J. Ohshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 90, 1035-1040 (2017)

© The Chemical Society of Japan

機械学習を活用したペロブスカイト薄膜の安定性評価

（早大院先進理工[1]・早大データ科学[2]）○深澤 亮[1]・朝日 透[1]・谷口 卓也[2]
Stability evaluation of perovskite thin films by machine learning ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, [2]*Center for Data Science, Waseda University*) ○Ryo Fukasawa,[1] Toru Asahi,[1] Takuya Taniguchi[2]

Perovskite solar cells (PSCs) are attracting attention because of their low production cost and expecting high energy efficiency. On the other hand, they are susceptible to degradation by heat, water, and light, and their stability remains an issue. So, the development of batteries that excel in both efficiency and stability is required. The performance of PSCs varies greatly depending on the deposition process conditions, even when the same materials are used. Therefore, it is important to consider not only composition but also the process conditions to develop PSCs with higher performance. In this study, we compared the correspondence between the stability of devices considered in the data-driven way and the stability of perovskite thin films by experiments.

Keywords：Perovskite Solar Cells; Process informatics; Stability; Machine learning; Model interpretation

ペロブスカイト太陽電池は、製造コストが低く、高いエネルギー効率を実現しうることから注目されている。一方、熱・水・光により劣化しやすく、その安定性には課題が残るため、効率・安定性ともに優れたデバイスの開発が要求される。一般にペロブスカイト太陽電池の性能は、材料組成が同じでも成膜プロセス条件によって大きく異なる。そのため、より高性能な太陽電池の開発には、材料組成に加えプロセス条件も考慮した薄膜化・デバイス化が重要である。そこで本研究では、ペロブスカイト太陽電池の安定性を高める材料・プロセスを検討するため、機械学習によるデバイスの安定性解釈と、実験によるペロブスカイト薄膜の安定性を調べた。

オープンデータベース[1]を用い、規格化した安定性指標 ln(TS80m)[2]に対する機械学習回帰を実施した(図 1a)。モデルの特徴量重要度を分析した結果、特にペロブスカイト層成膜中の溶媒や加熱処理時間・温度が、デバイス安定性に影響するプロセスだと分かった。そこで、成膜条件のうち加熱時間を振って $MAPbI_3$ ペロブスカイト薄膜を作製した。XRD 結果から劣化挙動を薄膜間で比較したところ、いずれも保存中に分解物 PbI_2 が増加し、そのうち最も長時間加熱したサンプルで PbI_2 が最も増加した(図 1b)。

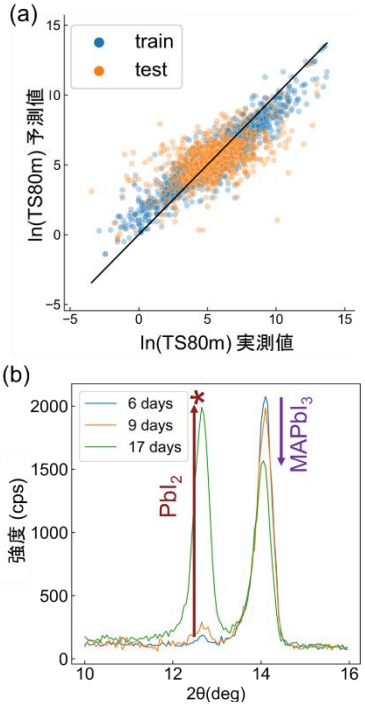


図 1. (a) 太陽電池の安定性回帰 (b) 40 分加熱した $MAPbI_3$ 薄膜の XRD ピークの時間変化

1) T. J. Jacobsson, *et al*., *Nat. Energy,* **2022**, *7*, 107-115. 2) Z. Zhang, *et al.*, *Nat. Comm.*, **2022**, 13, 7639.

© 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19日(火) 13:00 ~ 14:20 C443(4号館 [4階] 443)

[C443-2pm] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：三木 康嗣、藤田 正博

日本語
13:00 ~ 13:10
[C443-2pm-01]
金属ナフタロシアニン前駆体のGSH応答性turn-on型光音響造影剤への応用

○片岡 優介[1]、野北 康平[1]、菅原 嵩弥[1]、Huiying Mu[1]、三木 康嗣[1]、大江 浩一[1] (1. 京都大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[C443-2pm-02]
セルロースオリゴマーと水溶性多糖の共集合化による植物–動物キメラ型細胞外マトリックス様構造体の形成

○井田 貴子[1]、秦 裕樹[1]、澤田 敏樹[1]、芹澤 武[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
13:20 ~ 13:30
[C443-2pm-03]
ペプチドアレイを利用した水溶性高分子の識別と分類

○田能 佑紀[1]、澤田 敏樹[1]、齊藤 彰吾[1]、田中 祐圭[1]、大河内 美奈[1]、芹澤 武[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
13:30 ~ 13:40
[C443-2pm-04]
ウイルス不活化性を有する微細凹凸構造コーティングの開発

○泉谷 佑[1] (1. 三菱電機)

日本語
13:40 ~ 13:50
[C443-2pm-05]
生分解性高分子と水酸アパタイトの複合化による環境循環材料の開発(I) -リンゴ酸の導入検討-

○西村 瑠海[1]、藤田 正博[1]、陸川 正弘[1]、竹岡 裕子[1] (1. 上智大)

日本語
13:50 ~ 14:00
[C443-2pm-06]
直線偏波マイクロ波による沈殿能の異なるペプチドを用いた$CaCO_3$沈殿物の形状変化

○平尾 莞[1]、中西 伸浩[2]、栢森 史浩[1]、臼井 健二[1] (1. 甲南大学FIRST、2. 株式会社ディーエスピーリサーチ)

日本語
14:00 ~ 14:10
[C443-2pm-07]
モンモリロナイト層間の環境制御による青色化β-カロテンの安定性向上

○田中 太陽[1]、河野 芳海[1]、柴田 雅史[2]、渡部 綾[1]、福原 長寿[1] (1. 静岡大学、2. 東京工科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
14:10 ~ 14:20
[C443-2pm-08]
ハイドロタルサイトとの複合化による黄色化ルチンの安定性向上
○鈴木 貴博[1]、河野 芳海[1]、柴田 雅史[2]、渡部 綾[1]、福原 長寿[1] (1. 静岡大学、2. 東京工科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

金属ナフタロシアニン前駆体の GSH 応答性 turn-on 型光音響造影剤への応用

（京大院工）○片岡優介・野北康平・菅原嵩弥・Huiying Mu・三木康嗣・大江浩一
Metallo-naphthalocyanine precursor for GSH-responsive photoacoustic contrast agent
([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Yusuke Kataoka, Kohei Nogita, Takaya Sugahara, Huiying Mu, Koji Miki, Kouichi Ohe

Metal naphthalocyanine (MNc) is heat- and light-stable dyes and can efficiently absorb near-infrared light energy, converting it into heat. Based on these properties, MNc has a potential for application as a contrast agent for photoacoustic imaging (PAI). Because MNc distributed outside the target area also generates heat under light irradiation, there is a challenge to suppress the background signal generation. Therefore, Prodrug of MNc is expected to enable high-contrast imaging. We have developed nickel-naphthalocyanine precursors (**oxNiNc**) which are transformed to nickel-naphthalocyanine (NiNc) by glutathione (GSH) as a biological reductant. When **oxNiNc** was incubated with GSH-overexpressed cancer cell line A549, it was transformed to NiNc which generates photoacoustic signal under near-infrared light.
Keywords : Naphtalocyanine, Photoacoustic, Biological thiol, Reductive aromatization

金属ナフタロシアニン (MNc) は、熱や光に対し安定な色素であり、生体透過性の高い近赤外光を効率よく吸収して熱に変換することができる。この特徴から、光音響イメージング (PAI) 用造影剤への応用が期待されている。しかし、患部以外に分布する MNc も光照射下で熱を発するため、バックグラウンドシグナルの発生が問題視されている。そのため、MNc をプロドラッグ化すれば、患部でのみ機能を発現する高コントラストなイメージングが実現できると考えられる。

グルタチオン (GSH) などの生体内還元物質により、ニッケルナフタロシアニン (NiNc) へと変換される酸化型 NiNc (**oxNiNc**) を合成した (Figure 1a)。GSH が過剰発現する肺がん細胞株 A549 に **oxNiNc** を作用させると、近赤外光の照射下で変換された NiPc によると考えられる光音響信号が観測された (Figure 1b)。

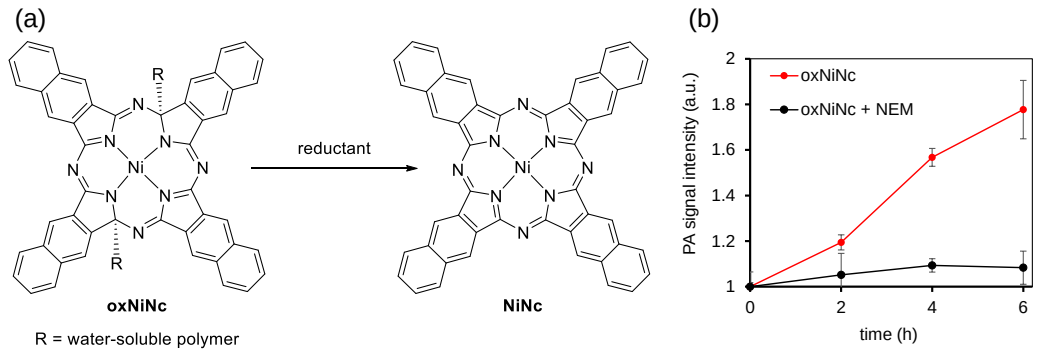


Figure 1. (a) GSH-mediated reduction of **oxNiNc** to give NiNc. (b) Time-dependent PA signal intensity changes of A549 cells after treatment of **oxNiNc** (5 μM) with/without NEM (2 mM) in H_2O/DMEM (1/99) at room temperature.

© The Chemical Society of Japan

セルロースオリゴマーと水溶性多糖の共集合化による植物–動物キメラ型細胞外マトリックス様構造体の形成

（東工大物質理工）◯井田 貴子・秦 裕樹・澤田 敏樹・芹澤 武

Formation of Plant–Animal Extracellular Matrix Chimera via Coassembly of Cellulose Oligomers and Water-Soluble Polysaccharides

(*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*)
◯Takako Ida, Yuuki Hata, Toshiki Sawada, Takeshi Serizawa

In the development of biomaterials, scientists have gained inspiration from the structures of extracellular matrices (ECMs) of animals. Meanwhile, ECMs of plants have gained much less attention. It is known that cellulose oligomers, which are oligomeric counterparts of the main component of plant ECMs, can be synthesized at high purity via enzymatic reactions. We previously demonstrated that enzymatically synthesized cellulose oligomers can dissolve in alkaline aqueous solutions and self-assemble into nanostructures upon neutralization[1]. In this study, we aimed to construct in vitro hybrid structures composed of cellulose oligomers and water-soluble polysaccharides for developing artificial chimeras of plant and animal ECMs. The self-assembly of cellulose oligomers in the presence of water-soluble polysaccharides involved in animal ECMs resulted in the formation of hybrid hydrogels (Figure 1). Their elastic moduli increased with increasing cellulose oligomer concentration. In vitro cell culture experiments revealed cytocompatibility of the hybrid gels.

Keywords : Cellulose, Water-Soluble Polysaccharide, Extracellular Matrix, Self-Assembly

バイオマテリアル開発において、動物の細胞外マトリックス (ECM) を模倣した材料の構築が盛んに進められてきた。一方で、植物のECMはほとんど着目されてこなかった。セルロースは植物ECMの主成分であり、そのオリゴマーを酵素反応により高純度で合成できることが知られている。我々は、この酵素合成セルロースオリゴマーをアルカリ水溶液に溶解した後に中和することで、ナノ構造へと自己集合化することを明らかにしている[1)]。本研究では、植物と動物の両ECM成分からなるキメラ型バイオマテリアルの開発を目指し、セルロースオリゴマーと水溶性多糖からなる複合構造体を構築することを目的とした。動物ECMを構成する水溶性多糖の存在下でセルロースオリゴマーを自己集合化させた結果、複合ハイドロゲルが形成した (Figure 1) 。セルロース濃度の上昇に伴って複合ゲルの弾性率が増大した。また、in vitroでの細胞培養試験の結果、複合ゲルが細胞適合性をもつことが明らかとなった。

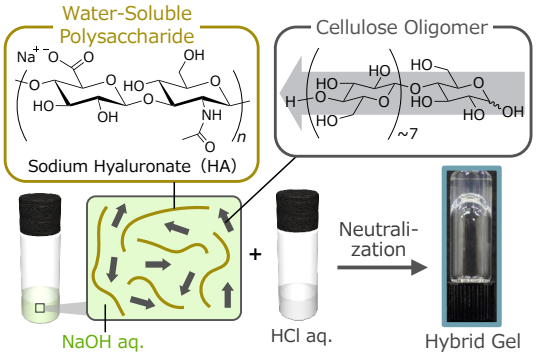


Figure 1. Coassembly of cellulose oligomers and water-soluble polysaccharides.

1) T. Serizawa, T. Maeda, T. Sawada, *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 301.

© The Chemical Society of Japan

ペプチドアレイを利用した水溶性高分子の識別と分類

（東工大物質理工）○田能 佑紀・澤田 敏樹・齊藤 彰吾・田中 祐圭・大河内 美奈・芹澤 武
Identification and Classification of Water-Soluble Polymers Based on a Peptide Array System
(*School of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*)
○Yuki Tano, Toshiki Sawada, Shogo Saito, Masayoshi Tanaka, Mina Okochi, Takeshi Serizawa

The identification of water-soluble polymers in the environment has received increasing attention, but this remains a formidable challenge. Recently, there has been a notable surge in interest towards identification systems inspired by the intricate nature of tongues, so-called “chemical tongues” due to their capability to precisely identify target molecules/materials using artificial chemical sensors.

We focused on a peptide array system capable of preparing peptides with various amino acid sequences on substrates. We utilized this system to emulate the characteristics of the tongue, thereby establishing a detection and identification system for water-soluble polymers. The amounts of polymers bound to the peptides were quantified using fluorescently labeled polymer-binding peptides. We employed partial least squares (PLS), an unsupervised machine learning method that can prognosticate an objective variable from an unfamiliar sample based on fluorescence signals. These signals were subsequently graphed onto a two-dimensional plane to identify the polymers.

Keywords: Peptide, Water-soluble polymer, Peptide array, Machine learning, Multiple classification analysis

近年、マイクロプラスチックによる環境汚染に注目が集まっている。また最近では排水中に含まれる水溶性高分子が土壌や水生環境に及ぼす潜在的な危険性にも関心が高まっている。そのため、環境中に存在する水溶性高分子を正確に検出・識別することが重要になってきているものの、それらは依然として困難である。

哺乳類の舌を模倣した識別システムである「化学舌」が標的分子を正確に識別できることから注目を集めている。本研究では、センサー分子としてペプチドに着目し、多数の配列を同時に調製可能なペプチドアレイを利用して水溶性高分子識別システムを構築することを目的とした。高分子との相互作用に重要であることを過去に見出している Arg と任意のアミノ酸を交互に配列した 5 残基のペプチドアレイを設計した。それらを高分子と相互作用させ、結合量を蛍光修飾した様々な高分子に結合するペプチドによって決定した。その後、教師なし機械学習法である部分最小二乗法 (PLS) を結合量に適用することにより水溶性高分子を識別した (Figure 1)。

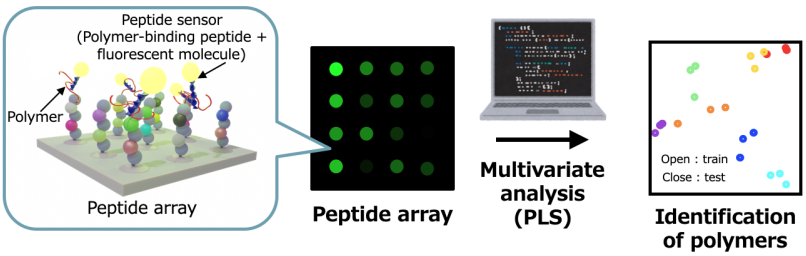


Figure 1. Schematic diagram of identification of polymers using a peptide array system.

© The Chemical Society of Japan

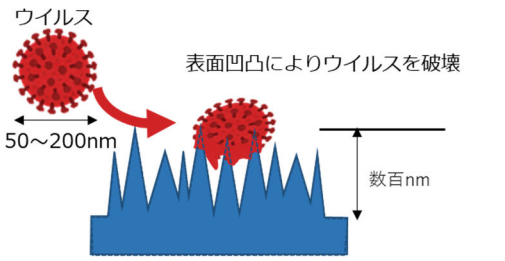
ウイルス不活化性を有する微細凹凸構造コーティングの開発

（三菱電機株式会社　先端技術総合研究所[1]）○泉谷 佑[1]
Development of micro-roughness coatings with virus-inactivating properties. ([1]*Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation*)○Tasuku Izutani[1]

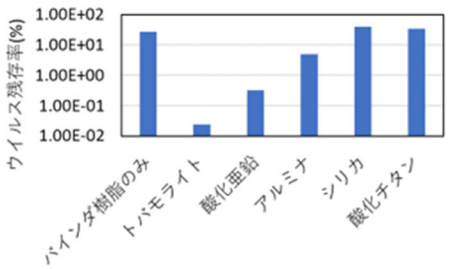
We are researching virus inactivation techniques to control the spread of viral infectious diseases like COVID-19. In this presentation, we introduce a coating agent that can deactivate viruses using surface microstructures, without the need for antiviral drugs. Unlike methods that transfer microstructures from molds to film surfaces, this coating agent offers advantages such as not requiring molds and having fewer limitations on the shapes and materials it can be applied to. By combining inorganic particles with a binder resin and incorporating hydrophilic inorganic nanoparticles, we successfully formed microstructures and controlled surface hydrophilicity, resulting in an antiviral surface with a virus residual rate of less than 1% (antiviral activity value: R≧2).
Keywords : Virus inactivation; Antiviral; Coating; Micro-Roughness

新型コロナウイルス等のウイルス性の感染症拡大を抑制するためのウイルス不活化技術の検討を進めている。本発表では、抗ウイルス剤を使用せずに、表面の微細凹凸構造によりウイルスの不活化が可能なコーティング剤について報告する。微細凹凸構造を形成する手法として、金型等の凹凸をフィルム表面等に転写する手法があるが、転写可能な素材や形状に制約がある。一方、コーティング剤であれば、金型も不要であり、塗布対象の形状や素材への制約が少なく、簡便に対象物への抗ウイルス性付与が可能といった利点がある。

本発表のコーティング剤では、無機微粒子とバインダー樹脂を組み合わせることで微細凹凸構造の形成を試みた。さらに、親水性無機ナノ粒子の配合により、表面の親水性制御を行うことで、ウイルス残存率 1%以下（抗ウイルス活性値：R≧2）を有する抗ウイルス性表面の形成に至った。



表面微細凹凸構造によるウイルス不活化



凹凸コーティング膜の抗ウイルス性能

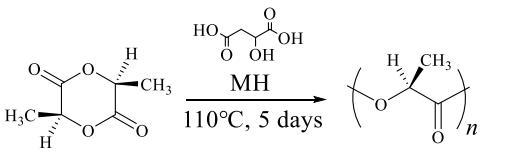
© The Chemical Society of Japan

生分解性高分子と水酸アパタイトの複合化による環境循環材料の開発(I) -リンゴ酸の導入検討 -

（上智大理工）○西村瑠海・藤田 正博・陸川 政弘・竹岡 裕子
Preparation of Biodegradable Polymer/Hydroxyapatite Composites for Environmental Recycling (I) -Introduction of Malic Acid - (*Department of Materials and Life Sciences, Sophia University*) ○ Rumi Nishimura, Masahiro Yoshizawa-Fujita, Masahiro Rikukawa, Yuko Takeoka

Composites of poly(L-lactic acid) (PLLA) and hydroxyapatite (HAp) exhibit excellent biocompatibility and mechanical properties, however low interfacial adhesion between these materials is a problem. In this study, DL-malic acid, which has dicarboxylic acid and hydroxy groups, was selected as an interfacial modifier to enhance the interfacial adhesion of PLLA/HAp composites. The FT-IR results showed a shift of carbonyl stretching vibration band of malic acid-coated HAp (MH) compared to that of pristine malic acid. This suggests the chelation of malic acid with Ca ions in HAp. The molecular weight of PLLA polymerized in the presence of malic acid was about 8 times higher than that without malic acid, indicating the ability of malic acid to catalyze PLLA polymerization.
Keywords : Hydroxyapatite; Biodegradable polymer.

生分解性高分子であるポリ(L-乳酸) (PLLA)とヒドロキシアパタイト(HAp)からなる複合材料は優れた生体適合性と機械的特性を示すが、両者の界面接着性が低いことが問題である。本研究では PLLA と HAp の界面接着性を高め、可逆的な接着・脱離が期待できる界面修飾材として、リンゴ酸を選択し、HAp への接着性と PLLA の合成に及ぼす影響を調査した。



Scheme1. Synthesis of PLLA

図 1 に、リンゴ酸のエタノール溶液に HAp を浸漬することで得られた修飾 HAp (MH)、リンゴ酸、HAp の FT-IR 測定の結果を示す。MH では HAp に起因する 1010 cm^{-1} の吸収に加え、リンゴ酸由来のカルボニル伸縮振動の吸収がリンゴ酸と比較して低波数側に観察された。リンゴ酸と HAp 中のカルシウムイオン間のキレート形成が示唆された。式 1 に示すように、MH を用いた PLLA 重合を 110°C、5 日間の条件で行った。MH を用いて合成した PLLA の数平均モル質量が L-ラクチドのみから得た PLLA と比較して約 8 倍に増加し、MH は PLLA 重合触媒能を示した。

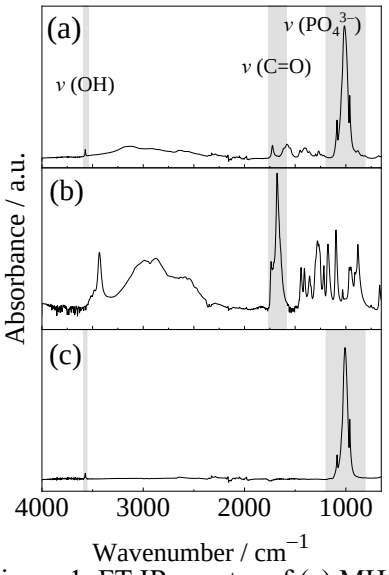


Figure 1. FT-IR spectra of (a) MH, (b) DL-malic acid and (c) *p*-HAp.

© The Chemical Society of Japan

直線偏波マイクロ波による沈殿能の異なるペプチドを用いた $CaCO_3$ 沈殿物の形状変化

（甲南大学 FIRST[1]・株式会社ディーエスピーリサーチ[2]）○平尾 莞[1]・中西 伸浩[2]・栢森 史浩[1]・臼井 健二[1]

Changes in Nanomorphology of $CaCO_3$ precipitation Using Peptides by Linearly Polarized Microwave irradiation. ([1]*Graduate School of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University*, [2]*DSP Research, Inc.*) ○Kan Hirao,[1] Nobuhiro Nakanishi,[2] Fumihiro Kayamori,[1] Kenji Usui[1]

Microwaves (MW) are employed in inorganic material synthesis and organic synthesis, and their mechanisms at the molecular level have been elucidated. However, few reports have examined effects of MW at the molecular level in physiological reaction. We investigate the change in nanomorphology of $CaCO_3$ precipitation using peptides by linearly polarized MW irradiation in biomineralization, which is an example of physiological reaction. Our findings showed that MW irradiation from one direction changes the nanomorphology of $CaCO_3$ precipitates, changing them from sphere-like particles to string-like structures. MW had large effect on the mineralization when the mineralization ability of a peptide was low. In addition, MW irradiation from two direction gave the formation of cube-like/sphere-like structures.
Keywords : Microwave; Peptide; Mineralization; Nanostructure

マイクロ波(MW)は、無機材料合成[1)]や有機合成[2)]に用いられており、分子レベルでのメカニズムが解明されてきている。しかし、生体反応における分子レベルでの MW の影響を明らかにした報告は少ない。そこで本研究では、その一例であるペプチドを用いた炭酸カルシウム($CaCO_3$)のミネラリゼーションを題材とした。当研究室ではこれまでに、$CaCO_3$ 沈殿ペプチド配列を変えることで、$CaCO_3$ の沈殿能が変化する知見を得ている[3)]。また本研究で用いる MW 照射装置は、直線偏波 MW 照射が可能な装置である。これらの知見や装置を用いて、本研究では直線偏波 MW による沈殿能の異なるペプチドを用いた $CaCO_3$ 沈殿物の形状変化を調査した。具体的には、沈殿能の異なる４種類の $CaCO_3$ 沈殿ペプチドを用いて、非照射条件と一方向からの MW 照射条件、二方向からの MW 照射条件における沈殿物の形状を比較した。まず一方向からの MW 照射においては、沈殿能の低いペプチドもしくは低濃度条件のサンプルほど、MW 照射の影響を受け、粒子状沈殿物から紐状沈殿物への誘起が示唆された[4)]。また二方向からの MW 照射においては、一方向からの照射において紐状沈殿物がみられた条件のサンプルについて、キューブ状/粒子状の沈殿物が確認された。これらの結果から、MW の照射方向とペプチドの沈殿能により $CaCO_3$ 沈殿物の形状を制御できることが示唆され、歯や骨の治療や無機材料の作製などに役立つと期待される。

1). H. J. Kitchen *et al., Chem. Rev.*, 2014, **114**, 1170-1206. 2). C. O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1127-1139. 3) K. Usui *et al., Protein Pept. Lett.,* 2018, **25**, 42-47. 4) K. Usui *et al., Sci. Rep.*, 2023, **13**, 12027.

© The Chemical Society of Japan

モンモリロナイト層間の環境制御による青色化β-カロテンの安定性向上

（静岡大学[1]・東京工科大学[2]）○田中 太陽[1]・河野 芳海[1]・柴田 雅史[2]・渡部 綾[1]・福原 長寿[1]

Improving the stability of blue β-carotene by controlling the environment between montmorillonite layers

([1]Graduate School of Engineering, Shizuoka University, [2]Tokyo University of Technology)
○Taiyo Tanaka[1] , Yoshiumi Kohno[1] , Masashi Shibata[2] , Ryo Watanabe[1] , Choji Fukuhara[1]

Since a natural pigment β-carotene (BC) changes from yellow to blue (b-BC) by protonation, it can be expectedly used as a blue colorant. However, its low stability is an issue to be solved. We have reported the stabilization of b-BC by protecting it from oxygen between clay layers. In this study, to make b-BC even more stable, we added amines with various substituents between the clay layers and examined the interaction with the b-BC.

As amines, $H_2NC_3H_7$(AC3), $H_2NC_2H_4OH$(AC2OH), and H_2NCH_2COOH(AC2OH) were intercalated between the clay (montmorillonite, KF) layers. Afterwards, b-BC was adsorbed between the modified KF layers. The composite was irradiated with visible light from a halogen lamp. Stability was evaluated from the ratio of the reaction rate constant with and without amine modification (k_0/k) at the maximum absorption wavelength.

Fig. 1 shows the k_0/k of each sample after 5 h of visible light irradiation. Addition of AC2OH and AC2COOH exhibited stability enhancement, which suggested that hydrophilic interactions of OH groups improved the stability.

Keywords : layered compound, β-carotene, hydrophilicity, amine, stabilization

天然色素β-カロテン（BC）は、酸によりプロトン化し、黄色から青色（b-BC）に変化する。そのため、青色着色剤としての利用が期待できるが、安定性の低さが課題である。我々は b-BC を粘土層間で劣化要因の酸素から保護することでの安定化を報告している。本研究では、種々の置換基をもつアミンを粘土層間に添加し、相互作用による b-BC のより一層の安定化を目的とした。

$H_2NC_3H_7$、$H_2NC_2H_4OH$、H_2NCH_2COOH の 3 種類のアミン（AC3、AC2OH、AC2OOH）を粘土モンモリロナイト（KF）層間に複合化し、これに b-BC を吸着させた。得られた複合体にハロゲンランプからの可視光を照射し、最大吸収波長における吸光度減少の反応速度定数比（k_0/k）から安定性を評価した。

可視光 5 h 照射後の反応速度定数比（k_0/k）を Fig. 1 に示す。KF に AC2OH、AC2OOH を添加したものは無添加に比べて光安定性が向上した。このことから OH 基があることで親水性相互作用により安定性が向上したと考えた。

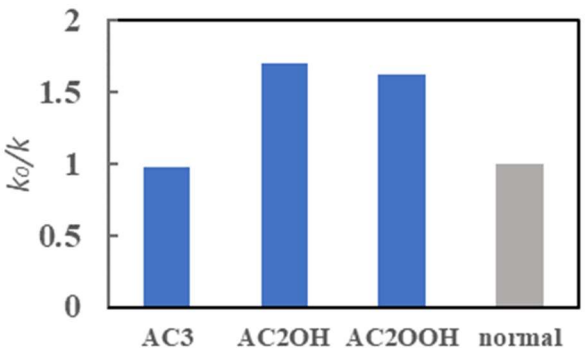


Fig. 1 Inhibition of photodegradation.

© The Chemical Society of Japan

ハイドロタルサイトとの複合化による黄色化ルチンの安定性向上

(静岡大学[1]・東京工科大学[2])
○鈴木 貴博[1]・河野 芳海[1]・柴田 雅史[2]・渡部 綾[1]・福原 長寿[1]

Stabilization of yellowed rutin by the intercalation into hydrotalcite layers

([1]Graduate School of Engineering, Shizuoka University, [2]Tokyo University of Technology)
○Takahiro Suzuki[1] , Yoshiumi Kohno[1] , Masashi Shibata[2] , Ryo Watanabe[1] , Choji Fukuhara[1]

Rutin, a natural pigment, can potentially be used as a yellow colorant since it turns yellow under basic condition. However, rutin is less stable against heat and light. The reaction between dye and oxygen leads to degradation. In this study, we tried to decrease the contact of yellowed rutin with oxygen to improve the stability by the intercalation between the layers of clays.

Samples were prepared by the reconstruction method. Hydrotalcite (HT) with an anion exchange ability was calcined and mixed with yellowed anionic rutin treated with NaOH to obtain Rut(in)HT. As a reference sample, HT was added to the anionic rutin to obtain Rut(sur)HT. We tested thermal stability of the samples by putting them in a hot block bath. The stability was evaluated from the retention ratio of the absorption before and after heating (A/A_0).

Fig. 1 shows the retention ratio of the absorption of each sample during heating at 150 °C for 5 h. Rut(in)HT was more stable than Rut(sur)HT. This result suggests that rutin was protected between the HT layers in Rut(in)HT to prevent the reaction with oxygen.

Keyword : Hydrotalcite; Rutin; Natural dye; Inorganic material; Stabilization

天然色素のルチンは塩基性条件下で黄色に呈色し、黄色着色剤として期待されている。しかしルチンは熱や光に対して安定性が低い。この劣化が起こるのは、熱や光により励起された色素と酸素との反応が原因である。そこで本研究では、黄色化ルチンを粘土層間に複合化することで、ルチンと酸素との接触機会を減らし、安定性の向上を試みた。

試料は再構築法で調製した。アニオン交換能を持つハイドロタルサイト(HT)を焼成し、そこに水酸化ナトリウムでアニオン化したルチンを加え、Rut(in)HT を調製した。また比較対象として、HT をルチン溶液に加え Rut(sur)HT を調製した。耐熱性試験はホットブロックバスに各複合体の粉体を置き、熱安定性の違いを評価した。安定性は拡散反射 UV-Vis スペクトルの最大吸収波長における吸光度保持率（A/A_0）から評価した。

Fig. 1 に 150℃の熱を 5 時間加え続けたときの吸光度保持率を示す。Rut(sur)HT より Rut(in)HT の熱安定性が向上した。このことからルチンが HT 層間に保護され、酸素との接触を抑制できたと考えられる。

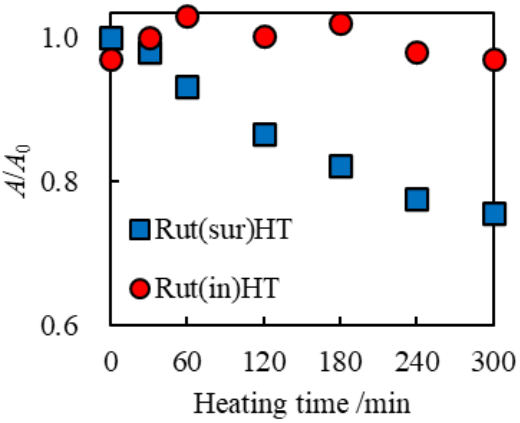


Fig. 1 Heat stability of the composite samples between rutin and hydrotalcite at 150℃.

© The Chemical Society of Japan