2024年3月21日(木)

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21日(木) 9:30 ~ 11:20 H937(9号館 [3階] 937)

[H937-4am] 02. 理論化学・情報化学・計算化学

座長：金子 弘昌、清野 淳司

日本語
9:30 ~ 9:40
[H937-4am-01]
機械学習およびベイズ最適化を用いたエチルベンゼン製造プロセスの設計

○石川 愛理[1]、金子 弘昌[1] (1. 明治大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H937-4am-02]
中赤外光を用いた非侵襲的血糖値モニタにおける推定モデルの構築および推定精度向上の検討

○高見 優太[1]、宮川 敬太[2]、津田 祐樹[2]、秋山 浩一[2]、安藤 瑠海[1]、金子 弘昌[1] (1. 明治大学、2. 三菱電機（株）)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H937-4am-03]
物性・活性予測モデルの直接的逆解析による分子設計における精度向上の検討

○紫野 優人[1]、金子 弘昌[1] (1. 明治大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H937-4am-04]
分子構造の安定性を考慮したモデルの適用範囲の開発

○小坂井 颯麻[1]、金子 弘昌[1] (1. 明治大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[H937-4am-05]
ポリビニルアルコール製造プラントにおける曇点予測モデルの開発

○大熊 彩水[1]、山内 芳仁[2]、山田 信仁[2]、大山 敏[2]、金子 弘昌[1] (1. 明治大学、2. 三菱ケミカル株式会社)

日本語
10:30 ~ 10:40
[H937-4am-06]
マイナーアクチニド分離配位子の電子状態インフォマティクス

○住吉 剛[1]、黒木 菜保子[1,2]、森 寛敏[1] (1. 中央大学、2. JST ACT-X)

日本語
10:40 ~ 10:50
[H937-4am-07]
アミド基を有する$C_6H_{11}NO$群の高分子構造異性体の全列挙とその分類

○臼杵 義亨[1]、堤 拓朗[1,3]、長谷部 航平[1]、小林 正人[1,3,4]、下道 珠緒[2]、松岡 慶太郎[1,3]、武次 徹也[1,3,4]、佐田 和己[1,3] (1. 北大院総化、2. 北大理、3. 北大院理、4. 北大WPI-ICReDD)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:50 ~ 11:00
[H937-4am-08]
機械学習と多変量スペクトル分解法を用いた混合物スペクトルの分解
○関屋 鯨達[1]、熊谷 拓海[1]、清野 淳司[1,2] (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H937-4am-09]
大規模言語モデルを利用した電子実験ノート向け対話型情報検索システムの構築
○海上 菜々子[1]、中野 匡彦[2,3]、清野 淳司[1,2] (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研、3. 三菱ケミカルグループ)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H937-4am-10]
機械学習を利用した水電解電極における酸素発生反応機構解析
○米山 伸二[1]、深澤 元貴[2]、福島 知宏[3]、村越 敬[3] (1. 北大院総化、2. 北大理、3. 北大院理)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:40 A1441(14号館 [4階] 1441)

[A1441-4pm] 04. 物理化学—物性

座長：持田 智行、石井 良樹

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1441-4pm-01]
低振動数ラマン顕微分光を用いた２次元ペロブスカイト微結晶の熱相転移挙動の研究

○弓場 瑠人[1]、重藤 真介[1]、Eric Diau[2] (1. 関西学院大学、2. 台湾国立陽明交通大)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1441-4pm-02]
振動強結合形成による水和イオン環境変化とイオン伝導度変調

○本川 弘貴[1]、福島 知宏[2]、村越 敬[2] (1. 北大理、2. 北大院理)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1441-4pm-03]
マイクロ構造電極における光学特性調査と水の振動ポラリトン状態への影響

○板倉 由依[1]、本川 弘貴[1]、芦澤 大輝[2]、福島 知宏[3]、村越 敬[3] (1. 北大理、2. 北大院総化、3. 北大院理)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1441-4pm-04]
シアノ系アニオンを有する有機金属柔粘性イオン結晶の構造および相挙動

○井上 亮汰[1]、島田 壮人[1]、持田 智行[1,2] (1. 神戸大院理、2. 神戸大先端膜工学セ)

英語
13:40 ~ 13:50
[A1441-4pm-05]
Counting the microscopic states of molecular specimens using electron diffraction

○Jiarui Fu[1], Dongxin Liu[1], Masaya Sakakibara[1], Takayuki Nakamuro[1], Eiichi Nakamura[1] (1. The Univ. of Tokyo)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1441-4pm-06]
２位炭素上プロトンのメチル化はイミダゾリウム系イオン液体の高圧相転移挙動にどのような影響を与えるのか

○若月 啓樹[1]、山田 篤志[1]、竹清 貴浩[1]、吉村 幸浩[1] (1. 防衛大学校)

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1441-4pm-07]
細胞の常温一時保存媒体としてのイオン液体の可能性

○中山 雅晴[1]、山田 篤志[1]、上北 尚正[1]、宮崎 裕美[2]、中村 伸吾[2]、山田 雅巳[1]、竹清 貴浩[1]、吉村 幸浩[1] (1. 防衛大学校、2. 防衛医科大学校)

英語
14:10 ~ 14:20
[A1441-4pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

Zr置換ラムダ型五酸化三チタンの合成および蓄熱特性

○大竹 登夢[1]、Lidong Wang[1]、吉清 まりえ[1]、Fangda Jia[1]、大越 慎一[1] (1. 東京大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1441-4pm-09]

Nb-Fe合金ナノ粒子の合成及びELデバイスへの応用

○溝端 彬翔[1]、野村 萌葵[1]、室谷 昇平[2]、井口 穂南[1]、鈴木 健之[3]、田原 一輝[1]、陳 鐸天[4]、鳥屋尾 隆[4]、清水 研一[4]、稲田 貢[2]、大洞 康嗣[1] (1. 関西大化学生命工、2. 関西大システム理工、3. 阪大産研、4. 北大触媒研)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1441-4pm-10]

暗視野顕微鏡を用いた単一中空銀ナノシェルの光学特性評価

○出口 航輝[1]、門 晋平[1]、矢嶋 摂子[1] (1. 和歌山大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1441-4pm-11]

MoS_2含有ナノ濾過膜の有機溶媒分離特性に関する計算化学的研究

○有井 稜[1]、樋口 隼人[1]、宮川 雅矢[1]、高羽 洋充[1] (1. 工学院大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1441-4pm-12]

CdSe系コアシェル量子ドットにおける励起子素過程の圧力依存性

○三澤 宏介[1]、江口 大地[1]、玉井 尚登[1] (1. 関学大)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1441-4pm-13]

InP系コアシェル量子ドットの界面ポテンシャル形状と電子移動ダイナミクスの研究

○森山 虎太朗[1]、稲田 一輝[1]、江口 大地[1]、玉井 尚登[1] (1. 関学大)

英語
15:20 ~ 15:30
[A1441-4pm-14]

ホウ化水素シートへのアンモニア吸着特性評価

○福田 弘清[1]、伊藤 伸一[1]、引地 美亜[1]、松田 巌[2]、近藤 剛弘[1,3] (1. 筑波大、2. 東大、3. 東北大)

日本語
15:30 ~ 15:40
[A1441-4pm-15]

金属酸化物QCMセンサを用いた揮発性有機化合物の構造異性体識別

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 07. 無機化学：口頭 A 講演

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 A1444(14号館 [4階] 1444)

[A1444-4am] 07. 無機化学

座長：荻原 直希、菊川 雄司

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1444-4am-01]
かご型錯体への無機クラスターの特異的包接と安定化

○木村 直己[1]、竹澤 浩気[1]、藤田 誠[1,2] (1. 東大、2. 分子研)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1444-4am-02]
有機修飾型ポリオキソメタレートを用いた多孔性イオン結晶の合成

○望月 舜介[1]、翁 哲偉[1]、荻原 直希[1]、内田 さやか[1] (1. 東大院総合文化)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1444-4am-03]
ポリオキソメタレートを内包した多孔性金属錯体を利用したメチレンブルー吸着

○荻原 直希[1]、宮崎 翔太郎[1]、内田 さやか[1] (1. 東大院総合)

英語
9:30 ~ 9:40
[A1444-4am-04]
高性能固体プロトン伝導体：ナトリウム中心Preyssler型ポリオキソメタレートと尿素変性ポリアリルアミンから成る結晶性複合体

○張 林曙[1]、岩野 司[1]、内田 さやか[1] (1. 東京大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1444-4am-05]
トリメチルアンモニウムヘプタモリブデートおよびオクタモリブデートの合成と構造解析

○石田 理恵[1]、Ndaru Sukmana[1]、Sugiarto Sugiarto[1]、定金 正洋[1] (1. 広島大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1444-4am-06]
チタン置換型ポリオキソバナデートと無機多価カチオンの複合化

○松村 開[1]、菊川 雄司[1]、林 宜仁[1] (1. 金沢大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1444-4am-07]
硝酸イオン内包バナジウムオキソクラスターの酸化数制御と触媒特性

○吉田 一心[1]、菊川 雄司[1]、林 宜仁[1] (1. 金沢大)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1444-4am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

ホストゲスト特性を有する有機-無機ハイブリッド型ポリオキソメタレートの物性評価

○飼鳥 弘人[1]、加藤 智佐都[1]、Goulven Cosquer[2,3]、藤林 将[4]、井上 克也[1,2,3,5]、西原 禎文[1,3,5,6] (1. 広島大院先進理工、2. 広島大キラルノット超物質拠点、3. 広島大キラル国際拠点、4. 宇部高専、5. 広島大先進セ、6. JST さきがけ)

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1444-4am-09]

ヨウ素を包接したDawson類似ポリオキソメタレートの合成と誘電率評価

○鶴田 みなみ[1]、加藤 智佐都[2]、Goulven Cosquer[3,4]、井上 克也[2,3,4,5]、西原 禎文[2,4,5,6] (1. 広島大理、2. 広島大院先進理工、3. 広島大キラルノット超物質拠点、4. 広島大キラル国際拠点、5. 広島大先進セ、6. JSTさきがけ)

日本語
10:40 ~ 10:50
[A1444-4am-10]

有機溶媒に可溶なε-Keggin型$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(ligand)_{12}]^{7+}$の合成と触媒特性

○馬越 彩乃[1]、湊 拓生[1]、定金 正洋[1] (1. 広島大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1444-4am-11]

カリウムイオンを内包した環状ポリオキソメタレートの高温域における誘電物性評価

○竹本 悠真[1]、加藤 智佐都[1]、藤林 将[2]、Goulven Couquer[3,4]、井上 克也[1,3,4,5]、西原 禎文[1,4,5,6] (1. 広島大院先進理工、2. 宇部高専、3. 広島大キラルノット超物質拠点、4. 広島大キラル国際拠点、5. 広島大先進セ、6. JSTさきがけ)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1444-4am-12]

単分子誘電体$(NH_4)_xH_{12-x}[Tb^{3+}\subset P_5W_{30}O_{110}]$薄膜の物性評価

○有馬 將稀[1]、竹田 一志[1]、玉谷 陸翔[1]、中野 佑紀[1]、加藤 智佐都[1]、Goulven Cosquer[2]、藤林 将[3]、井上 克也[1,2,4,5]、西原 禎文[1,4,5,6] (1. 広島大院先進理工、2. 広島大キラルノット超物質拠点、3. 宇部高専、4. 広島大キラル国際研究拠点、5. 広島大先進セ、6. JSTさきがけ)

日本語
11:20 ~ 11:30
[A1444-4am-13]

電気化学触媒に向けたPt合金クラスターの精密合成と機能評価

○中村 拓篤[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
11:30 ~ 11:40
[A1444-4am-14]

微小ビスマス粒子の合成と磁気機能評価

○橋本 遼太郎[1]、神戸 徹也[1,2]、塚本 孝政[1,2]、今岡 享稔[1,2]、山元 公寿[1,2] (1. 東工大化生研、2. JST ERATO)

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:20 A1456(14号館 [5階] 1456)

[A1456-4am] 08. 触媒

座長：中田 明伸、浪花 晋平

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1456-4am-01]
第一遷移金属担持アルミナを触媒としたCO_2光還元反応

○安 大賢[1]、岡崎 めぐみ[1]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1456-4am-02]
Ru錯体/窒化炭素ポリマー複合光触媒上でのCO_2還元反応に対する光強度依存性

○仲田 竜一[1]、岡崎 めぐみ[1]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1456-4am-03]
長波長光に応答する金属硫化物光触媒を用いたZスキーム型可視光CO_2還元のフラックス合成による高活性化

○荒井 創大[1]、和田 浩太郎[1]、永塚 健悟[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1456-4am-04]
様々な助触媒を担持した$SrTiO_3$:Ir,Sb光触媒による可視光照射下での水を電子源とした単一粒子型CO_2還元

○伊藤 端菜[1]、植木 義也[1]、永塚 健悟[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1456-4am-05]
Fe, Cu金属ナノ粒子を担持したZrO_2光触媒によるCO_2の逐次的光還元反応とその機構解析

○大弓 知輝[1]、原 慶輔[1]、泉 康雄[1] (1. 千葉大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1456-4am-06]
ニッケル金属ナノ粒子を担持させた酸化チタン光触媒による二酸化炭素からC_1-C_3炭化水素化合物への変換

○関根 悠太[1]、大弓 知輝[1]、泉 康雄[1] (1. 千葉大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1456-4am-07]
遷移金属酸化物表面でのCO_2光還元における光励起キャリアダイナミクス

© 2024 公益社団法人日本化学会

○原 慶輔[1]、長谷川 綾香[1]、尾亦 彩奈[1]、二木 かおり[1]、泉 康雄[1] (1. 千葉大)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1456-4am-08]
光アシストRWGS反応におけるPt/MoO_3触媒の酸化物担持による高活性化

○高見 大地[1]、桒原 泰隆[1]、山下 弘巳[1] (1. 阪大)

英語
10:30 ~ 10:40
[A1456-4am-09]
Development of Re complexes bearing various bipyridine-derived ligands for visible-light-driven carboxylation of organic molecules with CO_2

○Phurinat Lorwongkamol[1], Masaki Kitada[1], Taito Watanabe[1], Yutaka Saga[1], Tetsuya Kambe[1], Mio Kondo[2,1,3], Shigeyuki Masaoka[1] (1. Osaka University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. JST PRESTO)

日本語
10:40 ~ 10:50
[A1456-4am-10]
デラフォサイト型Cu酸化物の電気化学的二酸化炭素還元特性

○松鵜 恭弘[1]、安齊 亮彦[2]、堂ノ下 将希[2]、小林 浩和[3]、山内 美穂[2,3,4,5] (1. 九大理化、2. 九大先導研、3. 九大K-NETs、4. 東北大AIMR、5. 九大I2CNER)

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1456-4am-11]
銅ベース電極触媒を用いたCO_2電気還元による高付加価値化合物の生成

○山口 潤弥[1]、侯 暁凡[1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] (1. 東京農工大学)

英語
11:00 ~ 11:10
[A1456-4am-12]
CoN_4C_x/KB触媒による二酸化炭素の電解還元に関する理論的研究

○ハサディー サリンヤ[1]、Manussada Ratanasak[1]、朝倉 清高[1]、荻原 仁志[3]、山中 一郎[2]、長谷川 淳也[1] (1. 北海道大学、2. 東京工業大学、3. 埼玉大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1456-4am-13]
酸性電解質中でのCO還元反応特性の解析とその固体高分子型セルへの展開

○栗原 諒[1]、名木田 海都[1]、伊藤 翔太朗[1]、加藤 慎太郎[1]、大橋 圭太郎[1]、向山 義治[1,2]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] (1. 阪大院基礎工太陽エネルギー化学研究センター、2. 東京電機大学)

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:20 A1458(14号館 [5階] 1458)

[A1458-4am] 08. 触媒

座長：山口 友一、冨田 修

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1458-4am-01]
CdS/g-C_3N_4複合光触媒を用いた可視光・気相での硫化水素分解性能向上の検討

○片山 智文[1]、永田 衛男[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1458-4am-02]
Ru錯体修飾TiO_2を用いたニトロベンゼンの可視光光触媒還元

○小田 翔也[1]、田中 淳皓[1]、古南 博[1] (1. 近畿大理工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1458-4am-03]
ポルフィリン含有疎水性Zr-MOFを用いた光触媒的過酸化水素生成

○水谷 志穂理[1]、近藤 吉史[1]、桑原 泰隆[1]、森 浩亮[1]、山下 弘巳[1] (1. 阪大院工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1458-4am-04]
アニオン性ポリマー修飾による色素増感型光触媒を用いたZ-scheme水分解の活性向上

○山本 悠可[1]、西岡 駿太[1]、三石 雄悟[2]、佐山 和弘[2]、Thomas Mallouk[3]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、3. ペンシルベニア大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1458-4am-05]
$Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$のナノ粒子化と光触媒活性の向上

○植木 広登[1]、相原 賢太[1]、岡崎 めぐみ[1]、石割 文崇[2]、佐伯 昭紀[2]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大学、2. 大阪大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1458-4am-06]
$Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$を光触媒として用いた水の酸化反応におけるルテニウム助触媒の担持効果

○岡崎 めぐみ[1]、田村 誼峻[1]、植木 広登[1]、石割 文崇[2]、杉本 邦久[3]、佐伯 昭紀[2]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大学、2. 大阪大学、3. 近畿大学)

英語
10:00 ~ 10:10
[A1458-4am-07]
カチオンをドープした層状ペロブスカイト型酸窒化物$K_2LaTa_2O_6N$の光触媒活性

○土角 英也[1]、城間 裕太[1]、東暁 樊[2]、岡崎 めぐみ[1]、野澤 俊介[2]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大、2. 高エネルギー加速器研究機構)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:20 ~ 10:30

[A1458-4am-08]

機械学習による新規可視光応答性金属硫化物光触媒の開発

○各務 風雅[1]、馬場 隆斗[2]、植木 義也[1]、原嶋 庸介[2,3]、山口 友一[1,4]、藤井 幹也[2,3]、工藤 昭彦[1,4] (1. 東理大理、2. 奈良先端大物質、3. 奈良先端大DSC、4. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

10:30 ~ 10:40

[A1458-4am-09]

フラックス法により調製した種々の長波長応答性金属硫化物光触媒を用いた可視光水分解用Zスキーム系の開発

○中尾 陸[1]、和田 浩太郎[1]、永塚 健悟[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

10:40 ~ 10:50

[A1458-4am-10]

$ANbO_3$:Ir,Zr(A = K, Na)光触媒を用いた単一粒子型可視光水分解

○須藤 夏希[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東京理大、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

10:50 ~ 11:00

[A1458-4am-11]

遷移金属をドーピングした$SrTiO_3$:Al光触媒を用いた可視光水分解における反応温度依存性

○菊地 恵理佳[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

11:00 ~ 11:10

[A1458-4am-12]

複合助触媒を担持した金属酸化物光触媒を用いた水分解における特異的なO_2貯蔵

○足立 響子[1]、須藤 夏希[1]、八木橋 克[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

11:10 ~ 11:20

[A1458-4am-13]

Ir,Sb 共ドープ$SrTiO_3$光触媒に担持する助触媒の検討

○八久保 鉄平[1]、山口 友一[2,3]、工藤 昭彦[2,3] (1. 住友大阪セメント株式会社、2. 東理大理、3. 東理大理総研カーボンバリュー)

© 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］ | 08. 触媒：口頭 A 講演

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:30 A1457(14号館 [5階] 1457)

[A1457-4pm] 08. 触媒

座長：原 孝佳、森合 達也

英語
13:00 ~ 13:10
[A1457-4pm-01]
Cr, Rhを添加したマイクロサイズセリア系複合酸化物の調製とレドックス特性の解析

○Wenjun LI[1,2]、Chaoqi CHEN[1]、邨次 智[1]、唯 美津木[1,2] (1. 名古屋大学 、2. 名大物国セ)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1457-4pm-02]
シリカナノ粒子集合体内部へのセリアナノ粒子の分散担持による焼結抑制と触媒特性

○西田 美穂[1]、中薗 孝志[2]、山田 裕介[1,2] (1. 阪公大院工、2. 阪公大人工光合成研究セ)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1457-4pm-03]
Ru担持ゼオライト触媒の調整とアンモニア合成特性

○梅野 磨比流[1]、野口 朋寛[2]、小林 浩和[3]、山内 美穂[1,2,3,4,5] (1. 九大院理、2. 九大先導研、3. 九大K-NETs、4. 東北大AIMR、5. 九大I2CNER)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1457-4pm-04]
ギ酸を還元剤としPd-Ag触媒を用いた硝酸イオン還元反応におけるアンモニア選択率向上因子の調査

○武田 徹也[1]、三上 一行[1] (1. 東海大)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1457-4pm-05]
ホスホン酸を用いた担持リン酸鉄触媒によるメタンの選択酸化

○古谷 一眞[1]、松田 蒼依[1]、原 亨和[1]、鎌田 慶吾[1] (1. 東工大　フロンティア材料研)

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1457-4pm-06]
リン酸銅触媒によるメタンからホルムアルデヒドの直接合成

○松田 蒼依[1]、相原 健司[1]、原 亨和[1]、鎌田 慶吾[1] (1. 東工大　フロンティア材料研)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1457-4pm-07]
ニッケルクラスターの精密合成とメタン活性化

○菊地 優真[1]、森合 達也[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
14:20 ~ 14:30
[A1457-4pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

酸化銅ナノクラスター触媒の価数制御と芳香族アルコール酸化反応への応用

○星野 航輝[1]、原 孝佳[1]、一國 伸之[1] (1. 千葉大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1457-4pm-09]

【講演取り下げ】水熱合成法を用いた$SrTiO_3$へのCoの組み込みとアルコール酸化反応に対する触媒活性

○青山 将大[1]、原 孝佳[1]、一國 伸之[1] (1. 千葉大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1457-4pm-10]

MTO反応においてゼオライトの細孔サイズが生成物選択性およびコーク形成に及ぼす影響

○松下 一輝[1]、小倉 賢[1]、茂木 堯彦[2] (1. 東大、2. 静大)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1457-4pm-11]

選択的水素化及び脱アルキル能を有する触媒による多環芳香族の単環芳香族への転換

○森 涼斗[1]、佐賀 勇太[2]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] (1. 東京農工大学、2. 丸善石油化学株式会社)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1457-4pm-12]

Mo/H-MFI触媒のメタン芳香族化活性の圧力依存性と活性種の検討

小菅 愛理[1]、園部 裕也[1]、倉持 健太[1]、○有谷 博文[1] (1. 埼玉工業大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[A1457-4pm-13]

鉄錯体の光脱カルボニル化によるクロスカップリング触媒の創出

○山間 巧貴[1]、仁科 勇太[1] (1. 岡山大学)

© 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］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭 A 講演

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:20 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-4am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：植村 一広、竹澤 浩気

日本語
9:00 ~ 9:10
[F1231-4am-01]
アントラセン部位を有する金属有機多面体の合成と光反応

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

日本語
9:10 ~ 9:20
[F1231-4am-02]
フェニルエテニルピレン部位を有する金属錯体の合成と光物性

○片桐 僚大[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
9:20 ~ 9:30
[F1231-4am-03]
白金(Ⅱ)錯体添加によるクロム(V)錯体上での配位子二酸素化反応の加速とクロムー白金混合八核錯体の生成

○矢部 輝[1]、根岸 海琴[1]、大津 英揮[1]、柘植 清志[1] (1. 富山大学)

英語
9:30 ~ 9:40
[F1231-4am-04]
透明で酸化還元活性な二次元ビス（テルピリジン）ニッケル(II)錯体高分子の界面合成

○高田 健司[1]、前田 啓明[1]、西原 寛[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1231-4am-05]
アセトニトリルを共存配位子とするニトロシルルテニウム単核錯体の還元および配位子反応

○藤川 壮太[1]、三澤 智世[1]、長尾 宏隆[1] (1. 上智大理工)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1231-4am-06]
一つのオキシドと二つのアセタトによる架橋構造を有するルテニウム（III）二核錯体の酸化還元反応

○林 昌弘[1]、三澤 智世[1]、長尾 宏隆[1] (1. 上智大理工)

英語
10:10 ~ 10:20
[F1231-4am-07]
硫黄酸化物配位子を有するイリジウム二核錯体の合成と性質

○鈴木 新時[1]、中井 英隆[1] (1. 近畿大院総理工)

日本語
10:20 ~ 10:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[F1231-4am-08]

キラルな1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン骨格を有するサマリウムおよびジスプロシウム錯体の合成と発光特性

○原田 和海[1]、松井 久宜[1]、中井 英隆[1] (1. 近畿大院総理工)

日本語

10:30 ~ 10:40

[F1231-4am-09]

Fmocアミノ基を有するアルキルチオラートにより保護された$PdAu_{24}$クラスターの合成

○竹内 創史[1]、齋藤 亮平[1]、磯崎 勝弘[1]、中村 正治[1] (1. 京都大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[F1231-4am-10]

ニッケラジチオレンナノシートのトランスメタル化と反応機構・速度論解析

○蔚 子恒[1]、高田 健司[1]、前田 啓明[1]、福居 直哉[1]、西原 寛[1] (1. 東京理科大学)

日本語

10:50 ~ 11:00

[F1231-4am-11]

８の字型分子シクロビスビフェニレンカルボニルを配位子とするホモキラル金属有機構造体(MOF)への分子吸着

○尾初瀬 大祐[1]、日下 心平[1]、松田 亮太郎[1]、忍久保 洋[1]、福井 識人[1,2] (1. 名古屋大学大学院工学研究科、2. JST さきがけ)

英語

11:00 ~ 11:10

[F1231-4am-12]

金電極上における配向性ビス（ジイミノ）金属配位ナノシートの電気化学酸化的合成

○前田 啓明[1]、髙田 健司[1]、福居 直哉[1]、増永 啓康[2]、佐々木 園[3,4]、塚越 一仁[5]、西原 寛[1] (1. 東京理科大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 京都工芸繊維大学、4. SPring-8、5. 物質・材料研究機構)

日本語

11:10 ~ 11:20

[F1231-4am-13]

トリプチセン骨格を有する配位ナノシートの創製と水素発生反応電極触媒への応用

○須藤 裕太[1]、前田 啓明[1]、長島 佐代子[1]、高田 健司[1]、福居 直哉[1]、西原 寛[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］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭 A 講演

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 F1232(12号館 [3階] 1232)

[F1232-4am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：岩本 貴寛、小谷 弘明

日本語
9:00 ~ 9:10
[F1232-4am-01]
ルテニウム-dppm錯体のRu–P結合への位置選択的アルキン挿入反応

○堀之内 陽樹[1]、木村 祐介、池田 洋輔、武藤 雄一郎[2]、岩本 貴寛[1]、石井 洋一[1] (1. 中央大学、2. 理研CSRS)

日本語
9:10 ~ 9:20
[F1232-4am-02]
ビフェニルホスフィンから誘導されるシクロメタレート錯体のアルキン挿入と環化異性化反応

○新谷 健太郎[1]、互井 孔貴、半田 彩恵、岩本 貴寛[1]、石井 洋一[1] (1. 中央大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[F1232-4am-03]
ロジウム触媒によるシンナミルアルコール誘導体のヒドリド置換反応の開発

○木村 北斗[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
9:30 ~ 9:40
[F1232-4am-04]
塩化アリールによるヘテロアレーン類の直接的アリール化のための高効率混合配位子触媒

○脇岡 正幸[1]、坂井 駿太[1,2]、畠山 啓介[1,2]、多田 賢一[1]、丸山 洋一郎[3] (1. 相模中研、2. 北里大、3. JSR)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1232-4am-05]
可視光が促進する単核NNP(O)-ベンジルパラジウム錯体の酸素化

○芝井 理紗[1]、重弘 悠真[1]、浦 康之[1] (1. 奈良女子大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1232-4am-06]
フェニルピリジナート配位子を有する新規ポリピリジルRu光増感錯体の合成とCO_2還元フォトカソードへの応用

○富田 悠也[1]、小澤 弘宜[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

日本語
10:00 ~ 10:10
[F1232-4am-07]
π-ドナー-アクセプター相互作用を活用した集積型Cu/Pd複合触媒システムによる不斉アリル位アルキル化反応の開発

○霜崎 碧人[1]、小湊 雄一、今堀 龍志[1] (1. 東京理科大学大学院)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:10 ~ 10:20

[F1232-4am-08]

π-ドナー・アクセプター相互作用を活用した集積性ルイス酸/クラウンエーテル複合触媒の開発

○小塚 陸太[1]、角ケ谷 幸佑、今堀 龍志[1] (1. 東京理科大学大学院)

日本語

10:30 ~ 10:40

[F1232-4am-09]

スタンナシクロペンタジエニリデンを用いた水素分子の活性化

○和田 一樹[1]、工藤 俊輔[1]、古川 俊輔[1]、村田 拓[2]、阿部 穣里[2]、斎藤 雅一[1] (1. 埼玉大院理工、2. 広島大院先進理工)

日本語

10:40 ~ 10:50

[F1232-4am-10]

パラジウム触媒を用いたアルコキシアレンの合成と立体選択的分子変換への応用

○森 勇綺[1]、人見 牧[1]、小笠原 正道[1] (1. 徳島大学)

日本語

10:50 ~ 11:00

[F1232-4am-11]

Re(I)錯体触媒によるCO_2捕集反応速度の測定と影響因子の解明

○阿比留 悠斗[1]、鴨川 径[2]、安倍 学[1]、石谷 治[1,2] (1. 広島大院先進理工、2. 東工大理)

日本語

11:00 ~ 11:10

[F1232-4am-12]

ヒドロキシ基を含有する新規Ir錯体を触媒とするポリマー解重合法の開発

○村田 知隼[1]、納戸 直木[2]、内山 峰人[3]、上垣外 正己[3]、斎藤 進[1,2] (1. 名大院理、2. 名大IRCCS、3. 名大院工)

日本語

11:10 ~ 11:20

[F1232-4am-13]

水溶性トリス(フェニルピリジナト)イリジウム誘導体の合成と光触媒機能

○野間 大暉[1]、山内 幸正[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

日本語

11:20 ~ 11:30

[F1232-4am-14]

可視光応答性Pt(II)中空錯体による基質の包接状態制御に基づく選択的光反応

○田中 陸也[1]、竹澤 浩気[1]、藤田 誠[2,3] (1. 東京大学、2. 分子科学研究所、3. 東京大学国際高等研究所 東京カレッジ)

日本語

11:30 ~ 11:40

[F1232-4am-15]

超分子反応場を有するAu_{25}ナノクラスターによるアルキン酸の触媒的環化の反応機構研究

○上田 恭輔[1]、井芹 建太[1]、齋藤 亮平[1]、磯﨑 勝弘[1]、中村 正治[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］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭 A 講演

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:00 F1234(12号館 [3階] 1234)

[F1234-4am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：庄子 良晃、田原 圭志朗

日本語
9:00 ~ 9:10
[F1234-4am-01]
ポルフィリンDNA標的を持つp-cresol-2,6-amide-tether-tacn配位子とその二核銅錯体の合成とがん細胞選択的毒性

○山本 莉子[1]、畑 真知[1]、小寺 政人[1]、児玉 愛実[1] (1. 同志社大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[F1234-4am-02]
トリフェニルホスフィンをミトコンドリア標的とするp-cresol-2,6-amide-tether-cyclen誘導体とその二核銅錯体の合成及びがん細胞選択的毒性の評価

○高井 隼人[1]、畑 真知[1]、小寺 政人[1] (1. 同志社大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[F1234-4am-03]
cyclenをパーメチル化したphenanthrene introduced phenol-2,6-amide-tether-cyclen配位子の二核銅錯体の合成とがん細胞選択的毒性

○藤岡 賢志郎[1]、畑 真知[2]、小寺 政人[2] (1. 同志社大学、2. 同志社大院理工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[F1234-4am-04]
p-Cresol-Amide-Tether-Cyclen配位子の二核銅錯体によるがん細胞選択的毒性：DNA標的の効果

○小橋 寛人[1]、畑 真知[1]、小寺 政人[1] (1. 同志社大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1234-4am-05]
錯体形成を利用した人工アロステリック酵素の開発

○朴 治彦[1]、三橋 隆章[2]、藤田 誠[1,2,3] (1. 東大院工、2. 分子研、3. 東大国際高等研究所東京カレッジ)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1234-4am-06]
キャピラリー内壁に固定化した複数個のマイクロ結晶スポンジを用いたゲスト分子の構造解析

○薬師寺 諒[1]、吉田 知史[1]、佐藤 宗太[1,3]、藤田 誠[1,2,3] (1. 東大院工、2. 東大UTIAS、3. 分子研)

日本語
10:10 ~ 10:20
[F1234-4am-07]
単離可能なリン中心ラジカルと不飽和炭化水素とのラジカル付加反応

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:20 ~ 10:30
[F1234-4am-08]
チタナシクロペンテンにおけるシクロペンタジエニル配位子とアルケニル炭素とのカップリング反応
高橋 保[2,1]、坂東 正佳[1]、中田 啓貴[1]、○宋 志毅[1] (1. 北海道大学、2. 河南化学所)

英語
10:30 ~ 10:40
[F1234-4am-09]
共有結合形成を利用した交互積層法に基づくRu二核錯体の薄膜成形
○中西 匠[1]、伊藤 千紗[2]、宮坂 等[1] (1. 東北大金研、2. 東北大院理)

日本語
10:40 ~ 10:50
[F1234-4am-10]
コバルトジオキソレン錯体が示す濃度依存型原子価互変異性
○古山 雄貴[1]、小西 龍之介[1]、本田 暁紀[2]、中田 明伸[3,2]、張 浩徹[2] (1. 中大院理工、2. 中大理工、3. 京大院工)

日本語
10:50 ~ 11:00
[F1234-4am-11]
レドックス活性ピラジンジチオラート白金(II)錯体の凝集相制御と外場応答性
○田村 竜也[1]、今泉 暁[1]、本田 暁紀[2]、張 浩徹[2] (1. 中大院理工、2. 中大理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

2024年3月21日(木) 9:30 ~ 11:40 F1233(12号館 [3階] 1233)

[F1233-4am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：関根 良博、仲谷 学

日本語
9:30 ~ 9:40
[F1233-4am-01]
クロム(III)三核錯体を利用した水素結合型ハニカムネットワークの構築とその物性評価

○住川 舜[1]、池田 祥貴[1]、小澤 芳樹[1]、山口 明[1]、山根 悠[1]、住山 昭彦[1]、阿部 正明[1] (1. 兵庫県立大院理)

英語
9:40 ~ 9:50
[F1233-4am-02]
ニッケルーオクタシアノタングステン２次元錯体におけるメタ磁性

○赤木 慎太郎[1]、Junhao Wang[1]、井元 健太[2]、Kunal Kumar[2]、大越 慎一[2]、所 裕子[1] (1. 筑波大学大学院、2. 東大院理)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1233-4am-03]
様々な配位性溶媒に色と磁性で応答可能なNi錯体の開発

○楠本 壮太郎[1]、竹井 健人[1]、小出 芳弘[1] (1. 神奈川大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[F1233-4am-04]
常磁性スピンクロスオーバー配位子の開発

○野口 義正[1]、渡辺 聡美[2]、石田 尚行[1] (1. 国立大学法人 電気通信大学、2. 北里大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[F1233-4am-05]
金属希釈によるSCO錯体の分子間相互作用に関する解釈

○三宅 貫太[1]、Zhongyue ZHANG[1]、関根 良博[1]、速水 真也[1] (1. 熊本大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[F1233-4am-06]
吸着誘起スピン転移を利用したナノポーラスコバルト錯体の吸着熱制御

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

英語
10:40 ~ 10:50
[F1233-4am-07]
結合異性を制限した架橋配位子によるFe(II)二核錯体の構造と磁気特性の調査

○谷合 亮祐[1]、金友 拓哉[1]、榎本 真哉[1] (1. 東京理科大学)

英語
10:50 ~ 11:00
[F1233-4am-08]
1,3-di(4-pyridyl)propaneによって鉄原子同士が直接架橋された鉄ニオブ錯体

© 2024 公益社団法人日本化学会

○深川 樹[1]、菅野 武文[1]、中林 耕二[1]、井元 健太[1]、中村 一輝[1]、峯尾 侑希[1]、小林 将大[1]、田中 良憲[1]、大越 慎一[1] (1. 東京大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[F1233-4am-09]

シクロヘキサン-1,3-ジオンジオキシムと硝酸銅(II)から形成した三核銅錯体の磁気特性と電気化学特性

○細谷 遥佑[1]、金城 はなか[1]、須川 晃資[2]、大月 穣[2] (1. 日大院理工、2. 日大理工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[F1233-4am-10]

銅(Ⅱ)やニッケル(Ⅱ)のニトロキシド錯体における3d-2pヘテロスピンカップリングの置換基効果

○飯田 大智[1]、三井 允嵩[1]、石田 尚行[1] (1. 電気通信大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[F1233-4am-11]

基底三重項5-アダマンチル-1,3-フェニレンビスニトロキシドを架橋配位子に用いたヘテロ金属鎖状錯体

○上野 隼弥[1]、石田 尚行[1] (1. 電気通信大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[F1233-4am-12]

配位子にニトロキシドラジカルを有するランタノイド錯体の磁気特性に関する理論研究

○高 海斗[1]、井上 廉[1]、益田 晃希[2]、岸 亮平[2,3,4,5]、石田 尚行[6]、北河 康隆[2,3,4,5,7] (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工、3. 阪大QIQB、4. 阪大RCSEC、5. 阪大ICS、6. 電通大院情報理工、7. 阪大SRN)

© 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21日(木) 13:00 ~ 15:00 E1111(11号館 [1階] 1111)

[E1111-4pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：黒木 尭、中本 真晃

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1111-4pm-01]
アルキンの還元的*anti*-ジメタル化反応

○山口 華佳[1]、高橋 郁也、黒木 尭[1]、依光 英樹[1] (1. 京都大学大学院)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1111-4pm-02]
メカノケミストリーを用いたカルシウム金属によるバーチ還元

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

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1111-4pm-03]
金属ストロンチウムを用いるアミド化合物のアルデヒドへの還元反応

○渡邊 達哉[1]、上野 雅晴[1]、三好 徳和[1] (1. 徳島大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1111-4pm-04]
ストロンチウムアルコキシド触媒を用いる簡便かつ有用なエステル交換反応の開発

○鎌田 知里[1]、下田 亮介、上野 雅晴[1]、三好 徳和[1] (1. 徳島大学)

英語
13:40 ~ 13:50
[E1111-4pm-05]
アレニルエステルと二価Ge塩から生成する環状ゲルマニウムエノラートの反応

○野島 大嗣[1]、小西 彬仁[1]、安田 誠[1] (1. 大阪大学大学院工学研究科)

日本語
14:10 ~ 14:20
[E1111-4pm-06]
ボリルスズ試薬を用いたラジカル連鎖機構を経由するジフルオロアルケンの脱フッ素ホウ素化

西本 能弘[1]、○伊藤 直也[1]、安田 誠[1] (1. 阪大院工)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1111-4pm-07]
有機リチウム試薬に対するゲルマピラミダンの反応性

○王 峻康[1]、Lee Vladimir[2]、竹内 勝彦[3]、深谷 訓久[3]、笹森 貴裕[2,4] (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質、3. 産業技術総合研究所、4. TREMS)

日本語
14:30 ~ 14:40

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1111-4pm-08]

脱離基をもつシリルボランを用いたシリレンの一般的発生法の研究

○高橋 陸朗[1]、伊藤 肇[2,3] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院、3. 北海道大学化学反応創成研究拠点)

日本語

14:40 ~ 14:50

[E1111-4pm-09]

脱フッ素過程を経るトリフルオロメチルアルケンからの*gem*-ジフルオロアリル化合物の合成

○木下 晴絵[1]、鈴木 至[2]、芝田 育也[2] (1. 大阪大学大学院、2. 大阪大学環境安全研究管理センター)

日本語

14:50 ~ 15:00

[E1111-4pm-10]

アラインのヨードスタニル化反応による2-ヨードアリールスズ合成

○大林 泰雅[1]、中本 真晃[1]、対馬 拓海[1]、吉田 拡人[1] (1. 広島大院先進理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:20 E1112(11号館 [1階] 1112)

[E1112-4pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：河内 卓彌、新林 卓也

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1112-4pm-01]
ロジウム触媒を用いるイタコン酸誘導体のアリール化反応

○高辻 唯翔[1]、臼杵 克之助[1]、佐藤 哲也[1] (1. 大阪公立大学大学院)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1112-4pm-02]
ロジウム/イソシアニド触媒とジボロンを用いたベンゾイルアルケン類の還元的カップリングによるシクロペンタン類の合成

○中牟田 勇仁[1]、藤田 健一[1]、新林 卓也[1] (1. 京都大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1112-4pm-03]
ペプチドトリスルフィドとジスルフィド/ジセレニド化合物とのロジウム触媒交換反応

矢﨑 雅菜[1]、○苑田 和大留[2]、有澤 美枝子[3] (1. 九大院生資環、2. 九大農、3. 九大院農)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1112-4pm-04]
無保護ペプチドジスルフィドへの水中均一系ロジウム触媒的アリールアルシン挿入反応

○矢﨑 雅菜[1]、有澤 美枝子[2] (1. 九大院生資環、2. 九大院農)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1112-4pm-05]
ロジウム触媒による*N*-アリルアミドへのChain-walking型ヒドロチオ化反応

○疋田 直樹[1]、鈴木 弘嗣[1] (1. 福井大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1112-4pm-06]
ロジウム触媒を用いた1,5-ジイン類のヒドロアミノ化環化反応によるナフタレン誘導体の合成

○後藤 響己[1]、河内 卓彌[1]、垣内 史敏[1] (1. 慶大理工)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1112-4pm-07]
イソニトリルと単体セレンを用いるイソセレノシアネートのロジウム触媒的合成

矢﨑 雅菜[1]、○後藤 貴宏[2]、有澤 美枝子[3] (1. 九大院生資環、2. 九大農、3. 九大院農)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1112-4pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

ヘキサフェニルシクロヘキサアルシン*cyclo*-$(PhAs)_6$のアルキンへのロジウム触媒付加によるトリアルソールの合成

○大塚 陽彩[1]、有澤 美枝子[2] (1. 九州大学院生資環、2. 九大院農)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1112-4pm-09]

カルバモイルホスフィン誘導体のロジウム触媒合成

福本 昴平[2]、○張 小一[1]、白川 真也[2]、有澤 美枝子[3] (1. 九大農学部、2. 九大院生資環、3. 九大院農)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1112-4pm-10]

ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるテトラヒドロインドール誘導体の不斉合成

○山城 魁里[1]、藤井 航平、益富 光児、下机 涼太、永島 佑貴[1]、田中 健[1] (1. 東工大 物質理工)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1112-4pm-11]

ロジウム触媒による酸塩化物への炭素原子挿入反応

○井町 和哉[1]、西岡 輝騎[2]、西村 里桜[3]、藤本 隼斗[1,4]、鳶巣 守[1,4] (1. 阪大院工、2. 阪大工、3. 阪大院理、4. ICS-OTRI)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1112-4pm-12]

ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応による軸不斉1,8-ジアリールナフタレンのエナンチオ選択的合成

○二川 日菜子[1]、伊藤 守[1]、柴田 高範[1] (1. 早稲田大学)

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1113(11号館 [1階] 1113)

[E1113-4am] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：三宅 由寛、石割 文崇

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1113-4am-01]
複数のらせん部位をもつアントラセン縮合型芳香族化合物の合成と性質

○木原 丈裕[1]、鶴巻 英治[1]、豊田 真司[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1113-4am-02]
分子間ドミノScholl反応を用いたアセン誘導体の合成と性質

○山岡 珠理[1]、中西 晴香[1]、西村 元希[1]、村岡 雅弘[1]、村田 理尚[1] (1. 大阪工業大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1113-4am-03]
π拡張されたシクロビスビフェニレンカルボニルの合成と物性

○平野 純一朗[1]、忍久保 洋[1]、福井 識人[1,2] (1. 名古屋大学大学院、2. JST さきがけ)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1113-4am-04]
8の字型シクロフェニレンの不斉合成とキラルな単らせん状集積

○安達 考平[1]、野上 純太郎[1]、橋爪 大輔[2]、長谷川 真士[3]、永島 佑貴[1]、田中 健[1] (1. 東工大物質理工、2. 理研CEMS、3. 北里大院理)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1113-4am-05]
二重Friedel-Crafts反応によるペンローズ階段型環状分子の合成と物性

○姜 志彦[1]、國信 洋一郎[1] (1. 九大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1113-4am-06]
ジヘテロ[8]サーキュレンの合成と性質

○前田 千尋[1]、秋山 幸希[1]、高石 和人[1]、依馬 正[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1113-4am-07]
アザヘリセン合成に及ぼす窒素上の置換基効果

前田 千尋[1]、○道下 紗也加[1]、高石 和人[1]、依馬 正[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1113-4am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

８の字型分子シクロビスビフェニレンカルボニルのモノアリール化体の合成と非ねじれ分子への異性化

○出井 ひより[1]、忍久保 洋[1]、福井 識人[1,2] (1. 名古屋大学、2. JSTさきがけ)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1113-4am-09]

高度に伸長したアントラセン縮合型拡張ヘリセンの合成とキラル光学特性

○福田 大輝[1]、鶴巻 英治[1]、長谷川 真士[2]、豊田 真司[1] (1. 東工大、2. 北里大)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1113-4am-10]

三次元状にπ拡張されたカルボヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性評価

○森田 楓人[1]、佐藤 悠[1]、永島 佑貴[1]、鳥海 尚之[2]、内山 真伸[2]、福原 学[1]、植草 秀裕[1]、田中 健[2,1] (1. 東京工業大学、2. 東京大学)

英語
10:50 ~ 11:00
[E1113-4am-11]

外部刺激に応答する含ヘリセンキサンテン色素の合成と光学特性

○三和 空知[1]、水谷 大地[2]、河本 真輝[2]、長田 裕也[3]、高須 清誠[1]、瀧川 紘[1] (1. 京大院薬、2. 京大薬、3. 北大ICReDD)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1113-4am-12]

不斉[2+2+2]付加環化反応とScholl反応を経由したマルチカルボヘリセンの立体選択的合成

○清水 亮太[1]、森田 楓人[1]、岸田 裕子[2]、佐藤 悠[1]、永島 佑貴[1]、植草 秀裕[2]、田中 健[1] (1. 東工大物質理工、2. 東工大理)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1113-4am-13]

反芳香族ノルコロールの触媒的合成法

○加藤 賢[1]、髙野 秀明[1,2]、忍久保 洋[1] (1. 名大院工、2. 名大高等研究院)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1113-4am-14]

反芳香族分子の伝導特性解明を指向した5,15-ジオキサポルフィリンの官能基化

○川重 友香子[1]、清水 宗治[1] (1. 九大院工)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1113-4am-15]

ホウ素化ジピリンを用いたフリーベースノルコロールの合成

○平山 翔太郎[1]、髙野 秀明[1,2]、忍久保 洋[1] (1. 名大院工、2. 名大高等研究院)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1121(11号館 [2階] 1121)

[E1121-4am] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：井上 僚、稲垣 佑亮

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1121-4am-01]
イミダゾジアザボロール環を主骨格とするホウ素錯体に対するカップリング反応を用いた化学修飾とその発光特性

○毛利 匡佑[1]、三浦 洋平[1]、吉岡 直樹[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1121-4am-02]
刺激応答性電子D–A型ホウ素π電子系の光物性に及ぼす分子内ホウ素–硫黄相互作用の効果

○山﨑 伶真[1]、森 達哉[2]、坂井 美佳[1]、山口 茂弘[3,2,1] (1. 名大院理、2. 名大IRCCS、3. 名大ITbM)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1121-4am-03]
9-ヒドロキシフェナレノンホウ素錯体における単座配位子の光物性と分子間相互作用への影響

○樽見 勇我[1]、青山 侑冬[1]、伊藤 峻一郎[1]、田中 一生[1] (1. 京大院工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1121-4am-04]
ベンゾビスチアゾール誘導体のホウ素架橋と光学特性

○内田 崚太[1]、儘田 正史[1]、畠山 琢次[1] (1. 京都大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1121-4am-05]
ビピロール骨格を有する四核ホウ素錯体への反応部位の導入と光機能材料の創製

○谷 綾乃[1]、星野 友[2,3]、小野 利和[2,3] (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大CMS)

英語
9:50 ~ 10:00
[E1121-4am-06]
Multi-Bladed Donor-Acceptor π-Electronic Systems Exhibiting Unique Emission Properties

○Yunyi Song[1]、庄子 良晃[1]、福島 孝典[1] (1. 東京工業大学、科学技術創成研究院化学生命科学研究所)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1121-4am-07]
ビピリジン骨格を有する四核ホウ素錯体の多様な光機能

○古田 龍嗣[1]、崔 潞霞[1]、星野 友[1,2]、小野 利和[1,2] (1. 九州大学工学府、2. 九大CMS)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1121-4am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

分子内配位リン置換基を有する含ホウ素多環芳香族炭化水素の合成と光物性

○佐野 嘉治[1]、森 達哉[4]、山口 茂弘[3,4,2] (1. 名大理化、2. 名大院理、3. 名大ITbM、4. 名大IRCCS)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1121-4am-09]

キラル光学特性に優れた環状分子の創出を指向した*BO*縮環ピロロピロールアザBODIPYの合成

○深水 柊兵[1]、清水 宗治[1] (1. 九大院工)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1121-4am-10]

金(I)触媒を用いた環化異性化反応による縮環型BODIPYの合成

○大橋 史夏[1]、髙野 秀明[1,2]、忍久保 洋[1] (1. 名大院工、2. 名大高等研究院)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1121-4am-11]

ドナーアクセプター型オリゴシランの段階的合成

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

英語
11:00 ~ 11:10
[E1121-4am-12]

ジシラン架橋三量体チオフェノファンの光物性に対する置換基効果

○金子 友哉[1]、山野井 慶徳[1]、山田 鉄兵[1] (1. 東大院理)

英語
11:10 ~ 11:20
[E1121-4am-13]

超原子価ケイ素化合物を基盤としたπ共役系の合成と光学特性評価

○金谷 一平[1]、権 正行[1]、田中 一生[1] (1. 京大院工)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1121-4am-14]

ベータ位置換ホスホールを用いた縮環ホスホール誘導体の合成と物性

○美濃部 陸[1]、東野 智洋[1]、今堀 博[1,2,3] (1. 京大院工、2. 京大WPI-iCeMS、3. 京大ILAS)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1121-4am-15]

アンチモンジピリン錯体の合成と性質

○黒岩 駿介[1]、福元 博基[1]、吾郷 友宏[2]、鍋島 達弥[3] (1. 茨城大学大学院、2. 兵庫県立大学、3. 筑波大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:40 E1113(11号館 [1階] 1113)

[E1113-4pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：高瀬 雅祥、石田 真敏

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1113-4pm-01]
交差共役型 γ-チオラクトンの還元種の合成と芳香族性の評価

○塩川 拓実[1]、深澤 愛子[2] (1. 京大院工、2. 京大 iCeMS)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1113-4pm-02]
20π反芳香族ジアザポルフィリン金属錯体の合成と物性

○大竹 耕平[1]、櫻井 貴浩[1]、髙野 秀明[1,2]、忍久保 洋[1] (1. 名大院工、2. 名大高等研究院)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1113-4pm-03]
ジフェニルジアザ-*m*-ベンジポルフィリン誘導体の合成と物性

○鈴木 咲美[1]、俣野 善博[2] (1. 新潟大学大学院、2. 新潟大理)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1113-4pm-04]
5,10,20-トリアリール-5,15-ジアザポルフィリン金属錯体の合成と物性

○村田 優衣[1]、俣野 善博[1] (1. 新潟大理)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1113-4pm-05]
5,10,15,20-テトラアリール-5,15-ジアザポルフィリンのスズ錯体の合成

○鈴木 裕也[1]、俣野 善博[2] (1. 新潟大院自然、2. 新潟大理)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1113-4pm-06]
TTF縮環サブフタロシアニンを用いた超分子集積体の構築

○北原 陸[1]、清水 宗治[1] (1. 九州大学大学院工学研究院)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1113-4pm-07]
フタロシアニン近赤外光触媒を用いた芳香環修飾反応の開発

○射場 佑[1]、古山 渓行[1] (1. 金沢大)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1113-4pm-08]
カップリング反応を経由する12置換tetrabenzoporphyrin類の合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○福田 旺佑[1]、堀越 健太、六本木 誠[1]、伊藤 智志[1] (1. 宇都宮大工)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1113-4pm-09]
ポルフィリン二量体を配位子とした新規積層型金属錯体の合成

○大西 悠生[1]、森 重樹[2]、宮本 侃、高瀬 雅祥[1]、奥島 鉄雄[1]、宇野 英満[1] (1. 愛媛大院理工、2. 愛媛大ADRES)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1113-4pm-10]
スピロフルオレン構造を有するカリックス[4]フィリン類の合成

○鈴木 優章[1]、鶴見 英亮[2] (1. 島根大学大学院自然科学研究科、2. 島根大学総合理工学部)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1113-4pm-11]
電子不足なπ電子系カチオンのイオンペア集合化

○大峯 貫太郎[1]、橋本 祐也[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1113-4pm-12]
新規π共役拡張メソ置換ポルフィセンの合成と性質

○苑田 千央[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1113-4pm-13]
テトラベンゾ-10-ヘテロコロールの合成と電荷輸送特性

○寺西 建登[1]、松尾 恭平[1]、水畑 吉行[1]、山田 容子[1] (1. 京大化研)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1113-4pm-14]
光学活性なABCD-ABCDポルフィリンダイマーの合成と物性

○井上 僚[1]、小林 真由[1]、森崎 泰弘[1] (1. 関西学院大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1113-4pm-15]
メゾオキソポルフィリンAu^{III}錯体のイオンペア集合化

○関 翔太[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］ | 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学：口頭A講演

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:20 E1122(11号館 [2階] 1122)

[E1122-4am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：大谷 俊介、福井 智也

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1122-4am-01]
浅色シフトを示す1,4-ジフェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性

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

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1122-4am-02]
1，4ー及び2，3ージメチルナフタレンを架橋基として持つγ-シクロデキストリン二量体の構造と包接能

○片岡 徹[1]、石丸 雄大[1] (1. 埼玉大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1122-4am-03]
$M_{60}L_{60}$ペプチドケージの内面化学修飾

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

英語
9:30 ~ 9:40
[E1122-4am-04]
チアミン塩酸塩一水和体結晶における電子格子ポーラーカップリング相互作用による高波数振動数シフト

○高橋 まさえ[1]、松井 広志[1]、權 垠相[1]、池本 夕佳[2] (1. 東北大、2. JASRI)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1122-4am-05]
アントラセン分子ピンセットの固相における自己相補性集合：有限集合体の選択的構築と動的構造変換

○岡部 洸輝[1]、山科 雅裕[1]、鶴巻 英治[1]、豊田 真司[1] (1. 東工大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1122-4am-06]
テルペン骨格を持つ光学活性ミセルの構築と空間キラリティ

○橋本 義久[1]、田中 裕也[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1122-4am-07]
芳香環ミセル内での軸不斉分子のキラル光学特性

○安田 朋弘[1]、橋本 義久[1]、田中 裕也[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:20 ~ 10:30

[E1122-4am-08]

アセチレン含有芳香環ミセルの金属架橋による色素分子閉じ込め

○平田 慎之介[1]、田中 裕也[1]、吉沢 道人[1] (1. 東京工業大学)

日本語

10:30 ~ 10:40

[E1122-4am-09]

アザイリド形成によるジェミニ型両親媒性分子の合成とアルキルリンカー長による集合能変化

○秋山 善守[1]、山科 雅裕[1]、豊田 真司[1] (1. 東工大)

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1122-4am-10]

アセチレン協働配位に駆動された銀ナノクラスター群の構築

○鶴見 侑樹[1]、中川 崇弘[2]、堂本 悠也[1]、足立 精宏[3]、金子 拓真[4]、宇留賀 朋哉[4,5]、橋爪 大輔[3]、中村 洋介[1]、藤田 誠[2,6] (1. 群馬大、2. 東大、3. 理研、4. JASRI、5. 電通大、6. 分子研)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1122-4am-11]

テトラアミジンの凝集誘起発光によるホスホン酸およびヌクレオチドの検出

○山本 祐輔[1]、楠川 隆博[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1122-4am-12]

大環状テトラキスポルフィリンの協同的分子認識

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

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1122-4am-13]

積層型亜鉛ポルフィリンの分子認識により生じる多成分超分子錯体

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

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:30 E1123(11号館 [2階] 1123)

[E1123-4am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：今吉 亜由美、諸橋 直弥

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1123-4am-01]
アミドの水素結合を利用した位置選択的反応場の開発

○矢部 丈登[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1123-4am-02]
ハイドロゲルを用いたアントラキノン誘導体の光還元制御

○西山 歩那[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)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1123-4am-03]
外部刺激応答型発光性液体材料の開発

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

英語
9:30 ~ 9:40
[E1123-4am-04]
Afterglow sensing for metal ions using room-temperature phosphorescence properties

○Margarita Claudya Maida[1], Satoshi Takegawa[1], Masato Ito[1], Yuji Kubo[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1123-4am-05]
両親媒性ビスウレアより形成する超分子ヒドロゲルの機能評価

○石井 未菜美[1]、木村 真也[1]、横屋 正志[1]、山中 正道[1] (1. 明治薬大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1123-4am-06]
環状モノウレアの開環による超分子ゲル形成

○君島 仙晃[1]、木村 真也[1]、横屋 正志[1]、山中 正道[1] (1. 明治薬大)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1123-4am-07]
2,2'-チオジフェノール誘導体を配位子とする四核亜鉛錯体の結晶を用いた芳香族カルボン酸位置異性体の選択的な分離法の開発

○佐藤 玲温[1]、原 佳祐[1]、三好 幾子[1]、諸橋 直弥[1]、服部 徹太郎[1] (1. 東北大学大学院工学研究科)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1123-4am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

p-tert-ブチルカリックス[4]アレーン-1,3-ジホスホン酸ビス（テトラメチルアンモニウム）塩の結晶を用いた水中レアメタルの選択的固相抽出

○髙橋 流輝[1]、大澤 眞由[1]、五十嵐 成也[1]、諸橋 直弥[1]、服部 徹太郎[1] (1. 東北大学大学院工学研究科)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1123-4am-09]

6位にアルキル基を導入したジフェニルキノリン *N*-オキシル誘導体の合成と物理化学的性質

○矢澤 純平[1]、森中 賢人[1]、瀧井 優臣[1]、三浦 洋平[1]、吉岡 直樹[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1123-4am-10]

異なる組のエチレングリコール鎖を持つ交差型キラルクリプタンドのラセミ化挙動

○丸山 泰世[1]、新美 翔悟[1]、内藤 順也[1]、宮川 しのぶ[1]、徳永 雄次[1] (1. 福井大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1123-4am-11]

リン酸トリアミドを用いたキラルアニオン認識

○吉野 誠一[1]、近藤 慎一[1] (1. 山形大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1123-4am-12]

クラウンエーテル構造を有するアゾベンゼン誘導体の熱異性化挙動ならびに金属イオン応答性

○平山 湧人[1]、林 潤澤[2]、玉置 信之[2]、伊藤 亮孝[3]、Rico Tabor[4]、和泉 雅之[1]、越智 里香[1] (1. 高知大学、2. 北海道大学、3. 高知工科大学、4. Monash University)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1123-4am-13]

水素結合を用いたU字型チエノアセン誘導体の超分子重合

○劉 晨[1]、中島 尚吾[1]、大城 宗一郎[2]、森 達哉[2]、山口 茂弘[1,2,3] (1. 名大院理、2. 名大IRCCS、3. 名大ITbM)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1123-4am-14]

二分子膜による発光性有機ナノ粒子の水分散化とフォトンアップコンバージョンへの応用

○久家 恵大[1]、原田 直幸[1]、君塚 信夫[1,2] (1. 九大院工、2. 九大CMS)

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:00 E1131(11号館 [3階] 1131)

[E1131-4am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：今任 景一、中薗 和子

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1131-4am-01]
熱安定な光応答性分子スイッチによる固体–液体の光転移

○兼田 直輝[1]、今任 景一[1]、今榮 一郎[1]、大山 陽介[1] (1. 広島大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1131-4am-02]
ピロメリット酸ジイミド骨格を有する刺激応答性液体材料のセンシング特性

○大村 拓実[1]、森迫 祥吾[1]、磯田 恭佑[1] (1. 相模中央化学研究所)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1131-4am-03]
アセン類を蛍光団に用いたロタキサン型超分子メカノフォア

○野中 慧悟[1]、相良 剛光[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1131-4am-04]
カルボキシおよびアミノキノリノポルフィリンの対からなるヘテロポルフィリン4量体の形成

○大谷 謙斗[1]、木村 元紀[1]、上田 将宏[1]、赤田 祐貴[1]、宮川 しのぶ[1]、内藤 順也[1]、徳永 雄次[1] (1. 福井大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1131-4am-05]
イオン間相互作用を用いたクラウン/アンモニウム型ロタキサンの安定化

○瀧澤 拓巳[1]、大谷 謙斗[1]、内藤 順也[1]、宮川 しのぶ[1]、徳永 雄次[1] (1. 福井大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1131-4am-06]
ベンゾオキサジアゾール二量体の自己集合による蛍光性ナノリングの形成

○落合 陽奈[1]、須田 奈月[2]、花山 博紀[1]、矢貝 史樹[3] (1. 千葉大学、2. 千葉大学大学院融合理工学府、3. 千葉大学国際高等研究基幹)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1131-4am-07]
キナゾリンジオンを有するπ共役分子の自己集合

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

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1131-4am-08]
第三級アミン型アザシクロファンの分子認識

© 2024 公益社団法人日本化学会

○大倉 豪留[1]、中薗 和子[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1131-4am-09]
プラナートリフェニルボランナノ粒子の調製とホウ素中性子捕捉療法への応用

○小山 育珠[1]、北本 雄一[1]、小関 良卓[2]、水谷 明日香[2]、笠井 均[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　多元物質科学研究所)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1131-4am-10]
メタフェニレンジアミン骨格を基盤とするスルホニルアニリン蛍光色素の合成と構造および蛍光特性

○佐藤 大幹[1]、大久保 快人[1]、佐藤 亜紀[2]、片桐 洋史[1,2] (1. 山形大院有機、2. 山形大院理工)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1131-4am-11]
6核Eu(III)錯体をビルディングブロックとする1次元性チューブ構造の構築

○八鍬 光大郎[1]、湯浅 順平[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］ | 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21日(木) 9:00 ~ 11:20 E1132(11号館 [3階] 1132)

[E1132-4am] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：光藤 耕一、大久保 敬

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1132-4am-01]
ホウ素ラジカルを用いたマロノニトリル類の光レドックス触媒的脱シアノ化反応

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

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1132-4am-02]
ミュオン分光法によるホスファテトラフェンのラジカル反応解析

○伊藤 繁和[1]、安田 幸平[1]、石原 啓介[1]、小嶋 健児[2]、Iain McKenzie[2] (1. 東京工業大学、2. TRIUMF)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1132-4am-03]
シクロパラフェニレン内カルベンの電子状態に関する研究

○梶川 空[1]、村田 涼[1]、茅原 栄一[2]、山子 茂[2]、安倍 学[1] (1. 広島大学、2. 京都大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1132-4am-04]
二酸化塩素による高分散水酸化カーボンナノチューブの合成

○板橋 勇輝[1]、角南 愛[1]、大久保 敬[1,2] (1. 阪大先導的学際研、2. 阪大高等共創研)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1132-4am-05]
赤色光照射で駆動する新規ラジカル開始剤の開発

○谷川 麟太郎[1]、篠原 杏[1]、高尾 賢一[1]、小椋 章弘[1] (1. 慶大理工)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1132-4am-06]
3-メトキシ-2-ベンジルオキシ-ナフタレンのフォトソルボリシスにおける溶媒および酸触媒の効果

○臼井 聡[1]、小柳 俊介[1]、衣川 千尋[1] (1. 新潟大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1132-4am-07]
光電子移動触媒/HAT触媒を用いたギ酸塩によるアルケンのアリールカルボキシル化

○上野 和[1]、神名 航[1]、Saeesh Mangaonkar[2,3]、原渕 祐[2,3]、林 裕樹[2,3]、美多 剛[2,3]、前田 理[1,2,3] (1. 北大院理、2. 北大WPI-ICReDD、3. JST-ERATO)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1132-4am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

フロフラン及びチエノチオフェン誘導体のシクロプロパン化による[3.3.1]プロペランの合成とその物性

○平野 翔暉[1]、光藤 耕一[1]、菅 誠治[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1132-4am-09]

高分子メカノケミカル反応によって生じるα-置換ジアリール酢酸誘導体の脱炭酸反応の評価

○内田 優斗[1]、山本 拓実[1]、杉田 一[1]、高橋 明[1]、大塚 英幸[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1132-4am-10]

フルオレニルカチオンとベンゾフルオレニルカチオンの陽電荷分布と反芳香族性に対する多環芳香族置換基の効果

○岡崎 隆男[1]、河上 太一[1]、川合 玲児[1]、北川 敏一[1] (1. 三重大)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1132-4am-11]

チオアミド誘導体を用いた環境調和型環状スルフィド合成法の開発

○昌本 麗[1]、吉永 有佑[1]、金野 大助[1] (1. 高知大)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1132-4am-12]

CO_2を原料とする末端アルキンの光触媒的カルボキシル化反応

○宇野 修平[1]、今堀 龍志[1] (1. 東京理科大学大学院)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1132-4am-13]

可視光レドックス触媒を用いた三成分連結反応によるα-チオオキシムの合成

○田村 俊樹[1]、山崎 賢[2]、秋元 秀太[2]、三浦 智也[2] (1. 岡山大工、2. 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］ | 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-4am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：安井 孝介、田口 純平

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1133-4am-01]
芳香族アルコールの脱水・芳香族化によるポリアセン誘導体の合成

○湯浅 遼太[1]、羽村 季之[1] (1. 関西学院大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1133-4am-02]
[6]ヘリセンの拡張体の合成およびその特性

○宮本 誠也[1]、宮坂 誠[1] (1. 東京電機大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1133-4am-03]
ブロモ基の転位を利用したナフタレンの非対称化とその位置選択的変換反応

○畑山 奈々[1]、岩井 健人[1]、西脇 永敏[1] (1. 高知工科大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1133-4am-04]
分子内C–Hアミノ化を鍵反応とする螺旋環内縁部に置換基を有するアザオキサ[6]ヘリセンの合成

○守田 修士[1]、雷 松[1]、井川 和宣[1]、友岡 克彦[2]、入江 亮[1] (1. 熊本大学、2. 九州大学)

英語
9:40 ~ 9:50
[E1133-4am-05]
KO^{t}Bu触媒による*N*-ベンジルアミドの1,2-アシル転位反応を経るイソインドールへの変換反応

○島住 竜馬[1]、森本 もえ[2]、鳶巣 守[1,3] (1. 阪大院工、2. 阪大工、3. ICS-OTRI)

英語
10:00 ~ 10:10
[E1133-4am-06]
ポヴァロフ反応による新規テトラアリールジアザクリセンのワンポット合成

○単 元戎[1]、神原 貴樹[1]、桑原 純平[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1133-4am-07]
Friedel-Crafts型環化反応を駆使したCF_3基含有ジベンゾフルベン誘導体の合成

○野口 悠星[1]、安井 基博[1]、山田 重之[1]、今野 勉[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
10:20 ~ 10:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1133-4am-08]

*N*ーアリールオキサミン酸を二官能基化剤とするアルキンのカルバモイルアリール化反応

○岳 高帆[2]、呉 迪[2]、塩塚 朗[2]、関根 康平[1,2]、國信 洋一郎[1,2] (1. 九大先導研、2. 九大院総理工)

日本語

10:30 ~ 10:40

[E1133-4am-09]

系中結晶化を利用したモノ選択的なメカノケミカル芳香族求核置換反応

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

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1133-4am-10]

スルホキシイミンの反応性に基づく3置換アルケンの立体選択的合成

○安井 孝介[1]、富島 佑一郎[2]、平野 康次[1] (1. 阪大院工、2. 阪大工学部)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1133-4am-11]

Cadogan反応を利用したジベンゾチオフェノピロールの合成

○谷岡 雄真[1]、森 重樹[2]、髙瀬 雅祥[1]、宇野 英満[1] (1. 愛媛大院理工、2. 愛媛大ADRES)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1133-4am-12]

o-ビニルベンジルジアゾエステルからの2,3-ベンゾジアゼピン形成反応

○直井 一樹[1]、黒木 智也[1]、南雲 紳史[1] (1. 工学院大学)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1133-4am-13]

ナフトベンゾフラノール誘導体の位置選択的ハロゲン化とクロスカップリングによる新規ヘテロビアリール類の合成

○雷 松[1]、中島 涼菜[1]、守田 修士[1]、井川 和宣[1]、友岡 克彦[2]、入江 亮[1] (1. 熊本大学、2. 九州大学)

日本語

11:30 ~ 11:40

[E1133-4am-14]

電子供与性基を導入したジアザペロピレンの合成と性質

稲田 秀真[1]、政二 康文[2]、舘 祥光[1,2]、○小嵜 正敏[1,2] (1. 大阪公立大学、2. 大阪市立大学)

© 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］ | 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-4am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：荻原 陽平、金本 和也

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1141-4am-01]
チアフェナントリジノン類の新規合成法の開発

○中村 圭佑[1]、鈴木 美之里、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1141-4am-02]
チオフェンジオキシドとスチレンを用いたジヒドロベンゼン類の合成における置換基効果

○大平 佳代子[1]、沼田 向陽[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1141-4am-03]
プメラー型活性化によるベンゾチアゾールの4位アリール化

○若林 亮汰[1]、王 燦[1]、黒木 尭[1]、依光 英樹[1] (1. 京都大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1141-4am-04]
π拡張反応を利用したベンゾジチオフェン誘導体の合成と物性

○竹中 裕貴[1]、大須賀 秀次[1,2]、坂本 英文[1,2] (1. 和歌山大学大学院、2. 和歌山大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1141-4am-05]
N-ジチオフタルイミドとアミンを用いる非対称アミノジスルフィドの合成

○浅沼 隼人[1]、金本 和也[1] (1. 東北大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1141-4am-06]
新規アダマンタン型硫化剤の開発

○小柳 瑞貴[1]、須貝 智也[1,2]、沓村 憲樹[1,2] (1. 筑波大学化学類、2. 筑波大睡眠研究機構)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1141-4am-07]
アルケニルイソチオシアネートの脱水素型合成法の開発

○前田 文平[1]、村上 慧[1] (1. 関西学院大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1141-4am-08]
スルフィンアミジンの不斉合成法の開発

© 2024 公益社団法人日本化学会

○茂内 佳奈[1]、都築 咲保里[2]、加納 太一[1] (1. 東農工大院工、2. 京大院理)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1141-4am-09]
アルキンと単体硫黄を用いた鉄触媒による3分子間チオフェン合成法およびセレノフェン 合成への応用

○印南 朱里蘭[1]、石田 健人[1]、荻原 陽平[1]、坂井 教郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1141-4am-10]
単体セレンとヒドロシランを用いるベンジルエステルからのジベンジルセレニドの合成

○木野 泰[1]、石田 健人[1]、坂井 教郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1141-4am-11]
セレンカチオン種を利用した連続的炭素ーセレン結合形成反応によるセレノフェン誘導体の合成

○岩本 洋樹[1]、小島 有貴[1]、安井 孝介[1]、平野 康次[1] (1. 阪大院工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1141-4am-12]
再生利用可能なヨウ化セレネニルを活用した窒素求核型カスケード環化反応の開発

○菊島 潤[1]、仲田 孝明[1]、鍬野 哲[1]、後藤 敬[1] (1. 東京工業大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1141-4am-13]
ジセレネットを縮環したサブフタロシアニンの合成とその電気化学的性質

○木村 毅[1] (1. 岩手大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1141-4am-14]
分子キャビティを活用したセレノプロテイン生合成に関わる活性中間体のモデル研究

○工藤 嵐[1]、鍬野 哲[1]、後藤 敬[1] (1. 東京工業大学)

© 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］ | 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21日(木) 13:00 ~ 15:40 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-4pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：近藤 健、菅又 功

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1133-4pm-01]
ペンタフェン誘導体の合成とその環化三量化

○鄭 賢柱[1]、宮坂 誠[1] (1. 東京電機大学大学院)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1133-4pm-02]
イソアセノフランの環化二量化によるアセノファンの合成

○北村 薫乃[1]、山名 弘祥、羽村 季之[1] (1. 関西学院大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1133-4pm-03]
ジオキシノン合成単位を利用したトロポロン骨格の新規構築法と化学変換

○Yeom Sangeun[1]、大森 建[1] (1. 東工大)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1133-4pm-04]
アミノ基およびシアノ基を有する2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体の合成と物性

○中田 大翔[1]、大須賀 秀次[1,2]、坂本 英文[1,2] (1. 和歌山大学大学院、2. 和歌山大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1133-4pm-05]
軸不斉を有するナフチルイソキノリン *N*–オキシド誘導体の合成と立体化学的安定性に関する研究

○河上 翔太[1]、Damjan Trpkovski[1]、井川 和宣[1]、友岡 克彦[2]、入江 亮[1] (1. 熊本大学、2. 九州大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1133-4pm-06]
アザアズレン誘導体を配位子とする錯体の合成

○森 翔太郎[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東京理科大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[E1133-4pm-07]
4-ピリジル拡張型ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]アルソールの合成と特性評価

○幡中 結衣[1]、菊池 一楨[2]、井本 裕顕[1,2]、中 建介[1,2] (1. 京工繊大、2. 京工繊大院工芸)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1133-4pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

橋頭位に硫黄官能基を有するトリプチセン配位子を用いた金属有機構造体の合成とガス吸着特性

○山田 翔子[1]、菅又 功[1]、天野倉 夏樹[1,2]、箕浦 真生[1] (1. 立教大学、2. 日本曹達（株）)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1133-4pm-09]

フェノチアジン配位子を有する新規金属有機構造体の合成とガス吸着特性

○古川 璃子[1]、菅又 功[1]、天野倉 夏樹[1,2]、箕浦 真生[1] (1. 立教大学、2. 日本曹達（株）)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1133-4pm-10]

ジベンゾバレレン-ヘキサトリエン骨格を有するO,S混合クラウンエーテルの合成と性質

○梅原 菜々花[1]、中田 憲男[1]、石井 昭彦[1] (1. 埼玉大院理工)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1133-4pm-11]

3[1]位にチエニル基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

民秋 均[1]、○西川 尊[1] (1. 立命館大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1133-4pm-12]

材料応用を志向した親水性イオン液体の精製法および生体親和性

○一色 由貴乃[1]、賀屋 辰哉[2]、北岡 賢[3]、信岡 かおる[4] (1. 大分大学大学院工学研究科、2. 近畿大学大学院工学研究科、3. 近畿大学工学部、4. 大分大学理工学部)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1133-4pm-13]

2*H*-インダゾール骨格を有するドナー・アクセプター型発光体の開発

○小室 知広[1]、宮崎 優[1]、吾郷 友宏[2]、福元 博基[1]、近藤 健[3] (1. 茨城大学、2. 兵庫県立大学、3. 静岡県立大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1133-4pm-14]

大環状[36]トリチアノナフィリンの錯形成反応

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

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1142(11号館 [4階] 1142)

[E1142-4am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：森山 克彦、西本 能弘

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1142-4am-01]
脂肪族カルボン酸誘導体を用いた電子豊富アレーンのメタ位選択的アシル化反応

○後藤 大和[1]、村上 翔[2]、隅田 有人[3]、大宮 寛久[2] (1. 金沢大院医薬保、2. 京大化研、3. 医科歯科大生材研)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1142-4am-02]
光酸化還元/コバルト協働触媒によるアルケンの分岐選択的ヒドロアミノアルキル化反応

○武川 勇之助[1]、長尾 一哲[2]、大宮 寛久[2] (1. 金沢大院医薬保、2. 京大化研)

英語
9:20 ~ 9:30
[E1142-4am-03]
フォトレドックス触媒とヨウ化スズの協働によるトリフルオロメチルアレーンの脱フッ素ヘテロアリール化反応

杉原 尚季[1]、○阿部 将之[1]、西本 能弘[1]、安田 誠[1] (1. 阪大院工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1142-4am-04]
トリアリールメチルカチオンを光触媒として用いる付加環化反応の開発

○前田 一統[1]、久田 智也[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東大院理)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1142-4am-05]
活性メチレン化合物の光アルキル化反応における金属チオフェノキシド触媒の開発

○久田 智也[1]、佐藤 佑樹[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1142-4am-06]
不活性アルケンを用いる安定カルバニオンの光アルキル化反応

○佐藤 佑樹[1]、久田 智也[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東大)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1142-4am-07]
ルイス酸触媒を用いる活性メチン化合物の不活性アルケンによる光アルキル化反応の開発

山下 恭弘[1]、○榎島 蓮太朗[1]、久田 智也[1]、小林 修[1] (1. 東大)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1142-4am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

N-ヘテロ環状カルベン触媒を用いた3-アミノクロモン骨格の効率的連続フロー構築法の開発

○毛利 春輔[1]、石谷 暖郎[2]、小林 修[2] (1. 日本曹達株式会社、2. 東京大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1142-4am-09]
チオ尿素部位を有するキラルハロニウム塩触媒の開発と応用

○小林 志奈野[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1] (1. 千葉大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1142-4am-10]
スルホンアミド部位を有する新規キラルハロニウム塩触媒の開発とその応用

○小幡 晃己[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1]、坂本 昌巳[1] (1. 千葉大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1142-4am-11]
ヨウ素試薬を用いた2-置換インドール誘導体の遠隔位ヨードエステル化反応

○和崎 宏子[1]、森山 克彦[1] (1. 千葉大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1142-4am-12]
Lewis酸複合型超原子価ヨウ素化合物を用いたα-スチリルエステルのエナンチオ選択的酸化的アリール転位反応

○笠原 ほのか[1]、西口 由菜[1]、森山 克彦[1] (1. 千葉大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1142-4am-13]
ヨウ化物イオン触媒を用いたテトラヒドロイソキノリン誘導体の光応答型脱水素型クロスカップリング反応

○栗原 ひかり[1]、森山 克彦[1] (1. 千葉大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1142-4am-14]
σ-ホール触媒を用いるヨードシアノ化反応の開発

○古澤 郁実[1]、于 言[1]、荒井 孝義[1] (1. 千葉大院理)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1142-4am-15]
1′-エピ-7′-ヒドロキシ-2-メチルタンザワ酸Bアミドの合成研究

村田 貴嗣[1]、筒井 久澄[1]、臼倉 大輝[1]、渡部 史也[1]、○岡野 宙輝[1]、平田 諒[1]、塩釜 龍之介[1]、金井 大和[1]、浅原 侑季[1]、長木 彩夏[1]、雨宮 玉依[1]、椎橋 愛莉[1]、下仲 基之[1]、椎名 勇[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］ | 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1143(11号館 [4階] 1143)

[E1143-4am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：榊原 陽太、増田 涼介

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1143-4am-01]
分子内求電子付加反応による4員環ケトン合成法の開発

○田口 颯人[1] (1. 北海道大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1143-4am-02]
アミノニトリルおよびシアノヒドリンの昇華による不斉増幅

○井上 拓実[1]、川﨑 常臣[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1143-4am-03]
キラリティ反転を伴う可逆的固相ストレッカー反応と引き続く不斉増幅（２）

○増田 雄也[1]、川﨑 常臣[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1143-4am-04]
キラルアミジンを不斉触媒とするエナンチオ選択的ストレッカー反応

○伊吾田 光平[1]、町田 雄太郎、川﨑 常臣[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1143-4am-05]
アキラルなピリミジン-5-カルバルデヒドが形成するキラル有機結晶を基質とする気相不斉イソプロピル化反応と引き続く不斉自己触媒反応

○小川 智央[1]、立石 大佑[1]、硤合 憲三[1]、川﨑 常臣[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1143-4am-06]
生体触媒反応を利用する微生物ホルモンエバノライドの合成研究

○杉本 圭伍[1]、菱田 佳子[1]、門奈 嵩士[1]、櫻井 篤[1]、角丸 啓悟[1]、冨宿 賢一[1] (1. 明星大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1143-4am-07]
トリフルオロメチル基形成を伴うジフルオロアルケン類の不斉フルオロ環化反応の開発

○五十嵐 千乃[1]、眞弓 友耶[1]、江上 寛通[1]、濱島 義隆[1] (1. 静岡県立大院薬)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1143-4am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

C(sp^3)–H結合間のアクセプターレス脱水素型クロスカップリング反応の開発

○藤田 博貴[1,2]、大松 亨介[1,2]、大井 貴史[1,2] (1. 名大院工、2. 名大WPI-ITbM)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1143-4am-09]

N-フルオロアミドのエナンチオ選択的分子内フッ素移動反応に有効なキラル鉄(II)触媒の開発

○張 養浩[1]、大村 修平[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1143-4am-10]

第三級脂肪族アミンのγ位選択的な官能基化[1]

○木之下 拓海[1]、榊原 陽太[1]、村上 慧[1] (1. 関西学院大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1143-4am-11]

α-アンモニオラジカルが可能とする不活性アルケンのアミノメチル化反応

○中塚 春平[1]、寺田 昂祐[1]、木之下 拓海[1]、榊原 陽太[1]、村上 慧[1] (1. 関西学院大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1143-4am-12]

α-アンモニオラジカルを利用した第三級アミンのγ位選択的フッ素化

○小野 遥[1]、平手 和希[1]、千葉 将真[1]、榊原 陽太[1]、村上 慧[1] (1. 関西学院大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1143-4am-13]

汎用ポリマーをラジカル開始剤として用いたメカノケミカルC–Hフッ素化反応の開発

○鎌倉 有里[1]、遠藤 円[1]、三浦 大洋[1]、前田 理[2,3]、Julong Jiang[3]、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、3. 北海道大学大学院理学研究院)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1143-4am-14]

安定テトラゼンラジカルカチオン塩の合成と酸化触媒活性の開拓

○笹野 裕介[1]、大城 彩里[1]、吉永 昌平[2]、權 垠相[1]、梶本 真司[1]、荒木 保幸[1]、高橋 昌也[1]、佐藤 勝彦[3]、信田 尚毅[2]、跡部 真人[2]、岩渕 好治[1] (1. 東北大、2. 横浜国大、3. 東北医薬大)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1143-4am-15]

アシルシランと求電子的セレン化剤の光カップリング反応

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

© 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］ | 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21日(木) 9:00 ~ 11:20 H933(9号館 [3階] 933)

[H933-4am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：小椋 章弘、村田 佳亮

日本語
9:00 ~ 9:10
[H933-4am-01]
ステルヒルスチンAおよびBの全合成研究

○南 友紀子[1]、野村 亮太[1]、小椋 章弘[1]、高尾 賢一[1] (1. 慶大理工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H933-4am-02]
グッチフェロンAの全合成研究

○滝本 実里[1]、七瀧 智俊[1]、小椋 章弘[1]、高尾 賢一[1] (1. 慶大理工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H933-4am-03]
アコニチンの骨格構築を指向した[2+2]光環化反応および四員環開裂反応

○芦立 賢治[1]、阿部 雅義[1]、綿貫 友亮[1]、小林 映月[1]、中田 雅也[1]、犀川 陽子[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H933-4am-04]
Bisleuconothine Aの不斉合成研究

○横山 初[1]、今井 陵輔[1]、宮澤 眞宏[1] (1. 富山大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H933-4am-05]
Taberyunine Eの合成研究

○金子 大輝[1]、杉山 靖和[1]、白方 友一朗[1]、草川 裕哉[1]、千田 憲孝[1]、岡村 俊孝[1]、佐藤 隆章[1] (1. 慶大理工)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H933-4am-06]
カルバゾマイシンEおよびFの全合成

○島 悠之輔[1]、馮 宇軒[1]、岡野 健太郎[1]、森 敦紀[1,2] (1. 神戸大院工、2. 神戸大膜セ)

日本語
10:10 ~ 10:20
[H933-4am-07]
タンデム反応を起点とする環状エーテルの立体選択的合成

○笠井 翼[1]、村田 佳亮[1]、不破 春彦[1] (1. 中央大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[H933-4am-08]
イグジグオリドの立体異性体の合成、立体配座解析と活性評価

© 2024 公益社団法人日本化学会

○村上 怜花[1]、森 冬萌[1]、村田 佳亮[1]、不破 春彦[1] (1. 中央大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[H933-4am-09]
イリオモテオリド-1aの全合成研究：側鎖の不斉中心の立体配置

○尾花 知紘[1]、中島 美結[1]、中里 一貴[1]、中川 颯人[1]、村田 佳亮[1]、津田 正史[2]、不破 春彦[1] (1. 中央大学、2. 高知大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[H933-4am-10]
アンフィジノリドNの北半球部分の合成研究

○今村 巧[1]、今村 公耀[1]、不破 春彦[1] (1. 中央大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H933-4am-11]
γ-ルブロマイシンの合成研究：ナフタレン部の酸化様式の調整検討

○森下 周一郎[1]、安藤 吉勇[1]、大森 建[1] (1. 東京工業大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H933-4am-12]
抗生物質クワトロミシン類の立体選択的合成に関する研究

○出山 光一[1]、鎌谷 耕平[1]、鈴木 啓介[1]、大森 建[1] (1. 東京工業大学)

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 H935(9号館 [3階] 935)

[H935-4am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：田中 浩士、田中 知成

日本語
9:00 ~ 9:10
[H935-4am-01]
基質の凝集性に着目した保護基戦略を用いた6-sulfo sialyl Lewis X の合成

○吉本 拓矢[1]、矢野 君晟[1]、真鍋 良幸[1,2]、深瀬 浩一[1,2] (1. 大阪大学大学院理学研究科化学専攻、2. 阪大院理FRC)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H935-4am-02]
かご型ホウ素錯体を用いた精密グリコシル化

○田中 洋輔[1]、真鍋 良幸[1]、横山 夕華[1]、生長 優香[1]、西谷 達也[1]、小西 彬仁[1]、安田 誠[1]、深瀬 浩一[1] (1. 大阪大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H935-4am-03]
1,2-ジアセタールで保護された糖供与体を用いる立体選択的フラノシル化反応の開発

○渡邉 怜汰[1]、田中 浩士[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H935-4am-04]
二つのカルボニル保護基を持つN-グリコリルノイラミン酸糖供与体を用いた立体選択的シアル酸糖鎖の合成と糖鎖プローブへの応用

○竹内 悠貴[1]、田中 浩士[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H935-4am-05]
トリクロロエチル基を有する1,2-ジアセタール保護基の還元的脱保護法の開発とその糖鎖合成への応用

○福嶋 玲希[1]、村上 和哉[1]、田中 浩士[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H935-4am-06]
O-結合型糖鎖を有するタンパク質NICOLの化学合成と機能解明

○長濱 健太[1]、高尾 敏文[1]、淨住 大慈[2]、伊藤 駿[1]、北條 裕信[1] (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H935-4am-07]
個別化医療を可能とする糖鎖アルブミンライブラリーの合成

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

英語
10:10 ~ 10:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

[H935-4am-08]

トレハロースの化学修飾と機能化 (VI): アミド縮合反応への展開

○楊 宇[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. 埼大戦略研究、3. 埼大先端ラボ)

日本語

10:30 ~ 10:40

[H935-4am-09]

GH84 N-アセチルグルコサミン加水分解酵素によるグリコシル化での糖受容体の検討

○中田 竣介[1]、奥野 梨花[1]、殿村 規介[2]、大沼 貴之[2]、田中 知成[1] (1. 京都工芸繊維大学、2. 近畿大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[H935-4am-10]

システインフルオロアセチル化によるアミド結合切断法の開発

○松本 侑也[1]、善明 直輝[1]、安田 斉弘[1]、内之宮 祥平[1]、進藤 直哉[1]、田畑 香織[1]、王子田 彰夫[1] (1. 九州大学大学院薬学府)

日本語

10:50 ~ 11:00

[H935-4am-11]

ピペラジン酸含有環状デプシペプチドLydiamycin類の合成研究

○奈幡 圭亮[1]、吉田 将人[1]、木越 英夫[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語

11:00 ~ 11:10

[H935-4am-12]

環状デプシペプチドAlotamide Aの合成研究

○岡本 大志[1]、吉田 将人[1]、木越 英夫[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語

11:10 ~ 11:20

[H935-4am-13]

Jamaicamide B の全合成

○茂田 亮介[1]、鈴木 貴裕[1]、金子 和樹[1]、田中 宏明[1]、葩島 息吹[1]、則尾 かなた[1]、矢沼 綾乃[1]、臼杵 豊展[1] (1. 上智大)

日本語

11:20 ~ 11:30

[H935-4am-14]

Dentigerumycin Aの全合成のためのアシル側鎖ユニットの合成検討

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

日本語

11:30 ~ 11:40

[H935-4am-15]

金ナノ粒子プローブを用いた標的タンパク質ラベルリングシステムの開発

○鴨下 潮音[1]、櫻井 香里[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］ | 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21日(木) 13:00 ~ 14:50 H933(9号館 [3階] 933)

[H933-4pm] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：安藤 吉勇、小田木 陽

日本語
13:00 ~ 13:10
[H933-4pm-01]
Zetekitoxin ABの合成研究Synthetic study of Zetekitoxin AB

○前野 華子[1]、濡木 絢斗[1]、石塚 颯[1]、安達 栞菜[1]、小田木 陽[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工)

日本語
13:10 ~ 13:20
[H933-4pm-02]
neoSTXの合成を志向した環状ヒドロキシグアニジン構造の合成研究

○新川 集也[1]、大澤 瞳生[1]、前野 華子[1]、小田木 陽[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工)

日本語
13:20 ~ 13:30
[H933-4pm-03]
トリスグアニジンアルカロイドKB343のC環部スピログアニジンの合成研究

○大澤 瞳生[1]、渡邉 大輝[2]、小田木 陽[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工、2. 東理大)

日本語
13:30 ~ 13:40
[H933-4pm-04]
酸化的脱芳香族化反応を基盤としたSerratezomine Aの合成研究

○早川 凜太朗[1]、滝渕 健吾[1]、的羽 泰世[1]、小田木 陽[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工)

英語
13:40 ~ 13:50
[H933-4pm-05]
C_2対称型アルカロイド骨格を基盤とした中分子の設計・合成・キロプティカル特性

○大木 文[1]、本田 丞[1]、大栗 博毅[1] (1. 東京大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[H933-4pm-06]
グレンタミンAの合成研究：ビシクロ骨格構築法の開発

○安島 蒼太[1]、安藤 吉勇[1]、鈴木 啓介[1]、大森 建[1] (1. 東京工業大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[H933-4pm-07]
C_2対称型フラバン二量体アビイサノールAの効率的合成

○園田 名佑太[1]、川田 裕介、鈴木 啓介[1]、大森 建[1] (1. 東京工業大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[H933-4pm-08]
自己縮合反応を経由したフラバン三量体の連続フロー合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○成田 直生[1]、鈴木 啓介[1]、大森 建[1] (1. 東工大)

日本語
14:30 ~ 14:40
[H933-4pm-09]
金錯体を用いたアルキンベンズアミドの分子内ヒドロアミノ化によるピロリジン合成
○中川 颯人[1]、山路 茜音[1]、不破 春彦[1] (1. 中央大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[H933-4pm-10]
ファシクラリンの短工程全合成
○高取 祐希[1]、不破 春彦[1] (1. 中央大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:30 H934(9号館 [3階] 934)

[H934-4am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：愛場 雄一郎、西田 慶

日本語
9:00 ~ 9:10
[H934-4am-01]
アルドキシムデヒドラターゼを利用する環状ケトキシムのラジカル的開環反応の検討

○西脇 春香[1]、加藤 俊介[1]、林 高史[1] (1. 阪大院工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H934-4am-02]
FAD/ThDP依存性酵素によるピルビン酸とN-アシロキシフタルイミドの光ラジカルカップリング反応の検討

○足立 柚斗[1]、藤沢 修斗[1]、加藤 俊介[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H934-4am-03]
有機光増感色素をタンパク質マトリクスに挿入した人工フォトレドックス酵素による光誘起イミン還元反応

○加納 龍成[1]、内田 優木[1]、大洞 光司[1]、林 高史[1] (1. 阪大)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H934-4am-04]
膜結合型メタンモノオキシゲナーゼと光化学系II再構成リポソームを用いた光駆動メタン酸化反応

○能戸 湧太[1]、伊藤 栄紘[1]、蒲池 利章[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H934-4am-05]
繊毛虫アルギニンキナーゼによる基質阻害機構の構造基盤研究

○馬場 千颯[1]、矢野 大地[1]、大塚 夢斗[1]、児島 よしの[1]、宇田 幸司[1]、鈴木 知彦[1]、杉山 成[1] (1. 高知大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H934-4am-06]
人工RNA結合タンパク質の創出

○山部 靖治[1]、浮田 康平[1]、吉岡 健太[1]、長尾 桂輔[1]、毛利 隼大[1]、森 友明[1]、森 光一[1]、世良 貴史[1] (1. 岡山大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H934-4am-07]
Repを利用したタンパク質の直交型DNA修飾

○小松﨑 千加[1]、西田 慶[1]、小畠 英理[1]、三重 正和[1] (1. 東京工業大学)

日本語
10:20 ~ 10:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[H934-4am-08]

トランスグルタミナーゼによる抗体脂質修飾法の検討

○高原 茉莉[1]、神谷 典穂[2] (1. 北九州工業高等専門学校、2. 九州大学大学院工学府)

日本語

10:30 ~ 10:40

[H934-4am-09]

シトクロムP450BM3による小分子の酸化反応を誘起する ジカルボン酸導入デコイ分子の開発

○石上 恵[1]、有安 真也[1]、笠井 千枝[1]、愛場 雄一郎[1]、杉本 宏[2]、荘司 長三[1] (1. 名大、2. 理研SPring-8)

日本語

10:40 ~ 10:50

[H934-4am-10]

*Thermoplasma acidophilum*由来リンゴ酸酵素を用いるCO_2固定化反応の開発

○奥 悠莉[1]、松田 知子[1] (1. 東京工業大学)

日本語

10:50 ~ 11:00

[H934-4am-11]

アセトアルデヒドおよび二酸化炭素を原料とした生体触媒利用による乳酸合成系の構築

○末廣 和真[1]、天尾 豊[1] (1. 大阪公立大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[H934-4am-12]

部位特異的に電子受容体を修飾したNAD依存型脱水素酵素の構築と特性検討

○池貝 紅亜[1]、奥田 順子[1,2]、Truc Tran[2]、畑田 実香[2]、浅野 竜太郎[1]、池袋 一典[1]、早出 広司[2]、津川 若子[1] (1. 東京農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

日本語

11:10 ~ 11:20

[H934-4am-13]

タンパク質–タンパク質間相互作用による構造柔軟性が高いタンパク質の機能制御：モノボディの適用可能性の検証

○中村 伊武輝[1]、雨坂 心人[2]、原 瑞穂[2]、岡本 恵祐[2]、米澤 健人[1]、上久保 裕生[1]、田中 俊一[2]、廣田 俊[1]、松尾 貴史[1] (1. 奈良先端大・物質創成、2. 京都府立大院・生命環境)

日本語

11:20 ~ 11:30

[H934-4am-14]

非天然アミノ酸を組み込んだ基質による類似した基質選択性を持つプロテアーゼ判別の試み

○本祥 駿[1]、山脇 裕貴[1]、加藤 珠樹[1] (1. 九州工業大学)

© 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］ | 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21日(木) 9:30 ~ 11:40 H932(9号館 [3階] 932)

[H932-4am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：鬼塚 和光、大吉 崇文

日本語
9:30 ~ 9:40
[H932-4am-01]
グアニン四重鎖結合タンパク質の分解を指向したG4-PROTACリガンドの合成

○棚谷 優磨[1]、野原 玲奈[1]、馬 悦[2]、長澤 和夫[1]、寺 正行[1] (1. 東農工大院工、2. 医科歯科大RCC)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H932-4am-02]
G4-PROTACリガンドによる細胞内グアニン四重鎖結合タンパク質の分解

○野原 玲奈[1]、棚谷 優磨[1]、馬 悦[2]、長澤 和夫[1]、寺 正行[1] (1. 東農工大院工、2. 医科歯科大RCC)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H932-4am-03]
光架橋基を有する二点認識型トポロジー選択的G4リガンドの開発

○嶋田 小百合[1]、石川 遼[1]、柳田 和輝[1]、馬 悦[2]、佐々木 捷悟[1]、長澤 和夫[1]、寺 正行[1] (1. 東農工大院工、2. 医科歯科大RCC)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H932-4am-04]
大環状ヘキサオキサゾール型G4リガンド類による液滴内での化学反応評価

○大山 彩[1]、佐々木 捷悟[1]、寺 正行[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工)

日本語
10:10 ~ 10:20
[H932-4am-05]
クリックケミストリーを用いた選択的なG4リガンドの合成研究

○島澤 優莉[1]、佐々木 捷悟[1]、馬 悦[2]、寺 正行[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大、2. 医科歯科大RCC)

日本語
10:20 ~ 10:30
[H932-4am-06]
グアニン四重鎖のトポロジー選択的かつ動的な検出を目的としたライトアップ型蛍光リガンドの創製

○藤田 春希[1]、綿谷 成恭[1]、佐々木 捷悟[1]、馬 悦[2]、寺 正行[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工、2. 医科歯科大RCC)

日本語
10:40 ~ 10:50
[H932-4am-07]
グアニン四重鎖（G４）リガンドとしての新規大環状ピリドンペンタマーの開発

○磯部 えみな[1]、荒井 孝義[1]、飯田 圭介[1] (1. 千葉大院理)

日本語
10:50 ~ 11:00
[H932-4am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

アニオン性フタロシアニンを用いた四重鎖DNAの光分解機構

○百武 篤也[1]、小田原 佑典[1]、山本 泰彦[1] (1. 筑波大学)

英語
11:00 ~ 11:10
[H932-4am-09]

Investigation of pull-down unit position for large-scale analysis of RNA alkylation

○Ping-Yun Lan[1,2], Kazumitsu Onizuka[1,2], Yutong Chen[1,2], Emi Miyashita[3], Kaoru R. Komatsu[3], Hirohide Saito[3], Fumi Nagatsugi[1,2] (1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 3. CiRA, Kyoto University)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H932-4am-10]

UGGAAリピートを標的としたTurn-ON型蛍光プローブの合成と評価

○原田 祥英[1]、柴田 知範[1]、中谷 和彦[1] (1. 阪大産研)

日本語
11:20 ~ 11:30
[H932-4am-11]

TERRAの転写制御におけるG4結合タンパク質EWSの解析

○松平 和佳奈[1]、Luthfi Lulul Ulum[2]、石原 顕紀[1]、大吉 崇文[1,2,3] (1. 静大院理、2. 静大創造、3. 静大グリーン研)

日本語
11:30 ~ 11:40
[H932-4am-12]

転写を制御する機能性G4DNA結合タンパク質の開発

○柴田 奈津希[1]、山梨 舞子[2]、Luthfi Lulul Ulum[3]、石原 顕紀[2]、大吉 崇文[2,3,4] (1. 静大理、2. 静大院理、3. 静大創造、4. 静大グリーン研)

© 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］ | 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21日(木) 13:00 ~ 15:30 H934(9号館 [3階] 934)

[H934-4pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：小松 晃之、廣田 俊

日本語
13:00 ~ 13:10
[H934-4pm-01]
ノルボルネン類縁体モノマーを提示したアミロイド線維と線維上における開環メタセシス重合

○内田 浩基[1]、大洞 光司[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[H934-4pm-02]
α-ケト酸とα-ブロモエステルのラジカルカップリング反応を指向したアセト乳酸合成酵素の遺伝子工学的改変

○藤沢 修斗[1]、加藤 俊介[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学大学院工学研究科)

日本語
13:20 ~ 13:30
[H934-4pm-03]
二酸化炭素の光還元触媒を指向したCoポルフィリンを有する再構成シトクロムP450への光増感色素の化学修飾

○小島 大周[1]、大洞 光司[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[H934-4pm-04]
人工光捕集系を試行した六量体ヘムタンパク質の遺伝子工学的改変および化学修飾

○勝本 照平[1]、大洞 光司[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[H934-4pm-05]
ヘムタンパク質の環状3量体を利用した超分子構造の多孔質結晶の構築

○絹山 瑞歩[1]、藤原 綱大[1]、真島 剛史[1]、小林 直也[1]、緒方 英明[2]、廣田 俊[1] (1. 奈良先端大、2. 兵庫県立大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[H934-4pm-06]
ヒンジループの改変によるヒトシトクロム*c* 2量体の構築とその細胞内における影響

○太田 ことり[1]、藤原 綱大[1]、真島 剛史[1]、小林 直也[1]、金井 賢一[1]、松井 貴輝[1]、別所 康全[1]、廣田 俊[1] (1. 奈良先端大)

日本語
14:00 ~ 14:10
[H934-4pm-07]
シトクロム *c* 2量体の形成と安定性に対するイオンの影響

○藤原 綱大[1]、龍﨑 美智子[1]、山中 優[1]、真島 剛史[1]、小林 直也[1]、廣田 俊[1] (1. 奈良先端大)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

14:20 ~ 14:30

[H934-4pm-08]

ポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）結合血清アルブミンの合成

○服部 亮太[1]、藤澤 隼矢[1]、小松 晃之[1] (1. 中央大学)

日本語

14:30 ~ 14:40

[H934-4pm-09]

人工酸素運搬体としてのポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）結合ヘモグロビンの合成

○若林 竜平[1]、石井 幸太[1]、小松 晃之[1] (1. 中央大学)

日本語

14:40 ~ 14:50

[H934-4pm-10]

亜鉛フタロシアニン置換ミオグロビン-アルブミン融合タンパク質の合成と光殺菌能

○江川 碧[1]、舩本 瑞稀[1]、山田 大雅[1]、小松 晃之[1] (1. 中央大学)

日本語

14:50 ~ 15:00

[H934-4pm-11]

人工酸素運搬体としてのポリオキサゾリン被覆ヘモグロビンナノ粒子の合成

○荒木 巴佳[1]、高山 夏実[1]、小松 晃之[1] (1. 中央大学)

日本語

15:00 ~ 15:10

[H934-4pm-12]

βバレルポリンのナノポア化と物質透過性の検討

○登坂 俊行[1]、神谷 厚輝[1] (1. 群馬大・院理工)

日本語

15:10 ~ 15:20

[H934-4pm-13]

Docking simulationおよびMolecular dynamics simulationを用いたペプチドリガンドの*in silico* panning

○川井 春香[1]、三浦 大明[1]、桐 升[1]、浅野 竜太郎[1]、津川 若子[1]、藤田 祥子[1]、川野 竜司[1]、広川 貴次[2]、塚越 かおり[1]、池袋 一典[1] (1. 東京農工大学、2. 筑波大学)

日本語

15:20 ~ 15:30

[H934-4pm-14]

寛容なタンパク質認識特性を持つ酸化的フォールディング促進剤の開発

○鈴木 洸希[1]、野尻 涼矢[1]、齋尾 智英[2]、村岡 貴博[1,3] (1. 東京農工大学、2. 徳島大学、3. 神奈川県立産業技術総合研究所)

© 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］ | 18. 高分子：口頭 A 講演

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 D341(3号館 [4階] 341)

[D341-4am] 18. 高分子

座長：戸谷 匡康、大背戸 豊

日本語
9:00 ~ 9:10
[D341-4am-01]
蛍光修飾タンパク質を利用した水溶性高分子の識別と分類

○若林 壮樹[1]、長谷川 史穏[1]、澤田 敏樹[1]、芹澤 武[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[D341-4am-02]
遺伝子改変した繊維状ウイルスの銀ナノ粒子生成能の制御

○三部 優太[1]、芹澤 武[1]、澤田 敏樹[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[D341-4am-03]
骨補修材を指向したペプチド/コラーゲン配向化複合膜上でのヒドロキシアパタイトの結晶成長制御とその構造解析

○橋詰 愛香[1]、松原 翔吾[1]、樋口 真弘[1] (1. 名工大院工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[D341-4am-04]
リシンおよびイソロイシン由来ビニル共重合体の合成と細胞接着性評価

○月山 聖麻[1]、西村 慎之介[1]、古賀 智之[1] (1. 同志社大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[D341-4am-05]
自己組織化ペプチドをグラフト鎖に有するポリエステルの合成

○長谷川 海希[1]、西村 慎之介[1]、古賀 智之[1] (1. 同志社大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[D341-4am-06]
BACH1を標的とした高効率触媒的RNA切断機能付与型人工核酸 (CANA) による膵臓癌治療薬開発 III -*in vitro*解析に基づく分子設計指針の構築-

堀内 結翔[1]、五十嵐 優希[1]、稲垣 雅仁[4]、松本 和代[1]、大村 美香[3]、荒木 保幸[1]、三瓶 悠[2]、西嶋 政樹[1]、山吉 麻子[2]、中瀬 生彦[3]、○和田 健彦[1] (1. 東北大学、2. 長崎大学、3. 大阪公立大、4. 名古屋大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[D341-4am-07]
カチオン性セルロースの合成と抗菌性評価(I)−置換度による影響−

○小淵 康平[1]、齋藤 美希[1]、齊藤 玉緒[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] (1. 上智大学)

日本語
10:10 ~ 10:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

[D341-4am-08]
部分2-デオキシ化アミロースの酵素的グラフト化によるキチンナノファイバーの疎水化

○山本 直輝[1]、戸谷 匡康[1]、門川 淳一[1] (1. 鹿児島大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[D341-4am-09]
酵素触媒共重合によるグルコサミノ2-デオキシグルカンの合成

○宮原 雄太[1]、戸谷 匡康[1]、門川 淳一[1] (1. 鹿児島大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[D341-4am-10]
光重合による高強度セルロースマテリアルの開発 (I) -強度に及ぼすモノマー及びセルロース含量の効果-

○松本 恵人[1]、松井 新大[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘 [1]、藤田 正博[1] (1. 上智大学)

英語
10:40 ~ 10:50
[D341-4am-11]
双性イオン修飾シクロデキストリンの合成研究（VI）
蛍光基修飾のためのリンカー導入

○小泉 寛太[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)

英語
10:50 ~ 11:00
[D341-4am-12]
FRET効果を利用した新規アミラーゼ基質の合成(VI):
アミラーゼ基質ポリマーの合成

○山本 祐己[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
11:00 ~ 11:10
[D341-4am-13]
癌細胞選択的薬物導入システムの構築と機能評価III: 膵臓癌悪性化抑制薬剤導入を目指して

○加藤 ひらり[1]、東 亮太、荒木 保幸[2]、西嶋 政樹[2]、松本 光代[3]、中瀬 生彦[4]、大村 美香[4]、山吉 麻子[1]、五十嵐 和彦[1] (1. 東北大学多元研、2. 東北大院医、3. 長崎大院医歯薬、4. 阪公大院理)

日本語
11:10 ~ 11:20
[D341-4am-14]
活性炭触媒によるキチンオリゴ糖の脱水縮合反応

○安田 辰輝[1]、佐川 拓矢[1]、橋詰 峰雄[1] (1. 東京理科大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[D341-4am-15]
ポリアニリン/高分子電解質ゲル複合体の合成と電気物性評価

○金泉 杏美[1]、大背戸 豊[2] (1. 奈良女大院生活工学、2. 奈良女大学院工)

日本語
11:30 ~ 11:40

© 2024 公益社団法人日本化学会

[D341-4am-16]

プログラムを用いた汎用高分子の構造異性体全列挙

臼杵 義亨[1]、堤 拓朗[1,2]、長谷部 航平[1]、小林 正人[1,2,3]、松岡 慶太郎[1,2]、武次 徹也[1,2,3]、○佐田 和己[1,2] (1. 北大院総化、2. 北大院理、3. 北大WPI-ICReDD)

© 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21日(木) 13:00 ~ 15:10 A1443(14号館 [4階] 1443)

[A1443-4pm] 19. コロイド・界面化学

座長：藤森 厚裕、堂ノ下 将希

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1443-4pm-01]
潤滑油の特性に及ぼす超分岐高分子の添加効果

○高橋 裕[1]、Yuzhong He[2]、登阪 雅聡[2]、水上 雅史[1]、山子 茂[2]、栗原 和枝[1] (1. 東北大、2. 京大)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1443-4pm-02]
擬似体液を用いたボロンドープダイヤモンド薄膜へのヒドロキシアパタイト複合化

○高橋 菜々海[1]、佐川 拓矢[1]、近藤 剛史[1]、橋詰 峰雄[1] (1. 東京理科大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1443-4pm-03]
繊維状ウイルスの集合化制御とその特性評価

○成田 裕紀[1]、芹澤 武[1]、澤田 敏樹[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1443-4pm-04]
蛍光プローブ含有脂質ベシクル分散液に対する界面活性剤の添加効果

○浅岡 千夏[1]、半澤 将希[2]、小倉 卓[2]、キム ユナ[1]、飯村 兼一[1] (1. 宇都宮大学大学院、2. 日光ケミカルズ株式会社)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1443-4pm-05]
液滴の接触線におけるピン止め抑制による金属単層膜の作製

○島田 透[1]、Mohammad Hossain[2]、芝本 幸平[3]、米本 幸弘[4]、功刀 資彰[5]、北島 正弘[6,7] (1. 弘大、2. キング・ファハド石油鉱物大、3. 都立大、4. 熊大、5. 浙江大、6. 物材機構、7. 横国大)

英語
13:50 ~ 14:00
[A1443-4pm-06]
非対称に置換されたπ拡張テトラチアフルバレン誘導体の合成ならびにその金基板への固定化

○堂ノ下 将希[1]、山内 美穂[1,2,3,4] (1. 九大先導研、2. 九大I2CNER、3. 九大K-NETs、4. 東北大AIMR)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1443-4pm-07]
非両親媒性フッ素系誘導体とくし形共重合体の混合分子膜中に於ける相分離形態制御の新展開

○塩田 祥貴[1]、藤井 一輝[2]、藤森 厚裕[1] (1. 埼玉大学大学院、2. 埼玉大工)

日本語
14:20 ~ 14:30
[A1443-4pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

組織分子膜の手法による12-ヒドロキシステアリン酸修飾ナノダイヤモンドのキャラクタリゼーション

○山岸 由衣[1]、坂本 將真[2]、蓮沼 優香[1]、藤森 厚裕[1] (1. 埼玉大学大学院、2. 埼玉大工)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1443-4pm-09]

12-ヒドロキシステアリン酸修飾ナノダイヤモンドを含むチキソトロピー性溶媒ゲル塗膜の調製とその評価

○蓮沼 優香[1]、山岸 由衣[1]、徐 愷[1]、藤森 厚裕[1] (1. 埼玉大学大学院)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1443-4pm-10]

球晶形成能を有するアザカリックスアレーン含有共重合体の組織分子膜形成と金属捕集挙動

○照井 綾真[1]、塩田 祥貴[2]、芝崎 祐二[3]、藤森 厚裕[2] (1. 埼玉大工、2. 埼玉大院理工、3. 岩手大理工)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1443-4pm-11]

糖鎖系高分子を用いた界面分子膜の形態形成とその制御

○中田 遼真[1]、奈良 知叡[1]、Rokibul Hasan Rumon[2]、藤森 厚裕[2] (1. 埼玉大工、2. 埼玉大院理工)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1443-4pm-12]

2種の機能性有機フィラーを含む延伸配向フッ素系ポリマー/カーボンナノチューブ複合材フィルムの構造物性

○朱 品榕[1]、Rokibul Hasan Rumon[1]、徐 愷[1]、藤森 厚裕[1] (1. 埼玉大学大学院)

© 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］ | 20. 材料化学—基礎と応用：口頭 A 講演

2024年3月21日(木) 10:30 ~ 11:20 C442(4号館 [4階] 442)

[C442-4am] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：森 裕樹、堤 治

日本語
10:30 ~ 10:40
[C442-4am-01]

アクリレートモノマーを添加したオリゴチオフェンドープ液晶の円偏光応答挙動

○小山 宗一郎[1]、本山 未来[1]、横田 純輝[1]、相沢 美帆[1,2]、久野 恭平[1]、久保 祥一[1]、宍戸 厚[1] (1. 東工大化生研、2. JST さきがけ)

日本語
10:40 ~ 10:50
[C442-4am-02]

可視域調光を志向した二色性色素ドープ液晶の光誘起分子配向変化

○中田 優也[1]、横田 純輝[1]、相沢 美帆[1,2]、久野 恭平[1]、久保 祥一[1]、宍戸 厚[1] (1. 東工大化生研、2. JSTさきがけ)

日本語
10:50 ~ 11:00
[C442-4am-03]

キラル液晶モノマーの傾斜光重合によるらせん軸配向制御

○四方 優輝[1]、杉山 翔平[1]、柳原 真樹[1]、松本 浩輔[1]、堤 治[1] (1. 立命館大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[C442-4am-04]

ビニレン架橋ビスジフルオロキノキサリンを基盤とする半導体ポリマーの開発と有機薄膜太陽電池への応用

○山根 浩暉[1]、森 裕樹[2]、西原 康師[2] (1. 岡山大院環境生命自然、2. 岡山大基礎研)

日本語
11:10 ~ 11:20
[C442-4am-05]

ブチル化単層カーボンナノチューブ付加体の化学修飾率と発光特性に及ぼすフッ素原子置換数の効果

○鈴木 康浩[1]、紺野 優以[1]、菊地 展弘、山田 道夫[1]、前田 優[1]、Pei Zhao[2]、江原 正博[2]、三ツ石 方也[3]、Anh Dao[4]、笠井 均[5] (1. 東京学芸大学、2. 分子科学研究所、3. 東北大学大学院工学研究科、4. 長崎大学大学院工学研究科、5. 東北大学多元物質科学研究所)

© 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］ | 21. エネルギーとその関連化学，地球・宇宙化学：口頭 A 講演

2024年3月21日(木) 9:30 ~ 11:20 A1454(14号館 [5階] 1454)

[A1454-4am] 21. エネルギーとその関連化学，地球・宇宙化学

座長：亀山 達矢、須賀 健雄

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1454-4am-01]
ヨウ素のレドックス反応を用いた水電解による選択的な気体の発生

○甲斐 明日奈[1]、冨﨑 真衣[2]、小川 健太朗[1]、松本 広重[1,2] (1. 九大、2. 九大I2CNER)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1454-4am-02]
イオン液体/金属スパッタ法によるNi-Pt-Ir複合ナノ粒子の合成と尿素酸化電極触媒活性

○平出 健人[1]、劉 一雄[1]、秋吉 一孝[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学、2. 大阪大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1454-4am-03]
窒素及びリンドープカーボン触媒の酸素還元特性

○立花 直樹[1]、並木 宏允[1]、染川 正一[1] (1. 東京都立産業技術研究センター)

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1454-4am-04]
カロテノイドとクロリンで酸化チタンを二層コーティングした水素発生用光触媒の創製

○佐々木 真一[1]、劉　香[2]、藤井 律子[3]、王 暁峰[2] (1. 長浜バイオ大、2. 吉林大、3. 大阪公立大)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1454-4am-05]
近赤外応答するAg_8GeS_6量子ドットの液相合成とコアシェル構造形成による発光特性向上

○外 昌之[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達也[1]、藤平 紀一[2]、鳥本 司[1] (1. 名大院工、2. 株式会社村田製作所)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1454-4am-06]
銀ナノアレイの集積構造制御と固体系可視—紫外フォトン・アップコンバージョンへの応用

○澤田 侑星[1]、松本 昂大[1]、渡辺 侑哉[1]、佐々木 陽一[1,2]、藤川 茂紀[1,2,3,4]、君塚 信夫[1,2,3] (1. 九大院工、2. 九大 CMS、3. 九大　K-NETs、4. 九大　WPI-I2CNER)

日本語
10:40 ~ 10:50
[A1454-4am-07]
ロダニン誘導体を単分子電子回収材料として用いたペロブスカイト太陽電池の特性評価

○三宅 悠季[1]、中村 智也[1]、Minh Anh Truong[1]、Richard Murdey[1]、若宮 淳志[1] (1. 京都大学化学研究所)

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1454-4am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

ペロブスカイト太陽電池におけるヒステリシスとキャパシタンスの関係

○齊藤 眞珠美[1]、内田 聡[1]、野々村 一輝[1]、Ajay Jena[1]、瀬川 浩司[1] (1. 東京大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1454-4am-09]

ペロブスカイト太陽電池を用いた4端子分光タンデム太陽電池の高効率化

○伊藤 蛍[1]、野々村 一輝[1]、菅 亮太[1]、多田 圭志[1]、林 京璋[1]、木下 卓巳[1]、別所 毅隆[1]、内田 聡[1]、瀬川 浩司[1] (1. 東京大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1454-4am-10]

バーコート塗布による全無機ペロブスカイト層の形成とインク添加剤による表面改質効果

○志水 利緒[1]、長谷山 航大[1]、小柳津 研一[1]、西出 宏之[1]、須賀 健雄 (1. 早大理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A講演］ | 21. エネルギーとその関連化学，地球・宇宙化学：口頭A講演

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:10 A1455(14号館 [5階] 1455)

[A1455-4pm] 21. エネルギーとその関連化学，地球・宇宙化学

座長：作田 敦、竹岡 裕子

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1455-4pm-01]
架橋ビスベンゾキノン類の合成と正極活物質としての評価

稲葉 紬[1]、小林 蒼[1]、横地 崇人[1]、八尾 勝[2]、○松原 浩[1] (1. 大阪公立大学、2. 産業技術総合研究所)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1455-4pm-02]
ナフトキノンダイマー類の合成とリチウムイオン二次電池への応用

○稲葉 紬[1]、松原 浩[1]、八尾 勝[2] (1. 大阪公立大学、2. 産業技術総合研究所)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1455-4pm-03]
Li_4SnS_4電解質の水溶液合成とNMC正極複合体への適用

○橋井 貴士[1]、谷垣 隼大[1]、木村 拓哉[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1455-4pm-04]
多硫化ナトリウムを介したNa_5FeS_4正極活物質の合成

○土居 勇太[1]、音野 智哉[1]、本橋 宏太[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1455-4pm-05]
熱分解法を用いた非晶質MoS_4の作製と全固体電池用正極への応用

○今井 奎太朗[1]、重冨 竜輝[1]、古川 奉寛[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1455-4pm-06]
メカノケミカル法を用いたLi_2S–P_2S_5–AlF_3系固体電解質の作製

○佐藤 宗太朗[1]、朝倉 大智[1]、小和田 弘枝[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1455-4pm-07]
メカノケミカル法を用いた$NaTaCl_6$-NaCl系固体電解質の作製

○古賀 健太[1]、栗岡 英司[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[A1455-4pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ - B_2O_3系複合体のイオン伝導特性

○豊田 真輔[1]、林 侑希[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1455-4pm-09]

柔粘性イオン結晶を用いたリチウムイオン伝導体の開発(I) -イオン伝導度に及ぼすLi塩濃度の影響-

○小渕 弘貴[1]、大田原 拓人[1]、赤壁 秀歩[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] (1. 上智大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1455-4pm-10]

柔粘性イオン結晶を用いたNaイオン伝導体の開発(I)　-ピロリジニウム塩/Na塩複合体の特性評価-

○廣津 義史[1]、大田原 拓人[1]、赤壁 秀歩[1]、藤田 正博[1]、陸川 政弘[1]、竹岡 裕子[1] (1. 上智大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1455-4pm-11]

双性イオン型ポリマーを用いたNaイオン伝導体の作製と評価（I）-イオンゲルの作製-

○土合 麗[1]、佐藤 雅也[1]、山口 美那[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1]、竹岡 裕子[1] (1. 上智大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1455-4pm-12]

アニオン導電性高分子電解質膜を用いたスーパーキャパシタの電気化学特性

○猪苗代 優介[1]、内野 貴文[1]、犬飼 潤治[1]、宮武 健治[1]、野原 慎士[1] (1. 山梨大学)

© 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］ | 02. 理論化学・情報化学・計算化学：口頭A講演

2024年3月21日(木) 9:30 ~ 11:20 H937(9号館 [3階] 937)

[H937-4am] 02. 理論化学・情報化学・計算化学

座長：金子 弘昌、清野 淳司

日本語
9:30 ~ 9:40
[H937-4am-01]
機械学習およびベイズ最適化を用いたエチルベンゼン製造プロセスの設計
○石川 愛理[1]、金子 弘昌[1] (1. 明治大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H937-4am-02]
中赤外光を用いた非侵襲的血糖値モニタにおける推定モデルの構築および推定精度向上の検討
○高見 優太[1]、宮川 敬太[2]、津田 祐樹[2]、秋山 浩一[2]、安藤 瑠海[1]、金子 弘昌[1] (1. 明治大学、2. 三菱電機（株）)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H937-4am-03]
物性・活性予測モデルの直接的逆解析による分子設計における精度向上の検討
○紫野 優人[1]、金子 弘昌[1] (1. 明治大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H937-4am-04]
分子構造の安定性を考慮したモデルの適用範囲の開発
○小坂井 颯麻[1]、金子 弘昌[1] (1. 明治大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[H937-4am-05]
ポリビニルアルコール製造プラントにおける曇点予測モデルの開発
○大熊 彩水[1]、山内 芳仁[2]、山田 信仁[2]、大山 敏[2]、金子 弘昌[1] (1. 明治大学、2. 三菱ケミカル株式会社)

10:20 ~ 10:30
休憩

日本語
10:30 ~ 10:40
[H937-4am-06]
マイナーアクチニド分離配位子の電子状態インフォマティクス
○住吉 剛[1]、黒木 菜保子[1,2]、森 寛敏[1] (1. 中央大学、2. JST ACT-X)

日本語
10:40 ~ 10:50
[H937-4am-07]
アミド基を有する$C_6H_{11}NO$群の高分子構造異性体の全列挙とその分類

© 2024 公益社団法人日本化学会

○臼杵 義亨[1]、堤 拓朗[1,3]、長谷部 航平[1]、小林 正人[1,3,4]、下道 珠緒[2]、松岡 慶太郎[1,3]、武次 徹也[1,3,4]、佐田 和己[1,3] (1. 北大院総化、2. 北大理、3. 北大院理、4. 北大WPI-ICReDD)

日本語
10:50 ~ 11:00
[H937-4am-08]
機械学習と多変量スペクトル分解法を用いた混合物スペクトルの分解
○関屋 鯨達[1]、熊谷 拓海[1]、清野 淳司[1,2] (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H937-4am-09]
大規模言語モデルを利用した電子実験ノート向け対話型情報検索システムの構築
○海上 菜々子[1]、中野 匡彦[2,3]、清野 淳司[1,2] (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研、3. 三菱ケミカルグループ)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H937-4am-10]
機械学習を利用した水電解電極における酸素発生反応機構解析
○米山 伸二[1]、深澤 元貴[2]、福島 知宏[3]、村越 敬[3] (1. 北大院総化、2. 北大理、3. 北大院理)

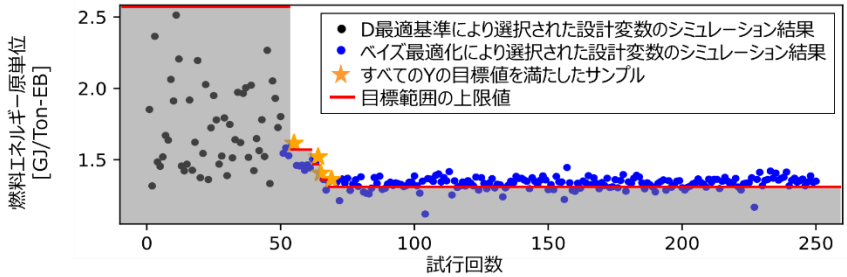
© 2024 公益社団法人日本化学会

機械学習およびベイズ最適化を用いたエチルベンゼン製造プロセスの設計

(明治大学[1]) ○石川 愛理[1]・金子 弘昌[1]
Design of Ethylbenzene Production Process Using Machine Learning and Bayesian Optimization ([1]*Meiji University*) ○Eri Ishikawa,[1] Hiromasa Kaneko[1]

Ethylbenzene is a raw material for styrene monomer, which has grown into a large market. Because the current production process of ethylbenzene has a high energy load in the distillation process, and it is desired to reduce fuel consumption, the objective in this study is to design a production process that minimizes the fuel consumption required per unit production. By using machine learning, Bayesian optimization, and process simulation, the values of design variables were efficiently explored to achieve an energy-saving design of the ethylbenzene production process.
Keywords : Ethylbenzene; Process Design; Machine Learning; Process Informatics; Bayesian Optimization

エチルベンゼン (ethylbenzene, EB) は、主にプラスチックの原料として使用されるスチレンモノマーの中間原料であり、その市場は年々拡大している。商用生産が開始された当初は、塩化アルミニウム触媒を用いたプロセスによって製造されていたが、運転の容易さや環境保全性などの優位性により、ゼオライト触媒を用いた液相 EB 製造プロセスに置き換わっていった[1]。液相 EB 製造プロセスでは、反応系から出る多量の未反応ベンゼンを蒸留分離してリサイクルする必要があるが、蒸留分離工程におけるエネルギー負荷が高く多くの燃料を消費してしまう[2]。単位生産量あたり必要となる燃料消費量（燃料エネルギー原単位）の小さい新たなプロセスを設計する際、一般的にはプロセスシミュレーションをしながら化学工学の知識や知見に基づいて設計変数を最適化するが、設計変数やその候補値が多くなるほどシミュレーション回数は増え、設計にかかるコストや時間が増大してしまう。そこで本研究では、燃料エネルギー原単位が最小となる EB 製造プロセスを、プロセスシミュレーションと機械学習を組み合わせることで効率的に設計することを目的とした。設計変数の最適化にはベイズ最適化に基づく適応的実験計画法を用いた。下図のようにベイズ最適化による設計変数の候補値の提案およびプロセスシミュレーションを繰り返すことで、少ないシミュレーション回数で EB 製造プロセスの複数の条件を満たしつつ燃料エネルギー原単位を 1.3690 GJ/Ton-EB と低減させることに成功した。



1) Design and analysis of an ethyl benzene production process using conventional distillation columns and dividing-wall column for multiple objectives. Q. H. Ng, S. Sharma, G. P. Rangaiah, *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, *118*, 142-157.
2) Environ-economic analysis of conceptual intensification alternatives applied to the ethylbenzene production. P. G. Junqueira, I. N. Caxiano, P. V. Mangili, D. M. Prata, *Comput. Chem. Eng*. **2020**, *136*, 106783.

© The Chemical Society of Japan

中赤外光を用いた非侵襲的血糖値モニタにおける推定モデルの構築および推定精度向上の検討

(明治大学[1]・三菱電機(株)[2])○高見 優太[1]・宮川 敬太[2]・津田 祐樹[2]・秋山 浩一[2]・安藤 瑠海[1]・金子 弘昌[1]

Model construction and improvement of the model for blood glucose monitoring using mid-infrared rays

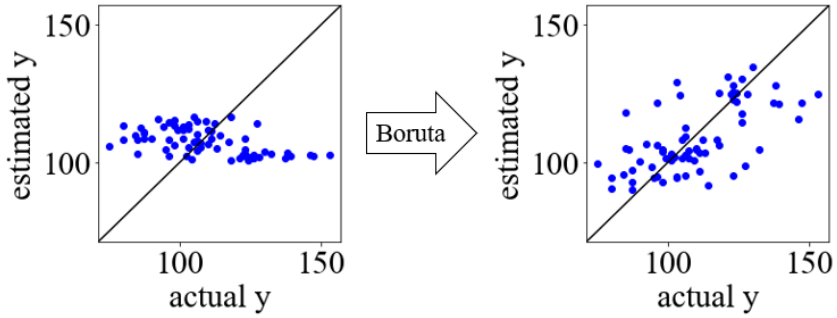
([1]*Meiji University*, [2]*Mitsubishi Electric*) ○Yuta Takami,[1] Keita Miyagawa,[2] Yuki Tsuda,[2] Koichi Akiyama,[2]Ruka Ando,[1]Hiromasa Kaneko[1]

We develop a noninvasive blood glucose monitoring system using mid-infrared rays. An estimation model is constructed with machine learning between the mid-infrared spectrum obtained by the photothermal monitoring method from several subjects as explanatory variables after pre-processing of the Savitzky-Golay (SG) method and the invasive blood glucose level as an objective variable. The parameters in the SG method were optimized and spectral wavenumbers were selected Boruta, and then, the predictive ability of the model improved for all subjects.

Keywords : Infrared rays; Noninvasive blood glucose monitoring; Photothermal monitoring method; Machine learning; Boruta

糖尿病の治療では、採血をともなう血糖値(侵襲血糖値)の測定にもとづく診断が重要である[1)]。特に自己採血は、穿刺に伴う痛みや感染症のリスク、また専用のセンサのランニングコストなど、日々の血糖値モニタとしてはいくつかの課題がある。そのため、非侵襲的な血糖値の測定法が求められている。本研究は非侵襲的血糖値モニタの開発において、中赤外光を用いた光熱モニタ法により測定される中赤外スペクトルから血糖値を推定する推定モデルの構築および推定精度向上の検討を目的とした。

光熱モニタ法で得られた複数名の被験者の中赤外スペクトルに対し、パラメータを最適化した Savitzky-Golay 法による前処理を行ったスペクトルを説明変数とした。侵襲血糖値を目的変数として機械学習により推定モデルを構築する際、Boruta によるスペクトルの波数最適化を行った。下図はある被験者を対象とした侵襲血糖値の実測値と推定値のプロットであり, Boruta を用いることにより推定精度の向上を確認した。この推定精度向上はすべての被験者において確認され、前処理と波数最適化の効果を示唆する結果となった。



1) Glycaemic control, glucose variability and the Triangle of Diabetes Care, Gerry Rayman, The British Journal of Diabetes, 2016, 16(1), S3-S6.

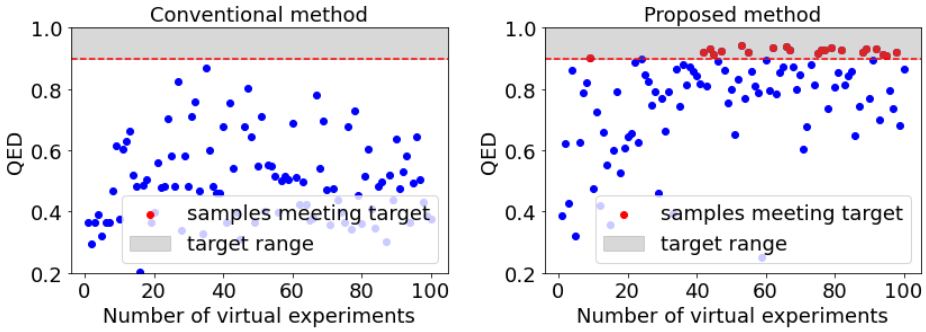
© The Chemical Society of Japan

物性・活性予測モデルの直接的逆解析による分子設計における精度向上の検討

(明大理工[1]) ○紫野 優人[1]・金子 弘昌[1]
Improving Molecular Design with Direct Inverse Analysis of QSAR/QSPR Model ([1]*School of Science and Technology, Meiji University*) ○Yuto Shino,[1] Hiromasa Kaneko[1]

Molecular design by generating virtual molecules and predicting their properties and activity with machine learning models is limited in terms of the number and diversity of chemical structures to design highly functional molecules. In this study, we focused on molecular design by direct inverse analysis of models to efficiently search for target molecules. By proposing direct generation of molecules to meet target values of properties and activity and improving the molecular generation and modeling mechanism of the conventional molecular design method, in which autoencoder and Gaussian mixture regression were combined, we have achieved the generation of the molecules that could not be obtained by the conventional method.
Keywords : Molecular Design; Machine Learning; Direct Inverse Analysis; Autoencoder; Generative Model

分子設計においては実験回数にともない時間と費用が必要となるため効率的な分子の探索が課題であり、機械学習を活用した分子設計に注目が集まっている。一般的には仮想的な分子を大量に生成し、機械学習モデルによりそれらの物性・活性を予測し、良好な予測値をもつ分子を選択する。この機械学習を用いた従来の分子設計法では生成できる構造数に限りがあり構造の多様性も制限されるため、物性・活性の目標値を達成する分子が設計できるとは限らない。本研究では物性・活性の目標値からそれをもつ化学構造を直接生成する分子設計法に着目し、望ましい物性や活性を持つ分子の効率的な探索を目的とした。Chemical variational autoencoder (CVAE) と Gaussian mixture regression (GMR) を組み合わせた従来手法[1]に対し、提案手法は hierarchical variational autoencoder (HVAE) を使用する。CVAE は分子構造の表現に SMILES を利用しているのに対して HVAE は分子グラフを用いることで、連続的で滑らかな分子空間を学習でき効果的に分子を生成できると考えられる。医薬品らしさの指標である QED が 0.5 以下の少ない数の分子でモデルを構築し、100 回の仮想的な実験を実施した結果を下図に示す。従来手法では到達できなかった QED が 0.9 以上の分子を、提案手法では少ない実験回数で達成することが可能であった。



1) A molecular design method combining CVAE and GMR has been reported. K. Nemoto, H. Kaneko, J. Chem. Inf. Model. **2023**, 63, 3, 794–805.

© The Chemical Society of Japan

分子構造の安定性を考慮したモデルの適用範囲の開発

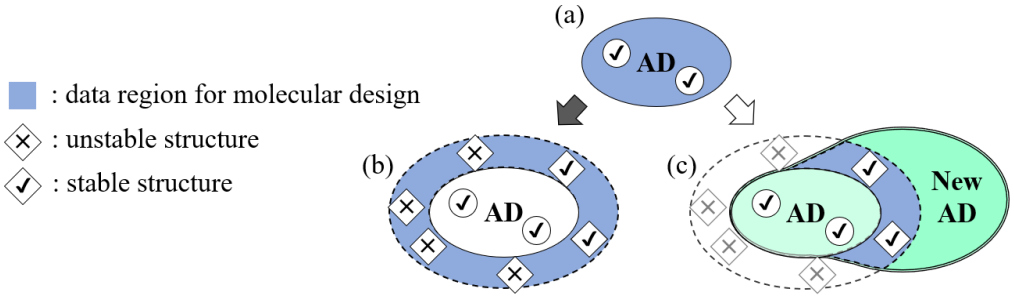
（明大理工 [1]）○小坂井 颯麻 [1]・金子 弘昌 [1]

Development of Applicability Domain Considering Stability of Molecular Structures ([1]*School of Science and Technology, Meiji University*) ○Soma Kosakai,[1] Hiromasa Kaneko[1]

An applicability domain (AD) of a mathematical model constructed with machine learning is data region of explanatory variables, and the model can achieve its original predictive performance for new candidates of explanatory variables within AD. In molecular design, when target molecular structures cannot be designed within AD, it is necessary to search for structures outside AD. However, molecular design outside AD is difficult because the predictive performance of model is not reliable and structures can be unstable. In this study, we develop a new concept of AD that defines data region where only stable structures exist, and the proposed AD is constructed with existing stable molecules. The proposed AD could judge stable and unstable structures for virtual molecules.

Keywords : Machine Learning; Applicability Domain; Inverse Analysis; Molecular Design; Stability

機械学習を用いた分子設計では、数値化した分子の構造情報を説明変数 x、分子の物性や活性を目的変数 y として構築した数理モデル y=f(x) を用いて、新たな分子構造の x の値から予測される y の値が良好な分子構造を探索する。下図の (a) のように y の予測値を信頼できるデータ領域であるモデルの適用範囲 (applicability domain, AD) [1] の内側に入る構造から探索するが、AD 内で y の予測値の良好な構造を探索できない際は (b) のように AD 外で構造を探索する必要があり、AD 外の構造は y の予測値が信頼できないだけでなく、不安定な構造であることも多い。本研究では、分子設計において安定な構造が存在する x の領域、すなわち下図の (c) を定義する新しい AD を開発することを目的とする。データベースにある安定して存在する有機分子を収集し、これらの分子から分子記述子を計算し、k 近傍法に基づいて提案する AD を設定した。安定な構造だけでなく価数が不十分な構造や環ひずみの激しい構造といった不安定な構造を含むデータセットを用いて検証したところ、提案した AD により従来の AD と比較して的確に不安定な構造を AD 外とできることを確認した。



1) Comparison of Different Approaches to Define the Applicability Domain of QSAR Models. F. Sahigara, K. Mansouri, D. Ballabio, A. Mauri, V. Consonni, R. Todeschini, Molecules. **2012**, *17(5)*, 4791-4810.

© The Chemical Society of Japan

ポリビニルアルコール製造プラントにおける曇点予測モデルの開発

(明治大学[1]・三菱ケミカル株式会社[2]) ○大熊 彩水[1]・山内 芳仁[2]・山田 信仁[2]・大山 敏[2]・金子 弘昌[1]
Development of a Cloud Point Prediction Model for a Polyvinyl Alcohol Production Plant ([1]*Meiji University*, [2]*Mitsubishi Chemical Corporation*) ○ Ayami Ohkuma,[1] Yoshihito Yamauchi,[2] Nobuhito Yamada,[2] Satoshi Ooyama,[2] Hiromasa Kaneko[1]

Although product quality must be controlled in chemical plants, it is difficult to monitor product quality in real time, which results in product loss due to delays in detecting quality deviations from target values. In this study, a soft sensor or machine learning model with high predictive ability is developed to estimate cloud point as product quality online by considering dynamics or time delays between process variables for a plant producing polyvinyl alcohol. The developed soft sensor enables real time monitoring of cloud point, which will lead to reduce product loss.
Keywords : Machine Learning; Soft Sensor; Process Control; Variable Selection; Time Delay

ポリビニルアルコール (polyvinyl alcohol; PVA) 製造プラントにおいて、製品品質の一つとして曇点を管理しているが、コストや作業負荷の影響で曇点を毎時刻分析することは難しいため、曇点が管理値を逸脱したことの検出に遅れることが問題となっている。本研究では、曇点を連続的かつリアルタイムに監視することを目的とし、温度や圧力等の測定が容易なプロセス変数から曇点を予測するソフトセンサーを機械学習により構築する。PVA 製造プラントにおけるプロセス変数は時間遅れを伴って曇点に影響を与えるため、曇点に対して影響度の大きい変数をその時間遅れを考慮した上で選択することで曇点の推定精度を向上できると考えられる。本研究では genetic algorithm-based process variables and dynamics selection (GAVDS)[1)] により重要なプロセス変数およびその時間遅れの同時選択を試みた。

PVA 製造プラントの実データを用いてソフトセンサーを構築した際の曇点の実測値と推定値の間の散布図を下図に示す。GAVDS を用いていない (a) と比較して GAVDS を用いた (b) の結果は、プロセス管理の観点から重要な曇点の値が小さい範囲のデータが対角線付近に固まっており、提案手法によるソフトセンサーの推定精度向上を確認した。

1) A method for predicting product quality using GAVDS and adaptive soft sensors has been reported. N. Yamada, H. Kaneko, Anal. Sci. Adv. **2022**, *3(5-6)*, 205-211.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

マイナーアクチニド分離配位子の電子状態インフォマティクス

（中大院理工[1]・JST ACT-X[2]）○住吉 剛[1]・黒木 菜保子[2]・森 寛敏[1]

Electronic structure informatics for separative extraction of minor actinides

([1]*Chuo University,* [2]*JST ACT-X*) ○Tsuyoshi Sumiyoshi,[1] Nahoko Kuroki,[1,2] Hirotoshi Mori[1]

To improve the separation performance of minor actinides (An) from lanthanides (Ln) in radioactive liquid waste, ligand design with hetero elements introduction considering the "hard & soft acids & bases (HSAB) rule" is mandatory. However, it is not appropriate to investigate all the ligand candidates by exhaustive radiochemical experiments from a risk and cost perspective. With the background, we applied materials informatics to design Ln/An extraction ligand based on electronic structure data[1)]. A database of complexation Gibbs energy was created for 336 heterosubstituted-terpyridine derivatives by B2PLYP//BP86 (Fig. 1). Then, linear multiple regression was performed with electronic state features. The coefficient of determination exceeded 0.9, *i.e.*, ΔG prediction was achieved with high accuracy (Fig. 2). The regression coefficients indicate that lone pair orbitals of the donor and the atomic charge configuration within the ligand should be important.

Keywords : f block elements; DFT; materials informatics, coordination chemistry

放射性廃液中のマイナーアクチニド（An）とランタニド（Ln）の錯形成抽出分離では、HSAB（hard & soft acids & bases）則を考慮した配位子へのヘテロ元素導入による分離能向上が試みられてきた。だが、リスクとコストの観点から、配位子構造を網羅的な放射化学実験により検討することは適切ではない。この背景下、我々は、理論的な電子状態データベースに基づく、Ln/An 抽出配位子の迅速設計に向けたマテリアルズ・インフォマティクスを行なってきた[1)]。本研究では、{Ln/An}={Eu,Gd/Am,Cm} と Terpyridine 骨格の誘導体 336 構造（Fig. 1）を対象に錯形成ギブスエネルギー（ΔG）を相対論的密度汎関数計算（B2PLYP//BP86）によりデータベース化した。次に、配位子電子状態を特徴量とした線形重回帰を実施したところ、決定係数は 0.9 を超え、化学精度での ΔG 予測を達成した（Fig. 2）。回帰係数からは、ドナー元素のローンペア軌道と配位子内の原子電荷配置の重要性が定量的に示された。詳細に関しては当日紹介する。

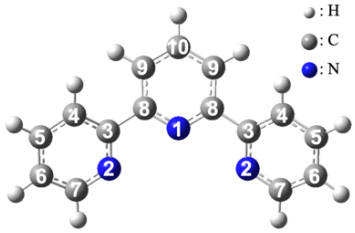


Fig. 1 Terpyridine.

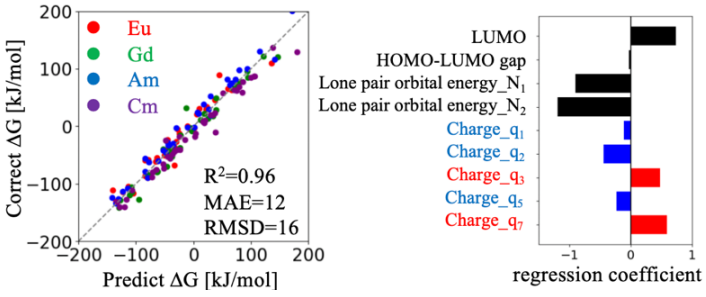


Fig. 2 Prediction ΔG (left) and regression coefficient (right).

1) 住吉剛, 黒木菜保子, 森寛敏, 放射化学会第 67 回討論会, 2023, 3A05

© The Chemical Society of Japan

アミド基を有する $C_6H_{11}NO$ 群の高分子構造異性体の全列挙とその分類

（北大院総化 [1]・北大院理 [2]・北大 WPI-ICReDD[3]・北大理 [4]）○臼杵 義亨 [1]・堤 拓朗 [1,2]・長谷部 航平 [1]・小林 正人 [1,2,3]・下道 珠緒 [4]・松岡 慶太郎 [1,2]・武次 徹也 [1,2,3]・佐田 和己 [1,2]

Complete enumeration and classification of polymer structural isomers with $C_6H_{11}NO$ and one amide group

([1] *Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, [2] *Graduate School of Science, Hokkaido University*, [3] *ICReDD, Hokkaido University*, [4] S*chool of Science, Hokkaido University*) ○Gikyo Usuki,[1] Takuro Tsutsumi,[1,2] Kohei Hasebe,[1] Masato Kobayashi,[1,2,3] Mio Shitamichi,[4] Keitaro Matsuoka,[1,2] Tetsuya Taketsugu,[1,2,3] Kazuki Sada,[1,2]

Thermo-responsive polymers exhibit a drastic change in solubility by changing the temperature. By evaluating the thermo-responsiveness of *N*-methylated nylon, we have previously revealed that thermo-responsiveness tends to appear when the molecular formula of the unit structure per an amide group is $C_6H_{11}NO$. However, nylon 6 does not exhibit thermo-responsiveness despite the same molecular formula. Thus, we hypothesized that the true structure-property relationship could be revealed by completely enumerating polymer structural isomers that meet the above requirements and searching their thermo-responsiveness.

First, we completely enumerated polymer structural isomers which have one amide group in unit molecular formula $C_6H_{11}NO$ by using our developed program. As a result, 387 polymer structural isomers were generated. We classified them based on the structural features such as the length of main chains and the number of NH in the amide groups. Literature research indicated that there were only 40 polymers that had already been synthesized. These findings show the existence of bias in polymer research. Clustering based on the structural properties of polymer using machine learning is ongoing in our laboratory.

Keywords : Polymer structural isomers; Complete enumeration; Thermo-responsive polymer; Polymer taxonomy

温度応答性高分子とは、周囲の温度変化に応答してその溶解性が劇的に変化する高分子である。当研究室では水中で温度応答性を発現する新たな高分子である *N*-メチル化ナイロンを開発した(1)。主鎖の炭素数を変化させて温度応答性を調査したところ、アミド基一つあたりの分子式が $C_6H_{11}NO$ である時が水中で最も温度応答性を発現しやすいことを見出した。しかし、ナイロン 6 のようにこの条件を満たしていても温度応答性を発現しない高分子も存在する。そこで、ユニット構造の分子式が $C_6H_{11}NO$ でアミド基をもつ高分子構造異性体を全て洗い出し、それらの水中における温度応答性を調査し構造との因果関係を探ることで、より詳細な構造物性相関を導けると考えた。

自作の Python プログラムを用いて分子式が $C_6H_{11}NO$ でアミド基をもつ高分子ユニット構造を全列挙したところ、387 種類の構造異性体が生成された。これらを主鎖の長さやアミド基の級数等の特徴により分類した。さらに、各構造異性体の合成例について文献調査を行ったところ、合成報告は 40 種類弱であり、構造異性体の総数に対して研究が進められている高分子の数が極めて少ないことが明らかとなった。当日は機械学習を利用した高分子の構造的特徴に基づくクラスタリングも発表する。

(1) Sugano, A.; Inaba, N.; Matsuoka, K.; Sada, K., 第 71 回高分子討論会, 2022, 2I05.

© The Chemical Society of Japan

機械学習と多変量スペクトル分解法を用いた混合物スペクトルの分解

（早大先進理工[1]・早大理工総研[2]）○関屋　鯨達[1]、熊谷　拓海[1]、清野　淳司[1,2]

Decomposition of spectrum in mixed compounds using machine learning and multivariate curve resolution

([1]School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, [2]Waseda Research Institute for Science and Engineering) ○Keitatsu Sekiya[1], Takumi Kumagai[1], Junji Seino[1,2]

With the recent rapid technological development of automated experiments, it is important to develop a method for automatic identification of synthesized compounds. We have developed an automatic molecular identification system using machine learning and quantum chemical calculations for spectra of single compounds. In this study, we developed an additional method that can be applied to mixed compounds by using machine learning and multivariate curve resolution to decompose a spectrum of mixed compound into spectra of individual compounds.

Keywords : cheminformatics; spectrum in mixed compounds; machine learning; multivariate curve resolution

【緒言】近年、急速に技術開発が進む実験の自動化に伴い、合成した化合物を自動的に同定する手法の開発は重要である。我々はこれまで単一の化合物のスペクトルに対して、機械学習と量子化学計算を利用し化合物の自動同定を行うシステムを開発してきた[1)]。本研究では機械学習と多変量スペクトル分解（MCR）法[2)]を利用して、複数の化合物による混合物スペクトルを個々の化合物の純成分スペクトルに分解する手法を開発した。

【方法】MCR 法は、複数の成分が混合したデータから純成分を抽出する手法としてよく用いられる。この手法において、あらかじめ純成分の個数とスペクトル情報を知る必要がある。そこで本稿では、機械学習を用いて混合物スペクトルから、ある化合物が含まれるか否かを判別するモデルについて記載する。データとして、SDBS データベース[3)]から 100 個の有機化合物のスペクトルを取得し、2 種類の化合物を組み合わせて混合物スペクトルを作成した。記述子として、それぞれのスペクトルを等間隔に 150 分割し、混合物スペクトルと判別したい純成分スペクトルを合わせて使用した。各記述子の値は、その範囲内のスペクトル強度である。学習データは正解と不正解の割合を考慮し、全組み合わせの約 2%をランダムに抽出した 12,000 個を使用した。テストデータとして一部の学習データと重複した 9,900 個を用いた。機械学習手法として、ランダムフォレストを使用し、Optuna によりハイパーパラメータを最適化した。

【結果】図 1 に構築したモデルの記述子依存性を示す。記述子として、(1) ^{1}H NMR、(2) ^{13}C NMR、(3) MS を用い、それぞれの組み合わせによる精度検証を行った。一つのスペクトル情報で正解率（Accuracy）が 0.91 以上、三つのスペクトル情報で 0.98 程度となり、高い精度で該当化合物が含まれるか否かを予測できることが確認された。

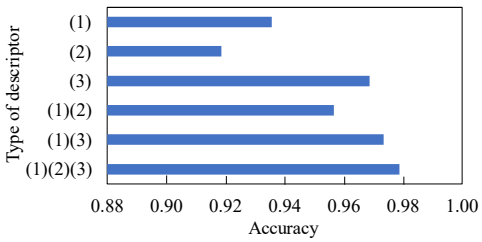


Figure 1. Prediction accuracy of presence of a reference compound using descriptors combining three types of spectral information.

1) T. Kumagai, Y. Nakajima, J. Seino, *J. Comput. Chem. Jpn.* **22**, 12 (2023). 2) E. H. Novotny, R. H. S. Garcia, E. R. deAzevedo, *J. Magn. Reson. Open*, **14–15**, 100089 (2023). 3) https://sdbs.db.aist.go.jp.

© The Chemical Society of Japan

大規模言語モデルを利用した電子実験ノート向け対話型情報検索システムの構築

(早大先進理工[1]・早大理工総研[2]・三菱ケミカルグループ[3]) ○海上 菜々子[1]、中野 匡彦[2,3]、清野 淳司[1,2]

Development of a Dialogic Information Retrieval System Utilizing Large Language Models for Electronic Lab Notebooks ([1]School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, [2]Waseda Research Institute for Science and Engineering, [3]Mitsubishi Chemical Group) ○Nanako Unagami[1], Masahiko Nakano[2,3], Junji Seino[1,2]

Traditional paper and electronic lab notebooks present limitations in information management and sharing. This study explored the use of large language models (LLMs), recently gathering increased research interest, to redefine lab notebooks in the AI era. The presentation focuses on the development of a system that retrieves relevant information from electronic lab notebooks and leverages LLMs to generate dialogic text from this extracted information. The initial results of the performance evaluation of this system are also discussed.

Keywords: Cheminformatics, Large Language Model, Retrieval Augmented Generation, Electronic Lab Notebook

【緒言】従来の紙あるいは電子実験ノートでは、情報管理や共有に関する限界が存在する。本研究では、最近化学分野でも応用研究が盛んな大規模言語モデル (LLM) を用いて、AI 時代の実験ノートのあり方を探求する。特に本報告では、電子実験ノートから関連情報を検索し、その内容をもとに LLM を用いて対話的に文章を生成するシステムの開発について述べる。本システムの性能評価についての初期的な結果も併せて報告する。

【システム構築】本研究では、外部の知識ソースを参照することで、LLM の回答の質を向上させる retrieval augmented generation (RAG) のフレームワーク [1]に基づき、システムを構築した (Fig. 1)。本システムでは予め、読み込ませた実験ノートサンプルを embedding 変換し (❶)、ベクトルデータベースに保存した (❷)。次にユーザーが入力した実験ノートに関する質問 (①) を embedding 変換し (②③)、データベースから類似文書を検索した (④⑤)。最終的に、データベース内の関連文書に基づき作成したプロンプト (⑥) から、GPT-4 により回答を生成した (⑦⑧)。

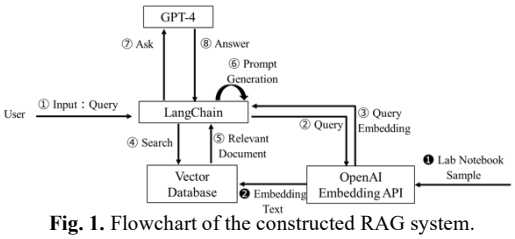


Fig. 1. Flowchart of the constructed RAG system.

【性能検証】生成した回答を評価するために、研究が先行する医療分野の特化型 LLM [2,3] の評価基準を参考に、化学分野向けの RAG システムに関する評価基準を定義した。評価基準は、14 種の評価軸から構成され、それらは 3 つの主要な評価軸 (質問への応答品質、情報ソースの活用精度、専門的な適応性) に大別できる。スコアリングには項目ごとの基準を定め、1~5 点の 5 段階で評価した。評価の結果、言葉遣いの丁寧さや簡潔性など質問への応答品質は高く (Fig. 2)、実験ノート中に記載されている基本的な質問に対して適切に回答可能であることが確認された。

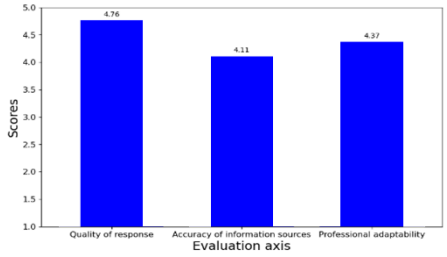


Fig. 2. Average scores of the present system on each evaluation axis.

1) P. Lewis et al. *Adv. in Neural Info. Proc. Sys.*, 33, 9459 (2020b). 2) X. Shi et al. *arXiv*, 2308.07635v1[cs.CL] (2023). 3) K. Singhal et al. *Nature*, 620, 172 (2023).

© The Chemical Society of Japan

機械学習を利用した水電解電極における酸素発生反応機構解析

(北大院総化[1]・北大理[2]・北大院理[3])
○米山 伸二[1]・深澤 元貴[2]・福島 知宏[3]・村越 敬[3]

Mechanistic analysis of oxygen evolution reaction electrodes by machine-learning analysis

(*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University*)
○Shinji Yoneyama, Motoki Fukasawa, Tomohiro Fukushima, Kei Murakoshi

Oxygen evolution reaction is complicated mechanism because of multi-electron transfer process. Computational analysis is demanded for the investigation of the reaction mechanism. In this study, a microkinetic model for analyzing the current-potential data of oxygen evolution reaction by assuming sequential four electron transfer reaction process at various types of electrodes. This method is applicable to the analysis of wide variety of metal catalyst electrodes.
Keywords : Electrochemistry, Machine Learning, Oxygen Evolution Reaction, Microkinetic Modeling, Genetic Algorithm

【序論】電極反応の多電子移動反応においては、一般に Tafel plot や系の pH 応答から種々の物理量が解析されている。一方で近年では機械学習を用いた手法により、反応機構解析が可能となっているが、多電子移動反応への適用は未だ難しい。本研究では 4 電子移動反応である酸素発生反応に着目し、触媒特性の定量的理解を目的として計算手法の開発およびミクロ反応速度論に基づく反応機構解析を行った。[1]
【手法】本研究では 4 電子移動逐次反応を仮定した遺伝的アルゴリズムによるミクロ反応速度論モデルを構築し、Python を利用して計算プログラムを開発した。文献データを利用することで、過去の触媒の各種酸素発生反応触媒電極の電流-電位データに対してフィッティングを行った。
【結果と考察】独立な Butler-Volmer 式を仮定したときには理論線が収束しなかったのに対して、律速段階を仮定することにより理論線が実験値に近く収束していく様子が観察された。Figure に Ni での解析の例を示す。速度論パラメータの収束具合としてはベイズ分布に従った広がりを有するエネルギー相関が観測され、中間体間の自由エネルギー関係が示された。さらには従来顕わではなかった反応ルートが観測された。本解析手法は他の電極触媒反応の解析についても応用可能であり、一般的な多電子移動系への拡張が期待される。

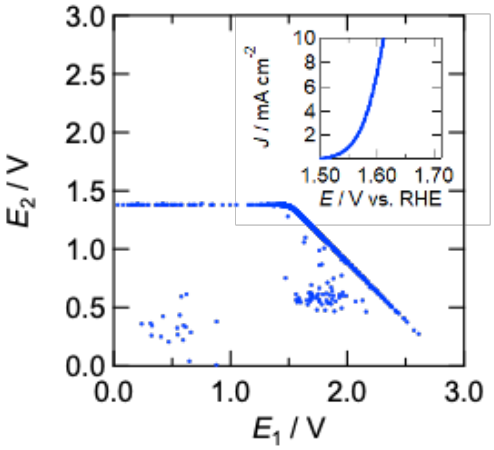


Figure. Plot of the intermediate energy from the machine-learning analysis Ni OER. Inset: linear sweep voltammogram of Ni plate in 5 M NaOH.

参考文献 1) T. Fukushima, M. Fukasawa, K. Murakoshi *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 6808–6813.

© 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21日(木) 13:00 ~ 15:40 A1441(14号館 [4階] 1441)

[A1441-4pm] 04. 物理化学—物性

座長：持田 智行、石井 良樹

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1441-4pm-01]
低振動数ラマン顕微分光を用いた２次元ペロブスカイト微結晶の熱相転移挙動の研究
○弓場 瑠人[1]、重藤 真介[1]、Eric Diau[2] (1. 関西学院大学、2. 台湾国立陽明交通大)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1441-4pm-02]
振動強結合形成による水和イオン環境変化とイオン伝導度変調
○本川 弘貴[1]、福島 知宏[2]、村越 敬[2] (1. 北大理、2. 北大院理)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1441-4pm-03]
マイクロ構造電極における光学特性調査と水の振動ポラリトン状態への影響
○板倉 由依[1]、本川 弘貴[1]、芦澤 大輝[2]、福島 知宏[3]、村越 敬[3] (1. 北大理、2. 北大院総化、3. 北大院理)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1441-4pm-04]
シアノ系アニオンを有する有機金属柔粘性イオン結晶の構造および相挙動
○井上 亮汰[1]、島田 壮人[1]、持田 智行[1,2] (1. 神戸大院理、2. 神戸大先端膜工学セ)

英語
13:40 ~ 13:50
[A1441-4pm-05]
Counting the microscopic states of molecular specimens using electron diffraction
○Jiarui Fu[1], Dongxin Liu[1], Masaya Sakakibara[1], Takayuki Nakamuro[1], Eiichi Nakamura[1] (1. The Univ. of Tokyo)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1441-4pm-06]
２位炭素上プロトンのメチル化はイミダゾリウム系イオン液体の高圧相転移挙動にどのような影響を与えるのか
○若月 啓樹[1]、山田 篤志[1]、竹清 貴浩[1]、吉村 幸浩[1] (1. 防衛大学校)

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1441-4pm-07]
細胞の常温一時保存媒体としてのイオン液体の可能性
○中山 雅晴[1]、山田 篤志[1]、上北 尚正[1]、宮崎 裕美[2]、中村 伸吾[2]、山田 雅巳[1]、竹清 貴浩[1]、吉村 幸浩[1] (1. 防衛大学校、2. 防衛医科大学校)

© 2024 公益社団法人日本化学会

英語
14:10 ~ 14:20
[A1441-4pm-08]
Zr置換ラムダ型五酸化三チタンの合成および蓄熱特性
○大竹 登夢[1]、Lidong Wang[1]、吉清 まりえ[1]、Fangda Jia[1]、大越 慎一[1] (1. 東京大学)

14:20 ~ 14:30
休憩

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1441-4pm-09]
Nb-Fe合金ナノ粒子の合成及びELデバイスへの応用
○溝端 彬翔[1]、野村 萌葵[1]、室谷 昇平[2]、井口 穂南[1]、鈴木 健之[3]、田原 一輝[1]、陳 鐸天[4]、鳥屋尾 隆[4]、清水 研一[4]、稲田 貢[2]、大洞 康嗣[1] (1. 関西大化学生命工、2. 関西大システム理工、3. 阪大産研、4. 北大触媒研)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1441-4pm-10]
暗視野顕微鏡を用いた単一中空銀ナノシェルの光学特性評価
○出口 航輝[1]、門 晋平[1]、矢嶋 摂子[1] (1. 和歌山大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1441-4pm-11]
MoS_2含有ナノ濾過膜の有機溶媒分離特性に関する計算化学的研究
○有井 稜[1]、樋口 隼人[1]、宮川 雅矢[1]、高羽 洋充[1] (1. 工学院大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1441-4pm-12]
CdSe系コアシェル量子ドットにおける励起子素過程の圧力依存性
○三澤 宏介[1]、江口 大地[1]、玉井 尚登[1] (1. 関学大)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1441-4pm-13]
InP系コアシェル量子ドットの界面ポテンシャル形状と電子移動ダイナミクスの研究
○森山 虎太朗[1]、稲田 一輝[1]、江口 大地[1]、玉井 尚登[1] (1. 関学大)

英語
15:20 ~ 15:30
[A1441-4pm-14]
ホウ化水素シートへのアンモニア吸着特性評価
○福田 弘清[1]、伊藤 伸一[1]、引地 美亜[1]、松田 巌[2]、近藤 剛弘[1,3] (1. 筑波大、2. 東大、3. 東北大)

日本語
15:30 ~ 15:40
[A1441-4pm-15]
金属酸化物QCMセンサを用いた揮発性有機化合物の構造異性体識別

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

低振動数ラマン顕微分光を用いた２次元ペロブスカイト微結晶の熱相転移挙動の研究

（関西学院大院理工[1]・台湾国立陽明交通大[2]）○弓場 瑠人[1]・Eric Wei-Guang Diau[2]・重藤 真介[1]

Thermal phase transition behaviors of two-dimensional perovskite microcrystals as studied by low-frequency Raman microspectroscopy ([1]*Kwansei Gakuin Univ.*, [2]*National Yang Ming Chiao Tung Univ.*) ○Ryuto Yumiba,[1] Eric Wei-Guang Diau,[2] Shinsuke Shigeto[1]

Two-dimensional (2D) perovskites are expected to have various applications such as solar cells and LEDs. The thermal phase transition of 2D perovskites originating from the disordering of the organic cation chain have a significant impact on their chemical and physical properties, but the microscopic understanding of the phase transition behavior is far from complete. In this study, we observed the orthorhombic *Pbca* to *Acam* phase transition in a microcrystal of the 2D perovskite $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ in a space-resolved manner using low-frequency Raman microspectroscopy with a high-precision temperature control stage. Using the intensity of the lattice Raman band at 22 cm^{-1} characteristic of the *Pbca* structure, we evaluated the phase transition temperature T_c at different points in the microcrystal. The resulting T_c image shows inhomogeneity within the crystal, which may be due to structural defects in the crystal.
Keywords : organic–inorganic hybrid perovskites; phase transition; lattice vibration; Raman microscope; temperature control

2 次元（2D）ペロブスカイトは太陽電池や LED など様々な応用が期待されている。有機カチオン鎖の disordering に由来する熱誘起相転移は 2D ペロブスカイトの化学的・物理的特性に大きな影響を与えるが、その制御に向けた微視的理解は不十分である。本研究では、高精度（±0.1 °C）温度制御ステージで温度を変化させながら、低振動数ラマン顕微鏡（励起波長 632.8 nm）を用いて、室温付近における 2D ペロブスカイト$(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$微結晶（図 1a）の相転移挙動[1)]を空間分解して観測した。

図 1b に *Pbca* 構造（黒）および *Acam* 構造（赤）の$(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ の典型的な低振動数ラマンスペクトルを示す。*Pbca* 構造に特異的な 22 cm^{-1} の格子振動バンドの面積強度変化から転移温度 T_c を評価した（図 1c）。T_c のイメージ（図 1d）から、T_c が結晶内の場所によって異なり、最大 1.2 °C 程度の違いがあることが明らかとなった。このような同一結晶内での T_c の不均一性は 2D ペロブスカイト結晶の構造欠陥に由来する可能性が考えられる。

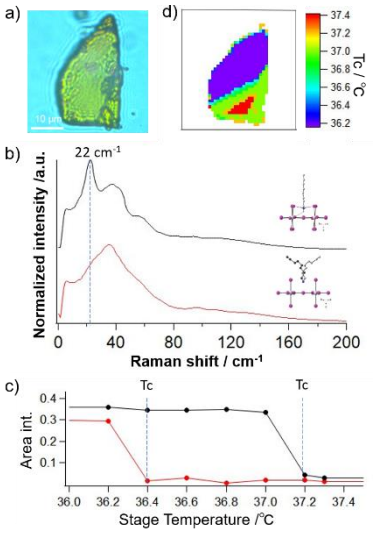


図 1. (a) $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 微結晶の光学顕微鏡像。(b) *Pbca*（黒）および *Acam*（赤）の典型的な低振動数ラマンスペクトル。(c) 22 cm^{-1} バンドの強度の温度依存性。(d) c から得られた T_c の空間分布。

1) A. Lemmerer and D. G. Billing, *Dalton Trans.* 2012, **41**, 1146–1157.

© The Chemical Society of Japan

振動強結合形成による水和イオン環境変化とイオン伝導度変調

（北大理[1]・北大院理[2]）○本川弘貴[1]・福島 知宏[2]・村越敬[2]
Ionic conductivity modulation induced by the hydration structural change under vibrational strong coupling (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University) ○Hirotaka Motokawa, Tomohiro Fukushima, Kei Murakoshi

To understand the change in hydration environment under vibrational strong coupling, ionic conductivity behavior was evaluated. The appearance of polariton peaks due to strong coupling formation was confirmed by IR spectroscopy. The relationship between cavity thickness and ionic conductivity was confirmed. The hydration environment-dependent modulation of ionic conductivity was also discussed by comparing the conductivity of concentrated aqueous solution as well as the alkali metal salt solutions.
Keywords : vibrational strong coupling; ionic conductivity; impedance spectroscopy

【序論】 分子が存在する共振器の光学モードを規定することによって、真空場が顕在化し、強結合が可能となる。我々はこれまでに Fabry-Perot 型共振器内で形成される振動強結合状態において、電解質水溶液のプロトン伝導度およびイオン伝導度が上昇する現象について報告してきた。[1] 本研究では振動強結合形成下において、水和イオンの環境変化が与えるイオン伝導度変調に関して報告する。

【実験】CaF_2 窓板上に Ti 2 nm、Au 8 nm、SiO_2 20 nm を蒸着し、2 枚の鏡面を対向させることにより、Fabry-Perot 型共振器を作成した。共振器長を調節しながら IR スペクトル計測とインピーダンス計測を繰り返し実施した。

【結果と考察】Figure に代表的な IR スペクトルを示す。水分子の有する振動子強度を反映して 3400 cm^{-1} 近傍の強い OH 伸縮が観測された。一方で共振器の厚さを 2.2 μm とすることで、2 次の共振器モードが OH 伸縮モードと結合し、760 cm^{-1} 程度の真空 Rabi 分裂が観測された。本現象は 1 M 以下の電解質水溶液において観測され、電解質水溶液に含まれる水分子を振動強結合形成が確認された。インピーダンス測定の結果から、振動強結合条件下においてイオン伝導度の向上が観測され、イオン種に従って 2-5 倍程度の増大が確認された。また、共振器長の変化に伴う伝導度変調も確認された。以上の検討から、イオンの水和環境に依存して、強結合の効果によりイオン伝導度の促進に寄与していることが明らかとなった。

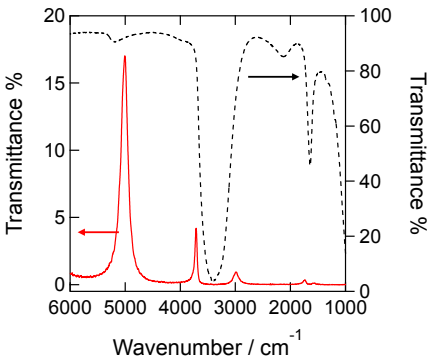


Figure. Representative IR spectra of water (black dotted line) and water in cavity (red line). Cavity thickness was 2.2 μm.

参考文献 1) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi (a) *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 25832–25840. (b) *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12177-12183. (c) *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 11441-11446.

© The Chemical Society of Japan

マイクロ構造電極における光学特性調査と水の振動ポラリトン状態への影響

(北大理[1]・北大院総化[2]・北大院総化[3])
○板倉 由依[1]・本川 弘貴[1]・芦澤大輝[2]・福島 知宏[3]・村越敬[3]

Investigation of the optical properties of micro-structured electrodes and effects of vibrational polaritons with water molecules

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University)
○Yui Itakura, Hirotaka Motokawa, Daiki Ashizawa, Tomohiro Fukushima, Kei Murakoshi

We report that the utilization of micro-structuredd electrode for the observation of vibrational polariton in cavity. Dependence of IR spectra of micro-structured electrode on the polarization angle, incident light angle, and water species are discussed for the understanding of vibrational polaritons.

Keywords : Polariton; Structured electrode; Water

【序論】物質の振動エネルギー準位と光学モードのエネルギー準位が一致するとき、振動ポラリトン状態に由来する二つのエネルギー混成準位が新たに生じる。この現象は振動強結合状態と呼ばれ、近年化学反応の設計指針として着目されている。これまでに我々は水分子の振動ポラリトン形成を利用した分光評価や電気化学評価を進めている。[1] 一方で強結合の研究においては、鏡を対向させた共振器の構造体を用いられているが、水分子の振動モードの直接観測は実現していない。本研究では、共振器配列型マイクロ構造電極を用いて、光学特性調査と水の振動ポラリトン状態への影響に関して検討を行った。

【実験】清浄ガラス基板上に共振器長が 1-5 μm の厚さで制御された、深さ 1 μm のマイクロ構造ガラス基板を作成した (Figure)。マイクロ構造ガラス基板に Ti 2 nm ,Au 8 nm, SiO_2 20 nm 蒸着し、マイクロ構造電極とした。入射光に対する基板の角度(ϕ)、偏光角(θ)を変化させて赤外分光計測を行い、基板の光学モードと水分子を導入した際の分光計測を行った (Figure)。

【結果と考察】金属を 200 nm 程度蒸着した際には、マイクロ構造電極における光学モードの存在が入射光角度依存赤外分光計測から示唆された。これは入射光に対する基板の角度(ϕ)を変化させた際に共振器への入射光が変わることにより光学モードの波数応答が見られるためである。一方で金属量が 10 nm 以下のときには明確な光学モードが観測されず、界面での反射率の重要性が示された。構造電極上に H_2O の存在有無の条件下、OH 伸縮振動モード付近のスペクトルを比較したところ、偏光方位と共振器方位に従って吸光度の変化が観測された。同一の電極における偏光異方性を D_2O 存在下との比較により、H_2O 分子集団の OH 伸縮振動モードとマイクロ構造電極の光学モードの結合の可能性を共振器長依存性から検証した。

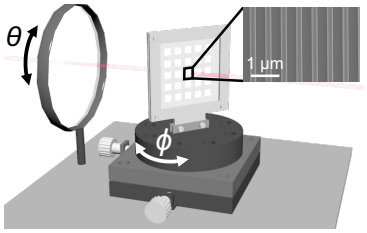


Figure. Schematic illustration of the IR measurements. SEM image of the electrode.

参考文献 1) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 25832–25840.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

シアノ系アニオンを有する有機金属柔粘性イオン結晶の構造および相挙動

（神戸大院理[1]・神戸大先端膜工学セ[2]）○井上 亮汰[1]・島田 壮人[1]・持田 智行[1,2]

Structures and Phase Behaviors of Organometallic Ionic Plastic Crystals with Cyanoborate Anions ([1]*Graduate School of Science, Kobe University,* [2]*Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University*) ○Ryota Inoue,[1] Masato Shimada,[1] Tomoyuki Mochida[1,2]

Most of the ionic plastic crystals reported to date are onium salts with fluorinated anions. In this study, to explore the versatility of cyanoborate anions, we synthesized organometallic salts containing several different variants of these anions (**Fig. 1**). Investigation of their thermal properties and crystal structures revealed that all the salts underwent a phase transition to an ionic plastic crystal phase. Lower-symmetry anions were found to lower the transition temperature.

Keywords : Ruthenium Complexes, Phase Transitions, Plastic Crystals, Crystal Structures

近年、固体電解質等への応用の観点から、柔粘性イオン結晶 (IPC)が注目されている。IPC相は球形に近い分子が示す固液中間相であり、分子の重心は秩序化しているが、分子配向が無秩序化している。IPC相を示す塩の多くはフッ素系アニオンを有する四級アンモニウム塩だが、当研究室ではサンドイッチ型錯体をカチオンとする多数のIPCを開発してきた[1]。ただし、これらの塩ではIPC相への転移温度が一般的に高い。

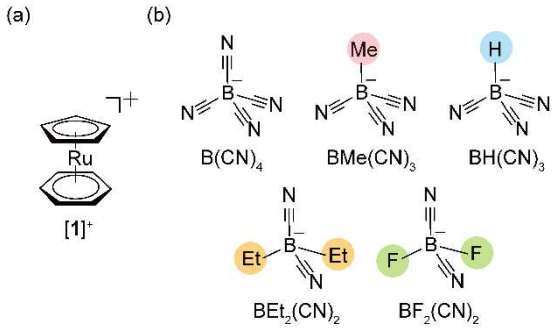


Fig. 1. Structural formulae of the (a) cation and (b) anions used in this study.

本研究では、シアノ系アニオンの有用性を探るために、サンドイッチ型錯体と種々のシアノボレートアニオンを組み合わせた塩を合成した (**Fig. 1**)。このうち[Ru(Cp)(C_6H_6)]$B(CN)_4$ ([**1**]$B(CN)_4$)は、340.3 KでIPC相に相転移するが[2]、その他の塩もすべてIPC相を発現することがわかった。なかでも[**1**]$BH(CN)_3$および[**1**]$BF_2(CN)_2$は室温付近でIPC相を発現し、アニオンの低対称化によって相転移温度が下がることが判明した。このように、IPC構築におけるシアノボレートアニオンの有用性が明らかになった。

1) T. Mochida, Y. Funasako, M. Ishida, S. Saruta, T. Kosone, T. Kitazawa, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 15725–15732.
2) T. Tominaga, T. Ueda, T. Mochida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 4352–4359.

© The Chemical Society of Japan

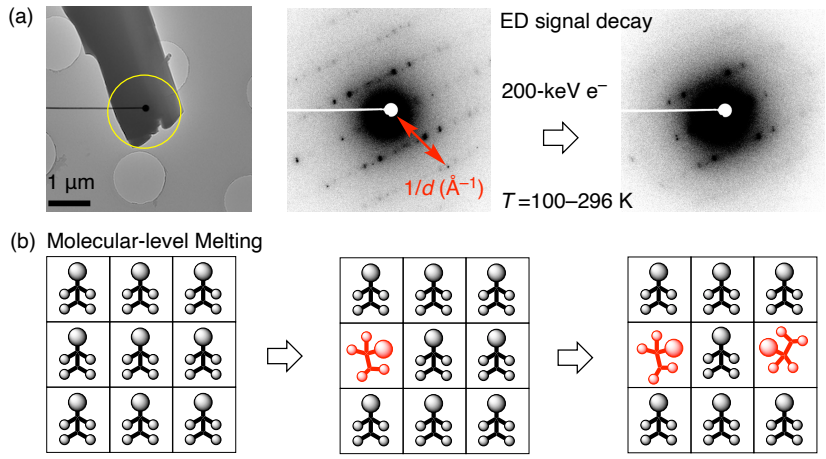
Counting the Microscopic States of Molecular Specimens Using Electron Diffraction

(*Department of Chemistry, The University of Tokyo*) ○Jiarui Fu, Dongxin Liu, Masaya Sakakibara, Takayuki Nakamuro, Eiichi Nakamura

Keywords: Microscopic States; Electron Diffraction; Molecular Crystal; Kinetics; Phase-Transition

The ensemble properties of crystals are governed by distinct microscopic states (W_d). If the value of W_d of crystals can be quantified, it becomes comparable between crystals regarding properties, stabilities, and the molecular-level understanding of phase transition. However, there is currently no direct method to count the value of W_d experimentally.

Taking advantage of the unique local interactions between fast electrons (200 keV or above) and atoms, here, we propose a straightforward method to count the W_d of molecular crystals of sub-micrometer by electron diffraction (ED). Although ED is an established method for structural analysis,[1] we exploit its potential by kinetic analysis of diffracted intensity decaying and find the disordering of crystallinity under electron beam illumination is strongly related to the melting process of the bulk crystals. Using electrons to disorder molecular crystals (more than 15 examples) at variable temperatures (4−296 K), the sample-dependent decaying rates and temperature-dependent disordering behaviors allow us to derive the frequency factors A using the Arrhenius equation. Therefore, by applying Boltzmann's entropy formula, we could measure the W_d based on an experimentally determined cross-section-related constant. The values of W_d are degenerated into the countable range of tens to thousands, which greatly facilitates the understanding of various molecular crystals.



1) C. G. Jones, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4,* 1587.

© The Chemical Society of Japan

２位炭素上プロトンのメチル化はイミダゾリウム系イオン液体の高圧相転移挙動にどのような影響を与えるのか

（防衛大応化）○若月 啓樹・山田 篤志・竹清 貴浩・吉村 幸浩

How Dose the Methylation of the Hydrogen Atom at C2-position of Imidazolium Ring Affect the High-pressure Phase Transition Behavior of Imidazolium-based Ionic Liquids?

(*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy*) ○Hiroki Wakatsuki, Atsushi Yamada, Takahiro Takekiyo, Yukihiro Yoshimura

The methylation of the hydrogen atom of the C2 position (C2-H) of the imidazolium ring in the imidazolium-based ionic liquids (ILs) weakens the cation–anion interaction. However, by the methylation of C2-H group, the viscosity unexpectedly increases at room temperature and 0.1 MPa. In the present study, we have investigated the effect of methylation of C2-H group on the high pressure-phase transition behavior of imidazolium-based ILs using Raman spectroscopy. The present finding is that the methylation of C2-H group caused the increment of glass transition pressure, and there are some local structure changes up to 7.5 GPa.

Keywords : Imidazolium-based Ionic Liquids; Methylation; High-pressure Phase Behavior; Raman Spectroscopy

イオン液体は、カチオンとアニオンのみからなり、室温付近でも液体状態で存在できる塩である。不揮発性や難燃性等、従来の分子性液体には無い魅力的な性質を有している。その中でも、イミダゾリウム系イオン液体は、常温常圧下でイミダゾリウム環の C2-H 基をメチル基に置換すると、カチオンーアニオン間の水素結合が消滅するにも関わらず粘度が増加する等、興味深い物性変化を示すことが知られている [1)]。本研究では、この C2-H 基のメチル化が高圧相転移挙動にどのような影響を及ぼすか興味を抱いた。具体的には、ガラス転移圧やカチオン及びアニオンのコンフォメーション変化に着目し、7.5 GPa までの高圧ラマンスペクトル測定により調べた。その結果、ルビー蛍光線の半値幅変化 [2)]から、C2-H 基のメチル化は、予想とは逆にガラス転移圧を上昇させる効果があることが分かった。また、カチオン及びアニオンの各コンフォメーションの強度分率の圧力依存性とルビー蛍光の半値幅変化の比較から、少なくとも局所構造において何らかの構造変化が複数回あることが示唆された。従って、C2-H 基のメチル化は、高圧力下においてもイオン間の相互作用をアジャストする比較的簡単で有益な方法であると言える。

さらに、発表当日は、イミダゾリウムカチオン側鎖のアルキル鎖長及びアニオンの違いで、挙動がどのように変化するかの比較を行う予定である。

1) Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids? P. A. Hunt, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4844.
2) Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kba. G. J. Piermarini, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 5377.

© The Chemical Society of Japan

細胞の常温一時保存媒体としてのイオン液体の可能性

(防衛大応用化学[1]・防衛医大医療工学部門[2]) ○中山 雅晴[1]・山田 篤志[1]・上北 尚正[1]・宮崎 裕美[2]・中村 伸吾[2]・山田 雅巳[1]・竹清 貴浩[1]・吉村 幸浩[1]

Potential of Ionic Liquids for the Temporary Cell Preservation Solvent at Room Temperature

([1]*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy*, [2]*Division of Biomedical Engineering, National Defense Medical College*) ○Masaharu Nakayama,[1] Atsushi Yamada,[1] Takamasa Uekita,[1] Hiromi Miyazaki,[2] Shingo Nakamura,[2] Masami Yamada,[1] Takahiro Takekiyo,[1] Yukihiro Yoshimura[1]

Ionic liquids (ILs) containing cations and anions remain in liquid state below 100°C. Recently, ILs have been used as storage media for cells and drug delivery systems, and there have been studies examining cell toxicity of ILs[1)]. Generally, the temporary preservation of cells and tissues is performed at low temperatures using ice packs. However, if temporary storage at room temperature (RT) for these samples becomes possible, their efficiency in practical aspects such as transportation cost and time can be improved. Choline ($[Chl]^+$)-based ILs with biogenic cations have been reported to be relatively less toxic[2)]. Therefore, we investigated the solvent properties of five $[Chl]^+$-based ILs ([Chl][X]; X = Cl, I, dihydrogen phosphate (dhp), citrate (cit), and bitartrate (bit)) up to x = 5.0 mol% IL and performed a trypan blue viability tests using HEK293 cells to clarify the potential of aqueous $[Chl]^+$-based IL solutions as a RT-temporary preservation solvent for human cells. Solvent properties were investigated on the basis of electrical conductivity, pH, and osmolality. We found that [Chl][Cl] and [Chl][I] have potential application as temporary preservation solvents at RT. Furthermore, the results of trypan blue viability tests using HEK293 cells suggested that [Chl][Cl] could be most promising among the studied $[Chl]^+$-based ILs for this purpose.

Keywords：Ionic Liquid, Solvent Property, HEK293 Cell, Preservation Solvent

イオン液体(ILs)は、100℃以下で液体状態をとりうる塩である。近年、ドラッグデリバリーシステム(DDS)や細胞等の保存媒体としての利用が期待される中で、細胞毒性の研究が行われている[1)]。細胞や組織の一時保存は、一般的に氷嚢を用いた低温下での保存法が広く利用されている。一方で、常温一時保存が可能になれば、輸送のコストや時間等の実用面における効率が向上すると考えられる。ILs の中でも生体由来のカチオンを有するコリン系イオン液体([Chl]系 ILs)は比較的、低毒性であることが報告されている[2)]。そこで我々は、細胞を常温で一時保存する媒体として、5 種類の[Chl]系 ILs([Chl][X], X= Cl, I, dhp, cit, and bit)の可能性を検討するため、x = 5.0 mol% IL までの[Chl]系 ILs 水溶液の溶媒特性を、電気伝導度、pH 及び osmolality の観点から調べた。その結果、[Chl][Cl]と[Chl][I]に常温一時保存媒体としての可能性があることが分かった。次に、トリパンブルー染色によるヒト胎児腎由来の HEK293 細胞の生存率を調べたところ、[Chl][Cl]が常温一時保存媒体として利用できる可能性が最も高いことを示唆する結果を得た。

1) Biocompatible ionic liquids and their applications in pharmaceutics. R. M. Moshikur, *et al., Green Chem*. **2020**, *22*, 8116. 2) Ecotoxicity analysis of cholinium-based ionic liquids to *Vibrio fischeri* marine bacteria. S. P. M. Ventura, *et al., Ecotoxicol. Environ. Saf*. **2014**, *102*, 48.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and heat-storage property of Zr substituted λ-Ti_3O_5

([1]*Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo*)
○Tomu Otake,[1] Lidong Wang,[1] Marie Yoshikiyo,[1] Fangda Jia,[1] Shin-ichi Ohkoshi[1]
Keywords: Phase transition; Heat-storage ceramic; Titanium oxide

Various heat-storage materials have been developed to expand the reuse of waste heat energy, although they release the stored energy as time passes. From this point of view, long-term heat-storage ceramics, lambda-trititanium-pentoxide (λ-Ti_3O_5) is drawing attention.[1] λ-Ti_3O_5 is a novel metastable phase of Ti_3O_5 discovered by our research group.[2] This material shows bistability with the energetically stable β-Ti_3O_5. Reversible phase transition between λ and β-phase can be induced by pressure and heat, and the stored heat energy can be extracted at a desired timing by applying pressure. The heat storage property can be controlled by substituting Ti with other metals such as Mg and Sc.[3-5] In this presentation, we report the synthesis of Zr-substituted λ-Ti_3O_5 and its performance as long-term heat-storage material.

Zr-substituted λ-Ti_3O_5 was obtained by reductive sintering of rutile-TiO_2 coated with $Zr(OH)_4$, which was obtained by dropping ammonia into an aqueous solution containing TiO_2 nanoparticles and zirconium oxynitrate. Elemental analysis and Powder X-ray diffraction (PXRD) measurement showed that the obtained sample is λ-$Zr_{0.06}Ti_{2.94}O_5$ (94%) and ZrO_2 (6%). Scanning electron microscopy (SEM) image showed that the sample has a coral-like morphology with secondary particle size of ca. 1 μm. The heat-storage performance was measured using differential scanning calorimetry (DSC). The phase transition temperature defined as the temperature of the endothermic peak was found to be lowered from 197℃ of λ-Ti_3O_5 to 183 ℃ of λ-$Zr_{0.06}Ti_{2.94}O_5$. Since both Zr and Ti are abundant elements, a long-term heat-storage material based on λ-$Zr_xTi_{3-x}O_5$ could rapidly accelerates the utilization of waste heat in the mid- to low-temperature range.

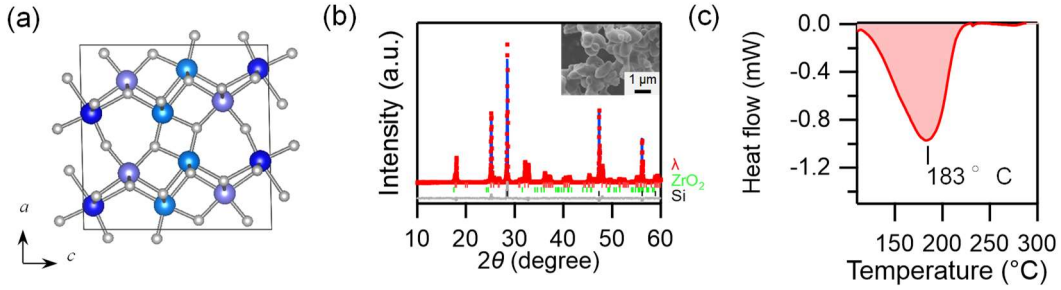


Figure 1. (a) Crystal structure of λ-$Zr_{0.06}Ti_{2.94}O_5$. (b) PXRD pattern with Rietveld analysis of $Zr_{0.06}Ti_{2.94}O_5$ and SEM image (Inset). (c) Endothermic peak of λ-$Zr_{0.06}Ti_{2.94}O_5$ observed using DSC.

[1] H. Tokoro, S. Ohkoshi, et al., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7037. [2] S. Ohkoshi, et al., *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 539-545. [3] Y. Nakamura, S. Ohkoshi, et al., *Sci. Adv.* **2020**, *6*, aaz5264. [4] S. Ohkoshi, et al., *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 4824. [5] S. Ohkoshi, et al., *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 7875.

© The Chemical Society of Japan

Nb-Fe 合金ナノ粒子の合成及び EL デバイス素子への応用

(関西大化学生命工[1]・関西大システム理工[2]・阪大産研[3]・北大触媒研[4])○溝端 彬翔[1]・野村 萌葵[2]・室谷 昇平[3]・井口 穂南[4]・鈴木 健之[5]・田原 一輝[6]・陳 鐸天[7]・鳥屋尾 隆[8]・清水 健一[9]・稲田 貢[10]・大洞 康嗣[11]

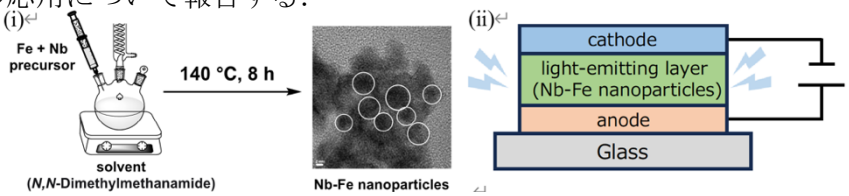
Preparation of Nb-Fe alloy nanoparticles and application to electroluminescence devices ([1] *Fac. Chem., Mater. Bioeng., Kansai univ.,* [2] *Fac.Sci., Pure. Appl. Phys. Eng., Kansai univ.,* [3]*Inst. Sci. and Industrial Research, Osaka Univ.,* [4] *Inst. for Catalysis, Hokkaido Univ.*) ○Akito Mizobata[1], Moegi Nomura[2], Shohei Murotani[3], Honami Iguchi[4], Takeyuki Suzuki[5], Kazuki Tabaru[6], Duotian Chen[7], Takashi Toyao[8], Ken-ichi Shimizu[9], Mitsuru Inada[10], Yasushi Obora[11]

Metal nanoparticles have attracted much attention as energy-efficient light emitting materials because they exhibit larger bandgap energy values than the bulk state due to the quantum dot effect[1) 2)]. We previously reported the synthesis of niobium oxide nanoparticles (NbO_x NPs) and their emission in EL devices[3)]. However, the NbO_x NPs casted on the device showed dark and red emission, suggesting that this material has low emission efficiency as an EL device material. In this study, we synthesized Nb-Fe alloy nanoparticles to improve the emission efficiency of the EL devices. We expected that the incorporation of iron oxide nanoparticles (FeO_y NPs) into the NbO_x NPs would fill defects of the NbO_x, leading to the improvement of an emitting efficiency of blue color region. We will discuss the details of the preparation and characterization of the alloy nanoparticles and their applications to the EL devises.

Keywords : Niobium; DMF-stabilized metal nanoparticles; quantum dot; electroluminescence device

金属ナノ粒子は量子ドット効果により,バルク状態と比較して大きなバンドギャップエネルギー値を示すため，エネルギー効率の良い発光材料として注目されている[1) 2)]. これまでに我々は, 酸化ニオブナノ粒子(NbO_x NPs)の合成とその EL デバイスへの応用について報告している[3)]. しかしながら，用いた NbO_x NPs のバンドギャップエネルギーは想定よりも小さく，発光効率の低い赤色発光を示した.

本研究では，発光効率の高い青色発光 EL デバイスの開発を目的とし，Nb-Fe 合金ナノ粒子の合成と特性評価を行った. 検討において我々は, 酸化鉄 (FeO_y)を混ぜ合わせることで NbO_x 中の欠陥準位が埋まることを期待し，その特性変化について種々のキャラクタリゼーションをおこなった. 講演では，合金ナノ粒子の合成法とそのＥＬデバイスへの応用について報告する.



1) P. Makkar, N. N. Ghosh, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 27897.
2) M.Polché, B.F.José.Miguel, C.A.Guzmán.González, G.González Contreras, Romero Arellano, V.H., *Nanomaterials.,* 2023, **13**, 2480.
3) H. Iguchi, M. Inada, S. Aratani, M. Nomura, T. Suzuki, Y. Jing, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, Y. Obora, *ACS Appl. Nano Mater.,* **2022**, *5*, 7658.

© The Chemical Society of Japan

暗視野顕微鏡を用いた単一中空銀ナノシェルの光学特性評価

（和歌山大システム工）○出口 航輝・門 晋平・矢嶋 摂子
Optical Characterization of Single Hollow Silver Nanoshell Using Dark-Field Microscopy (*Faculty of Systems Engineering, Wakayama University*) ○Koki Deguchi, Shinpei Kado, Setsuko Yajima

Precious metal nanoparticles exhibit localized surface plasmon resonance (LSPR), which is caused by absorbing and scattering light at specific wavelengths, and are attracting attention for their potential use in sensors and other applications. We carried out single-particle spectroscopy using a dark-field microscope, which is capable of observing the scattered light of the particles, in order to characterize optical properties of single hollow silver nanoshell. Hollow silver nanoshells were synthesized by reduction of silver thiocyanate with $NaBH_4$. As a result, the single particle scattering spectra showed different LSPR wavelengths and half-widths for different particles, which are expected to be due to the appearance of differences in particle size and shell thickness.
Keywords : Hollow Silver Nanoshell; Single Particles; Dark-Field Microscopy; Localized Surface Plasmon Resonance; Scattering

貴金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示し、特定波長の光を吸収・散乱することからセンサー等への応用が期待され、注目されている。本研究では、AgSCN の $NaBH_4$ 還元で得られる中空銀ナノシェル[1]の単一粒子の光学特性評価を目指して、粒子の散乱光を観察できる暗視野顕微鏡を用いて単一粒子分光を行った。

スライドガラス基板上に中空銀ナノシェル分散液を滴下して乾燥させ、粒子を物理的に固定させた。滴下する分散液の濃度を調整することにより基板上の粒子どうしが十分な距離をとるようにした。続いてミリ Q 水を滴下しカバーガラスで挟んで暗視野顕微鏡観察を行った。単一中空銀ナノシェルの暗視野像と対応する散乱スペクトルの例を Fig. 1 に示す。単一粒子の散乱スペクトルは、粒子によって異なる LSPR 波長を示した。また Fig.1(a)と(b)は半値幅が近い値であるのに対して、Fig.1(c)はこれらと比較すると小さい半値幅を示した。LSPR 波長および半値幅の違いは、粒子のサイズおよびシェル厚の違いが現れているためと予想される。

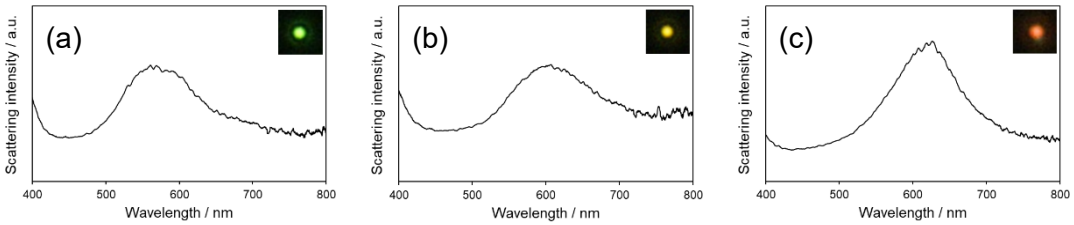


Fig.1 Typical dark-field microscopic images and corresponding scattering spectra of single hollow silver nanoshells.

[1] S. Kado, S. Yokomine, K. Kimura, *RSC Adv.*, **4**, 10830 (2014).

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

MoS_2 含有ナノ濾過膜の有機溶媒性分離特性に関する研究

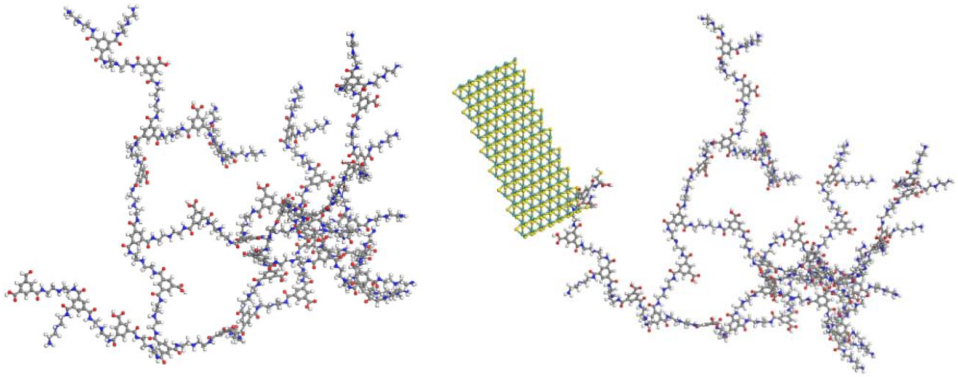
（工学院大先進工[1]・工学院大院工[2]）○有井 稜[1]・樋口 隼人[2]・宮川 雅也[1]・高羽洋充[1]

Computational chemistry study on characterization of organic solvent separation using MoS_2 containing nanofiltration membrane([1]*School of Advanced Engineering, Kogakuin University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kogakuin University*) ○Ryo Arii,[1] Hayato Higuchi,[2] Masaya Miyagawa,[1] Hiromitsu Takaba[1]

The nanofiltration membrane composed of polymer has been used to separate organic solvents, and durability are often spoiled due to swelling. To solve this problem, the inorganic materials are added to the polymer membranes. However, it is difficult to investigate the effect of the additive experimentally, so this research builds a molecular structure of polyamide nanofiltration membrane containing MoS_2 nanosheet. As a result, through the adsorption of methanol simulation using grand canonical Montecarlo simulation of methanol, MoS_2 nanosheet controls the interaction to methanol and influence the amount of adsorption.

Keywords : Molecular Dynamics; Separation Membrane; Nanosheet; Organic solvent separation

有機溶媒をナノろ過膜を用いて分離する Organic solvent nanofiltration（OSN）が注目されている。OSN にはポリマー膜が利用されるが、溶媒膨潤による選択性や耐久性の低下が問題となっている。そこで、最近、無機材料などの添加剤をポリマー膜に含有させることで膨潤を封じ込め透過性能を向上させる試みがなされている。[1)]しかし、ナノろ過膜に含有させた添加剤がどのように分離特性に影響を与えるかについての詳細な考察は実験的に困難である。そこで本研究では、MoS_2 ナノシート含有ポリアミド系ナノろ過膜の分子構造を作成し、分子シミュレーションで MoS_2 ナノシートが吸着・拡散挙動に与える影響について考察した。グランドカノニカルモンテカルロ法と分子動力学法によるメタノールの吸着シミュレーション結果から、MoS_2 ナノシートによってメタノールとの相互作用が弱まり、吸着量に影響を与えることがわかった。



1)S.cao, Environ. Sci Technol. **2022**, *56*, 8808.

© The Chemical Society of Japan

CdSe 系コアシェル量子ドットにおける励起子素過程の圧力依存性

（関学理工）○三澤 宏介・江口 大地・玉井 尚登

Pressure-dependent Elementary Exciton Processes of CdSe-based Core Shell Quantum Dots

(*School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*,) ○Kosuke Misawa, Daichi Eguchi, Naoto Tamai

Core/shell quantum dots (c/s QDs) consist of the epitaxial growth of shell semiconductor layers on core QDs. While pressure-dependent steady-state physical properties have been reported, the understanding of the elementary exciton processes remains unclear. In this study, we synthesized CdSe/ZnS and CdSe/CdS c/s QDs and elucidated the pressure-dependent elementary exciton processes using fs-transient absorption spectroscopy under applied pressure.
Keywords : Elementary Exciton Process, Core/shell Quantum Dots, Diamond Anvil Cell, CdSe Quantum Dots

圧力印加に対する応答は半導体により異なり、それぞれの半導体は物質固有の体積弾性率を有している。コアシェル半導体量子ドット (c/s QDs) は、コアとシェルが異なる半導体より構成されているので圧力に対する応答はコアとシェルで異なっており、ヘテロ界面での格子不整合率は圧力により変化する。これまでに、c/s QDs の定常光を用いた光物性の圧力依存性は報告されているものの [1]、励起子素過程は未解明な点が残されている。本研究では CdSe QDs をコアとし、ZnS もしくは CdS がエピタキシャル成長した c/s QDs を合成し、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて圧力印加を行なった。シェルの違いが及ぼす励起子素過程の圧力依存性は、フェムト秒過渡吸収分光(fs-TAS) により解析を行ったので報告する。

既報 [2, 3]を参考に CdSe/ZnS QDs と CdSe/CdS QDs を合成し、各種機器分析により構造解析を行った。透過型電子顕微鏡観察から CdSe QDs は 3.6 ± 0.2 nm、CdSe/CdS QDs と CdSe/ZnS QDs はそれぞれ 4.3 ± 0.4 nm、5.0 ± 0.4 nm であることが分かり、シェルがエピタキシャル成長していた (Figure 1)。fs-TAS の結果、CdSe/ZnS QDs では、1S 励起子吸収のブリーチ信号が観測された。DAC を用いて圧力を印加すると、このブリーチ信号は青色偏移することが分かり、これは圧力印加により電子構造が変化したためであると考えている。発表当日は、発光分光も含めシェルの違いが及ぼす励起子素過程の圧力依存性を議論する。

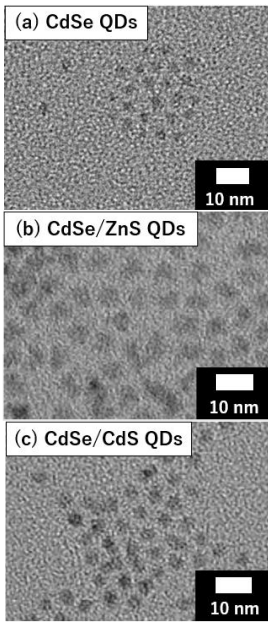


Figure 1. TEM images of (a) CdSe QDs, (b) CdSe/ZnS QDs, and (c) CdSe/CdS QDs.

1) P. Lv *et al*., *J. Phys. Chem. Lett*., **2020**, 11, 920–926. 2) L. Wang *et al*., *Nat. Commun*., **2019**, 1, 4532. 3) D. Chen *et al*., *Chem. Mater*., **2010**, 22, 1437‑1444.

© The Chemical Society of Japan

InP 系コアシェル量子ドットの界面ポテンシャル形状と電子移動ダイナミクスの研究

（（関学大理工）○森山 虎太朗・稲田 一輝・江口 大地・玉井 尚登
Effects of Interfacial Potential on Electron Transfer Dynamics in InP-based Core/Shell Quantum Dots (*School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○Kotaro Moriyama, Kazuki Inada, Daichi Eguchi, Naoto Tamai

In hybrid systems of core/shell quantum dots (c/s QDs) and acceptor molecules, the effects of shell thickness on electron transfer processes have been investigated. However, the effects of interfacial potential shapes in c/s QDs on electron transfer dynamics remains unclear. In the present study, we synthesized InP-based c/s QDs with either steep or graded interfacial potentials and investigated their influence on the electron transfer dynamics by femtosecond transient absorption spectroscopy.
Keywords : InP Quantum Dot; Core/shell Quantum Dot; Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy; Electron Transfer

コアシェル型半導体量子ドット (c/s QDs) は，モル吸光係数が比較的高く，コアの粒径により酸化還元電位の位置を制御可能であることから光電変換材料への応用が期待されている。光電変換においては，電荷分離過程の理解が高性能化に向けた鍵となる。これまでに，ドナーとアクセプター間距離が電荷分離過程に及ぼす影響を，シェル厚みが異なる c/s QDs を用いて明らかにした先行研究はあるものの [1]，コアシェル間の界面ポテンシャルが及ぼす影響は未解明なままである。本研究では InP QDs をコアとし，急峻もしくは滑らかな界面ポテンシャルを有する c/s QDs (InP/ZnS QDs ,InP/ZnSe$_x$ZnS$_{1-x}$/ZnS QDs) を合成し (Figure 1a)，伝導体下端からアントラキノン誘導体への電子移動過程をフェムト秒過渡吸収分光測定 (fs-TAS) で解析した。既報を参考に c/s QDs を合成し，各種機器分析により構造解析を行った [2]。定常光の吸収・発光スペクトルの結果を Figure 1b に示す。InP QDs に比べて c/s QDs では励起子吸収，極大発光波長が赤方偏移しており，発光量子収率が上昇していることから，コアに対してシェルがエピタキシャル成長したことが分かった。発表当日は，c/s QDs に配位したアントラキノン誘導体の平均分子数を 2 程度にし，fs-TAS を行い，界面ポテンシャルが及ぼす電荷分離過程の影響を議論する。

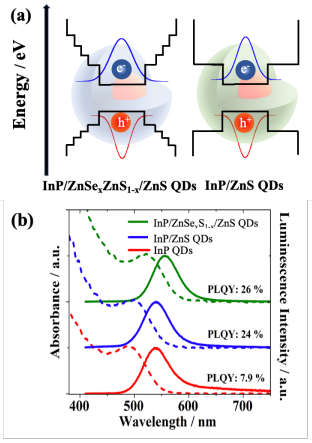


Figure 1. Steady-state absorption (dotted lines) and luminescence (solid lines) spectra of InP and c/s QDs. (λ_{ex} = 400 nm)

1) T. Lian *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132,* 15038-15045
2) E. Jang *et al., ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, *2*, 1496-1504.

© The Chemical Society of Japan

ホウ化水素シートへのアンモニア吸着特性評価

(筑波大[1]・東大[2]・東北大[3]) ○福田 弘清[1]・伊藤 伸一[1]・引地 美亜[1]・松田 巌[2]・近藤 剛弘[1,3]
Adsorption properties of NH_3 on hydrogen boride sheets ([1]*University of Tsukuba*, [2]The *University of Tokyo*, [3]*Tohoku University*) ○Kosei Fukuda,[1] Shin-ichi Ito,[1] Miwa Hikichi,[1] Iwao Matsuda,[2] Takahiro Kondo[1,3]

Hydrogen boride (HB) sheets are two-dimensional materials which consist of negatively charged hexagonal boron network and positively charged hydrogen at a molar ratio of 1:1.[1] In this study, we focused on the positively charged hydrogen and aimed to clarify whether the adsorption of NH_3 molecules occurs or not, and its mechanism. Using Fourier transformed infrared absorption spectroscopy (FT-IR), we have examined ammonia adsorption using two methods: exposure to aqueous ammonia vapor followed by heating and drying, and exposure to dry ammonia gas. In the sample exposed to dry ammonia gas, an absorption peak assigned as H-N-H vibrational mode was observed at around 1650 cm^{-1} (Fig. 1), ammonia is adsorbed on HB. On the other hand, the peak at around 2500 cm^{-1} originated from HB sheets (the terminal B-H stretching vibrational mode[2]) was found to shift about 40 cm^{-1} to lower wavenumber by ammonia adsorption, suggesting that B-H bond gets weakened by ammonia adsorption.
Keywords : Ammonia adsorption, Borophane, Hydrogen borides

ホウ化水素（HB）シートは負に帯電したホウ素原子骨格と正に帯電した水素原子によって 1:1 の原子数比で構成されている二次元物質である。[1] 本研究では HB シートの正に帯電している水素原子に注目し、HB シートへのアンモニア吸着のメカニズムを明らかにすることを目的としている。HB シート[1]に対して、アンモニア水の蒸気に曝した後に加熱乾燥する方法と真空中で乾燥アンモニアガスに曝す方法の 2 通りを用い、フーリエ変換型赤外吸収分光（FT-IR）により HB シートへのアンモニア吸着特性を評価した。アンモニア雰囲気に曝したサンプルでは H-N-H 振動に帰属される吸収ピークが 1650 cm^{-1} 付近に現れ（Fig. 1）、アンモニアが吸着していることが示された。また、HB で 2500 cm^{-1} にみられる末端 B-H 伸縮振動に起因する吸収ピーク[2]がアンモニア吸着により約 40 cm^{-1} 低波数側にシフトすることも示された。これは、アンモニア吸着により HB シートの末端 B-H 結合が弱まったことを示唆している。

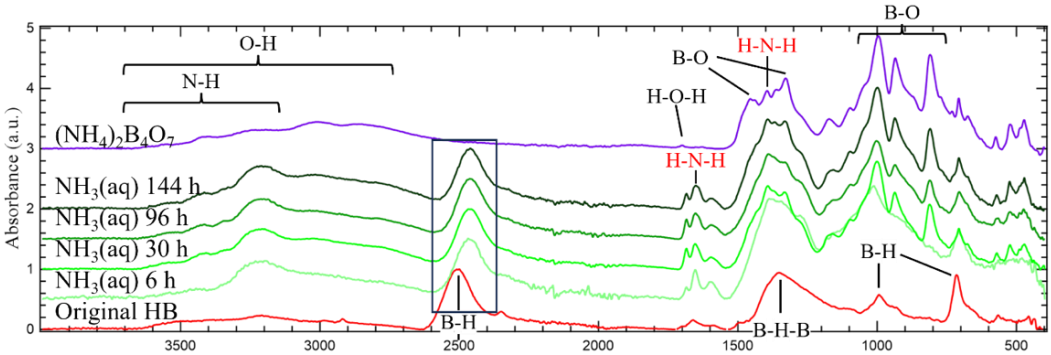


Fig. 1 FT-IR spectra of HB sheets before and after the exposure to ammonia atmosphere with 2-144 h

1. Nishino, H. et al. J. Am. Chem. Soc. 139, 13761‐13769 (2017).
2. Tominaka, S. et al. Chem 6, 406‐418 (2020).

© The Chemical Society of Japan

金属酸化物 QCM センサを用いた揮発性有機化合物の構造異性体識別

(東大[1]・九大[2]) ○田中 健太[1]・Poom Jirayupat[1]・細見 拓郎[1]・Jiangyang Liu[1]・田中 航[1]・高橋 綱己[1]・柳田 剛[1,2]
Discriminating Positional Isomers of Volatile Organic Compounds by Metal Oxide QCM sensor. (The Univ. of Tokyo[1] ,Kyusyu University[2]) ○Kenta Tanaka[1], Poom Jirayupat[1], Hosomi Takuro[1], Yanagida Takeshi[1,2], Takahasi Tsunaki[1], Tanaka Wataru[1], Jiangyang Liu[1]

Discriminating isomers in a mixture of volatile organic compounds (VOCs) is one of the most critical issues in the field of molecular sensors. However, due to their poor differences in physical and chemical properties, expensive and large machinery such as chromatographs and spectrometers have generally been considered essential to discriminating them. On the other hand, our group has reported that molecular-specific adsorption/desorption behavior can be obtained for dilute VOCs by using QCM nanowire array structures, in which metal oxide nanomaterials are modified on quartz crystals, which are inexpensive, compact, and can operate at high speed. In this study, the molecular adsorption/desorption behavior on QCM nanowire arrays modified with various metal oxide nanomaterials was measured and evaluated. As a result, we have successfully developed a regression model to discriminate four regioisomers of C8 alcohol.
Keywords : Molecular Sensor, Metal Oxide, QCM, VOC

環境中や生体由来のガス中には脂肪族骨格を有する揮発性有機化合物（VOC）が多種類含まれており、それらの識別技術の確立は分子センサにおける重要な課題である。しかし、これらの骨格の僅かな違いによる物理的・化学的特性の違いは乏しく、一般にクロマトグラフや分光分析装置等の高価・大型の機械が必要不可欠とされてきた。一方当研究グループでは、安価・小型かつ高速動作が可能な水晶振動子（QCM）上に金属酸化物ナノ材料を修飾したQCMナノワイヤアレイ構造を用いることで、希薄なVOC分子ガスから分子固有の吸脱着挙動を測定可能なことを見出してきた。そこで本研究では、種々の金属酸化物ナノ材料で修飾したQCMナノワイヤアレイ上における分子吸脱着挙動を測定・評価し、それらを用いた分子識別を試みた。結果、特定の金属酸化物層を原子層堆積したQCMナノワイヤアレイを用いることで、オクタノールの各位置異性体を識別可能な回帰モデルの作成に成功した（図1）。

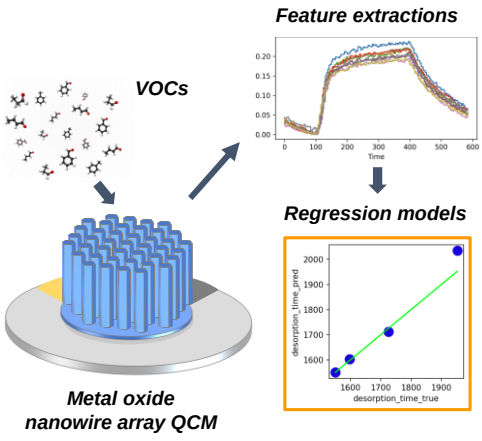


図1. ナノワイヤアレイQCMによるVOC識別モデル作製

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 A1444(14号館 [4階] 1444)

[A1444-4am] 07. 無機化学

座長：荻原 直希、菊川 雄司

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1444-4am-01]
かご型錯体への無機クラスターの特異的包接と安定化
○木村 直己[1]、竹澤 浩気[1]、藤田 誠[1,2] (1. 東大、2. 分子研)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1444-4am-02]
有機修飾型ポリオキソメタレートを用いた多孔性イオン結晶の合成
○望月 舜介[1]、翁 哲偉[1]、荻原 直希[1]、内田 さやか[1] (1. 東大院総合文化)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1444-4am-03]
ポリオキソメタレートを内包した多孔性金属錯体を利用したメチレンブルー吸着
○荻原 直希[1]、宮崎 翔太郎[1]、内田 さやか[1] (1. 東大院総合)

英語
9:30 ~ 9:40
[A1444-4am-04]
高性能固体プロトン伝導体：ナトリウム中心Preyssler型ポリオキソメタレートと尿素変性ポリアリルアミンから成る結晶性複合体
○張 林曙[1]、岩野 司[1]、内田 さやか[1] (1. 東京大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1444-4am-05]
トリメチルアンモニウムヘプタモリブデートおよびオクタモリブデートの合成と構造解析
○石田 理恵[1]、Ndaru Sukmana[1]、Sugiarto Sugiarto[1]、定金 正洋[1] (1. 広島大学)

9:50 ~ 10:00
休憩

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1444-4am-06]
チタン置換型ポリオキソバナデートと無機多価カチオンの複合化
○松村 開[1]、菊川 雄司[1]、林 宜仁[1] (1. 金沢大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1444-4am-07]
硝酸イオン内包バナジウムオキソクラスターの酸化数制御と触媒特性

© 2024 公益社団法人日本化学会

○吉田 一心[1]、菊川 雄司[1]、林 宜仁[1] (1. 金沢大)

日本語

10:20 ~ 10:30

[A1444-4am-08]

ホストゲスト特性を有する有機-無機ハイブリッド型ポリオキソメタレートの物性評価

○飼鳥 弘人[1]、加藤 智佐都[1]、Goulven Cosquer[2,3]、藤林 将[4]、井上 克也[1,2,3,5]、西原 禎文[1,3,5,6] (1. 広島大院先進理工、2. 広島大キラルノット超物質拠点、3. 広島大キラル国際拠点、4. 宇部高専、5. 広島大先進セ、6. JST さきがけ)

日本語

10:30 ~ 10:40

[A1444-4am-09]

ヨウ素を包接したDawson類似ポリオキソメタレートの合成と誘電率評価

○鶴田 みなみ[1]、加藤 智佐都[2]、Goulven Cosquer[3,4]、井上 克也[2,3,4,5]、西原 禎文[2,4,5,6] (1. 広島大理、2. 広島大院先進理工、3. 広島大キラルノット超物質拠点、4. 広島大キラル国際拠点、5. 広島大先進セ、6. JSTさきがけ)

日本語

10:40 ~ 10:50

[A1444-4am-10]

有機溶媒に可溶なε-Keggin型$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(ligand)_{12}]^{7+}$の合成と触媒特性

○馬越 彩乃[1]、湊 拓生[1]、定金 正洋[1] (1. 広島大学)

10:50 ~ 11:00

休憩

日本語

11:00 ~ 11:10

[A1444-4am-11]

カリウムイオンを内包した環状ポリオキソメタレートの高温域における誘電物性評価

○竹本 悠真[1]、加藤 智佐都[1]、藤林 将[2]、Goulven Couquer[3,4]、井上 克也[1,3,4,5]、西原 禎文[1,4,5,6] (1. 広島大院先進理工、2. 宇部高専、3. 広島大キラルノット超物質拠点、4. 広島大キラル国際拠点、5. 広島大先進セ、6. JSTさきがけ)

日本語

11:10 ~ 11:20

[A1444-4am-12]

単分子誘電体$(NH_4)_xH_{12-x}[Tb^{3+}\subset P_5W_{30}O_{110}]$薄膜の物性評価

○有馬 將稀[1]、竹田 一志[1]、玉谷 陸翔[1]、中野 佑紀[1]、加藤 智佐都[1]、Goulven Cosquer[2]、藤林 将[3]、井上 克也[1,2,4,5]、西原 禎文[1,4,5,6] (1. 広島大院先進理工、2. 広島大キラルノット超物質拠点、3. 宇部高専、4. 広島大キラル国際研究拠点、5. 広島大先進セ、6. JSTさきがけ)

日本語

11:20 ~ 11:30

[A1444-4am-13]

電気化学触媒に向けたPt合金クラスターの精密合成と機能評価

○中村 拓篤[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

11:30 ~ 11:40

© 2024 公益社団法人日本化学会

[A1444-4am-14]

微小ビスマス粒子の合成と磁気機能評価

○橋本 遼太郎[1]、神戸 徹也[1,2]、塚本 孝政[1,2]、今岡 享稔[1,2]、山元 公寿[1,2] (1. 東工大化生研、2. JST ERATO)

© 2024 公益社団法人日本化学会

かご型錯体への無機クラスターの特異的包接と安定化

（東大[1]・分子研[2]）○木村　直己[1]・竹澤　浩気[1]・藤田　誠[1,2]
Encapsulation and stabilization of inorganic clusters in a cavity of a coordination cage ([1]*The University of Tokyo,* [2]*Institute for Molecular Science*) ○Naoki Kimura,[1] Hiroki Takezawa,[1] Makoto Fujita[1,2]

A self-assembled M_6L_4 cage accommodates various guest molecules in the hydrophobic cavity. Recently, we have found that the coordination cage selectively encapsulates a $Cu_4I_6^{2-}$ cluster from a bulk powder of copper(I) iodide. In this work, we evaluated the stability of the cluster inclusion complex in aqueous solution under ambient conditions. Time-course plot against the UV-Vis absorption revealed that the half-life of the cluster was about 38 h. In addition, it is suggested that this cage-cluster complex can be used as a photosensitizer that catalyzes the *cis-trans* isomerization of stilbene and azobenzene.
Keywords : Metal Cluster; Inclusion Complex; Host-Guest; self-Assembly

自己集合性かご型中空錯体は、種々のゲスト分子を内部の疎水空孔に包接することができる。最近、このかご型中空錯体は有機分子のみならずカチオン性金属錯体や無機金属化合物も包接できることが分かった。本研究では、かご型錯体へ閉じ込められた無機金属クラスターが水溶液中でも顕著な安定化を受けることを明らかにした。

自己集合性白金中空錯体 **1** は、固相中でヨウ化銅(I)、ピリジンと混合することで$Cu_4I_6^{2-}$クラスターを選択的に包接することができる。このクラスター包接錯体の水溶液中での安定性を紫外可視光吸収特性から評価したところ、室温下では半減期は約38時間であることが分かった。また、このクラスター包接錯体の光増感剤としての利用を検討したところ、スチルベンやアゾベンゼンの *cis-trans* 異性化の進行が確認され、クラスター包接錯体の光増感能が示唆された。

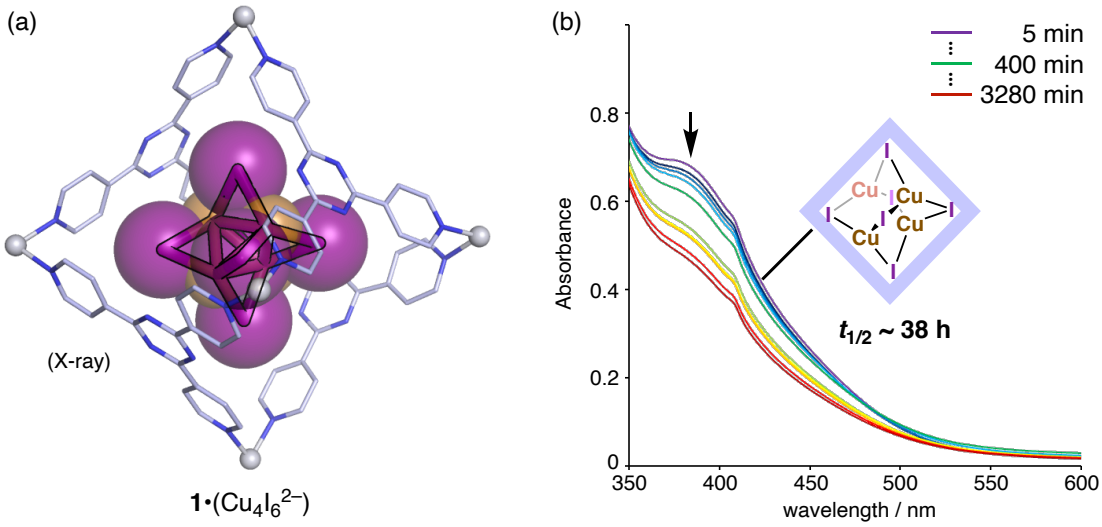


Figure. (a) Crystal structure of inclusion complex **1**•($Cu_4I_6^{2-}$) and (b) UV-Vis spectra of an aqueous solution of **1**•($Cu_4I_6^{2-}$) after standing at room temperature.

© The Chemical Society of Japan

有機修飾型ポリオキソメタレートを用いた多孔性イオン結晶の合成

（東大院総合文化[1]）○望月 舜介[1]・翁 哲偉[1]・荻原 直希[1]・内田 さやか[1]
Synthesis of porous ionic crystals based on Tris-decorated Anderson-type polyoxometalates
(1.Sch. Arts and Sci., The Univ. of Tokyo) ○Shunsuke Mochizuki[1], Zhewei Weng[1], Naoki Ogiwara[1], Sayaka Uchida[1]

Porous ionic crystals (PICs) comprising polyoxometalate (POM) anions and molecular metal complex cations have been reported for applications such as gas sorption, catalysis, and proton conductivity. In this study, we focused on Anderson-type POMs, which can be easily decorated with organic ligands and are expected to offer highly designable crystal structure, whereas only all-inorganic POMs have been used to construct conventional PICs. Anderson-type POMs decorated with tris(alkoxo) ligands ($\{[\mathbf{R}C(CH_2O)_3]_2\mathbf{M}Mo_6O_{18}\}^{3-}$, **R** = CH_3, NH_2, CH_2OH, **M** = Mn, Fe, δ/δ-isomer) and metal complex cations ($[Cr_3O(OOCH)_6(4\text{-methylpyridine})_3]^+$) were reacted in MeOH/MeCN solution to synthesize single crystals of PICs (**M-R**) with different metal and ligand species. The relationship among compositions, crystal structures, and sorption properties in **M-R** will be discussed.
Keywords : polyoxometalate; porous ionic crystal; crystal engineering

多孔性イオン結晶(PIC)はアニオン性金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート(POM)と金属錯体カチオンの静電相互作用により形成され、その細孔構造を生かした機能応用が報告されている[1]。しかし既報の PIC を構成する POM の種類は限られており、PIC の構造多様性は限定的である。本研究では PIC の細孔構造と付随した機能・物性を獲得する新たな手法として、POM の表面にトリヒドロキシメチル(Tris)配位子（$\mathbf{R}C(CH_2OH)_3$, (**R** = NH_2, CH_2OH 等)を導入可能な Anderson 型 POM に着目し[2]、PIC の開発を行った。Tris 修飾した Anderson 型 POM : $\{[\mathbf{R}C(CH_2O)_3]_2\mathbf{M}Mo_6O_{18}\}^{3-}$ (**R** = CH_3, CH_2OH, NH_2, **M** = Mn, Fe)と Cr 三核錯体カチオン:$[Cr_3O(OOCH)_6(4\text{-methylpyridine})_3]^+$を MeOH/MeCN 混合溶液中で、数日間静置することで、POM の金属・配位子種が異なる PIC(**M-R**)を合成した。単結晶 X 線構造解析より、PIC (**M-CH_3, CH_2OH**) はカラム構造、PIC (**M-NH_2**) は層状構造を有することがわかった(**Fig.1**)。この結晶構造の違いは、配位子が形成する水素結合ネットワークの様式変化に起因すると示唆される。当日は、PIC の蒸気吸着測定の結果に基づき、PIC における組成–結晶構造–吸着特性の相関について議論する予定である。

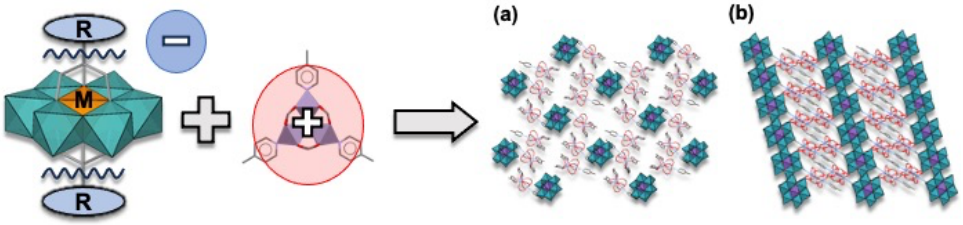


Fig.1: Syntheses of PICs with (a) columnar and (b) layer structure.

[1] Y. Shimoyama, S. Uchida, *Chem. Lett.*, 2021, **50**, 21–30.
[2] P. Wu et al., *Nanoscale*, 2021, **13**, 7119–133.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

ポリオキソメタレートを内包した多孔性金属錯体を利用したメチレンブルー吸着

（東大院総合[1]）○荻原 直希[1]・宮崎 翔太郎[1]・内田 さやか[1]
Methylene blue capture with polyoxometalate encapsulated metal–organic frameworks ([1]*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Naoki Ogiwara[1], Shotaro Miyazaki[1], Sayaka Uchida[1]

Adsorption of methylene blue (MB) from aqueous effluents is a key technique for the purification of wastewater from chemical industries. Toward MB adsorption, porous metal–organic frameworks (MOFs) have been promising owing to their high surface areas and tunable porosity. The incorporation of polyoxometalates (POMs) into MOFs facilitated MB adsorption due to electrostatic interactions between anionic POM and the cationic MB. Besides, tuning pore size and environment based on ligand engineering of the MOFs lead to an efficient MB capture, which is comparable to those of representative zeolites such as ZSM-5 and zeolite Y.
Keywords : Polyoxometalate; Metal–Organic Framework,; Ion Capture

水溶液中からのメチレンブルー（MB）吸着は水質浄化において重要である。これまで活性炭やゼオライト等の多孔性材料を用いた MB 吸着が検討されてきたが、その吸着性能は頭打ちになりつつあり、新たな吸着材料の開発が求められている。

本研究では、MB 吸着材料としてポリオキソメタレート（POM）と多孔性金属錯体（MOF）を複合化させた POM–MOF 複合体（POM@MOF）に着目した。POM@MOF を構成する MOF としては、高い構造安定性を有する[$Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ (BDC=1,4-benzenedicarboxylate)] (UiO-66)[1]、POM としては Keggin 型[α-$SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ (SiW_{12})を選定した。SiW_{12}@UiO-66 複合体の合成は SiW_{12} の存在下で UiO-66 の前駆体を液相中で反応させることで行った。水溶液中からの MB 吸着特性を評価したところ、SiW_{12}@UiO-66 は UiO-66 単体を凌駕する吸着特性を示した。これは、アニオン性の SiW_{12} とカチオン性の MB の間に静電相互作用が発現したためだと示唆された。さらに UiO-66 の配位子の設計により、細孔サイズ・細孔環境を制御すると(Figure 1)、SiW_{12}@UiO-66 の MB 吸着特性はさらに向上し、ZSM-5 や Y 型ゼオライトに比肩する吸着機能を示すことがわかった。

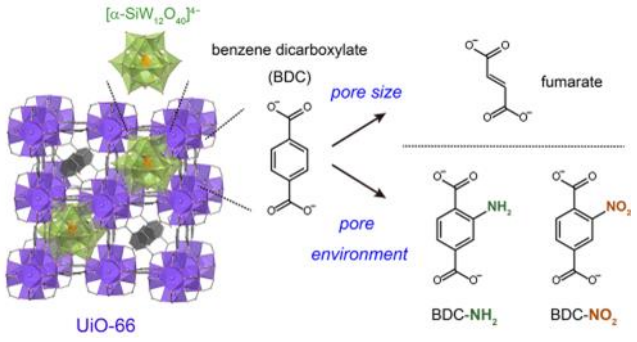


Figure 1. SiW_{12}@UiO-66 における細孔サイズ・細孔環境の制御。

1) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P., A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008,** *130* (42), 13850–13851.

© The Chemical Society of Japan

High-Performance Solid Proton Conductors: Sodium-Centered Preyssler-Type Polyoxometalate and Urea-Modified Polyallylamine Crystalline Composites

([1]*School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Linshu Zhang,[1] Tsukasa Iwano,[1] Sayaka Uchida[1]

Keywords: Polyoxometalate; Polymer; Proton Conductivity; Urea; Ammonium Ion

Fuel cells are considered to be a potential solution for global warming. Reported solid-state electrolytes for fuel cells can be categorized into organic materials, such as polymers, and inorganic materials, represented by polyoxometalates (POMs). Polymers, modifiable at the molecular level with various functional groups, enable control over carrier density which in turn affects proton mobility. Additionally, concomitant hydrogen-bonding capabilities of polymers contribute to structural stability and creation of a proton-conducting pathway.[1] POMs, anions formed by transition metal-oxygen clusters, also show potential as proton conductors due to their negatively charged molecular surface which facilitates the mobility of counter cations (H^+ ions, etc.).[2] However, POMs tend to dissolve easily, struggling to maintain solid forms under high humidity conditions.

Thus, regarding that rational functionality for electrolytes demands both designability and structural stability, this work focuses on hybrid materials merging POM and polymers. Here, three POM-polymer composites (NaPU25/50/75) are successfully synthesized by combining sodium-centered Preyssler-type POM[2] ($K_{14}[Na(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]$) and urea-modified polyallylamine (UPAA) with modification ratio of 0.25, 0.50 and 0.75, respectively. Proton conductivity performance of the composites is evaluated by electrical impedance methods, and all samples demonstrate high performance. In particular, NaPU50 reaches 1.85×10^{-2} S cm^{-1} at 75 °C and 75% relative humidity (RH). Additionally, multiple spectroscopic studies, such as IR, Raman, solid-state MASNMR, are conducted to characterize the composites and establish the correlation between proton conductivity and urea modification ratio. Preliminary results suggest that ammonium ions produced during the combination process serve as crucial proton carriers.

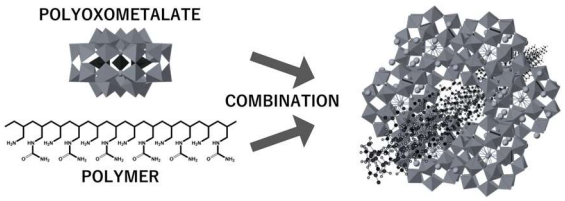


Figure. Molecular structure of Preyssler-type POM and UPAA and schematic procedure of synthesis of the crystalline composite

1) S. J. D. Lugger *et al.*, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 5, 4946–4975.

2) K. Takahashi *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 1314– 1321.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

トリメチルアンモニウムヘプタモリブデートおよびオクタモリブデートの合成と構造解析

（広島大工[1]・広島大院先進理工[2]）○石田 理恵[1]・Ndaru Candra Sukmana[2]・Sugiarto[2]・定金 正洋[2]

Synthesis and Structural Characterization of Trimethylammonium Heptamolybdate and Octamolybdate ([1]*School of Engineering, Hiroshima University*, [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Rie Ishida,[1] Ndaru Candra Sukmana,[2] Sugiarto,[2] Masahiro Sadakane[2]

Polyoxomolybdates, molybdenum oxide clusters, are important compounds with a variety of applications, such as staining reagent[1)] and raw materials for catalysts[2)]. It is necessary to understand the exact structure and the effect of heating temperature on the structure, as the optimal structure depends on the application. In this study, we attempted to control the structure of trimethylammonium polyoxomolybdates depending on the temperature.

After dissolving molybdenum oxide in an aqueous solution of trimethylamine, trimethylammonium heptamolybdate was obtained by adding solvents such as DMF. Furthermore, it was found that trimethylammonium octamolybdate was obtained by heating this trimethylammonium heptamolybdate. All structures were characterized by single-crystal X-ray structure analysis, X-ray powder diffraction, infrared absorption spectrometry and Thermo Gravimetry.

Keywords : Molybdenum; Polyoxomolybdate; Thermal Transformation

モリブデンの酸化物クラスターであるポリオキソモリブデートは、染色剤[1)]、触媒の原料[2)]など様々な用途をもつ重要な化合物であり、用途ごとに最適なモリブデートの構造は異なる。したがって、応用に際して正確な構造と加熱温度が構造に与える影響を理解する必要がある。本研究ではトリメチルアンモニウムポリオキソモリブデートを合成し加熱温度を変化させた時の構造変化を解析した。

酸化モリブデンをトリメチルアミン水溶液中で溶解させた後、DMF 等の有機溶媒を加えるとトリメチルアンモニウムヘプタモリブデートが得られた。更にこのトリメチルアンモニウムヘプタモリブデートを加熱するとトリメチルアンモニウムオクタモリブデートが得られた。各構造は単結晶X線構造解析、X 線粉末回折、IR、TG により分析した。

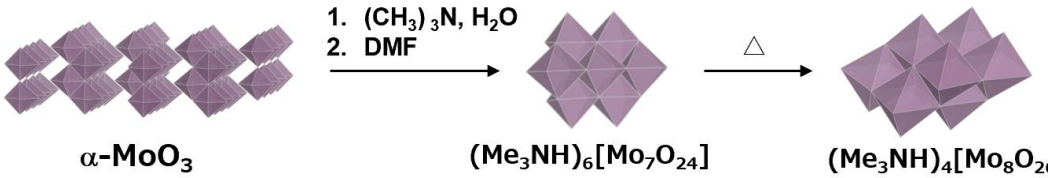


図 1. トリメチルアンモニウムヘプタモリブデート及びオクタモリブデートの合成

1) N. C. Sukmana, Sugiarto, J. Shinogi, T. Kojima, A. Higashiura, A. Yamamoto, T. Sakaguchi, M. Sadakane, *Chem. Lett*. **2023**, *52*, 167–171.
2) I. A. De Castro, R. S. Datta, J. Z. Ou, A. Castellanos-gomez, S. Sriram, T. Daeneke, K. Kalantar-zadeh, *Adv. Mater*. **2017**, *29*, 1701619.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

チタン置換型ポリオキソバナデートと無機多価カチオンの複合化

（金沢大院自然[1]）○松村 開[1]・菊川 雄司[1]・林 宜仁[1]
Synthesis of an inorganic material with titanium substituted polyoxovanadate and inorganic high valent cation (*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*)
○Kai Matsumura, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi

Polyoxovanadate (POV) is a vanadium-based oxide anion cluster. By the reaction of half spherical polyoxovandate $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ and titanium source, titanovanadate $[TiV_{12}O_{34}]^{4-}$ (TiV12) is synthesized. TiV12 shows the unique acid-base property. The added proton easily moved on the surface of the anion with maintaining the structure. The aluminum cluster $[Al_{13}O_{40}H_{48}]^{7+}$ (Al13) is a cationic cluster with a structural similarity to TiV12. The each terminal oxygen atom is deprotonated and each μ_2-bridging oxygen atom is monoprotonated, showing that the surface of Al13 is covered by proton. By the reaction of salts of TiV12 and salts of Al13, an ionic material consist of TiV12 and Al13 is synthesized. From the solid state NMR spectra, the structures of TiV12 and Al13 are maintained. It shows proton conductivity of 1.2×10^{-2} S/cm at 85°C under relative humidity 90%. This value is a highest level among POM materials.
Keywords : Polyoxometalate; Vanadium; Aluminum; proton conduction

ポリオキソメタレートは、高いプロトンキャリア密度やプロトン移動性の観点からプロトン伝導材料として注目されている[1]。ポリオキソバナデート (POV)はバナジウムを基盤とするアニオン性金属酸化物クラスターである。チタノバナデート$[TiV_{12}O_{34}]^{4-}$ (TiV12)は半球状の POV $[V_{12}O_{32}]^{4-}$とチタン原料を反応させることで合成される (Figure 1)。TiV12 は POV の中でも特異な酸性質を示し、プロトンが構造表面の酸素上を移動することが明らかとなっている。アルミニウムクラスター$[Al_{13}O_{40}H_{48}]^{7+}$ (Al13)は POV と類似した構造をもつ、カチオン性クラスターである (Figure 1)。Al13 の末端酸素種は水、架橋酸素種は水酸基であり、表面がプロトンで覆われたイオンである。TiV12 と Al13 から構成される無機材料を合成し、そのプロトン伝導度の調査を行った。85℃、相対湿度 90%の条件で交流インピーダンス測定を行ったところ、1.2×10^{-2} S/cm という値が得られた。POV を基盤とした無機化合物のプロトン伝導体として、実用可能な値を示した。

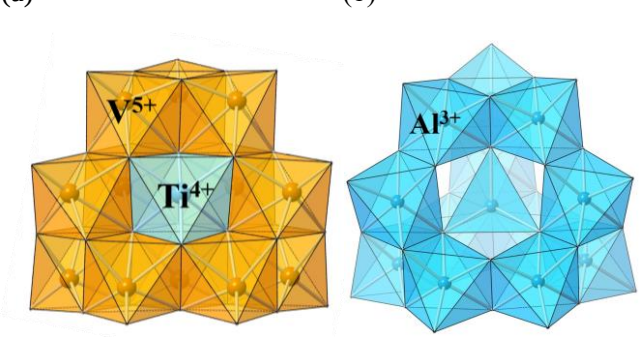


Figure 1. (a) TiV12, (b) Al13 の構造

1) N. Ogiwara, T. Iwano, T. Ito, S. Uchida, *Coordin. Chem. Rev*. **2022**, *462*, 214524.

© The Chemical Society of Japan

硝酸イオン内包バナジウムオキソクラスターの酸化数制御と触媒特性

（金沢大院自然[1]）○吉田一心[1], 菊川雄司[1], 林宜仁[1]
Oxidate state control and catalytic property of nitrate-containing vanadium-oxo clusters ([1]*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*) ○Isshin Yoshida[1], Yuji Kikukawa[1], Yoshihito Hayashi[1]

Polyoxovanadates show the structure versatility and the correlation between the structure and property has been discussed. The local structure control among the related polyoxovanadates leads to understand the reactivity of the specific sites. Nitrate-incorporated octadecavanadate (V18) is one of the stable polyoxovanadates with the defined oxidation state of each vanadium atom. In the previous reports, V18 was synthesized via complicated redox process. Avoiding the reductive condition gave one-electron oxidized V18 (V18ox) with maintaining the polyoxovanadate structure. The comparison of the oxidation catalysis of sulfides between V18 and V18ox was investigated. As an oxidant, *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) was used because the structures and oxidation states of V18 and V18ox is maintained with TBHP. The reaction rate for the oxidation of thioanisole and derivatives with V18ox was larger than that with V18. The only difference between V18 and V18ox was oxidation state of the one of the cap part of the ellipsoidal structure, showing the active site of the V18ox is the oxidized cap part.
Keywords : Polyoxometalates, Vanadium, Oxidation Catalyst

アニオン性バナジウムオキソクラスターであるポリオキソバナデートは構造多様性を示し、構造と機能の相関が議論されてきた。部分構造のみが異なる類縁構造間で機能を比較することで、特定の部位の反応性を解明することが可能である。硝酸イオンを含有したポリオキソバナデート(V18)は安定なポリオキソバナデートの一つであり、すべてのバナジウムの酸化数が明らかとなっている化合物である。[1)] この化合物は上下 2 個のバナジウムが 4 価であり、その他 16 個のバナジウムが 5 価である(Figure 1)。V18 の合成には複雑な酸化還元反応が含まれているが、合成時に還元反応を抑えることで、2 個ある 4 価のバナジウムのうち 1 つが酸化された化合物(V18ox)を単離することに成功した。V18ox の分子構造は単結晶 X 線構造解析により明らかとなった。反応性の違いを比較するために、スルフィドの酸化触媒特性を比較した。酸化剤には V18 と V18ox がともに構造、酸化数を保持することが可能な *tert*-ブチルヒドロペルオキシド(TBHP)を用いた。種々のスルフィドの酸化反応において、V18ox は V18 よりも高い触媒活性を示した。V18ox と V18 の違いは V^{4+}の数だけであるため、触媒の高い活性はもともと V^{4+}だった部位が V^{5+}になることで発現したと考えられ、新たに V^{5+}となった部位周辺が活性サイトであることが明らかとなった。

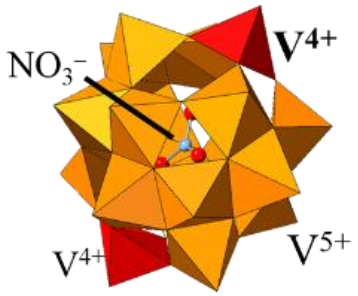


Figure 1. 硝酸イオン内包ポリオキソバナデートの構造

1) Y. Koyama, Y. Hayashi, K. Isobe, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 578.

© The Chemical Society of Japan

ホストゲスト特性を有する有機-無機ハイブリッド型ポリオキソメタレートの物性評価

（広島大院先進理工[1]・広島大キラルノット超物質拠点[2]・広島大キラル国際拠点[3]・宇部高専[4]・広島大先進セ[5]・JST さきがけ[6]）○飼鳥 弘人[1]・加藤 智佐都[1]・Goulven Cosquer[2,3]・藤林 将[4]・井上 克也[1,2,3,5]・西原 禎文[1,3,5,6]
Physical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Polyoxometalates with Host-Guest Characteristics (*[1]Grad. Sch. Adv. Sci. Eng.; [2]SKCM[2]; [3]CResCent.; Hiroshima Univ.,[4]NIT, Ube College, [5]IAMR, Hiroshima Univ., [6]PRESTRO, JST*) ○Hiroto Kaitori,[1] Chisato Kato,[1] Goulven Cosquer,[2,3]Masaru Fujibayashi,[4] Katsuya Inoue,[1,2,3,5] Sadafumi Nishihara[1,3,5,6]

Polyoxometalates (POM) are molecular metal oxides with unique physical properties derived from their diverse structures and multi-electron reversible redox capabilities. We aim to develop hybrid molecules by combining POM with organic compounds such as phosphonic acids. However, the synthetic reaction of POM is difficult to control because of some unclear aspects, and no intramolecular cyclization reaction using POM has been reported. In this study, we synthesised two types of POM / crownether hybrid compounds by intramolecular cyclization reactions between a phosphonic acid derivative POM and a polyether molecule. These POM compounds with cyclic structures exhibit host-guest properties with cations such as K^+, NH_4^+, and $MeNH_3^+$ as guests.
Keywords : Crown Ether; Polyoxometalate; Hust-Guest Chemistry; organic-inorganic hybrid materials

ポリオキソメタレート（POM）は分子性金属酸化物の総称であり、多彩な構造と多段の酸化還元能に由来して特異な物性を発現する。さらに、ホスホン酸などの有機物と縮合することで有機-無機ハイブリッド分子を形成できる[1)]。そのため、POM 骨格の特性をベースとして構造の細かな設計や機能の付与ができると考えられる。しかし、POM の合成反応は不明瞭な点が多く、環化反応のような難易度の高い分子設計は達成されておらず、機能の拡張に制限があるといえる。

そこで本研究では、POM における環状化合物の合成を行い、その環状構造に由来したホストゲスト特性を調査した。具体的には、ポリエーテルをもつホスホン酸誘導体を POM 分子と分子内環化反応させることにより、クラウンエーテルに類似した構造を有する 2 種類の POM の合成に成功した（図. 1）。これらは、それぞれ UV-vis 滴定実験により、K^+や NH_4^+、$MeNH_3^+$などのカチオンをゲストとしたホストゲスト特性を発現することが明らかになった。本発表ではこれらの POM の構造およびホストゲスト特性の詳細を報告する。

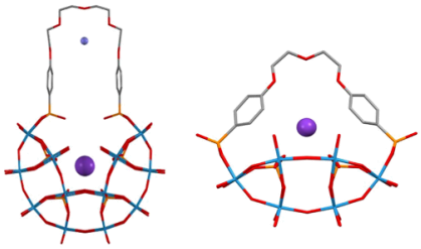


図 1. 環化合成物の構造

1) Xiaofeng Yi, *et al*., *Chem. Commun.,* **2018**, *54*, 2216-2219.

© The Chemical Society of Japan

ヨウ素を包接した Dawson 類似ポリオキソメタレートの合成と誘電率評価

(広島大理[1]・広島大院先進理工[2]・広島大キラルノット超物質拠点[3]・広島大キラル国際拠点[4]・広島大先進セ[5]・JST さきがけ[6]) ○鶴田 みなみ[1]・加藤 智佐都[2]・Goulven Cosquer[3,4]・井上 克也[2,3,4,5]・西原 禎文[2,4,5,6]
Dielectric Properties of Dawson like Polyoxometalates Including Iodine ([1]Science of school, [2]*Grad. Sch. Adv. Sci. Eng.*, [3]SKCM[2], [4]CResCent, [5]IAMR Hiroshima Univ., [6]PRESTO, JST) ○ Minami Tsuruda,[1] Chisato Kato,[2] Goulven Cosquer,[3,4] Katsuya Inoue,[2,3,4,5] Sadafumi Nishihara,[2,4,5,6]

Ferroelectric behavior is caused by long-range order of dipole-dipole interactions. However, we reported single-molecule electret (SME) which behaves like ferroelectric preyssler type polyoxometalate(POM) without long-range order.[1)2)] This molecule incorporates one metal ion inside molecular framework in cage type. There is an energy barrier because there are two stable sites inside the molecule. It shows molecular polarization depending on the position of incorporates ions. In my research, we tried to develop new SME and focused on Dawson-like POM which incorporates one iodine and two stable sites (Fig.2). Moreover, there are high spontaneous polarization because valence of incorporates ion is bigger than preyssler type POM. As the first stage of the research, from the results of depending electric field of polarization measurements was polarization hysteresis characteristic of ferroelectrics observed.
Keywords : Polyoxometalates; Ferroelectrics; Dielectrics; Single-molecule electret;

強誘電体は、外部電場により反転可能な自発分極を有する。強誘電性を発現する為には、双極子-双極子相互作用の長距離秩序が必要であり、単一分子での強誘電性の発現は不可能だと考えられていた。その様な背景の中、当研究室はプレイスラー型ポリオキソメタレート(POM)が、単一分子で恰も強誘電体の様に振る舞う事を見出し、これを単分子誘電体[1), 2)]として報告した。この分子は、籠型の分子骨格内部に１つの金属イオンを内包しており、内包イオンは分子内部に２つの安定サイトを有している。安定サイト間にはエネルギー障壁(U_E)が存在し、エネルギー障壁よりも低い温度域において内包イオンは片側の安定サイトに局在する為、内包イオンの位置に応じた分子分極を示す(Fig.1)。本研究では、新規単分子誘電体の開発を目指して Dawson 類似 POM[3)]に着目した(Fig.2)。この分子は既報の単分子誘電体と同様に１つの内包イオンと２つのイオン安定サイトを有している為、単分子誘電体であると考えた。更に内包イオンの価数が大きいため、より大きな自発分極をもつ事が期待できる。初段階として、分極の電場依存性測定を行った結果、強誘電体に特徴的な分極ヒステリシスを観測した。

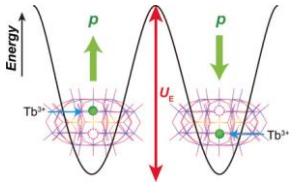


Fig.1 Double-well potential

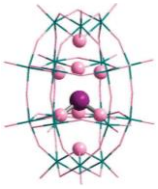


Fig.2 Structure of Dawson-like POM

1)C. Kato, S. Nishihara, *et. al*., *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2018**, *57*, 13429-13432. 2)S. Nishihara, Nat. *Nanotechnol.*, **2020**, *15,* 966-967. 3)D. -L, Long, *et. al*., *Chem. Commun.,* **2013**, *49*, 9731-*9733*.

© The Chemical Society of Japan

有機溶媒に可溶なε-Keggin型$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(ligand)_{12}]^{7+}$の合成と触媒特性

(広大院先進理工[1]) ○馬越 彩乃[1]・湊 拓生[1]・定金 正洋[1]

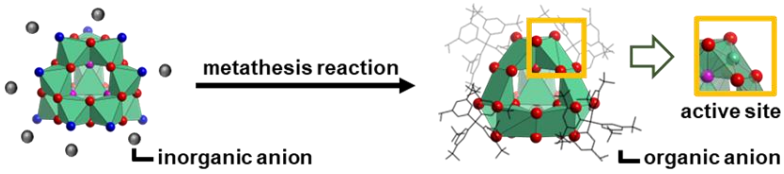
Synthesis and catalysis of an organic solvent-soluble ε-Keggin type $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(ligand)_{12}]^{7+}$

([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Ayano Umakoshi,[1] Takuo Minato,[1] Masahiro Sadakane[1]

Aluminum oxide (alumina) is widely used as a catalyst because of its heat resistance, high specific surface area, and Lewis acidity.[1)] Since catalytic active sites of Al are thought to be five coordination geometries, precise structural control of Al is quite important. However, surface structure of bulk alumina is unclear, thus making it difficult to control the structure of active sites at an atomic level. Molecular alumina clusters are cationic oxo-hydroxo clusters formed by the condensation of aluminum hydroxide and possess the similar surface structures to those of alumina. Since the molecular structures of these clusters can be finely tailored at an atomic level, they are expected to exhibit excellent catalytic activity. However, molecular aluminum clusters have not been studied as catalysts presumably because they tend to be gelatinized or isomerized in water. Therefore, we focused on stable $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ **(Al_{13})** and envisaged that development of an organic solvent-soluble **Al_{13}** could achieve unique homogeneous catalyst in organic media by mimicking the surface structure of bulk alumina. In this study, we synthesized and characterized new arylborate salts of **Al_{13}** which was synthesized by metathesis reactions.

Keywords : alumina; aluminum oxo-hydroxo clusters; catalyst

酸化アルミニウム (アルミナ)は耐熱性が高く高比表面積を有しておりルイス酸性を有しているため触媒材料として幅広く利用されている[1)]。Al の触媒活性点は 5 配位の構造であると考えられているため Al の精密な構造制御は非常に重要であるが、バルク状アルミナの表面構造は不明瞭であるため原子レベルでの活性点構造制御は困難である。分子状アルミナクラスターはバルク状アルミナの表面構造に類似した構造を有しており、分子状であるため原子レベルでの構造設計が可能であることから優れた触媒活性を示すことが期待される。しかし、分子状アルミナクラスターは水中ではゲル化や異性化によって構造変化してしまう傾向があるため触媒としての利用は進んでいない。そこで我々は、安定な$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$(**$Al_{13}$**)に着目し、有機溶媒に可溶な **$Al_{13}$** を開発することでバルクアルミナの表面構造を模倣し有機媒体中でユニークな均一系触媒として利用することを考えた。本発表では、有機溶媒に可溶な分子状アルミナクラスターの合成とキャラクタリゼーションについて報告する。



1) I. Bezverkhy P. Afanasiev, C. Geantet, M. Lacroix, *J. Catal.* **2001**, *204*, 495–497.

© The Chemical Society of Japan

カリウムイオンを内包した環状ポリオキソメタレートの高温域における誘電物性評価

(広島大院先進理工[1]・宇部高専[2]・広島大キラルノット超物質拠点[3]・広島大キラル国際拠点[4]・広島大先進セ[5]・JST さきがけ[6]) ○竹本 悠真[1]・加藤 智佐都[1]・藤林 将[2]・Cosquer Goulven[3,4]・井上 克也[1,3,4,5]・西原 禎文[1,4,5,6]

Evaluate dielectric properties of wheel-shape polyoxometalate which incorporates potassium ions at high temperature ([1]*Grad. Sch. Adv. Sci. Eng. Hiroshima Univ.*, [2]*NIT, Ube college*, [3]*SKCM*[2], [4]*CResCent*, [5]*IAMR*, *Hiroshima Univ.*, [6]*PRESTO, JST*) ○Yuma Takemoto,[1] Chisato kato,[1] Masaru Fujibayashi,[2] Goulven Cosquer,[3,4] Katsuya Inoue,[1,3,4,5] Sadafumi Nishihara,[1,4,5,6]

In our previous work, we reported single-molecule electret (SME) which behaves like ferroelectric materials as single molecule.[1] This polyoxometalate (POM) incorporates one terbium cation (Tb^{3+}), and this cation has two stable sites in the cavity so molecular polarization is occurred depending on the position. In this work, we focused on a wheel-shaped POM (Fig.1), which incorporates eight potassium cations (K^+) in the cavity. As four of them are delocalized between two stable sites in the cavity so this molecule will behave as new SME. In addition, P-E hysteresis will be observed at higher temperature than SME because the temperature of SME increased as radius of inner ion became larger and K^+ is larger than Tb^{3+}. As a result, P-E hysteresis was observed from 300 K to 440 K so this molecule behaves as new high tolerance SME (Fig.2).

Keywords : Polyoxometalates; Ferroelectrics; Dielectrics; Single-molecule electret

当研究室は， Preyssler 型ポリオキソメタレート(POM)が単一分子で強誘電体のように振る舞うことを見出し，これを「単分子誘電体」と名付けた。[1)]Preyssler 型 POM は籠型の分子骨格内に 1 つの Tb^{3+}を内包しており，その Tb^{3+}は分子内に２つの安定サイトを有している。この分子は，内包イオンの位置に応じた分子分極を示すことに加え，外部電場の印加により内包イオンが分子内を移動し，分子分極が反転する為，強誘電体に特徴的な分極ヒステリシスを発現する。

本研究では，Preyssler 型 POM の単分子誘電体特性の出現機構を継承した、分子内に複数の移動可能な内包イオンを有する環状 POM，$\mathbf{K^+\subset W_{48}}$ [2)] (Fig.1) に着目した。この分子は 8 つの K^+を内包しており，そのうち 4 つが空洞内に極座していた。一方，他の４つの各 K^+は 2 つの安定サイトを有しており、単分子誘電体特性の出現が期待される（Fig.1，紫球）。実際に $\mathbf{K^+\subset W_{48}}$ について分極の電場依存性測定を行った結果，300K から 440K の温度範囲で，強誘電体に特徴的な分極ヒステリシスが観測された。この結果から $\mathbf{K^+\subset W_{48}}$ は，熱耐久性が優れた新規「単分子誘電体」であることが示唆された(Fig.2)。

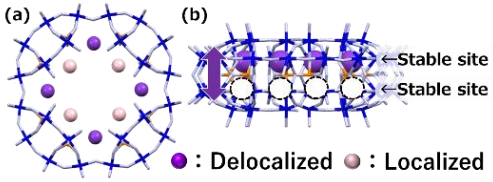


Fig.1 (a)Top and (b)side view of $\mathbf{K^+_8\subset W_{48}}$.

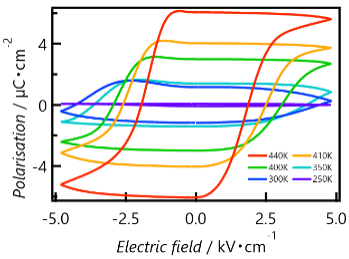


Fig.2 *P-E* loops of $\mathbf{K^+\subset W_{48}}$.

1) C. Kato, S. Nishihara, *et. al., Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 13429-13432.
2) S.Nishihara, *Nat. Nanotech.*, **2020**, *15*, 1065. 3) R. Contant, *et. al., Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 4610-4614.

© The Chemical Society of Japan

単分子誘電体$(NH_4)_xH_{12-x}[Tb^{3+}\subset P_5W_{30}O_{110}]$薄膜の物性評価

（広島大院先進理工[1]・広島大キラルノット超物質拠点[2]・宇部高専[3]・広島大キラル国際研究拠点[4]・広島大先進セ[5]・JST さきがけ[6]）○有馬 將稀[1]・竹田 一志[1]・玉谷 陸翔[1]・中野 佑紀[1]・加藤 智佐都[1]・Goulven Cosquer[2]・藤林 将[3]・井上 克也[1,2,4,5]・西原 禎文[1,4,5,6]

Physical properties of thin films of single-molecule electret $(NH_4)_xH_{12-x}[Tb^{3+}\subset P_5W_{30}O_{110}]$ ([1]*Grad. Sch. Adv. Sci. Eng., Hiroshima Univ.*, [2]*SKCM², Hiroshima Univ.*, [3]*NIT, Ube college,* [4]*CResCent, Hiroshima Univ.,* [5]*IAMR, Hiroshima Univ.,* [6]*PRESTO, JST*) ○[1]Masaki Arima, [1]Kazushi Takeda, [1]Rikuto Tamatani, [1]Yuki Nakano, [1]Chisato Kato, [2]Goulven Cosquer, [3]Masaru Fujibayashi, [1,2,4,5]Katsuya Inoue, [1,4,5,6]Sadafumi Nishihara

Ferroelectricity is a physical property which derives from crystal structure, and it has been believed that it is not expressed by a single molecule. However, we reported that single molecule of Preyssler-type polyoxometalate behaves like a ferroelectric and named it Single-molecule electret (SME). At the same time, thin-film state of SME has not been evaluated. In this study, we measured microscopic electrical properties of SME thin-film using a piezo-response force microscopy, one of atomic force microscope's modes.

Keywords : Single-molecule electret; Ferroelectric; Atomic Force microscope; Thin film; Polyoxometalate

強誘電性は双極子-双極子相互作用の長距離秩序に由来する物性であり、単一分子では発現しないと考えられていた。その様な背景の中、当研究室ではプレイスラー型ポリオキソメタレート（POM）が単一分子で恰も強誘電体のように振る舞うことを報告し、これを「単分子誘電体」と名付けた[1]。この分子は籠型骨格内部に一つの金属イオンを内包することができる。空洞内には結晶学的に等価な二つの安定サイトが存在しており、内包イオンが片方の安定サイトに局在化することで、イオンの位置に応じた分子分極が生じる（Fig. 1）。POM に外部電場を印加すると内包イオンがもう一方の安定サイトに移動し、分子分極が反転する。よって、POM は長距離秩序に由来せずとも、単一分子で強誘電的な分極ヒステリシスを示す（Fig. 2）。本研究では、これまでペレット試料でのみ行われていた物性測定を単分子状態でより詳細に評価するため薄膜状態で行った。具体的には，原子間力顕微鏡の測定モードの 1 つである圧電応答力顕微鏡を用いて、薄膜状態の単分子誘電体物性を評価した。

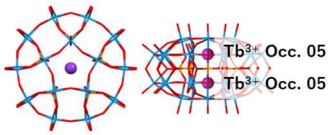


Fig. 1　プレイスラー型 POM の構造

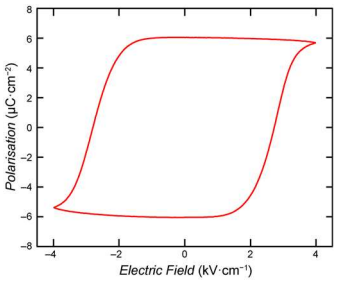


Fig. 2　プレイスラー型 POM における分極ヒステリシス

[1] C. Kato, S. Nishihara, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 13429–13432.

© The Chemical Society of Japan

電気化学触媒に向けた Pt 合金クラスターの精密合成と機能評価

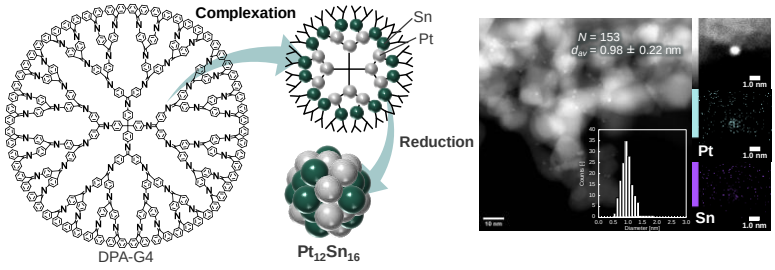
（東工大化生研[1]・JST-ERATO[2]）○中村 拓篤[1]・森合 達也[1,2]・神戸 徹也[1,2]・今岡 享稔[1,2]・山元 公寿[1,2]

Precise synthesis of Pt alloy clusters for electrochemical catalysts and evaluation of their functions ([1]*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech*, [2]*JST-ERATO*) Takuto Nakamura,[1] Tatsuya Moriai,[1,2] Tetsuya Kambe,[1,2] Takane Imaoka,[1,2] Kimihisa Yamamoto[1,2]

Metal clusters can be alloyed with different metal species in any composition, and the alloy clusters exhibit high catalytic activity[1]. We have found that carbon-loaded platinum (Pt) clusters synthesized by the template method using dendrimers show high ORR activity in comparison to conventional nanoparticles[2]. However, there were obstacles from a viewpoint of catalytic durability, such as the decay of carbon and the aggregation and leeching of clusters. Therefore, in this study, we used tin oxide and titanium oxide as supports and blended these metal elements (Sn and Ti) with Pt clusters to enhance the particle-support interaction. Here, $Pt_{12}Sn_{16}$ alloy clusters containing 12 Pt atoms and 16 Sn atoms were synthesized by this method. STEM observations and EDX analysis confirmed that the size and composition of the clusters were precisely controlled. Furthermore, their functions as catalysts were evaluated from XPS and electrochemical measurements.

Keywords : Cluster; Platinum; Dendrimer; Catalyst; Electrochemistry

金属クラスターは異なる金属種を任意の組成で合金化することができ、合金化したクラスターは高い触媒活性を示す[1]。我々の研究室では、独自に開発したデンドリマーを用いた鋳型法合成した炭素担持白金(Pt)クラスターが Pt ナノ粒子よりも優れた酸素還元反応(ORR)活性を示すことを見出している[2]。一方で、反応に伴う炭素担体の酸化被毒や、粒子の凝集・リーチングなど触媒としての耐久性に課題が残されていた。そこで、本研究では担体として酸化スズや酸化チタンを採用し、さらにこれらの金属元素(Sn、Ti)を Pt クラスターに配合させることで粒子ー担体間における相互作用の増幅を図った。ここでは、本手法により Pt 12 原子と Sn 16 原子を含む $Pt_{12}Sn_{16}$ 合金クラスターを合成した。STEM 観察や EDX 分析からクラスターの粒径や組成が精密に制御されていることを確認した。さらに、XPS 測定や電気化学測定から合金クラスターの物性や電気化学触媒としての機能を評価した。



1) T. Moriai *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 23051-23055.
2) K. Yamamoto *et al.*, *Acc. Chem. Res.,***2017**, 47, 4, 1127-1136.

© The Chemical Society of Japan

微小ビスマス粒子の合成と磁気機能評価

（東工大化生研[1]、JST ERATO[2]）○橋本遼太郎[1]・神戸徹也[1,2]・塚本孝政[1,2]・今岡享稔[1,2]・山元公寿[1,2]

Synthesis of ultra small bismuth particles and evaluation of their magnetic function

（[1]*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.,* [2]*JST ERATO*）○Ryotaro Hashimoto[1], Tetsuya Kambe[1,2], Takamasa Tsukamoto[1,2], Takane Imaoka[1,2], Kimihisa Yamamoto[1,2]

While the synthesis of bismuth nanoparticles has been reported to exhibit special magnetic properties such as superconducting behavior, sub-nanoparticles, which are smaller than nanoparticles, have been little studied. On the other hand, sub-nanoparticles smaller than nanoparticles have not been studied. In this study, we investigated the synthesis of bismuth sub-nanoparticles and their magnetic functions.

The synthesis was carried out using the dendrimer template reduction method. The number of atoms can be controlled by adjusting the equivalent amount of metal salts (Fig. 1). Bismuth particles with a particle diameter of about 1 nm were synthesized under conditions of loading of 4 wt% or less (Fig. 2). In addition, we report on the magnetic behavior of the bismuth particles depending on their particle size and valence.

Keyword : Nanoparticles; Bismuth; magnetism

ビスマスナノ粒子の合成により超伝導挙動といった特殊な磁気特性の発現が報告されているが、一方でナノ粒子より微小化したサブナノ粒子については殆ど研究されていない。また、粒径 1 nm 程度のサブナノ粒子はバルクやナノ粒子とは異なり構成原子数に依存した性質を示すことが知られている。そこで、本研究ではビスマスサブナノ粒子の合成と磁気機能の解明を目的に研究した。

合成はデンドリマー鋳型還元法を用いて行った。分子の内層に向けて電子密度が高くなる性質を有するデンドリマーを鋳型とし、金属塩を錯形成・還元することで合成する手法であり、金属塩の当量を調整することで原子数を制御できるものである（Fig.1）。担持量 4wt%以下の条件において、粒径 1 nm 程度のビスマス粒子を合成した（Fig.2）。併せて、ビスマス粒子の粒径や価数の違いによる磁性挙動を示したので報告する。

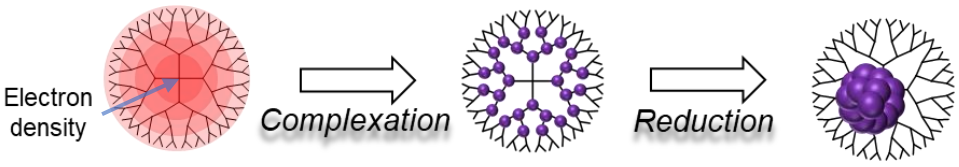


Fig1. Synthesis by template reduction method.

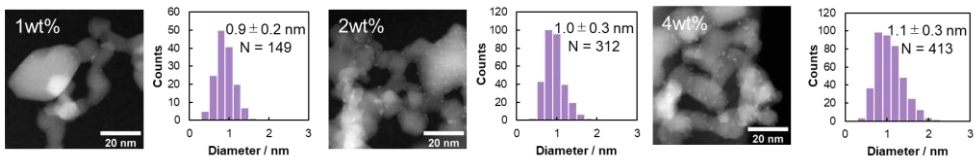


Fig2. TEM image and size distribution of Bi particles (1wt%, 2wt% and 4wt%) supported on TiO_2.

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:20 A1456(14号館 [5階] 1456)

[A1456-4am] 08. 触媒

座長：中田 明伸、浪花 晋平

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1456-4am-01]
第一遷移金属担持アルミナを触媒としたCO_2光還元反応

○安 大賢[1]、岡崎 めぐみ[1]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1456-4am-02]
Ru錯体/窒化炭素ポリマー複合光触媒上でのCO_2還元反応に対する光強度依存性

○仲田 竜一[1]、岡崎 めぐみ[1]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1456-4am-03]
長波長光に応答する金属硫化物光触媒を用いたZスキーム型可視光CO_2還元のフラックス合成による高活性化

○荒井 創大[1]、和田 浩太郎[1]、永塚 健悟[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1456-4am-04]
様々な助触媒を担持した$SrTiO_3$:Ir,Sb光触媒による可視光照射下での水を電子源とした単一粒子型CO_2還元

○伊藤 端菜[1]、植木 義也[1]、永塚 健悟[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1456-4am-05]
Fe, Cu金属ナノ粒子を担持したZrO_2光触媒によるCO_2の逐次的光還元反応とその機構解析

○大弓 知輝[1]、原 慶輔[1]、泉 康雄[1] (1. 千葉大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1456-4am-06]
ニッケル金属ナノ粒子を担持させた酸化チタン光触媒による二酸化炭素からC_1-C_3炭化水素化合物への変換

○関根 悠太[1]、大弓 知輝[1]、泉 康雄[1] (1. 千葉大学)

日本語
10:00 ~ 10:10

© 2024 公益社団法人日本化学会

[A1456-4am-07]
遷移金属酸化物表面でのCO_2光還元における光励起キャリアダイナミクス

○原 慶輔[1]、長谷川 綾香[1]、尾亦 彩奈[1]、二木 かおり[1]、泉 康雄[1] (1. 千葉大)

10:10 ~ 10:20
休憩

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1456-4am-08]
光アシストRWGS反応におけるPt/MoO_3触媒の酸化物担持による高活性化

○高見 大地[1]、桒原 泰隆[1]、山下 弘巳[1] (1. 阪大)

英語
10:30 ~ 10:40
[A1456-4am-09]
Development of Re complexes bearing various bipyridine-derived ligands for visible-light-driven carboxylation of organic molecules with CO_2

○Phurinat Lorwongkamol[1], Masaki Kitada[1], Taito Watanabe[1], Yutaka Saga[1], Tetsuya Kambe[1], Mio Kondo[2,1,3], Shigeyuki Masaoka[1] (1. Osaka University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. JST PRESTO)

日本語
10:40 ~ 10:50
[A1456-4am-10]
デラフォサイト型Cu酸化物の電気化学的二酸化炭素還元特性

○松鵜 恭弘[1]、安齊 亮彦[2]、堂ノ下 将希[2]、小林 浩和[3]、山内 美穂[2,3,4,5] (1. 九大理化、2. 九大先導研、3. 九大K-NETs、4. 東北大AIMR、5. 九大I2CNER)

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1456-4am-11]
銅ベース電極触媒を用いたCO_2電気還元による高付加価値化合物の生成

○山口 潤弥[1]、侯 暁凡[1]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] (1. 東京農工大学)

英語
11:00 ~ 11:10
[A1456-4am-12]
CoN_4C_x/KB触媒による二酸化炭素の電解還元に関する理論的研究

○ハサディー サリンヤ[1]、Manussada Ratanasak[1]、朝倉 清高[1]、荻原 仁志[3]、山中 一郎[2]、長谷川 淳也[1] (1. 北海道大学、2. 東京工業大学、3. 埼玉大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1456-4am-13]
酸性電解質中でのCO還元反応特性の解析とその固体高分子型セルへの展開

○栗原 諒[1]、名木田 海都[1]、伊藤 翔太朗[1]、加藤 慎太郎[1]、大橋 圭太郎[1]、向山 義治[1,2]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] (1. 阪大院基礎工太陽エネルギー化学研究センター、2. 東京電機大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

第一遷移金属担持アルミナを触媒とした CO_2 光還元反応

（東工大）○安 大賢・岡崎 めぐみ・前田 和彦
CO_2 photoreduction by first-row transition metal loaded-Al_2O_3 (*Tokyo Institute of Technology*)
○Daehyeon An, Megumi Okazaki, Kazuhiko Maeda

We have reported that an Fe oxyhydroxide (FeOOH) loaded onto the Al_2O_3 surface acted as a catalyst for the generation of HCOOH from CO_2 with a Ru(II) photosensitizer and 1-benzyl-1,4-dihydro-nicotinamide as an electron donor under visible light.[1)] This work suggests that other first-row transition metals also work as catalysts for the same reaction. In this work, we found that Zn showed the highest performance with ~90% CO_2 reduction selectivity, among the first-row metals examined. XRD measurement identified the loaded Zn species on Al_2O_3 to be $Zn(OH)(NO_3)(H_2O)$, which appeared to be active species for the HCOOH generation. In this presentation, the effects of preparation conditions for the Zn/Al_2O_3 catalysts on the CO_2 reduction activity will be given.
Keywords : Photocatalyst; CO_2 reduction; First-row transition metal

我々は Fe 酸水酸化物(FeOOH)を Al_2O_3 表面に担持したものが、Ru(II)光増感剤と電子供与体として 1,4-ジヒドロ-1-ベンジルニコチンアミドを用いて CO_2 から HCOOH を生成する触媒として作用することを報告した[1)]。この結果は、他の第一遷移金属も同様の反応の触媒として機能することを示唆している。調査した第一遷移金属の中で、Zn が CO_2 還元選択率 90%に達する高い性能を見せることがわかった。XRD 測定では、Al_2O_3 に担持された Zn 種は $Zn(OH)(NO_3)(H_2O)$であることが確認され、これが HCOOH 生成の活性種であると推定された。本発表では、Zn/Al_2O_3 の作成条件が CO_2 還元活性に及ぼす影響について説明する。

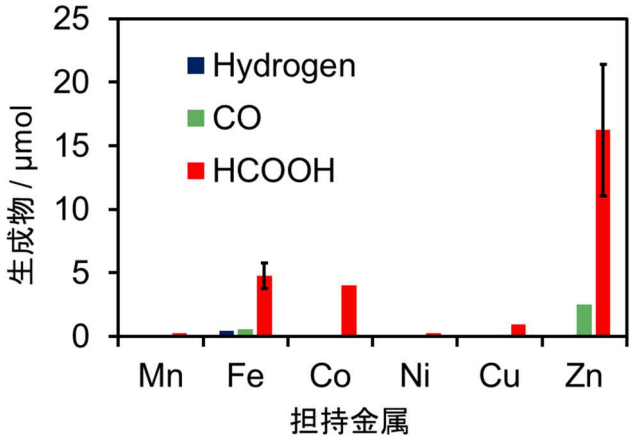


Figure 1. 第一遷移金属担持アルミナを用いた CO_2 光還元反応生成物分布

1) D. An, S. Nishioka, S. Yasuda, T. Kanazawa, Y. Kamakura, T. Yokoi, S. Nozawa, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202204948

© The Chemical Society of Japan

Ru 錯体/窒化炭素ポリマー複合光触媒上での CO_2 還元反応に対する光強度依存性

（東工大理 [1]）○仲田 竜一 [1]・岡崎 めぐみ [1]・前田 和彦 [1]

Light-intensity dependence of CO_2 reduction over Ru-complex/polymeric carbon nitride hybrid photocatalysts

([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○ Ryuichi Nakada,[1] Megumi Okazaki,[1] Kazuhiko Maeda[1]

Polymeric carbon nitride (PCN) is known to be a visible-light-driven photocatalyst for hydrogen production. A hybrid photocatalyst of PCN and a Ru(II) mono-nuclear complex (*trans*-(Cl)-Ru[$(PO_3H_2)_2$bpy$(CO)_2Cl_2$]; **RuP**) is active for visible-light CO_2 reduction reaction[1)]. Previously, this system has been studied with respect to Ru complexes and metal nanoparticle additives,[2)] which work as catalytic active sites[1)] and charge separators on the PCN surface, respectively. However, no study has been done on how the incident light intensity affects the CO_2 reduction activity. In this study, the light intensity dependence of the **RuP**/Ag/PCN hybrid photocatalyst was investigated to determine the factors contributing to the rate of CO_2 reduction reaction.

It was found that the rate of HCOOH production over the **RuP**/Ag/PCN photocatalyst increased linearly with increasing light intensity up to 5.0 mW cm $^{-2}$, indicating light absorption PCN governs the HCOOH production rate in this region. Above 5.0 mW cm $^{-2}$, the HCOOH production rate did not increase proportionally to the light intensity, suggesting that electron-hole recombination became dominant.

Keywords : Artificial photosynthesis, Hydrogen carrier, Formic acid

有機半導体のポリマー状窒化炭素(PCN)は水素生成に有用な可視光応答型光触媒として知られている。Ru(II)単核錯体触媒(*trans*-(Cl)-Ru[$(PO_3H_2)_2$bpy$(CO)_2Cl_2$]; **RuP**)と PCN 複合光触媒は、可視光照射下で CO_2 還元反応に活性を示すことが報告されている [1)]。これまでに CO_2 還元反応の活性点となる Ru 金属錯体 [1)]の種類や、電荷分離に寄与する金属ナノ粒子 [2)]の検討が行われてきたが、光強度が **RuP**/Ag/PCN 複合光触媒の CO_2 還元反応に対してどのような影響を及ぼすのかは明らかにされていない。本研究では **RuP**/Ag/PCN 複合光触媒の光強度依存性を調べ、CO_2 還元反応速度に寄与する要素を調べた。

5.0 mW cm $^{-2}$ 以下の光強度ではギ酸の生成速度が光強度の増加に対して、線形的に増加することが確認され、この領域ではギ酸生成速度は PCN の光吸収によって支配されていることがわかった。一方で、5.0 mW cm $^{-2}$ 以上の領域ではギ酸生成速度は光強度に対して線形的に増加せず、電子・ホール再結合の寄与が全反応速度に影響することが示唆された。

1) R. Kuriki, *et al.*, Visible-Light-Driven CO_2 Reduction with Carbon Nitride: Enhancing the Activity of Ruthenium Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2406-2409.

2) K. Maeda, *et al.*, Visible-light CO_2 reduction over a ruthenium(II)-complex/C_3N_4 hybrid photocatalyst: the promotional effect of silver species. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 9708-9715.

© The Chemical Society of Japan

長波長光に応答する金属硫化物光触媒を用いた Z スキーム型可視光 CO_2 還元のフラックス合成による高活性化

（東理大理[1]・東理大総研カーボンバリュー[2]）○荒井 創大[1]・和田 浩太郎[1]・永塚 健悟[1]・山口 友一[1,2]・工藤 昭彦[1,2]

Improvement in a Z-schematic CO_2 Reduction Activity under Visible Light Irradiation Utilizing a Long Wavelength Visible Light-Responsive Metal Sulfide Photocatalyst Prepared by a Flux Method

([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, [2]*Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Sota Arai,[1] Kotaro Wada,[1] Kengo Nagatsuka,[1] Yuichi Yamaguchi,[1,2] Akihiko Kudo[1,2]

We have reported Z-schematic CO_2 reduction under visible light irradiation using $Cu_{0.8}Ag_{0.2}Ga_{0.8}In_{0.2}S_2$ (BG: 2.1 eV) prepared by a solid-state reaction (SSR) as a reducing photocatalyst and reduced graphene oxide (RGO)-composited $CoO_x/BiVO_4$ as an O_2-evolving photocatalyst.[1)] However, a CO_2 reduction activity of the Z-scheme system is low at the present stage. In this study, we demonstrated Z-schematic CO_2 reduction under visible light irradiation employing fine $Cu_{0.8}Ag_{0.2}Ga_{0.8}In_{0.2}S_2$ particles prepared by a LiCl-CsCl flux method[2)] as a reducing photocatalyst.

SEM images of the obtained metal sulfide photocatalyst powders revealed that the ratio of fine particles increased in the flux-prepared samples compared with the SSR-prepared samples. Sacrificial CO_2 reduction under visible light was carried out over the metal sulfide photocatalyst. As the results, the amount of CO formation of the flux-prepared sample was about thirty times higher than that of the SSR-prepared sample. Furthermore, Z-schematic CO_2 reduction activity under visible light to form CO was significantly improved by applying the flux-prepared sample, giving 9.0% of a selectivity for CO evolution. In conclusion, we successfully developed the efficient Z-schematic CO_2 reduction system under visible light by using fine $Cu_{0.8}Ag_{0.2}Ga_{0.8}In_{0.2}S_2$ particles prepared by a flux method.

Keywords : Metal sulfide, CO_2 reduction, Visible light, Z-scheme, Flux method

当研究室では，固相法により調製した $Cu_{0.8}Ag_{0.2}Ga_{0.8}In_{0.2}S_2$ (BG: 2.1 eV)および RGO-($CoO_x/BiVO_4$)を組み合わせた Z スキーム系による可視光 CO_2 還元を報告している[1)]．しかし，本 Z スキーム系を用いた可視光 CO_2 還元の活性は低く，さらなる高活性化が求められる．そこで本研究では，LiCl-CsCl フラックス法[2)]により調製した本金属硫化物光触媒微粒子を用いることにより，Z スキーム型可視光 CO_2 還元を高活性化することを目的とした．

調製した光触媒粉末の SEM 像を観察したところ，フラックス法で調製した試料において微粒子の割合が固相法よりも多いことがわかった．次に，本金属硫化物光触媒を用いて犠牲試薬を含む水溶液からの可視光 CO_2 還元半反応を行ったところ，固相法のものと比べて CO 生成量が約 30 倍に向上した．フラックス法で調製した高性能な本光触媒と RGO-($CoO_x/BiVO_4$)を組み合わせた Z スキーム系を用いて可視光 CO_2 還元を行った結果，CO 生成量および選択率がそれぞれ 3 倍以上に向上した．以上のように，フラックス法により調製した $Cu_{0.8}Ag_{0.2}Ga_{0.8}In_{0.2}S_2$ 微粒子粉末を用いることで，従来の固相法のものを用いた場合よりも高活性な可視光 CO_2 還元を達成した．

1)S. Yoshino, *Doctoral dissertation of science at Tokyo University of Science*, **2021**.

2)S. Yoshino, A. Iwase, Y. Yamaguchi, T. M. Suzuki, T. Morikawa, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2323.

© The Chemical Society of Japan

様々な助触媒を担持した $SrTiO_3$:Ir,Sb 光触媒による可視光照射下での水を電子源とした単一粒子型 CO_2 還元

（東理大理[1]・東理大総研カーボンバリュー[2]）○伊藤 端菜[1]・植木 義也[1]・永塚 健悟[1]・山口 友一[1,2]・工藤 昭彦[1,2]

Single particulate CO_2 reduction under visible light irradiation over various cocatalysts-loaded a $SrTiO_3$:Ir,Sb photocatalyst using water as an electron donor

([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science,* [2]*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*)○Hana Ito,[1] Yoshiya Ueki,[1] Kengo Nagatsuka,[1] Yuichi Yamaguchi,[1,2] Akihiko Kudo[1,2]

We have reported that a $SrTiO_3$:Al photocatalyst doped with small amounts of Ir and Sb ($SrTiO_3$:Ir,Sb,Al) exhibited a high water splitting activity under visible light irradiation.[1)] It has also been reported that a $SrTiO_3$:Al loading of Ag and Co cocatalysts was active for CO_2 reduction under UV light irradiation.[2)] Therefore, CO_2 reduction under visible light irradiation as a single particle is expected to be achieved by loading of various cocatalysts on a $SrTiO_3$:Ir,Sb,Al photocatalyst. In this study, we demonstrated CO_2 reduction under visible light irradiation over a various cocatalysts-loaded $SrTiO_3$:Ir,Sb,Al photocatalyst using water as an electron donor.

CO_2 reduction over a $SrTiO_3$:Ir,Sb,Al photocatalyst loaded with various cocatalysts by a liquid phase reduction method was carried out under visible light irradiation. Notably, CO_2 reduction proceeded under visible light irradiation when Ag/Co and Au/Co cocatalysts were loaded, and H_2 and CO were obtained as the reduction products. Especially, the photocatalyst loaded with Au/Co cocatalysts showed a stable CO_2 reduction activity accompanied by O_2 evolution by water oxidation, giving 4% of the selectivity for CO evolution. Furthermore, the ratio of reacted electrons to holes was almost unity, indicating that CO_2 reduction proceeded using water as an electron donor. In conclusion, CO_2 reduction under visible light irradiation using water as an electron doner as a single particle was successfully achieved by loading of appropriate cocatalysts on the $SrTiO_3$:Ir,Sb,Al photocatalyst.

Keywords : CO_2 reduction; metal oxide; cocatalyst; transition metal-doping; visible light

当研究室では，Ir および Sb を微量ドーピングした $SrTiO_3$:Al（$SrTiO_3$:Ir,Sb,Al）光触媒による高効率な可視光水分解を達成している [1)]．ここで，Ir, Sb 未ドープ体の $SrTiO_3$:Al 光触媒は，Ag/Co 助触媒を担持することで紫外光照射下における水を電子源とした CO_2 還元に活性を示す [2)]．このことから，$SrTiO_3$:Ir,Sb 光触媒に適切な助触媒を担持することで，可視光照射下での CO_2 還元の駆動が期待できる．そこで本研究では，様々な助触媒を担持した $SrTiO_3$:Ir,Sb,Al 光触媒による可視光照射下での単一粒子型 CO_2 還元を目的とした．

液相還元法により種々の二元複合助触媒を担持した $SrTiO_3$:Ir,Sb,Al 光触媒を $NaHCO_{3\,(aq.)}$中に懸濁させ，CO_2 雰囲気下で可視光（$\lambda > 440$ nm）を照射した．その結果，Ag/Co および Au/Co 助触媒を担持した場合に可視光照射下で CO_2 還元反応が進行し，還元生成物として H_2 および CO が得られた．特に，Au/Co 助触媒を担持した場合，本反応は定常的に進行し，CO 生成選択率は最大 4%に達した．さらに，このときの電子正孔比はおおよそ 1 となり，本反応は水を電子源とした CO_2 還元であることがわかった．以上より，$SrTiO_3$:Ir,Sb,Al 光触媒に適切な助触媒を担持することにより，可視光照射下における水を電子源とした単一粒子型 CO_2 還元を初めて達成した．

1）海谷, 渡邊, 吉野, 山口, 工藤，第 126 回触媒討論会，P058 (2020).
2）S. Wang, K. Teramura, T. Tanaka *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater*. **2020**, *3*, 1468.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

Fe，Cu 金属ナノ粒子を担持した ZrO_2 光触媒による CO_2 の逐次的光還元反応とその機構解析

（千葉大院理）○大弓 知輝・原 慶輔・泉　康雄

Consecutive photoreduction of carbon dioxide using Fe and Cu nanoparticles supported on zirconium dioxide and the mechanistic analyses (*Graduate School of Science, Chiba University*) ○Tomoki Oyumi, Keisuke Hara, Yasuo Izumi

In this research, Fe and Cu metal nanoparticle-supported ZrO_2 photocatalysts were prepared using liquid-phase reduction and then treated under an H_2 atmosphere for zero-valent metal sites. Photocatalytic reactions were conducted under $^{13}CO_2$ and H_2, and the products were analyzed using GC-MS. For the Cu–ZrO_2 photocatalyst, the major product was ^{13}CO accompanied by $^{13}CH_4$ and $^{12}CH_4$, suggesting consecutive reaction steps. The Fe–ZrO_2 photocatalyst primarily produced $^{13}CH_4$, with a notable decrease in photo-production rate after 10 h of reaction. Additionally, EXAFS analysis showed that Cu sites on ZrO_2 were reduced to zero-valent metals, whereas Fe sites on ZrO_2 retained some oxides. Furthermore, Fe sites on ZrO_2 were effectively reduced by photoexcited electrons at the conduction band of ZrO_2 during photocatalysis.

Keywords : Photoreduction, carbon dioxide, Iron, Cupper, ZrO_2

本研究では、液相還元法により合成した Fe，Cu 金属ナノ粒子担持 ZrO_2 光触媒を，H_2 雰囲気下で高温還元処理してから同位体標識した $^{13}CO_2$（2.3 kPa）と H_2（21.7 kPa）中で光反応試験を行い，生成物変化を追跡した。その結果，Cu-ZrO_2 触媒では主生成物の ^{13}CO が 15.6 μmol h^{-1} g_{cat}^{-1} の速度で生成し，副生成物として $^{13}CH_4$，$^{12}CH_4$，$^{13}C_2H_6$ が生成する逐次的反応ステップが示された。また Fe-ZrO_2 触媒では，主生成物の $^{13}CH_4$ が 7.9 μmol h^{-1} g_{cat}^{-1} の速度で生成し，^{13}CO，$^{12}CH_4$，$^{13}C_2H_6$，$^{13}C_3H_8$ が副生したが，反応開始 10 時間で光生成速度が約 10%に落ちた。さらに Fe，Cu K 吸収端 EXAFS を追跡した結果，光反応試験開始時に Cu-ZrO_2 触媒の Cu サイトは H_2 処理後に 0 価になっていたが（Figure 1A），Fe-ZrO_2 触媒では酸化物が残っていた（Figure 1B）。しかし，光反応試験開始すると直ぐに，Fe-ZrO_2 触媒は光励起により ZrO_2 伝導体に励起された電子が Fe サイトを 0 価まで還元し（Figure 1B），$^{13}CH_4$ 生成を可能にした。

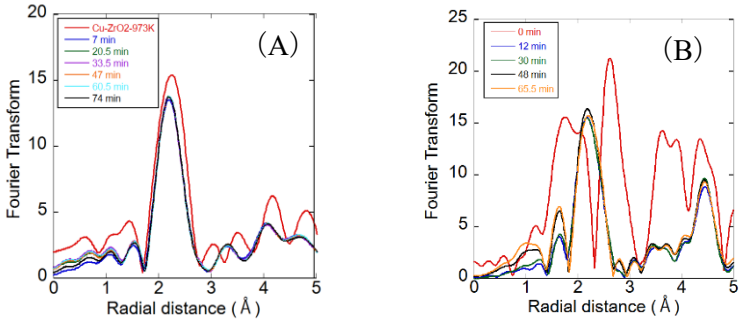


Figure 1. Cu K 吸収端 EXAFS（A）および Fe K 吸収端 EXAFS（B）の光照射中の経時変化。

© The Chemical Society of Japan

ニッケル金属ナノ粒子を担持させた酸化チタン光触媒による二酸化炭素から C_1~C_3 炭化水素化合物への変換

（千葉大）○関根 悠太・大弓 知輝・泉 康雄

Conversion of carbon dioxide into C_1–C_3 hydrocarbon compounds using titanium dioxide photocatalysts loaded with nickel metal nanoparticles (*Chiba University*) ○Yuta Sekine・Tomoki Oyumi・Yasuo Izumi

Photoreaction experiments were conducted using a TiO_2 photocatalyst loaded with Ni metal nanoparticles and $^{13}CO_2$ to examine how Ni nanoparticles and TiO_2 contribute to the CO_2 reduction reaction and how the difference in crystal structure and particle size of TiO_2 is reflected in the selectivity of the products. Ni–TiO_2 was synthesized by liquid-phase reduction, and then reduced under hydrogen at high temperatures for photoreaction experiments in $^{13}CO_2$ and H_2. The products were monitored by online GC-MS. Using rutile support, twice amount of $^{13}CH_4$ of that using the anatase support, and the subsequent reduction of ^{13}CO to $^{13}CH_4$ were found using anatase support (Figure 1A, B). These results with the time-course changes in the Debye–Waller factor and the number of oxygen defect sites on the TiO_2 surface based on $^{13}CO_2$ exchange reactions were correlated to photocatalysis.

Keywords: CO_2 photoreduction · TiO_2 · Ni · Oxygen vacancy · Hydrocarbon formation

Ni 金属ナノ粒子を担持させた TiO_2 光触媒と、$^{13}CO_2$ を用いた光反応実験を行い、Ni ナノ粒子、TiO_2 がどのように CO_2 還元反応に寄与しているか、TiO_2 の結晶構造や粒径の違いがどのように生成物の選択性に反映されるか考察した。液相還元法により Ni–TiO_2 を合成し、水素下で高温還元して $^{13}CO_2$ と H_2 中での光反応試験に供し、生成物変化を追跡した。ルチル担体の場合、アナターゼ担体の場合より 2 倍の $^{13}CH_4$ 生成を示したが、アナターゼ担体の場合 ^{13}CO から $^{13}CH_4$ への逐次還元が読み取れる (Figure 1A, B)。また、副生成物ながらアナターゼ担体の方が $^{13}C_2H_6$, $^{13}C_3H_8$ 生成が比較的多く、CO_2 から CH_x への還元過程と、CH_x から CH_4 あるいは C_2H_6, C_3H_8 生成へは別の表面サイトで独立に律されて進むことが分かった。Ni K 吸収端 XAFS に基づく局所構造および Debye-Waller 因子の経時変化や $^{13}CO_2$ 交換反応に基づく TiO_2 表面酸素欠陥サイト数との関連付けを進めている。

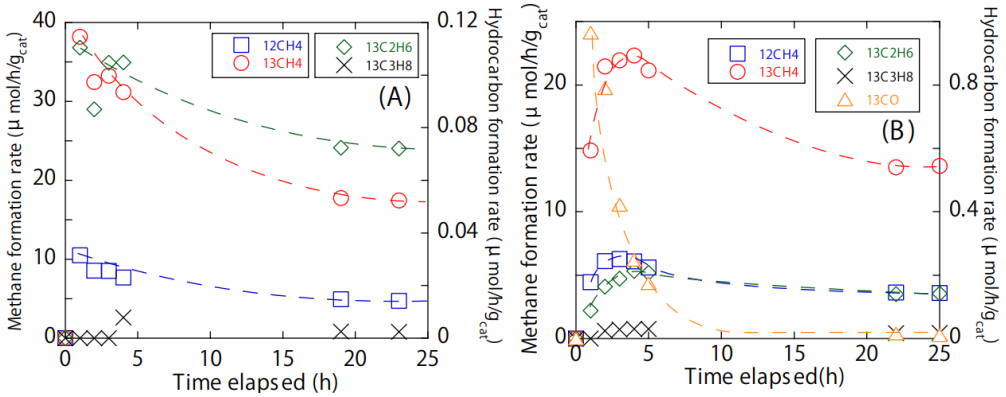


Figure 1. (A) Ni-JRC-TIO-6(ルチル型)および(B) Ni-JRC-TIO-14(アナターゼ型)を用いた CO_2 光還元試験の経時変化。$^{13}CO_2$ 2.3 kPa, H_2 21.7 kPa, 光触媒 20 mg。

© The Chemical Society of Japan

遷移金属酸化物表面での CO_2 光還元における光励起キャリアダイナミクス

（千葉大学[1]）○原 慶輔[1]・長谷川 綾香[1]・尾亦 彩奈[1]・二木 かおり[1]・泉 康雄[1]
Photo-excited carrier dynamics during the photoreduction of CO_2 on transition metal oxide surfaces ([1]*Graduate School of Science, Chiba University*) Keisuke Hara[1], Ayaka Hasegawa[1], Ayana Omata[1], Kaori Niki[1], Yasuo Izumi[1]

Transition metal oxides (TiO_2, ZrO_2) containing surface oxygen vacancies (Vo) can be divided into two groups when conducting CO_2 photoreduction reactions using H_2O or H_2 as reductants, based on whether they show activity with CO as the main product or not. To understand the factors controlling this activity, the adsorption structure of CO_2 and the electronic structure during CO_2 adsorption were studied using DFT calculations with VASP. Additionally, the dynamics of photoexcited carriers were tracked using Non-Adiabatic Molecular Dynamics. The activity correlates with CO_2 adsorption energy to Vo. In most oxides, except Rutile-TiO_2, CO_2 levels within the band gap influence the relaxation of excited electrons, essential for the reaction. Monoclinic-ZrO_2, with the fastest electron relaxation to CO_2 levels, showed the highest activity. Thus, CO_2 photoreduction activity depends on adsorption energy, the presence of CO_2 unoccupied levels in the band gap, and the speed of electron relaxation to these levels.

Keywords : CO_2 photoreduction, Photo excited carrier dynamics, Non Adiabatic Molecular Dynamics

表面酸素欠陥(Vo)を含む遷移金属酸化物(TiO_2, ZrO_2)単独で、H_2O 又は H_2 を還元剤として CO_2 光還元反応を行うと、主生成物を CO として、活性を示すものと示さないものに二分される。この活性を二分している因子を知るために、VASP による DFT 計算で CO_2 の吸着構造及び CO_2 吸着時の電子構造を、さらに Non Adiabatic Molecular Dynamics により光励起キャリアのダイナミクスを追跡した。各遷移金属酸化物の活性と Vo への CO_2 吸着エネルギーは Table 1 の通りであり、吸着エネルギーと CO_2 光還元活性は相関していることがわかる。CO_2 吸着時の状態密度を見ると、Rutile-TiO_2 以外ではバンドギャップ内に CO_2 の LUMO や LUMO+1 といった準位が現れ、その準位は励起電子の緩和先となる。最も活性の良い Monoclinic-ZrO_2 では約 500 fs で励起電子の半数が CO_2 の LUMO+1 へ緩和し、最終的に CO_2 アニオンラジカルへと還元され、反応が進行していくことが明らかとなった。これらから、CO_2 光還元活性は、CO_2 吸着エネルギー、CO_2 吸着時に非占有準位がバンドギャップ内に現れるかどうか、またその準位への励起電子緩和速度が支配していると考えられる。

Table 1. Kinetic Data on Photoreduction of CO_2 Using Transition Metal Oxide Photocatalysts and CO_2 Adsorption Energy on Transition Metal Oxide Vo Site.

Photocatalyst	^{13}CO production rate (μ mol/h/g)	CO_2 adsorption energy (eV)
Rutile-TiO_2	inactive	−0.39
Anatase-TiO_2	0.024	−1.41
Monoclinic-ZrO_2	1.8	−3.90
Tetragonal-ZrO_2	0.74	−3.08

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

光アシスト RWGS 反応における Pt/MoO_3 触媒の酸化物担持による高活性化

（阪大院工）○高見 大地・桑原 泰隆・山下 弘巳
Enhancement of Activity of Pt/MoO_3 Catalysts for Photo-Assisted RWGS Reaction by Supporting on Various Metal Oxide (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○ Daichi Takami, Yasutaka Kuwahara, Hiromi Yamashita

Photo-assisted reverse water gas shift (RWGS, $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$) reaction at low temperatures (around 473 K) have attracted much attention, aiming to utilize solar energy and waste heat. We have previously reported that RWGS reactions proceeded over Pt/MoO_3 catalysts below 473 K in the dark and that visible and near-infrared light irradiation enhanced the CO formation rate due to the photothermal effect of reduced MoO_3.[1)] In this study, the effects of supports on the catalytic activity were investigated by loading Pt and MoO_3 on various metal oxides. The activities and the surface temperature of catalysts are shown in Figure 1. ZrO_2-supported Pt/MoO_3 catalysts showed the highest catalytic activity. This enhancement would be attributed to the high dispersion of MoO_3 and the high surface temperature derived from the low thermal conductivity of ZrO_2 support.

Keywords : Reverse Water Gas Shift; Solar Light Utilization; Photothermal Effect; Oxygen Vacancy; Hydrogen Spillover

太陽光及び廃熱の利用を指向し，低温条件下での光アシスト逆水性ガスシフト (RWGS, $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$)反応が注目を集めている．当研究室ではこれまでに白金担持モリブデン酸化物(Pt/MoO_3)触媒が暗中低温(~473 K)条件下においてRWGSを進行させたこと，また還元型モリブデン酸化物の可視・近赤外光吸収特性を利用することで光照射によって触媒の表面温度が上昇し CO 生成速度が向上したことを報告した．[1)] 本研究では様々な金属酸化物に Pt 及び MoO_3 を担持させ，担体による触媒活性への影響を検討した．その結果，ZrO_2 に担持した触媒が光照射下で最も高い CO 生成速度を示した (Figure 1)．これは ZrO_2 に担持したことで，MoO_3 の分散性が高くなったこと，および触媒の熱伝導率の低下により熱拡散が抑制されたためであると考えられる．

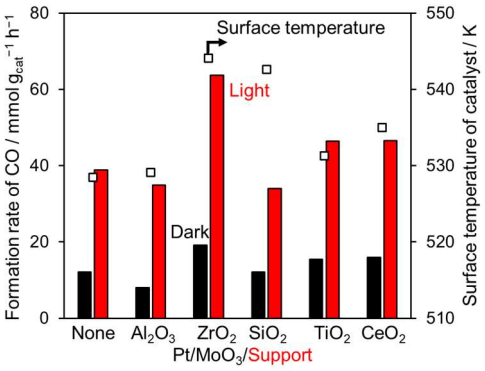


Figure 1. The CO formation rates and the surface temperature of the catalysts during RWGS reaction in the dark and under visible and near-infrared light irradiation.

1) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, and H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9, 13898–13907

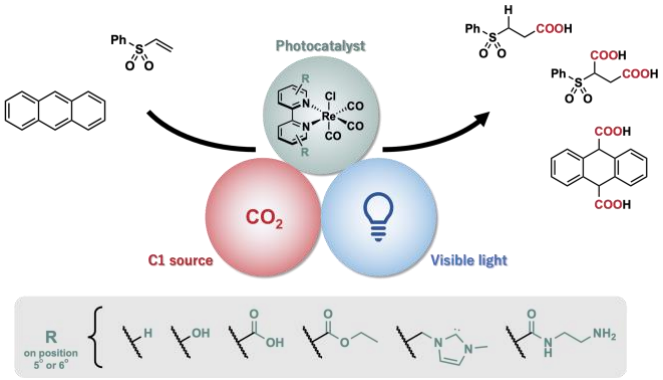
© The Chemical Society of Japan

Development of Re Complexes Bearing Various Bipyridine-derived Ligands for Visible-light-driven Carboxylation of Organic Molecules with CO_2

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*School of Science, Tokyo Institute of Technology,* [3]*JST PRESTO*) ○Phurinat Lorwongkamol,[1] Masaki Kitada,[1] Taito Watanabe,[1] Yutaka Saga,[1] Tetsuya Kambe,[1] Mio Kondo,[1,2,3] Shigeyuki Masaoka[1]

Keywords: visible light; photocatalysis; carboxylation; Re complex

Carboxylic acid moieties are one of the most important structural motifs in numerous bioactive molecules, pharmaceuticals, and functional materials. A carboxylic acid group can be directly installed using CO_2 as an abundant and non-toxic C1 resource. However, the use of this highly stable molecule is challenging, and conventional methods for installing CO_2 into organic molecules require strong nucleophilic reagents or harsh conditions. In this work, we aim to develop the photochemical carboxylation of organic molecules with CO_2 using metal-complex-based catalysts under mild conditions. We employed *fac*-[Re(2,2'-bipyridine)$(CO)_3$Cl], which has been widely known to promote CO_2 reduction[1,2]. Our photocatalytic system achieved the dicarboxylation reaction of phenyl vinyl sulfone in 86% yield with 2.4/1 selectivity of di- and mono-carboxylation products at room temperature and visible-light irradiation conditions. This is a rare example of the dicarboxylation of organic molecules with CO_2.[3] Furthermore, we accomplished the control of selectivity for mono- and di-carboxylation products simply by changing the reaction solvents. Collectively, this study demonstrates a new and unique property of the Re catalyst for the carboxylation of organic molecules with CO_2 by using the Re complex as a catalyst. Development of a series of Re complex derivatives for improving the reactivity is ongoing, and the details will be given in the presentation.



1) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, *286*, 536. 2) Y. Yamazaki, M. Miyaji, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 6640. 3) T. Ju, Y.-Q. Zhou, K.-G. Cao, Q. Fu, J.-H. Ye, G.-Q. Sun, X.-F. Liu, L. Chen, L.-L. Liao, D.-G. Yu, *Nat. Catal.*, **2021**, *4*, 304.

© The Chemical Society of Japan

デラフォサイト型 Cu 酸化物の電気化学的二酸化炭素還元特性

(九大理化[1]・九大先導研[2]・九大 K-NETs[3]・東北大 AIMR[4]・九大 I²CNER[5])
○松鵜恭弘[1]・安齊亮彦[2]・堂ノ下将希[2]・小林浩和[3]・山内美穂[1,2,3,4,5]

Catalytic properties of delafossite-type Cu oxides for electrochemical CO_2 reduction reaction

(*[1]Department of Chemistry, School of Science, Kyushu University*, *[2]Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,* *[3]Research Center for Negative Emissions Technologies, Kyushu University*, *[4]Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University,* *[5]International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University*)
○ Takahiro Matsuu,[1] Akihiko Anzai,[2] Masaki Donoshita,[2] Hirokazu Kobayashi,[3] Miho Yamauchi[1,2,3,4,5]

Cu catalysts are known to produce hydrocarbons such as methane and ethylene in electrochemical CO_2 reduction (eCO_2R) [1-3]. To control the product selectivity in eCO_2R, we focus on delafossite-type oxides ($CuMO_2$, M=Al, Fe, etc.) which contain a unique layered structure of monovalent Cu ions (Fig. 1). The cation substitution of M sites can modulate both the geometric (Cu–Cu distance) and band structures of the Cu oxides. In this study, we have prepared $CuAlO_2$ and investigated its catalytic property.

The catalyst was synthesized by the Pechini method and characterized by X-ray diffraction measurement which showed that the catalyst was attributable to 3R type delafossite with a space group of $R\bar{3}m$ (Fig. 1). The catalytic property was evaluated using a flow–type cell[4]. Several products from eCO_2R were obtained.

Keywords: *Electrochemical CO_2 reduction; Delafossite*

銅触媒は、電気化学的な二酸化炭素還元（eCO_2R）においてメタンやエチレン等の有用な炭化水素化合物を与えることが知られている[1-3]。我々は、1 価の銅イオンからなる層状構造を有するデラフォサイト型酸化物 $CuMO_2$（M=Al, Fe など）に着目する (Fig. 1)。この酸化物は M サイトを異なる金属カチオンで置換することにより、銅イオン間の距離およびバンド構造を制御することが可能である。本研究では、M サイトに Al が導入された $CuAlO_2$ を合成し、その eCO_2R 特性を調べることを目的とした。

試料は錯体重合法により合成した。粉末 X 線回折測定により空間群 $R\bar{3}m$ の三方晶の結晶構造を確認し、3R 型のデラフォサイト構造を有することを明らかにした (Fig. 1)。フローセル [4]を用いて eCO_2R 特性を評価したところ、種々の eCO_2R 生成物が得られた。当日は、$CuMO_2$ の eCO_2R 特性について詳細な議論を行う。

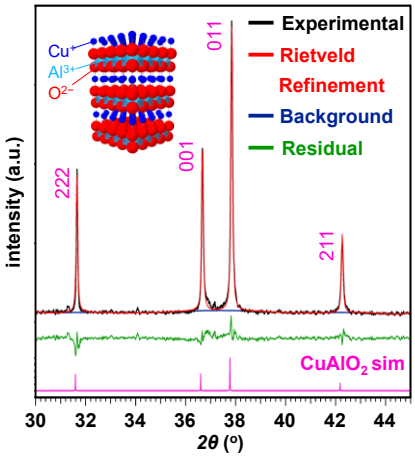


Fig. 1 $CuAlO_2$ の結晶構造と粉末 X 線回折パターン

1) Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Electrochim. Acta.*, 39, 1833–1839 (1994).
2) A. Anzai, M. Liu, K. Ura, T. G. Noguchi, A. Yoshizawa, K. Kato, T. Sugiyama, M. Yamauchi, *Catalysts*, 12, 478 (2022).
3) M. Sun, J. Cheng, M. Yamauchi, *Nat. Commun.*, in press.
4) S. Ma, M. Sadakiyo,M. Heima, R. Luo, R. Haasch, J. Gold, M. Yamauchi, P. Kenis, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 47-50 (2017).

© The Chemical Society of Japan

Production of High Value-added Chemicals by the CO_2 Electroreduction with Copper-based Electrocatalysts

(*Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Xiaofan Hou, Junya Yamaguchi, Kenji Kamiya, Eika W. Qian

Keywords: Copper-based electrocatalysts, CO_2RR, High value-added, High selectivity

Recycling CO_2 to carbonaceous feedstock via CO_2 electrochemical reduction reaction (CO_2RR) is a feasible solution for environmental problems caused by gradually increased CO_2 content in the atmosphere.[1] As a reliable CO_2RR electrode material, Cu-based catalysts have received particular attention on account of its unique properties toward C_{2+} products and cost-effectiveness.[2] Unfortunately, when using Cu as catalysts, products such as a certain amount of H_2 or other unintended products are also produced with the high value-added C_{2+} molecules simultaneously.[3] Herein, we suggested using Co to improve C_{2+} selectivity, and synthesized a reasonably designed CuCo catalysts with better balance of high selectivity and high overpotential for the practical application of CO_2RR.

The CuCo was formed first through electrodeposition method and then oxidation process. It showed exceptional activity and achieved about 48% selectivity toward ethanol at -1.3 V vs. Ag/AgCl, superior to other electrolysis potential in CO_2-saturated $KHCO_3$ electrolyte (Figure 1). CO_2RR selectivity decreased with increased electrolysis potential. H_2 obtained during the electrolysis process was also detected and present in all samples regardless of the electrolysis potential. And when ionic liquid was substituted for $KHCO_3$ aqueous electrolyte, the H_2 evolution can be dramatically suppressed. It can be attributed to that, positively charged cations may interact strongly with the electrode, preventing proton diffusion to the electrode surface and reducing the number of active sites for hydrogen evolution.

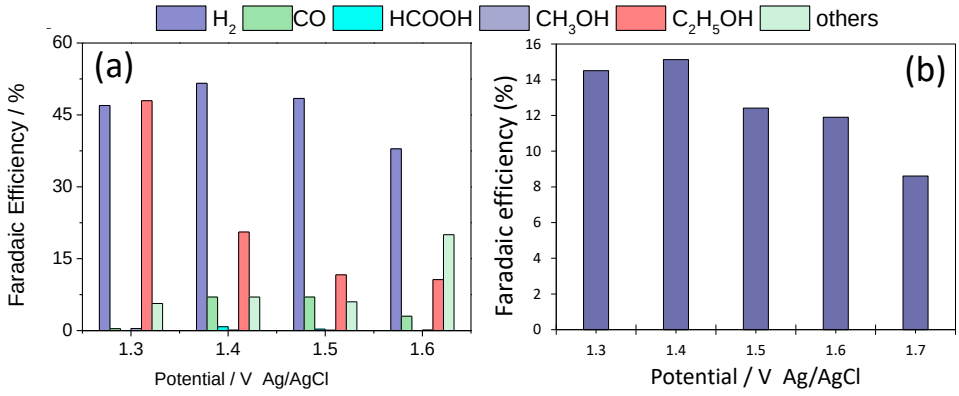


Fig. 1. Faradaic efficiency of products at different applied potentials for CuCo in (a) $KHCO_3$ electrolyte, (b) ionic liquid.

1) S. Popovic, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 14736.
2) F. Yang, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1088. 3) D. Ren, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8239.

© The Chemical Society of Japan

DFT Study of the Catalytic Active Site of CoN_4C_x on KB for Electroreduction of CO_2 to CO

([1]*Hokkaido University,* [2]*Tokyo Institute for Technology,* [3]*Saitama University*) ○ Sarinya Hadsadee,[1] Manussada Ratanasak,[1] Kiyotaka Asakura,[1] Hitoshi Ogihara,[3] Ichiro Yamanaka,[2] Jun-ya Hasegawa[1]

Keywords: Density Functional Theory; Co-N-C catalysis; Electrocatalysis; CO_2; CO

A novel electrocatalyst, CoN_4C_x on Ketjenblack (KB), has been reported to exhibit high performance in CO formation during the CO_2 reduction reaction (CO_2RR).[1] However, the structure of CoN_4C_x on KB and its CO_2RR activity remain unclear. Therefore, theoretical research using density functional theory has been conducted to further explore the electrolytic reduction mechanism of CO_2 using KB-supported Co-N-C catalysts. Based on the previous experimental data, various Co-N-C catalyst models were constructed to represent the coordination number of Co-N bonds and the distances of Co-N bonds. To determine the structure of CoN_4C_x on KB, the interaction between the Co atom in the CoN_4C_x molecule and the underlying pyridinic N-doped defect graphene results in the formation of a Co-coordinated five N atoms (CoN_5) active site. Additionally, the different graphene supports significantly influence the stability of the active site. Focusing on the reactivity of CO_2RR, we discovered that the adsorption energy of CO depends on the spin state of the Co center and Co-N bonds in CoN_4C_x/KB. As shown in Figure, the model catalysts in our study were classified into two groups with different reactivity against hydrogenation of CO_2. Detailed explanation will be given in the presentation. Our results highlight the crucial role of KB-supported Co-N-C catalysts for further design and development of efficient CO_2RR.

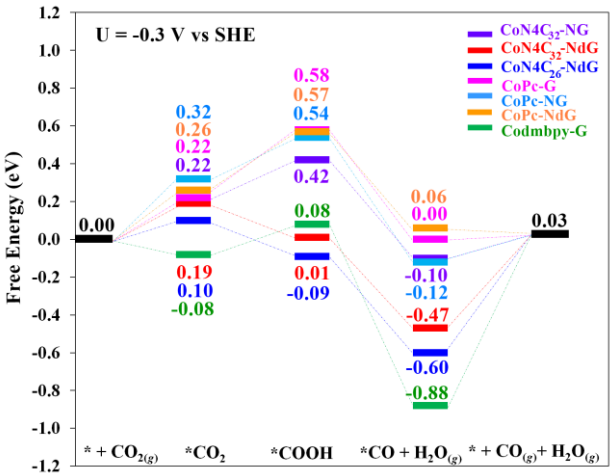


Figure Free energy profile of CO_2RR catalyzed by various Co–N–C/KB. Electrode potential with −0.3 V (vs SHE) is applied with the hydrogen electrode model.[2]

1) S. Iguchi, S. Jia, Y. Ogishima, Y. Senba, H. Ogihara, and I. Yamanaka, *Energy Fuels*. **2022**, *36*, 2300.
2) J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886.

© The Chemical Society of Japan

酸性電解質中での CO 還元反応特性の解析とその固体高分子型セルへの展開

（阪大院基礎工太陽エネルギー化学研究センター[1]・東京電機大学 [2]）○栗原 諒 [1]・名木田 海都 [1]・伊藤 翔太朗 [1]・加藤 慎太郎 [1]・大橋 圭太郎 [1]・向山 義治 [1,2]・原田 隆史 [1]・中西 周次 [1]・神谷 和秀 [1]

Study on Electrochemical CO Reduction in Acidic Environments for the Development of Solid Polymer Electrolyte Systems Utilizing Cation Exchange Membranes ([1]*Research Center for Solar Energy Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Tokyo Denki University*) ○Ryo Kurihara,[1] Kaito Nagita,[1] Shotaro Ito,[1] Shintaro Kato,[1] Keitaro Ohashi,[1] Yoshiharu Mukouyama,[1,2] Takashi Harada,[1] Shuji Nakanishi,[1] Kazuhide Kamiya[1]

Electrochemical CO_2 reduction is gaining attention for achieving a carbon neutral society. In the acidic electrolytes, the dissolution of CO_2 gas can be suppressed, enhancing CO_2 utilization efficiency. However, the hydrogen evolution reaction would be dominant under acidic condition. In this study, to establish guidelines for a solid polymer electrolyte system using an acidic cation exchange membrane, we focused on the electrochemical reduction of CO (an intermediate of C_{2+} compounds) in acidic solutions. The aim of this study to explore the necessary conditions for selectively producing C_{2+} compounds.

Keywords : Electrochemical CO_2 reduction, Acidic electrolyte, Cation exchange membrane

カーボンニュートラルの実現に向けて CO_2 電解還元が大きな注目を集めている。酸性電解質を用いた CO_2 電解は、CO_2 ガスが溶解しないため、基質ガスの利用効率向上が見込める。特に堅牢でイオン伝導度の高いカチオン交換膜(CEM)を搭載した固体高分子型セルによる高効率な CO_2 電解の実現が望まれる。しかし、CEM などの酸性電解質では競合反応である水素発生反応が優先的に進行することが課題である。

本研究は CEM を搭載した固体高分子型セルでの電解系構築の指針を得るために、酸性液体電解質中で C_{2+}化合物の中間体である CO を還元した。これにより酸性条件下で C_{2+}の選択的生成に必要な条件を検討した。その結果、電流密度の増加とともに水素の選択性が抑制され、C_{2+}の選択性が向上した(図 1 (a))。有限要素法を用いた電極表面 pH のシミュレーション結果を図 1 (b)に示す。この結果から、C_{2+}の選択性と電極表面 pH に相関があることが確認された [1]。発表では CEM を搭載した固体高分子型セルでの CORR の結果についても紹介する。

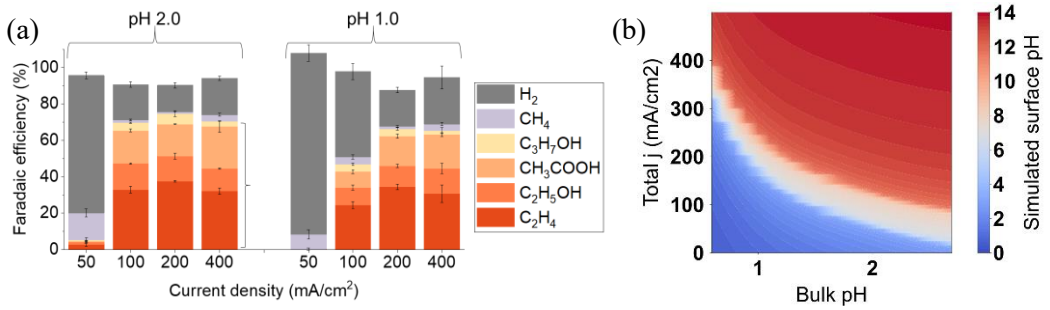


図 1(a)酸性電解液による CO 電解生成物の選択性 (b)電極表面 pH シミュレーション結果

[1] R. Kurihara *et al*. *Adv. Mater. Interfaces*, 2023, 2300731

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:20 A1458(14号館 [5階] 1458)

[A1458-4am] 08. 触媒

座長：山口 友一、冨田 修

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1458-4am-01]
CdS/g-C_3N_4複合光触媒を用いた可視光・気相での硫化水素分解性能向上の検討

○片山 智文[1]、永田 衛男[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1458-4am-02]
Ru錯体修飾TiO_2を用いたニトロベンゼンの可視光光触媒還元

○小田 翔也[1]、田中 淳皓[1]、古南 博[1] (1. 近畿大理工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[A1458-4am-03]
ポルフィリン含有疎水性Zr-MOFを用いた光触媒的過酸化水素生成

○水谷 志穂理[1]、近藤 吉史[1]、桑原 泰隆[1]、森 浩亮[1]、山下 弘巳[1] (1. 阪大院工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1458-4am-04]
アニオン性ポリマー修飾による色素増感型光触媒を用いたZ-scheme水分解の活性向上

○山本 悠可[1]、西岡 駿太[1]、三石 雄悟[2]、佐山 和弘[2]、Thomas Mallouk[3]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、3. ペンシルベニア大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1458-4am-05]
$Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$のナノ粒子化と光触媒活性の向上

○植木 広登[1]、相原 賢太[1]、岡崎 めぐみ[1]、石割 文崇[2]、佐伯 昭紀[2]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大学、2. 大阪大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1458-4am-06]
$Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$を光触媒として用いた水の酸化反応におけるルテニウム助触媒の担持効果

○岡崎 めぐみ[1]、田村 誼峻[1]、植木 広登[1]、石割 文崇[2]、杉本 邦久[3]、佐伯 昭紀[2]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大学、2. 大阪大学、3. 近畿大学)

英語
10:00 ~ 10:10
[A1458-4am-07]
カチオンをドープした層状ペロブスカイト型酸窒化物$K_2LaTa_2O_6N$の光触媒活性

© 2024 公益社団法人日本化学会

○土角 英也[1]、城間 裕太[1]、東暁 樊[2]、岡崎 めぐみ[1]、野澤 俊介[2]、前田 和彦[1] (1. 東京工業大、2. 高エネルギー加速器研究機構)

10:10 ~ 10:20

休憩

日本語

10:20 ~ 10:30

[A1458-4am-08]

機械学習による新規可視光応答性金属硫化物光触媒の開発

○各務 風雅[1]、馬場 隆斗[2]、植木 義也[1]、原嶋 庸介[2,3]、山口 友一[1,4]、藤井 幹也[2,3]、工藤 昭彦[1,4] (1. 東理大理、2. 奈良先端大物質、3. 奈良先端大DSC、4. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

10:30 ~ 10:40

[A1458-4am-09]

フラックス法により調製した種々の長波長応答性金属硫化物光触媒を用いた可視光水分解用Zスキーム系の開発

○中尾 陸[1]、和田 浩太郎[1]、永塚 健悟[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

10:40 ~ 10:50

[A1458-4am-10]

$ANbO_3$:Ir,Zr(A = K, Na)光触媒を用いた単一粒子型可視光水分解

○須藤 夏希[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東京理大、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

10:50 ~ 11:00

[A1458-4am-11]

遷移金属をドーピングした$SrTiO_3$:Al光触媒を用いた可視光水分解における反応温度依存性

○菊地 恵理佳[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

11:00 ~ 11:10

[A1458-4am-12]

複合助触媒を担持した金属酸化物光触媒を用いた水分解における特異的なO_2貯蔵

○足立 響子[1]、須藤 夏希[1]、八木橋 克[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

11:10 ~ 11:20

[A1458-4am-13]

Ir,Sb 共ドープ$SrTiO_3$光触媒に担持する助触媒の検討

○八久保 鉄平[1]、山口 友一[2,3]、工藤 昭彦[2,3] (1. 住友大阪セメント株式会社、2. 東理大理、3. 東理大理総研カーボンバリュー)

© 2024 公益社団法人日本化学会

CdS/g-C_3N_4 複合光触媒を用いた可視光・気相での硫化水素分解性能向上の検討

（東京理科大院工 [1]）○片山 智文 [1]・永田 衞男 [1]

Visible-Light Driven Gas Phase Hydrogen Sulfide Photodegeneration using CdS/g-C3N4 Hybrid Photocatalyst ([1]*Department of Industrial Chemistry, Graduate School of Engineering., Tokyo University of Science*) ○Tomofumi Katayama,[1] Morio Nagata[1]

Hydrogen sulfide is a toxic and bad-odor gas emitted from factories and power plants. It is difficult to decompose hydrogen sulfide to a completely odorless concentration using current industrial methods. In this study, we succeeded in decomposing hydrogen sulfide to almost 0 ppm using a photocatalyst. In addition, we found that the degradation of the catalyst over time was caused by sulfate ions adhering to the catalyst surface and investigated regeneration methods by washing and photoirradiating the catalyst.

Keywords : Photocatalyst; Visible-Light Driven; Hydrogen Sulfide; Carbon Nitride

硫化水素は有毒・悪臭のある気体であり、化学工場や地熱発電所等から発生する。硫化水素分解に関して、工業的手法や光触媒を用いた先行研究は 100-1000 ppm 程度の高濃度のものや純硫化水素などを対象にしており [1]、低濃度のものを高度に分解する研究は少ない。光触媒を用いた硫化水素分解は液相吸着を行い犠牲剤として利用するものが多く、本研究では気相での直接分解を試みて実験を行った。

実際に、可視光応答性光触媒 2 種を複合したものを用い、10 ppm H_2S 通気を光照射下で行うことで H_2S をほぼ 0 ppm まで分解することに成功した。加えて、先に報告していた [2]触媒の経時劣化に関して、硫酸イオンの触媒表面への付着によるものである事がわかり、触媒の洗浄及び光照射による再生法を検討した。

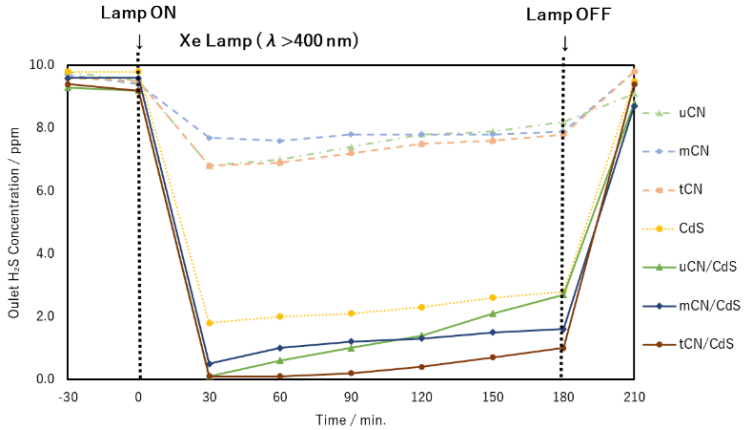


Figure 1. 可視光照射による硫化水素の光触媒分解

1) M. Dan, S. Yu, Y Li, et al, *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, **2020**, 42, 100339.
2) Tomofumi Katayama, Morio Nagata, *ChemistrySelect*, **2023**, 8, 40, e202302709.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

Ru 錯体修飾 TiO_2 を用いたニトロベンゼンの可視光光触媒還元

（近畿大理工）・○小田 翔也・田中 淳皓・古南 博
Photocatalytic reduction of nitrobenzene under irradiation of visible light with Ru-complex modified TiO_2. (*Faculty of Science & Engineering, Kindai University*)○Shoya Oda, Atsuhiro Tanaka, Hiroshi Kominami

Titanium dioxide (TiO_2) is the representative semiconductor that exhibits a photocatalytic activity in the hydrogenation of nitro groups to amino groups under UV light irradiation. To make TiO_2 responsive to visible light, various methods have been proposed, including hetero atom doping, inorganic complex modification, and nanoparticle modification. Sensitization with dyes that absorb visible light is also effective. Ru complexes are commonly utilized as dyes for solar cells due to their stable electronic excitation states and absorption in the visible light region.

In this study, TiO_2 was modified with Ru complexes by impregnation. As expected, the modified TiO_2 samples exhibited absorption in the visible light region. The modified TiO_2 samples were used for the hydrogenation of nitrobenzene (NB) to aniline (AN) under visible light irradiation. A high yield of AN (95%) was achieved with an apparent quantum efficiency of 13.6%.

Keywords : photocatalyst; Ruthenium dyes; nitrobenzene

酸化チタン（TiO_2）はニトロ基からアミノ基への変換反応などにおいて優れた光触媒作用を示す [1]。紫外光応答型光触媒である TiO_2 を可視光に応答させる方法として、異元素ドープ、無機錯体修飾、金属ナノ粒子修飾などが提案されている。また、可視領域に吸収帯をもつ色素を TiO_2 上に修飾する色素増感も有力である。Ru 錯体は電子励起状態が安定であり可視光領域に幅広い吸収をもつため、太陽電池の色素増感剤として利用されている [2]。

本研究では、可視領域に幅広い吸収帯をもつ Ru 錯体を TiO_2 表面に含浸法にて修飾した。期待通り、調製した Ru 錯体修飾 TiO_2 は可視光領域に吸収を示した。つぎに、これを用いた可視光照射下における物質変換反応を検討した結果、ニトロベンゼン（NB）が高い収率（約 95%）でアニリン（AN）へと還元されることがわかった（Fig. 1）。また、可視領域における見かけの量子効率は最大 13.6%に達成した。各種調製条件や反応条件の影響についても報告する。

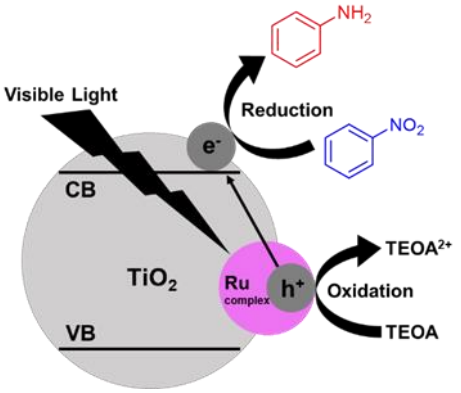


Fig. 1 Reduction of NB to AN under irradiation of visible light over $Ru_{complex}/TiO_2$.

1) Imamura *et al*., *Chem. Commun*., **48**, 4356 (2012).
2) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).

© The Chemical Society of Japan

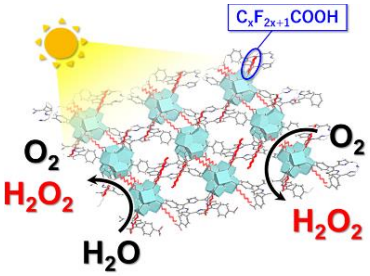
ポルフィリン含有疎水性 Zr-MOF を用いた光触媒的過酸化水素生成

（阪大院工）○水谷 志穂理・近藤 吉史・桑原 泰隆・森 浩亮・山下 弘巳
Photocatalytic hydrogen peroxide production using porphyrin-based hydrophobic Zr-MOFs (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Shiori Mizutani, Yoshifumi Kondo, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Hiromi Yamashita

Hydrogen peroxide (H_2O_2) has attracted much attention as not only an eco-friendly oxidant but also a promising liquid fuel alternative to fossil fuels. We have focused on metal-organic frameworks (MOFs) as photocatalysts for H_2O_2 production. MOFs are coordination compounds composed of metal oxide clusters and organic linkers. MOFs have great potential as photocatalysts due to their inherent structural characteristics, porosity, high surface area, and versatile modularity. In this work, we performed photocatalytic H_2O_2 production from dioxygen and water using porphyrin-based Zr-MOFs under visible-light (λ > 420 nm) irradiation and investigated effects of hydrophobicity of Zr-MOFs in H_2O_2 production. Perfluoroalkyl carboxylic acids were modified on Zr-MOFs to make them hydrophobic. Photocatalytic H_2O_2 production was significantly enhanced by hydrophobization of Zr-MOFs.
Keywords : Metal-Organic Framework; Hydrogen peroxide; Hydrophobicity

過酸化水素(H_2O_2)は低環境負荷な酸化剤として広く用いられており、近年、燃料電池の燃料としても注目されている。光を駆動力として酸素と水からH_2O_2を製造する光触媒的手法はクリーンな製造方法として期待されている[1)]。我々は本反応を駆動する光触媒材料としてMetal-Organic Framework(MOF)に着目した[1,2)]。MOFは金属酸化物クラスターと有機リンカーで構築される無機有機ハイブリット材料であり、クラスターやリンカーを適切に組み合わせることでMOFの細孔構造や物理化学的特性を容易に制御することができる。本研究グループにおいて、ポルフィリン環を有するTetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin(TCPP)をリンカーとしたMOFを光触媒として用いることで、純水中で水と酸素からH_2O_2が生成することを見出している[3)]。一方、純水中における酸素と水からのH_2O_2生成反応での課題点として、①水中で酸素濃度が希薄であることによる酸素との低い反応性と②MOFのクラスター上でのH_2O_2の分解が挙げられる。

本研究では、これらの課題を克服するためにZr-MOF光触媒を疎水化し、H_2O_2生成量の向上を試みた。ソルボサーマル法によってZr-MOFを調製し、パーフルオロカルボン酸を用いてZr-MOFの疎水化を行った。調製したZr-MOFを用いて純水中でのH_2O_2生成反応を行ったところ、可視光照射下でH_2O_2が生成し、Zr-MOFの疎水化によりH_2O_2生成量が大幅に向上することを見出した。



1) Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem* **2022**, *8*, 2924.
2) Y. Kondo, K. Honda, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Kobayashi, H. Yamashita, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 14825.
3) Y. Kondo, K. Hino, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 9530.

© The Chemical Society of Japan

アニオン性ポリマー修飾による色素増感型光触媒を用いた Z-scheme 水分解の活性向上

（東工大理[1]・産総研[2]・ペンシルベニア大[3]）○山本 悠可[1]・西岡 駿太[1]・三石 雄悟[2]・佐山 和弘[2]・Thomas Mallouk[3]・前田 和彦[1]
Anionic polymer modification of dye-sensitized photocatalysts to improve activity of Z-scheme water splitting ([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology,* [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* [3]*University of Pennsylvania*) ○Haruka Yamamoto,[1] Shunta Nishioka,[1] Yugo Miseki,[2] Kazuhiro Sayama,[2] Thomas E. Mallouk,[3] Kazuhiko Maeda[1]

Dye sensitization is one of the methods to make semiconductor photocatalysts with a large band gap responsive to visible light. In Z-scheme water splitting using Ru(II) complex-modified $Pt/HCa_2Nb_3O_{10}$ nanosheets as a hydrogen-producing photocatalyst in the presence of I_3^-/I^- redox, the activity of water splitting was improved by modifying the photocatalyst surface with an anionic polymer, sodium polystyrenesulfonate (PSS).[1)] This is due to the electrostatic repulsion between PSS and I_3^- in the solution, which inhibits the back electron transfer reaction, the reduction of I_3^-. In this study, we attempted to improve the activity by modifying sodium polymethacrylate (PMA) instead of PSS as an anionic polymer. As a result, we respectively obtained a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency of 0.12%, and an apparent quantum yield of 5.1% based on the O_2-evolution rate at 420 nm.[2)] These are highest values among the dye-sensitized water splitting systems reported so far.[2)] The suppression of the back electron transfer reaction was observed by transient absorption measurements, and it was found that the suppression effect differed between PSS and PMA.
Keywords : Dye-sensitized photocatalyst; Water splitting; Surface modification

バンドギャップの大きな半導体光触媒を可視光応答させる方法の一つとして色素増感がある。Ru(II)錯体修飾 $Pt/HCa_2Nb_3O_{10}$ ナノシートを水素生成光触媒とし、ヨウ素レドックスを用いた Z-scheme 水分解において、光触媒表面にアニオン性ポリマーのポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS)を修飾することにより、水分解の活性が向上することが報告されている[1)]。これは、溶液中の I_3^- と PSS が静電反発を起こし、逆反応である I_3^- の還元反応が抑制されるためである。本研究では、PSS の代わりにポリメタクリル酸ナトリウム(PMA)を修飾することで活性向上を試みた。その結果、PtO_x/H-Cs-WO_3 と組み合わせた Z-scheme 水分解において太陽光エネルギーの水素への変換効率 0.12%、420 nm における見かけの量子収率 5.1%と色素増感型光触媒を用いた水分解において最高値を達成した[2)]。また、過渡吸収測定を行うことで逆電子移動反応の抑制効果を観測し、PSS と PMA で抑制効果が異なることがわかった。

1) S. Nishioka, K. Hojo, L. Xiao, T. Gao, Y. Miseki, S. Yasuda, T. Yokoi, K. Sayama, T. E. Mallouk, K. Maeda, *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eadc9115.
2) H. Yamamoto, S. Nishioka, L. Xiao, Y. Miseki, K. Sayama, T. E. Mallouk, K. Maeda, *Solar RRL* **2023**, *7*, 2300629.

© The Chemical Society of Japan

$Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ のナノ粒子化と光触媒活性の向上

（東工大理[1]・阪大院工[2]）○植木 広登[1]・相原 賢太[1]・岡崎 めぐみ[1]・石割 文崇[2]・佐伯 昭紀[2]・前田 和彦[1]

Improved photocatalytic activity of $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ nanoparticles ([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Hiroto Ueki,[1] Kenta Aihara,[1] Megumi Okazaki,[1] Fumitaka ishiwari,[2] Akinori Saeki,[2] Kazuhiko Maeda[1]

An oxyfluoride $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ (PTOF) is a promising photocatalyst that can reduce and oxidize water stably under visible light irradiation in the presence of the appropriate electron donor and acceptor, respectively.[1)] A microwave-assisted hydrothermal (MHT) method is a superior synthesis method to a solid-state reaction method for PTOF. By using $TiCl_4$ as a raw material, it has been reported that PTOF (chl-PTOF) with 0.5–1 μm particle sizes were obtained.[2)] However, the $TiCl_4$ precursor is not completely stable in the aqueous solution and produces an insoluble precipitate and hydrogen chloride gas. In this study, titanium citrate complex, which is a water-soluble titanium complex, was used as an alternative precursor for PTOF. The as-synthesized cit-PTOF exhibited approximately 7 times greater hydrogen evolution activity in EDTA aqueous solution. The particle sizes of cit-PTOF were 50–100 nm, with a much larger specific surface area and hydrophilicity. These are thought to be the origin of the improved photocatalytic activity.

Keywords : Artificial photosynthesis; Hydrogen evolution; Mixed-anion compounds

酸フッ化物 $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ (PTOF)は適当な電子受容剤あるいは供与剤の存在下、可視光で水を酸化または還元することが可能であり、光腐食への耐性も有する有望な光触媒である[1)]。マイクロ波支援水熱合成(MHT)法は従来の固相法よりも PTOF の合成法として有用で、チタン前駆体として四塩化チタンを用いることで粒径が 0.5–1 μm の PTOF (chl-PTOF)が得られることが報告されている[2)]。しかし、四塩化チタンは反応溶液中での安定性に問題を抱えており、沈殿と塩化水素ガスを生じる。本研究では水溶性チタン錯体の一種であるチタンクエン酸錯体をチタン前駆体に用いた PTOF (cit-PTOF)の合成に成功し、EDTA 水溶液中で chl-PTOF の約 7 倍の水素生成活性を示した。cit-PTOF の粒径は 50–100 nm であり、ガス・蒸気吸着測定の結果、比表面積と親水性が chl-PTOF と比較して著しく向上していた。したがって、これらが活性向上の起源だと考えられる。

1) A Stable, Narrow-Gap Oxyfluoride Photocatalyst for Visible-Light Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction. R. Kuriki, T. Ichibha, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, H. Kageyama, O. Ishitani, K. Oka, K. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6648-6655.

2) Low-Temperature Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ Photocatalyst for Improved H_2 Evolution under Visible Light. K. Aihara, R. Mizuochi, M. Okazaki, S. Nishioka, S. Yasuda, T. Yokoi, F. Ishiwari, A. Saeki, M. Inada, K. Maeda, *ACS Materials Lett.* **2023**, *5*, 2355-2360.

© The Chemical Society of Japan

$Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ を光触媒として用いた水の酸化反応におけるルテニウム助触媒の担持効果

(東工大理[1]・阪大院工[2]・近大理工[2]) ○岡崎 めぐみ[1]・田村 誼峻[1]・植木 広登[1]・石割 文崇[2]・杉本 邦久[3]・佐伯 昭紀[2]・前田 和彦[1]

Effects of Ru cocatalyst loading on photocatalytic water oxidation over $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$

([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University,* [3]*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Megumi Okazaki,[1] Yoshitaka Tamura,[1] Hiroto Ueki,[1] Fumitaka Ishiwari,[2] Kunihisa Sugimoto,[3] Akinori Saeki,[2] Kazuhiko Maeda[1]

$Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ is a semiconductor photocatalyst that can proceed water oxidation with a suitable electron acceptor. It is necessary to load a cocatalyst for $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ because it hardly produces oxygen from water. Hence, looking for the suitable method of cocatalyst modification should be a key to enhance photocatalytic activity for water oxidation.

In this work, we have revealed that Ru loading gave the best photocatalytic activity among the transition metals examined (Figure 1). Moreover, additional heating treatment under H_2 atmosphere at 523 K for 1 hour showed at least 4 times higher activity compared to the specimen without the H_2 treatment. Furthermore, Z-scheme water splitting has successfully proceeded with the aid of $FeCl_3$ redox mediator with the optimized $Ru/Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ as an O_2 evolution photocatalyst and $Ru/SrTiO_3$:Rh as a H_2 evolution photocatalyst.

Keywords : Semiconductor photocatalyst; Water oxidation; Ruthenium cocatalyst; Pb–Ti oxyfluoride; visible light

$Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ は適切な電子受容体存在下にて水の酸化反応を進行させることが可能な半導体光触媒として知られている。$Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ は単独で水の酸化反応を進行させることが難しく、助触媒を担持することが必須である。したがって、助触媒の担持手法の詳細な検討により、水の酸化光触媒反応に対する高活性化が期待される。

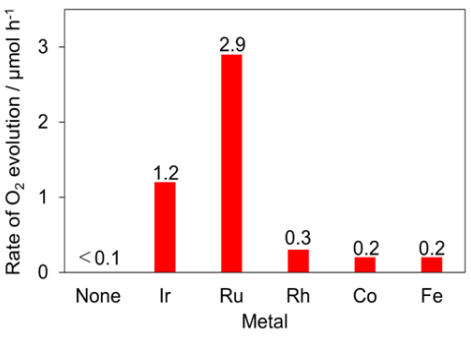


Figure 1. 各種金属助触媒を担持した $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ による酸素生成活性。反応条件: 10 mM $AgNO_3$ 水溶液 140 mL、触媒量: 50 mg、La_2O_3 200 mg、光源: 300 W Xe ランプ ($\lambda > 350$ nm)

本研究では、複数の遷移金属元素を用いた助触媒検討を行った結果、Ru が最も高活性を示すことを明らかとした(Figure 1)。Ru 助触媒の担持方法を詳細に調査したところ、含浸法で担持した Ru に対し、523 K、1 h の H_2 還元処理を施すことにより、酸素生成速度が 4 倍以上向上することが確認された。さらに、最高活性を示した $Ru/Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ を酸素生成光触媒として用い、$Ru/SrTiO_3$:Rh を水素生成光触媒、$FeCl_3$ メディエータ存在下での Z スキーム反応を試みたところ、水分解反応の進行が認められた。

© The Chemical Society of Japan

カチオンをドープした層状ペロブスカイト型酸窒化物 $K_2LaTa_2O_6N$ の光触媒活性

（東工大理[1]・高エネ研[2]）○土角 英也[1]、城間 裕太[1]、樊 東暁[2]、岡崎 めぐみ[1]、野澤 俊介[2]、前田 和彦[1]

Photocatalytic activity of cation-doped layered perovskite oxynitride $K_2LaTa_2O_6N$ ([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology,* [2]*High Energy Accelerator Research Organization*) ○Hideya Tsuchikado[1], Yuta Shiroma[1], Fan Dongxiao[2], Megumi Okazaki[1], Shunsuke Nozawa[2], Kazuhiko Maeda[1]

Photocatalytic solar water splitting is one of the ideal ways to generate hydrogen energy. Although it has been reported that layered perovskite oxide photocatalysts exhibited higher water splitting activity due to their unique structure[1)], the oxide materials cannot respond to visible light, which is disadvantageous toward the effective utilization of solar energy. Our group has succeeded in synthesizing a new oxynitride photocatalyst, $K_2LaTa_2O_6N$, which has a layered perovskite structure. $K_2LaTa_2O_6N$ exhibited stable hydrogen evolution activity in an aqueous solution with the aid of a reversible electron donor under visible light irradiation[2)]. Although there have been many reports on doping with different elements as a strategy for improving photocatalytic activity, there have been no report on layered oxynitrides. In this study, doping various metal cations (e.g., Mg^{2+}, Ga^{3+}, Al^{3+}, Zr^{4+}, W^{6+}, Mo^{6+}) into $K_2LaTa_2O_6N$ was attempted. The 1 mol% M-doped $K_2LaTa_2O_6N$, where M is Mg^{2+}, Ga^{3+}, or Al^{3+} exhibited higher activity than undoped $K_2LaTa_2O_6N$. Moreover, the increase of the amount of Ga doped into $K_2LaTa_2O_6N$ was found to improve the hydrogen evolution activity of the oxynitride photocatalyst.

Keywords： Photocatalyst, hydrogen evolution, layered perovskite, oxynitride, doping

太陽光と光触媒による水分解はクリーンな水素製造法の１つである。層状ペロブスカイト構造を有する酸化物光触媒は、その構造に由来する特性によって、酸化チタンのようなバルク型の光触媒と比較して高い活性を示す[1)]。しかしこれらは紫外光しか吸収できないため、太陽光の利用効率が低い。当研究室では、層状ペロブスカイト構造を有する可視光応答性の酸窒化物 $K_2LaTa_2O_6N$ 光触媒を新規に合成し、可逆性電子ドナーが存在する水溶液中で、安定な水素生成を実現した[2)]。光触媒活性向上の戦略として、異元素ドーピングが数多く報告されてきたが、層状酸窒化物に対しては報告例がない。本研究では、層状酸窒化物 $K_2LaTa_2O_6N$ に対して６種のカチオン(Mg^{2+}、Ga^{3+}、Al^{3+}、Zr^{4+}、W^{6+}、Mo^{6+})をドープすることを新規に試みた。Ta^{5+}に比べて低原子価カチオン（Mg^{2+}、Ga^{3+}、Al^{3+}など）を 1 mol%ドープすると、未ドープのサンプルに比べて可視光照射下における水素生成活性が向上した。さらに Ga^{3+}のドープ濃度を増加させることで、酸窒化物光触媒の水素生成活性が一層向上することが明らかになった。

(1) Takata, T.; Shinohara, K.; Tanaka, A.; Hara, M.; Kondo, J.N.; Domen, K. *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *106*, 45-49.

(2) Oshima, T.; Ichibha, T.; Oqmhula, K.; Hibino, K.; Mogi, H.; Yamashita, S.; Fujii, K.; Miseki, Y.; Hongo, K.; Lu, D.; Maezono, R.; Sayama, K.; Yashima, M.; Kimoto, K.; Kato, H.; Kakihana, M.; Kageyama, H.; Maeda, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59 (24), 9736-9743.

© The Chemical Society of Japan

機械学習による新規可視光応答性金属硫化物光触媒の開発

(東理大理[1]・奈良先端大物質[2]・奈良先端大 DSC[3]・東理大総研カーボンバリュー[4])
各務 風雅[1]・馬場 隆斗[2]・植木 義也[1]・原嶋 庸介[2,3]・山口 友一[1,4]・藤井 幹也[2,3]・工藤 昭彦[1,4]
Development of New Visible-Light-Driven Sulfide Photocatalysts by Machine Learning ([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, [2]*NAIST, Material Science*, [3]*NAIST, DSC*, [4]*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Fuga Kakami,[1] Ryuto Baba,[2] Yoshiya Ueki,[1] Yosuke Harashima,[2,3] Yuichi Yamaguchi,[1,4] Mikiya Fujii,[2,3] Akihiko Kudo[1,4]

We have reported various visible-light-driven metal sulfide photocatalysts such as $(CuGa)_{1-x}Zn_{2x}S_2$ and Cu_3VS_4.[1,2] However, these photocatalytic activities are still low. Therefore, further development of novel photocatalyst materials is important. We have developed various photocatalysts by experimental approaches so far. In recent years, the development of materials using artificial intelligence has been paid much attention.[3] In the present study, we aimed to develop new visible-light-driven metal sulfide photocatalysts by machine learning using the data of metal sulfide photocatalysts developed in our group and ICSD.

Cu_2CdSnS_4 and Cu_2CdGeS_4 suggested by machine learning as a new photocatalyst were successfully synthesized in an almost single phase and possessed 1.3 and 1.9 eV of the band gap, respectively. These photocatalysts showed the sacrificial H_2 evolution activity under visible light irradiation. In conclusion, we successfully developed new visible-light-driven metal sulfide photocatalysts using machine learning.

Keywords : materials informatics; machine learning; metal sulfide; new material; visible light

当研究室では，これまでに$(CuGa)_{1-x}Zn_{2x}S_2$，Cu_3VS_4 などの種々の可視光応答性金属硫化物光触媒を開発してきた[1,2]．しかし，未だ活性は低く，さらなる新規光触媒材料の開発が重要である．当研究室ではこれまで実験的アプローチにより光触媒開発を行ってきた．近年では人工知能を活用した材料開発が大きな注目を集めており，光触媒分野においてもその応用が期待される[3]．そこで本研究では，当研究室の金属硫化物光触媒データを基に機械学習を行い，ICSD に収録された材料群から有望な光触媒の候補を選び出すことで，新規可視光応答性金属硫化物光触媒の開発を目指した．

機械学習により新たな光触媒として提案された Cu_2CdSnS_4 および Cu_2CdGeS_4 を合成したところ，ほぼ単一相の目的物を得ることに成功した．これらの材料はそれぞれ 1.3 eV, 1.9 eV のバンドギャップを有していた．また，いずれの光触媒においても可視光照射下での犠牲試薬を含む水溶液からの水素生成に活性を示した．以上のことから，機械学習を用いた新規可視光応答性金属硫化物光触媒を開発に成功した．

1) T. Kato, Y. Hakari, S. Ikeda, Q. Jia, A. Iwase, and A. Kudo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1042.
2) S. Ikeda, N. Aono, A. Iwase, H. Kobayashi, and A. Kudo, *ChemSusChem.* **2019**, *12*, 1977.
3) M. Fujii, *JSAP Review*. **2022**, *2022*, 220416.

© The Chemical Society of Japan

フラックス法により調製した種々の長波長応答性金属硫化物光触媒を用いた可視光水分解用 Z スキーム系の開発

（東理大理[1]・東理大総研カーボンバリュー[2]）○中尾 陸[1]・和田 浩太郎[1]・永塚 健悟[1]・山口 友一[1,2]・工藤 昭彦[1,2]

Development of Z-scheme Systems for Water Splitting using Various Long Wavelength Visible Light-Responsive Metal Sulfide Photocatalysts Prepared by a Flux Method ([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, [2]*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Riku Nakao,[1] Kotaro Wada,[1] Kengo Nagatsuka,[1] Yuichi Yamaguchi,[1,2] Akihiko Kudo[1,2]

We have reported Z-schematic water splitting under visible light irradiation using various long wavelength visible light-responsive metal sulfide photocatalysts prepared by a solid-state reaction.[1,2] However, these activities were low, so to develop efficient Z-scheme systems is still challenging. In the present study, we applied $Cu_{0.8}Ga_{0.4}In_{0.4}Zn_{0.4}S_2$ (BG: 1.9 eV)[3], $Cu_2ZnGe_{0.5}Sn_{0.5}S_4$ (BG: 1.8 eV), and $Cu_3Nb_{0.9}V_{0.1}S_4$ (BG: 1.7 eV)[4] prepared by a LiCl-KCl flux method to Z-scheme systems for efficient water splitting under visible light irradiation.

Water splitting under visible light irradiation was carried out using Z-scheme systems combined with these metal sulfides of H_2-evolving photocatalysts, $BiVO_4$ of an O_2-evolivng photocatalyst and $[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$ of an electron mediator. As the results, all the Z-scheme systems using the metal sulfide photocatalysts prepared by a flux method showed higher water splitting activities than those prepared by a solid-state reaction. In conclusion, we have successfully developed Z-scheme water splitting systems by using long wavelength visible light-responsive metal sulfides prepared by the flux method.

Keywords : Z-schematic Water splitting; Metal Sulfide; Flux Method; Visible Light; Long Wavelength

当研究室では，固相法で調製した種々の長波長応答性金属硫化物を水素生成光触媒として用いた Z スキーム型可視光水分解を報告している[1,2]．しかし，これらの水分解活性はいまだ低く改善の余地がある．本研究では，金属硫化物光触媒をフラックス法で調製することによる高活性な可視光水分解用 Z スキーム系の開発を目的とした．

$Cu_{0.8}Ga_{0.4}In_{0.4}Zn_{0.4}S_2$ (BG: 1.9 eV)[3]，$Cu_2ZnGe_{0.5}Sn_{0.5}S_4$ (BG: 1.8 eV)および $Cu_3Nb_{0.9}V_{0.1}S_4$ (1.7 eV)[4]を LiCl-KCl フラックス法で調製した．これら水素生成光触媒と，$BiVO_4$ 酸素生成光触媒および$[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$電子伝達剤を組み合わせた Z スキーム系による可視光水分解を行った結果，いずれも従来の固相法のものを用いた場合よりも高い水分解活性を示した．特に，$Cu_{0.8}Ga_{0.4}In_{0.4}Zn_{0.4}S_2$ を用いたときにもっとも高い可視光水分解活性を示した．以上より，種々の長波長応答性金属硫化物光触媒をフラックス法で調製することで，従来よりも高活性な可視光水分解用 Z スキーム系の開発に成功した．

1) 夏目，吉野，岩瀬，工藤，第 122 回触媒討論会，3G26 (2018).
2) 夏目，宇田川，吉野，岩瀬，工藤，日本化学会第 98 春季年会，1C1-53 (2018).
3) T. Hayashi, A. Kudo *et al*, *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 2016.
4) S. Ikeda, N. Aono, A. Iwase, H. Kobayashi, A. Kudo, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1977.

© The Chemical Society of Japan

$ANbO_3$:Ir,Zr (A = K, Na)光触媒を用いた単一粒子型可視光水分解

（東理大理[1]・東理大総研カーボンバリュー[2]）○須藤 夏希[1]・山口 友一[1,2]・工藤 昭彦[1,2]

Water splitting under visible light irradiation over single particulate $ANbO_3$:Ir,Zr (A = K, Na) photocatalysts

([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, [2]*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*)
○Natsuki Suto[1], Yuichi Yamaguchi[1,2], Akihiko Kudo[1,2]

The development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting is an important research topic for realization of green hydrogen production. We have achieved water splitting under visible light irradiation over single particulate $ANbO_3$:Ir,Zr (A = K, Na) photocatalysts[1]. However, there is an issue that the activity is low. One of the factors on the low activity is that the particle size of the photocatalyst is large. It was reported that the polymerizable complex method is a promising method to obtain fine particles[2]. In the present study, we prepared a $KNbO_3$:Ir,Zr photocatalyst with small particles prepared by various methods and investigated water splitting over the photocatalyst.

It was revealed by SEM images that fine $KNbO_3$:Ir,Zr particles with 100 nm of particle size were successfully prepared. Water splitting over the $KNbO_3$:Ir,Zr photocatalyst proceeded under visible light irradiation by loading of a $RhCrO_x$ cocatalyst[3] by an impregnation method. We successfully developed a $KNbO_3$:Ir,Zr photocatalyst with fine particles for water splitting under visible light irradiation.

Keywords：*Photocatalyst; Nb-based metal oxide; Ir doping; Water splitting; visible light*

光触媒を用いたソーラー水分解によるグリーン水素製造の社会実装に向けて，可視光応答性光触媒の開発は重要な研究課題である．当研究室では，固相法によって合成した Ir,Zr 共ドープ $ANbO_3$ (A = K, Na)光触媒を用いた単一粒子型可視光水分解を報告してきた[1]．しかし，本光触媒において水分解活性が低いという課題がある．その原因の 1 つとして光触媒粒子の粒径が大きいことが挙げられる．ここで，錯体重合法は微粒子を得る合成法として有用であることが報告されている[2]．そこで本研究では，種々の合成法によって調製した $KNbO_3$:Ir,Zr 光触媒微粒子を用いた可視光水分解を調べた．

錯体重合法によって合成した $KNbO_3$:Ir,Zr の SEM 像を観察したところ，約 100 nm の微細な粒子が得られたことがわかった．本光触媒に対して含浸法によって $RhCrO_x$ 助触媒[3]を担持したところ，可視光水分解が進行した．以上のことから，可視光水分解に活性な $KNbO_3$:Ir,Zr 光触媒微粒子の合成に成功した．

1) 須藤，山口，工藤，第 42 回光がかかわる触媒化学シンポジウム，P15 (2023).
2) M. Kakihana, K. Domen, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 27.
3) K. Maeda, K. Domen *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7750.

© The Chemical Society of Japan

遷移金属をドーピングした $SrTiO_3$:Al 光触媒を用いた可視光水分解における反応温度依存性

（東理大理[1]・東理大総研カーボンバリュー[2]）○菊地 恵理佳[1]・山口 友一[1,2]・工藤 昭彦[1,2]

Temperature dependence of photocatalytic water splitting under visible light irradiation over $SrTiO_3$:Al doped with transition metal ([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, [2]*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Erika Kikuchi,[1] Yuichi Yamaguchi,[1,2] Akihiko Kudo[1,2]

We have reported that $SrTiO_3$:Ir,Sb,Al is highly active for photocatalytic water splitting under visible light irradiation.[1)] We have also reported that the activity is improved with decreasing reaction temperature.[2)] However, the insufficient activity and unclear reaction mechanism are still issues. Here, doping amounts of Ir and Sb are one of the important factors on water splitting over the photocatalyst. In the present study, we investigated the effect of the reaction temperatures on water splitting under visible light irradiation over the $SrTiO_3$:Al photocatalyst with various doping amounts of Ir and Sb, aiming at improving the activity and finding the reaction mechanism of water splitting over a $SrTiO_3$:Ir,Sb,Al photocatalyst.

When tiny amounts of Ir were doped, 4 of the ratio of Sb/Ir was the best for efficient water splitting at 280, 290, 320, and 340 K. Even though the ratio of Sb/Ir was changed, the activity was improved comparably with a decrease of reaction temperature. On the other hand, when large amounts of Ir were doped, $SrTiO_3$:Ir,Al without Sb codoping showed the highest activity at each reaction temperature. The activities of the sample doped with small amounts of Sb were enhanced remarkably with a decrease of reaction temperature. The reason of these difference was investigated. Therefore, temperature dependence of photocatalytic water splitting under visible light irradiation over $SrTiO_3$:Ir,Sb,Al was changed with doping amounts of Ir and Sb.

Keywords：Photocatalyst; Temperature dependence; Water splitting; Transition metal doping; Visible light

当研究室では，$SrTiO_3$:Ir,Sb,Al 光触媒が可視光水分解に高い活性を示すことを報告してきた[1)]．さらに，可視光水分解における反応温度を低下させると，活性が向上することも見いだしてきた[2)]．しかし，その活性には改善の余地がある．また，反応メカニズムがいまだ不明瞭である．ここで，Ir および Sb ドープ量は本光触媒を用いた可視光水分解における重要な要因のひとつである．そこで，活性の向上や反応メカニズムの解明の手がかりを見いだすために，種々の量で Ir および Sb を共ドーピングした $SrTiO_3$:Al を用いた可視光水分解における反応温度依存性を調べた．

Ir ドープ量が少ないサンプルでは，280, 290, 320, 340 K のいずれの反応温度においても，Sb/Ir の比が 4 のときにもっとも高い活性を示した．また，Sb/Ir の比が変化しても，反応温度低下による活性向上は同程度だった．一方で，Ir ドープ量が多い場合は，どの反応温度においても Sb 未ドープ体がもっとも高い活性を示した．さらに，Sb 共ドープ量が少ないほど反応温度低下による活性の向上が顕著だった．そこでこれらの違いを考察した．このように，$SrTiO_3$:Ir,Sb,Al を用いた可視光水分解における反応温度依存性は，Ir および Sb の共ドーピング量により変化することがわかった．

1) 海谷，渡邊，吉野，山口，工藤，第 126 回触媒討論会，P058（2020）．
2) 菊地，山口，工藤，第 132 回触媒討論会，2C11（2023）．

© The Chemical Society of Japan

複合助触媒を担持した金属酸化物光触媒を用いた水分解における特異的な O_2 貯蔵

(東理大理[1]・東理大総研カーボンバリュー[2]) ○足立 響子[1]・須藤 夏希[1]・八木橋 克[1]・山口 友一[1,2]・工藤 昭彦[1,2]

The specific behavior of O_2 storage on water splitting over metal oxide photocatalysts loaded with dual cocatalysts

([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, [2]*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Kyoko Adachi[1], Natsuki Suto[1], Suguru Yagihashi[1], Yuichi Yamaguchi[1,2], Akihiko Kudo[1,2]

We have reported that a specific phenomenon of O_2 storage occurs on water splitting over a $NaTaO_3$:Sr photocatalyst loaded with a Rh-Ru dual cocatalyst.[1)] The phenomenon of O_2 storage is that O_2 is released after the light is turned off. However, the mechanism of this phenomenon has not been clarified yet. In this study, we investigated the phenomenon O_2 storage on water splitting over various metal oxide photocatalysts loaded with a Pd-Ru dual cocatalyst[2)] which showed O_2 storage being similar to a Rh-Ru dual cocatalyst.

Water splitting under UV irradiation over various metal oxide photocatalysts loaded with a Pd-Ru dual cocatalyst by liquid phase reduction was carried out. Pd-Ru-loaded $NaTaO_3$:Sr showed the specific behavior of O_2 storage. Next, effect of a doping amount of Sr on O_2 storage of $NaTaO_3$ was investigated. A Sr-doped sample showed the behavior of O_2 storage whereas a non-doped sample did not. It was reported that the nano-step structure was formed on a particle by Sr doping.[3)] Therefore, it was suggested that the specific phenomenon of O_2 storage occurred by nano-step structure and a Pd-Ru dual cocatalyst.

Keywords : Water splitting; Metal oxide; Dual cocatalyst; O_2 storage; Hydrogen peroxide

当研究室では，Rh-Ru 複合助触媒を担持した $NaTaO_3$:Sr 光触媒を用いて水分解を行った際，特異的な O_2 貯蔵現象が起こることを報告してきた [1)]．本現象は光消灯後に O_2 が過剰に放出される現象である．Rh および Ru 単独担持ではほとんど本現象が起こらないため，Rh-Ru 複合助触媒が O_2 貯蔵現象を引き起こす重要な要因の一つだと考えられる．しかし，本現象のメカニズムはいまだ解明されていない．そこで本研究では，同様の現象が確認されている Pd-Ru 複合助触媒 [2)]を種々の金属酸化物光触媒に担持し，水分解における O_2 貯蔵現象の調査を目的とした．

Pd-Ru 複合助触媒を液相還元法により担持した種々の金属酸化物光触媒を用いた水分解を行ったところ, $NaTaO_3$:Sr 光触媒を用いた際に O_2 貯蔵現象が顕著に確認された．さらに，$NaTaO_3$:Sr 光触媒に着目して本現象における Sr ドープ量依存性を調べた．その結果，未ドープ体では O_2 貯蔵現象がほとんどみられず，Sr ドープ体では O_2 貯蔵現象がみられた. 既報より Sr をドープすると $NaTaO_3$ 表面にナノステップ構造が形成されることが知られている [3)]．以上より，本現象は $NaTaO_3$:Sr 光触媒の表面に形成されたナノステップ構造および Pd-Ru 複合助触媒が関係していると示唆された．

1) W. Soontornchaiyakul, A. Kudo *et al*., *J. Am. Chem. Soc*. **2023**, *145*, 20485.
2) 八木橋，吉野，山口，工藤，日本化学会第 102 春季年会，B304-4-pm-07 (2022).
3) A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 873.

© The Chemical Society of Japan

Ir,Sb 共ドープ $SrTiO_3$ 光触媒に担持する助触媒の検討

（住友大阪セメント㈱[1]・東理大理 [2]・東理大理総研カーボンバリュー[3]）○八久保 鉄平[1]・山口 友一[2,3]・工藤 昭彦[2,3]

Study of co-catalyst for Ir and Sb co-doped $SrTiO_3$ photocatalyst ([1]*SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.,* [2]*Tokyo Univ. of Science,* [3]*CVRC. RIST TUS*) ○Teppei Yakubo[1], Yuichi Yamaguchi[2,3], Akihiko Kudo[2,3]

Iridium and antimony- codoped strontium titanate ($SrTiO_3$:Ir,Sb) photocatalyst has been reported as a photocatalyst that exhibits water-splitting even in visible light[1]. A photocatalyst in which shape-controlled $SrTiO_3$:Ir,Sb particles synthesized by hydrothermal reaction, treated with $SrCl_2$ flux and loaded with co-catalysts, showed solar hydrogen energy conversion efficiency (STH) of 0.3%[2]. However, the STH value for social implementation of water-splitting photocatalysts has been shown to be over 5%[3], and it is necessary to improve the quantum efficiency of $SrTiO_3$:Ir,Sb photocatalysts.

In this study, we measured the irradiation wavelength dependence of the hydrogen and oxygen generation rate in a sacrificial reagent aqueous solution using a flux-treated photocatalyst of $SrTiO_3$:Ir,Sb particles synthesized by hydrothermal reaction and found the rate of oxygen evolution was significantly reduced under visible light irradiation. Based on this result, we investigated the co-catalyst for oxygen generation on $SrTiO_3$:Ir,Sb photocatalyst synthesized by hydrothermal reaction. As the result, the quantum efficiency for water splitting under visible light irradiation was improved and the STH increased to 0.52%.

Keywords : photocatalyst; co-catalyst; water-splitting

Ir,Sb 共ドープチタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$:Ir,Sb) 光触媒は、可視光でも水分解活性を示す光触媒として知られている [1]。水熱反応により合成した形状制御 $SrTiO_3$:Ir,Sb 粒子を $SrCl_2$ フラックス中で処理し、助触媒を担持した光触媒では、太陽光水素エネルギー変換効率 (STH) が 0.3%を超える水分解活性を示すことがわかっている [2]。水分解用光触媒の社会実装のための目安となる STH として 5%が示されており [3]、$SrTiO_3$:Ir,Sb 光触媒の量子効率の向上が課題である。

本研究では、水熱反応により合成した $SrTiO_3$:Ir,Sb 粒子をフラックス処理した光触媒による犠牲試薬水溶液中での水素、酸素発生速度の照射光波長依存性を測定し、可視光照射下では酸素発生速度が顕著に低下することを見出した。このことから、水熱合成 $SrTiO_3$:Ir,Sb 光触媒に担持する酸素発生助触媒を検討した。その結果、水分解において STH が 0.52%に向上した。

1) 海谷恭平, 渡邊健太, 吉野隼矢, 山口友一, 工藤昭彦, 第 126 回触媒討論会, P058 (2020).
2) 八久保鉄平, 山口友一, 工藤昭彦, 日本化学会第 103 回春季年会予稿集, 446 (2023).
3) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 「人工光合成プロジェクトの成果と社会実装に向けた課題と展望」(2022)

© 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21日(木) 13:00 ~ 15:30 A1457(14号館 [5階] 1457)

[A1457-4pm] 08. 触媒

座長：原 孝佳、森合 達也

英語
13:00 ~ 13:10
[A1457-4pm-01]
Cr, Rhを添加したマイクロサイズセリア系複合酸化物の調製とレドックス特性の解析
○Wenjun LI[1,2]、Chaoqi CHEN[1]、邨次 智[1]、唯 美津木[1,2] (1. 名古屋大学 、2. 名大物国セ)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1457-4pm-02]
シリカナノ粒子集合体内部へのセリアナノ粒子の分散担持による焼結抑制と触媒特性
○西田 美穂[1]、中薗 孝志[2]、山田 裕介[1,2] (1. 阪公大院工、2. 阪公大人工光合成研究セ)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1457-4pm-03]
Ru担持ゼオライト触媒の調整とアンモニア合成特性
○梅野 磨比流[1]、野口 朋寛[2]、小林 浩和[3]、山内 美穂[1,2,3,4,5] (1. 九大院理、2. 九大先導研、3. 九大K-NETs、4. 東北大AIMR、5. 九大I2CNER)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1457-4pm-04]
ギ酸を還元剤としPd-Ag触媒を用いた硝酸イオン還元反応におけるアンモニア選択率向上因子の調査
○武田 徹也[1]、三上 一行[1] (1. 東海大)

13:40 ~ 13:50
休憩

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1457-4pm-05]
ホスホン酸を用いた担持リン酸鉄触媒によるメタンの選択酸化
○古谷 一眞[1]、松田 蒼依[1]、原 亨和[1]、鎌田 慶吾[1] (1. 東工大　フロンティア材料研)

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1457-4pm-06]
リン酸銅触媒によるメタンからホルムアルデヒドの直接合成
○松田 蒼依[1]、相原 健司[1]、原 亨和[1]、鎌田 慶吾[1] (1. 東工大　フロンティア材料研)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1457-4pm-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

ニッケルクラスターの精密合成とメタン活性化

○菊地 優真[1]、森合 達也[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
14:20 ~ 14:30
[A1457-4pm-08]
酸化銅ナノクラスター触媒の価数制御と芳香族アルコール酸化反応への応用

○星野 航輝[1]、原 孝佳[1]、一國 伸之[1] (1. 千葉大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1457-4pm-09]
【講演取り下げ】水熱合成法を用いた$SrTiO_3$へのCoの組み込みとアルコール酸化反応に対する触媒活性

○青山 将大[1]、原 孝佳[1]、一國 伸之[1] (1. 千葉大学)

14:40 ~ 14:50
休憩

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1457-4pm-10]
MTO反応においてゼオライトの細孔サイズが生成物選択性およびコーク形成に及ぼす影響

○松下 一輝[1]、小倉 賢[1]、茂木 堯彦[2] (1. 東大、2. 静大)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1457-4pm-11]
選択的水素化及び脱アルキル能を有する触媒による多環芳香族の単環芳香族への転換

○森 涼斗[1]、佐賀 勇太[2]、神谷 憲児[1]、銭 衛華[1] (1. 東京農工大学、2. 丸善石油化学株式会社)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1457-4pm-12]
Mo/H-MFI触媒のメタン芳香族化活性の圧力依存性と活性種の検討

小菅 愛理[1]、園部 裕也[1]、倉持 健太[1]、○有谷 博文[1] (1. 埼玉工業大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[A1457-4pm-13]
鉄錯体の光脱カルボニル化によるクロスカップリング触媒の創出

○山間 巧貴[1]、仁科 勇太[1] (1. 岡山大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

Preparation and Evaluation of Redox Performances for Chromium and Rhodium Incorporated Ceria at Micrometer Size

([1]*Research Center for Materials Science, Nagoya University*, [2] *Graduate School of Science, Nagoya University*) ○Wenjun Li,[1] Chaoqi Chen,[2] Satoshi Muratsugu,[2] Mizuki Tada[1,2]

Keywords: Mixed Metal Oxide; Ceria; Redox Property; Chromium; Rhodium

CeO_2 has unique redox properties that make it an indispensable material for a variety of catalytic processes. However, the redox property of pure CeO_2 was limited and combination with other metals provides remarkable improvements of the redox property and catalytic performances in a wide range of chemical reactions. Our group reported the synthesis and catalytic properties of mixed metal oxide catalysts $Cr_{0.19}Rh_{0.06}CeO_z$, which consists of cerium oxide incorporated with Cr and a small amount of Rh, and exhibited reversible redox activity at less than 373 K.[1] We previously demonstrated the redox behavior of a single $Pt/Ce_2Zr_2O_x$ ($7<x<8$) mixed oxide particle by hard X-ray spectroptychography[2], and we investigated the preparation of Cr and Rh-incorporated ceria at micrometer size for the visualization of the redox behavior of the Cr and Rh-incorporated ceria.

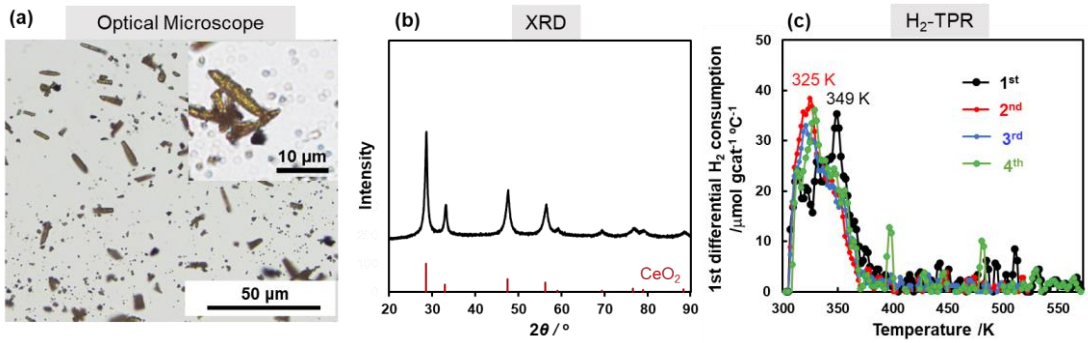


Figure 1 (a) Optical microscope of the prepared $CrRhCeO_x$, (b) XRD pattern, and (c) the profiles of TPR with H_2 for four cycles.

The Cr and Rh-incorporated ceria were prepared by a hydrothermal method with the addition of Cr and Rh sources.[3] Micro-rod shaped $CrRhCeO_x$ with 5-20 μm size, was prepared (Fig. 1 (a)). The XRD pattern of the prepared $CrRhCeO_x$ (Fig. 1 (b)) matched with that of CeO_2 (No. 01-075-0076) and peaks attributed to CrO_x or Rh were negligible, indicating the rod body was composed of CeO_2 without the aggregation of CrO_x and Rh. Temperature-programmed reduction (TPR) with H_2 suggested that the $CrRhCeO_x$ rods show remarkable reduction property at around 325 K (Fig. 1 (c)), whose behavior was reversible. The structures and redox performances of the micro-sized $CrRhCeO_x$ rods will be presented.

1) S. Ikemoto, M. Tada, *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 20868. 2) H. Matsui, M. Tada, Y. Takahashi, *et al*., *Commun. Chem*. **2019**, *2*, 50. 3) H. Wang, C. Lu, *Mater. Res. Bull*. **2002**, *37*, 783.

© The Chemical Society of Japan

シリカナノ粒子集合体内部へのセリアナノ粒子の分散担持による焼結抑制と触媒特性

（阪公大院工[1]・阪公大人工光合成セ[2]）○西田 美穂[1]・中薗 孝志[2]・山田 裕介[1,2]
Sintering Suppression of Ceria Nanoparticles by Immobilization in Silica-Nanoparticle Assemblies for High Catalytic Activity ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*, [2]*Research Center of Artificial Photosynthesis (ReCAP), Osaka Metropolitan University*)○Miho Nishida,[1] Takashi Nakazono,[2] Yusuke Yamada[1,2]

Nanoparticles catalysts in solution are prone to form aggregates, which may result in deactivation. In this work, a series of ceria nanoparticles (CeO_2NPs) with various dispersion degrees were immobilized in silica-nanoparticle assemblies (SiO_2NPA) to examine catalytic activity for *p*-nitrophenyl phosphate hydrolysis in aqueous solution. CeO_2NPs/SiO_2NPA with different dispersion degree showed similar catalytic activity when uncalcined or calcined at lower than 500 °C. However, catalytic activity of CeO_2NPs/SiO_2NPA with high dispersion degree calcined at 800°C showed higher catalytic activity than that with low dispersion degree due to suppression of sintering as evidenced by TEM observation.
Keywords : Aggregation; Calcination Temperature; Nanoparticles Assembly; Dispersion Degree

溶液中での触媒反応に用いられるナノ粒子は、反応中に凝集体を形成することで活性が低下すると考えられている。シリカナノ粒子集合体（SiO_2NPA）の内部に、分散度が異なる状態でセリアナノ粒子（CeO_2NPs）を固定化することで、触媒反応中でも CeO_2NPs の分散度が変化しない CeO_2NPs/SiO_2NPA を調製した。これらの触媒を種々の温度で焼成した後、水中でのパラニトロフェニルリン酸 (*p*-NPP) の加水分解反応に対する触媒活性を調べることで、CeO_2NPs の凝集や焼結が触媒活性に与える影響を明らかにした。

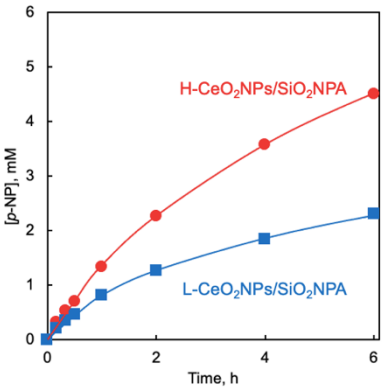


Fig. 1 Time courses of *p*-nitrophenol (*p*-NP) formation by catalytic hydrolysis of *p*-NPP (8.0 mM) in a HEPES buffer (1.0 mL, 200 mM, pH 6, 60 ºC) containing H-CeO_2NPs/SiO_2NPA (●, red) and L-CeO_2NPs/SiO_2NPA (■, blue).

未焼成または焼成温度が 500 ºC 以下の場合は、凝集度の違いによる触媒活性の差は見られなかった。しかし、800℃で焼成した場合には分散度が高い H-CeO_2NPs/SiO_2NPA は、分散度が低い L-CeO_2NPs/SiO_2NPA より高い活性を示した（Figure 1）。TEM 観察の結果、H-CeO_2NPs/SiO_2NPA では CeO_2 ナノ粒子の形状は焼成前と同様であったのに対し、L-CeO_2NPs/SiO_2NPA では CeO_2NPs どうしが焼結し、一塊となっていた。以上の結果より、CeO_2 ナノ粒子触媒における触媒活性低下の原因は、凝集体の形成ではなく、凝集体が一塊の焼結体を形成することであることが明らかとなった。

© The Chemical Society of Japan

Ru 担持ゼオライト触媒の調整とアンモニア合成特性

（九大理[1]・九大先導研[2]・九大 K-NETs[3]・東北大 AIMR[4]・九大 I[2]CNER[5]）
○梅野磨比流[1]・野口朋寛[2]・小林浩和[3]・山内美穂[1,2,3,4,5]

Synthesize of zeolite-supported Ru catalysts and their ammonia synthesis properties

([1]*School of Science, Kyushu University*, [2]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,* [3]*Research Center for Negative Emissions Technologies, Kyushu University*, [4]*International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University*, [5]*Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University*) ○Mahiru Umeno,[1] Tomohiro Noguchi,[2] Hirokazu Kobayashi,[3] Miho Yamauchi,[1,2,3,4,5]

Ru nanoparticles supported on an alkaline MgO (Ru/MgO) are known to exhibit high activity for ammonia synthesis [1]. For further functionalization of ammonia synthesis catalysts, we focus on zeolites as a new support due to their catalytic tunability based on the pore size, component cations, degree of aluminum substitution of zeolites. In this study, we investigate the catalytic performance of ZSM-5 zeolite supported Ru nanoparticle catalyst (Ru/ZSM-5) for the ammonia synthesis reaction.

ZSM-5 was prepared by hydrothermal synthesis from a mixture containing aluminum chloride hexahydrate, tetraethyl orthosilicate, and tetrapropylammonium hydroxide as an organic structure directing agent, and Ru/ZSM-5 was prepared by an impregnation method. Transmission electron microscopy (TEM) observation and powder X-ray diffraction measurements revealed that Ru nanoparticles were supported on the ZSM-5 skeleton (Figure 1). We found that Ru/ZSM-5 shows ammonia synthesis activity. Details of the catalytic performance will be discussed in the presentation.

Keywords : ZSM-5 zeolite, ammonia synthesis

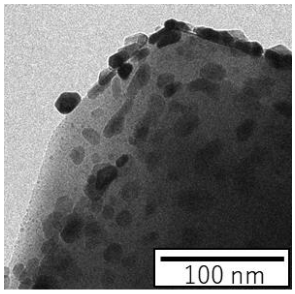


図 1 Ru/ZSM-5 の TEM 像

アルカリ性の担体である MgO に担持された Ru ナノ粒子（Ru/MgO）はアンモニア合成触媒として高い活性を示すことが知られている [1]。我々は、アンモニア合成触媒の更なる機構向上を目指し、新規担体として細孔径、カチオン、アルミニウムの置換量などにより反応特性を制御できるゼオライトに着目した。本研究では、10 員環細孔のみを有する中細孔ゼオライトである ZSM-5 に担持された Ru ナノ粒子触媒（Ru/ZSM-5）を作製し、アンモニア合成特性を調べることを目的とする。

塩化アルミニウム六水和物、オルトケイ酸テトラエチルおよび有機構造規定剤であるテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドを含む混合物から水熱合成法により ZSM-5 を作製し、含浸法により Ru ナノ粒子を担持することで Ru/ZSM-5 を調製した。透過型電子顕微鏡（TEM）観察（図１）と粉末 X 線回折測定から ZSM-5 骨格を維持したまま Ru ナノ粒子が担持されていることがわかった。また、流通式触媒反応装置を用いた、アンモニア合成試験により、Ru/ZSM-5 はアンモニア合成活性を示すことが明らかとなった。詳細については当日議論する。

1) F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler, *Appl. Catal.* 1997, 151, 443-460.

© The Chemical Society of Japan

ギ酸を還元剤とし Pd-Ag 触媒を用いた硝酸イオン還元反応におけるアンモニア選択率向上因子の調査

（東海大院理）○武田徹也・三上一行

Investigation of factors for improving ammonium ion selectivity in nitrate reduction using Pd-Ag catalyst with formic acid as reductant（*Graduate School of Science, Tokai University*）○Tetsuya Takeda, Ikko Mikami

Nitrate is a causative agent of eutrophication, for which effluent standards have been established. We have been studying the treatment of wastewater containing nitrate and have found that a system using formic acid as the reductant and a Pd-Ag catalyst can be used to treat wastewater at a high reaction rate. In this system, we aim to convert NO_3^- to NH_3 for resource recovery. In this study, we examined the effects of catalyst composition and reaction conditions on selectivity. Regarding the influence of the second metal species, Ag reduced NO_3^- faster and with higher NH_4^+ selectivity than other metals under constant pH 6 conditions. The decomposition of NO_2^- proceeded rapidly on Ag surfaces, while it did not progress as much on other metals. Regarding the coating effect of Ag on the Pd surface, it became highly selective for NH_4^+ when the coverage rate was high. These results suggest that NH_4^+ selectivity improves as the reduction of NO_2^- proceeds on Ag. As for the influence of the $HCOOH/NO_3^-$ ratio, an increase in the ratio resulted in a higher reaction rate and NH_4^+ selectivity. Thus, it was also found that the selectivity varied with the amount of reducing agent added.

Keywords : Nitrate ion; Ammonia; Pd catalyst; Water treatment

硝酸塩は、富栄養化の原因物質であるため排水基準が設定されている。本研究室では、硝酸イオンを含む排水の処理について研究しており、これまでに還元剤をギ酸とし Pd-Ag 触媒を用いた系で高速で処理できることを見出している。この系では、NO_3^- の NH_3 への変換による資源化を目指しており、本研究では触媒組成や反応条件が選択率に与える影響について pH6 一定条件下で検討した。

Pd に添加する第二金属種を比較したところ、Ag が他の金属よりも高速かつ高 NH_4^+ 選択的に NO_3^- を還元した。また、NO_2^- の分解では、他の金属上では分解が進行しにくいが、Ag では高速で分解された。さらに、Ag/Pd 比の異なる試料を用いて NO_3^- 還元反応を行ったところ、Pd の Ag による表面被覆率が高い場合に高 NH_4^+ 選択的になった。これらのことから、NO_3^- 還元の中間生成物である NO_2^- の還元が Ag 上で反応が進むことで NH_4^+ 選択性が向上すると考えられる。$HCOOH/NO_3^-$ 比の影響については、その比の値が増加すると、より高速かつ高 NH_4^+ 選択的になり、還元剤の添加量によっても選択性が変動することも分かった。

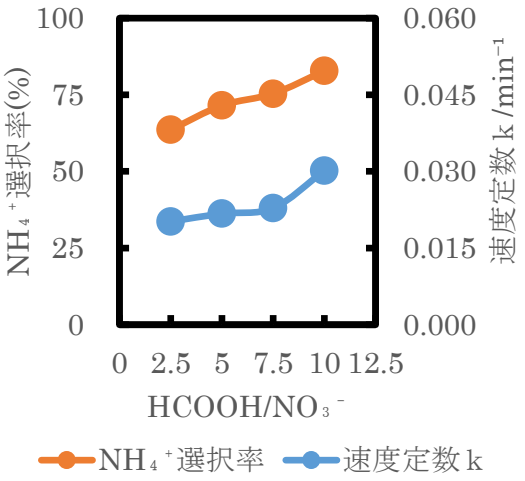


図 1 NH_4^+ 選択率および NO_3^- 還元速度に対する $HCOOH/NO_3^-$ 比の影響

© The Chemical Society of Japan

ホスホン酸を用いた担持リン酸鉄触媒によるメタンの選択酸化

（東工大フロンティア材料研）○古谷 一眞・松田 蒼依・原 亨和・鎌田 慶吾

Selective Oxidation of Methane over Supported Iron Phosphate Catalysts Prepared Using Phosphonic Acid (*Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Instituted of Technology*)

○Kazuma Furuya, Aoi Matsuda, Michikazu Hara, Keigo Kamata

Methane has attracted attention as an important molecule due to its abundance around the world as a main source of natural gas. However, it is difficult to activate methane, which has strong C–H bonds and suppress sequential oxidation into CO_x for selective oxidation of methane. We have focused on metal phosphates with redox-active Lewis acidic and weakly basic sites as heterogeneous catalysts for selective oxidation of methane into formaldehyde, which is an important raw material for resins and paints. In this study, we investigated the effect of phosphorous source on supported iron phosphate catalysts to improve formaldehyde yield. We prepared supported iron phosphate catalyst using methylphosphonic acid as a phosphorous source by impregnation method (5 wt%$FePO_4$(MeP)/SBA-15). No diffraction peaks of iron phosphate were observed in the XRD pattern of the catalyst and the band corresponding to the P–O stretching vibration of $FePO_4$ was observed by Raman spectroscopy, suggesting that $FePO_4$ nanoparticles are highly dispersed on SBA-15. The present catalyst showed higher formaldehyde yield than previously reported iron phosphate nanoparticles ($FePO_4$-NP) and supported iron phosphate catalysts using ammonium dihydrogen phosphate (5 wt%$FePO_4$(NHP)/SBA-15).

Keywords : Phosphonic acid; Iron phosphate; Methane; Selective oxidation;

天然ガスの主成分であるメタンは世界中に豊富に存在するため、重要な化学原料として注目されている。しかし、メタンの選択酸化ではメタンの C–H 結合の活性化や逐次酸化の抑制が困難である。このような背景の下、我々は、金属リン酸塩の逐次酸化の抑制効果に着目し、メタンから樹脂や塗料の原料であるホルムアルデヒドへの選択酸化触媒を開発してきた[1,2]。本研究では、ホルムアルデヒド収率の向上を目的とし、担持リン酸鉄触媒のリン源の効果を検討した。含浸法によりメチルホスホン酸をリン源とした担持リン酸鉄触媒(5 wt%$FePO_4$(MeP)/SBA-15)を合成した。本触媒の XRD パターンではリン酸鉄に由来する回折ピークを確認できず、ラマン分光測定より $FePO_4$ の P–O 伸縮振動に由来する吸収帯が観測されたため、$FePO_4$ ナノ粒子の高分散担持が示唆された。本触媒は、既報のリン酸鉄ナノ粒子触媒 ($FePO_4$-NP)[1] やリン酸二水素アンモニウムを用いた担持リン酸鉄触媒 (5 wt%$FePO_4$(NHP)/SBA-15) よりも高いホルムアルデヒド収率を示した。

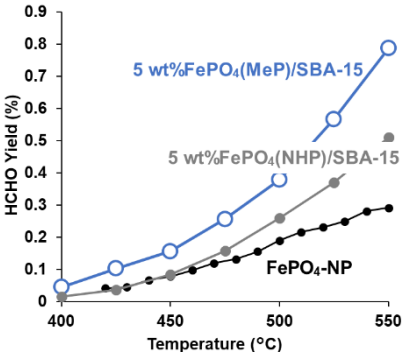


図. 担持リン酸鉄触媒によるホルムアルデヒド収率. 反応条件 : 触媒 (50 mg), $CH_4/N_2/O_2$ = 7/8/1 sccm.

1) A. Matsuda, H. Tateno, K. Kamata, M. Hara, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 6987.
2) A. Matsuda, K. Obara, A. Ishikawa, M.-H. Tsai, C.-H. Wang, Y.-C. Lin, M. Hara, K. Kamata, *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13*, 5180.

© The Chemical Society of Japan

リン酸銅触媒によるメタンからホルムアルデヒドの直接合成

（東工大　フロンティア材料研）○松田 蒼依・相原 健司・原 亨和・鎌田 慶吾
Selective Oxidation of Methane into Formaldehyde over Copper Phosphate Catalysts (MLS, Tokyo Tech) ○Aoi Matsuda, Takeshi Aihara, Michikazu Hara, Keigo Kamata

Methane is a main component of natural gas and has attracted much attention as a feedstock for the manufacture of chemicals and fuels. Since direct oxidation of methane to formaldehyde can be a low energy process without syngas production, the development of superior catalytic systems is strongly demanded. Among various Cu-based catalysts and metal phosphate nanoparticles[1, 2] ($FePO_4$ and $BiPO_4$), $Cu_2P_2O_7$-NO_3 prepared with $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ as the copper source exhibited the highest HCHO yield. Mechanistic studies including the catalyst effect, kinetics, isotope-labelling and pulse-reaction experiments, and IR spectroscopy for adsorbed probe molecules, indicated that (i) surface lattice oxygen species of $Cu_2P_2O_7$ possibly react with CH_4 to give HCHO as the primary product and (ii) the surface Cu^{2+} sites and weakly-basic phosphate units on $Cu_2P_2O_7$ would be important in the C–H activation and the suppression of overoxidation into CO_2, respectively.
Keywords : copper phosphate; methane; selective oxidation

メタンは天然ガスの主成分であり、化学物質や燃料の原料として注目されている。メタンからホルムアルデヒドへの直接酸化は合成ガスを経由しない低エネルギープロセスであるため、優れた触媒システムの開発が強く求められている。検討した種々の銅系触媒およびリン酸金属ナノ粒子[1, 2] ($FePO_4$ および $BiPO_4$) の中で、$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ を Cu 源として調製した $Cu_2P_2O_7$-NO_3 が最も高い HCHO 収率を示した (図 1)。触媒比較、速度論解析、同位体標識実験、パルス反応実験、吸着したプローブ分子の IR 分光分析などのメカニズム検討から、(i)$Cu_2P_2O_7$ の表面格子酸素種が CH_4 と反応して HCHO を一次生成物として形成すること、(ii)$Cu_2P_2O_7$ の表面 Cu^{2+}サイトと弱塩基性リン酸ユニットが、それぞれ C–H の活性化と CO_2 への過剰酸化の抑制に重要な役割を果たすことが示唆された。

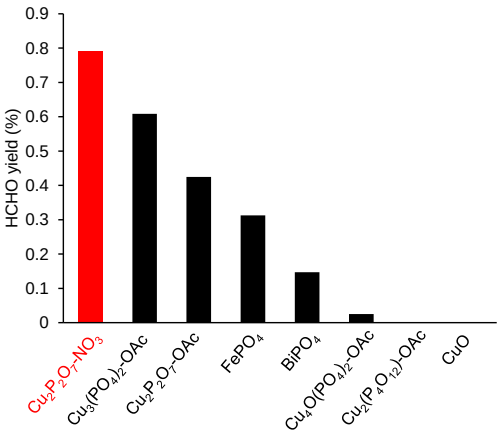


図 1　銅系触媒と各種金属リン酸塩の HCHO 収率．反応条件：50 mg, $CH_4/O_2/N_2$ (7/1/8 sccm), 550 ºC.

1) A. Matsuda, H. Tateno, K. Kamata, M. Hara, *Catal. Sci. Technol*. **2021**, *11*, 6987.
2) A. Matsuda, K. Obara, A. Ishikawa, M.-H. Tsai, C.-H Wang, Y.-C. Lin, M. Hara, K. Kamata, *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13*, 5180.

© The Chemical Society of Japan

ニッケルクラスターの精密合成とメタン活性化

(東工大化生研[1]・JST-ERATO[2]) ○菊地 優真[1]・森合 達也[1,2]・今岡 享稔[1,2]・山元 公寿[1,2]
Precision synthesis of nickel clusters and methane activation ([1]*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech*, [2]*JST-ERATO*) ○Yuma Kikuchi,[1] Tatsuya Moriai,[1,2] Takane Imaoka,[1,2] Kimihisa Yamamoto[1,2]

Metal clusters with a diameter of about 1 nm have unique properties such as geometric structures and reactivity depending on the atomicity due to their extremely small number of constituent atoms. However, it has been difficult to synthesize clusters precisely in large quantities using conventional gas- and liquid-phase methods. In this study, we succeeded in the precise synthesis of Ni clusters with different atomicity by the template method using the dendrimer originally developed in our laboratory. We subsequently applied the Ni clusters as the catalysts in the non-oxidation coupling reaction of methane, resulting that they demonstrated high catalytic performance due to their smallness compared to that of Ni bulk and Ni nanoparticles. Furthermore, these clusters showed the reactivity depending on the atomicity, and among them, Ni_{60} showed the lowest reaction initiation temperature.
Keywords : Clusters; Dendrimer; Catalyst; Methane; Non-Oxidative Coupling

粒径約 1 nm 程度の金属クラスターは、その構成原子数が極めて少ないことから、構成原子数に依存して幾何構造や反応性を変化させるといった特異的な性質を示す。しかしながら、クラスターを精密かつ大量に合成することは、従来の気相・液相法では困難とされてきた。そこで本研究では、当研究室が独自に開発したデンドリマーを鋳型とする手法[1)]を採用することで、核数の異なる複数の Ni クラスターの精密合成に成功した。また、これらの Ni クラスターをメタンの非酸化カップリング反応に触媒として応用したところ、Ni バルク体や Ni ナノ粒子と比較して、非常に高い活性を示した。さらに、クラスターの中でも反応性に対する核数依存性が確認され、とくに Ni_{60} では、その反応開始温度が最も低温となることが示された。

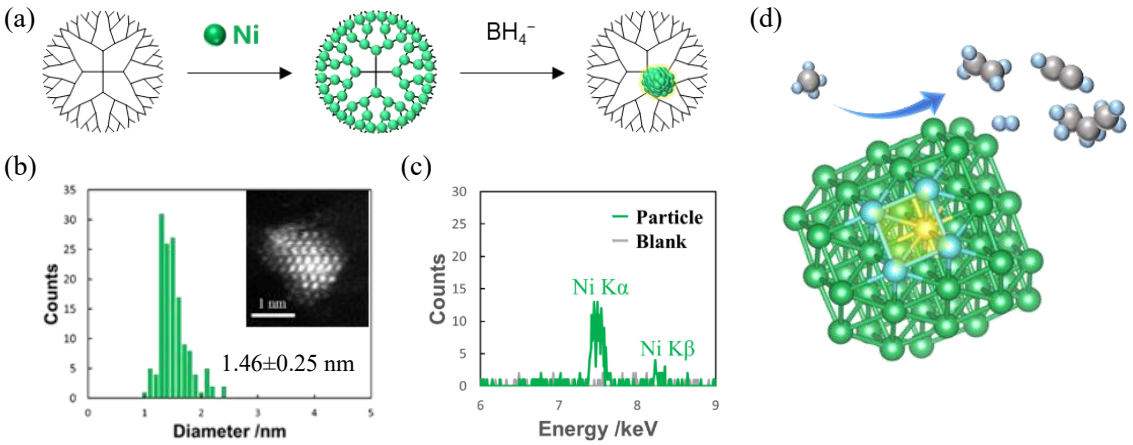


Fig. 1. (a) Synthesis scheme of Ni_{60} using the dendrimer template. (b) The histogram of a diameter of Ni_{60} on graphene. (c) EDS spectra of the sample using Ni_{60} on carbon. (d) Non-oxidation coupling reaction of methane on Ni_{60}.

1) T. Moriai et al, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 23051-23055.

© The Chemical Society of Japan

酸化銅ナノクラスター触媒の価数制御と芳香族アルコール酸化反応への応用

（千葉大院工）○星野 航輝・原 孝佳・一國 伸之

Application of valence controlled copper oxide nanocluster catalysts for aromatic alcohol oxidation reactions. (*Chiba University*) ○Koki Hoshino, Takayoshi Hara, Nobuyuki Ichikuni

Copper, one of the base metal elements, is an attractive catalytic material from the viewpoint of abundance. Not only the nanoclusterization but also the control of the oxidation state of copper oxide is considered to be important to improve the catalysis. In this study, we attempted to control the oxidation state of copper nanocluster. Copper colloids were synthesized using PVA (polyvinyl alcohol) and hydrazine hydrate as a stabilizer and reductant, respectively. Obtained colloid was supported on SiO_2 supports, followed by washing and drying to convert into copper oxide nanocluster catalysts. The catalyst was denoted with the N_2H_4-H_2O/Cu molar ratio in parentheses as col CuO_x/SiO_2 (0.5).

XAFS analysis showed that main component of the catalyst is Cu_2O and Cu in the col CuO_x/SiO_2 (0.5) and col CuO_x/SiO_2 (5), respectively (Table 1). The acetophenone yield of 1-phenylethanol oxidation reaction on col CuO_x/SiO_2 (0.5) was the higher compared to that on col CuO_x/SiO_2 (5). Cu species in col CuO_x/SiO_2 (0.5) was oxidized into CuO during the reaction. This Cu(II) species showed less activity toward the reaction. In this reaction Cu_2O was an active species and the importance of creating Cu(I) species on the support was presented.
Keywords: Copper oxide nanocluster catalysts, Colloidal method, 1-phenylethanol oxidation reaction, XAFS

卑金属元素である銅は埋蔵量などの観点から魅力的な触媒材料である。酸化銅触媒の活性向上のため、コロイド法による銅のナノクラスター化に取り組んだが、銅の酸化状態も触媒性能に大きく影響することが知られている。本研究ではコロイド調製時の還元剤量を変えることで銅種の酸化状態制御を試みた。PVA (polyvinyl alcohol)を保護剤とし、$N_2H_4{\cdot}H_2O$ を還元剤として銅コロイドを合成し、これを SiO_2 担体に担持させ、洗浄、乾燥により酸化銅ナノクラスター触媒とした。得られた触媒は col CuO_x/SiO_2 (0.5)のように $N_2H_4{\cdot}H_2O$/Cu 比を括弧内に表記した。

col CuO_x/SiO_2 (0.5)は Cu_2O が、col CuO_x/SiO_2 (5)は Cu が主な化学種となることが XAFS 解析から明らかとなった(Table 1)。2 つの触媒を 1-フェニルエタノール酸化反応に用いた結果、col CuO_x/SiO_2 (0.5)の方が高い活性を示した。また、触媒反応後の col CuO_x/SiO_2 (0.5)は CuO へと酸化されることがわかった。この状態ではほとんど活性が見られなかった(収率 2.6 %)ことから、本反応では Cu_2O が活性種となっており、触媒上に Cu(I) を構築することの重要性が示された。

Table 1 Chemical composition and result of 1-phenylethanol oxidation.

Catalyst	Composition[a] (%)			Yield[b]
	Cu	Cu_2O	CuO	(%)
col CuO_x/SiO_2 (0.5)	0	98.7	1.3	29.4
col CuO_x/SiO_2 (5)	72.6	20.6	6.8	5.3
col CuO_x/SiO_2 (0.5)_reuse	0	13.9	86.1	2.6

a: Determined by XANES pattern fitting analysis. (Fitting range: 8970-9020 eV). b: acetophenone yield, catalyst (0.1 g), 1-phenylethanol (0.5 mmol), mesitylene (5 mL), 423 K, 6 h, O_2 atmosphere.

© The Chemical Society of Japan

水熱合成法を用いた $SrTiO_3$ への Co の組み込みとアルコール酸化反応に対する触媒活性

（千葉大院工）○青山 将大・原 孝佳・一國 伸之

Substitution of Co into $SrTiO_3$ using hydrothermal synthesis method and its catalytic activity for alcohol oxidation reaction (*Chiba University*) ○Masahiro Aoyama, Takayoshi Hara, Nobuyuki Ichikuni

In perovskite type oxides, both A and B sites can be substituted for other elements, allowing high dispersion of chemical species. Additionally, this substitution leads to unique catalytic activities such as the creation of oxygen vacancy by introducing other elements. we synthesized a catalyst in which Co is partially introduced into a perovskite type oxide, $SrTiO_3$ (STO) , by a hydrothermal method and investigated the catalytic activity of Co-STO.

Co-STO was synthesized with reference to the report by Yu et al.[1]. In 3 wt% Co-STO, XAFS analysis confirmed that all of the added Co species was doped into the B site of STO. On the other hand, in the 10 wt% Co-STO, some of the added Co was doped into the STO, but the non-doped Co species precipitated on the STO as $Co(OH)_2$, which was confirmed to be Co_3O_4 after calcination treatment. Non-doped catalysts and 3 wt% Co-STO_cal calcined at 573 K were not active in the oxidation reaction of 1-phenylethanol (Table; entries 1-3), while 10 wt% Co-STO_cal was highly active. Since imp Co/STO calcined at the same temperature showed low activity at both 3 wt% and 10 wt%, it is considered that the coexistence of Co incorporated in STO and Co_3O_4 was highly active in that reaction.

Keywords : Perovskite type oxide; Alcohol oxidation reaction; Hydrothermal synthesis method; XAFS; Cobalt oxide

ペロブスカイト型酸化物は、A, B 両サイトが他の金属と置換可能であり、高分散した化学種の設計が可能なだけでなく、価数の異なる元素の導入による酸素空孔の生成など、特異な触媒作用の発現が期待できる。本研究では、ペロブスカイト型酸化物である $SrTiO_3$ (STO)へ Co を部分的に組み込んだ触媒(Co-STO)を水熱法により合成し、その触媒作用について検討した。

Co-STO は Yu らの報告[1]を参考にして合成した。3 wt% Co-STO は、添加した Co が全て STO の B サイトに組み込まれていることが XAFS 解析から確認できた。一方 10 wt% Co-STO では、添加した一部の Co は STO 中に組み込まれているがそれ以外の Co は、$Co(OH)_2$ として STO 上に析出し、焼成処理により Co_3O_4 となることが確認された。未焼成の組み込み触媒と 3 wt% Co-STO を 573 K で焼成した 3 wt% Co-STO_cal は 1-phenylethanol の酸化反応に活性を示さなかった（Table; entries 1-3）が、10 wt% Co-STO_cal は高い活性を示した。同温度で焼成している imp Co/STO は担持量によらず活性が低いため STO 中に組み込まれた Co と、Co_3O_4 の共構造が本反応に高い活性を示したと考えられる。

Table Acetophenone yield of 1-phenylethanol oxidation reaction [a]

Entry	Catalyst	Yield (%)
1	3 wt% Co-STO	1.7
2	3 wt% Co-STO_cal	1.9
3	10 wt% Co-STO	2.8
4	10 wt% Co-STO_cal	29.7
5	imp 3 wt% Co/STO	3.2
6	imp 10 wt% Co/STO	4.4

[a] Catalyst 0.10 g, 1-phenylethanol (0.05 mmol), *p*-xylene (5 mL), O_2 atmosphere, 373 K, 6 h.

1) H. Yu, S. Ouyang, S. Yan, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11347.

© The Chemical Society of Japan

MTO 反応においてゼオライトの細孔サイズが生成物選択性およびコーク形成に及ぼす影響

(東大院工[1]・東大生研[2]・静大院工[3]) ○松下一輝[1]・小倉賢[2]・茂木堯彦[2,3]
Effect of zeolite pore size on product selectivity and coke formation in MTO reaction ([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, [3]*Graduate School of Engineering, Shizuoka University*) ○Itsuki Matsushita,[1] Masaru Ogura,[2] Takahiko Moteki[3]

Methanol-to-olefins (MTO) reaction catalyzed by zeolite currently attracts attention as an alternative to naphtha cracking for olefin production. ZSM-5, widely used as the MTO catalyst, mainly produces propylene and other lower olefins, but also aromatic compounds as a by-product. Such aromatic by-products react up to polycyclic aromatic compounds and precipitate as coke, causing catalyst deactivation[1)]. Therefore, understanding of the coke formation mechanism over zeolite framework is critical to prolong the catalyst lifetime. In this study, the effects of zeolite pore size on product selectivity and coke formation in the MTO reaction were investigated over four types of zeolites (ZSM-5, ZSM-11, ITQ-13, and SUZ-4). Although SUZ-4 was expected to show the period of high activity among the four zeolites due to its small inner space that hinders aromatics formation, it deactivated rapidly in a short time. On the other hand, the other zeolites with a larger internal space than SUZ-4 had a better space time yield.
Keywords : Zeolite; MTO reaction; Crystal structure

固体酸として働くゼオライトを触媒とするメタノール転換オレフィン合成反応(MTO 反応)は、エネルギー消費の大きいナフサクラッキングに代わるオレフィン製造方法として現在注目を集めている。MTO 触媒として広く用いられる ZSM-5 は、プロピレンを主とする低級オレフィンを生成するが、同時に芳香族化合物を副生する。芳香族化合物は多環芳香族化合物にまで至り、コークとして析出することで触媒の失活を引き起こす[1)]。よって、触媒寿命延伸のためには、芳香族種生成を抑制するゼオライト触媒の開発が有望である。本研究では、細孔サイズの異なる 4 種類のゼオライト(ZSM-5, ZSM-11, ITQ-13, SUZ-4)を用いて触媒反応を行うことで、細孔サイズが生成物選択性およびコーク形成に及ぼす影響について調査した。

図 1 に 4 種類のゼオライト(ZSM-5, ZSM-11, ITQ-13, SUZ-4)の MTO 反応に対するメタノール転化率の経時変化を示す。内部空間が最も小さい SUZ-4 では、芳香族形成が抑制され寿命が最も長くなると予測していたが、短時間で急激に失活した。一方、内部空間が SUZ-4 よりも大きい他のゼオライトでは、いずれも空時収量が SUZ-4 より大きく優れていた。

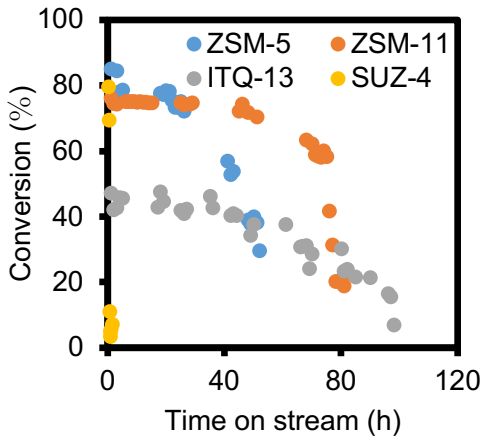


図 1　4 種類のゼオライト(ZSM-5, ZSM-11, ITQ-13, SUZ-4)の MTO 反応に対するメタノール転化率の経時変化

1) J. F. Haw et. al., *Acc. Chem. Res.*, **36**, 317 (2003)

© The Chemical Society of Japan

選択的水素化及び脱アルキル能を有する触媒による多環芳香族の単環芳香族への転換

(農工大院 BASE[1]・丸善石油化学[2])○森 涼斗[1]・佐賀 勇太[2]・神谷 憲児[1]・銭 衛華[1]

Conversion of polycyclic aromatics to monocyclic aromatics by catalysts with selective hydrogenation and dealkylation ability

([1]*Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2]*Maruzen Petrochemical CO,LTD.*) ○Ryoto Mori,[1] Yuta Saga,[2] Kenji Kamiya,[1] Eika W. Qian[1]

The demand for petrochemical products has been increasing year by year, and the production of light cycle oil (LCO), a byproduct of petroleum refining, has also been increasing. Therefore, we aim to make effective use of LCO by converting it to monocyclic aromatics, mainly benzene, toluene, and xylene (BTX), which are basic raw materials for chemical products. The conversion to monocyclic aromatics requires three reactions: selective dearomatization, ring-opening, and dealkylation, and no catalyst has yet been developed to simultaneously satisfy these requirements in a single step[1)]. Therefore, using 1-methylnaphthalene (1-MN), a model feedstock for bicyclic aromatics, we aimed to develop functional catalysts with aromatic hydrogenation, ring-opening, and dealkylation capabilities.

Transition metal-supported catalysts were prepared on zeolite supports, and the effects of the Si/Al ratio of the zeolite, the amount of transition metal loaded, and the pretreatment method were investigated. The dispersion of metal species was improved by the addition of chelating agents. Experiments were conducted at a hydrogen pressure of 5 MPa and WHSV = 20 h^{-1}, with a conversion of 62% and BTX selectivity of 13% at 430 °C.

Keywords : Hydrogenation : Hydrocracking ; Light Cycle Oil ; BTX production ; Polycyclic aromatics

近年、石油化学製品の需要は年々増加し、石油精製での副生成物であるライトサイクルオイル(LCO)の生成も増加している。LCO は多環芳香族を多く含むため、有用な利用法が確立されていない。そこで化学製品の基礎原料である単環芳香族、主にベンゼン、トルエン、キシレン(BTX)に変換することで、LCO の有効活用を目指す。単環芳香族への変換は、多環芳香族の選択的な水素化脱芳香族、さらに開環・脱アルキル等の複数の工程が必要となり、同時に満たす触媒は未だ開発されていない[1)]。そこで、二環芳香族のモデル原料である 1-メチルナフタレン(1-MN)を用い、芳香族の水素化，開環・脱アルキル能を有する機能触媒の開発を目指した。

ゼオライト担体に、遷移金属を担持した触媒を調製し、ゼオライトの Si/Al 比、遷移金属の担持量、前処理方法の影響を検討した。また、キレート剤添加による金属種の分散度を向上させた。実験は水素圧力 5 MPa、WHSV = 20 h^{-1} で行い、430 °C では転化率 62%、BTX 選択率は 13%であった。

Table 1 キレート剤添加触媒の転化率及び選択率

反応温度［℃］	転化率［%］	BTX選択率［%］
340	34.3	1.3
370	45.5	3.8
400	53.1	7.5
430	62.4	13.3

1) Jaeuk Shin, *et al*, *Applied Catalysis A*, *General* **2017**, *547*, 12–21

© The Chemical Society of Japan

Mo/H-MFI 触媒のメタン芳香族化活性の圧力依存性と活性種の検討

（埼玉工業大）小菅 愛理・園部 裕也・倉持 健太・○有谷 博文
Study of Pressure Dependence and Characterization of Active Mo Species for Methane Dehyroaromatization over Mo/H-MFI Catalysts (*Saitama Institute of Technology*) Airi Kosuge, Yuya Sonobe, Kenta Kuramochi, ○Hirofumi Aritani

Methane dehydroaromatization is an extremely important process for direct GTL, but deactivation due to carbon precipitation on the catalyst cannot be avoided. Suppressing acid strength and/or adding a small amount of H_2 during the reaction have been studied as effective methods to suppress deactivation. In this study, the pressure dependence on reactivity for methane aromatization was evaluated to elucidate the high and durable activity on Mo/H-MFI catalysts. A relationship between effective conditions for suppressing deactivation and the active species formed was also investigated. The catalytic activity over Mo(5wt%)/H-MFI catalysts, pre-reduced with CO(2%)+Ar, was evaluated at 750°C using CH_4(20%)+H_2(2%)-Ar under 0.1 - 0.2 MPa. It is shown that both initial reactivity and suppression of deactivation were simultaneously observed with an increase in the reaction pressure. The Mo species after the reaction at 0.1 MPa was similar to α-Mo_2C. In contrast, β-Mo_2C like reductive Mo species was shown after the reaction under 0.15 MPa. It is inferred that the formation of reductive Mo species at high pressure, can be associated with high activity and high durability.
Keywords : Methane Aromatization; Mo/H-MFI; β-Mo_2C Species; Mo L-edge XANES

メタン脱水素芳香族化は極めて重要な直接 GTL プロセスであるが、炭素析出による失活が不可避であり、その抑制策が本触媒の高活性化と同時に求められる。失活抑制として酸強度抑制や反応時 H_2 微量添加等が有効であるが、本研究では反応活性の圧力依存性を検討するとともに、各圧力下での触媒活性種となる炭化モリブデン種の局所構造を Mo の L 殻 XANES より検討し、失活抑制に有効な条件と形成活性種との関連性を検討した。Mo(5wt%)/H-MFI 触媒は H-MFI(Si/Al_2=23)に MoO_2(acac)$_2$非水含浸後乾燥、600℃焼成し得た。活性評価は CO(2%)+Ar 前還元処理後、CH_4(20%)+H_2(2%)-Ar を反応ガスとした 750℃にて各圧力下での定温活性から行った。その結果、0.1~0.2 MPa 下では圧力の増大に従って初期活性の増大と失活の抑制が同時に認められた。また反応後の Mo 種は 0.1 MPa 反応後はα-Mo_2C 類似種であったのに対し、高圧側ではβ-Mo_2C へ還元的に変化した。以上より H_2 共存と併せて高圧時の還元的活性種の形成が高活性および高耐久性と関連することが推論された。

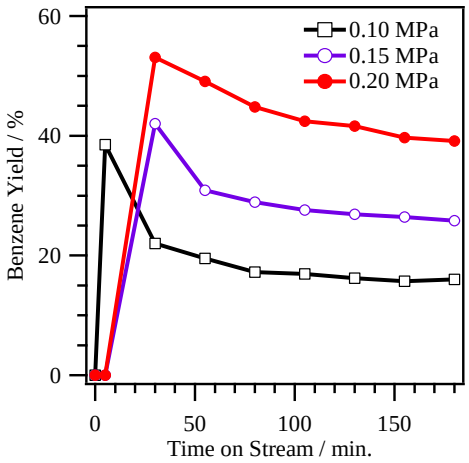


Fig. 1 Methane aromatization activity over Mo(5wt%)/H-MFI(Si/Al_2=23) at 750°C under various pressures.

© The Chemical Society of Japan

鉄錯体の光脱カルボニルによるクロスカップリング触媒の創出

（岡大院自然[1]）○山間 巧貴[1]・仁科 勇太[1]

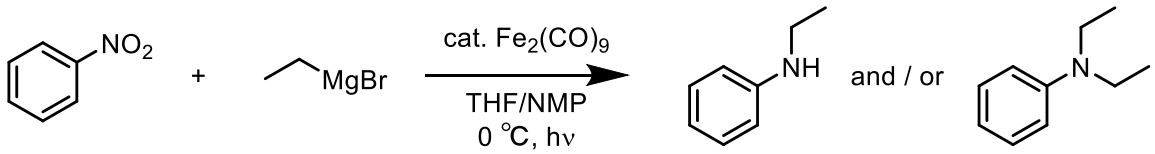
Creation of Cross-Coupling Catalysts by Photodecarbonylation of Iron Complexes

([1]*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Koki Yamama[1], Yuta Nishina[1]

Cross-coupling reactions are important reactions to form C-C, C-N, and C-O bonds, and catalysts using precious metals such as palladium are generally used. Currently, rare metal-free catalysts are required from the viewpoints of resources and safety. Therefore, we focused on iron, a transition metal with abundant resources and low toxicity. The synthesis of secondary and tertiary amines was achieved by cross coupling reactions of nitrobenzene and its derivatives with Grignard reagents through the activation of $Fe_2(CO)_9$. In addition, carbon supports with high specific surface area were investigated for the fixation of iron catalysts for recycling.

Keywords: Cross-coupling reactions, Iron catalysts, Nanocarbon materials

クロスカップリング反応は、C-C、C-N、C-O 結合を形成する重要な反応であり、一般的にパラジウムなどの貴金属を使用した触媒が用いられている。現在は、貴金属の資源問題や毒性といった観点から，レアメタルフリーな触媒が求められている。そこで，資源が豊富で毒性の低い遷移金属である鉄に着目した。光分解により配位座を空けることが可能な鉄錯体であるノナカルボニル二鉄（$Fe_2(CO)_9$）に対して LED 光を照射することで CO を脱離させて活性化し、ニトロベンゼンおよびその誘導体と Grignard 反応剤のクロスカップリング反応によって第２級および第３級アミンの合成を達成した。また、鉄触媒の固定化[1)]を目指し、高比表面積の炭素担体を検討した。



1) F. Matthew, D. Gerd, W. Wolfgang, Nano Lett. **2012**, 12, 4651

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:20 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-4am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：植村 一広、竹澤 浩気

日本語
9:00 ~ 9:10
[F1231-4am-01]
アントラセン部位を有する金属有機多面体の合成と光反応
○梅村 凌我[1]、Jenny Pirillo[2]、Qu Liyuan[2]、日下 心平[2]、土方 優[2]、井口 弘章[2]、松田 亮太郎[2] (1. 名大工、2. 名大院工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[F1231-4am-02]
フェニルエテニルピレン部位を有する金属錯体の合成と光物性
○片桐 僚大[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
9:20 ~ 9:30
[F1231-4am-03]
白金(Ⅱ)錯体添加によるクロム(V)錯体上での配位子二酸素化反応の加速とクロムー白金混合八核錯体の生成
○矢部 輝[1]、根岸 海琴[1]、大津 英揮[1]、柘植 清志[1] (1. 富山大学)

英語
9:30 ~ 9:40
[F1231-4am-04]
透明で酸化還元活性な二次元ビス（テルピリジン）ニッケル(II)錯体高分子の界面合成
○高田 健司[1]、前田 啓明[1]、西原 寛[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1231-4am-05]
アセトニトリルを共存配位子とするニトロシルルテニウム単核錯体の還元および配位子反応
○藤川 壮太[1]、三澤 智世[1]、長尾 宏隆[1] (1. 上智大理工)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1231-4am-06]
一つのオキシドと二つのアセタトによる架橋構造を有するルテニウム（III）二核錯体の酸化還元反応
○林 昌弘[1]、三澤 智世[1]、長尾 宏隆[1] (1. 上智大理工)

10:00 ~ 10:10
休憩

英語
10:10 ~ 10:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

[F1231-4am-07]
硫黄酸化物配位子を有するイリジウム二核錯体の合成と性質

○鈴木 新時[1]、中井 英隆[1] (1. 近畿大院総理工)

日本語
10:20 ~ 10:30
[F1231-4am-08]
キラルな1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン骨格を有するサマリウムおよびジスプロシウム錯体の合成と発光特性

○原田 和海[1]、松井 久宜[1]、中井 英隆[1] (1. 近畿大院総理工)

日本語
10:30 ~ 10:40
[F1231-4am-09]
Fmocアミノ基を有するアルキルチオラートにより保護された$PdAu_{24}$クラスターの合成

○竹内 創史[1]、齋藤 亮平[1]、磯崎 勝弘[1]、中村 正治[1] (1. 京都大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[F1231-4am-10]
ニッケラジチオレンナノシートのトランスメタル化と反応機構・速度論解析

○蔚 子恒[1]、高田 健司[1]、前田 啓明[1]、福居 直哉[1]、西原 寛[1] (1. 東京理科大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[F1231-4am-11]
８の字型分子シクロビスビフェニレンカルボニルを配位子とするホモキラル金属有機構造体(MOF)への分子吸着

○尾初瀬 大祐[1]、日下 心平[1]、松田 亮太郎[1]、忍久保 洋[1]、福井 識人[1,2] (1. 名古屋大学大学院工学研究科、2. JST さきがけ)

英語
11:00 ~ 11:10
[F1231-4am-12]
金電極上における配向性ビス（ジイミノ）金属配位ナノシートの電気化学酸化的合成

○前田 啓明[1]、髙田 健司[1]、福居 直哉[1]、増永 啓康[2]、佐々木 園[3,4]、塚越 一仁[5]、西原 寛[1] (1. 東京理科大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 京都工芸繊維大学、4. SPring-8、5. 物質・材料研究機構)

日本語
11:10 ~ 11:20
[F1231-4am-13]
トリプチセン骨格を有する配位ナノシートの創製と水素発生反応電極触媒への応用

○須藤 裕太[1]、前田 啓明[1]、長島 佐代子[1]、高田 健司[1]、福居 直哉[1]、西原 寛[1] (1. 東京理科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アントラセン部位を有する金属有機多面体の合成と光反応

（名大工[1]・名大院工[2]）○梅村 凌我[1]・Jenny Pirillo[2]・Qu Liyuan[2]・日下 心平[2]・土方 優[2]・井口 弘章[2]・松田 亮太郎[2]

Synthesis and Photoreaction of Metal-organic Polyhedra Bearing Anthracene Moieties

([1]*School of Engineering, Nagoya University,* [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Ryoga Umemura,[1] Jenny Pirillo,[2] Liyuan Qu,[2] Shinpei Kusaka,[2] Yuh Hijikata,[2] Hiroaki Iguchi,[2] Ryotaro Matsuda[2]

Nanoporous metal complexes are materials formed by the self-assembly of metal ions and organic linkers, which have uniform nanospaces within their structures, allowing the reversible inclusion and release of small molecules. Among them, metal-organic polyhedra (MOP) is a discrete molecule that can quantitatively modify the boundary between nanospace and outer space through organic synthesis. This has led to active research on the development of MOPs whose structure and function can be controlled by external stimuli.

In this study, we focused on anthracene, which is capable of reversible structural change with endoperoxide via the addition and dissociation of singlet oxygen resulting in the interconversion of carbon atoms at 1- and 9- positions between sp^2 and sp^3. We expected that the structural change of anthracene could be utilized for on-demand trapping and release of guest molecules. In this study, a MOP was synthesized using ligands with an anthracene moiety and a zirconium(IV) ion. Single crystal X-ray diffraction measurements revealed that the obtained MOP is a tetrahedral complex with a zirconium trinuclear cluster at the top. The obtained MOP was reacted with singlet oxygen by photoirradiation, which was observed by UV-Vis absorption spectroscopy and other techniques.

Keywords : Metal-organic polyhedra; photoreaction; anthracene

ナノポーラス金属錯体は金属イオンと架橋有機配位子の自己集合により形成される材料であり、その構造内に均一なナノ空間を有するため、小分子を可逆に包摂・放出させることができる。ナノポーラス金属錯体の中でも Metal-Organic Polyhedra (MOP) はディスクリートな分子であり、有機合成によってナノ空間と外部空間の境界を定量的に修飾できる。これを活用した、外部刺激により構造や機能を制御できる MOP の開発が盛んに研究されている。

本研究で我々はアントラセンに着目した。アントラセンは一重項酸素の付加と脱離によりアントラセンエンドペルオキシドと可逆に変化し、1,9 位の炭素原子が sp^2 と sp^3 の間で相互変換する。この構造変化を活用して、ゲスト分子のオンデマンドな捕捉と放出が可能になるのではないかと考えた。本研究では、アントラセン部位を有する配位子とジルコニウム(IV)イオンを用いて MOP の合成を行った。単結晶 X 線回折測定により、得られた MOP がジルコニウム 3 核クラスターを頂点とする正四面体型の錯体であることを明らかにした。得られた MOP に対して光照射をすることによって一重項酸素との反応を行い、その光反応による変化を紫外可視吸光スペクトルなどを用いて確認した。

© The Chemical Society of Japan

フェニルエテニルピレン部位を有する金属錯体の合成と光物性

（名大院工）○片桐 僚大・Pirillo Jenny・Qu Liyuan・日下 心平・土方 優・井口 弘章・松田 亮太郎
Synthesis and photophysical properties of metal complexes with phenylethenylpyrene moieties(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Ryoto Katagiri, Pirillo Jenny, Qu Liyuan, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Nanoporous metal complexes (NMCs) are crystalline solids obtained by bridging metal ions with organic ligands and have nanometer-sized internal pores. Recently, many studies have been reported on MOFs whose structures and properties can be changed by light. For example, a two-dimensional sheet-like NMC was converted to a three-dimensional structure NMC by bonding of olefin moieties upon light irradiation.

Phenylethenylpyrene is known to form a dimer by [2+2] photocyclization of two carbon-carbon double bond sites when irradiated with 400-500 nm visible light. In turn, photocleavage of the dimer by UV light with 340 nm light gives back to the monomer. We hypothesized that introducing phenylethenylpyrene as a substituent into NMCs would enable NMCs to undergo reversible structural transformation upon irradiation using light with different wavelengths. In this study, we synthesized phenylethenylpyrene derivatives with a carboxylic acid moiety as a metal coordinating site and investigated the synthesis of NMCs using these derivatives.

Keywords : Nanoporous metal complex; Phenylethenylpyrene; [2+2] photocyclization

多孔性金属錯体（NMC）は金属イオンを有機配位子が架橋することによって得られる結晶性固体であり、内部にナノメートルサイズの空孔を有する。近年、光により構造や物性を変化させられる NMC の研究が盛んに行われており、二次元のシート状の構造を有する NMC を、光照射によるオレフィン部位同士の結合生成により三次元の構造に転換するといった例が報告されている。

フェニルエテニルピレンは、400～500 nm の波長を持つ可視光を照射すると、炭素-炭素二重結合部位二つが[2+2]光環化反応を起こすことで二量体を形成し、逆に二量体に対して 340 nm の波長を持つ紫外光を照射すると光開裂により単量体に戻ることが知られている。我々はこのフェニルエテニルピレンを置換基として NMC に導入すると、異なる波長の光照射により可逆的な構造変換が可能な NMC が得られるのではないかと考えた。本研究では、金属配位部位としてカルボン酸部位を有するフェニルエテニルピレン誘導体を合成し、それを用いた NMC の合成を検討した。

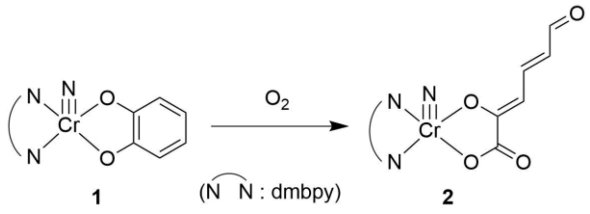
© The Chemical Society of Japan

白金(Ⅱ)錯体添加によるクロム(V)錯体上での配位子酸素化反応の加速とクロム-白金混合八核錯体の生成

（富山大理[1]・富大院理工[2]）○矢部 輝[1]・根岸 海琴[2]・大津 英揮[1,2]・柘植 清志[1,2]
Acceleration of ligand-dioxygenation of chromium(V) complexes in the presence of a platinum(II) complex and formation of chromium-platinum mixed-metallic octanuclear complexes ([1]*University of Toyama*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama*) ○Hikaru Yabe,[1] Mikoto Negishi,[2] Hideki Ohtsu,[1,2] Kiyoshi Tsuge[1,2]

We have reported that a catecholato-nitirido-chromium(V) complex [Cr(N)(dmbpy)(Cat)] was converted to an HMS complex [Cr(N)(dmbpy)(HMS)] (H_2HMS: 2-hydroxymuconic semialdehyde) by ring-opening dioxygenation. Here, we report that the addition of [$PtCl_2(DMSO)_2$] to the reaction solution accelerated the oxygenation to yield an eight-nuclear platinum(II)-chromium(V) mixed-metal complex bridged by nitrido and HMS^{2-}.
Keywords : chromium(V), nitrido complex, catecholate complex, dioxygenation, octanuclear complex

我々はカテコラト配位子(Cat^{2-})を持つクロム(V)ニトリド錯体[Cr(N)-(dmbpy)(Cat)] (**1**)が、アセトニトリル溶液中で酸素化され、2-ヒドロキシムコン酸セミアルデヒダト配位子(HMS^{2-})を持つ錯体[Cr(N)(dmbpy)-(HMS)] (**2**)に変換されることを報告してきた（スキーム 1。dmbpy: 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジン）[1]。この反応は、ニトリド錯体上でのカテコラト二酸素付加開環反応の最初の例である。最近、可視紫外吸収スペクトルの測定により、[$PtCl_2(DMSO)_2$] (**3**)が共存すると錯体 **1** の酸素化反応が加速されることが示唆された[2]。今回、この反応についてさらに検討を行い、その生成物の単離を行った。



スキーム 1．カテコラト錯体 **1** の二酸素付加開環反応

室温・空気中で **1** の橙赤色のアセトニトリル溶液に、2 当量の白金錯体 **2** を加えると、溶液の色が速やかに褐色に変化した。この溶液を一晩放置すると黒色結晶が析出した（収率 44%）。単結晶構造解析によりこの化合物は、クロム―白金混合八核錯体[{Cl_2(DMSO)Pt(μ-N)Cr(dmbpy)}$_4$(μ-HMS)$_4$] (**4**)であることが分かった（図 1）。この錯体中で Pt^{II} イオンは 2 つの Cl^- と DMSO に加え、N^{3-}が配位した平面 4 配位構造をとっている。また各 Cr^V イオンは、N^{3-}, dmbpy, HMS^{2-}による八面体型 6 配位構造をとった。それぞれの HMS 配位子はさらにもう一つの Cr^V に配位し、環状八核錯体を形成している。

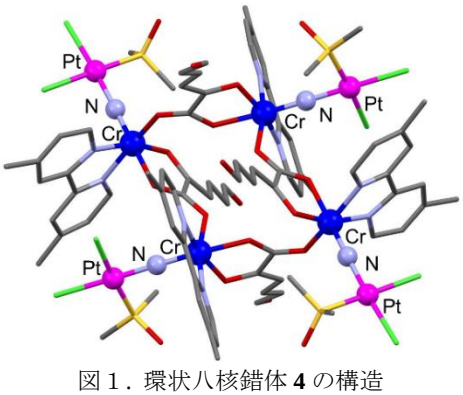


図 1．環状八核錯体 **4** の構造

1 から **2** への変換は約 30 日かかるが[1]，白金錯体 **3** を共存させると 1 日で **4** へ変換された。**4** は HMS 配位子を持つ錯体であることから、白金錯体 **3** を加えることにより **1** の酸素化が加速されることが明らかとなった。

1) 津田、堀田、大津、柘植、錯体化学会第 71 回討論会 2Ab-04 (2021).
2) 根岸、津田、大津、柘植、日本化学会第 103 春季年会 P1-1am-66 (2023).

© The Chemical Society of Japan

Interfacial synthesis of a transparent redox-active 2D bis(terpyridine)nickel(II) complex polymer

([1]*Reserach Institute for Science & Technology, Tokyo University of Science*)
○Kenji Takada,[1] Hiroaki Maeda,[1] Hiroshi Nishihara[1]
Keywords: Coordination Polymers; Electrochemistry; Terpyridine Complexes; Interfacial Synthesis

Coordination nanosheets (CONASHs) are emerging two-dimensional materials prepared in bottom-up ways via coordination bonds. Rich varieties of the combinations between metal ions and organic ligands endow various functionalities to CONASHs.[1]

Bis(terpyridine)metal(II) complexes are one of the most fundamental coordination compounds. When redox-active metal ions are employed as metal centers in bis(terpyridine)metal(II)-based CONASHs, they exhibit rich electrochemical properties such as electrochromism and electrical conductivity based on redox-conduction mechanism.[2,3] While Fe and Co are mainly used as metal centers in the conventional terpyridine-based CONASHs, Ni ions are not familiarly used in spite of rich electrochemistry of bis(terpyridine)nickel(II) complexes.

Herein, we introduce a redox bis(terpyridine)nickel(II)-based CONASHs (**1-Ni**) as a colorless and transparent redox-active material (**Fig. 1**).[4] **1-Ni** was prepared by the method of liquid-liquid interfacial coordination reaction of a three-armed terpyridine ligand **1** and nickel ion. **1-Ni** shows a reversible redox behavior based on the $[Ni(tpy)_2]^{3+/2+}$ redox couple. The redox reaction of **1-Ni** does not accompany distinct color change while the Fe and Co counterparts demonstrate electrochromism. Thus, **1-Ni** has a great potential to transparent electronic materials.

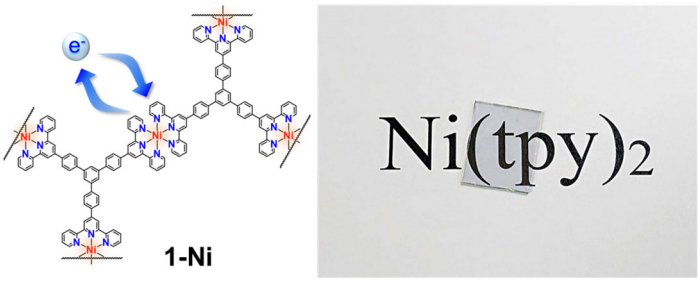


Fig. 1. Chemical structure and appearance of redox-active **1-Ni**.

1) H. Maeda, K. Takada, N. Fukui, S. Nagashima, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *470*, 214693. 2) K. Takada, R. Sakamoto, S.-T. Yi, S. Katagiri, T. Kambe, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4681-4689. 3) J. Komeda, K. Takada, H. Maeda, N. Fukui, T. Tsuji, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201316. 4) K. Takada, H. Maeda, H. Nishihara, *J. Inorg. Organimetal. Polm.* **2023**, in press. (https://doi.org/10.1007/s10904-023-02921-4)

© The Chemical Society of Japan

アセトニトリルを共存配位子とするニトロシルルテニウム単核錯体の還元および配位子反応

（上智大理工）藤川　壮太・三澤　智世・長尾　宏隆

Reduction and ligand reactions of mononuclear nitrosylruthenium complex having acetonitrile as coexisting ligands.

([1]*Fac.of Sci. and Tech., Sophia University*) Sota Fujikawa, Tomoyo Misawa, Hirotaka Nagao

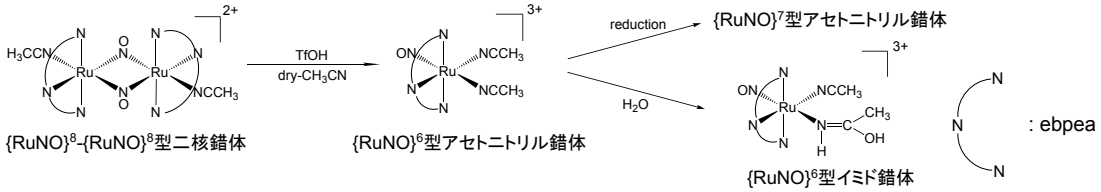
The nitrosyl (NO) ligand is a "non-innocent" ligand. In a nitrosylruthenium complex, a notation of $\{RuNO\}^n$ is used, where n is the sum of the number of electron in the dπ orbitals of the Ru center and the π^* orbital of the nitrosyl ligand.[1)] A diacetonitrilenitrosylruthenium complex ($\{RuNO\}^6$-type) bearing ethylbis(2-pyridylethyl)amine (ebpea) as a supporting ligand ($[Ru(NO)(NCCH_3)_2(ebpea)]^{3+}$), which shows the reduction waves in a high potential regions, has been synthesized.

In this study, we investigated a reduction reaction of the $\{RuNO\}^6$-type complex and a reaction with H_2O affording a $\{RuNO\}^6$-type imide complex by the addition of an nucleophilic attack to the N-C triple bond of the acetonitrile ligand activated by the strong electron-withdrawing property of the nitrosyl ligand via the ruthenium center. We will report a function as a catalyst for acrylonitrile polymerization reactions that occur without a polymerization initiator or promoter.

Keywords : nitrosyl ligand; redox reactions; electrochemistry

ニトロシル（NO）配位子はノンイノセントな配位子であり、ニトロシルルテニウム錯体の電子状態は、中心金属 Ru の dπ軌道とニトロシル配位子のπ*軌道の電子数の総和 *n* を用いて$\{RuNO\}^n$と表す[1)]。これまでにエチルビス（2-ピリジルエチル）アミン（ebpea）を支持配位子とする$\{RuNO\}^8$-$\{RuNO\}^8$型ニトロシル二重架橋ルテニウム二核錯体から高電位に還元波を示す$\{RuNO\}^6$型アセトニトリルニトロシルルテニウム錯体（$[Ru(NO)(NCCH_3)_2(ebpea)]^{3+}$）を合成した[2)]。

本研究では、$\{RuNO\}^7$型錯体を合成するため、$\{RuNO\}^6$型錯体について様々な条件下で還元反応およびルテニウム中心を介したニトロシル配位子の強い電子吸引性により活性化されたアセトニトリル配位子の N-C 三重結合への水の付加による$\{RuNO\}^6$型イミド錯体の生成反応について検討した。重合開始剤や助触媒なしに起こるアクリロニトリルの重合反応[3)]の触媒としての機能についても発表する。



1) J. H. Enemark, R.D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339-406.

2) 藤川、三澤、長尾　第72回錯体討論会　1Ac-02。

3) H. Nagao, T. Misawa-Suzuki, N. Tomioka, H. Ohno, M. Rikukawa, *Chem. Asian. J.* **2018**, *13,* 3014-3017.

© The Chemical Society of Japan

一つのオキシドと二つのアセタトによる架橋構造を有するルテニウム（III）二核錯体の酸化還元反応

（上智大理工）○林 昌弘・三澤 智世・長尾 宏隆

Redox reactions of a dinuclear ruthenium(III) complex having one oxido- and two acetato-bridged structure (*Faculity of Science and Technology, Sophia University*) ○ Masahiro Hayashi, Tomoyo Misawa, Hirotaka Nagao

We have synthesized a dinuclear ruthenium(III) complex bearing a tridentate ligand, ethylbis(2-pyridylmethyl)amine (ebpma), $[\{Ru^{III,III}(ebpma)\}_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}O_2CCH_3)_2]^{2+}$ ($[\mathbf{1(III,III)}]^{2+}$), as a dinuclear reaction model for natural iron-containing enzymes, that perform multi-electron reactions. For $[\mathbf{1(III,III)}]^{2+}$, a reversible oxidation wave at +0.5 V and an irreversible reduction wave at -1.0 V were observed in cyclic voltammetry. The irreversibility of the reduction wave suggests a structural change upon a reduction reaction.

In this study, the oxidation and reduction reactions of $[\mathbf{1(III,III)}]^{2+}$ were investigated. The one-electron oxidized species, $[\mathbf{1(III,IV)}]^{3+}$, was synthesized by using a molar equivalent of cerium(IV) ammonium nitrate as an oxidant. In consideration of the protonation to the bridging oxido ligand associated with reduction reactions, the reduction reactions were studied in aqueous solution, in which the pH was adjusted to around pH 3.0 and pH 9.0. Reduction reactions were studied in organic solvents as well. Since each reaction solution showed different color, isolation of the product was attempted and the electrochemical and spectrochemical behaviors of each product were studied.

Keywords : dinuclear complex, oxido-bridge, acetato-bridge, electrochemical behaviors, redox reactions

これまでに、多電子反応を行う天然の鉄含有酵素の二核反応点モデルとして、一つのオキシドと二つのアセタト配位子が架橋した構造を有するルテニウム（III）二核錯体 $[\{Ru^{III,III}(ebpma)\}_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}O_2CCH_3)_2]^{2+}$（$[\mathbf{1(III,III)}]^{2+}$, ebpma; エチルビス（2-ピリジルメチル）アミン）を合成した[1]。$[\mathbf{1(III,III)}]^{2+}$は+0.5 V に可逆な酸化波を、-1.0 V に非可逆な還元波を示す。これより、還元反応に伴う構造変化が示唆された。

本研究では、$[\mathbf{1(III,III)}]^{2+}$の酸化還元反応について検討した。$[\mathbf{1(III,III)}]^{2+}$（図 1. 実線）と等量の硝酸二アンモニウムセリウム（IV）を酸化剤として用いることで、一電子酸化体である$[\mathbf{1(III,IV)}]^{3+}$（図 1. 点線）を合成し、単離した。還元反応は、亜鉛粉末を用いて行った。還元に伴うオキシド架橋配位子へのプロトンの付加を考慮し、pH 3.0 付近と pH 9.0 付近に調整した水溶液中で還元反応を検討した。また、有機溶媒中での還元反応では、水溶液中での還元反応後と溶液の色が異なったため、単離を試み、生成物の電気化学的および分光化学的挙動を検討した。

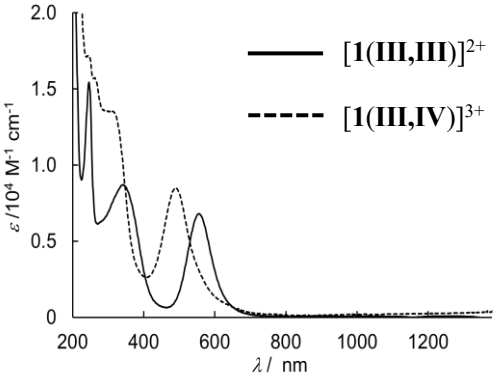


図 1. 一電子酸化前後の UV-vis-NIR

[1] 林、三澤、長尾 第 103 日本化学会春季年会 K503-1vn-10。

© The Chemical Society of Japan

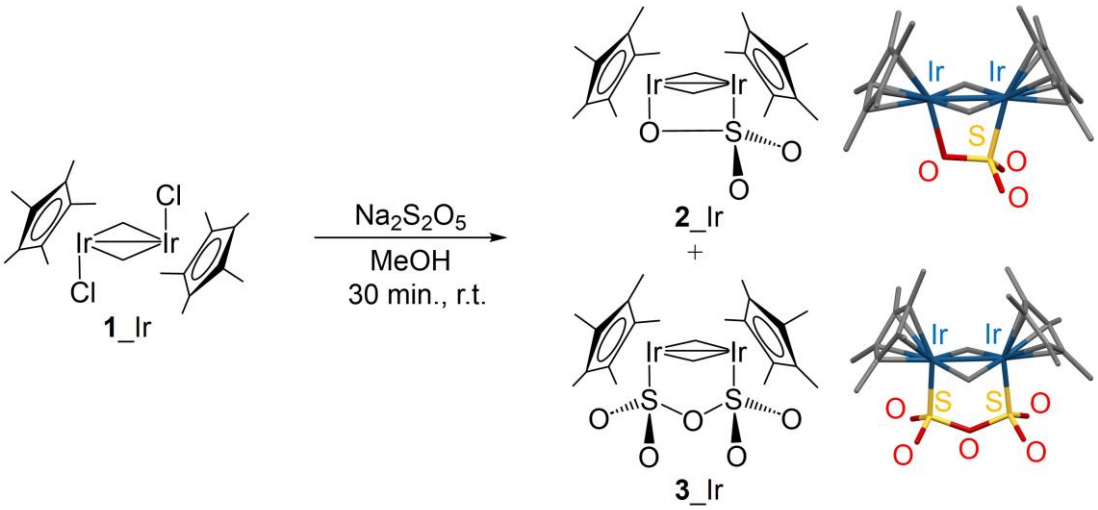
Synthesis and Properties of Iridium Dinuclear Complexes with Oxysulfur Ligands

([1]*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*) ○Shinji Suzuki,[1] Hidetaka Nakai[1]

Keywords: Iridium Complex; Dinuclear Complex; Oxysulfur Ligand

Metal dinuclear complexes with oxysulfur ligands are appealing for stabilizing oxysulfur species, which are unstable as organic compounds, and for developing new properties and functions of oxysulfur species.[1] In this context, we have demonstrated that a rhodium dinuclear complex, *trans*-[Cp*M(μ-CH_2)Cl]$_2$ (**1**_M, Cp* = η^5-C_5Me_5, M = Rh), reacts with sodium dithionite ($Na_2S_2O_4$) to produce an "O_2SSO_2" complex, [(Cp*Rh)$_2$(μ-CH_2)$_2$(μ-O_2SSO_2)], with unprecedented photo-responsive propertoes.[2]

To explore new functional metal complexes with oxysulfur ligands, we are synthesizing iridium dinuclear complexes with various oxysulfur ligands. Now, we found that various oxysulfur complexes, an "OSO_2" complex [(Cp*Ir)$_2$(μ-CH_2)$_2$(μ-OSO_2)] (**2**_Ir) and an "O_2SOSO_2" complex [(Cp*Ir)$_2$(μ-CH_2)$_2$(μ-O_2SOSO_2)] (**3**_Ir), can be synthesized and isolated by the reaction of **1**_Ir with sodium disulfite ($Na_2S_2O_5$) in MeOH for 30 minutes at room temperature. This is in contrast to the reaction of **1**_Rh with $Na_2S_2O_5$ in MeOH for 30 minutes at room temperature, which only isolates the corresponding "OSO_2" complex (**2**_Rh). Here, we report on the structure and properties of the successfully isolated **2**_Ir and **3**_Ir, comparing them with **2**_Rh. Intriguingly, **3**_Ir contains a new type of oxysulfur species, O_2SOSO_2, in which an oxygen atom bridges two sulfur atoms.



1) K. Isobe, H. Nakai, S. Kojima, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2007**, *50*, 2. 2) H. Nakai, T. Nonaka, Y. Miyano, M. Mizuno, Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Koga, T. Nishioka, M. Irie, K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 17836.

© The Chemical Society of Japan

キラルな 1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン骨格を有するサマリウムおよびジスプロシウム錯体の合成と発光特性

（近畿大院総理工 [1]）○原田 和海 [1]・松井 久宜 [1]・中井 英隆 [1]

Synthesis and Luminescence Properties of Samarium and Dysprosium Complexes with a Chiral 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Skeleton

([1]*Graduate School of Science and Engineering*, *Kindai University*) ○Kazuhiro Harada,[1] Hisaki Matsui,[1] Hidetaka Nakai[1]

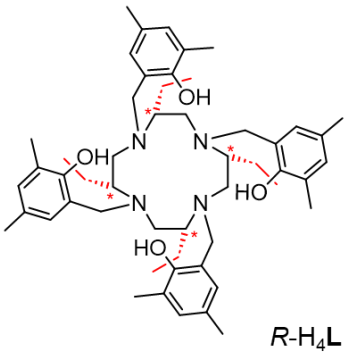
In our development of luminescent lanthanide(III) complexes with tris-/tetrakis-aryloxide ligands, we have successfully synthesized a highly luminescent samarium(III) complex as well as the first dysprosium(III) complex that shows oxygen-sensitive luminescence.[1,2]

We have very recently developed a tetrakis-phenol with a “chiral” 1,4,7,10-tetraazacyclododecane skeleton $H_4\{(^{MeMe}ArO)_4$*R/S*-Et-cyclen$\}$ (*R/S*-H_4**L**, ^{MeMe}ArO = $CH_2C_8H_8O$, *R/S*-Et-cyclen = $(C_2H_5)_4C_8H_{12}N_4$), and have successfully synthesized an oxygen-sensitive luminescent terbium(III) complex with chirality.[3] In this presentation, we report the synthesis and luminescence properties of “chiral” samarium(III) and dysprosium(III) complexes with *R/S*-**L**, $[H\{(^{MeMe}ArO)_4$*R/S*-Et-cyclen$\}Ln^{III}]$ (*R/S*-$\mathbf{1}^{Ln}$, Ln = Sm and Dy).

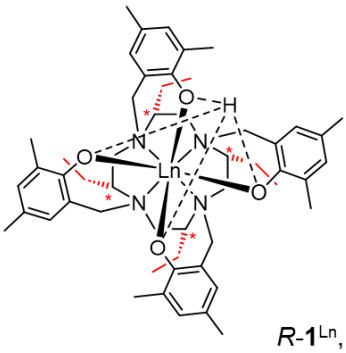
Keywords : Samarium Complex; Dysprosium Complex; Luminescence

我々は、トリス-/テトラキス-アリールオキシドを配位子とする発光性ランタニド(III)錯体の開発において、強発光性のサマリウム(III)錯体や酸素に敏感な発光を示す初めてのジスプロシウム(III)錯体の合成に成功している [1,2]。

最近、我々は、「キラル」な 1, 4, 7, 10-テトラアザシクロドデカン骨格を有するテトラキスフェノール $H_4\{(^{MeMe}ArO)_4$*R/S*-Et-cyclen$\}$ (*R/S*-H_4**L**, ^{MeMe}ArO = $CH_2C_8H_8O$, *R/S*-Et-cyclen = $(C_2H_5)_4C_8H_{12}N_4$)を開発し、キラリティーを有する酸素応答性の発光性テルビウム(III)錯体の合成に成功している [3]。本発表では、*R/S*-**L** を有する「キラル」なサマリウム(III)およびジスプロシウム(III)錯体$[H\{(^{MeMe}ArO)_4$*R/S*-Et-cyclen$\}Ln^{III}]$ (*R/S*-$\mathbf{1}^{Ln}$, Ln = Sm and Dy)の合成および発光特性を報告する。



R-H_4**L**



R-$\mathbf{1}^{Ln}$, Ln = Sm and Dy

1) H. Nakai et al., *Dalton Trans*. **2017**, *46*, 9126. 2) H. Nakai et al., *Dalton Trans*. **2016**, *45*, 9492. 3) H. Matsui, S. Suga, H. Nakai, *the 103rd Annual meeting of CSJ* **2023**, K504-2pm-06

© The Chemical Society of Japan

© The Chemical Society of Japan

Fmocアミノ基を有するアルキルチオラートにより保護された $PdAu_{24}$ クラスターの合成

（京大化研・京大院工）○竹内 創史・齋藤 亮平・磯﨑 勝弘・中村 正治

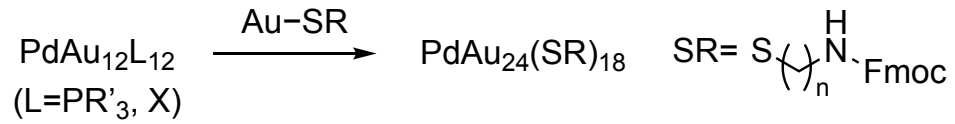
Synthesis of $PdAu_{24}$ Nanoclusters Protected by Alkylthiolates Bearing Fmoc-amino Groups

(*Institute for Chemical Research, Kyoto University, Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Soshi Takeuchi, Ryohei Saito, Katsuhiro Isozaki, Masaharu Nakamura

Thiolate-protected gold nanoclusters have been widely studied due to their unique physical properties and catalytic activity. However, the low synthetic yield with the conventional reduction methods has hampered the practical application of these nanoclusters. Recently, we developed a facile synthesis of $MAu_{24}(SR)_{18}$ nanoclusters by the reaction between MAu_{12} nanoclusters and gold–alkyl thiolate compounds bearing hydrogen bonding moieties. In this presentation, we will report the efficient synthesis of $PdAu_{24}(SR)_{18}$ nanoclusters by introducing Fmoc-amino groups to the terminal of alkylthiolate ligands.

Keywords : Metallic Nanocluster; Facile Synthesis; Superatom; Thiolate ligand; Fmoc Protecting Group

チオラートを配位子とする $Au_{25}(SR)_{18}$ ナノクラスター，及び異種金属により置換された $MAu_{24}(SR)_{18}$ ナノクラスターは高い熱力学的安定性と特異な電子構造に基づく様々な物性を示すことから，盛んに研究が行われている。一般的にこれらのクラスターは金属塩を還元することで合成されるが，低収率であることが課題とされてきた。この課題を解決する新たな合成法として，ホスフィン保護 Au_{13} ナノクラスターに金ーチオラート化合物を反応させることで，高収率で $Au_{25}(SR)_{18}$ ナノクラスターを得る手法が報告されたが，芳香族チオラートしか適用できないという制限があった [1]。これに対し，我々は MAu_{12} (M＝Au, Pd, Pt)クラスターに水素結合部位を有する金—チオラート化合物を反応させることで脂肪族チオラートを用いても $MAu_{24}(SR)_{18}$ が得られることを見出した。本研究では，水素結合部位に加えてπースタッキングが期待される芳香族官能基を導入することで， $MAu_{24}(SR)_{18}$ ナノクラスターの更なる高収率合成が可能と考えて研究を行った。具体的には 9-Fluorenylmethyloxycarbonyl(Fmoc)アミノ基を末端に有するアルキルチオールから合成した金ーチオラート化合物を用い，$PdAu_{12}$ クラスターとの反応により $PdAu_{24}(SR)_{18}$ クラスターを合成する手法について検討した。本講演では，この新規の $PdAu_{24}(SR)_{18}$ クラスターの合成と分子・電子構造について報告する。



1. Lei, Z.; Wang, Q.-M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60,* 14415–14419.

© The Chemical Society of Japan

ニッケラジチオレンナノシートのトランスメタル化と反応機構・速度論解析

（東理大創域理工 [1]・東理大総研 [2]）○蔚 子恒 [1]・高田 健司 [2]・前田 啓明 [2]・福居 直哉 [2]・西原 寛 [1,2]

Transmetallation of Nickelladithiolene Nanosheet and Its Reaction Mechanism & Kinetics Analysis

([1]*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science,* [2]*Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*)○Ziheng Yu[1], Kenji Takada[2], Hiroaki Maeda[2], Naoya Fukui[2], Hiroshi Nishihara[1,2]

Coordination nanosheets (CONASHs) are two-dimensional coordination polymers consisting of metal ions and planar organic molecules. Their structure and properties are tunable by metal ions and ligands. In recent years, heterometallic coordination nanosheets have attracted significant attention due to the enhancement of properties from monometallic.[1)] They represent an important advancement in the field of coordination nanosheets. Transmetallation reactions[2)] offer a new avenue for synthesizing heterometallic coordination nanosheets. In the current study, we found that a nickelladithiolene nanosheet Ni_3BHT, using benzenehexathiol (BHT) as a ligand, is transformed into Cu_3BHT through a transmetallation reaction with Cu^{2+}, involving an intermediate heterometallic nanosheet Ni_xCu_{1-x}BHT. Kinetic analysis clarified that the reaction is a two-step reaction and identified a metastable phase of Ni_1Cu_2BHT that contains both Ni and Cu metals.

Keywords : Coordination Chemistry; Coordination Nanosheet; Transmetallation Reactions

配位ナノシート（CONASHs）は、金属イオンと平面形の有機配位子の配位結合により形成される二次元物質である。金属イオンと配位子の組み合わせを変えることにより、構造や性質が変化する。近年、金属配位ナノシートのヘテロメタル化により、性能向上が進められている。[1)] また、トランスメタル化反応[2)]は、ヘテロ金属配位ナノシートの新たな合成手法として報告されている。本研究では、配位子としてベンゼンヘキサチオール（BHT）を用いた Ni_3BHT が Cu^{2+} とのトランスメタル化反応を示し、ヘテロ金属ナノシート Ni_xCu_{1-x}BHT を経て、Cu_3BHT を形成することを見出した。反応速度解析の結果、Ni と Cu の両金属を含む準安定相 Ni_1Cu_2BHT が存在することを明らかにした。

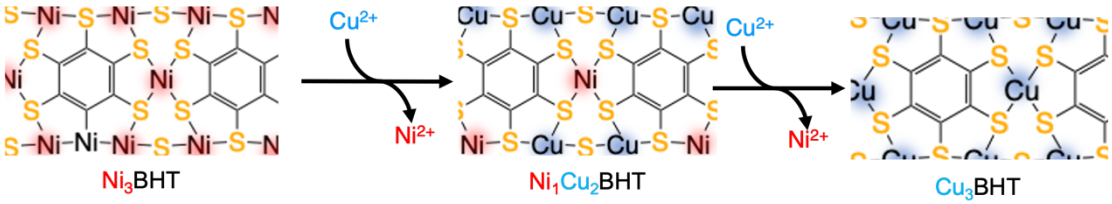


図 1. Ni_3BHT のトランスメタル化反応

1) R. Toyoda *et al*. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2106204.
2) C. M. Tan, N. Fukui *et al*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202318181.

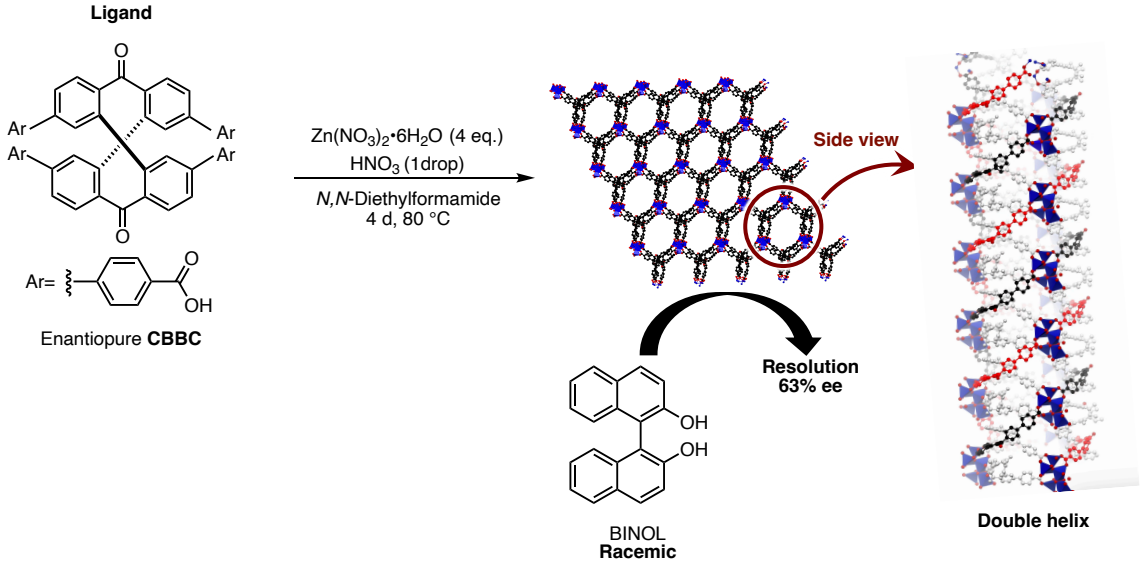
© The Chemical Society of Japan

８の字型分子シクロビスビフェニレンカルボニルを配位子とするホモキラル金属有機構造体(MOF)への分子吸着

(名大院工[1]・JST さきがけ[2])○尾初瀬 大祐[1]・日下 心平[1]・松田 亮太郎[1]・忍久保 洋[1]・福井 識人[1,2]
Adsorption behavior of a homochiral metal-organic framework (MOF) consisting of a figure-eight-shaped cyclobisbiphenylenecarbonyl ligand ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*JST PRESTO*)○Daisuke Owase,[1] Shinpei Kusaka,[1] Ryotaro Matsuda,[1] Hiroshi Shinokubo,[1] Norihito Fukui[1,2]

Homochiral metal–organic frameworks (MOFs) have been actively explored due to their potential applications for chiral stationary phases and asymmetric catalysts. We have recently synthesized a homochiral MOF consisting of a figure-eight macrocycle, cyclobisbiphenylenecarbonyl (CBBC), as a ligand. In this MOF, the ligands assemble with a double helical manner, forming one-dimensional cavity with a diameter of approximately 20 Å. In this study, we have investigated the adsorption of organic molecules into this homochiral MOF. The adsorption of racemic binaphthol resulted in preferential inclusion of one enantiomer with 63% ee.
Keywords: Figure-eight molecule: Metal-organic-frameworks: Chirality

新規ホモキラル金属有機構造体(MOF)の創出は、光学分割用充填剤や不斉触媒の開発につながるため精力的に研究されている。我々は最近シクロビスビフェニレンカルボニル(CBBC)というキラルな８の字型分子を配位子とする MOF を合成した。この MOF において、配位子は２重らせん状に配列しており、これにより直径約 20 Å の一次元空孔が与えられる。今回我々はこの新規ホモキラル MOF に対するゲスト分子の吸着を調査した。その結果、ラセミ体のビナフトールを吸着させた場合、63% ee で片方の光学異性体が優先的に吸着されることを見いだした。



© The Chemical Society of Japan

Electrochemical oxidation synthesis of oriented bis(diimino)metal coordination nanosheets on gold electrodes

([1]*Tokyo University of Science*, [2]*Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)*, [3]*Kyoto Institute of Technology*, [4]*SPring-8*, [5]*National Institute for Materials Science (NIMS)*)
○Hiroaki Maeda[1], Kenji Takada[1], Naoya Fukui[1], Hiroyasu Masunaga[2], Sono Sasaki[3,4], Kazuhito Tsukagoshi[5], Hiroshi Nishihara[1]

Keywords: Coordination nanosheet, Bis(diimino)metal, Electrochemical oxidation method

Various synthetic methods to produce highly crystalline coordination nanosheets have been developed to clarify their inherent physical and chemical properties. Bis(diimino)metal coordination nanosheets consisting of metal ions and hexaaminobenzene (MHABs) are attractive functional materials because their electrical conductivities, redox properties, and porosities are useful for the applications in cathode materials in secondary batteries, supercapacitors, chemiresistive sensors, and electrocatalysts.[1)] Our group previously reported the facile and rapid synthesis of MHABs (M = Co, Ni, Cu) on electrodes by an electrochemical oxidation method.[2, 3)] However, the rough morphologies and low crystallinities of prepared MHABs are issues to be improved. Recently, we succeeded in controlling the crystallinity of CuHAB by modulating the reaction conditions of the liquid-liquid interfacial synthesis.[4)] Hence, optimizing synthesis conditions in the electrochemical oxidation method is expected to produce crystalline MHABs on electrodes.

In this study, we investigated the optimum synthesis conditions for crystalline MHABs on gold electrodes by an electrochemical oxidation method. Microscopic, spectroscopic, and diffraction measurements revealed the anisotropic and uniformed formation of NiHAB and CuHAB with a face-on orientation on electrodes in the optimized condition. A possible mechanism of the oriented MHAB formation will also be discussed in the presentation.

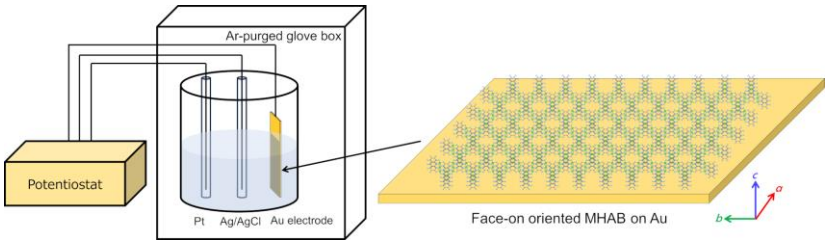


Fig. Schematic illustration of the electrochemical oxidation synthesis of MHABs and the prepared MHAB on an Au electrode in the face-on orientation.

1) H. Maeda *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, *470*, 214693. 2) E. J. H. Phua *et al.*, *Chem. Lett.*, **2018**, *47*, 126. 3) K.-H. Wu *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, *4*, 5403. 4) H. Maeda, *et al.*, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2023**, in press, DOI: 10.1007/s10904-023-02920-5.

© The Chemical Society of Japan

トリプチセン骨格を有する配位ナノシートの創製と水素発生反応電極触媒への応用

（東理大創域理工[1]・東理大総研[2]）○須藤 裕太[1]・前田 啓明[2]・長島 佐代子[2]・福居 直哉[2]・高田 健司[2]・西原 寛[1,2]
Creation of coordination nanosheet with a triptycene-skeleton ligand and its application to electrocatalyst for hydrogen evolution reaction ([1]*Graduate School of Science and Technology, Tokyo University of Science,* [2]*Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Yuta Sudo,[1] Hiroaki Maeda,[2] Sayoko Nagashima,[2] Naoya Fukui,[2] Kenji Takada,[2] Hiroshi Nishihara[1,2]

Coordination nanosheets (CONASHs), which are two-dimensional materials composed of organic ligands and metal ions, have been applied as electrode materials by utilizing their variations of chemical structure designs and functionalities[1)]. Conventional CONASHs composed of π-conjugated planar ligands easily form multilayered films due to the strong interlayer π-π interaction. Hence, the stacked neighboring layers shield the metal complex sites and may depress the performance as electrode materials. To overcome this issue, we newly synthesized a Ni-HATT CONASH using a triptycene-skeleton ligand instead of conventional π-conjugated planar ligands (Fig. 1). This approach enabled metal complexes in Ni-HATT to expose the axial positions to pores. Furthermore, we investigated the catalytic activity of Ni-HATT for hydrogen evolution reaction and found it to exhibit superior catalytic performance.

Keywords : Coordination Nanosheet; Triptycene; Hydrogen Evolution Reaction; Electrocatalyst

配位ナノシートは、金属イオンと有機配位子から形成される二次元物質であり、化学構造の設計自由度の高さや金属錯体由来の機能性を利用した電極材料への応用展開が行われてきている[1)]。従来の配位ナノシートでは電気伝導性獲得のため、π共役系平面配位子が用いられてきたが、強いπ-π層間相互作用により~~容易に~~多層膜を形成しやすい。そのため、機能性発現の活性点となる金属錯体部位が遮蔽され、材料としての性能が低下しうることが課題となる。本研究では、従来のπ共役系平面配位子に代わり、トリプチセン骨格配位子を用いて、錯体部位がナノシート平面に対し直立することによりアキシアル位が空孔方向に開放される配位ナノシート(Ni-HATT)を創製した(Fig. 1)。さらに、Ni-HATT の水素発生反応(HER)に対する触媒特性を調べたところ、優れた触媒活性を示すことを見出した。

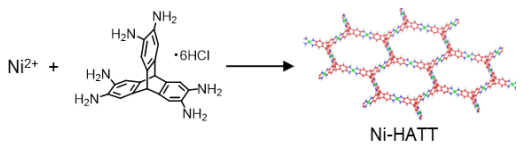


Fig. 1. Chemical structure of Ni-HATT.

1) H. Maeda, K. Takada, N. Fukui, S. Nagashima, H. Nishihara, Coord. Chem. Rev., **2022**, 470, 214693.

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 F1232(12号館 [3階] 1232)

[F1232-4am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：岩本 貴寛、小谷 弘明

日本語
9:00 ~ 9:10
[F1232-4am-01]
ルテニウム-dppm錯体のRu–P結合への位置選択的アルキン挿入反応

○堀之内 陽樹[1]、木村 祐介、池田 洋輔、武藤 雄一郎[2]、岩本 貴寛[1]、石井 洋一[1] (1. 中央大学、2. 理研CSRS)

日本語
9:10 ~ 9:20
[F1232-4am-02]
ビフェニルホスフィンから誘導されるシクロメタレート錯体のアルキン挿入と環化異性化反応

○新谷 健太郎[1]、互井 孔貴、半田 彩恵、岩本 貴寛[1]、石井 洋一[1] (1. 中央大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[F1232-4am-03]
ロジウム触媒によるシンナミルアルコール誘導体のヒドリド置換反応の開発

○木村 北斗[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
9:30 ~ 9:40
[F1232-4am-04]
塩化アリールによるヘテロアレーン類の直接的アリール化のための高効率混合配位子触媒

○脇岡 正幸[1]、坂井 駿太[1,2]、畠山 啓介[1,2]、多田 賢一[1]、丸山 洋一郎[3] (1. 相模中研、2. 北里大、3. JSR)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1232-4am-05]
可視光が促進する単核NNP(O)-ベンジルパラジウム錯体の酸素化

○芝井 理紗[1]、重弘 悠真[1]、浦 康之[1] (1. 奈良女子大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1232-4am-06]
フェニルピリジナート配位子を有する新規ポリピリジルRu光増感錯体の合成とCO_2還元フォトカソードへの応用

○富田 悠也[1]、小澤 弘宜[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

日本語
10:00 ~ 10:10
[F1232-4am-07]
π-ドナー-アクセプター相互作用を活用した集積型Cu/Pd複合触媒システムによる不斉アリル位アルキル化反応の開発

○霜崎 碧人[1]、小湊 雄一、今堀 龍志[1] (1. 東京理科大学大学院)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:10 ~ 10:20
[F1232-4am-08]
π-ドナー・アクセプター相互作用を活用した集積性ルイス酸/クラウンエーテル複合触媒の開発
○小塚 陸太[1]、角ケ谷 幸佑、今堀 龍志[1] (1. 東京理科大学大学院)

10:20 ~ 10:30
休憩

日本語
10:30 ~ 10:40
[F1232-4am-09]
スタンナシクロペンタジエニリデンを用いた水素分子の活性化
○和田 一樹[1]、工藤 俊輔[1]、古川 俊輔[1]、村田 拓[2]、阿部 穣里[2]、斎藤 雅一[1] (1. 埼玉大院理工、2. 広島大院先進理工)

日本語
10:40 ~ 10:50
[F1232-4am-10]
パラジウム触媒を用いたアルコキシアレンの合成と立体選択的分子変換への応用
○森 勇綺[1]、人見 牧[1]、小笠原 正道[1] (1. 徳島大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[F1232-4am-11]
Re(I)錯体触媒によるCO_2捕集反応速度の測定と影響因子の解明
○阿比留 悠斗[1]、鴨川 径[2]、安倍 学[1]、石谷 治[1,2] (1. 広島大院先進理工、2. 東工大理)

日本語
11:00 ~ 11:10
[F1232-4am-12]
ヒドロキシ基を含有する新規Ir錯体を触媒とするポリマー解重合法の開発
○村田 知隼[1]、納戸 直木[2]、内山 峰人[3]、上垣外 正己[3]、斎藤 進[1,2] (1. 名大院理、2. 名大IRCCS、3. 名大院工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[F1232-4am-13]
水溶性トリス(フェニルピリジナト)イリジウム誘導体の合成と光触媒機能
○野間 大暉[1]、山内 幸正[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

日本語
11:20 ~ 11:30
[F1232-4am-14]
可視光応答性Pt(II)中空錯体による基質の包接状態制御に基づく選択的光反応
○田中 陸也[1]、竹澤 浩気[1]、藤田 誠[2,3] (1. 東京大学、2. 分子科学研究所、3. 東京大学国際高等研究所東京カレッジ)

日本語
11:30 ~ 11:40
[F1232-4am-15]

© 2024 公益社団法人日本化学会

超分子反応場を有するAu_{25}ナノクラスターによるアルキン酸の触媒的環化の反応機構研究

○上田 恭輔[1]、井芹 建太[1]、齋藤 亮平[1]、磯﨑 勝弘[1]、中村 正治[1] (1. 京都大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

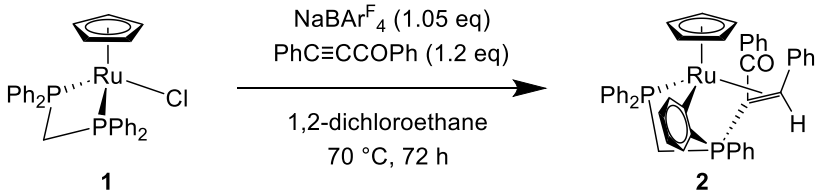
ルテニウム–dppm 錯体の Ru–P 結合への位置選択的アルキン挿入反応

（中央大学[1]・理研 CSRS[2]）○堀之内 陽樹[1]・木村 祐介・池田 洋輔・武藤 雄一郎[2]・岩本 貴寛[1]・石井 洋一[1]
Regioselective Insertion of an Alkyne into a Ruthenium–Phosphine Coordination Bond ([1]*Chuo University,* [2]*RIKEN CSRS*) ○Haruki Horinouchi,[1] Yusuke Kimura, Yousuke Ikeda, Yuichiro Mutoh,[2] Takahiro Iwamoto,[1] Youichi Ishii[1]

Although alkyne insertion represents a fundamental elementary step in transition metal chemistry, alkyne insertion toward a metal-phosphine coordination bond remains elusive. We here report a unique transformation induced by regio- and syn-selective alkyne insertion toward a ruthenium-phosphine coordination bond in a reaction of a cationic $[CpRu(dppm)]^+$ complex with an alkyne. The observed selectivity suggested that the insertion process is not a simple nucleophilic attack of a dissociated phosphorous atom toward the coordinated alkyne. Effects of substituents in unsymmetrical alkynes on the regioselectivity of the insertion reaction will be discussed.
Keywords： Regioselective; Alkyne Insertion; Unsymmetrical Alkyne; Ruthenium

不飽和化合物の挿入反応は有機金属化学における重要な素反応であるが、金属–リン配位結合への挿入反応は限られている。[1,2] 一方、当研究室では $[CpRu(dppm)]^+$ と内部アルキンとの反応において、金属–リン配位結合への挿入反応が進行することを見出している。[3] 本研究では、この挿入反応における非対称アルキンの挙動を検討することにより挿入機構に関する知見を得ることを目指した。

既法に倣い、[3] $[CpRu(dppm)]^+$ と非対称アルキンを反応させたところ、金属–リン配位結合への挿入と引き続く異性化反応が進行することが分かった。この際、挿入反応は完全に位置選択的に進行し、カルボニル基やホスホリル基などの電子求引性置換基を持つ非対称アルキンではリン原子が電子求引性置換基を持つ炭素上に導入されることを見出した。従来、金属–リン配位結合への形式的な挿入反応の多くは解離したリン原子の求核付加により進行すると提唱されていたが、上述の位置選択性は単純な求核付加型の反応から予想されるものと異なる。よって、本反応が協奏的な挿入過程で進行していることが示唆された。発表では、理論計算を用いた反応機構に関する考察についても報告する。



1 **2**

(1) Kambe, N. *et al*. *Organometallics* **2015**, *34,* 1373−1376. (2) Allen, A.; Lin, W. *Organometallics* **1999**, *18*, 2922−2925. (3) Ishii, Y. *et al*. *Organometallics* **2012**, *31,* 5150−5158.

© The Chemical Society of Japan

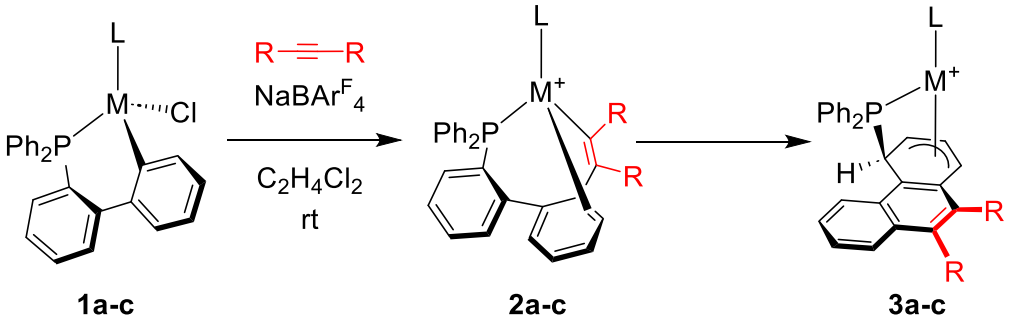
ビフェニルホスフィンから誘導されるシクロメタレート錯体のアルキン挿入と環化異性化反応

（中大理工）○新谷健太郎・互井孔貴・半田彩恵・岩本貴寛・石井洋一
Alkyne Insertion and Cycloisomerization of Cyclometalated Complexes Derived from Biphenylphosphine (*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Kentaro Shinya, Koki Tagai, Sae Handa, Takahiro Iwamoto, Youichi Ishii

We have examined reactions of 6-membered metallacycles (Ir, Rh, Ru) derived from a biphenyl ligand with diaryl alkynes. A novel cyclo-isomerization was found to proceed with all three metals through an 8-membered metallacycle intermediate formed by the initial alkyne insertion. Of interest, this reaction includes dissociation of phosphine ligand, which is facilitated by the rotation of the biphenyl unit, and the subsequent dearomatization coupled with C-C bond formation and H-migration to afford a unique chelate structure. In addition, the isomerization rate depends strongly on the central metal. In the presentation, substituent effects of alkynes will also be discussed.
Keywords : Isomerization; Cyclometalated Complex; Ruthenium; Iridium; Rhodium

遷移金属化学において、シクロメタレート錯体は古くから研究されており、その特異なキレート効果に由来した反応性が明らかにされてきた。最近我々はナフチルホスフィンから誘導されたシクロメタレート錯体とアルキンの反応において、P-C 還元的脱離や[1]、アルキン挿入錯体からの β 炭素脱離を見出している[2]。今回は、回転自由度を持つビフェニルホスフィンから誘導されるシクロメタレート錯体 **1a-c** を用いて、ジアリールアルキンとの反応性を検討した。

6 員環シクロメタレート錯体に対してアルキンを作用させたところ、いずれの場合も 8 員環メタラサイクル **2** を経由し、ホスフィンの解離とビフェニル部位の脱芳香化を伴う新奇異性化反応が進行することを見出した。本異性化の速度は金属中心の性質に大きく依存し、イリジウム錯体では当初室温で比較的安定な **2a** が生成するが[3]70°C で 18 時間反応させることで **3** が得られるのに対して、ルテニウム錯体では室温で容易に異性化が完結することが分かった。発表では、アルキン上の置換基が異性加速度に及ぼす効果についても議論する。



1a-c **2a-c** **3a-c**

Ar^F = 3,5-$(CF_3)_2C_6H_3$, LM=Cp*Ir (**a**), Cp*Rh (**b**), (η^6-C_6Me_6)Ru (**c**)

1) Ishii, Y. *et al*. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 5357–5360.
2) Ishii, Y. *et al*. *Organometallics* **2022**, *41*, 182–186.
3) Zhu B. *et al*. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3195–3202.

© The Chemical Society of Japan

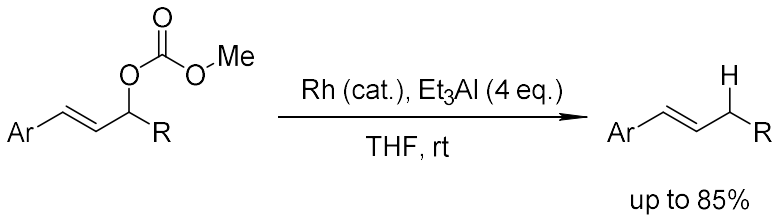
ロジウム触媒によるシンナミルアルコール誘導体のヒドリド置換反応の開発

（東理大院化学）○木村 北斗・山野本 健・遠藤 恆平
Development of Hydride Substitution Reactions in Cinnamyl Alcohol Derivatives via Rhodium Catalysis (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo University of Science*)
○Hokuto Kimura,[1] Ken Yamanomoto,[1] Kohei Endo[1]

Metal hydride complexes serve as essential reaction intermediates in organic synthesis. In our previous research, we explored the use of rhodium catalysts for efficient hydroboration reactions.[1] This study focuses on the hydride substitution reaction of cinnamyl alcohol derivatives. We discovered that this reaction proceeds with high regioselectivity and yield. Our approach involves using triethylaluminum as a reducing agent, coupled with a rhodium catalyst. The reaction occurs efficiently without the reduction of a carbon-carbon double bond. Furthermore, the primary cinnamyl alcohol derivatives can participate in the present reaction via the direct hydride-substitution of a hydroxyl group.
Keywords : Metal Hydride; Hydride Substitution; Rhodium

金属ヒドリド錯体は有機合成化学における重要な反応中間体である. 我々は過去にロジウム触媒を用いるヒドロホウ素化反応においてロジウムヒドリド錯体の制御に基づく高効率的な触媒設計に取り組んだ[1]. 今回, エチルロジウム錯体の β-ヒドリド脱離を経由するエチレンの発生を伴うロジウムヒドリド錯体の調製を試みた. 金属ヒドリド中間体を経由する過去の反応例では, ヒドリド置換やヒドリド付加反応と不飽和結合の還元反応が競合することが多い. 一方で本研究では, トリエチルアルミニウムを還元剤とすることでロジウム触媒を用いるシンナミルアルコール誘導体のヒドリド置換反応が, 炭素—炭素二重結合部位の還元を抑制しながら選択的に進行することを見出した.

今回我々は, 第一級および第二級のシンナミルアルコール誘導体のヒドリド置換反応が, ロジウム触媒, ノルボルナジエン, トリエチルアルミニウムのテトラヒドロフラン溶媒下で進行することを確認した. 第二級のシンナミルアルコール誘導体では, 反応の効率的な進行に水酸基の炭酸エステル誘導体を用いる必要がある. 一方, 第一級シンナミルアルコールにおいては, 水酸基のヒドリド置換反応が効率よく進行する.



1) Kohei Endo *et al.*, *Organometallics,* **2008**, *27*, 5390–5393.

© The Chemical Society of Japan

塩化アリールによるヘテロアレーン類の直接的アリール化のための高効率混合配位子触媒

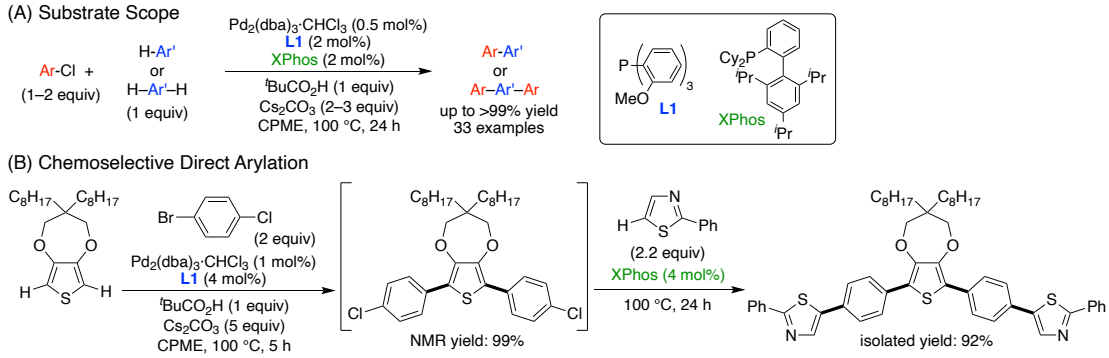
（相模中研[1]・北里大[2]・JSR[3]）○脇岡正幸[1]・坂井駿太[2]・畠山啓介[2]・多田賢一[1]・丸山洋一郎[3]

Highly Efficient Mixed-Ligand Catalysts for Direct Arylation of Heteroarenes with Aryl Chlorides ([1]*Sagami Chemical Research Institute*, [2]*Kitasato University*, [3]*JSR Corporation*) ○ Masayuki Wakioka,[1] Shunta Sakai,[2] Keisuke Hatakeyama,[2] Ken-ichi Tada,[1] Yooichiroh Maruyama[3]

We have reported that the combined use of XPhos and P(2-MeOC$_6$H$_4$)$_3$ (**L1**) enhances the efficiency in the palladium-catalyzed direct arylation of heteroarenes with aryl chlorides. In this study, we have investigated the substrate scope of this mixed-ligand catalyst. Moreover, we have found that the catalyst enables sequential reactions that leverage the differential reactivity between C–Cl and C–Br bonds, producing π-extended small molecules in a one-pot synthesis.

Keywords: Direct Arylation, Palladium Catalyst, Mixed-Ligand Catalyst, C–Cl Bond Activation, C–H Bond Activation

最近我々は、塩化アリールによるヘテロアレーン類のパラジウム触媒直接的アリール化において、２種類の配位子（XPhos と P(2-MeOC$_6$H$_4$)$_3$ (**L1**)）を同時に用いると反応が高効率化することを見出している[1]。高効率化の鍵は、XPhos と **L1** を有する錯体がそれぞれ、C–Cl 結合と C–H 結合を優先的に活性化することにある。本研究では、この混合配位子触媒の基質適応範囲を詳しく調査し、様々な基質に適応可能であること見出した（下図 A）。さらに、この触媒を用いてπ拡張型低分子化合物の合成を検討した（下図 B）。XPhos と **L1** を用いる混合配位子触媒は、C–Cl 結合活性化に有効である一方、Pd/**L1** 触媒は C–Cl 結合を活性化できないものの、C–Br 結合を活性化が可能である[2]。これらの知見に基づき、C–Cl 結合と C–Br 結合の反応性の違いを利用した逐次反応により、π拡張型低分子化合物のワンポット合成が可能であることを明らかにした（下図 B）。



1) Wakioka *et al.*, *Organometallics* ASAP (DOI: 10.1021/acs.organomet.3c00409). 2) Wakioka and Ozawa., *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1206.

© The Chemical Society of Japan

可視光が促進する単核 NNP(O)-ベンジルパラジウム錯体の酸素化

（奈良女大理）○芝井 理紗・重弘 悠真・浦 康之

Visible Light–promoted Oxygenation of a Mononuclear NNP(O)–benzylpalladium Complex

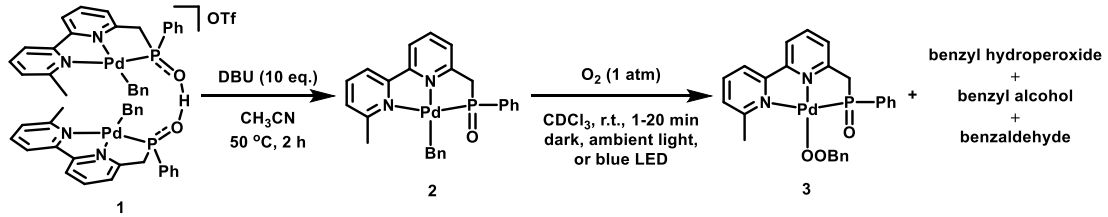
(*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Risa Shibai, Yuma Shigehiro, Yasuyuki Ura

Transition-metal complexes with a phosphoryl moiety are expected to exhibit characteristic reactivity and catalytic functions due to the cooperative effect of the phosphoryl moiety and a metal atom. In our laboratory, a dinuclear benzylpalladium complex containing a phosphoryl moiety, [{PdBn(MeNNP(O))}$_2$H][OTf] (**1**), has been previously synthesized. In the present study, a mononuclear benzyl complex was synthesized from the dinuclear complex **1** and the reaction with O_2 under various conditions was investigated. The mononuclear benzyl complex with a phosphoryl moiety, [PdBn(MeNNP(O))] (**2**), was obtained in high yield by adding 10 eq. of DBU to **1**. The reaction of **2** with 1 atm O_2 in $CDCl_3$ at room temperature afforded complex **3**, in which O_2 was inserted into the Pd–C(sp^3) bond of **2**, and oxygenated products derived from the benzyl ligand. The oxygenation of **2** was further examined under various conditions and was found to be promoted under visible light irradiation such as ambient light or blue LED, or in the presence of HCl.

Keywords : palladium complex; benzyl ligand; oxygen; visible light; phosphoryl ligand

ホスホリル部位をもつ遷移金属錯体では，ホスホリル部位と金属原子との協同効果による特徴的な反応性や触媒機能の発現が期待される。当研究室では，ホスホリル部位を含む二核ベンジルパラジウム錯体[{PdBn(MeNNP(O))}$_2$H][OTf] (**1**)を以前に合成している [1]。本研究では，二核錯体 **1** から単核ベンジル錯体を合成し，種々の条件下での酸素との反応について検討した。

錯体 **1** に対して 10 当量の DBU を加えることにより，ホスホリル部位をもつ単核ベンジル錯体[PdBn(MeNNP(O))] (**2**)が高収率で得られた。重クロロホルム溶媒中，**2** を室温下で 1 気圧の酸素と反応させることで，**2** の Pd–C(sp^3)結合に酸素分子が挿入した錯体 **3** およびベンジル配位子由来の酸素化生成物が得られた。錯体 **2** の酸素化反応をさらに種々の条件下で検討したところ，周辺光または青色 LED などの可視光照射下，または HCl 存在下で促進されることがわかった。



1) Shigehiro, Y.; Miya, K.; Shibai, R.; Kataoka, Y.; Ura, Y. *Organometallics* **2022**, *41*, 2810.

© The Chemical Society of Japan

2-フェニルピリジナート配位子を有する新規ポリピリジルルテニウム光増感剤の合成と CO_2 還元 TiO_2 フォトカソードへの応用

（九大[1]）○富田 悠也[1]・酒井 健[1]・小澤 弘宜[1]

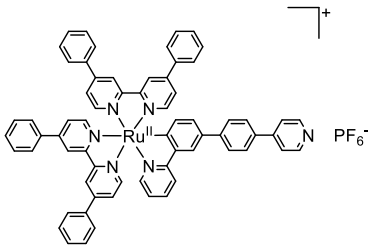
Synthesis of a Novel Polypyridyl Ruthenium Photosensitizer with 2- Phenylpyridinato Ligand and Its Application to the TiO_2 Photocathode for CO_2 Reduction

([1]*Kyushu Univ.*) ○Yuya Tomita,[1] Ken Sakai,[1] Hironobu Ozawa[1]

Recently, we have achieved CO_2-to-CO conversion with a relatively higher selectivity even in aqueous media by using the TiO_2 electrode modified with a Co porphyrin molecular catalyst having a pyridyl anchor (i.e., FTO/TiO_2/CoP-py cathode). In this study, in order to achieve the TiO_2 photocathode for solar-driven CO_2-to-CO conversion, a novel polypyridyl ruthenium complex with 2-phenylpyridinato derivative (Ru(ppy)-py) has been designed and synthesized as a photosensitizer for the FTO/TiO_2/CoP-py cathode. Synthesis, characterization, and photo- and electrochemical properties of Ru(ppy)-py will be presented. Moreover, photoinduced electron transfer over the Ru(ppy)-py-modified TiO_2 electrode will be also discussed.

Keywords : Polypyridyl Ruthenium Photosensitizer; Cyclometalated Complexes; Photoelectrochemical CO_2 Reduction; TiO_2 Photocathode

最近我々は、ピリジルアンカーを有する Co ポルフィリン触媒(CoP-py)を修飾した TiO_2 電極(FTO/TiO_2/CoP-py カソード)を用いることによって、水溶液中においても比較的高選択的に CO_2 を CO に還元できることを報告した。[1] 本研究では、太陽光によって CO_2 還元反応を駆動できる CO_2 還元 TiO_2 フォトカソードの開発に向けて、FTO/TiO_2/CoP-py カソード用の新規光増感剤の開発を目的とした。CoP-py による CO_2 還元反応は-1.25 V vs. SCE よりも負の印加電圧下において効率良く進行することが明らかとなっていることから[1]、CoP-py を触媒とした CO_2 還元 TiO_2 フォトカソード用の光増感剤においては、TiO_2 伝導帯の励起電子によって還元的消光が効率良く進行すること、およびその結果生じた一電子還元体が-1.25 V よりも強い還元力を持つことが必要不可欠であると考えられる。そこで本研究では、2-フェニルピリジナートにピリジルアンカーを導入した新規ポリピリジルルテニウム光増感剤(Ru(ppy)-py、右図)を設計し、その合成を行った。講演では Ru(ppy)-py の合成と性質、およびこれを修飾した TiO_2 電極上における光電子移動反応に関して報告する予定である。



[1] H. Ozawa, R. Kikunaga, H. Suzuki, R. Abe, K. Sakai, *Sustain. Energy Fuels*, **2023**, *7*, 1627.

© The Chemical Society of Japan

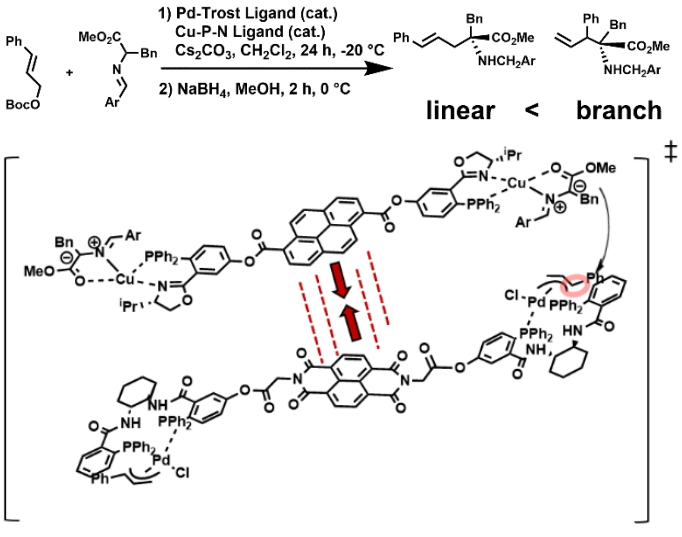
π-ドナー–アクセプター相互作用を活用した集積型 Cu/Pd 複合触媒システムによる不斉アリル位アルキル化反応の開発

(東理大院工)○霜崎 碧人・今堀 龍志・小湊 雄一

Asymmetric allylic alkylation with assembly Cu/Pd catalyst system using π-donor-acceptor interaction (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science*), ○Aoto Shimozaki, Tatsushi Imahori, Yuichi Kominato

Bimetallic catalyst system can demonstrate sophisticated catalysis through the dual activation and multiple regulations of the different type of catalyst.[1)] The key for the successful bimetallic catalyst system is efficient induction of the cooperative functions of the different catalysts. Then our group has designed and developed a hetero-bimetallic catalyst system using π-donor-acceptor interaction that would efficiently induce the cooperative functions through assembly.[2)] In this study, we developed a new assembly hetero-bimetallic catalyst system for asymmetric allylic alkylation with Cu-*P*,*N*-ligand catalyst and Pd catalyst[1)] by introducing π-donor-acceptor interaction units. We envisioned that the bimetallic transition state would be efficiently constructed by the assembled catalysts, and the catalysis would be selectively promoted. In addition, we expected branch-selective reaction by using the assembly Pd-Trost-ligand catalyst.
Keywords：Asymmetric catalysis; Supramolecular catalyst; Asymmetric allylic alkylation

異なる金属触媒を 2 種類用いた異種金属触媒反応は、異なる金属触媒が協同的に機能することで高度な化学変換を実現できる [1)]。異種金属触媒反応を円滑に進行させるためには、異なる金属触媒を効率的にかつ協同的に機能させることが重要であり、我々のグループは、π-ドナー-アクセプター相互作用によって異なる金属触媒を集積させ、効率的にかつ協同的に機能させる集積性異種金属触媒システムの開発を行ってきた [2)]。本研究では、新たな集積性異種金属触媒システムとして、不斉アリル位アルキル化反応に用いる Cu-*P,N* 配位子触媒と Pd 触媒 [1)] の集積触媒システムの開発を行った。Cu-*P,N*配位子触媒と Pd 触媒が集積して協同的に機能することで、二核型遷移状態を効率的に構築し、より円滑な触媒反応が進行することを想定した(右図)。また、Pd 触媒の配位子に Trost 配位子を用いることで、分岐型生成物の生成を期待した。



1) L. Wei, S.-M. Xu, Q. Zhu, C. Che, C.-J. Wang *Angew. Chem. Int. Ed*. **2017**, 56, 12312-12316
2) 角ケ谷幸佑, 今堀龍志, 日本化学会 第 98 春季年会(2018), 1A8-35

© The Chemical Society of Japan

π-ドナー・アクセプター相互作用を活用した集積性ルイス酸/クラウンエーテル複合触媒の開発

（東理大院工）○小塚 陸太・角ケ谷 幸佑・今堀 龍志

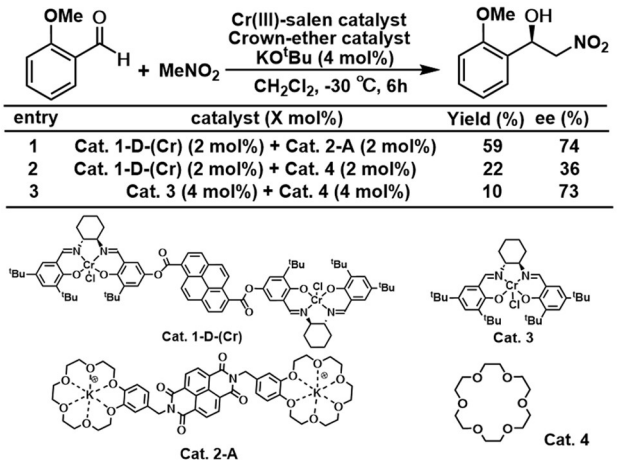
Development of Assembly Lewis acid / Crown ether combined catalyst system using π-Donor-Acceptor Interaction (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science*)

○Rikuta Kozuka[1], Kosuke Tsunogaya, Tatsushi Imahori[1]

To smoothly promote bimetallic cooperative catalysis, efficient construction of the bimetallic transition state is important. Then our group has designed and developed a new hetero-bimetallic catalysts system using π-donor-acceptor interaction.[1)] By introducing the π-interaction units into different two metal catalyst each, assembly of the different catalysts would be induced, and hetero-bimetallic catalysis with the assembled two different catalysts would be selectively promoted. In this study, we developed an assembly Crown-ether/Cr-salen catalyst system using π-donor-acceptor interaction. The Crown-ether unit would bring a nucleophile through capturing the counter cation, and the Cr-salen complex would activate an electrophile as a Lewis acid, which would assembly and cooperatively function to induce catalysis. The designed assembly catalyst system showed higher catalytic activity and stereoselectivity than non-assembled catalyst system in Henry reaction (Figure 1). This result would arise from the efficient construction of the transition state through assembly.

Keywords : Asymmetric catalyst; Supramolecular catalyst; Henry reaction;

異なる金属触媒を 2 種類用いた異種金属触媒反応を円滑に進行させるためには、異なる金属触媒が協同的に機能する二核型遷移状態を効率的に構築することが重要である。我々の研究室では、π−ドナー・アクセプター相互作用を利用して異なる 2 種類の金属触媒を集積させ、効率的に協同的に機能させる集積性異種金属触媒システムの開発を行ってきた[1)]。本研究では、アニオン性求核剤の対カチオンを捕捉するクラウンエーテルと親電子剤を Lewis 酸として活性化する Cr-salen 錯体をπ−ドナー・アクセプター相互作用によって集積させた新たな集積性異種金属触媒システムの開発を行った。設計した触媒を合成し、Henry 反応に適用したところ（Figure 1）、非集積性触媒（Cat.3, Cat.4）を用いた時に比べて、収率・立体選択性が大きく向上した。触媒の集積によって、求核剤であるニトロナートイオンと親電子剤であるアルデヒドが適切に配置され、効率的な遷移状態形成が行われたと推定される。集積性の柔軟な反応空間によって広い基質適用性が期待され、今後、基質適用性の検討を行う。



entry	catalyst (X mol%)	Yield (%)	ee (%)
1	Cat. 1-D-(Cr) (2 mol%) + Cat. 2-A (2 mol%)	59	74
2	Cat. 1-D-(Cr) (2 mol%) + Cat. 4 (2 mol%)	22	36
3	Cat. 3 (4 mol%) + Cat. 4 (4 mol%)	10	73

Figure 1. Evaluation of Catalyst

1) 角ケ谷幸佑，今堀龍志，東京理科大学大学院，第 98 回春季年会(2018)，1A8-35

© The Chemical Society of Japan

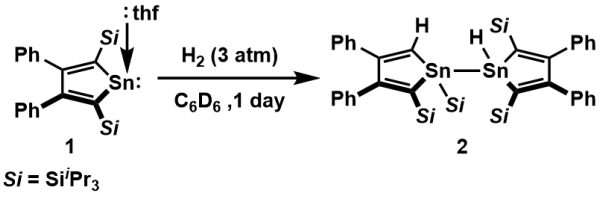
スタンナシクロペンタジエニリデンを用いた水素分子の活性化

(埼玉大院理工[1]・広島大院先進理工[2]) ○和田 一樹[1]・工藤 俊輔[1]・古川 俊輔[1]・村田 拓[2]・阿部 穣里[2]・斎藤 雅一[1]
Dihydrogen Activation by a Stannacyclopentadienylidene ([1]*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*, [2]*Department of Chemistry, Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Kazuki Wada,[1] Shunsuke Kudo,[1] Shunsuke Furukawa,[1] Taku Murata,[2] Minori Abe,[2] Masaichi Saito[1]

Activation of small molecules by main group compounds is of current interest in terms of no need of less abundant transition metals. In particular, group 14 divalent species have received considerable attention as alternatives of transition-metal compounds. For example, a boryl-substituted stannylene undergoes a 1,1-addition reaction with dihydrogen, which is generally unreactive toward main group compounds. The unique reactivity is ascribed to increase in an energy level of the lone pair electrons on tin because of the electro-positive boryl groups. On the other hand, we have designed stannacyclopentadienylidene **1**, which possesses a low-lying LUMO, and synthesized its Lewis-base adducts. We now demonstrate the reaction of **1** with dihydrogen to afford compound **2** through the reaction pathway different from that of the known 1,1-addition reaction and its reaction mechanism is elucidated by quantum-chemical calculations.
Keywords: metallylene; stannacyclopentadienylidene; small molecule activation; tin

地球上に豊富に存在する典型元素を希少な遷移金属の代わりに用いる化学の開拓は、省資源の観点から重要な研究課題である。中でも、近年、14 族元素二価化学種を用いて遷移金属では容易に起こる小分子活性化を達成しようという試みが盛んである。例えば、スズ上にホウ素官能基を有するスタンニレンは、通常典型元素化学種に対して不活性な水素分子を活性化できることが知られている[1)]。これはホウ素官能基の電子供与効果によりスズ上の孤立電子対の反応性が増加したため、と解釈できる[2)]。一方当研究室はスタンニレンの反応性を高める方法として、スズ二価中心をブタジエン骨格に組み込むことにより LUMO を下降させることを考案し[3)]、スタンナシクロペンタジエニリデン **1** を設計・合成した（Scheme 1）[4)]。今回、化合物 **1** の高い反応性を活かして水素との反応を検討した。化合物 **1** に水素を作用させたところ、予想した 1, 1−付加反応[1)]とは異なる反応経路を経て化合物 **2** が生成することを見いだした（Scheme 1）。その反応機構を量子化学計算より明らかにしたので、併せて報告する。

Scheme 1. Reactions of stannacyclopentadienydene **1** with dihydrogen.



1) Protchenko, A. V.; Bates, J. I.; Saleh, L. M. A. Blake, M. P.; Schwarz, A. D.; Kolychev, E. L.; Thompson, A. L.; Jones, C. Mountford, P.; Aldridge, S. *J. Am. Chem. Soc*. **2016**, *188*, 4555.
2) Ganesamoorthy, C.; Schoening, J.; Wölper, C.; Song, L.; Schreiner, P. R.; Schulz, S. *Nature Chem*. **2020**, *12*, 608.
3) Kuwabara, T.; Guo, J. D.; Nagase, S.; Minoura, M.; Herber, R. H.; Saito, M. *Organometallics* **2014**, *33*, 2910.
4) Kudo, S.; Furukawa, S.; Saito, M. *The 102nd CSJ annual meeting*, **2022**.

© The Chemical Society of Japan

パラジウム触媒を用いたアルコキシアレンの合成と立体選択的分子変換への応用

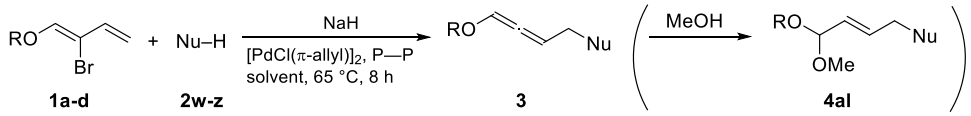
（徳島大院理工）○森　勇綺・人見　牧・小笠原正道

Palladium-Catalyzed Synthesis of Alkoxyallenes and Their Application in Stereoselective Transformations ([1]*Department of Natural Science, Graduate School of Science and Technology, Tokushima University*) ○Yuuki Mori,[1] Tsukasa Hitomi,[1] and Masamichi Ogasawara[1]

Allenes are unique compounds with characteristic reactivity and steric properties. Although allenes have gained much attention as synthetic intermediates lately, their applications in organic synthesis are still relatively unexplored compared to those of alkenes and alkynes. In this presentation, we would like to report a palladium-catalyzed reaction giving a variety of alkoxyallenes **3** and their applications. It was found that a series of alkoxyallenes **3** could be prepared and isolated in good yields under the optimized conditions. The results of the Pd-catalyzed reaction are summarized in Table 1. For the success of the reaction, the use of an appropriate polar solvent is crucial. When the reaction of **1a** with **2w** was conducted in THF, no allenic product was obtained and the substrate was recovered intact (entry 1). The reaction in dioxane/methanol consumed **1a** completely, but the product was acetal **4al** in 60% instead of allene **3aw** (entry 2). It was found that the same reaction in dioxane/DMSO provided expected allene **3aw** in 66% isolated yield (entry 3).

アレンは特徴的な反応性と立体的性質を持つユニークな化合物である。近年、アレンは合成中間体として注目されているが、有機合成における応用はアルケンやアルキンに比べて未開拓である。本発表では、Pd 触媒を用いたアルコキシアレンの合成反応とその応用について報告する。一連のアルコキシアレン **3** は、下図に示す反応により良好な収率で合成できることがわかった。この反応が進行するには、適切な極性溶媒を使用することが重要である。**1a** と **2w** の反応を THF 中で行った場合、目的とするアレンは全く得られず未反応基質がそのまま回収された (entry 1)。dioxane/MeOH を溶媒として用いると **1a** は完全に消費されたが、目的とするアレン **3aw** の代わりに 60%収率でアセタール **4al** が生じた (entry 2)。一方、dioxane/DMSO 中で同じ反応を行うと、**3aw** が単離収率 66%で得られた (entry 3)。

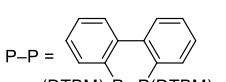
Table 1. Palladium-Catalyzed Synthesis of Alkoxyallenes **3** from (*Z*)-1-Alkoxy-2-bromo-1,3-butadienes **1** and Malonates **2**[a]



1a-d **2w-z** **3** **4al**

R = Me (**a**), Et (**b**), Ph (**c**), -C_6H_3-2,6-Me_2 (**d**)

Nu = $CMe(CO_2Me)_2$ (**w**)
$CEt(CO_2Et)_2$ (**x**)
$CPh(CO_2Et)_2$ (**y**)
$C(NHAc)(CO_2Et)_2$ (**z**)



entry	**1**	Nu-H **2**	solvent	yield(%)[b]
1	**1a**	**2w**	THF	0[c]
2	**1a**	**2w**	dioxane/MeOH	0[d]
3	**1a**	**2w**	dioxane/DMSO	66(**3aw**)

[a]The reaction was carried out with **1** (ca. 1 mmol), **2** (2.0 equiv. to **1**) and NaH (1.8 equiv. to **1**) in the presence of a palladium-catalyst (5.0 mol %) generated in situ from $[PdCl(\pi\text{-allyl})]_2$ and the bisphosphine ligand in the given solvents. [b]Isolated yield by silica gel chromatography. [c]Unreacted **1a** was recovered. [d]Substrate **1a** was completely consumed and **4al** was obtained in 60% yield.

© The Chemical Society of Japan

Re(I)錯体触媒による CO_2 捕集反応速度の測定と影響因子の解明

(広島大院先進理工[1]・東工大理[2]) ○阿比留 悠斗[1]、鴨川 径[2]、安倍 学[1]、石谷 治[1,2]

Clarification of factors behind kinetics of CO_2 capturing reactions by Re(I)-complex catalysts

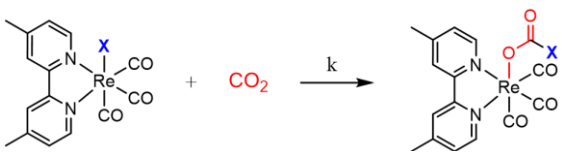
(*Hiroshima Univ.*[1], *Tokyo Tech.*[2]) ○Yuto Abiru[1], Kei Kamogawa[2], Manabu Abe[1], Osamu Ishitani[1,2]

Catalytic reduction reactions of low concentration CO_2 are attracting attention as important technology for solving global warming and shortage of carbon and energy resources because the high energy and additional cost are required for concentration of CO_2 in exhaust gas. We already reported that Re(I) complexes coordinated with deprotonated triethanolamine efficiently capture CO_2 from 10% CO_2 and the captured CO_2 can be directly reduced.[1,2] However, its activity decreases under lower concentrations of CO_2 such as 1%. In this study, for clarifying origins of this CO_2 capturing reactions, the rates and activation parameters of the CO_2 capture reactions using various alcohols were investigated by using the stopped-flow method.

Keywords : CO_2 capture reaction, Kinetics, Re(I) complex catalyst

CO_2 還元触媒反応は、地球温暖化や化石資源枯渇の問題を一挙に解決する可能性のある技術として注目されている。これまでの研究では、純粋な CO_2 を用いて触媒活性が評価されてきた。しかし、排ガス中の CO_2 を濃縮するためには高いエネルギーと追加コストが必要となることを考慮すると、低濃度 CO_2 を光化学的・電気化学的に直接還元する触媒システムの開発が望ましい。

我々は、脱プロトン化したトリエタノールアミン(TEOA)が酸素原子で配位した Re(I)錯体は CO_2 を効率よく捕集することを見出した。この捕集反応により、Re(I)触媒は、10%の CO_2 雰囲気下においても純粋な CO_2 雰囲気下での還元触媒活性を維持する。[1][2]しかし、より低濃度の CO_2 例えば 1%CO_2 雰囲気下ではその触媒活性が低下した。このような極低濃度 CO_2 を効率よく還元する光触媒を開発するためには、CO_2 捕集反応の性能をさらに向上させなければならない。本研究では、ストップトフロー法を用いて、様々なアルコールによる Re(I)錯体触媒の CO_2 捕集反応（式 1）の速度、活性化パラメーターを詳細に調べ、この反応の速度を決定する因子の解明を試みた。



（1）

[1] T. Nakajima, O. Ishitani, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 13818.
[2] H. Kumagai, T. Nishikawa, O. Ishitani, *et. al.*, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1597-1606.

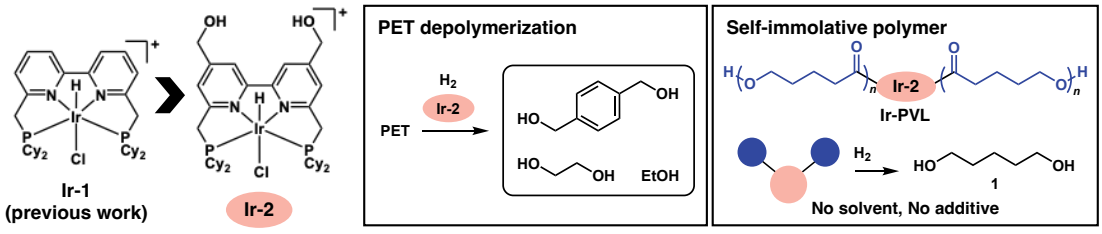
© The Chemical Society of Japan

ヒドロキシ基を含有する新規 Ir 錯体を触媒とするポリマー解重合法の開発

（名大院理[1]・名大 IRCCS[2]・名大院工[3]）○村田 知隼[1]・納戸 直木[2]・内山 峰人[3]・上垣外 正己[3]・斎藤 進[1,2]
Development of depolymerization systems catalyzed by an iridium complex bearing hydroxyl groups ([1]*Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ.* [2]*IRCCS, Nagoya Univ.*, [3]*Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ.*) ○Chihaya Murata,[1] Naoki Noto,[2] Mineto Uchiyama,[3] Masami Kamigaito,[3] Susumu Saito[1,2]

In recent years, wasteful plastics disposed of in nature have become a serious problem because microplastics are harmful to human health and can deteriorate marine ecosystems. The development of methods for depolymerization, which contributes to polymer upcycling, plays a crucial role in addressing this challenge. We have developed an iridium complex bearing two hydroxyl groups that can efficiently promote the hydrogenative degradation of polyesters, affording monomeric alcohols which are valuable as fuels and synthetic building blocks. In addition, we have synthesized a self-immolative polymer by incorporating this iridium complex into the polyester main chain. This polymer could be easily decomposed under a hydrogen atmosphere, resulting in the production of the corresponding monomeric alcohol.
Keywords : Iridium, Catalytic hydrogenation, Metal complex, Depolymerization

高分子材料のリサイクルを可能とする化学分解性ポリマーの開発は、海洋プラスチック等の課題に対処する上で重要である[1)]。当研究室では、独自に開発したイリジウム錯体 **Ir-1** が、触媒的水素化によるエステルからアルコールへの変換に有効であることを既に報告している[2)]。本研究では、**Ir-1** に 2 つのヒドロキシメチル基を導入することで、エステルの触媒的水素化反応においてより有効性の高いイリジウム錯体 **Ir-2** を新たに開発した。この **Ir-2** は、小分子のエステルだけでなく、ポリエチレンテレフタラート（PET）等のポリエステルの水素化にも有効であった。さらに、ポリマーの設計と合成の段階から化学分解性を付与するために、イリジウム錯体をポリマーの主鎖に組み込んだ自己分解可能なポリマー**Ir-PVL** の開発にも取り組んだ。このポリマーを高圧水素に高温で付したところ、**Ir-PVL** は容易に解重合し、生成物としてアルコール **1** が得られた。



1) Zhao, Y.; Miyake, G. M. *et al. Science* **2023**, *382*, 310–314.
2) B. Grømer, S. Yoshioka, S. Saito, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1957–1964.

© The Chemical Society of Japan

水溶性トリス(フェニルピリジナト)イリジウム誘導体の合成と光触媒機能

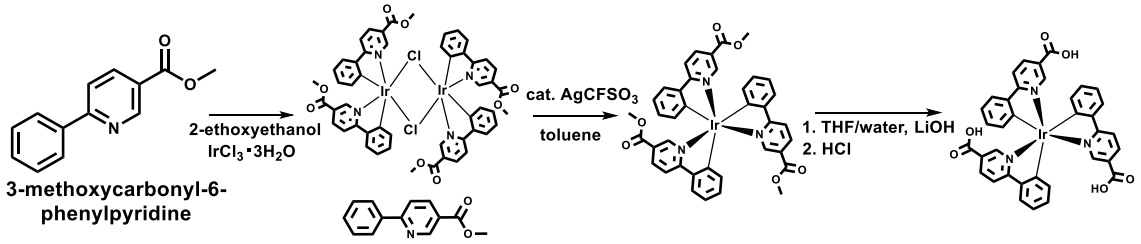
（九大理化）○野間 大暉、山内 幸正、酒井 健
Synthesis and Photocatalytic Property of Water-Soluble Tris(phenylpyridinato)iridium(III) Derivatives (*Dept. Chem., Kyushu Univ.*) ○Taiki Noma, Kosei Yamauchi, Ken Sakai

Recently, catalytic CO_2 reduction into value-added chemicals has been actively explored in order to establish a carbon-neutral energy society. In line with this direction, one of our recent interests has concentrated on the development of environmentally friendly photocatalytic CO_2 reduction systems which are operatable in fully aqueous media by avoiding the use of any organic solvents causing a risk of pollution by their emission to the environment. In this context, a water-soluble diimine-diphosphine copper(I) photosensitizer was proven to be quite excellent in promoting aqueous-based photocatalysis.[1,2] Nevertheless, the copper(I) complex was found to suffer from its instability due to the ligand dissociation when it is oxidized into the copper(II) species. In order to achieve more highly robust water-soluble photosensitizers, the present study attempts to synthesize and characterize water-soluble tris(phenylpyridinato)iridium(III) derivatives having a water-solubilizing carboxyl group on each phenylpyridinate ligand. With this aim, we have chosen 3-methoxycarbonyl-6-phenylpridine to prepare a precursor complex having methoxycarbonyl residues. After obtaining the tris(3-methoxycarbonyl-6-phenylpyridinato)iridium(III), the water-soluble photosensitizer designed in this study is expected to be yielded by the simple hydrolysis of the methoxycarbonyl group into the carboxyl group. The synthetic strategy is shown in the figure.

Keywords : Photocatalysis, Water-soluble Iridium Photosensitizer, CO_2 Reduction

近年、カーボンニュートラル社会の実現のため CO_2 還元反応が盛んに研究されている。我々のグループでは水溶液中での光エネルギー変換反応の研究を重点的に推進しており、水溶性 Cu 錯体を光増感剤として用いた水中での CO_2 還元反応に成功している。[1,2]しかしながら、銅(I)錯体は光反応中に中心金属の酸化を受け、分解する点が問題視されてきた。そこで本研究では、より強固な配位構造を有する $Ir(ppy)_3^+$ (ppy = phenylpyridinate)に水溶性置換基としてカルボキシル基を導入した水溶性 Ir 光増感剤の合成と性質について検討したので報告する。本研究では、カルボン酸のメチルエステルを置換基に有する配位子を用い、まずエステル化した錯体を合成し、その後けん化することにより、目的化合物の合成を試みている。得られる錯体については、分光学的特性ならびに光触媒特性について検討し、報告する予定である。

[1] X. Zhang, K. Yamauchi, and K. Sakai, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10436–10449.
[2] F. Sueyoshi, X. Zhang, K. Yamauchi, and K. Sakai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217807.



© The Chemical Society of Japan

可視光応答性 Pt(II)中空錯体による基質の包接状態制御に基づく選択的光反応

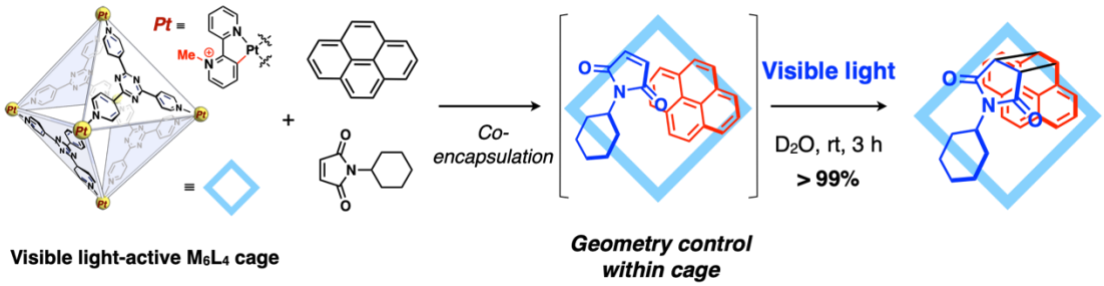
（東大院工[1]・分子科学研究所[2]・東大 UTIAS[3]）○田中 陸也[1]・竹澤 浩気[1]・藤田 誠[1,2,3]
Selective Photoreactions Based on Confinement Effects with a Visible-Light-Active Pt(II)-Cornered Hollow Cage ([1]*Graduate School of Engineering, University of Tokyo*, [2]*Institute for Molecular Science*,[3]*UTIAS, The University of Tokyo*) ○Rikuya Tanaka[1], Hiroki Takezawa[1], Makoto Fujita[1,2,3]

Photoreactions within a cage compound enable unique molecular transformations based on confinement effects.[1] Most of them require UV light, which limits substrate scope and selectivity. Recently, we reported a visible light-active M_6L_4 cage constructed from a cyclometalated Pt(II) complex. Herein, we report a selective and efficient visible-light-induced [2+2] reaction using the cage. The cycloaddition proceeded quantitatively under blue-light irradiation via a ternary complex with well-defined geometry. The mechanistic study revealed that the reaction proceeded through an energy transfer process, and the cyclometalated Pt(II) vertex contributed to the improved reactivity.
Keywords: Self-Assembly, Host-Guest, Photochemistry, Photoredox Catalyst, Visible-Light-Induced Reactions

かご型分子に包接された基質は，その配座や立体環境が強く制限される。この包接状態制御に基づき，ケージ内での光反応は特異な反応性・選択性などバルク溶液中では不可能な分子変換を可能にする[1]。しかし，その多くが紫外光照射を必要とし，反応基質の制限や選択性低下などの問題があった。最近我々は，優れた分子認識・配座制御能を有する M_6L_4 中空錯体の骨格をもとに，シクロメタル化白金(II)錯体を頂点とすることで包接能力と可視光応答性を兼ね揃えた中空錯体を構築できることを報告している(第103春季年会)。本研究では，可視光応答性 M_6L_4 ケージを用いると，芳香族炭化水素とマレイミドの立体選択的クロス[2+2]環化付加反応が可視光照射で進行することを見出した。

中空錯体と基質を水中で撹拌すると，空孔内で基質配座と位置関係が明確に定まった三元系包接錯体を形成した。これに青色 LED 光を室温で 3 時間照射すると，定量的に環化付加生成物(*syn* 体)が得られた。可視光応答性を持たない従来の M_6L_4 ケージを用いた場合と比較して収率は向上し，可視光応答性シクロメタル化白金(II)頂点の導入が，反応性向上に寄与していることがわかった。反応機構に関する研究から，反応はケージから基質へのエネルギー移動を経て進行することがわかった。

***Syn*-selective and reactivity-enhanced [2+2] cycloaddition**



1) M. Fujita *et al. J. Am. Chem. Soc*. **2007**, *129*, 7000.; K. Raymond *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10128.; M. Fujita *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2351.

© The Chemical Society of Japan

超分子反応場を有する Au_{25} ナノクラスターによるアルキン酸の触媒的環化の反応機構研究

（京大化研・京大院工）○上田 恭輔・齋藤 亮平・井芹 建太・磯﨑 勝弘・中村 正治

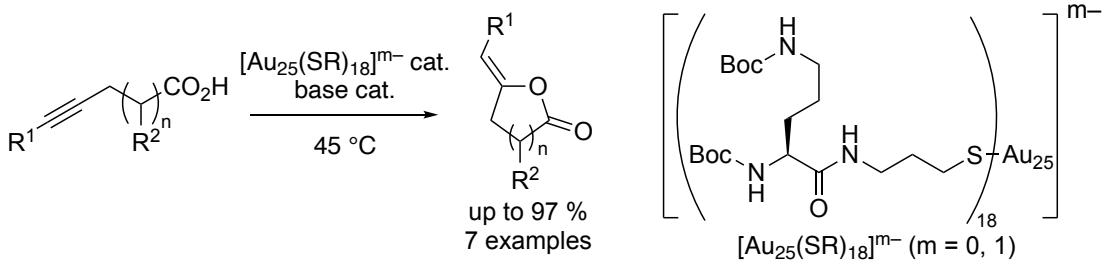
Mechanistic Studies on Cyclization of Alkynoic Acids Catalyzed by Au_{25} Nanoclusters Bearing Supramolecular Reaction Fields. *(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Graduate School of Engineering, Kyoto University)* ○Kyosuke Ueda, Ryohei Saito, Kenta Iseri, Katsuhiro Isozaki, Masaharu Nakamura

Peptide dendron thiolate ligands act as a hydrogen bonding supramolecular reaction field to accelerate the cyclization reaction of alkynoic acids catalyzed by $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ nanoclusters: In the presence of the gold nanocluster (AuNC) catalysts, alkynoic acids were smoothly cyclized to afford corresponding alkylidene lactones. We herein report elucidating the catalytically active species, the reaction mechanism, and the reaction acceleration effect of the hydrogen bonding reaction field.

Keywords: Gold Nanocluster; Catalyst; Supramolecular Reaction Fields; Cyclization Reaction; Reaction Field.

チオラート保護金ナノクラスターは単一組成の分子として単離可能であることから，触媒利用研究が盛んに行われてきた。しかし，強固な金－チオラート結合が触媒毒となるため，触媒活性が低いことが課題とされてきた。我々は多数の水素結合点を有するペプチドデンドロンチオラート配位子を用いることで，Au_{25}ナノクラスター（Au_{25}NC）上に水素結合性超分子反応場が構築され，Au_{13}超原子コアの光増感作用に基づく光触媒反応[1]や，アルキン酸の触媒的環化反応[2]が効率よく進行することを見出している。本研究ではアルキン酸の触媒的環化反応における反応機構解明を目的として，触媒活性種の同定および超分子反応場の作用検証を行った。

4-ペンチン酸のクロロホルム溶液に対しそれぞれ触媒量の塩基およびAu_{25}NCを添加し，各種スペクトルによる経時変化を追跡した。紫外可視吸収スペクトルから反応系中においてAu_{25}NCが酸化されていること，NMRスペクトルからはこの酸化体が活性種として作用していることが明らかとなった。更にAu_{25}NCとアルキン酸の会合実験により，配位子－基質間の水素結合が反応速度向上に寄与していることが強く示唆された。本講演では，酸化数の異なるAu_{25}NCの触媒活性の比較，ならびに，水素結合超分子反応場の効果について報告する。



1. (a) Isozaki, K.; Nakamura, M. et al. *ACS Catal.* **2021,** *11,* 13180–13187. (b) Isozaki, K.; Nakamura, M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024,** *63,* e202312135.
2. Ueda, K.Iseri, K.; Isozaki, K. Nakamura, M. *The 103st CSJ Annual Meeting,* **2023,** K502-3pm-09.

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:00 F1234(12号館 [3階] 1234)

[F1234-4am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：庄子 良晃、田原 圭志朗

日本語
9:00 ~ 9:10
[F1234-4am-01]
ポルフィリンDNA標的を持つp-cresol-2,6-amide-tether-tacn配位子とその二核銅錯体の合成とがん細胞選択的毒性

○山本 莉子[1]、畑 真知[1]、小寺 政人[1]、児玉 愛実[1] (1. 同志社大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[F1234-4am-02]
トリフェニルホスフィンをミトコンドリア標的とするp-cresol-2,6-amide-tether-cyclen誘導体とその二核銅錯体の合成及びがん細胞選択的毒性の評価

○高井 隼人[1]、畑 真知[1]、小寺 政人[1] (1. 同志社大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[F1234-4am-03]
cyclenをパーメチル化したphenanthrene introduced phenol-2,6-amide-tether-cyclen配位子の二核銅錯体の合成とがん細胞選択的毒性

○藤岡 賢志郎[1]、畑 真知[2]、小寺 政人[2] (1. 同志社大学、2. 同志社大院理工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[F1234-4am-04]
p-Cresol-Amide-Tether-Cyclen配位子の二核銅錯体によるがん細胞選択的毒性：DNA標的の効果

○小橋 寛人[1]、畑 真知[1]、小寺 政人[1] (1. 同志社大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1234-4am-05]
錯体形成を利用した人工アロステリック酵素の開発

○朴 治彦[1]、三橋 隆章[2]、藤田 誠[1,2,3] (1. 東大院工、2. 分子研、3. 東大国際高等研究所東京カレッジ)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1234-4am-06]
キャピラリー内壁に固定化した複数個のマイクロ結晶スポンジを用いたゲスト分子の構造解析

○薬師寺 諒[1]、吉田 知史[1]、佐藤 宗太[1,3]、藤田 誠[1,2,3] (1. 東大院工、2. 東大UTIAS、3. 分子研)

10:00 ~ 10:10
休憩

日本語
10:10 ~ 10:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

[F1234-4am-07]
単離可能なリン中心ラジカルと不飽和炭化水素とのラジカル付加反応

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

日本語
10:20 ~ 10:30
[F1234-4am-08]
チタナシクロペンテンにおけるシクロペンタジエニル配位子とアルケニル炭素とのカップリング反応

高橋 保[2,1]、坂東 正佳[1]、中田 啓貴[1]、○宋 志毅[1] (1. 北海道大学、2. 河南化学所)

英語
10:30 ~ 10:40
[F1234-4am-09]
共有結合形成を利用した交互積層法に基づくRu二核錯体の薄膜成形

○中西 匠[1]、伊藤 千紗[2]、宮坂 等[1] (1. 東北大金研、2. 東北大院理)

日本語
10:40 ~ 10:50
[F1234-4am-10]
コバルトジオキソレン錯体が示す濃度依存型原子価互変異性

○古山 雄貴[1]、小西 龍之介[1]、本田 暁紀[2]、中田 明伸[3,2]、張 浩徹[2] (1. 中大院理工、2. 中大理工、3. 京大院工)

日本語
10:50 ~ 11:00
[F1234-4am-11]
レドックス活性ピラジンジチオラート白金(II)錯体の凝集相制御と外場応答性

○田村 竜也[1]、今泉 暁[1]、本田 暁紀[2]、張 浩徹[2] (1. 中大院理工、2. 中大理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

ポルフィリン DNA 標的を持つ *p*-cresol-2,6-amide-tether-tacn 配位子とその二核銅錯体の合成とがん細胞選択的毒性

（同志社大理工）○山本 莉子・児玉 愛実・畑 真知・小寺 政人

Synthesis and cancer-cell selective cytotoxicity of a dicopper complex with *p*-cresol-amide-tether-tacn ligand having a porphyrin DNA target (*Doshisha University*) ○Riko Yamamoto, Ami Kodama, Machi Hata, Masahito Kodera

A clinically used cisplatin Pt complex exerts high anticancer activity but has strong side effects due to no selectivity between normal cells and cancer cells. Compared with metal complexes of extrinsic Pt, Rh, and Ru not existing in the body naturally, complexes of intrinsic Cu is attracting attention because they reduce the side effects and are effective against Pt-resistant cancers. These complexes cause oxidative stress by binding to glutathione (GSH) to increase ROS level, which induces cell death via DNA cleavage and organelles disruption. Moreover, copper complexes directly generate hydroxy radical HO• by Fenton-type reactions via reductive O_2-activation with mM level existing ascorbate (AscNa) and GSH in cells. We synthesized *p*-cresol-amide-tether-tacn ligand and its dicopper complex **1** (Fig. 1). **1** formed a relatively stable peroxo intermediate and produced HO• via reductive O_2-activation efficiently. **1** generated HO• selectively in cancer cells and enhanced the cancer-cell selective cytotoxicity. It is known that cancer-cell selective cytotoxicity of metal complexes is enhanced by targeting DNA, mitochondria, and endoplasmic reticulum. Thus, *p*-cresol-amide-tether-tacn having a cationic porphyrin and its dicopper complex **2** (Fig. 1) were newly synthesized to enhance the cancer cell-selective cytotoxicity of **1**.

Keywords: dicopper complex; oxidative stress; cytotoxicity; targeting DNA and organelles

臨床利用されている Pt 錯体である cisplatin は高い抗がん活性を示すが，正常細胞とがん細胞の選択性がないために強い副作用を示す．生体内に本来存在しない外来性の Pt, Rh, Ru などの錯体に比べ，内在性の Cu の錯体は副作用を軽減し，白金耐性がんに有効なために注目されている．これらの錯体はグルタチオン(GSH)と結合して酸化ストレスを起こし，ROS レベルを増加させる．ROS は DNA 切断や細胞小器官の損傷を通して細胞死を誘導する．また銅錯体は細胞内に mM レベルで存在するアスコルビン酸(AscNa)や GSH を電子源として O_2 を還元的に活性化し，Fenton type の反応で直接的にヒドロキシラジカル(HO•)を生成する．我々は，*p*-cresol-amide-tether-tacn 配位子を開発し，その二核銅錯体 **1** (Fig 1) を合成した．**1** は，tacn の配位で分光学的に検出可能な程度に安定なペルオキソ中間体を生成し，O_2 の還元的活性化で効率的に HO•を生成した．**1** は，がん細胞選択的に HO•を生成し，比較的高いがん細胞選択的毒性を示した．DNA，ミトコンドリア，小胞体などの標的で，錯体のがん細胞選択的毒性が大きく向上することが知られている．そこで，**1** のがん細胞選択的毒性をさらに向上させるため，*p*-cresol-amide-tether-tacn にカチオン性ポルフィリンを導入した配位子とその二核銅錯体 **2** (Fig 1)を合成した．

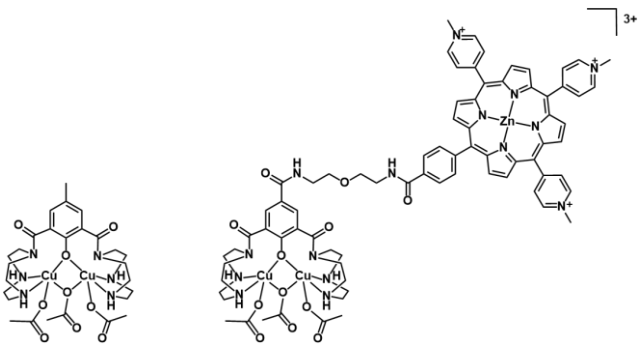


Fig 1. Chemical structures of **1** (left) and **2** (right).

© The Chemical Society of Japan

トリフェニルホスフィンをミトコンドリア標的とする *p*-cresol-2,6-amide-tether-cyclen 誘導体とその二核銅錯体の合成及びがん細胞選択的毒性の評価

(同志社大理工) ○高井 隼人・畑 真知・小寺 政人
Synthesis and cancer-cell selective cytotoxicity of dicopper(II) complexes with *p*-cresol-2,6-amide-tether-cyclen derivative having triphenylphosphine mitochondria target (*Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha univ*) ○Hayato Takai, Machi Hata, Masahito Kodera

Cisplatin and oxaliplatin are Pt complexes clinically used anticancer agents to show high effecacy against various cancers, but there are problems of the strong side-effects. Therefore, instead of complexes of extrinsic metals such as Pt, As, Rh, and Ru, complexes of intrinsic copper have been widely investigated as anticancer agents to suppress the side-effects. Previously, we have developed various dicopper complexes to exert cancer-cell selective cytotoxicity. Especially, a dicopper complex **2** (Fig 1) having a phenanthrenyl DNA intercalator induced mitochondrial apoptosis by accelerating double strand breaks of mitochondrial DNA to exert cancer-cell selective cytotoxicity.[1,2] In this study, we synthesized a new dicopper complex **3** (Fig 1) having triphenylphosphonium group, which has both cationic and hydrophobic properties and is known to specifically accumulate within mitochondria, to localize **3** to mitochondria.
Keywords: dicopper complex, cancer cell selectivity, DNA cleavage activity, cytotoxicity, triphenylphosphine

現在抗がん剤として臨床利用されているシスプラチンやオキサリプラチンなどの白金製剤は，様々ながんに対して高い抗がん作用を示す一方で，強い副作用を示すことが問題である．そこで，Pt などの重金属に代わる，内在性の金属である銅錯体を用いた副作用の少ない抗がん剤の開発が注目されている．我々は，正常細胞に比べ，がん細胞に選択的に高い細胞毒性を示す二核銅錯体を開発してきた．その中でも，DNA intercalator である phenanthrene を持つ二核銅錯体 **2** (Fig 1)は，phenanthrene が DNA 標的としてミトコンドリア DNA の二本鎖切断を加速し，ミトコンドリア経由のアポトーシスを誘導することでがん細胞選択的細胞毒性を大きく向上することを見出した [1,2]．本研究では，ミトコンドリアへの局在を目的として，カチオン性と疎水性の両方の性質をもち，ミトコンドリアに特異的に局在するトリフェニルホスフォニウム基を導入した，ミトコンドリア標的を持つ二核銅錯体 **3** を合成し，**2** の活性と比較したので報告する．

[1] M. Hata, M. Kodera, et.al., Dalton Trans, **2022**, *51*, 4720.
[2] M. Hata, M. Kodera, et.al., *ACS Omega*, **2023**, *8*, 28690.

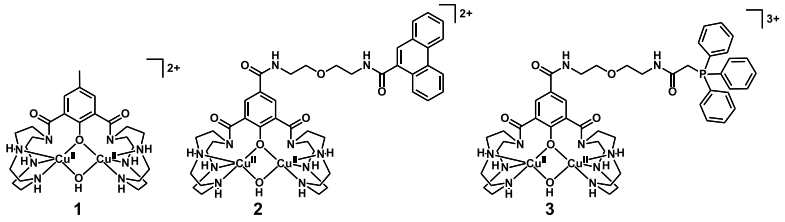


Fig 1. Chemical structures of **1**, **2**, and **3**.

© The Chemical Society of Japan

Cyclen をパーメチル化した phenanthrene introduced phenol-2,6-amide-tether-cyclen 配位子の二核銅錯体の合成とがん細胞選択性

（同志社大理工[1]・同志社大院理工[2]）○藤岡賢志郎[1]・畑真知[2]・小寺政人[1,2]

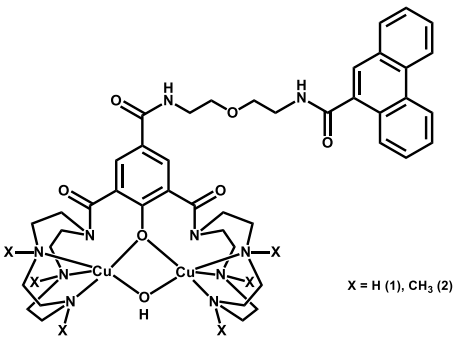
Synthesis and cancer-cell selective cytotoxicity of a dicopper complex with cyclen per-methyl derivative of 4-phenanthrene introduced phenol-2,6-amide-tether-cyclen ligand

(*Doshisha University*) ○Kenshiro Fujioka, Machi Hata, Masahito Kodera

Clinically used anticancer agents such as cisplatin and related platinum complexes show high efficacy to various cancers, but their strong side effects are problematic. Cancer cells have higher H_2O_2 concentrations than normal cells due to mitochondrial dysfunction. We found that a dicopper complex (**1**) of an amide-tether cyclen-type ligand having phenanthrene, shown in the figure below, forms a hydroperoxo complex that cleaves mitochondrial DNA and shows cancer cell-selective cytotoxicity.[1] However, the cellular uptake of **1** is low, and if this point can be improved, even higher cancer cell-selective cytotoxicity can be expected. Therefore, in this study, we synthesized a dicopper complex (**2**) by permethylating cyclen moiety of **1** in order to increase the cellular uptake by increasing its lipophilicity. Here, we report the synthesis and cancer cell-selective cytotoxicity of **2**.

Keywords : dicopper complex; cancer cell selectivity; cytotoxicity; cellular uptake; intercalator

がん治療で臨床利用されているシスプラチンや関連する白金錯体などの抗がん剤は高い活性を示すが、強い副作用を示すことが問題である。がん細胞は、ミトコンドリア不全を起こしているために正常細胞に比べて H_2O_2 濃度が高い。我々は、下図に示す phenanthrene を持つ amide-tether cyclen 型配位子の二核銅錯体(**1**)が、H_2O_2 を利用してヒドロペルオキソ錯体を形成し、ミトコンドリア DNA を切断してがん細胞選択的毒性を示すことを見出した[1]。しかし、錯体 **1** の細胞取込率は低く、この点を改善できれば、さらに高いがん細胞選択的毒性の発現が期待できる。そこで、本研究では脂溶性を増大させて細胞取込を高めるため、**1** の cyclen をパーメチル化した二核銅錯体(**2**)を合成した。今回は、**2** の合成とがん細胞選択的毒性について報告する。



[1] “Roles of DNA Target in Cancer Cell-Selective Cytotoxicity by Dicopper Complexes with DNA Target/Ligand Conjugates”, Machi Hata, Jin Ueno, Yutaka Hitomi, and Masahito Kodera, *ACS Omega* 2023, 8, 31, 28690–28701

© The Chemical Society of Japan

p-Cresol-Amide-Tether-Cyclen 配位子の二核銅錯体によるがん細胞選択的毒性：DNA 標的の効果

（同志社大理工[1]・同志社大院理工[2]）○小橋 寛人[1]・畑 真知[2]・小寺 政人[1,2]
Cancer-Cell-Selective Cytotoxicity by Dicopper Complexes with *p*-Cresol-Amide-Tether-Cyclen Ligands: DNA-Targeting Effect (*Doshisha Universit*) ○Hiroto Kobashi, Machi Hata, Masahito Kodera

Cisplatin is a clinically used anticancer agent to show high efficacy to various cancers, but there are problems of the strong side-effects. Therefore, in place of complexes of exogenous metals such as Pt, As, Rh, and Ru, complexes of endogenous copper have been widely studied as anticancer agents to suppress the side-effects. We have developed various dicopper complexes to exert cancer-cell selective cytotoxicity. Especially, a dicopper complex $\mathbf{2^P}$ (Fig 1) having a phenanthrenyl group (P) as a DNA intercalator showed cancer-cell selective high cytotoxicity by inducing mitochondrial apoptosis via accelerating double strand breaks of mitochondrial DNA.[1,2] In this study, we synthesized new dicopper complexes $\mathbf{2^A}$ and $\mathbf{2^N}$ (Fig 1) having acridinyl (A) and 1,8-naphthalimid (N) as DNA intercalators to optimize the DNA target and found that A and N enhance cancer-cell selective cytotoxicity similarly to P.
Keywords: Anticancer agent; Cancer cell selectivity; Copper complex; DNA binding; DNA cleavage

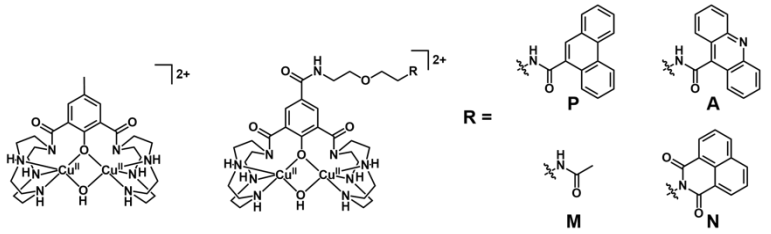


Fig 1. Chemical structures of **1** (left) and $\mathbf{2^R}$ (R = P, M, A, N) (right).

シスプラチンなどの臨床利用される細胞障害性の抗がん剤は高い抗がん活性を示すが，強い副作用を伴うことが問題である．そこで，Pt などの重金属に代わる内在性の金属である銅錯体による副作用の少ない新たな抗がん剤の開発が注目されている．我々は，正常細胞に比べ，がん細胞に選択的に高い細胞毒性を示す二核銅錯体を開発してきた．その中で DNA intercalator である phenanthrene (P) を持つ二核銅錯体 $\mathbf{2^P}$ (Fig 1)では，P が DNA 標的としてミトコンドリア DNA の二本鎖切断を加速し，ミトコンドリア経由のアポトーシスを通してがん細胞選択的毒性を大きく向上できることを見出した[1,2]．$\mathbf{2^P}$ は膵臓のがん細胞と正常細胞に対する細胞毒性で，がん細胞に対して約 12 倍高い細胞毒性を示した[2]．そこで，DNA 標的の最適化を目指し，DNA intercalator として acridinyl (A)や 1,8-naphthalimid (N)を導入した二核銅錯体 $\mathbf{2^A}$, $\mathbf{2^N}$ (Fig 1)を合成し，DNA 切断活性と細胞毒性を測定した． A, N は，P と同様に $\mathbf{2^R}$ のがん細胞選択的毒性を向上させることを見出した．

[1] M. Hata, M. Kodera, et.al., Dalton Trans, **2022**, *51*, 4720.
[2] M. Hata, M. Kodera, et.al., *ACS Omega*, **2023**, *8*, 28690.

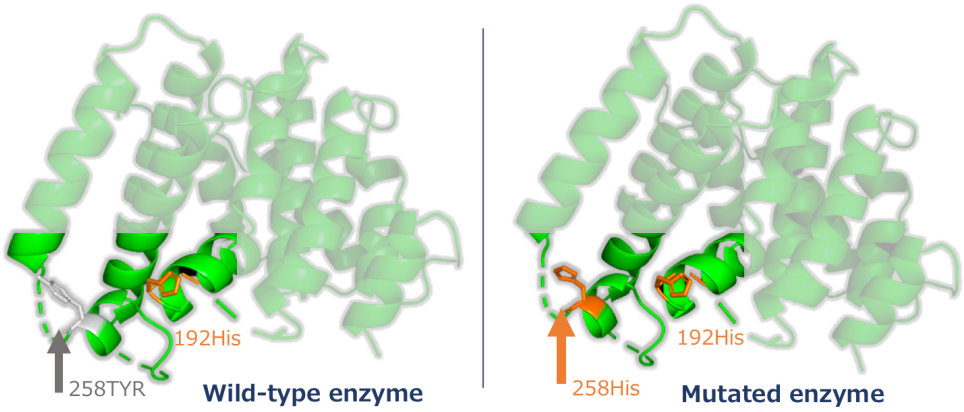
© The Chemical Society of Japan

錯体形成を利用した人工アロステリック酵素の開発

（東大院工[1]・分子研[2]・東大国際高等研[3]）○朴 治彦[1]・三橋 隆章[2]・藤田 誠[1,2,3]
Development of artificial allosteric enzyme using complex formation ([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Institute for Molecular Science*, [3]*Institutes for Advanced Study, The University of Tokyo*) ○Chieon Park,[1] Takaaki Mitsuhashi,[2] Makoto Fujita[1,2,3]

Allosteric enzymes are enzymes whose activities are regulated by effector molecules binding to sites other than the active site of the enzymes. In this study, we aimed to engineer non-allosteric enzyme and develop an artificial allosteric enzyme. As the target enzyme, OILTS, a terpene synthetase derived from a giant virus, was used[1)]. The histidine residue was placed on the enzyme by site-directed mutagenesis so that it could form a complex with metals away from the active site. We expect that the complex formation would change the structure of the enzyme slightly. When we used a palladium complex as a molecule to modulate the activity of the enzyme, it was confirmed that the activity of the mutant enzyme was significantly reduced only in the existence of the effector molecule, suggesting the successful development of the artificial allosteric enzyme.
Keywords : Allosteric enzyme; Complex formation

アロステリック酵素とは、活性部位以外の位置に分子が結合することで機能が調節される酵素である。本研究では、アロステリック酵素ではない酵素をアロステリック酵素へと改変することを目指した。対象の酵素としては、巨大ウイルス由来のテルペン合成酵素 OILTS を用いた[1)]。OILTS への変異導入により、活性部位から離れた位置にヒスチジン残基を金属と錯形成できるように配置し、錯形成に応じて酵素の構造に微細な変化が引き起こされることを期待した。また、酵素の活性を調節する分子として、パラジウム錯体を使用した。その結果、パラジウム錯体存在下においてのみ、酵素の活性が著しく低下することが確認され、アロステリック酵素への改変の成功が示唆された。



1) Y. Jung, T. Mitsuhashi, S. Sato, M. Senda, T. Senda, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc* **2023**, *145*, 25966–25970.

© The Chemical Society of Japan

キャピラリー内壁に固定化した複数個のマイクロ結晶スポンジを用いたゲスト分子の構造解析

（東大院工[1]・分子研[2]・東大 UTIAS[3]）○薬師寺 諒[1]・吉田 知史[1]・佐藤 宗太[1,2]・藤田 誠[1,2,3])

Structural analysis of Guest Molecules by Using Several Micro Crystalline Sponges Fixed on an Inner Wall of Capillary ([1]*School of Engineering, The Univ. of Tokyo,* [2]*IMS,* [3]*UTIAS, The Univ. of Tokyo*) ○Ryo Yakushiji[1], Satoshi Yoshida[1], Sota Sato[1,2], Makoto Fujita[1,2,3]

The crystalline sponge (CS) method is the powerful method which enables the X-ray crystallographic analysis of small organic compounds. In this work, aiming for direct connection of GC and CS method, the model compounds were searched at first. Then, the synchrotron X-ray diffraction measurements were performed for micro CS fixed on an inner wall of a capillary. Several partial data were obtained and by merging these partial data using the KAMO software[1], the structural analysis of carvacrol was achieved.

Keywords: Crystalline Sponge Method, Capillary Containment, X-ray Structural Analysis

結晶スポンジ(CS)法は、細孔内に分子を周期配列させることで単結晶 X 線結晶構造解析を可能とする手法であり、気体試料や液体試料などの結晶化不可能な分子にも適用可能である。しかし、試料量が μg を下回るほど微量である場合、200 μm 程度の大きい CS を用いる従来法では包接率が低下し、また、取り扱い上のコンタミにより構造解析ができなくなる問題が生じる。これまでに、包接量を減らすことができる微小なマイクロ CS を、キャピラリー内壁上に固定する試料調製法を見出した。本研究では、この固定化された CS の応用として、コンタミを避けるためにガスクロマトグラフィー（GC）装置への直結に向けた検討を進めた。はじめに、GC 分離でき、CS 解析に適するモデル化合物を選定した。50 μm 程度の CS を 1.1mL バイアル瓶に封入し、30 °C でゲスト分子の気相ソーキングを行った。12 種類のゲスト分子を検討し、カルバクロール、(-)-メントール、(-)-カンファーキノンが構造解析できることを見出した（図 1 (a)）。次に、キャピラリー内壁に固定した CS に対して放射光 X 線回折測定及び解析を行った。初めに、マイクロ CS に対して 1 粒ずつ放射光 X 線を照射し、得られた部分データを KAMO ソフトウェア[1]を用いて統合した。その結果、カルバクロールの構造解析を達成した（図 1 (b)）。より幅広いゲスト分子包接に向けて、CS 骨格中の Zn イオンのカウンターアニオンとして Cl イオンに加えて、I イオンを用いた CS 試料調製にも成功した。本手法を GC 装置からの直接分取に展開することで、手作業では不可能な痕跡量試料の構造解析の達成を目指す。

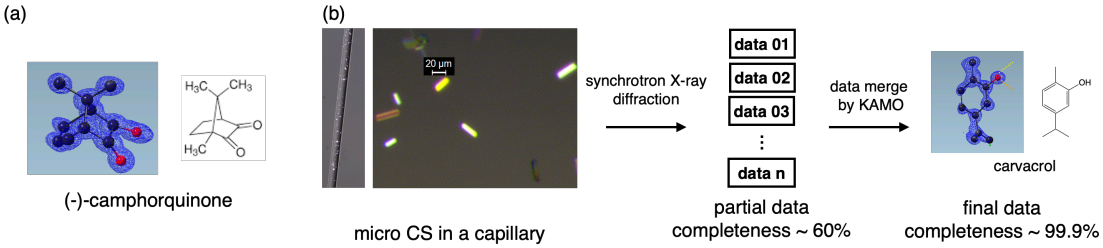


図 1 (a)気相ソーキングで構造解析された(-)-カンファーキノン　(b)キャピラリー内壁上に固定化された CS の測定から構造解析までの流れ

[1]Yamashita et al. **2018** *Acta Cryst. D***74**, 441-449

© The Chemical Society of Japan

単離可能なリン中心ラジカルと不飽和炭化水素とのラジカル付加反応

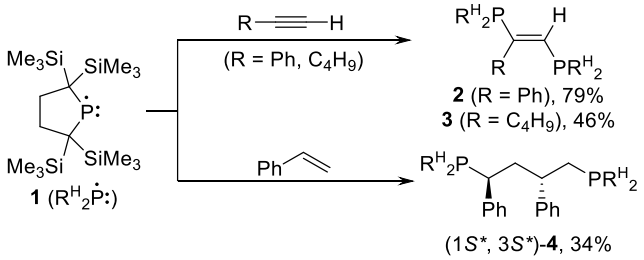
（東北大院理[1]）○片山 泰宏[1]・石田 真太郎[1]・岩本 武明[1]
Radical Addition of an Isolable Phosphinyl Radical to Unsaturated Hydrocarbons ([1]*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Yasuhiro Katayama,[1] Shintaro Ishida,[1] Takeaki Iwamoto[1]

Radical addition across C–C multiple bonds is an important step in radical polymerization and 1,2-addition. Herein, we report the addition reactions of isolable phosphinyl radical **1** with various unsaturated hydrocarbons.

Two equivalents of **1** reacted with terminal alkynes to afford the corresponding 1,2-adducts **2** and **3**. The pyramidal inversion at the phosphorous centers of **2** was observed at room temperature, which would be due to the high planarity of the geometry around the phosphorus atom and the effective π-conjugation between the lone-pair orbital on the phosphorus atoms and the π-orbital of the C=C bond. The reaction of **1** with styrene afforded 2:2 adduct (1*S**, 3*S**)**-4**. Higher oligomers were also detected by MS.
Keywords : Conjugated System; Phosphine; Radical; Radical Addition

単離可能なホスフィニルラジカル **1** は、嵩高い置換基によって速度論的に安定化されているにも関わらず、炭化水素の水素や塩素引き抜き反応など、ラジカルとしての高い反応性を有する[1]。一方で、重合反応などの素反応として重要な炭素－炭素多重結合に対する **1** のラジカル付加は未解明であった。今回、ラジカル **1** と種々の不飽和炭化水素との付加反応を報告する。

ラジカル **1** と末端アルキンとの反応では、二分子の **1** がアルキンに対してトランス付加した生成物 **2** および **3** が得られた。フェニルアセチレンと **1** との生成物 **2** は、リン原子周りの立体反転が室温で容易に起こることがわかった。以上の生成物の特徴は、リン原子周りの平面性が高くなっていることと、リンの非共有電子対と炭素－炭素二重結合のπ軌道が共役できる配座をとるためと推定される。アルケンであるスチレンに対しては **1** とスチレンが 2 対 2 で反応した生成物(1*S**, 3*S**)**-4** が主生成物として得られた。



1) S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12968.

© The Chemical Society of Japan

チタナシクロペンテンにおけるシクロペンタジエニル配位子とアルケニル炭素とのカップリング反応

（河南化学研[1]・北大触媒研[2]）高橋 保[1,2]・坂東 正佳[2]・中田 啓貴[2]・○宋 志毅[2]

Coupling Reaction of Cyclopentadienyl Ligand with Alkene in Titanacyclopentene Complex

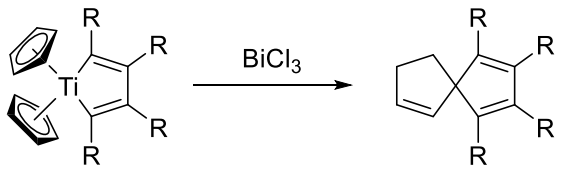
([1]*Institute of Chemistry, Henan Academy of Sciences,* [2]*Institute for Catalysis Hokkaido University*) Tamotsu Takahashi,[1,2] Masayoshi Bando,[2] Hirotaka Nakada,[2] ○Zhiyi Song [2]

A cyclopentadienyl ligand on titanacyclopentene complexes reacted with alkenyl carbons of titanacyclepentenes in the presence of BiI_3 to give cyclopropylmethylenecyclopentene derivatives. It is in sharp contrast to the reaction of titanacyclopentadienes with $BiCl_3$ which afforded spiro[4.4]nonatriene compounds.

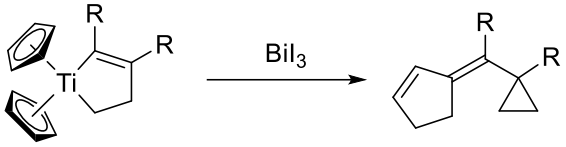
Keywords : Titanacyclopentene; Cyclopentadiene; Cyclopropylmethylenecyclopentene; Coupling

チタノセンジクロリドを THF に溶かし、－７８℃で２等量のエチルグリニャールと反応させ、１等量のアルキンと反応させるとチタナシクロペンテン誘導体を収率よく得ることができる。このチタナシクロペンテン誘導体にヨウ化ビスマスを１等量加えて加熱すると、シクロプロピルメチレンシクロペンテン誘導体を２重結合の位置異性体の混合物として、５０－６０％の収率で得た。これはこれまでに報告してきたスピロ誘導体スピロ[4.4]ノナトリエン誘導体を与えたチタナシクロペンタジエン誘導体と塩化ビスマスとの反応と大きく異なっており、興味深い。本反応ではシクロプロパン化を経て、錯体のシクロペンタジエニル配位子が、同じチタンシクロペンテン上のアルケニル炭素と反応している。

Perious Work



This Work



© The Chemical Society of Japan

Thin Film Formation of Ru Dinuclear Complex Forming Covalent Networks Based on LbL Method

([1]*Institute for Materials Research, Tohoku University,* [2]*Department of Chemistry, Tohoku University*) ○Takumi Nakanishi[1], Chisa Itoh[2], Hitoshi Miyasaka[1]

Keywords: *Thin film, Paddlewheel-type [Ru_2] complex, Metal–covalent organic frameworks, Layer-by-layer method*

Paddlewheel-type [Ru_2] complexes are an attractive group of materials that exhibit a wide range of interesting functions due to the diversity of valence of ruthenium ions, ease of substituent modification, and structural stability. For example, metal organic framework (MOF) materials based on dinuclear ruthenium complexes with electron acceptor ligands have been applied to the development of functional materials whose magnetism can be controlled by external fields or by absorption and desorption of guest molecules. Furthermore, paddlewheel-type dinuclear ruthenium complexes with open metal sites have also attracted much attention as catalytic materials.

An important and challenging approach to explore further functionalities of such materials is the fabrication of thin films that allow the construction of arbitrary structures and functional sites. Thin film fabrication methods that allow precise design of space size, growth direction of network structures and active sites is expected to provide the novel properties and catalytic activities based on the paddlewheel-type [Ru_2] complex. Furthermore, the thin films fabricated on functional substrate such as conductive substrate is expected to expand in new directions, such as electrocatalytic activity.

In this study, we aim to develop the thin films of paddlewheel-type [Ru_2] complexes, especially based on covalent bond-based network structures (metal-covalent organic framework, MCOF). Recently, our group reported the paddlewheel-type [Ru_2] complexes with a formyl group at the end of the ligand (Fig. 1)[1], which can construct the covalent network structure by the reaction with molecules containing amine group. In this presentation, we will report on the characterization of thin films obtained by layer-by-layer and electrochemical methods based on the formation of covalent bonds of terminal substituents of [Ru_2] complexes.

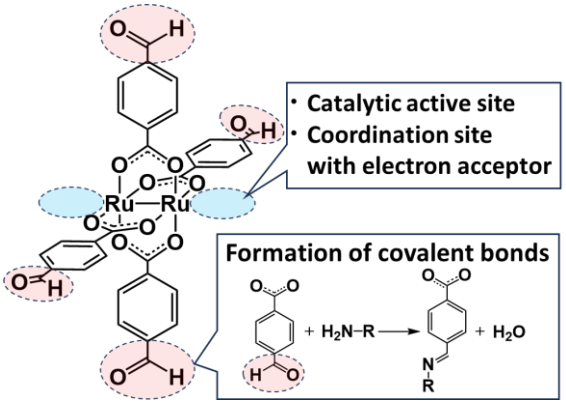


Figure 1. Schematic illustration of paddlewheel-type [Ru_2] complex with formyl group at the end of ligand.

1) Chisa Itoh, Haruka Yoshino, Taku Kitayama, Wataru Kosaka and Hitoshi Miyasaka, *Dalton. Trans*. **2024**, *53*, 444-448.

© The Chemical Society of Japan

コバルトジオキソレン錯体が示す濃度依存型原子価互変異性

（中大院理工[1]・中大理工[2]・京大院工[3]）○古山 雄貴[1]・小西 龍之助[1]・本田 暁紀[2]・中田 明伸[2,3]・張 浩徹[2]
Concentration-Dependent Valence Tautomerism Exhibited by Cobalt Dioxolene Complexes ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Chuo University*, [2]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University,* [3]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Yuki Koyama,[1] Ryunosuke Konishi,[1] Akinori Honda,[2] Akinobu Nakada,[2,3] Ho-Chol Chang[2]

Valence tautomeric (VT) complexes show a molecular bistability induced by heat, high pressure, and photoirradiation. We found that the concentration-dependent VT phenomenon at room temperature exhibited by the highly symmetric [Co(3,6-DTBQ)$_2$(R-py)$_2$] (**36CoR**) (R = CN, H, Me) for the first time. The influence of molecular symmetry and substituents of pyridine derivatives on the VT equilibrium was clarified. Herein, we will present the substituent dependence of the concentration-dependent VT of **36CoR** in solution.
Keywords : Valence tautomerism; Concentration dependence; Cobalt dioxolene complex; Substituent dependent; Molecular magnetism

原子価互変異性(VT)錯体は、溶液中で分子内における電荷移動により、分子内電荷分布の異なる低スピン型 (*ls*-[Co(III)])および高スピン型 (*hs*-[Co(II)])の二つの互変異性体間の双安定性を発現することが知られている (Figure a)。[1] このような VT 錯体は、熱、光及び圧力などの外部刺激により誘起され、磁化率変化や色の変化などの興味深い性質を示す。[2] 一方、我々は高対称性コバルトジオキソレン錯体[Co(3,6-DTBQ)$_2$(R-py)$_2$] (**36CoR**) (R = CN, H, Me) がトルエン中、室温において、低濃度下では *hs*-[Co(II)]を高濃度下では *ls*-[Co(III)]を形成する濃度依存型 VT 現象を初めて報告した。[3] 当日は、コバルトジオキソレン錯体のジオキソレン配位子上の置換基の位置及びピリジン上の置換基が、濃度依存 VT に及ぼす影響ついて発表する (Figure b)。

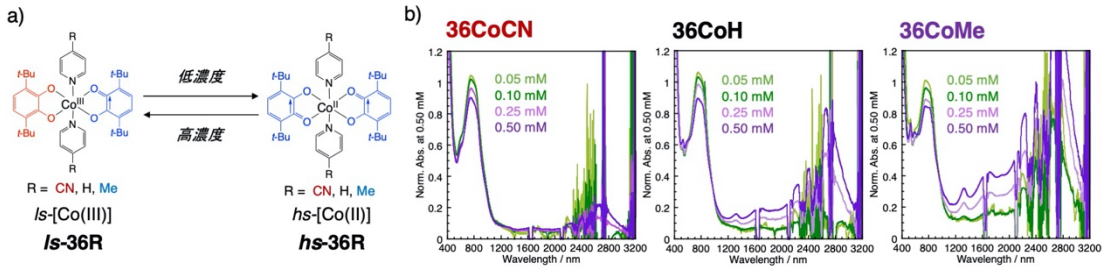


Figure a) **36CoR** の濃度依存型 VT, b) **36CoR** (R = CN, H, Me)のトルエン中における濃度依存 UV-vis-NIR スペクトル (R.T., N_2)

1) C. G. Pierpont *et al*., *J. Am. Chem. Soc*. **1980**, *102*, 4951. 2) D. Kiriya, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5515-5522. 3) 日本化学会第 100 回春季年会, 小西ら, 2F3-06, **2020**.

© The Chemical Society of Japan

レドックス活性ピラジンジチオラート白金(II)錯体の凝集相制御と外場応答性

（中大院理工[1]・中大理工[2]）○田村 竜也[1]・今泉 暁[1]・本田 暁紀[2]・張 浩徹[2]

Control of Condensed Phases and External Stimuli Responsiveness of Redox-active Pyrazinedithiolato Platinum(II) Complexes ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Chuo University,* [2]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Tatsuya Tamura,[1] Akira Imaizumi,[1] Akinori Honda,[2] Ho-Chol Chang[2]

In our earlier research, we identified that platinum complexes featuring redox-active benzene dithiolato ligands form a Col_{ho} phase at room temperature, displaying distinctive redox properties. [1] Building upon this, our current study focuses on the synthesis of a novel platinum complex incorporating a pyrazineditiolato derivative with a proton-accepting N atom in the complex core. Our investigation aims to explore the control of aggregation phases and external field responsiveness, aiming to create a novel molecular assembly.

Keywords : Liquid crystal; Redox-active ligand; Platinum (II) complex; Acid-base properties; Proton-coupled electron transfer

我々は、レドックス活性ベンゼンジチオラート配位子を有する白金錯体が室温下で Col_{ho} 相を形成し、可逆的なレドックス特性を発現することを報告している。[1] 本研究では、錯体コアに H^+受容性 N 原子を有する pyrazineditiolato (pdt)誘導体を導入した [Pt(pdt)(Rbpy)] (Rbpy = 4,4’-di-*tert*-butyl (**1**) or 4,4’-di-nonyl (**2**) or 4, 4’-di-(3-octyltridecyl) (**3**) -2, 2’-bipyridine)を合成し、凝集相制御及び外場応答性を検討することで、新たな分子集合体の創製を目的とした (Fig. 1a)。

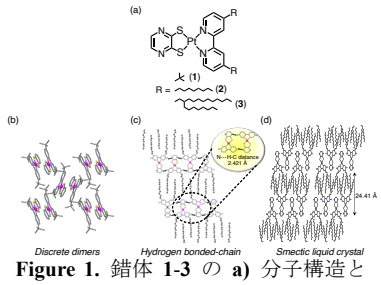


Figure 1. 錯体 **1-3** の **a)** 分子構造と **b)-d)** 凝集相

錯体 **1** 及び **2** は室温で結晶として得られ、その単結晶構造から **1** は錯体分子の二量体が離散した集積構造を形成する一方 (Fig. 1b)、**2** は分子間で水素結合とアルキル間相互作用を有する集積構造を形成した (Fig. 1c)。また、**3** は室温で粘性物質として得られ、そのXRDパターンより、スメクチック液晶相の形成が示唆された (Fig. 1d)。これらの結果は、アルキル種により様々な相の誘起が可能であることを示唆している。さらに、錯体 **3** は溶液中で 530 nm に吸収極大を示すが、HCl 添加に伴いその吸収が減衰し、470 nm に新たな吸収を示した (Fig. 2a)。また、Et_3N を添加することで初期状態に戻ることは、錯体と H^+の可逆的な相互作用を示唆している。さらに、溶液中で HCl 添加に伴う電気化学応答を測定すると、HCl 添加に伴い 0.46 V の応答が減少し、0.49, 0.8 V の応答が増加し、–1.1 V に新たな応答が発現することから、錯体 **3** は H^+移動が関与したレドックス特性を示すことが示唆された (Fig. 2b)。当日は、凝集相での外場応答性について議論する。

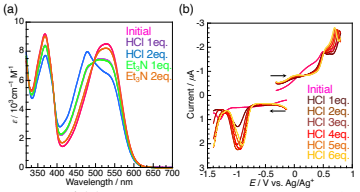


Figure 2. 錯体 **3** の **a)** HCl 及び Et_3N 添加時の吸収スペクトル (0.1 mM THF)と **b)** HCl 添加時の DPV (N_2, 0.1 M $TBAPF_6$, 0.1 mM THF solution, GC (W), Pt (C), Ag/Ag^+ (R))

1) H.-C. Chang, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 4279-4288.

© 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21日(木) 9:30 ~ 11:40 F1233(12号館 [3階] 1233)

[F1233-4am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：関根 良博、仲谷 学

日本語
9:30 ~ 9:40
[F1233-4am-01]
クロム(III)三核錯体を利用した水素結合型ハニカムネットワークの構築とその物性評価
○住川 舜[1]、池田 祥貴[1]、小澤 芳樹[1]、山口 明[1]、山根 悠[1]、住山 昭彦[1]、阿部 正明[1] (1. 兵庫県立大院理)

英語
9:40 ~ 9:50
[F1233-4am-02]
ニッケルーオクタシアノタングステン２次元錯体におけるメタ磁性
○赤木 慎太郎[1]、Junhao Wang[1]、井元 健太[2]、Kunal Kumar[2]、大越 慎一[2]、所 裕子[1] (1. 筑波大学大学院、2. 東大院理)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1233-4am-03]
様々な配位性溶媒に色と磁性で応答可能なNi錯体の開発
○楠本 壮太郎[1]、竹井 健人[1]、小出 芳弘[1] (1. 神奈川大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[F1233-4am-04]
常磁性スピンクロスオーバー配位子の開発
○野口 義正[1]、渡辺 聡美[2]、石田 尚行[1] (1. 国立大学法人 電気通信大学、2. 北里大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[F1233-4am-05]
金属希釈によるSCO錯体の分子間相互作用に関する解釈
○三宅 貫太[1]、Zhongyue ZHANG[1]、関根 良博[1]、速水 真也[1] (1. 熊本大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[F1233-4am-06]
吸着誘起スピン転移を利用したナノポーラスコバルト錯体の吸着熱制御
○大野 華子[1]、Jenny Pirillo、Liyuan Qu、日下 心平、土方 優、井口 弘章、松田 亮太郎 (1. 名大院工)

10:30 ~ 10:40
休憩

英語
10:40 ~ 10:50
[F1233-4am-07]
結合異性を制限した架橋配位子によるFe(II)二核錯体の構造と磁気特性の調査

© 2024 公益社団法人日本化学会

○谷合 亮祐[1]、金友 拓哉[1]、榎本 真哉[1] (1. 東京理科大学)

英語
10:50 ~ 11:00
[F1233-4am-08]
1,3-di(4-pyridyl)propaneによって鉄原子同士が直接架橋された鉄ニオブ錯体
○深川 樹[1]、菅野 武文[1]、中林 耕二[1]、井元 健太[1]、中村 一輝[1]、峯尾 侑希[1]、小林 将大[1]、田中 良憲[1]、大越 慎一[1] (1. 東京大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[F1233-4am-09]
シクロヘキサン-1,3-ジオンジオキシムと硝酸銅(II)から形成した三核銅錯体の磁気特性と電気化学特性
○細谷 遥佑[1]、金城 はなか[1]、須川 晃資[2]、大月 穣[2] (1. 日大院理工、2. 日大理工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[F1233-4am-10]
銅(Ⅱ)やニッケル(Ⅱ)のニトロキシド錯体における3d-2pヘテロスピンカップリングの置換基効果
○飯田 大智[1]、三井 允嵩[1]、石田 尚行[1] (1. 電気通信大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[F1233-4am-11]
基底三重項5-アダマンチル-1,3-フェニレンビスニトロキシドを架橋配位子に用いたヘテロ金属鎖状錯体
○上野 隼弥[1]、石田 尚行[1] (1. 電気通信大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[F1233-4am-12]
配位子にニトロキシドラジカルを有するランタノイド錯体の磁気特性に関する理論研究
○高 海斗[1]、井上 廉[1]、益田 晃希[2]、岸 亮平[2,3,4,5]、石田 尚行[6]、北河 康隆[2,3,4,5,7] (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工、3. 阪大QIQB、4. 阪大RCSEC、5. 阪大ICS、6. 電通大院情報理工、7. 阪大SRN)

© 2024 公益社団法人日本化学会

クロム(III)三核錯体を利用した水素結合型ハニカムネットワークの構築とその物性評価

（兵庫県立大院理[1]）○住川 舜[1]・池田 祥貴[1]・小澤 芳樹[1]・山口 明[1]・山根 悠[1]・住山 昭彦[1]・阿部 正明[1]

Construction and Characterization of Hydrogen-bonded Honeycomb Networks Using Trinuclear Chromium(III) Complexes

([1]*Graduate School of Science, University of Hyogo*)
○Shun Sumikawa,[1] Shoki Ikeda,[1] Yoshiki Ozawa,[1] Akira Yamaguchi,[1] Yu Yamane,[1] Akihiko Sumiyama,[1] Masaaki Abe[1]

In our laboratory, we have found that Ru(III) trinuclear complexes with isonicotinamide (ina) ligands form honeycomb network structures through intermolecular N-H•••O hydrogen bonds. In this study, we focused on the use of trichromium(III) complexes (Fig. 1), having the same type of core structure as triruthenium(III), to prepare 3d-transition-metal-based honeycomb networks. In this presentation, we report on the preparation of Cr(III) trinuclear honeycomb network crystals and their structural changes by changing the counter anions; for the PF_6^- salt, the crystals obtained by the liquid/liquid diffusion method were identified as having a wave-shaped honeycomb structure isomorphic to the Ru(III) complex by X-ray structural analysis. On the other hand, a novel network structure encompassing Na^+ was isolated as the BPh_4^- salt. Crystalline powders were also obtained by spontaneous evaporation and agitated precipitation, both of which showed, based on PXRD measurements, the same honeycomb structure as the single crystal; the Cr(III)-wave honeycomb crystals were amorphized by mechanical grindings and recovered crystallinity by exposure to soluble solvent vapor. The temperature dependence of the magnetic susceptibility using the SQUID method and the redox behavior of honeycomb crystal-modified electrodes fabricated by the drop-casting method will also be discussed.

Keywords : Chromium; Trinuclear Complex; Hydrogen-Bonded Honeycomb Networks; Magnetic Properties; Redox Behavior

我々の研究室では、イソニコチンアミド(ina)を配位子に持つ Ru(III)三核錯体が、分子間 N-H･･･O 水素結合によりハニカムネットワーク構造を形成することを見出している。本研究では、Ru ハニカム構造の 3d 遷移金属への拡張化と一般化を目指し、Ru(III)三核錯体と同型の骨格構造を持つ Cr(III)錯体に着目し、その ina 配位錯体を合成した(Fig. 1)。本発表では、Cr(III)三核ハニカムネットワーク結晶の作製と対アニオンを変えることによる構造変化について報告する。PF_6^-塩では液/液拡散法で得た結晶を X 線構造解析することで Ru(III)錯体と同型の波型ハニカム構造であると同定した。一方で BPh_4^-塩では Na^+を包摂した新規ネットワーク構造が単離された。自然蒸発法および攪拌沈殿法によっても結晶性粉末が得られたが、PXRD 測定よりいずれも単結晶と同じハニカム構造であった。Cr(III)波型ハニカム結晶は、機械的すりつぶしによりアモルファス化し、溶解性溶媒蒸気にさらすことで結晶性が回復した。本発表では、SQUID 法を用いた磁化率の温度依存性およびドロップキャスト法で作製したハニカム結晶修飾電極の酸化還元挙動についても議論する。

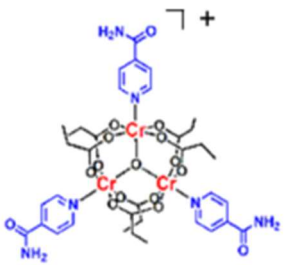


Fig. 1. Cr(III)三核錯体の構造

© The Chemical Society of Japan

Metamagnetism in Nickel–octacyanotungstate 2D magnet

([1]*Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Science, University of Tsukuba,* [2]*Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo*)
○Shintaro Akagi,[1] Junhao Wang,[1] Kenta Imoto,[2] Kunal Kumar[2],Shin-ichi Ohkoshi,[2] Hiroko Tokoro[1]
Keywords: Cyano-bridged assembly, Molecule-based magnet, Metamagnetic transition

Introduction: Crystal engineering of molecular magnetic materials can facilitate development of novel magnetic functionalities, such as photomagnetism and gas-sensitive magnets.[1)] In this study, we synthesized a $[Ni^{II}(pyrazole)_4]\{[Ni^{II}(pyrazole)_3][W^{V}(CN)_8]\}_2\cdot 3.5H_2O$ (**NiW**) layered magnet and report its crystal structure and magnetic properties. [2)]
Experiment: Target crystals were prepared by slow diffusion of $NiCl_2\cdot 6H_2O$ (0.4 mmol) and pyrazole (0.8 mmol) aqueous solution into $Cs_3[W^{V}(CN)_8]\cdot 2H_2O$ (0.2 mmol) aqueous solution at room temperature for two weeks. The crystal structure was determined using single-crystal X-ray diffraction analysis. Magnetic measurements were performed using a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer.
Results and Discussion: Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that the chemical formula of **NiW** was $[Ni^{II}(pyrazole)_4]\{[Ni^{II}(pyrazole)_3][W^{V}(CN)_8]\}_2\cdot 3.5H_2O$. **NiW** crystallizes in an orthorhombic *Pbcn* space group, which has wavy coordination layers made up of two differently sized molecular squares with ladder-shaped topologies (Figure 1a). **NiW** exhibits ferromagnetic interactions between Ni^{II} ($S = 1$) and W^{V} ($S = 1/2$) within the layers via cyanide groups; however, owing to the relatively short interlayer distance (ca. 10.4 Å), spontaneous ordering was found to be antiferromagnetic with a Néel temperature of 21 K (Figure 1b). Such interlayer antiferromagnetic interactions can be overcome by external magnetic fields above 400 Oe, indicating the metamagnetic behavior of **NiW** (Figure 1c).

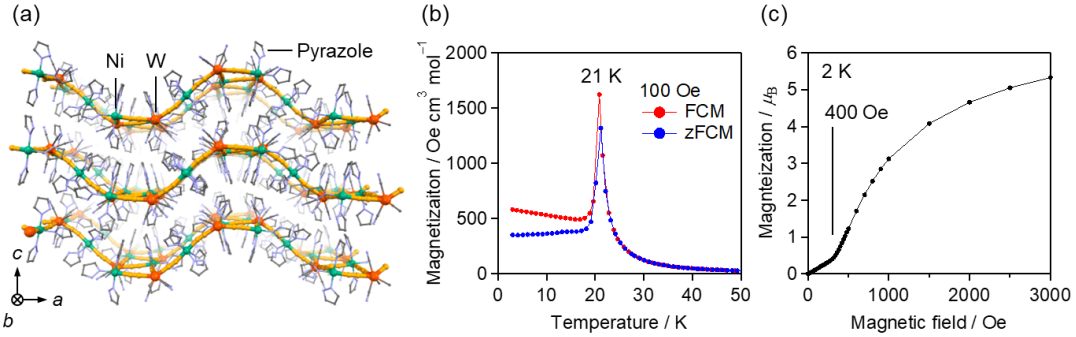


Figure 1. (a) Crystal structure of **NiW** view along the *b* axis, (b) magnetization curves of **NiW**, magnetic-field dependence of magnetization at 2 K **NiW**.

1) S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, H. Tokoro, *Nat. Photonics* **8**, 65 (**2014**).
2) S. Akagi, J. Wang, K. Imoto, K. Kumar, S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Pure Appl. Chem.,* **9**, 701 (**2023**).

© The Chemical Society of Japan

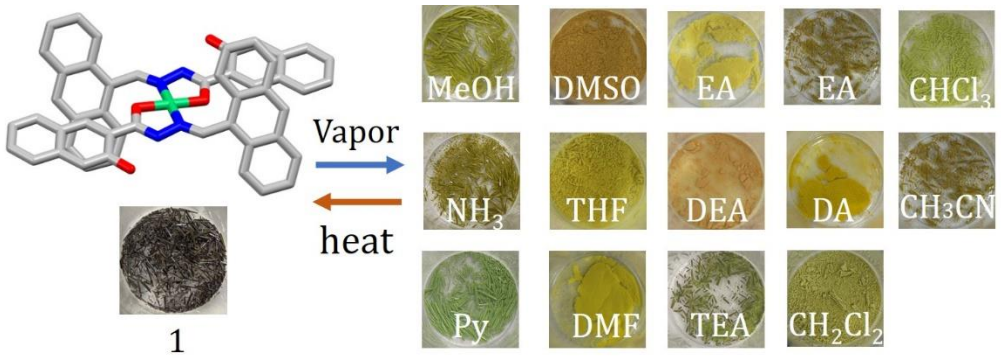
様々な配位性溶媒に色と磁性で応答可能な Ni 錯体の開発

（神奈川大学[1]）○楠本 壮太郎[1]・竹井 健人[1]・小出 芳弘[1]
Cooperative vapochromism and spin-state switching of discrete Ni(II) complex in response to various coordinating solvents ([1] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Biochemistry, Kanagawa University*) ○Sotaro Kusumoto,[1] Kento Takei,[1] Yoshihiro Koide[1]

The development of systems capable of detecting different coordinating solvents has received considerable attention in the field of chemical sensing and storage. Ni complexes have proven to be well suited for such advancements due to their ability to undergo color and magnetic changes based on coordination numbers. In previous studies, Ni complexes typically responded only to a specific type of solvent vapor. In this research, however, we have successfully developed Ni complexes that respond to multiple types of coordinating solvent vapors.
Keywords : Nickel complex, vapochromism, magnetic switching

様々な配位性溶媒を検知可能なシステムの開発は化学センサーや貯蔵の観点から注目を集めている。Ni 錯体は、配位数の違いにより色と磁性を変換可能なため上記のシステムの開発に好都合である。これまで報告されている Ni 錯体は、1 種類の溶媒蒸気にしか応答しなかった[1]。この要因として平面四配位 Ni 錯体の集積構造の高い安定性が要因の一つであると考えた。そこで本研究では、かさ高い置換基であるアントラセンを導入した配位子を用いて、集積構造の安定性を低下させた平面四配位ニッケル錯体を合成し、その溶媒蒸気応答性を調査した。

単結晶構造解析の結果、メタノール中で合成した Ni 錯体はメタノールが 2 分子配位した六配位八面体構造(**1_MeOH**)であった。**1_MeOH** を加熱すると、黄緑色の粉末色が黒赤色に変化した(1)。この粉末に様々な蒸気を曝すと、NH_3 やメタノール、アセトニトリル、ピリジンなど様々な有機溶媒蒸気に応答し、粉末色が変化した。更に磁化率測定の結果、反磁性から常磁性へと変化が確認された。従って、様々な溶媒蒸気に応答して色と磁性を変換可能な単核 Ni 錯体の合成に成功した。



1) S. Kusumoto, K. Inaba, H. Suda, M. Nakaya, R. Tokunaga, P. Thuery, R. Haruki, T. Kanazawa, S. Nozawa, Y. Kim, S. Hayami, Y. Koide, *Inorg. Chem.* 2023, 62, 39, 16222–16227.

© The Chemical Society of Japan

常磁性スピンクロスオーバー配位子の開発

（電通大院情報理工[1]・北里大理[2]）○野口 義正[1]・渡辺 聡美[2]・石田 尚行[1]
Development of paramagnetic spin-crossover ligands ([1]*The University of Electro-Communications*, [2]*Kitasato University*) ○Yoshimasa Noguchi,[1] Satomi Watanabe,[2] Takayuki Ishida[1]

We attempted to synthesize paramagnetic SCO ligands based on 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (1-bpp) and 2,6-bis(oxazol-2-yl)pyridine (pybox). The first target is a 1-bpp biradical ligand having nitroxide groups at the pyrazole 5,5' positions. The X-ray crystal structure analysis clarified that the N-O bond distance is 1.27 Å, being shorter than normal nitroxide N-O distance (Figure 1). Moreover, the $\chi_m T$ value was far lower than the theoretical value in the magnetic susceptibility measurement (Figure 2). It is suggested that the nitroxide radical was decomposed. The stabilization effect of five-membered arromatic ring seems to be insufficient. Other radical ligands and their iron(II) complexes will be developed.
Keywords: spin crossover; nitroxide; aminoxyl; iron(II); 1-bpp; pybox

常磁性スピンクロスオーバー(SCO)配位子は、それらの Fe^{2+}錯体が SCO を引き起こすだけでなく、SCO 特有の構造変化を利用した新たなスイッチングデバイスへの応用が期待できる。本研究では、2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (1-bpp) と 2,6-bis(oxazol-2-yl)pyridine (pybox)にニトロキシドラジカルを導入した常時性 SCO 配位子の合成を目指す。現在 1-bpp の pyrazole 5,5'位にニトロキシドラジカルを導入した配位子及び錯体の合成を行った。この配位子の X 線結晶構造解析の結果、NO 結合長が 1.27 Å とニトロキシドラジカルの一般的な NO 結合長よりも短いことがわかった(図 1)。さらに、磁化率測定においても理論値よりも大幅に低い $\chi_m T$ 値が得られた(図 2)。これらの結果からニトロキシドラジカルが分解してしまったことが示唆される。五員環を用いたニトロキシドラジカルの安定性は低く、報告例が少ないため慎重な操作が必要になる。また、他の常磁性 SCO 配位子として 1-bpp と pybox の pyridine 4 位にニトロキシドラジカルを導入したモノラジカル配位子の合成を行っている。

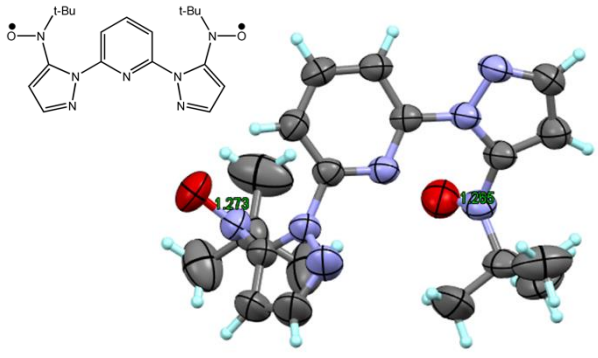


図 1　標的分子の構造式と合成した配位子の ORTEP 図.

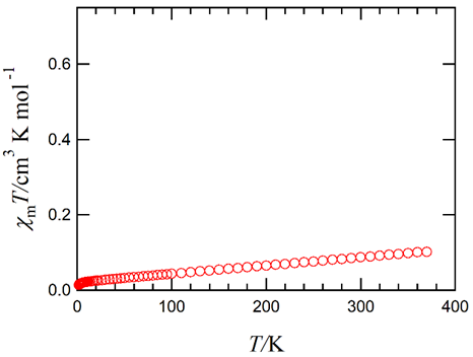


図 2 合成した配位子の $\chi_m T$ vs T プロット

© The Chemical Society of Japan

金属希釈による SCO 錯体の分子間相互作用に関する理論的解釈

(熊大理[1]・熊大院先端[2]) ○三宅 貫太[1]・張 中岳[2]・関根 良博[2]・速水 真也[2]
Theoretical interpretation of the intermolecular interactions of SCO complexes by metal dilution of iron(III) complexes ([1]Faculty of Science, *Kumamoto University*, [2] Faculty of Advanced Science and Technology, *Kumamoto University*) ○Kanta Miyake,[1] Zhongyue ZHANG,[2] Yoshihiro Sekine,[2] Shinya Hayami[2]

The spin crossover (SCO) behavior has attracted attention as a bistable material that can be applied to switching materials, and it has been reported that its behavior strongly depends on not only ligand field strength but intermolecular interactions. In particular, the metal dilution experiments for Fe(II) complexes have been systematically investigated in the view point of the interactions. However, the investigation of the interactions by dilution effect in Fe(III) complexes affects the SCO behavior is still unclear.

In this study, we have focused on the effect of the metal dilution by Al^{3+} or Ga^{3+} ions, and researched on the diluted effect in spin crossover Fe(III) complexes. As a result, it was found that the SCO traces changes depending on diluted ratio. In this presentation, we would like to discuss about the intermolecular interactions in SCO iron(III) systems based on dilution effect.
Keywords : Metal complex; Molecular magnetism; Spin crossover; Intermolecular interaction

スピンクロスオーバー現象はスイッチング材料などに応用可能な双安定性を示す物質として注目されており、その挙動が分子間相互作用に強く依存するということが報告されてきた。これまでに Fe(II)錯体に関して金属希釈によってスピン転移温度の変化や、相互作用の抑制による協同性の変化が報告されている[1]。一方で Fe(III)錯体に関しては金属希釈に伴う系統的研究がほとんど行われておらず Fe(III)錯体における希釈効果がスピンクロスオーバー挙動に如何に作用するかは未開拓の領域である。

本研究では既報の鉄(III)錯体[2]において Al^{3+}と Ga^{3+}を用いた金属希釈によって磁気挙動にどのような影響を与えるか明らかにすることを目的とした。その結果、希釈金属イオンの種類によって希釈試料の SCO 挙動が大きく異なるということがわかった(Figure)。当日は希釈に伴う磁気挙動変化について、分子間相互作用変化と併せて報告する。

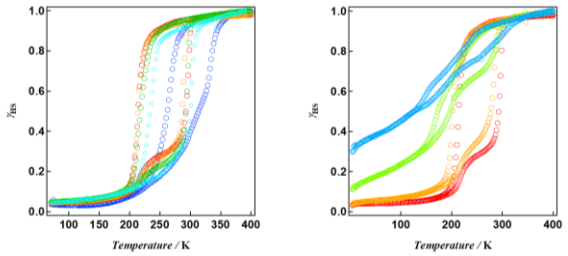


Figure [Fe(qsal)$_2$NCSe]の Al^{3+}希釈(左)と Ga^{3+}希釈(右)の温度依存磁化率

Ref. 1. Philipp, G., Andres, H., and Hartmut S., Angew. Chem. Int. Ed, 33, 2024-2054, (1994)
Ref. 2. Hayami, S., Gu, Z. Z., Yoshiki, H., Fujishima, A., and Sato, O., J. Am. Chem. Sc.123, 11644-11650 (2001).

© The Chemical Society of Japan

吸着誘起スピン転移を利用したナノポーラスコバルト錯体の吸着熱制御

（名大院工）○大野華子・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下心平・土方優・井口弘章・松田亮太郎

Adsorption Heat Control of Nanoporous Cobalt Complexes Using Spin Transition (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Kako Ohno, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Porous materials such as activated carbons, zeolites, and nanoporous metal complexes (NMCs) are used as adsorbents. In general, the adsorption of gas molecules into adsorbents generates heat. Although adsorption heat is useful in a heat pump, in gas storage and separation application, it is problematic that adsorption performance decreases due to the temperature rising of the adsorbent. Recently, NMCs that exhibit phase changes are gained attention for controlling the adsorption heat. We focused on spin crossover (SCO), a reversible transition between high-spin (HS) and low-spin (LS) electronic states of transition metal ions, as an effective phase change for controlling heat of adsorption. SCO metal complexes have long been studied as magnetic materials for switches and memories, but recently they are attracting attention again because of their proposed potential application as thermal management materials by taking advantage of their latent heat. In this study, to demonstrate the control of adsorption heat by SCO induced by gas adsorption, we observed gas adsorption and heat of adsorption simultaneously for NMC showing gas adsorption-induced SCO.

Keywords : Nanoporous Metal Complex; Adsorption Heat; Spin crossover

私たちの身の回りで吸着材料として用いられる多孔性材料には、活性炭やゼオライト、有機配位子と金属イオンの自己集合により形成されるナノポーラス金属錯体(NMC)などがあげられる。一般に吸着材へのガス分子の吸着は発熱過程であることが知られている。この吸着熱はエアコンや冷蔵庫などのヒートポンプへと応用できるが、ガス分子の吸着・貯蔵への応用においては、温度上昇により吸着材の吸着量を減少させてしまうという問題がある。最近、この問題を解決可能な物質として相変化を起こすNMCが注目されている。我々は吸着熱の制御に有効な相変化として、遷移金属イオンの電子状態が高スピン(HS)と低スピン(LS)の間で可逆的に転移する現象であるスピンクロスオーバー(SCO)に注目した。SCO金属錯体はスイッチやメモリなどの磁性材料として古くから研究されてきたが、最近になって、その潜熱を生かした熱管理材料への応用の可能性が提案され、再び注目されつつある。本研究では、SCO現象による吸着熱制御の実証を目的とし、ガス吸着に伴ってSCOを示すNMCのガス吸着と吸着熱の同時観測を行った。

© The Chemical Society of Japan

Investigation of Structural and Magnetic Properties of Dinuclear Fe(II) Complexes with Bridging-ligand whose Linkage Isomerization is Restricted

(*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Ryosuke Taniai, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

Keywords: Spin Transition; Iron Complex

A dithiooxalato-bridged (μ-dto, Fig. 1a) dinuclear iron(II) complex terminated with tris(2-pyridylmethyl)amine (TPA) as a capping ligand exhibits an N_4OS coordination environment around the Fe centers. Interestingly, a linkage isomer (N_4O_2 and N_4S_2) and a diastereomer (N_4SO) exist within the same crystal, due to the rotational degree of freedom of the dto ligand. This complex shows an irreversible and a multi-step spin crossover behavior in the temperature dependence of the magnetic moment.[1] The former is considered to be caused by an irreversible structural change of the molecular arrangement, because the compound has no solvent. On the other hand, the coexistence of these mixed coordination states gives rise to the different spin-transition temperatures, resulting in the multi-step transition.

In this study, we have attempted to synthesize new dinuclear iron(II) complexes using 1,2- and 1,3-dithiosquarato (1,2-dts and 1,3-dts, respectively, as shown in Figs. 1b and c) as the bridging ligands. The use of 1,2-/1,3-dts bridging ligands allows to separate the contribution of several components for the coordination environments, because the rotation of the *O*,*S* coordination sites of these ligands is not considered. Here, we will introduce the dts ligands as selective coordination environments for the iron(II) sites to allow the deconvolution of multiple components of spin crossover states.

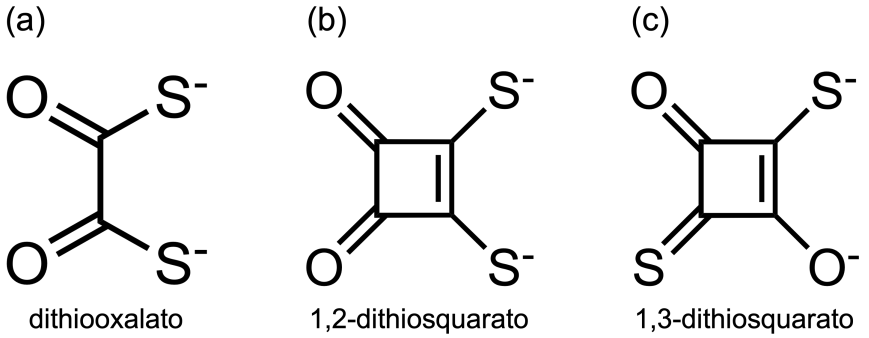


Figure 1. Chemical structures of the bridging ligands, (a) dto, (b) 1,2-dts, and (c) 1,3-dts.

1) T. Kanetomo, et al. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 12496.

© The Chemical Society of Japan

Cyanido-Bridged Fe^{II}-Nb^{IV} assemblies with Fe^{II}-Fe^{II}-Bridging Ligands

([1]*School of Science, The University of Tokyo*) ○Itsuki Fukagawa,[1] Takefumi Kanno,[1] Koji Nakabayashi,[1] Kenta Imoto,[1] Kazuki Nakamura,[1] Yuuki Mineo,[1] Shota Kobayashi,[1] Yoshinori Tanaka,[1] Shin-ichi Ohkoshi,[1]

Keywords: *Spin crossover; Photomagnetism*

Spin crossover (SCO), the transition between two different electronic configurations of high spin(HS) state and low spin(LS) state, is attracting attention in many fields such as photo-chemistry and molecular magnets[1, 2]. SCO properties are sensitive not only to the ligand field but also to intermolecular interactions in the crystal. It was reported that $Fe^{II}_2[Nb^{IV}(CN)_8](dpds)_4 \cdot 6H_2O$ (dpds = 4,4'-dipyridyl disulfide, **FeNb-dpds**) shows gradual and incomplete SCO where only 22 % of Fe^{II}_{HS} turns into Fe^{II}_{LS} possibly due to the negative cooperative effect provided by the additional bridging ligand[(3)]. In addition, assemblies with metals bridged by cyanides exhibit a parallel or anti-parallel order of spins because superexchange interactions work between metals through cyanides. Iron(II) octacyanidoniobate(IV) complexes are well-studied as ferrimagnetic assemblies with SCO.

In this work, we synthesized an Iron(II) octacyanidoniobate(IV) complex with 1,3-di(4-pyridyl)propane (dpp), $Fe^{II}_2[Nb^{IV}(CN)_8](dpp)_4 \cdot 6H_2O$ (**FeNb-dpp**). The Fe sites and Nb sites in the crystal structure are connected through cyanides and Fe-sites are additionally bridged by dpp, which forms a 3D network structure in the $I4_1/a$ space group (Figure 1.). The product of magnetic susceptibility χ_M and temperature T decreased around 120 K, $\chi_M T$ = 7.50 K cm^3 mol^{-1} at 300 K and $\chi_M T$ = 2.64 K cm^3 mol^{-1} at 50 K (Figure 2.), inducing SCO in which about 70 % of Fe^{II}_{HS} sites changed into Fe^{II}_{LS} sites on the basis of paramagnetic Fe^{II}_{HS} (g = 2.2, S = 2) and Nb^{IV} (g = 2, S = 1/2). The transition was more drastic than **FeNb-dpds**. Moreover, the magnetization of **FeNb-dpp** increased at 3 K by irradiating 473 nm light. suggesting light-induced excited spin-state trapping (LIESST).

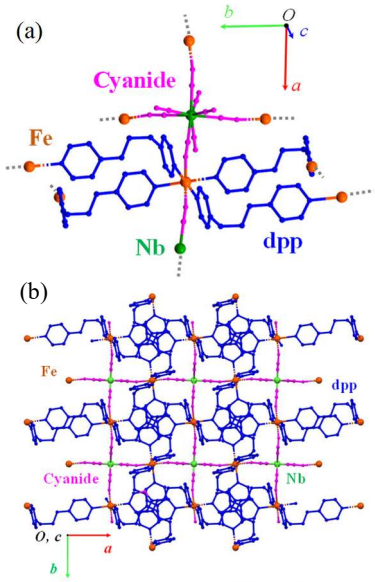


Figure 1. (a) Coordination environment of **FeNb-dpp** (b) The crystal structure viewed along the c-axis.

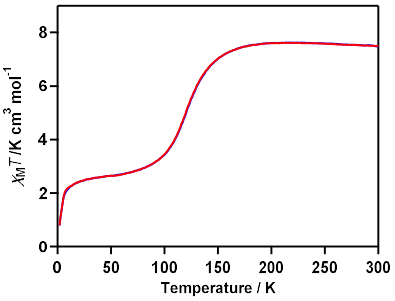


Figure 2. $\chi_M T$-T plot of **FeNb-dpp** under external magnetic field of 5000 Oe.

1) S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, H. Tokoro, *Nature Photon.*, **2014**, 8, 65-71.
2) S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nature Chem.*, **2011**, 3, 564-569.
3) T. Kanno, K. Nakabayashi, K. Imoto, Y. Tanaka, S. Ohkoshi, *Inorg. Chim. Acta.*, **2024**, 559, 121769.

© The Chemical Society of Japan

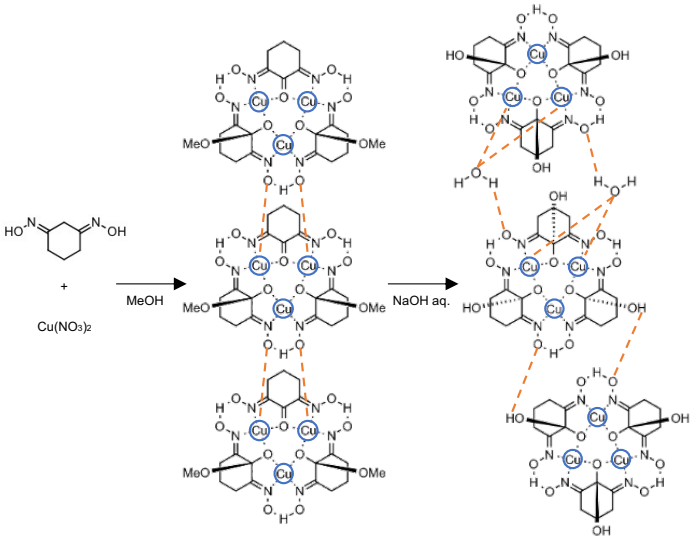
シクロヘキサン-1,3-ジオンジオキシムと硝酸銅(II)から形成した三核銅錯体の磁気特性と電気化学特性

（日大院理工[1]・日大理工[2]）○細谷 遥佑[1]・金城 はなか[1]・須川 晃資[2]・大月 穣[2]

Magnetic and electrochemical properties of trinuclear copper complexes formed from cyclohexane-1,3-dione dioxime and copper(II) nitrate ([1]*Graduate School of Science and Technology, Nihon University*, [2]*College of Science and Technology, Nihon University*)
○Yosuke Hosoya,[1] Hanaka Kinjo,[1] Kosuke Sugawa,[2] Joe Otsuki[2]

We obtained a trinuclear copper complex formed from cyclohexane-1,3-dione dioxime and copper(II) nitrate.[1)] The molecular arrangement of the complexes changes drastically when the recrystallization conditions are changed, although the structure of the complexes is almost the same. In one crystal, the oxime groups in the complex also coordinate to the copper ions in the neighboring complex, forming a one-dimensional chain (Figure, center), whereas in the other crystal, the complex is isolated without forming a network (Figure, right). The magnetic properties of the two complexes are different, and *inter*-complex copper(II) ions displays weak ferromagnetic interactions in the former crystals, whereas no interaction is observed in the latter crystals. We also report the electrochemical properties of the complex, as electrochemical measurements suggested that the complex could work as a water reduction catalyst.
Keywords : Electrochemical Properties; Magnetic Properties; Molecular Arrangement; Multinuclear Copper Complexes

当研究室では，シクロヘキサン-1,3-ジオンジオキシムと硝酸銅(II)から三核銅錯体が形成することを見出した[1)]．この錯体は，再結晶条件を変えると，ほぼ同じ錯体構造でありながらも，分子配列が大きく変化する．一方の結晶では，錯体中のオキシム基が隣の錯体の銅イオンにも配位することで 1 次元鎖を形成するのに対し（図中央），他方では，ネットワークを形成せず孤立している（図右）．これらの分子配列の変化に伴い，磁気特性にも違いが見られ，錯体間には，前者では弱い強磁性相互作用があるのに対し，後者では相互作用は見られなかった．また，この錯体は水中で還元触媒として機能することが示唆されたので，この錯体の電気化学特性についても合わせて報告する．



1) Y. Hosoya, S. Kobori, Y. Kojima, K. Sugawa, J. Otsuki, *J. Indian Chem. Soc.*, **2021**, *98*, 100110.

© The Chemical Society of Japan

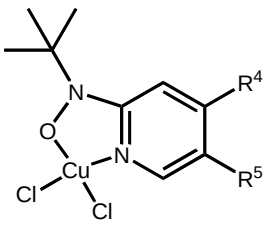
銅(II)やニッケル(II)のニトロキシド錯体における 3d–2p ヘテロスピンカップリングの置換基効果

（電通大院情報理工[1]・電通大情報理工[2]）○飯田大智[1]・三井允嵩[2]・石田尚行[1]
Substituent effects of 3d-2p heterospin coupling in copper(II) and nickel(II) nitroxide complexes (*Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications*) ○Daichi Iida,[1] Masataka Mitsui,[2] Takayuki Ishida[1]

We have reported the preparation of various Cu^{2+} and Ni^{2+} complexes having a paramagnetic ligand and their spin-transition behavior. The torsion angle M-O-N-C in the chelate plane is a useful parameter for evaluating orbital orthogonality. When the torsion is large, 3d-2p coupling becomes antiferromagnetic, and when small it becomes ferromagnetic. Now we have prepared CH_3-, CF_3- and Ph-substituted ligands and their complexes with MX_2 (M = Cu, Ni; X = Cl, Br, ClO_4, BF_4). Their crystallographic analysis, SQUID measurements, and DFT calculations suggested the possibility of spin-transition originating in the 3d-2p coupling switch. The substituent effects on the nitroxide-Cu and -Ni interactions will be discussed.
Keywords : radical , molecular magnetism, complex, spin transition

我々はこれまでに比較的強い3d-2pカップリングを有する金属錯体を合成してきた。その中で $[Ni(phpyNO)_2X_2]$ の X = Cl[1], Br[2] は $S_{total} = 0$ と 2 の間のスピン転移を示した。この転移はスピン間の相互作用が低温領域では反強磁性的に、高温領域では強磁性的になるために起こり、キレート構造の平面性が高いときは強磁性的に、平面性が低いときは反強磁性的になる。今回、同様なスピン転移挙動が期待される錯体を開発するためにピリジン環上に置換基を導入した。

ピリジン環にメチル、トリフルオロメチル、またはフェニル基を有する誘導体を合成した。銅錯体の例を図1に示す。それぞれの配位子に対してMX_2 (M = Cu, Ni; X = Cl, Br, ClO_4 , BF_4) との錯形成を行った。磁化率測定の結果（図２）、高温側で $\chi_m T$ の上昇が見られ、配位構造に変化がなければ二重項-四重項モデルで解析し、変化が認められればファントホッフ式で解析することになる。本発表では、磁化率測定、X線結晶構造解析、DFT計算をもとにスピン転移の有無と同時に、置換基が今回の機構に対して与える影響を議論する。



R^4, R^5 =
Me, H: **4mepyNO**
Ph, H: **4phpyNO**
H, Me: **5mepyNO**
H, CF_3: **5cf3pyNO**

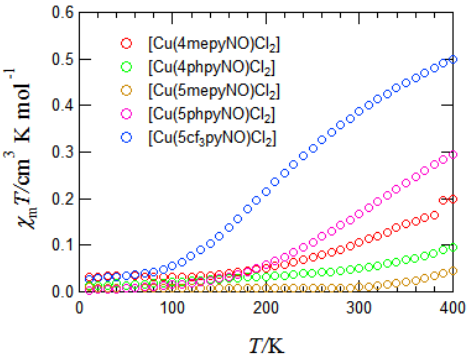


図 1 .[Cu(RpyNO)Cl_2](R= H, Ph, Me, CF_3)の構造. 図 2.[Cu(RpyNO)Cl_2]の$\chi_m T$ vs T プロット

Ref. 1) Y. Homma et al. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 1835. 2) Y. Kyoden, et al. *Inorg. Chem.* **2019,** *58*, 10743.

© The Chemical Society of Japan

基底三重項 5-アダマンチル-1,3-フェニレンビスニトロキシドを架橋配位子に用いたヘテロ金属鎖状錯体

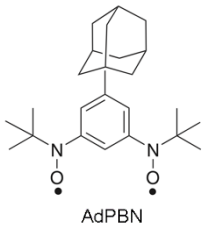
（電通大院情報理工）○上野隼弥・石田尚行

Heterometallic chain complexes bridged with a ground-triplet 5-adamantyl-1,3-phenylene bis(*t*-butyl nitroxide) (*Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications*) ○Shunya Ueno, Takayuki Ishida

We have been working on lanthanide-bisnitroxide one-dimensional complexes toward development of novel single-chain magnets. 5-(1-Adamantyl)-1,3-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide) (abbreviated as AdPBN) was prepared and applied to complexation with rare-earth metal ions. During this study, novel heterometallic chain complexes [-M-AdPBN-RE-AdPBN-]$_n$ were isolated and structurally characterized. Here, the M ion is divalent, and accordingly further various complexes involving heterospins from nitroxide, transition metal ion, and lanthanide ion can be developed. Their magnetic properties will be presented.

Keywords : Nitroxide radical, Rareearth complex, Heterometaric complex, Aminoxyl

当研究室では単鎖磁石として希土類-ビスニトロキシドラジカル RE-tBuPBN を得ている[1]。本研究では、より嵩高いアルキル置換基であるアダマンチル基を持つビラジカル(AdPBN)と希土類金属イオンの錯形成を行った。その際、[-M-AdPBN-RE-AdPBN-]$_n$ の鎖状錯体が得られた（Fig. 1 left）。ここで M は２価の金属陽イオン、RE 希土類陽イオンは Y^{3+}と Gd^{3+}であり、補助配位子は hfac である。鎖の中では M と RE は AdPBN の架橋を挟んで交互に配置されており、M/RE/AdPBN 比は 1/1/2 である。AdPBN は直接ニトロキシド酸素原子による直接配位結合を有し、同様に RE と AdPBN も直接結合を有する。また、Ba^{2+}イオン 2 つを AdPBN 架橋で安定化するような鎖状錯体[-Ba-Ba-AdPBN-]$_n$ ([Y(hfac)$_4$])$_n$ も得た（Fig. 1 right）。講演では種々の M と RE を用いた錯体の合成および磁性を報告する。



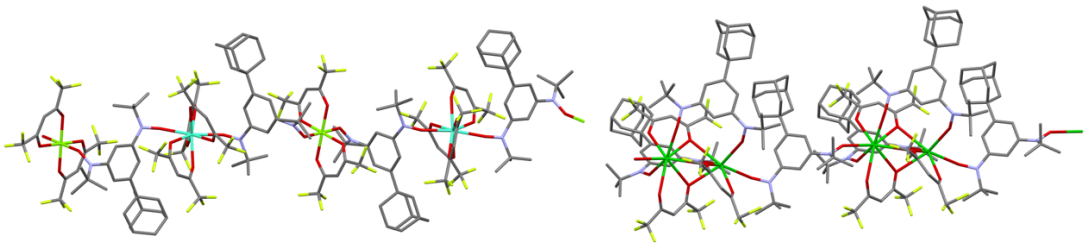


Fig. 1. (left) X-ray crystallography result of polymeric $M_1RE_1AdPBN_2$. (right) Polymeric $Ba_2AdPBN_3^+$ with a counteranion $[Y(hfac)_4]^-$ omitted.

Ref. 1) S. Ito et al., *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 10619−10623.

© The Chemical Society of Japan

配位子にニトロキシドラジカルを有するランタノイド錯体の磁気特性に関する理論研究

(阪大基礎工[1]・阪大院基礎工[2]・阪大 QIQB[3]・阪大 RCSEC[4]・阪大 ICS[5]・電通大院情報理工[6]・阪大 SRN[7])
○高海斗[1]・井上廉[1]・益田晃希[2]・岸亮平[2,3,4,5]・石田尚行[6]・北河康隆[2,3,4,5,7]
Theoretical study on magnetic properties of lanthanide complexes with nitroxide radicals as ligands ([1] *Faculty of Engineering Science, Osaka University,*[2] *Graduate School of Engineering Science, Osaka University,* [3]*QIQB, Osaka University* [4]*RCSEC, Osaka University,* [5]*ICS Osaka University,* [6]*Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications,* [7]*SRN, Osaka University)*
○Kaito Taka,[1] Ren Inoue[1], Koki Masuda,[2] Ryohei Kishi,[2,3,4,5] Takayuki Ishida,[6] Yasutaka Kitagawa,[2,3,4,5,6]

Single-molecule magnets based on lanthanide (Ln) complexes have been actively investigated in recent years. Our group has found that orbital interactions between 4f and 2p orbitals affect the magnetic anisotropy of the complex.[1)] It suggests that the magnetic anisotropy can be controlled by orbital interactions between the metal ion and ligands. On the other hand, there are several reports about the Ln complexes with radicals on coordinating ligands.[2)] There is little information about the relationship between f-p orbital interactions and the magnetic properties of those complexes. In this study, therefore, we focus on Ln-NO radical complexes and elucidate the magnetic exchange coupling between 4f and 2p spins by quantum chemical calculations. And we also discussed how the interaction affects to the magnetic anisotropy of the Ln ion.
Keywords : single-molecule magnets, quantum chemical calculation, magnetic property, electronic structure.

現在、ランタノイド（Ln）錯体を用いた単分子磁石（SMMs）が盛んに研究されている。これまでに我々の研究グループでは、配位子の 2p 軌道と 4f 軌道との相互作用が、磁気異方性に影響を与えることを見出した[1)]。これは、金属イオンと配位子との配置関係や軌道エネルギー差などから軌道相互作用をうまく設計することにより、磁気異方性を制御できる可能性を示唆している。他方、配位子にラジカルを有する Ln 錯体の報告がある[2)]。しかし、このような錯体において、f-p 間の軌道相互作用と磁気異方性の関係に関する情報は極めて少ない。そこで本研究では、Fig.1 に示したような、配位子に NO ラジカルを有する Ln-NO ラジカル錯体に着目し、4f-2p 間の磁気的相互作用を量子化学計算を用いて明らかにするとともに、配位子の NO ラジカルが Ln の磁気異方性にどのような影響を与えるかを議論した。

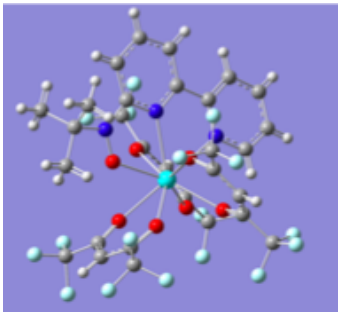


Fig.1 Example of the Ln-NO radical complex

1) 長奎吾 他, 日本化学会 第 102 回春季年会, 口頭発表（J202-4pm-13）, **2022**.
2) R. Murakami, T. Nakamura, T. Ishida, *Dalton Trans*. **2014**, *43*, 5893-5898.

© 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21日(木) 13:00 ~ 15:00 E1111(11号館 [1階] 1111)

[E1111-4pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：黒木 尭、中本 真晃

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1111-4pm-01]
アルキンの還元的*anti*-ジメタル化反応
○山口 華佳[1]、高橋 郁也、黒木 尭[1]、依光 英樹[1] (1. 京都大学大学院)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1111-4pm-02]
メカノケミストリーを用いたカルシウム金属によるバーチ還元
○福澤 大和[1]、近藤 恵祐[1]、Yunpeng Gao[1]、久保田 浩司[1,2]、伊藤 肇[1,2] (1. 北海道大学大学院工学研究院、2. 北海道大学化学反応創成研究拠点)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1111-4pm-03]
金属ストロンチウムを用いるアミド化合物のアルデヒドへの還元反応
○渡邊 達哉[1]、上野 雅晴[1]、三好 徳和[1] (1. 徳島大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1111-4pm-04]
ストロンチウムアルコキシド触媒を用いる簡便かつ有用なエステル交換反応の開発
○鎌田 知里[1]、下田 亮介、上野 雅晴[1]、三好 徳和[1] (1. 徳島大学)

英語
13:40 ~ 13:50
[E1111-4pm-05]
アレニルエステルと二価Ge塩から生成する環状ゲルマニウムエノラートの反応
○野島 大嗣[1]、小西 彬仁[1]、安田 誠[1] (1. 大阪大学大学院工学研究科)

13:50 ~ 14:10
休憩

日本語
14:10 ~ 14:20
[E1111-4pm-06]
ボリルスズ試薬を用いたラジカル連鎖機構を経由するジフルオロアルケンの脱フッ素ホウ素化
西本 能弘[1]、○伊藤 直也[1]、安田 誠[1] (1. 阪大院工)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1111-4pm-07]
有機リチウム試薬に対するゲルマピラミダンの反応性

© 2024 公益社団法人日本化学会

○王 峻康[1]、Lee Vladimir[2]、竹内 勝彦[3]、深谷 訓久[3]、笹森 貴裕[2,4] (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質、3. 産業技術総合研究所、4. TREMS)

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1111-4pm-08]

脱離基をもつシリルボランを用いたシリレンの一般的発生法の研究

○高橋 陸朗[1]、伊藤 肇[2,3] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院、3. 北海道大学化学反応創成研究拠点)

日本語

14:40 ~ 14:50

[E1111-4pm-09]

脱フッ素過程を経るトリフルオロメチルアルケンからの*gem*-ジフルオロアリル化合物の合成

○木下 晴絵[1]、鈴木 至[2]、芝田 育也[2] (1. 大阪大学大学院、2. 大阪大学環境安全研究管理センター)

日本語

14:50 ~ 15:00

[E1111-4pm-10]

アラインのヨードスタニル化反応による2-ヨードアリールスズ合成

○大林 泰雅[1]、中本 真晃[1]、対馬 拓海[1]、吉田 拡人[1] (1. 広島大院先進理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アルキンの還元的 *anti*-ジメタル化反応

（京大院理）○山口華佳・高橋郁也・黒木尭・依光英樹
Reductive *anti*-Dimetalation of Alkynes (*Graduate School of Science, Kyoto University*)
○Haruka Yamaguchi, Fumiya Takahashi, Takashi Kurogi, Hideki Yorimitsu

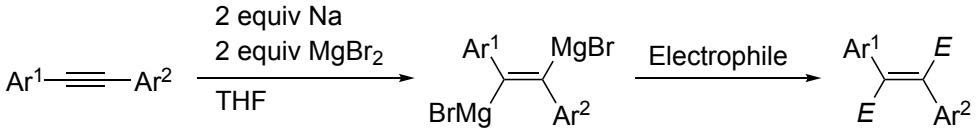
1,2-Dimetalloalkenes are useful precursors to afford various multi-substituted alkenes. Recently, we have reported the reductive *anti*-1,2-dimagnesiation of alkynes by means of sodium metal and a Grignard reagent.[1] The resulting 1,2-dimagnesium species could be converted to various tetrasubstituted alkenes by reacting with electrophiles. However, the use of excess electrophile was required for further transformation due to the reaction of the organometallic moieties derived from the Grignard reagent with the electrophile. Herein, we achieved reductive dimetalation of alkynes using simple metal halides as metalating reagents.

Reduction of diarylacetylenes **1** with sodium metal in the presence of $MgBr_2$ resulted in the reductive 1,2-*anti*-dimagnesiation to afford *trans*-1,2-dimagnesioalkenes **2**. Treatment of **2** with a smaller amount of electrophiles afforded tetrasubstituted alkenes **3** efficiently.

Keywords : metalation; sodium metal; reduction; alkyne

1,2-ジメタロアルケンは多置換アルケンの有用な合成前駆体である。最近我々は金属ナトリウムと Grignard 反応剤によるアルキンの還元的 *anti*-1,2-ジマグネシウム化を報告した[1)]。生じた 1,2-ジマグネシウム種は、求電子剤と反応させることで様々な四置換アルケンへと変換可能であった。しかし求電子剤との反応の際に、Grignard 反応剤由来のカルボアニオン部位も求電子剤と反応するため、求電子剤を大過剰量用いる必要があった。このような背景のもと我々は、単純な金属ハロゲン化物を用いるアルキンの還元的ジメタル化に取り組んだ。

臭化マグネシウム共存下、ジアリールアセチレン **1** に対し金属ナトリウムを作用させたところ、アルキン部位の還元的 *anti*-ジマグネシウム化が進行した。また、生じた 1,2-ジマグネシウム種 **2** に対し求電子剤を作用させる際、小過剰の求電子剤でも良好な収率で四置換アルケン **3** が得られた。



1 **2** **3**

1) F. Takahashi, T. Kurogi, H. Yorimitsu, *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 162.

© The Chemical Society of Japan

メカノケミストリーを用いたカルシウム金属によるバーチ還元

（北大院工[1]・北大 WPI-ICReDD[2]）○福澤 大和[1]・近藤 恵祐[1]・Yunpeng Gao[1]・久保田 浩司[1,2]・伊藤 肇[1,2]

Calcium-Mediated Mechanochemical Birch Reduction

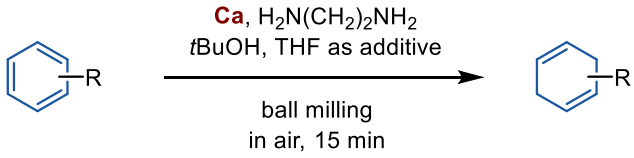
([1]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*)
○Yamato Fukuzawa,[1] Keisuke Kondo,[1] Yunpeng Gao,[1] Koji Kubota,[1,2] Hajime Ito[1,2]

In the Birch reduction, highly reactive reducing agents such as lithium are commonly used. However, such alkali metals are potentially hazardous. Therefore, the development of safer alternatives using less reactive calcium metals have attracted attentions. Nonetheless, existing solution-based methodologies necessitate complicated experimental operations under inert gas atmospheres and long reaction time. Here, we discovered that a ball-milling technique allows using commercial, unactivated calcium metal for Birch reduction. In this approach, mechanical activation of calcium metal by ball milling facilitates highly efficient Birch reduction of various aromatic compounds. Furthermore, this method is characterized by the simplicity of operation, short reaction time, and solvent-minimized conditions.

Keywords : Mechanochemistry; Ball mill; Birch reduction; Calcium

バーチ還元では、リチウムなどの強力な還元剤が主に用いられているが、発火性や爆発性の懸念がある。このような背景のもと、それらアルカリ金属に比べて反応性の低いカルシウム金属を使用した方法が、より安全な代替法として期待されている[1]。しかし、既存の溶液条件の方法では、不活性ガス雰囲気下や禁水環境での煩雑な実験操作が必要である上、比較的長い反応時間が必要であった[2]。

本研究では、メカノケミカル法を活用したカルシウム金属によるバーチ還元法を開発した。この方法では、ボールミルの強い機械的な作用によりカルシウム金属が活性化され[3,4]、高い反応性を実現している。また、操作の簡便性や短い反応時間、溶媒量の削減の観点からも有用である。



easy-to-handle, cheap and abundant metal reductant
yields comparable with alkali metal reductants

1) Hwu, J. R.; Wein, Y. S.; Leu, Y-J. *J. Org. Chem.* **1996**. *61*, 1493–1499.
2) Benkeser, R. A.; Laugal, J. A.; Rappa, A. *Tetrahedron Lett*. **1984**, *25*, 2089–2092.
3) Gao, P.; Jiang, J.; Maeda, S.; Kubota, K.; Ito, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207118.
4) Gao, Y.; Kubota, K.; Ito, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217723.

© The Chemical Society of Japan

金属ストロンチウムを用いたアミド化合物のアルデヒドへの還元反応

（徳島大学院理工）○渡邊　達哉・上野　雅晴・三好　徳和

Reduction of amide compounds to aldehydes using strontium metal

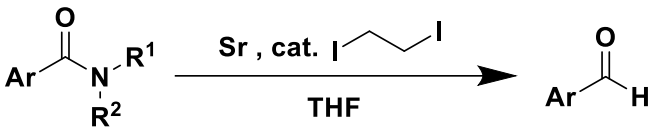
(*Graduate School of Science and Technology, Tokushima University*) ○ Tatsuya Watanabe, Masaharu Ueno, Norikazu Miyoshi

We have reported the Birch-type reduction of polycyclic aromatics with ammonium salts in the presence of strontium metal. In this study, we found that the reduction of aromatic amides with strontium metal and a catalytic amount of activator proceeded smoothly to afford the corresponding aldehydes in high yields. This reaction is different from the aforementioned reactions in that it does not involve the addition of a hydrogen source for the reduction. This time, we will wish to report on the details and some novel reactions found during the research.

Keywords : strontium; reduction; amide

Grignard 試薬に代表されるアルカリ土類元素を用いた有機金属試薬に関する研究は数多くあるが、有機ストロンチウム化合物の調製と反応性に関する研究は、我々の研究以外ではほとんど報告されていない。一方我々は、ストロンチウム化合物を用いた有機合成反応を研究し、ストロンチウム金属の独特で有用な性質による新規かつ新奇有機合成反応を見出してきた[1-4]。

当研究室では、金属ストロンチウム存在下、アンモニウム塩を用いる多環芳香族の Birch 型還元反応を見出し報告している[3]。今回我々は芳香族アミドと金属ストロンチウム、触媒量の活性化剤存在下、還元された芳香族アルデヒドが高収率で得られることを見出した。また本反応は、還元に必要な水素源も添加しておらず、前述の反応とは異なるものである。今回その詳細と検討途中で明らかとなった新奇な反応について報告する。



1) N. Miyoshi, A. Miyoshi, Y. Miyazaki, S. Kubo, M. Ueno, *Chem. Commun*., **2022**, *58*, 6312-6315.
2) N. Miyoshi, S. Kimura, S. Kubo, S. D. Ohmura, M. Ueno, *Asian J. Org. Chem*., **2020**, 9, 1660-1664.
3) S. D. Ohmura, M. Ueno, N. Miyoshi, *Tetrahedron Lett*., **2018**, *59*, 2268-2271.
4) S. D. Ohmura, Y. Miyazaki, D. Kanehiro, Y. Yamaguchi, S. Kitakata, S. Tateda, T. Nishizawa, R. Shimoda, G. Nagaoka, M. Ueno, N. Miyoshi, *Asian J. Org. Chem.,* **2017**, *6*, 821-824.

© The Chemical Society of Japan

ストロンチウムアルコキシド触媒を用いる簡便かつ有用なエステル交換反応の開発

（徳島大学理工学部）○鎌田 知里・下田 亮介・上野 雅晴・三好 徳和

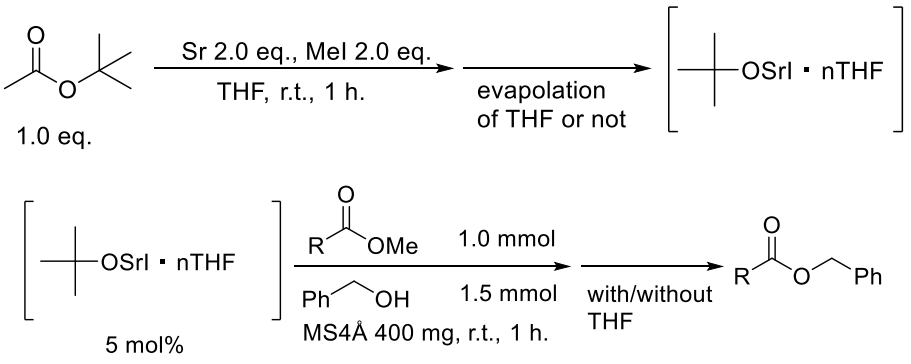
Development of a convenient and useful transesterification reaction using a catalytic amount of strontium alkoxide (*Faculty of Science and Technology, Tokushima University*) ○Chisato Kamada, Ryosuke Shimoda, Masaharu Ueno, Norikazu Miyoshi

We have found a new synthetic method of strontium *tert*-butoxide as a storable solid reagent. Strontium *tert*-butoxide undergoes alkoxide exchange reactions with various alcohols, and the alkoxides are found to have high nucleophilicity. As the above results, we have found that when various methyl esters reacted with various alcohols in the presence of a catalytic amount of strontium *tert*-butoxide and molecular sieves without a solvent, the reaction proceeded smoothly to afford the transesterificated compounds with excellent yields.

Keywords : Transesterification; Strontium; Neat

金属ストロンチウムは、比較的安価で入手が容易にも関わらず、これを有機合成反応に用いた報告例は非常に少ない。そこで、ストロンチウムを用いた有機合成反応を開発することができれば、有機合成化学的観点から有用であると考えた。今回、ストロンチウムアルコキシドに着目し、新たなエステル交換反応の開発を試みた。

我々は、保存可能な固体試薬として、ストロンチウム *tert*-ブトキシドを調製する方法を見出した。このストロンチウム *tert*-ブトキシドは様々なアルコールと円滑に反応し、新たなストロンチウムアルコキシドを生成した。このアルコキシドはメチルエステルを用いるとエステル交換反応を円滑に進行させることがわかった。エステル交換反応は、可逆反応であることが推測され、メチルエステルから生成するメタノールを除去できれば、ストロンチウム *tert*-ブトキシドは、触媒量でも反応は進行するはずである。そこで、THF 溶媒下、メタノールを吸着する MS4Å を用い反応を試みた結果、対応するエステルが良好な収率で得られた。さらに驚くべきことに、基質のエステル 1 mmol 及びアルコール 1.5 等量を、MS4Å 400 mg と固体のストロンチウムアルコキシドをわずか 5 mol%用い無溶媒条件下で攪拌するだけで、短時間でエステル交換反応が定量的に進行することも見出した。これらの反応の詳細について発表する。



© The Chemical Society of Japan

Reactivity of Germanium Enolates Generated from Allenylesters with Ge(II) Salts

(*Graduate School of Engineering Osaka University*) ○Taishi Nojima, Akihito Konishi, Makoto Yasuda

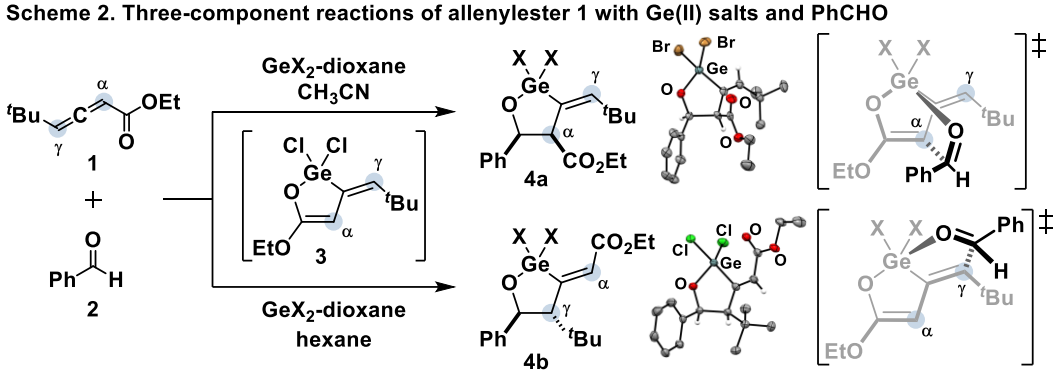
Keywords: Germylene, Allene, Cheletropic Reaction, Aldol Reaction, Diastereoselectivity

Divalent group 14 species, tetrylenes, are heavier carbene analogues that have high reactivity due to vacant p orbital and high reducing ability. Germylene exhibits moderate stability compared with silylene and stannylene, and its high reactivity has shown promise in the development of organic synthetic reactions. Cheletropic reaction of germylenes with conjugated double bonds has long been known as a method of trapping germylenes,[1] but the synthetic applications of generated germacycles remain undeveloped (**Scheme 1**).[2] Herein, we focus on the cheletropic reaction of allenylesters with germylene.

Scheme 1. Cheletropic reaction of conjugated double bond with Ge(II)

A three-component reaction of allenylester **1** with GeX_2-dioxane (X = Cl or Br) and benzaldehyde **2** was examined, and in situ generated germyl enolate **3** reacted with aldehyde to give five-membered germacycle **4** (**Scheme 2**). The rigid structure of cyclic enolate **3** facilitates the highly diastereoselective reactions. The regioselectivity of the products was switched by the solvent polarity. The optimized conditions were applicable to the reaction with various aromatic aldehydes. The reaction mechanisms will be discussed in the meeting.

Scheme 2. Three-component reactions of allenylester 1 with Ge(II) salts and PhCHO



1) a) Schriewer, M.; Neumann, W. P. *Angew. Chem. Int. Ed*. **1981**, *20*, 1019. b) Michels, E.; Neumann, W. P. *Tetrahedron Lett*. **1986**, *27*, 2455. c) Bootz, K.; Neumann, W. P. *Tetrahedron Lett*. **1989**, *30*, 6669.

2) a) Minami, Y.; Konishi, A.; Yasuda, M. *Org. Lett*. **2018**, *20*, 4148. b) Minami, Y.; Konishi, A.; Yasuda, M. *Org. Lett*. **2019**, *21*, 9818.

© The Chemical Society of Japan

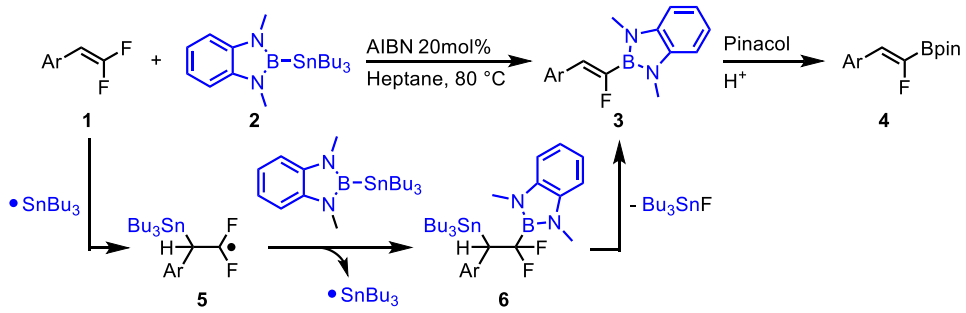
ボリルスズ試薬を用いたラジカル連鎖機構を経由するジフルオロアルケンの脱フッ素ホウ素化

（阪大院工）西本 能弘・○伊藤 直也・安田 誠
Defluoroborylation of *gem*-difluoroalkenes with borylstannane reagents via radical chain mechanism (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Yoshihiro Nishimoto, ○ Naoya Ito, Makoto Yasuda

Fluoroalkenes are expected to be used as pharmaceuticals because they are bioisosteres of amides. The defluoroboronation of *gem*-difluoroalkenes is a promising synthetic method for fluoroalkene derivatives, but only a few examples have been reported. In this study, we developed the defluoroborylation of *gem*-difluoroalkenes with the borylstannane reagents. This reaction proceeded stereoselectively under radical reaction conditions using a radical initiator. The reaction of *gem*-difluoroalkenes with the borylstannane reagent in the presence of 20 mol% AIBN in heptane gave the targeted defluoroboronated product in 70% yield.
Keywords : Borylstannane; Defluoroborylation; Stereoselectivity; Radical chain mechanism; Radical addition

フルオロアルケンはアミドの生物学的等価体であることから医薬品としての利用が期待されている。フルオロアルケン誘導体の合成法として *gem*-ジフルオロアルケンの脱フッ素ホウ素化があるが、その報告例は数例のみとなっており、新たな手法の開発が求められている。当研究室ではラジカル条件下のホウ素化試薬として利用可能である新規ボリルスズ試薬を開発した[1]。本研究では、このボリルスズ試薬を用いた *gem*-ジフルオロアルケンの脱フッ素ホウ素化を達成した。本反応はラジカル開始剤を用いたラジカル条件で立体選択的に進行する。

gem-ジフルオロアルケン **1** とボリルスズ試薬 **2** との反応を AIBN (20 mol%)の存在下、ヘプタン中で行うと、目的の脱フッ素ホウ素化体 **4** が 70%収率で得られた。本反応では、開始段階により発生したスズラジカルが *gem*-ジフルオロアルケンに付加し、ラジカル種 **5** が生成する。その後、**5** とボリルスズ試薬 **2** とのラジカル置換反応が進行し、続いて Bu_3SnF が脱離することで生成物 **3** が得られる。



1) K. Suzuki, Y. Nishimoto, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3968.

© The Chemical Society of Japan

有機リチウム試薬に対するゲルマピラミダンの反応性

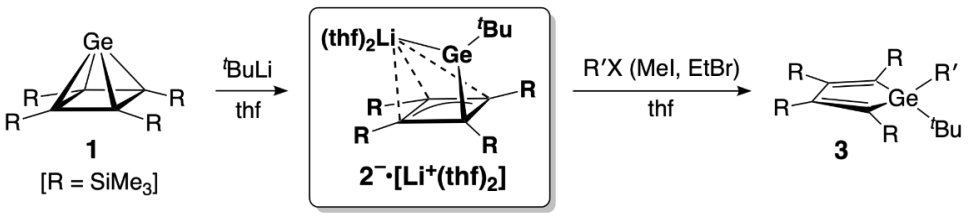
(筑波大院数理[1]・筑波大数理物質[2]・産業技術総合研究所[3]・TREMS[4]) ○王 峻康[1]・Lee Vladimir Ya.[2]・竹内 勝彦[3]・深谷 訓久[3]・笹森 貴裕[2,4]
Reactivity of Germapyramidane Towards Organolithium Reagents([1] *Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba,* [2]*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,* [3]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,* [4]*TREMS, University of Tsukuba*) ○Junkang Wang,[1] Vladimir Ya. Lee,[2] Katsuhiko Takeuchi,[3] Norihisa Fukaya,[3] Takahiro Sasamori[2,4]

Pyramidane is the non-classical organic compound with the square-pyramidal skeleton and invertedly tetrahedral apical atom. The heavier analogues of pyramidanes with the Main Group element at the top of the square-pyramid only recently became synthetically accessible. In this presentation, we report the reactivity of Ge-pyramidane towards organolithium reagents, leading to the formation of highly reactive germyllithium derivatives that can be used for preparation of novel Ge-containing cyclic compounds.

Thus, germapyramidane **1**[1] reacted with ^{t}BuLi at low temperature to form unusual germyllithium derivative **2**$^{-}$•**[Li^{+}(thf)$_2$]**, isolated by recrystallization from *n*-hexane as orange crystals in 60% yield and structurally characterized by XRD analysis (Scheme). The peculiar spectroscopic and structural features of **2**$^{-}$•**[Li^{+}(thf)$_2$]**, along with its specific reactivity towards organohalides R′X, finally forming substituted germoles **3** (Scheme), will be also discussed.
Keywords : cluster; germanium; pyramidane

ピラミダンは、正四角錐骨格と逆四面体の頂端原子を持つ非古典的な有機化合物である。最近、ゲルマピラミダン **1**[1] をはじめ、種々の正四面体の頂点に高周期典型元素を有する持つピラミダン誘導体が合成された。本発表では、有機リチウム試薬に対する Ge-ピラミダンの反応性について報告し、新規な Ge 含有環状化合物の調製に使用できる反応性の高いゲルミリチウム誘導体の形成につながった。

ゲルマピラミダン **1**[1] は低温で tBuLi と反応し、ゲルミルリチウム誘導体 **2**$^{-}$·[Li^{+}(thf)$_2$] を与えることがわかった。ヘキサンからの再結晶により、収率 60%でオレンジ色の結晶として単離され、単結晶 X 線結晶構造解析によりその構造パラメータを明らかとした(Scheme)。**2**$^{-}$·[Li^{+}(thf)$_2$]の分光学的および構造的特徴と、有機ハロゲン化物 R′X との反応により、最終的にゲルモール **3** が得られた結果についても報告する。



Scheme

1) (a) Lee, V. Ya. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8794–8797; (b) *Organometallics,* **2016**, *35*, 346−356.

© The Chemical Society of Japan

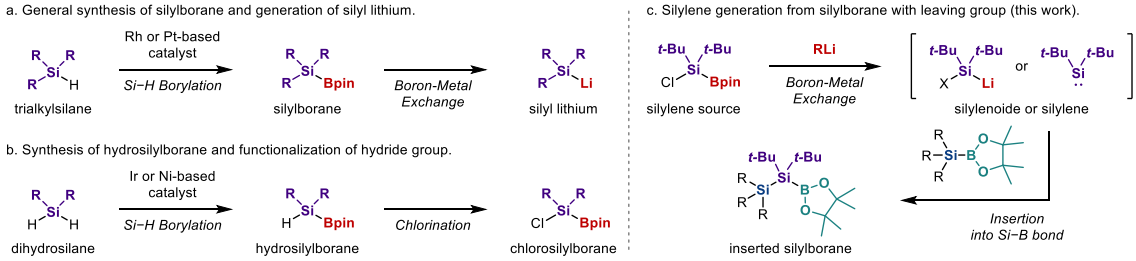
脱離基をもつシリルボランを用いたシリレンの一般的発生法の研究

（北大院総化[1]・北大院工[2]・北大 WPI-ICReDD[3]）○髙橋 陸朗[1]・伊藤 肇[2,3]
Studies for Silylene Generation Using Silylboranes with Leaving Group ([1]*Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University*, [2]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University,* [3]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Rikuro Takahashi,[1] Hajime Ito[2,3]

Silylenes, silicon analogs of carbenes, are intriguing due to their chemical properties. Typically generated by the reduction of dihalosilanes with alkali metals, their harsh synthesis conditions limit organic applications. To enhance silylene utility, milder generation conditions are imperative.[1] Recently we developed the general method to synthesize diverse silylboranes, and these reagents can be converted to silyl metals with boron-metal exchange (Figure a, b).[2] Based on these results, we assumed that various silylenes could be generated from chlorosilylbornaes by boron-metal exchange. The in situ generated silylene species insert into Si–B σ bonds, providing the inserted product in high yield (Figure c).

Keywords : Silylenes ;Silylboranes; Boron-Metal Exchange; Organosilicon Compounds; Organoboron Compounds

シリレンはカルベンのケイ素類縁体であり、その化学的特性に対する興味から多くの単離報告がなされている。一般的に、シリレンを発生させる場合、ジハロシランのアルカリ金属による還元が必要であり、その厳しい反応条件から有機合成への応用は限られていた[1]。我々は、様々なシリルボランの一般的な合成法を開発しており、これらはホウ素-金属交換によりシリル金属種に変換可能である[2] (図 a, b)。我々は、ホウ素-金属交換を利用することで、クロロシリルボランからジアルキルシリレンなどの様々なシリレンを簡便に生成できると考えた。また、生成したシリレンは Si–B σ 結合に挿入し、高収率で生成物を得ることに成功した(図 c)。



1) Selected examples: a) J. Ćiraković, T. G. Driver, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9370. b) T. Ohmura, K. Masuda, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1526. c) P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640.
2) a) R. Shishido, M. Uesugi, R. Takahashi, T. Mita, T. Ishiyama, K. Kubota, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14125. b) T. Takeuchi, R. Shishido, K. Kubota, H. Ito, *Chem. Sci*. **2021**, *12*, 11799.

© The Chemical Society of Japan

脱フッ素過程を経るトリフルオロメチルアルケンからの *gem*-ジフルオロアリル化合物の合成

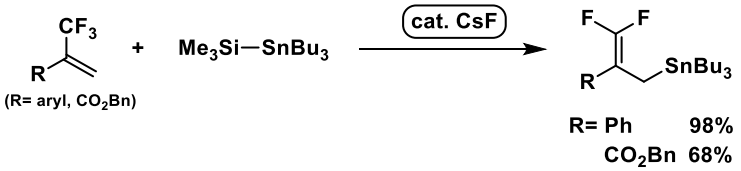
（阪大院工[1]・環境安全研究管理センター[2]）○木下 晴絵[1]・鈴木 至[2]・芝田 育也[2]
Synthesis of *gem*-difluoro allyl compounds from trifluoromethyl alkenes via the defluorination process ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Research Center for Environmental Preservation, Osaka University*) ○Harue Kinoshita,[1] Itaru Suzuki,[2] Ikuya Shibata[2]

The *gem*-difluoromethylene group is a useful functional group with unique properties such as a role as a biological isotope of oxygen atoms. As a method for introducing this group into organic molecules, the Hosomi Sakurai type reaction using a *gem*-difluoro allylic metal species and a carbonyl compound has been used, and silicon and boron species have been used so far. On the other hand, a practical method has not been developed for allylic tin species, which requires the use of strong bases and CFC gas.

In this study, stannylation of trifluoromethyl alkenes accompanying defluorination was investigated for the synthesis of *gem*-difluoro allylstanannes. We found that *gem*-difluoro allylstanannes were obtained by a simple method using trifluoromethylalkenes and stannylsilanes with a weak base, cesium fluoride, as a catalyst. This reaction has a wide substrate application range, and various *gem*-difluoro allylstanannes were successfully synthesized. The obtained allylstanennes were able to react with various electrophiles.
Keywords : Allylstananne; Strong base Free; Stannylation; Defluorination

gem-ジフルオロメチレン基は代謝安定性や脂溶性の向上といった特異な性質に加え、酸素原子の生体内同位体としての役割をもつなど有用な官能基である。入手容易なトリフルオロメチル基と比較した場合、*gem*-ジフルオロメチレン基の導入法の開発は途上段階であり、開拓の余地を残している。これを有機分子中に導入する手法として *gem*-ジフルオロアリル金属種とカルボニル化合物を用いた細見桜井型の反応があり、これまでケイ素、ホウ素種が利用されている。一方で、アリルスズ種の合成は強塩基や使用困難なフロンガスを使用しなければならず、実用的な手法は開発されていない[1)]。

本研究では、*gem*-ジフルオロアリルスズ種の合成を目的に脱フッ素化を伴うトリフルオロメチルアルケンのスタニル化を検討した。その結果、トリフルオロアルケンとスタニルシランに対し、弱塩基であるフッ化セシウムを触媒量用いるという簡便な手法で *gem*-ジフルオロアリルスズが得られることを見出した。本反応は広い基質適応範囲を有しており、様々な *gem*-ジフルオロアリルスズの合成に成功した。また、得られたアリルスズは種々の求電子剤と反応が可能であった。



1）D. Seyferth, K.R. Wursthorn, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 455.

© The Chemical Society of Japan

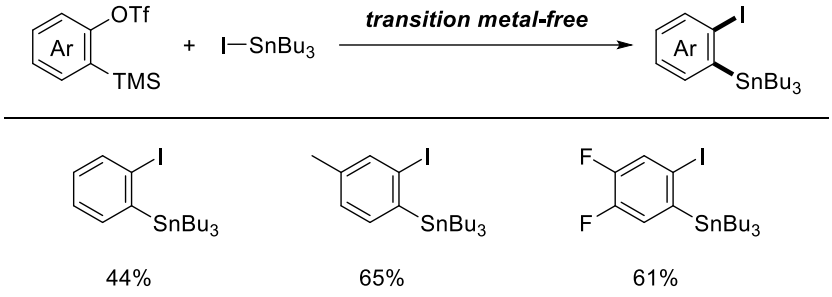
アラインのヨードスタニル化反応による２−ヨードアリールスズ合成

（広島大院先進理工）○大林 泰雅・中本 真晃・対馬 拓海・吉田 拡人
Synthesis of 2-Iodoarylstannanes by Iodostannylation of Arynes (*Hiroshima University*) ○ Taiga Obayashi, Masaaki Nakamoto, Takumi Tsushima, Hiroto Yoshida

Highly electrophilic arynes have been well established to undergo insertion reactions into nucleophilic–electrophilic σ-bonds to directly afford a variety of *ortho*-substituted arenes. In particular, the Kobayashi method with *ortho*-silylaryl triflates, which can generate arynes under almost neutral conditions, is commonly used for this purpose. In this regard, we previously reported on the aryne insertion reactions into carbon–tin and fluorine–tin bonds. Herein we disclose that arynes are smoothly inserted into an iodine–tin bond of iodostannanes under transition metal catalyst-free conditions, giving a direct and convenient method of synthesizing various 2-iodoarylstannanes, which are otherwise difficult to obtain.

Keywords : aryne; iodostannylation; 2-iodoarylstannanes

極めて高い求電子性を示すアラインは，求核部−求電子部からなる σ 結合に容易に挿入し，種々のオルト置換アレーンを一段階で与えることが知られている．中でも *ortho*-シリルアリールトリフラートとフッ化物イオンを用いた小林法はほぼ中性条件でアラインを発生させることができ，この挿入反応開発に多用される．既にわれわれは，この手法を用いて炭素−スズ結合，フッ素−スズ結合へのアライン挿入反応を達成し，種々のオルト位官能基化アリールスズの直截合成に成功している [1),2)]．今回，スズヨージドのヨウ素−スズ結合に，遷移金属触媒フリーな条件でアラインが円滑に挿入し，古典的手法では合成が困難であった一群の 2-ヨードアリールスズが一段階で合成できることを見つけた．



1) (a) H. Tanaka, H. Kuriki, T. Kubo, I. Osaka, H. Yoshida, *Chem. Commun*. **2019**, *55*, 6503. (b) H. Tanaka, I. Osaka, H. Yoshida, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1032. (c) H. Yoshida, T. Kubo, H. Kuriki, I. Osaka, K. Takaki, Y. Ooyama, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 3212.
2) H. Yoshida, R. Yoshida, K. Takaki, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2013**, *52*, 8629

© 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21日(木) 13:00 ~ 15:20 E1112(11号館 [1階] 1112)

[E1112-4pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：河内 卓彌、新林 卓也

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1112-4pm-01]
ロジウム触媒を用いるイタコン酸誘導体のアリール化反応
○高辻 唯翔[1]、臼杵 克之助[1]、佐藤 哲也[1] (1. 大阪公立大学大学院)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1112-4pm-02]
ロジウム/イソシアニド触媒とジボロンを用いたベンゾイルアルケン類の還元的カップリングによるシクロペンタン類の合成
○中牟田 勇仁[1]、藤田 健一[1]、新林 卓也[1] (1. 京都大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1112-4pm-03]
ペプチドトリスルフィドとジスルフィド/ジセレニド化合物とのロジウム触媒交換反応
矢﨑 雅菜[1]、○苑田 和大留[2]、有澤 美枝子[3] (1. 九大院生資環、2. 九大農、3. 九大院農)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1112-4pm-04]
無保護ペプチドジスルフィドへの水中均一系ロジウム触媒的アリールアルシン挿入反応
○矢﨑 雅菜[1]、有澤 美枝子[2] (1. 九大院生資環、2. 九大院農)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1112-4pm-05]
ロジウム触媒による*N*-アリルアミドへのChain-walking型ヒドロチオ化反応
○疋田 直樹[1]、鈴木 弘嗣[1] (1. 福井大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1112-4pm-06]
ロジウム触媒を用いた1,5-ジイン類のヒドロアミノ化環化反応によるナフタレン誘導体の合成
○後藤 響己[1]、河内 卓彌[1]、垣内 史敏[1] (1. 慶大理工)

14:00 ~ 14:20
休憩

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1112-4pm-07]
イソニトリルと単体セレンを用いるイソセレノシアネートのロジウム触媒的合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

矢﨑 雅菜[1]、○後藤 貴宏[2]、有澤 美枝子[3] (1. 九大院生資環、2. 九大農、3. 九大院農)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1112-4pm-08]
ヘキサフェニルシクロヘキサアルシン*cyclo*-$(PhAs)_6$のアルキンへのロジウム触媒付加によるトリアルソールの合成

○大塚 陽彩[1]、有澤 美枝子[2] (1. 九州大学院生資環、2. 九大院農)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1112-4pm-09]
カルバモイルホスフィン誘導体のロジウム触媒合成

福本 昴平[2]、○張 小一[1]、白川 真也[2]、有澤 美枝子[3] (1. 九大農学部、2. 九大院生資環、3. 九大院農)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1112-4pm-10]
ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるテトラヒドロインドール誘導体の不斉合成

○山城 魁里[1]、藤井 航平、益富 光児、下机 涼太、永島 佑貴[1]、田中 健[1] (1. 東工大 物質理工)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1112-4pm-11]
ロジウム触媒による酸塩化物への炭素原子挿入反応

○井町 和哉[1]、西岡 輝騎[2]、西村 里桜[3]、藤本 隼斗[1,4]、鳶巣 守[1,4] (1. 阪大院工、2. 阪大工、3. 阪大院理、4. ICS-OTRI)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1112-4pm-12]
ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応による軸不斉1,8-ジアリールナフタレンのエナンチオ選択的合成

○二川 日菜子[1]、伊藤 守[1]、柴田 高範[1] (1. 早稲田大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ロジウム触媒を用いるイタコン酸誘導体のアリール化反応の開発

(阪公大院理)○髙辻唯翔・臼杵 克之助・佐藤 哲也
Rhodium(Ⅲ)-Catalyzed Arylation of Itaconic Acid Derivatives (Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Yuito Takatsuji, Yoshinosuke Usuki, Tetsuya Satoh

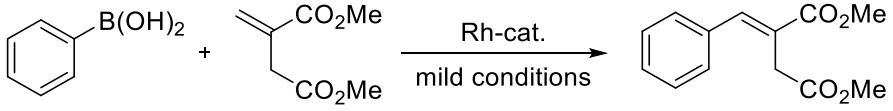
Benzylidenesuccinic acid derivatives have attracted much attention because of their various biological activities as well as of their utility as synthetic intermediates for various functional molecules and natural products. The classical Stobbe condensation and Wittig-type reactions have been used for their synthesis. However, these reactions usually require the addition of strong bases and/or high temperature conditions. In contrast, the catalytic arylation of itaconic acid esters has recently been developed as a useful method for the synthesis of benzylidenesuccinic acids. Itaconic acid is known as one of the bio-based platform chemicals and is therefore, a promising renewable building block. However, its Mizoroki-Heck arylation using aromatic halides as aryl sources still requires high temperature conditions.

We have found that the desired benzylidenesuccinic acid derivative can be synthesized under mild conditions through the rhodium-catalyzed arylation of dimethyl itaconate using phenylboronic acid as an aryl source. Results for the reactions of various arylboronic acids will also be presented.

Keywords : Rhodium catalyst; Benzylidenesuccinic acid; Itaconic acid; Bio-based platform chemicals; Arylation

ベンジリデンコハク酸誘導体は、様々な生物活性を示すことに加えて、種々の機能性分子や天然物の合成中間体として有用であることから近年注目されている化合物群である。その合成には古典的な Stobbe 縮合や Wittig 型反応等が用いられてきたが、強塩基の添加や高温条件などを必要とするため、適用範囲が制限される。これに対し最近、イタコン酸エステル類の触媒的アリール化反応が、有力なベンジリデンコハク酸合成法として注目を集めている。イタコン酸はバイオベースプラットフォーム化学品の一つとして知られ、入手のしやすさ、および有機資源由来である点から有望なビルディングブロックである。しかしそのアリール化には、主に芳香族ハロゲン化物をアリール基源とする溝呂木－Heck 反応が用いられてきたため、依然高温条件が必要とされてきた [1]。

我々はロジウム触媒存在下、フェニルボロン酸をアリール基源としてイタコン酸ジメチルと反応させたところ、温和な条件下で目的のベンジリデンコハク酸誘導体が合成できることを見出した。また多様な置換基を有するフェニルボロン酸の反応についても検討を行ったので併せて発表する。



1) L. Botella, C. Nájera, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4360-4369.

© The Chemical Society of Japan

ロジウム/イソシアニド触媒とジボロンを用いたベンゾイルアルケン類の還元的カップリングによるシクロペンタン類の合成

(1. 京都大学) ○中牟田 勇仁[1]、藤田 健一[1]、新林 卓也[1]

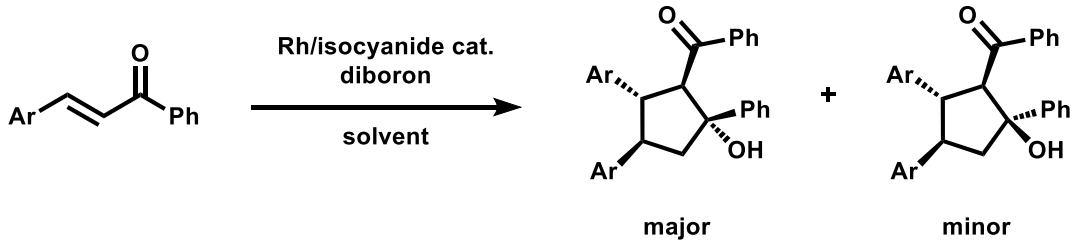
Synthesis of cyclopentanes by reductive coupling of benzoylalkenes in the presence of rhodium/isocyanide catalyst and diboron (1. Kyoto University) ○Yuji Nakamuta[1], Ken-ichi Fujita[1], Takuya Shimbayashi[1]

Reductive coupling reactions of carbonyl compounds are synthetically important carbon-carbon bond-forming transformation, which have been achieved by employing reducing agents such as diborones[1)]. Here, we report reductive dimerization reaction of chalcones, as α,β-unsaturated ketones, leading to cyclopentane derivatives in the presence of a rhodium catalyst with an isocyanide ligand. This reaction shows different stereoselectivity from the previously reported dimerization of chalcones thorough radical reactions using metallic reductants[2),3)], hence, this method is complementary to such ones.
The cyclopentane products were obtained by reductive dimerization reaction of chalcones with B_2pin_2 in toluene using $[Rh(OMe)(cod)]_2$ catalyst and *t*-BuNC ligand.

Keywords : Rhodium Catalyst, Reductive Coupling, Cyclopentanes, Diboron

カルボニル化合物の還元的カップリング反応は、炭素-炭素結合を形成する合成上重要な反応であり、ジボロンを還元剤として用いた還元的カップリング反応が開発されている[1)]。本研究では、イソシアニドを配位子としたロジウム触媒系を用いて、α,β-不飽和ケトンであるカルコンの二量化反応によりシクロペンタン骨格を持つ化合物を合成した。この反応はこれまでに報告されている、金属試薬を用いたラジカル反応によるカルコンの二量化反応[2),3)]とは異なる立体選択性を示しており、既存の合成法と相補的な合成手法である。

$[Rh(OMe)(cod)]_2$ を触媒とし、配位子として *t*-BuNC、還元剤として B_2pin_2 を加え、トルエン中でカルコンを反応させることで二量化体としてシクロペンタン誘導体が得られた。



1) Meyer C. C., Ortiz E., and Krische M. J. *Chemical Reviews* **2020,** *120*, 3721.
2) Cabrera A., Lagadec R. L., Sharma P., Arias J. L., Toscano R. A., Velasco L., Gavino R., Alvarez C., and Salmon M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 3609.
3) Kumar A., Kumar S., and Kapoor K. K. *Australian Journal of Chemistry*, **2007** *60*, 621.

© The Chemical Society of Japan

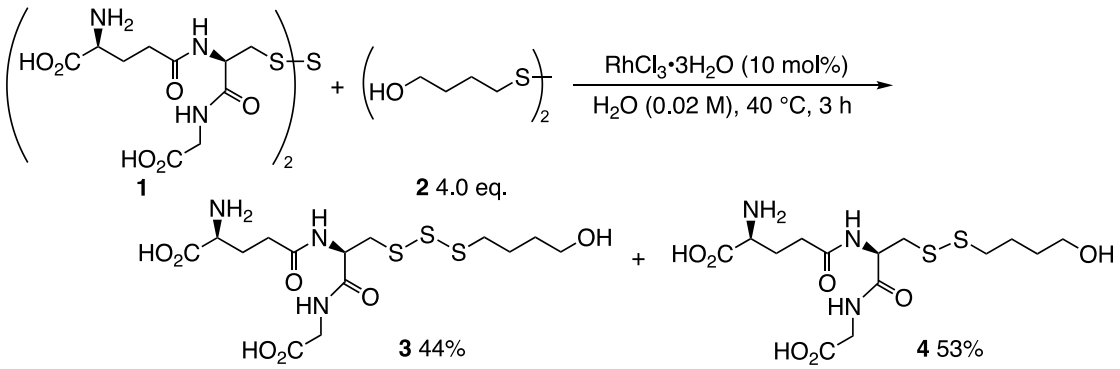
ペプチドトリスルフィドとジスルフィド/ジセレニド化合物とのロジウム触媒交換反応

（九大院生資環[1]・九大農[2]・九大院農[3]）矢崎雅菜[1]・○苑田和大留[2]・有澤美枝子[3]
Rhodium-catalyzed Exchange Reaction between Peptide Trisulfide and Disulfides /Diselenides
([1]*Graduate School of Bioresource and Bioenvironmental Sciences, Kyushu University*, [2]*Faculty of Agriculture, Kyushu University,*[3]*Graduate School of Agriculture, Kyushu Univetsity*) Masana Yazaki,[1] ○Wataru Sonoda,[2] Mieko Arisawa[3]

Peptide polysulfides have strong antioxidant activity and are expected to be used as pharmaceuticals. Previously, we reported rhodium-catalyzed synthesis of peptide polysulfides by insertion of sulfur into unprotected peptide disulfides. Rhodium-catalyzed synthesis of unsymmetric polysulfide derivatives containing –S–S–S–/–S–S–Se– bonds using exchange reaction between peptide trisulfide and disulfides/diselenides is found. This method requires the addition of a rhodium catalyst and proceeds in water and under mild conditions.
Keywords : Rhodium-catalyzed exchange; Peptide Trisulfide; Disulfide Compounds; Diselenide Compounds

ペプチドポリスルフィドは強い抗酸化作用を示し、医農薬品としての利用が期待される。当研究室ではこれまでに、無保護ペプチドジスルフィド S–S 結合間へのイオウ原子のロジウム触媒挿入反応を開発した[1]。今回、グルタチオントリスルフィドとジスルフィド/ジセレニド化合物とのロジウム触媒交換反応によって、–S–S–S–/–S–S–Se– 結合を有する非対称ペプチドトリカルコゲニド化合物を簡便に合成する反応を見出した。

$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 触媒 (10 mol%) 存在下、グルタチオントリスルフィド **1** と 4,4'-ジチオビスブタン-1-オール **2** (4.0 eq.) を水中 40 ℃ で 3 時間反応させると、非対称ペプチドトリスルフィド **3** と非対称ペプチドジスルフィド **4** が、それぞれ 44% と 53% の収率で得られた。**3** と **4** は逆相カラムクロマトグラフィーで容易に分離可能である。本反応はロジウム触媒の添加が必須で、温和な水中均一系条件下進行する。水溶性ジセレニドに適用可能で、多様な非対称ペプチドトリカルコゲニド誘導体合成が可能である。



1) Fukumoto, K.; Yazaki, M.; Arisawa, M. *Org. Lett*. **2022**, *24,* 8176.

© The Chemical Society of Japan

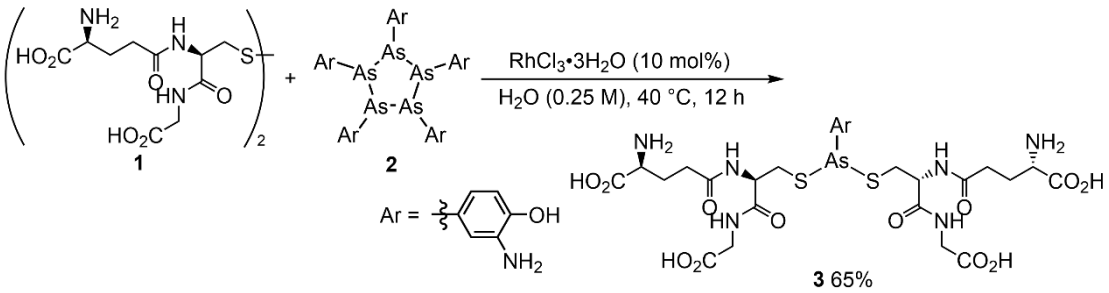
無保護ペプチドジスルフィドへの水中均一系ロジウム触媒アリールアルシン挿入反応

（九大院生資環[1]・九大院農[2]）○矢﨑雅菜[1]・有澤美枝子[2]
Rhodium-catalyzed Insertion Reaction of Arylarsines into Unprotected Peptide Disulfides in Water ([1]*Graduate School of Bioenvironmental Science, Kyushu University*, [2]*Faculty of Agriculture, Kyushu University*) ○Masana Yazaki,[1] Mieko Arisawa[2]

The high affinity of organoarsenic compounds with thiols has be exploited to label two or more cysteine thiols in proteins. Insertion of organoarsenic compounds into cystine disulfide in proteins/peptides has not been reported. Rhodium-catalyzed insertion reaction of arylarsines to unprotected peptide disulfides is developed. This method is applicable to unprotected peptide disulfides containing diverse amino acids, and proceeds under mild conditions in homogenerous water.
Keywords : Organoarsenic Compounds; Rhodium-catalyzed Insertion; Peptide Disulfide; Water; Salvarsan

シスチンジスルフィド S–S 結合間に直接官能基を挿入する化学修飾法は、三次元構造を損なうことなく機能を付与できる点で有用である。当研究室ではこれまでに、無保護ペプチドジスルフィド S–S 結合間へのイオウ原子[1)]およびパーフルオロアリール基[2)]のロジウム触媒挿入反応を報告した。ところで、有機ヒ素化合物はチオールとの親和性が高く、タンパク質中のシステインチオール S–H 結合の標識化剤として利用されている。今回、無保護ペプチドジスルフィド S–S 結合間に直接アリールアルシニル基を挿入するロジウム触媒反応を見出した。これまでに、シスチンジスルフィド S–S 結合間に直接有機ヒ素官能基を挿入した例はない。

$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 触媒 (10 mol%) 存在下、酸化型グルタチオン **1** と環状ポリアルシン化合物 **2** を水中 0.25 M、40 °C で 12 時間反応させると、**1** の S–S 結合間にアリールアルシニル基が挿入した生成物 **3** が収率 65% で得られた。本法は温和な条件下水中均一系で進行し、多様なアミノ酸残基を有する無保護ペプチドジスルフィド[3)]に適用可能である。



1) Fukumoto, K.; Yazaki, M.; Arisawa, M. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8176. 2) Fukumoto, K.; Yazaki, M.; Arisawa, M. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202200340. 3) Arisawa, M.; Fukumoto, K.; Yamaguchi, M. *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 15060.

© The Chemical Society of Japan

ロジウム触媒による *N*-アリルアミドへの Chain-walking 型ヒドロチオ化反応

（福井大工）○疋田 直樹・鈴木 弘嗣
Rhodium-catalyzed chain-walking hydrothiolation of *N*-allylamides (*School of Engineering, University of Fukui*) ○Naoki Hikida, Hirotsugu Suzuki

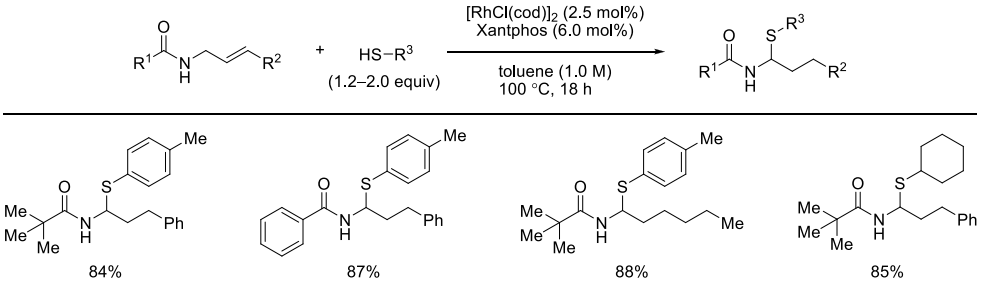
Chain-walking hydrofunctionalization has garnered attention as a versatile method introducing various functional groups into the specific position of organic molecules. Unlike transition metal-mediated C(sp^3)–H bond cleavage, the chain-walking process can introduce nucleophiles under redox-neutral conditions. However, despite recent progress, a chain-walking hydrothiolation remains elusive. Previous reports on chain-walking hydrothiolation have several drawbacks: poor reactivity toward internal alkenes and employment of a hydride source. To approach these problems, we investigated a rhodium-catalyzed chain-walking hydrothiolation.

N-allylamide was reacted with thiol in the presence of $[RhCl(cod)]_2$/xantphos in toluene at 100 °C for 18 h, furnishing the desired *N*,*S*-acetals in high yields. Various thiols and *N*-allylamides participated in this hydrothiolation, indicating good functional group tolerance.

Keywords : Rhodium-catalysts; Hydrothiolation; Thiols; N-Allylamides; Chain-walking

C(sp^3)–H 結合官能基化法として、Chain-walking 型ヒドロ官能基化が近年、注目されている。このプロセスでは、特定の C(sp^3)–H 結合に求核試薬を酸化還元中性条件下で導入でき、原子効率に優れる手法である。しかしヘテロ原子、特に硫黄原子を導入する方法は少なく、これまでに二例しか報告されていない [1]。この二例の反応では、還元剤が必要であることや内部アルケンでは反応が進行しないことなど、改善の余地が残されている。これらの問題を解決すべく、本研究では Rh 触媒による Chain-walking 型ヒドロチオ化反応を検討した。

$[RhCl(cod)]_2$ の存在下、*N*-アリルアミドとトルエンチオールをトルエン溶媒中、100 ℃で 18 時間撹拌した。その結果、目的物である *N*,*S*-アセタールを 84%の収率で得た。また、様々な構造のチオール、*N*-アリルアミドを用いた場合でも反応が進行することを見出した。



1) (a) Zhang, Y.; Xu, X.; Zhu, S. *Nat. Commun*. **2019**, *10*, 1752; (b) Kathe, P. M.; Fleischer, I. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2213.

© The Chemical Society of Japan

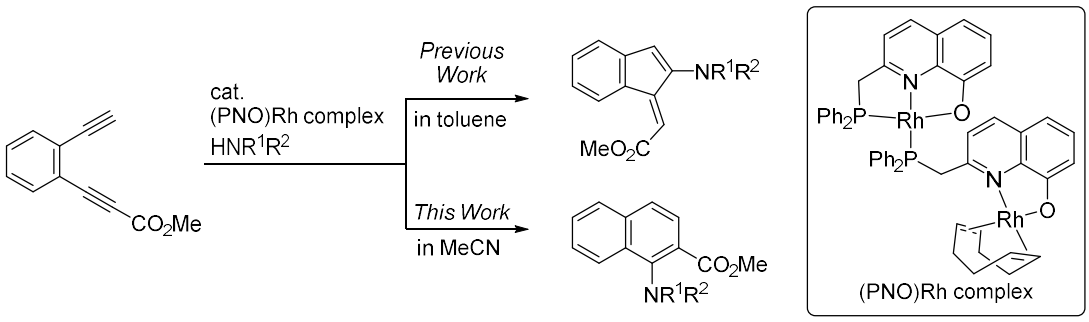
ロジウム触媒を用いた 1,5-ジイン類のヒドロアミノ化環化反応によるナフタレン誘導体の合成

（慶大理工）○後藤 響己・河内 卓彌・垣内 史敏
Synthesis of Naphthalene Derivatives by Rhodium-Catalyzed Hydroaminative Cyclization of 1,5-Diynes (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Hibiki Goto, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi

Fischer carbene complexes have often been used in organic synthesis, but stoichiometric amounts of the complexes were required for most of these reactions. There are still only a limited number of reactions involving catalytic construction of Fischer carbene intermediates from simple organic substrates. Our group has reported a hydroaminative cyclization of enynes and 1,6-diynes with secondary amines via (amino)carbene intermediates using rhodium catalysts bearing a phosphine-quinolinolate (PNO) ligand.[1,2] Recently we also found a similar reaction of 1,5-diynes with secondary amines to offer benzofulvene derivatives.[3] Herein we report that a different type of hydroaminative cyclization of the 1,5-diynes with secondary amines using (PNO) rhodium catalysts proceeds to provide naphthalene derivatives depending on the secondary amines and solvents used in this reaction.

Keywords : Rhodium Catalysts, Phosphine-Quinolinolate Ligands, 1,5-Diynes, Secondary Amines, Naphthalene Derivatives

Fischer 型カルベン錯体はしばしば有機合成に利用されてきたが、その多くは化学量論量の対応するカルベン錯体を必要とし、単純な有機分子から Fischer 型カルベン錯体を触媒的に構築し利用した触媒反応の例は少ない。当研究室ではホスフィン–キノリノラト配位子を有するロジウム触媒を用いた、アミノカルベン中間体を経由するエンイン類および 1,6-ジイン類と第二級アミンのヒドロアミノ化環化反応を見出している[1,2]。また最近では、1,5-ジイン類と第二級アミンを用いた同様のヒドロアミノ化環化反応によりベンゾフルベン誘導体が得られることを見出している[3]。今回我々は、本反応において第二級アミンや溶媒の種類を変えることで異なるタイプのヒドロアミノ化環化反応が進行し、ナフタレン誘導体が得られることを見出した。



1) S. Takano, R. Shiomi, Y. Morimoto, T. Kochi, F. Kakiuchi, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2020**, *59*, 11754.
2) 塩見亮介, 河内卓彌, 垣内史敏, 日本化学会第 101 春季年会, A15-4pm-08.
3) 後藤響己, 河内卓彌, 垣内史敏, 日本化学会第 103 春季年会, K404-4am-10.

© The Chemical Society of Japan

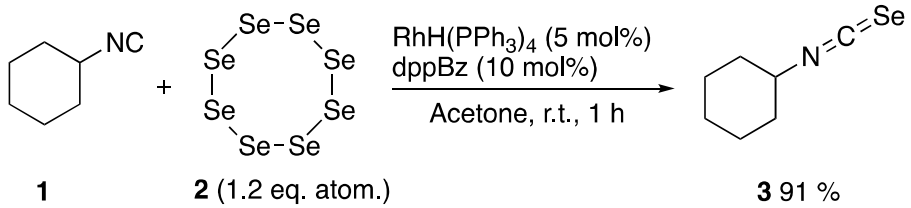
イソニトリルと単体セレンを用いるイソセレノシアネートのロジウム触媒的合成

（九大院生資環[1]・九大農[2]・九大院農[3]）矢﨑雅菜[1]・○後藤貴宏[2]・有澤美枝子[3]
Rhodium-catalyzed synthesis of selenoisocyanates using isocyanides and selenium. ([1]*Graduate School of Bioenvironmental Science, Kyushu University*, [2]*School of Agriculture, Kyushu University*, [3]*Graduate School of Ugriculture, Kyushu University*)Yazaki Masana,[1] ○Goto Takahiro,[2] Arisamwa Mieko[3]

Utilization of selenium is a challenging synthetic methodology for the preparation of organoselenium compounds. Based on this background, we investigated an efficient synthetic method in which elemental selenium Se_8 is activated using a catalytic amount of rhodium complex, and directly converted into useful organoselenium compounds. As a result, the rhodium-catalyzed reaction of selenium Se_8 and isocyanides was found to give selenoisocyanide in high yields.
Keywords : Rhodium-catalyst; isocyanide; organoselenium compounds; Elemental Selenium; selenoisocyanide

イオウと同族のセレンは、抗酸化および抗炎症作用などヒトの生体恒常性に関与する。そのため、有機セレン化合物は医薬用途が高いと考えられるが、あまり利用されていない。これは、有機セレン化合物の合成に不可欠な C–Se 結合の効率的な合成法がほとんどないためである。ところで、単体セレンの中で入手容易な金属セレンは、セレン原子が連なったポリマー構造を有し、有機溶媒に不溶である。そのため本研究では、金属セレンを加熱融解後、二硫化炭素溶媒で抽出および再結晶して得られた八員環単体セレン Se_8 に着目した。これまでに当研究室では、ロジウム触媒を用いて単体イオウ S_8 を直接活性化して有用有機イオウ化合物に変換する方法を多数開発した[1)]。このような背景から今回、ロジウム触媒存在下、単体セレン Se_8 を有機イソシアニドに付加する反応を開発した。

$RhH(PPh_3)_4$ 触媒 (5 mol%) と 1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン (dppBz, 10 mol%) 存在下、シクロヘキシルイソシアニド **1** と単体セレン Se_8 **2** (1.2 equiv. atom) をアセトン中室温で 1 時間反応させると、シクロヘキシルイソセレノシアネート **3** が収率 91% で得られた。本反応は、無塩基条件下速やかに収率よく進行し、複素環やステロイド骨格を有する様々なイソシアニドに適応可能である。



1 **2** (1.2 eq. atom) **3** 91 %

1) Arisawa, M. *et al. Molecules,* **2020**, *25,* 3595; Arisawa, M. *et al. Synlett*, **2019**, *30*, 1621.

© The Chemical Society of Japan

ヘキサフェニルシクロヘキサアルシン *cyclo*-$(PhAs)_6$ のアルキンへのロジウム触媒付加によるトリアルソールの合成

（九大生資環[1]・九大院農[2]）○大塚 陽彩[1]・有澤 美枝子[2]

Synthesis of Triarsoles by Rhodium-catalyzed *cyclo*-$(PhAs)_6$ Addition Reaction to Alkynes

([1]*Grad. Sch. Bioenv Sci., Kyushu Univ.*, [2]*Fac. Agric., Kyushu Univ.*) ○Hiiro Otsuka,[1] Mieko Arisawa[2]

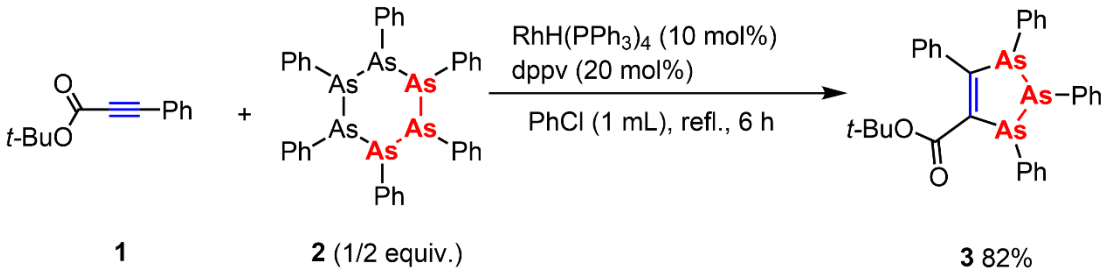
Triarsoles are a unique and novel group of heterocyclic organoarsenic compounds. Rhodium-catalyzed addition reaction of *cyclo*-$(PhAs)_6$ to alkynes gave the corresponding triarsoles in high yields. This reaction is a novel catalytic method for synthesizing diverse triarsoles from *cyclo*-$(PhAs)_6$ and alkynes containing alkyl, aryl and arylthio groups.

Keywords : Rhodium-catalyzed Addition, cyclo-$(PhAs)_6$, Alkyne, Triarsole, C-As bond

五員環複素環は、様々な医薬品や殺虫剤の基幹構造として重要である。1,3-双極子がアルキンなどの不飽和有機化合物に協奏的に付加する 1,3-双極子付加環化反応は、五員環複素環化合物を合成する有力な手法である。しかし、3 原子のヘテロ元素を導入した五員環複素環の合成例は、アジド ($-N_3$) やホスファアジド ($-PN_2R$) などの付加環化反応に限られる。今回、連続した 3 つのフェニルアルシニル PhAs 基をアルキンに付加して As–As–As 結合を有する五員環有機ヒ素化合物のロジウム触媒的合成法を開発した。

$RhH(PPh_3)_4$ 触媒 (10 mol%)と *cis*-1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エチレン配位子 (dppv, 20 mol%) 存在下、アルキン **1** (1.2 equiv.) とヘキサフェニルシクロヘキサアルシン *cyclo*-$(PhAs)_6$ **2** をクロロベンゼン中加熱還流下 6 時間反応させると、**1** に 3 つの PhAs 基が付加したトリアルソール **3** を収率 82% で与えた (Scheme 1)。本反応にロジウム触媒の添加は必須である。なお、収率良く生成物が得られたことから、*cyclo*-$(PhAs)_6$**2** 中の 6 つの PhAs 基が全て効率的に反応に利用されることが分かった。本反応は多様な置換アルキンに適用可能であり、得られたトリアルソール誘導体 **3** は全て新規化合物である。

Scheme 1



1 **2** (1/2 equiv.) **3** 82%

© The Chemical Society of Japan

カルバモイルホスフィン誘導体のロジウム触媒合成

（九大農学部[1]・九大院生資環[2]・九大院農[3]）福本 昴平[2]・○張 小一[1]・白川 真也[2]・有澤 美枝子[3]

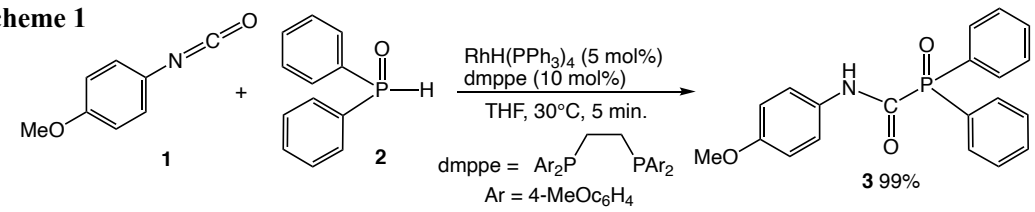
Rhodium-catalyzed synthesis of carbamoylphosphine derivatives *([1]Grad. Sch. Agric. Kyushu Univ, [2]Grad. Sch. Bioenv Sci. Kyushu Univ, [3]Fac. Agric. Kyushu Univ.)* Kohei Fukumoto,[2] ○ Xiaoyi Zhang,[1] Shinnya Shirakawa,[2] Mieko Arisawa[3]

Carbamoylphosphine derivatives in which one nitrogen atom of ureas is replaced with a phosphorus atom, are expected to exhibit biological activities different from corresponding ureas. It was found rhodium-catalyzed synthesis of carbamoylphosphine derivatives using addition of phosphine P–H bond to an isocyanate N=C bond. This method enables the facile synthesis of various alkyl, aryl and heteroaryl carbamoylphosphines under mild conditions.
Keywords : Rhodium catalyst; Carbamoylphosphines; Isocyanates; Phosphines

水素結合可能な NH 基を有する非対称ビス複素環ウレア HetAr–X–HetAr’ 化合物は、タンパク質や核酸等の生体高分子との相互作用が期待できる。当研究室では、HetAr–NHCONH–HetAr’ 化合物の新規合成法を確立し、合成化合物の一部が気孔閉鎖を誘導することを示した[1)]。今回この結果を基に、周期表で窒素と同族のリン原子に着目して、ウレア構造の一方の窒素原子をリン原子に置換したカルバモイルホスフィン誘導体の簡便な合成法を開発した。

カルバモイルホスフィン誘導体の合成にあたって、ロジウム触媒を用いて芳香族イソシアネート C=N 結合への芳香族ホスフィン P–H 結合の触媒的付加反応を検討した。$RhH(PPh_3)_4$ (5 mol%)、1,2-bis{di(4-methoxyphenyl)phosphino}ethane (10 mol%, dmppe) 存在下、*p*-tolylisocyanate **1** と diphenyl phosphine **2** (1 equiv.) をテトラヒドロフラン (0.5 mL) 中 30 度で 5 分間反応させたところ、di(phenylphosphoryl)-*N*-(4-methoxyphenyl)formamide **3** が収率 99% で得られた (Scheme 1)。本反応は、化学量論量の金属塩基の利用が不要で、ロジウム触媒の添加のみで単結合切断と付加が極めて速やかに進行することが特徴である。導入するリン官能基は、5 価脂肪族/芳香族ホスフィンオキシド $R_2P(O)$–H、5 価脂肪族/芳香族ホスファイト $(RO)_2P(O)$–H、および 3 価脂肪族/芳香族ホスフィン R_2P–H のいずれにも適用可能で、多様な脂肪族/芳香族カルバモイルホスフィン誘導体を効率的に合成できることを示した。

Scheme 1



1) Arisawa, M. *et al.*, *Org. Lett.*, **2021**, 23, 9382.

© The Chemical Society of Japan

ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるテトラヒドロインドール誘導体の不斉合成

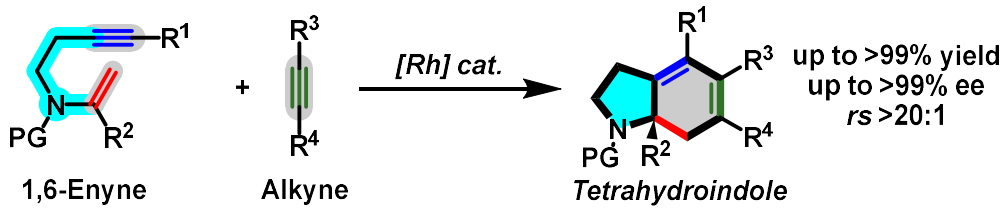
（東工大物質理工[1]）○山城 魁里[1]・藤井 航平[1]・益富 光児[1]・下机 涼太[1]・永島 佑貴[1]・田中 健[1]

Enantioselective Synthesis of Tetrahydroindole Derivatives via Rh-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition ([1] *Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*)○Kairi Yamashiro,[1] Kohei Fujii,[1] Kouji Masutomi,[1] Ryota Shimotsukue,[1] Yuki Nagashima,[1] Ken Tanaka[1]

Chiral indole reductions with a chiral center on the fused ring carbon are known to possess a variety of biological activities, and numerous synthetic studies have been reported.[1] On the other hand, the transition metal-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of 1,6-eneynes with alkynes is atomically efficient and useful for the one-step construction of 5,6-fused ring structures. The [2+2+2] cycloaddition of 5,6-enynes with alkynes is a useful reaction because it is atomically efficient and allows the construction of 5,6-fused ring structures in a single step. In this study, we investigated the development of asymmetric construction of tetrahydroindole skeleton by rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of 3-bridged 1,6-enynes with alkynes. Initially, an efficient and general method for the synthesis of 1,6-enynes was established. The synthesis of tetrahydroindole derivatives was achieved by rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of the obtained 1,6-eneynes with alkynes with high enantio- and regioselectivity. The reaction mechanism was elucidated by control experiments, and the conversion reactions of the products were investigated.

Keywords : Asymmetric Catalysis; Cycloaddition; 1,6-Enynes; Indoles; Rhodium

縮環炭素上に不斉中心を有するキラルインドール還元体は、多様な生物活性をもつことが知られており、多数の合成研究が報告されている[1–2]。一方で、遷移金属触媒を用いた 1,6-エンインとアルキンとの[2+2+2]付加環化反応は原子効率に優れ、5,6-縮環構造を一段階で構築できるため有用な反応である[3]。本研究では、ロジウム触媒を用いた 3 位架橋 1,6-エンインとアルキンとの[2+2+2]付加環化反応によるテトラヒドロインドール骨格の不斉構築の開発を検討した。はじめに、効率的かつ一般的な 1,6-エンインの合成法を確立した。得られた 1,6-エンインとアルキンとのロジウム触媒による[2+2+2]付加環化反応により、高いエナンチオおよび位置選択性でテトラヒドロインドール誘導体の合成を達成した。コントロール実験による反応機構の解明、生成物の変換反応の検討を行った。



1) Wang, S.-G.; Park, S. H.; Cramer, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5459-5462.
2) Zhang, S.-L.; Zhang, W.-W.; Li, B.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13010.
3) Evans, P. A.; Lai, K. W.; Sawyer, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127*, 12466.

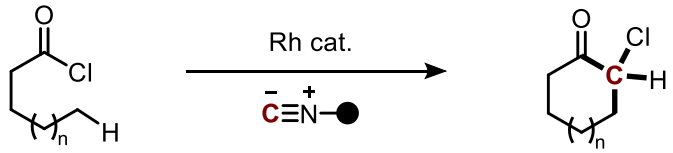
© The Chemical Society of Japan

ロジウム触媒による酸塩化物への炭素原子挿入反応

（阪大院工[1]・阪大工[2]・阪大院理[3]・阪大 ICS-OTRI[4]）○井町 和哉[1]・西岡 輝騎[2]・西村 里桜[3]・藤本 隼斗[1,4]・鳶巣 守[1,4]
Rhodium-Catalyzed Single Carbon Atom Doping into Acyl Chlorides Using Isocyanide Derivatives ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Univ.*, [2]*School of Engineering, Osaka Univ.*, [3]*Graduate School of Science, Osaka Univ.*, [4]*ICS-OTRI, Osaka Univ.*) ○Kazuya Imachi,[1] Teruki Nishioka,[2] Rio Nishimura,[3] Hayato Fujimoto,[1,4] Mamoru Tobisu[1,4]

Although several reactions of naked atomic carbons generated by physical or chemical methods have been reported, short life time of an atomic carbon limits its use for practical synthetic purposes. We have previously reported the synthesis of γ-lactam derivatives by an atomic carbon transfer from N-heterocyclic carbenes (NHCs) to α,β-unsaturated amides. We report herein a rhodium-catalyzed single carbon atom doping reaction into acyl chlorides using isocyanide derivatives as an atomic carbon source.
Keywords : Rhodium Catalyst; Isocyanide; Acyl Chloride; Carbon Atom Insertion

これまで、一炭素増炭反応に用いる試薬が数多く開発されてきたが [1]、最も単純な C1 源である原子状炭素は、有機合成の観点からはほとんど検討されていない。物理的手法により発生した原子状炭素の反応 [2]や、不安定前駆体から原子状炭素を化学的に遊離させて反応させる例 [3]はあるものの、原子状炭素の不安定性から実用的な合成展開には限界があった。最近われわれは、N-ヘテロ環状カルベン（NHC）を原子状炭素等価体として用いる α,β-不飽和アミドから γ-ラクタム誘導体への変換反応を報告した [4]。今回、ロジウム触媒下でイソシアニド誘導体と酸塩化物とを反応させると、炭素原子挿入反応が進行し、環状生成物が得られることを見出した。



catalytic single-carbon atom doping reaction

1) Review: L. Castoldi.; S. Monticelli.; R. Senatore.; L. Ielo.; V. Pace. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6692.
2) For example: B. M. Armstrong.; F. Zheng.; P. B. Shevlin. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6007.
3) For example: P. B. Shevlin. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1379.
4) (a) M. Kamitani.; B. Nakayasu.; H. Fujimoto.; K. Yasui.; T. Kodama.; M. Tobisu. *Science* **2023**, *379*, 484. (b) H. Fujimoto.; B. Nakayasu.; M. Tobisu. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 19518.

© The Chemical Society of Japan

ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応による軸不斉 1,8-ジアリールナフタレンのエナンチオ選択的合成

（早大先進理工）○二川 日菜子・伊藤 守・柴田 高範

Enantioselective Synthesis of Axially Chiral 1,8-Diarylnaphthalenes by Rh-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Hinako Nikawa, Mamoru Ito, Takanori Shibata

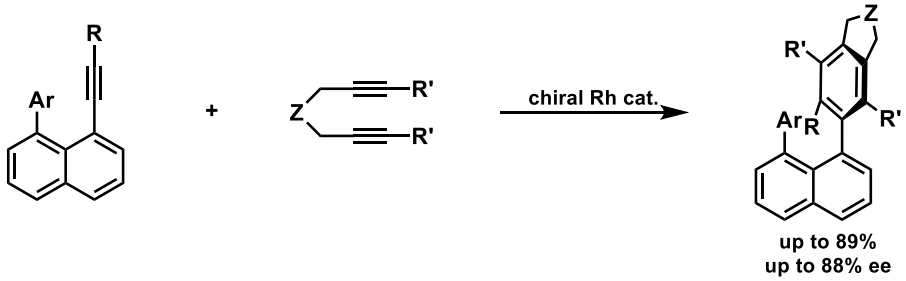
The π-π interaction occurs between the two aryl groups in 1,8-diarylnaphthalenes due to non-free rotation of them. Furthermore, introduction of unsymmetric aryl groups induces axial chirality. Thus, their use as chiral luminescent scaffolds and chiral ligands are anticipated.[1] Various synthetic methods using transition metal catalysis such as Suzuki-Miyaura and Stille couplings have been reported, and asymmetric synthesis via optical resolution was also reported.[2] Against this background, we investigated an enantioselective synthesis of axially chiral 1,8-diarylnaphthalenes by Rh-catalyzed [2+2+2] cycloaddition.

In the presence of a chiral rhodium catalyst, [2+2+2] cycloaddition of diynes and naphthalenes with aryl and alkynyl groups at their peri-positions gave axially chiral 1,8-diarylnaphthalenes in good yield and ee.

Keywords : Rhodium Catalyst; [2+2+2] Cycloaddition; Axial Chirality; 1,8-Diarylnaphthalenes

1,8-ジアリールナフタレン類は、アリール基が自由回転できないため、2 つのアリール基間にπ-π相互作用が生じ、さらに非対称なアリール基を導入すると軸不斉が誘起される。そのため、発光性キラル素子やキラル配位子などへの応用が期待されている [1]。これまで鈴木・宮浦カップリングや Stille カップリングなど遷移金属触媒を利用した合成法が多く報告されており、光学分割による不斉合成も知られている [2]。そこで我々は、ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応による軸不斉 1,8-ジアリールナフタレンのエナンチオ選択的合成を目指した。

本研究では、キラルなロジウム触媒存在下、ペリ位にアリール基とアルキニル基を持つナフタレンとジインを反応させると[2+2+2]付加環化反応が進行し、軸不斉 1,8-ジアリールナフタレンが良好な収率および不斉収率で得られた。



1) A. V. Gulevskaya, E. A. Ermolenko, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *48*, 1-58.
2) H. Ghosh, R. Vavilala, A. M. Szpilman, *Tetrahedron: Asymmetry* **2015**, *26*, 79–84.

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1113(11号館 [1階] 1113)

[E1113-4am] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：三宅 由寛、石割 文崇

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1113-4am-01]
複数のらせん部位をもつアントラセン縮合型芳香族化合物の合成と性質
○木原 丈裕[1]、鶴巻 英治[1]、豊田 真司[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1113-4am-02]
分子間ドミノScholl反応を用いたアセン誘導体の合成と性質
○山岡 珠理[1]、中西 晴香[1]、西村 元希[1]、村岡 雅弘[1]、村田 理尚[1] (1. 大阪工業大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1113-4am-03]
π拡張されたシクロビスビフェニレンカルボニルの合成と物性
○平野 純一朗[1]、忍久保 洋[1]、福井 識人[1,2] (1. 名古屋大学大学院、2. JST さきがけ)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1113-4am-04]
8の字型シクロフェニレンの不斉合成とキラルな単らせん状集積
○安達 考平[1]、野上 純太郎[1]、橋爪 大輔[2]、長谷川 真士[3]、永島 佑貴[1]、田中 健[1] (1. 東工大物質理工、2. 理研CEMS、3. 北里大院理)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1113-4am-05]
二重Friedel-Crafts反応によるペンローズ階段型環状分子の合成と物性
○姜 志彦[1]、國信 洋一郎[1] (1. 九大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1113-4am-06]
ジヘテロ[8]サーキュレンの合成と性質
○前田 千尋[1]、秋山 幸希[1]、高石 和人[1]、依馬 正[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1113-4am-07]
アザヘリセン合成に及ぼす窒素上の置換基効果
前田 千尋[1]、○道下 紗也加[1]、高石 和人[1]、依馬 正[1] (1. 岡山大院自然)

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
[E1113-4am-08]
８の字型分子シクロビスビフェニレンカルボニルのモノアリール化体の合成と非ねじれ分子への異性化
○出井 ひより[1]、忍久保 洋[1]、福井 識人[1,2] (1. 名古屋大学、2. JSTさきがけ)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1113-4am-09]
高度に伸長したアントラセン縮合型拡張ヘリセンの合成とキラル光学特性
○福田 大輝[1]、鶴巻 英治[1]、長谷川 真士[2]、豊田 真司[1] (1. 東工大、2. 北里大)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1113-4am-10]
三次元状にπ拡張されたカルボヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性評価
○森田 楓人[1]、佐藤 悠[1]、永島 佑貴[1]、鳥海 尚之[2]、内山 真伸[2]、福原 学[1]、植草 秀裕[1]、田中 健[2,1] (1. 東京工業大学、2. 東京大学)

英語
10:50 ~ 11:00
[E1113-4am-11]
外部刺激に応答する含ヘリセンキサンテン色素の合成と光学特性
○三和 空知[1]、水谷 大地[2]、河本 真輝[2]、長田 裕也[3]、高須 清誠[1]、瀧川 紘[1] (1. 京大院薬、2. 京大薬、3. 北大ICReDD)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1113-4am-12]
不斉[2+2+2]付加環化反応とScholl反応を経由したマルチカルボヘリセンの立体選択的合成
○清水 亮太[1]、森田 楓人[1]、岸田 裕子[2]、佐藤 悠[1]、永島 佑貴[1]、植草 秀裕[2]、田中 健[1] (1. 東工大物質理工、2. 東工大理)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1113-4am-13]
反芳香族ノルコロールの触媒的合成法
○加藤 賢[1]、髙野 秀明[1,2]、忍久保 洋[1] (1. 名大院工、2. 名大高等研究院)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1113-4am-14]
反芳香族分子の伝導特性解明を指向した5,15-ジオキサポルフィリンの官能基化
○川重 友香子[1]、清水 宗治[1] (1. 九大院工)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1113-4am-15]
ホウ素化ジピリンを用いたフリーベースノルコロールの合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○平山 翔太郎[1]、髙野 秀明[1,2]、忍久保 洋[1] (1. 名大院工、2. 名大高等研究院)

© 2024 公益社団法人日本化学会

複数のらせん部位をもつアントラセン縮合型芳香族化合物の合成と性質

（東工大理）○木原 丈裕・鶴巻 英治・豊田 真司

Synthesis and properties of anthracene-fused aromatic compounds with multiple helical sites

(*School of science, Tokyo Institute of Technology*) ○Takehiro Kihara, Eiji Tsurumaki, Shinji Toyota

We reported the synthesis of a series of π-expanded helicenes **[n]HA**, in which multiple anthracenes were fused in a helical manner (Figure 1)[1]. Herein, we synthesized new aromatic compounds with double helical sites and investigated their structures and properties. **[3]DHA** and **[5]DHA** with three and five anthracene units, respectively, were synthesized by Pt-catalyzed cycloisomerization of ethynyl substituted dianthrylbenzene derivatives and characterized by NMR and mass spectra. X-ray structure analysis revealed that **[3]DHA** has a non-planar structure with C_i symmetry, in which the anthracene rings at the both ends were twisted in the opposite directions relative to the central anthracene ring. We will discuss the effects of the type of fusion of aromatic rings on the structure and properties from spectroscopic data and DFT calculations.

Keywords: Anthracene, Aromatic compound, Helical structure, Cycloisomerization

我々はこれまでに，らせん形に複数のアントラセンを縮合した一連のπ拡張ヘリセン**[n]HA** の合成を報告した(Figure 1)[1]．本研究では，縮合の向きがを異なる分子内に 2 つのらせん部位をもつ類縁体を合成し，その構造と性質について調査した．3 つおよび 5 つのアントラセンが縮合した**[3]DHA** と**[5]DHA** は，エチニル置換ジアントリルベンゼン誘導体に対して Pt 触媒を用いた環化異性化反応を行うことで合成した．これらの化合物の構造は，NMR および質量分析によって同定した．X 線構造解析から，**[3]DHA** は C_i 対称の非平面構造をもち，中央のアントラセン環に対して，両端のアントラセン環が反対側にねじれていることが明らかになった．分光データおよび DFT 計算の結果から，芳香環の縮合様式が構造や性質に及ぼす効果を考察する．

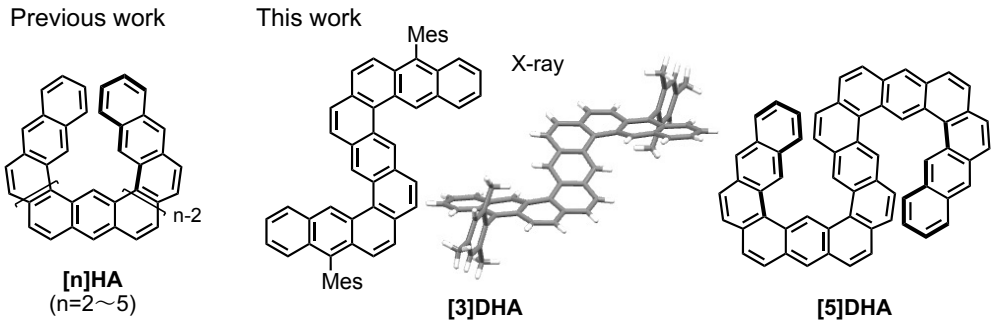


Figure 1. Structures of **[n]HA**, **[3]DHA**, and **[5]DHA** (Mes = mesityl).

1) a) K. Fujise, E. Tsurumaki, G. Fukuhara, N. Hara, Y. Imai, S. Toyota, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2456.
b) K. Fujise, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota, *Chem. Eur J.* **2021**, *27*, 4548.

© The Chemical Society of Japan

分子間ドミノ Scholl 反応を用いたアセン誘導体の合成と性質

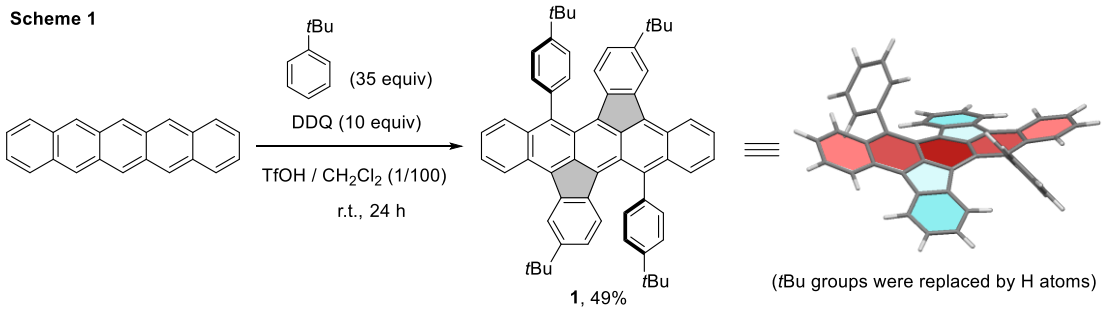
（阪工大院工）○山岡 珠理・中西 晴香・西村 元希・村岡 雅弘・村田 理尚
Synthesis and Properties of Acene Derivatives by Domino Cross-Scholl Reaction
(*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Shuri Yamaoka, Haruka Nakanishi, Haruki Nishimura, Masahiro Muraoka, Michihisa Murata

We have recently reported a domino-type multiple C–H functionalization of tetracene with benzene. Under the typical conditions of the Scholl reaction, a domino reaction occurs between tetracene and six molecules of benzene in one pot to furnish an aromatic compound with a curved π-system. In this work, we examined the direct functionalization of pentacene via the domino-type functionalization. The reaction proceeded at room temperature to furnish a bisindeno-annulated pentacene derivative. The DFT calculations indicate that the resulting molecule possesses a saddle-type curved π-surface. One pot functionalization of anthracene will also be reported.

Keywords : Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; Scholl Reaction; Dehydrogenative Coupling; Direct Functionalization; Curved π-System

ペンタセンおよびその誘導体は，高い電荷移動度や一重項励起子分裂などの興味深い物性を示すことが知られているが，溶解性や安定性の低さから，直接的な誘導体化に関して十分に研究されていない。当研究室では先に，テトラセンにベンゼンが連続して反応する分子間クロスドミノ Scholl 反応を見出している [1]。本研究では，この反応をペンタセンに適用することにより，一段階での直接的構造変換を検討した (Scheme 1)。DDQ/TfOH を酸化剤に用いる Scholl 反応の条件下で *t*-ブチルベンゼンと反応させたところ，ペンタセンに対して 4 個の *t*-ブチルベンゼンが結合したビスインデノペンタセン [2] 誘導体 **1** (49%) が良好な収率で単離された。化合物 **1** は光照射に対して高い安定性を示し，DFT 計算の結果からサドル型に曲がったπ共役面をもつことが示唆された。アントラセンの構造変換についても発表する。

Scheme 1



1) D. Mishima, H. Nakanishi, Y. Tsuboi, Y. Kishimoto, Y. Yamanaka, A. Harada, M. Togo, Y. Yamada, M. Muraoka, M. Murata, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7921.
2) A. N. Lakshminarayana, J. Chang, J. Luo, B. Zheng, K.-W. Huang, C. Chi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3604.

© The Chemical Society of Japan

π拡張されたシクロビスビフェニレンカルボニルの合成と物性

（名大院工[1]・JST さきがけ[2]）○平野 純一朗[1]、忍久保 洋[1]、福井 識人[1,2]

Synthesis and Properties of π-Extended Cyclobisbiphenylenecarbonyls

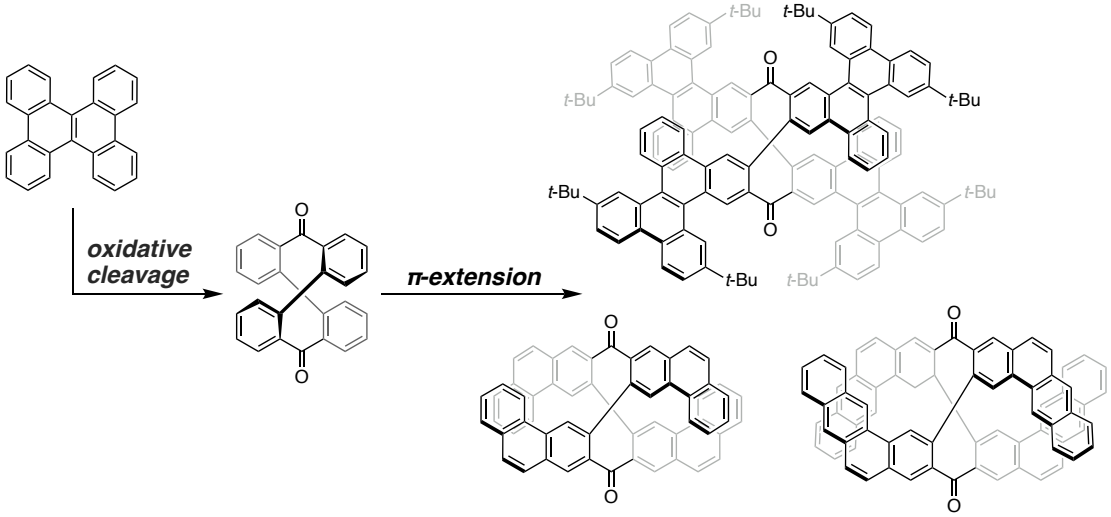
([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*JST PRESTO*)○Junichiro Hirano[1], Hiroshi Shinokubo[1], Norihito Fukui[1,2]

A figure-eight π-conjugated molecule adopts a chiral three-dimensional structure with D_2 symmetry. Various figure-eight molecules have been synthesized via bottom-up approaches. Recently, we have demonstrated that one-step oxidative cleavage of an internal C–C double bond of dibenzo[*g,p*]chrysene affords cyclobisbiphenylenecarbonyl (CBBC), a figure-eight π-system, via a top-down approach.[1] In this study, we have synthesized three new π-extended cyclobisbiphenylenecarbonyl derivatives and investigated the effect of π-extension.

Keywords: π-conjugated molecules, figure-eight molecule, chirality

８の字型π共役分子はD_2対称性のキラルな３次元構造をもつ。これまでにさまざまな８の字型分子がボトムアップ的手法によって合成されてきた。最近我々はジベンゾ[*g,p*]クリセンの骨格内部の二重結合を酸化的に開裂することで、８の字型π共役分子であるシクロビスビフェニレンカルボニル(CBBC)をトップダウン的に１ステップで合成できることを明らかにした[1]。

今回我々はCBBCのπ拡張により３種類の新規８の字型π共役分子を創出した。得られた分子の同定はNMR測定および質量分析によって行った。また、一部の分子については単結晶 X 線構造解析に成功している。また、それぞれの化合物を光学分割するとともに、各種分光分析によってπ拡張の効果を調査した。



1) N. Fukui, *et al., ChemRxiv* **2023**. DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-f1djk.

© The Chemical Society of Japan

8 の字型シクロフェニレンの不斉合成とキラルな単らせん状集積

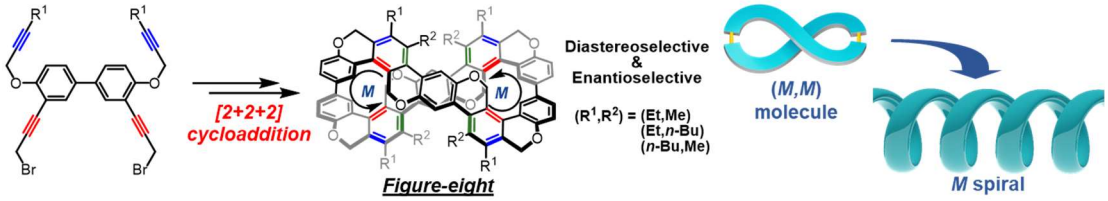
（東工大物質理工[1]・理研 CEMS[2]・北里大院理[3]）○安達 考平[1]・野上 純太郎[1]・橋爪 大輔[2]・長谷川 真士[3]・永島 佑貴[1]・田中 健[1]

Enantio- and Diastereoselective Synthesis and Spiral-Stair-Like Chiral Single Helix Assembly of Figure-Eight Cyclophenylenes ([1]*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Center for Emergent Matter Science (CEMS),* [3]*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○ Kohei Adachi,[1] Juntaro Nogami,[1] Daisuke Hashizume,[2] Masashi Hasegawa,[3] Yuki Nagashima,[1] Ken Tanaka[1]

Figure-eight π-conjugated molecules have attracted much attention from the viewpoint of optical properties because of their unique structure and helical chirality due to the highly twisted π-skeleton. However, their synthesis has been limited due to the difficulty of constructing the torsion, and only one reported case of asymmetric synthesis to date. Furthermore, the diastereomer was formed to the same extent in this case. Here we report the first enantioselective and diastereoselective synthesis of figure-eight cyclophenylene by π-extension of a portion of the substrate to a flexible biphenyl skeleton. The *(M,M)* form of the target compound was successfully obtained in up to 87% yield and 78% ee. Recrystallization from a solution of the optically pure *(M,M)* form resulted in the preparation of a counterclockwise chiral helical crystal with six molecules forming one winding.

Keywords : Cyclophenylene, [2+2+2] Cycloaddition, Enantioselective Synthesis, Rhodium, Helical Assembly

8 の字型π共役系分子は、高度にねじれたπ骨格に起因する特異な構造やらせん不斉から、光学物性の観点で大きく注目されている分子である。しかし、その合成はねじれの構築の難しさゆえに手法が限られており、不斉合成については当研究室が最近報告した、ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応による 8 の字型シクロフェニレンの合成の 1 例に限られている[1)]。また、この 1 例についても、目的物のほかにジアステレオマーが同程度生成するという課題が残されている。そこで本研究では、基質の一部をフレキシブルなビフェニル骨格へとπ拡張することで、8 の字型シクロフェニレンのエナンチオ選択的かつジアステレオ選択的合成を初めて達成した。実際に、目的化合物の(*M,M*)体を最大 87%収率、78%ee で得ることに成功した。また、光学純度の高い(*M,M*)体の溶液から再結晶を行った結果、6 分子で 1 巻きとなる反時計回りのキラルらせん結晶を作成することに成功した。



1) Nogami, J. Hashizume, D. Nagashima, Y. Miyamoto, K. Uchiyama, M. Tanaka, K. *Nat. Synth*. **2023**, *2*, 888.

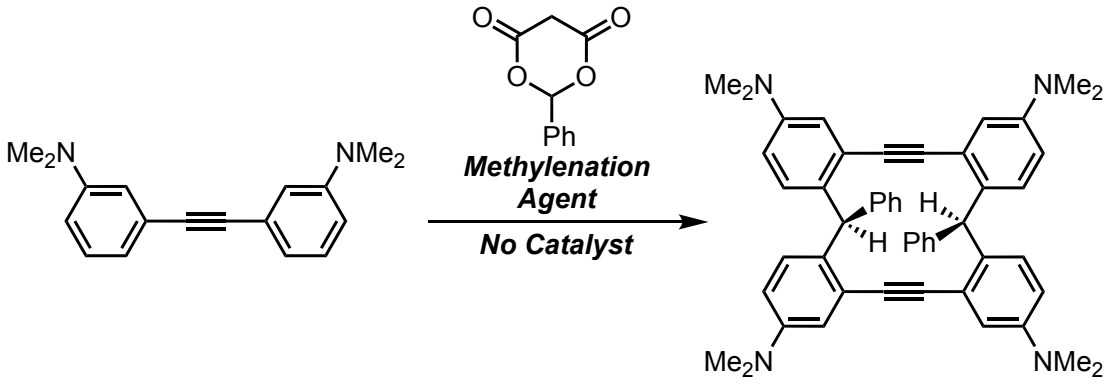
© The Chemical Society of Japan

二重 Friedel-Crafts 反応によるペンローズ階段型環状分子の合成と物性解析

（九大先導研[1]・九大院総理工[2]）○姜 志彦[2]・國信 洋一郎[1,2]
Synthesis and Physical Properties of Molecular Penrose Stairs via Catalyst-Free Double Friedel-Crafts Reaction ([1]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,* [2]*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*)
○Zhiyan Jiang,[2] Yoichiro Kuninobu[1,2]

We have recently developed a new methylenation agent, the Meldrum's acid derivative, which was found to be able to promote carbon-carbon bond formation at the two electron-rich reaction sites of biphenyl derivatives via double Friedel-Crafts reaction.[1] In this study, we succeeded in synthesizing cyclic π-conjugated molecules from electron-rich biarylalkynes using the reaction. Single crystal X-ray structure analysis revealed that the cyclic molecule has a twisted structure like Penrose stairs. The physical properties of molecular Penrose stairs were investigated by DFT calculations, UV-vis and fluorescence spectra.
Keywords : Molecular Penrose Stairs; Friedel-Crafts Reaction; Methylenation; C-C Bond Formation; Twisted Structure

我々は最近、新しいメチレン化剤であるメルドラム酸誘導体を開発し、このメチレン化剤を利用することで、電子豊富なビフェニル誘導体の二重 Friedel-Crafts 反応により、炭素-炭素結合形成反応が進行し、フルオレン誘導体を合成できることを見出した[1]。本研究では、この反応を利用し、電子豊富なビアリールアルキンとメルドラム酸誘導体から環状π共役系分子の合成に成功した。単結晶 X 線構造解析の結果、合成した環状分子はペンローズ階段のようにねじれた構造を有していることがわかった。また、DFT 計算、UV-vis や蛍光スペクトルの測定により、ペンローズ階段型分子の性質を明らかにした。



1) Jiang, Z.; Sekine, K.; Kuninobu, Y. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 843-846.

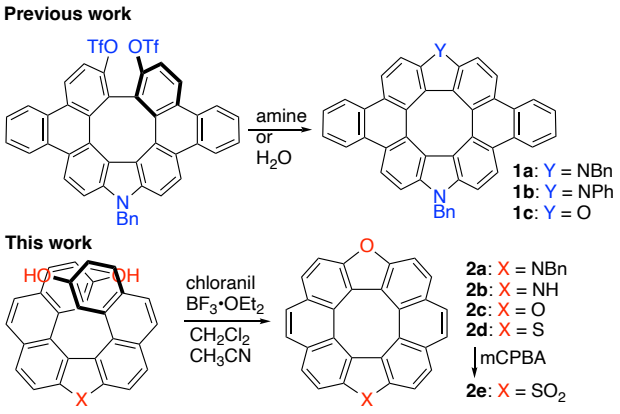
© The Chemical Society of Japan

ジヘテロ[8]サーキュレンの合成と性質

（岡山大院自然）○前田千尋・秋山幸希・高石和人・依馬 正
Synthesis and Property of Dihetero[8]circulenes (*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Chihiro Maeda, Koki Akiyama, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

Oxidation of dihydroxyhetero[7]helicenes gave dihetero[8]circulenes via the concomitant C–C coupling and dehydrative furan formation. The pristine dihetero[8]circulenes were synthesized in four steps and characterized for the first time. X-ray crystal structures and DFT-optimized structures revealed the distorted saddle-like structures, and the degree of the distortion was found to be correlated with the photophysical properties.
Keywords *: Circulene; Helicene; Carbazole; Scholl Reaction*

サーキュレンとはベンゼン環あるいはヘテロ環がオルト位で縮環し環状化したπ共役系化合物であり、その芳香環の数 n によって[n]サーキュレンと呼ばれる。ベンゼン環 8 個からなる[8]サーキュレンが歪んだ非平面構造をとるのに対して、ヘテロ環を含むヘテロ[8]サーキュレンの多くは平面構造をとる。特に、ヘテロ環を合計 8 個または 4 個含む骨格はこれまで数多く報告されてきた。しかし、ヘテロ環を 2 個含む化合物は金属表面で合成された 1 例しか報告されておらず、結晶構造や光学特性も調査されていなかった。[1] 最近我々はダブルアミノ化反応により π 拡張型ジヘテロ[8]サーキュレン **1a–c** を合成し、その結晶構造と光学特性について明らかにした。[2] これらの蛍光量子収率は 1–2%と低く、ベンゾ拡張部位により振動緩和が促進された原因が考えられた。そこで本研究では π 拡張していないジヘテロ[8]サーキュレンを合成することで骨格本来の性質を明らかにすることとした。



今回我々は、ジヒドロキシヘテロ[7]ヘリセンの酸化反応を行ったところジヘテロ[8]サーキュレン **2a–d** が得られることを発見した。置換基やベンゾ縮環を含まないジヘテロ[8]サーキュレンを 4 段階で初めて合成し構造決定した。X 線結晶構造及び計算構造はサドル型の構造を示し、そのねじれの程度と光物性の相関について考察した。[3]

1) K. Nakamura, Q.-Q. Li, O. Krejčí, A. S. Foster, K. Sun, S. Kawai, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11363.
2) C. Maeda, S. Nomoto, K. Akiyama, T. Tanaka, T. Ema, *Chem.–Eur. J.* **2021**, *56*, 15699.
3) C. Maeda, K. Akiyama, T. Ema, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 3932.

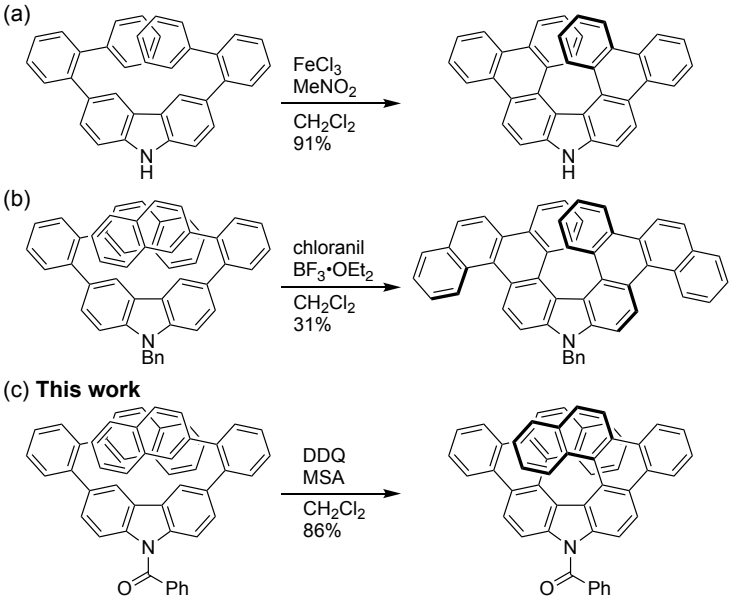
© The Chemical Society of Japan

アザヘリセン合成に及ぼす窒素上の置換基効果

（岡山大院自然）前田千尋・○道下 紗也加・高石和人・依馬 正
Effect of N-Substituents on the Azahelicene Synthesis (*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) Chihiro Maeda, ○ Sayaka Michishita, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

Helicenes, ortho-fused chiral aromatic compounds, have received much attention because of the intense circular dichroism and circularly polarized luminescence. We have successfully synthesized various azahelicenes by the Scholl reaction of 3,6-bis(biphenyl-2-yl)carbazole and its analogues. Interestingly, a rearrangement product was obtained from the substrate with 2-naphthylphenyl groups instead of the aza[9]helicene. In the previous study, the reactive 3,6-positions of the carbazole likely accelerated the rearrangement. In this study, we tried to synthesize aza[9]helicenes by introducing electron-withdrawing groups on the nitrogen atom to suppress the rearrangement. We successfully obtained the aza[9]helicene with a benzoyl group which was confirmed by the X-ray diffraction analysis. The reaction mechanism was investigated by DFT calculations, which also supported that the pathway to the aza[9]helicene was more favorable than that to the rearrangement product.
Keywords : Carbazole; Helicene; Rearrangement; Scholl Reaction

ヘリセンは複数の芳香環がオルト位で縮環したキラル化合物であり，強い円二色性や円偏光発光を示すことから注目されている。当研究室では 3,6 位にビフェニル基を導入したカルバゾール及びその類縁体の Scholl 反応により様々なアザヘリセンの合成に成功している(Scheme 1a)[1]。興味深いことに 2-ナフチルフェニル基を有する基質からは転位生成物が得られた(Scheme 1b)[2]。本研究では窒素上に電子求引性基を導入し、カルバゾール 3,6 位の反応性を下げることで転位を抑制しアザ[9]ヘリセンの選択的合成を試みた(Scheme 1c)。実際にベンゾイル基を導入した基質からアザ[9]ヘリセンが 86%収率で得られ、X 線結晶構造解析にも成功した。DFT 計算によって反応機構を調査したところ、ベンゾイル基を導入した基質からは転位よりもアザ[9]ヘリセンを与える経路が優勢であることが示された。



Scheme 1

1) Maeda, C.; Nagahata, K.; Shirakawa, T.; Ema, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7813.
2) Maeda, C.; Nomoto, S.; Akiyama, K.; Tanaka, T.; Ema, T. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15699.

© The Chemical Society of Japan

8の字型分子シクロビスビフェニレンカルボニルのモノアリール化体の合成と非ねじれ分子への異性化

(名大院工[1]・JST さきがけ[2])・○出井 ひより[1]・忍久保 洋[1]・福井 識人[1,2]

Synthesis of Mono-Arylated Figure-Eight Cyclobisbiphenylenecarbonyl Derivative and Its Isomerization to Non-twisted Molecule ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*JST PRESTO*) ○Hiyori Idei,[1] Hiroshi Shinokubo,[1] Norihito Fukui[1,2]

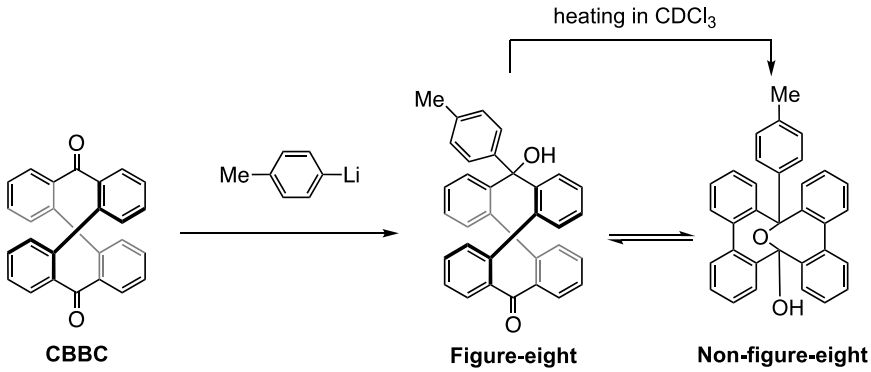
Figure-eight π-systems adopt D_2-symmetric chiral structures, exhibiting efficient circularly polarized luminescence. The development of a rational strategy to induce a figure-eight structure is demanding. There have been several pioneering reports on the induction of figure-eight structures via metal-complexation into macrocyclic ligands[1].

Cyclobisbiphenylenecarbonyl (CBBC) represents a figure-eight π-system[2]. Herein, we demonstrate that the treatment of CBBC with an organolithium reagent results in highly selective mono-arylation at one of the two carbonyl groups. The product underwent reversible intramolecular hemiacetal formation to provide a non-twisted hemiacetal structure.

Keywords : nonplaanar π -system; figure-eight molecule; cyclobisbiphenylenecarbonyl; selective mono-arylation; isomerization

８の字型π共役分子は D_2 対称なキラルな構造を有するとともに、優れた円偏光発光といった興味深い性質を示す。そのため、８の字型構造を外部刺激によって誘起させる手法の開発は魅力的な課題である。これまで、大環状配位子に対する金属錯化によって８の字型構造を誘起した例が報告されている[1]。

シクロビスビフェニレンカルボニル(CBBC)は８の字型構造を有するπ共役分子である[2]。今回我々はCBBCのカルボニル基の変換を狙い、CBBCに有機リチウム試薬を作用させたところ、２つのカルボニル基の片方のみが高選択的に求核付加を受けることを見いだした。生成物は、カルボニル基とヒドロキシ基との間で分子内ヘミアセタール化を起こし、ねじれを持たない非８の字型構造へと可逆的に変化した。



1) Nabeshima, T., *et al.*, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10727; Furuta, H., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14252.

2) N. Fukui, *et al., ChemRxiv* **2023**. DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-f1djk.

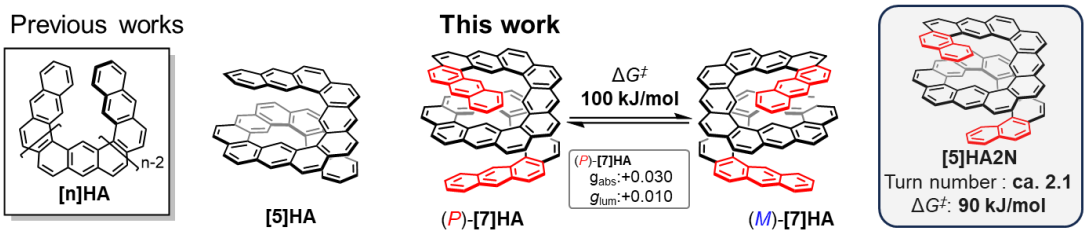
© The Chemical Society of Japan

高度に伸長したアントラセン縮合型拡張ヘリセンの合成とキラル光学特性

（東工大理[1]・北里大院理[2]）○福田 大輝[1]・鶴巻 英治[1]・長谷川 真士[2]・豊田 真司[1]
Synthesis and chiroptical properties of highly elongated fused anthracene-type expanded helicenes ([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Hiroki Fukuda,[1] Eiji Tsurumaki,[1] Masashi Hasegawa,[2] Shinji Toyota[1]

We reported the synthesis and structures of expanded helicenes **[n]HA** (n = 2–5) with triangularly fused anthracenes.[1] Although the longest analog **[5]HA** had a helical turn number of ca.1.6, the resolution of its enantiomers was unsuccessful. We here synthesized two expanded helicenes **[5]HA2N** and **[7]HA**, with additional fused naphthalenes or anthracenes at both ends of **[5]HA**, respectively. Even though enantiomers of these compounds having turn numbers exceeding 2 were successfully resolved by chiral HPLC, racemization via helical inversion took place at room temperature. The CD and CPL spectra of enantiopure **[7]HA** revealed its very high chiroptical properties with g_{abs} = 0.030 and g_{lum} = 0.010, respectively. The structures, spectroscopic properties, and DFT calculations of these elongated extended helicenes will be presented.
Keywords : Expanded Helicene; Anthracene; Chiroptical properties; DFT calculation

我々は以前，アントラセンを三角形状に縮合した拡張ヘリセン**[n]HA** (n = 2–5) の合成と性質を報告した[1]．最長の**[5]HA** は約 1.6 の巻数をもち，分子内の芳香環の重なりに由来する特徴的な発光を示した．しかし，この化合物のエナンチオマーは分割できず，キラル光学特性は未解明である．そこで本研究では，らせん構造をより伸長した誘導体として，**[5]HA** の末端にナフタレンおよびアントラセンをそれぞれ縮合した拡張ヘリセン**[5]HA2N** および**[7]HA** を合成した．いずれの化合物もキラル HPLC を用いてエナンチオマーが分割でき，キラル光学特性を評価した．興味深いことに，これらの化合物は巻数 2 を超えるらせん構造を持つにも関わらず，溶液中，室温で，徐々にらせん反転にともなうラセミ化が進行した．**[7]HA** のエナンチオマーの CD, CPL スペクトルを測定したところ，非常に高いキラル光学特性（g_{abs}=0.030, g_{lum}=0.010）を示すことが分かった．拡張ヘリセンの分子構造，分光学的計算および DFT 計算の結果を報告する．



[1] K. Fujise, E. Tsurumaki, G. Fukuhara, N. Hara, Y. Imai, S. Toyota, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2456; K. Fujise, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4548.

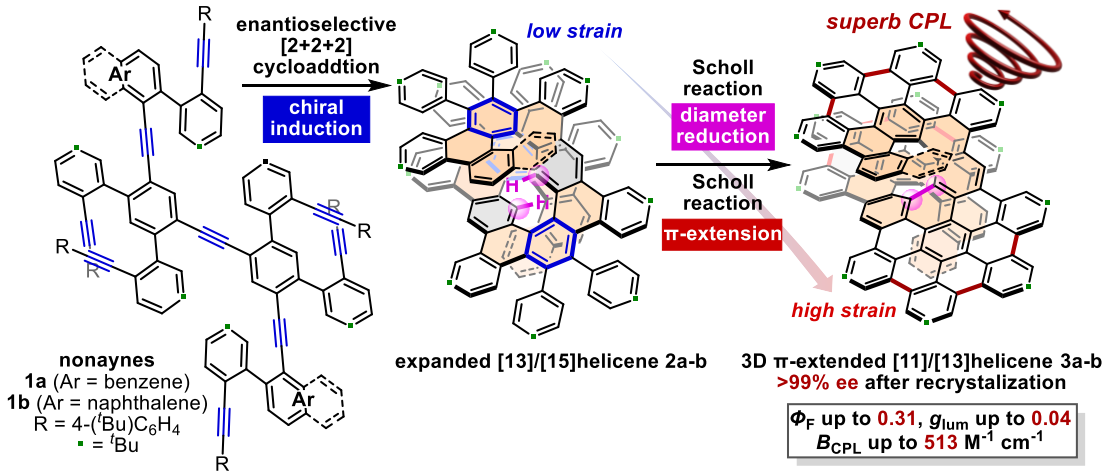
© The Chemical Society of Japan

三次元状にπ拡張されたカルボヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性評価

（東工大物質理工[1]・東大院薬[2]・東工大理[3]）○森田 楓人[1]・佐藤 悠[1]・永島 佑貴[1]・鳥海 尚之[2]・内山 真伸[2]・福原 学[3]・植草 秀裕[3]・田中 健[1]
Asymmetric synthesis of three-dimensionally π-extended carbohelicenesand and their circularly polarized luminescence properties ([1]*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo*, [3]*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*,) ○Futo Morita,[1] Yu Sato,[1] Yuki Nagashima,[1] Naoyuki Toriumi,[2] Masanobu Uchiyama,[2] Gaku Fukuhara,[3] Hidehiro Uekusa,[3] Ken Tanaka[1]

Helicenes with extended π-conjugated systems in the helical and lateral directions are a useful group of compounds with high luminescence brightness and circular polarization. In this research, we have achieved in the asymmetric synthesis of π-extended [11] and [13] carbohelicenes via a two-step cyclization reaction, the [2+2+2] cycloaddition reaction followed by the Scholl reaction. We also found that the obtained helicene molecule exhibited the highest CPL brightness among helicene derivatives.
Keywords : Carbohelicene; Nanographene; [2+2+2] Cycloaddition; Scholl Reaction; Circularly Polarized Luminescence

らせん方向及び側面方向へπ共役系を拡張されたヘリセンは、高い発光輝度およびキ円偏光度が期待できる有用な化合物群である[1]。本研究では、[2+2+2]付加環化反応と Scholl 反応の２段階の環化反応によりπ拡張[11]/[13]カルボヘリセンの不斉合成に成功した。また、得られたヘリセン分子がヘリセンの中で最高の CPL 輝度を示すことを見出した。



1) Y.-J. Shen, N.-T. Yao, L.-N. Diao, Y. Yang, X.-L. Chen, H.-Y. Gong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300840.

© The Chemical Society of Japan

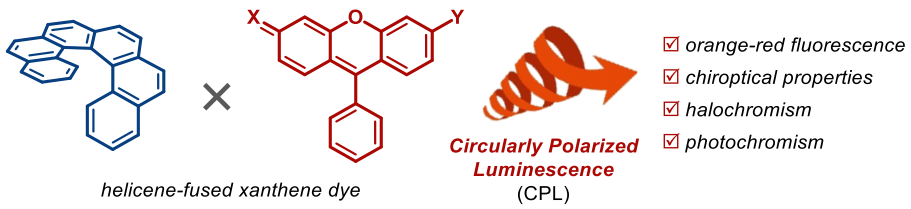
外部刺激に応答する含ヘリセンキサンテン色素の合成と光学特性

（京大院薬[1]・京大薬[2]・北大 ICReDD[3]）○三和　空知[1]・水谷　大地[2]・河本　真輝[2]・長田　裕也[3]・高須　清誠[1]・瀧川　紘[1]
Synthesis and optical properties of stimuli-responsive helicene-fused xanthene dyes ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University*, [2]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University*, [3]*Institute for Chemical Reaction Design and Discovery (WPI-ICReDD), Hokkaido University*) ○Sorachi Miwa,[1] Daichi Mizutani,[2] Masaki Kawamoto,[2] Yuuya Nagata,[3] Kiyosei Takasu,[1] Hiroshi Takikawa[1]

Luminophores that change their optical properties in response to external stimuli have potential applications in chemical probes, light-emitting displays, and memory devices. Organic materials exhibiting variable chiroptical properties, including circular dichroism (CD) and circularly polarized luminescence (CPL), have garnered substantial interest.[1] In this study, we have developed new chiral luminophores by fusing xanthenes with [6]helicenes. This fusion leads to two key features: (1) a bathochromic shift in xanthene fluorescence by π-extension with a helicene scaffold, and (2) the ability to modulate CPL characteristics through external stimuli, i.e., pH changes (halochromism) and UV light exposure (photochromism). In this presentation, we will show the preparation methods and molecular structures of helicene-fused xanthenes, and their halochromic and chiroptical properties.
Keywords: Circularly Polarized Luminescence, Xanthene Dye, Helicene

外部刺激に応答して光学特性が変化する発光材料は、化学プローブや発光ディスプレイ、記憶デバイスなどへの応用が期待されている。特に近年では、円二色性（CD）や円偏光発光（CPL）などのキラル光学特性が外部刺激に応じて変化する有機材料に関する研究が盛んに行われている。[1]

今回、我々はフルオレセインやローダミン類などのキサンテン色素と[6]ヘリセンとを融合させた新しいキラル発光色素を開発した。この分子の特徴は、（１）ヘリセン構造の導入に基づいたπ共役系の拡張により蛍光発光波長が長波長シフトすること、および（２）pH 変化や紫外光照射といった外部刺激によって CPL の波長及び符号が切り替わること、の２点である。本講演では、これら新奇な発光分子の合成、構造、ハロクロミズム特性、そして CD や CPL を含むキラル光学特性について報告する。



Reference
1) Ma, J.-L.; Peng, Q.; Zhao, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15441–15454.

© The Chemical Society of Japan

不斉[2+2+2]付加環化反応と Scholl 反応を経由したマルチカルボヘリセンの立体選択的合成

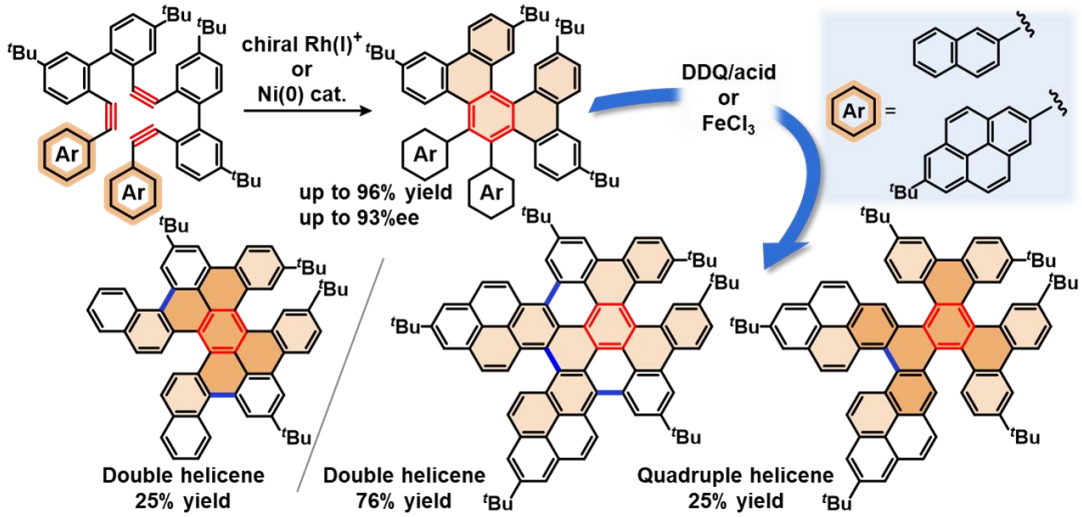
（東工大物質理工 [1]・東工大理 [2]）○清水　亮太 [1]・森田　楓人 [1]・岸田　裕子 [2]・佐藤　悠 [1]・永島　佑貴 [1]・植草　秀裕 [2]・田中　健 [1]

Stereoselective synthesis of multiple carbohelicenes via asymmetric [2+2+2] cycloaddition and Scholl reaction ([1]*Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2] *Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Ryota shimizu,[1] Futo Morita,[1] Yuko Kishida,[2] Yu Sato,[1] Yuki Nagashima,[1] Hidehiro Uekusa,[2] Yuko Kishida [1]

Multiple helicenes, which have multiple-helical structures, have attracted much interest due to their characteristic electronic, physical, and chiroptical properties. [2+2+2] Cycloaddition reactions have been used for their asymmetric synthesis. Herein, we report the stereoselective synthesis of double and quadruple carbohelicenes from triynes with readily modifiable aryl groups by the asymmetric [2+2+2] cycloaddition followed by the Scholl reaction.

Keywords : Multiple carbohelicenes; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Asymmetric catalysis; [2+2+2] *cycloaddition; Scholl reaction*

分子内に複数のらせん構造をもつマルチヘリセンは、特異な電子的/物理的性質やキラル特性に関心が集まっている。これらの不斉合成には[2+2+2]付加環化反応が用いられ、これまでに 2 重/3 重のマルチヘリセンの不斉合成が報告されている [1,2]。しかし、さらなる高次らせん構造を有するマルチヘリセンの立体選択的合成は達成されていなかった。本研究では、容易に Ar 基を導入できるトリインに対し [2+2+2]付加環化反応を行うことで[5]ヘリセンを不斉合成し、Scholl 反応を行うことで 2 重/4 重のマルチカルボヘリセンが立体選択的に得られることを見出した。



1) A. Yubuta, K. Kamikawa *et al. J. Am. Chem. Soc*. **2020**, *142*, 10025.
2) S. Kinoshita, K. Tanaka *et al. Angew. Chem. Int. Ed*. **2020**, *59*, 11020.

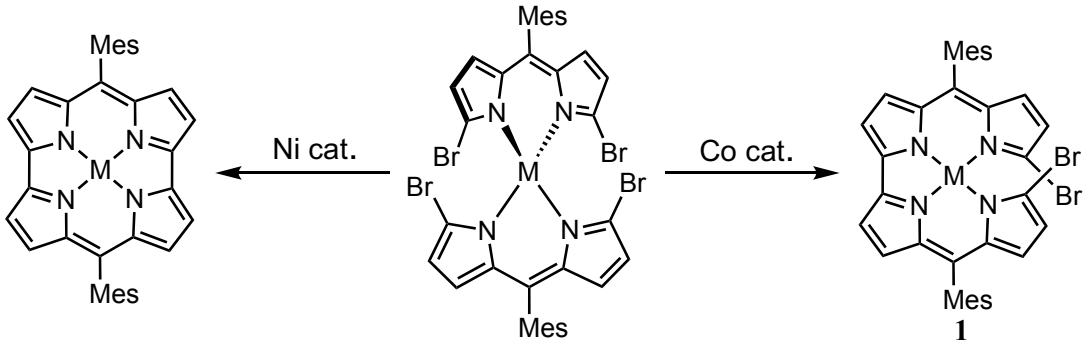
© The Chemical Society of Japan

反芳香族ノルコロールの触媒的合成法

（名大院工[1]・名大高等研究院[2]）○加藤 賢[1]・髙野 秀明[1,2]・忍久保 洋[1]
Catalytic Synthesis of Antiaromatic Norcorroles (*Graduate School of Engineering, Nagoya University, [2]Institute for Advanced Research, Nagoya University*)○Satoshi Kato[1], Hideaki Takano[1,2], Hiroshi Shinokubo[1]

Norcorrole is an antiaromatic porphyrinoid with a 16π conjugated system, which lacks two carbons at *meso* positions from regular porphyrins. Although considerable attention has been directed toward its antiaromatic properties and reactivity, the synthesis of norcorroles requires an excess amount of low-valent nickel reagents. We herein report the catalytic synthesis of norcorroles through an intramolecular reductive coupling reaction. In this presentation, we disclose the optimization of the reaction conditions and the substrate scope. During the optimization, we found a selective reductive coupling reaction to synthesize dibromobis(dipyrin) nickel complex **1** by the proper choice of the metal catalyst.
Keywords : Norcorrole; Reductive Coupling; Nickel Catalyst; Antiaromatic Compound

ノルコロールはポルフィリンの *meso* 位の炭素を 2 つ取り除いた骨格を持ち、16π 電子系に由来する反芳香族性を示すことから、その性質や反応性に注目が集まっている。しかし、従来のノルコロール合成法では反応剤として当量以上の低原子価ニッケル錯体を必要とし[1)]、改善の余地があった。今回我々は、分子内還元的カップリング反応を利用したノルコロールの触媒的合成法を開発した。本発表では、触媒、溶媒、配位子、基質濃度などの条件検討について言及し、本反応の基質適用範囲に関しても報告する。さらに、触媒を適切に選択することでジブロモビスジピリンニッケル錯体 **1** の選択的な合成にも成功した。



1) Kobayashi, N.; Shinokubo, H., *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8542–8545.

© The Chemical Society of Japan

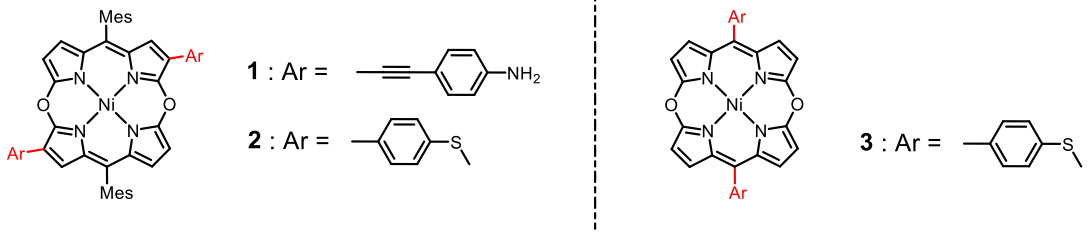
反芳香族分子の伝導特性解明を指向した 5,15-ジオキサポルフィリンの官能基化

（九大院工）○川重 友香子・清水 宗治
Functionalization of 5,15-dioxaporphyrin for elucidation of conductive properties of antiaromatic molecules (*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Yukako Kawashige, Soji Shimizu

Because of the narrow band gap, antiaromatic molecules are expected to exhibit prominent conductive properties. However, the inherent instability has prevented the elucidation of the molecular conductivity of the antiaromatic molecules. Recently, we have reported 5,15-dioxaporphyrin (DOP) as a stable antiaromatic molecule and its conversion to aromatic dication species upon oxidation. In this study, to estimate the single molecular conductivities arising from aromatic and antiaromatic states using the STM break-junction method, peripheral functionalization to introduce linker units to the STM tip and surface was examined.
Keywords : Antiaromatic molecule

反芳香族分子は芳香族分子と比べて、狭小なバンドギャップを持つことから、優れた伝導性を示すことが予想されるが、一般的に不安定であり実証例はほとんど無い [1]。当研究室では安定な 5,15-ジオキサポルフィリン（DOP）を報告している [2]。DOP は 1 電子 2 過程の酸化により、芳香族ジカチオンへと変換することが可能であることから [3]、STM-ブレイクジャンクション（BJ）法を用いて、捕捉した DOP を電解しながら単分子伝導度を測定することで、反芳香族性及び芳香族性に起因する伝導特性を解明できると期待している。

本研究では、STM の金電極と架橋構造を形成しやすい官能基として、アミノ基及びスルフィド基の導入を試みた。本発表では合成と STM-BJ 法を用いた物性評価について報告する。



1) S. Fujii, S. Marqués-González, J. Shin, H. Shinokubo, T. Masuda, T. Nishino, N. P. Arasu, H. Vázquez, M. Kiguchi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15984.
2) A. Nishiyama, M. Fukuda, S. Mori, K. Furukawa, H. Fliegl, H. Furuta, S. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9728.
3) J. Hao, A. Nishiyama, S. Mori, K. Furukawa, S. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202307862.

© The Chemical Society of Japan

ホウ素化ジピリンを用いたフリーベースノルコロールの合成

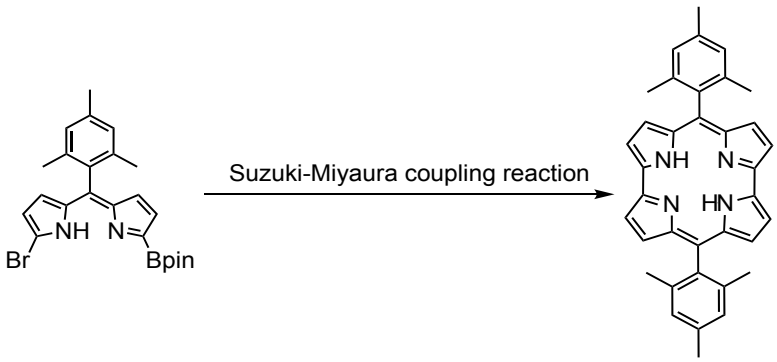
（名大院工[1]・名大高等研究院[2]）○平山 翔太郎[1]・髙野 秀明[1,2]・忍久保 洋[1]
Synthesis of freebase norcorroles from borylated dipyrrins ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Institute for Advanced Research, Nagoya University*) ○ Shotaro Hirayama,[1] Hideaki Takano,[1,2] Hiroshi Shinokubo[1]

Norcorrole nickel complexes are stable antiaromatic porphyrinoids.[1)] We have developed a synthetic route of norcorrole nickel complexes using nickel as a template to synthesize various norcorroles and investigate their physical properties. On the other hand, norcorrole palladium and platinum complexes with bowl-shaped structures display different stacking arrangements from norcorrole nickel complexes.[2,3)] To synthesize other metal norcorroles, the use of free-base norcorroles is desirable. However, the current synthetic route of free-base norcorroles has several problems.[3)] Here, we report the improved synthesis of free-base norcorroles from borylated dipyrrins without the use of the metal template.

Keywords：antiaromatic; porphyrinoid; norcorrole; borylated compound; Pd-catalyst

ノルコロールニッケル錯体は、安定な反芳香族ポルフィリノイドである[1)]。これまで我々は、ニッケルをテンプレートとして用いるノルコロールニッケル錯体の合成法を開発し、その物性を調べてきた。一方、ニッケルをパラジウムやプラチナで置き換えたノルコロール錯体は、分子の立体構造や結晶中での積層状態が変化することが知られている[2,3)]。それらを効率的に合成するためには、中心金属をもたないフリーベースノルコロールの利用が望ましい。しかし、従来のフリーベースノルコロールの合成経路は収率が低いことや、不安定な中間体を経由する必要があるといった問題があった[3)]。

そこで我々は、ホウ素化ジピリンを用いるより簡便なフリーベースノルコロールの合成法を開発したので報告する。分子内にボリル基および臭素をもつジピリンに対して鈴木−宮浦カップリング反応を適用することによりフリーベースノルコロールを得ることに成功した。発表では異なる置換基をもつフリーベースノルコロールの合成についても述べる。



1) Kobayashi, N.; Shinokubo, H. *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8542.
2) Phung, Q. M.; Shinokubo, H. *et al*., *Cell Rep. Phys. Sci.* **2022**, *3*, 101045.
3) Shinokubo, H. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11822.

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1121(11号館 [2階] 1121)

[E1121-4am] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：井上 僚、稲垣 佑亮

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1121-4am-01]
イミダゾジアザボロール環を主骨格とするホウ素錯体に対するカップリング反応を用いた化学修飾とその発光特性
○毛利 匡佑[1]、三浦 洋平[1]、吉岡 直樹[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1121-4am-02]
刺激応答性電子D–A型ホウ素π電子系の光物性に及ぼす分子内ホウ素–硫黄相互作用の効果
○山﨑 伶真[1]、森 達哉[2]、坂井 美佳[1]、山口 茂弘[3,2,1] (1. 名大院理、2. 名大IRCCS、3. 名大ITbM)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1121-4am-03]
9-ヒドロキシフェナレノンホウ素錯体における単座配位子の光物性と分子間相互作用への影響
○樽見 勇我[1]、青山 侑冬[1]、伊藤 峻一郎[1]、田中 一生[1] (1. 京大院工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1121-4am-04]
ベンゾビスチアゾール誘導体のホウ素架橋と光学特性
○内田 崚太[1]、儘田 正史[1]、畠山 琢次[1] (1. 京都大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1121-4am-05]
ビピロール骨格を有する四核ホウ素錯体への反応部位の導入と光機能材料の創製
○谷 綾乃[1]、星野 友[2,3]、小野 利和[2,3] (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大CMS)

英語
9:50 ~ 10:00
[E1121-4am-06]
Multi-Bladed Donor-Acceptor π-Electronic Systems Exhibiting Unique Emission Properties
○Yunyi Song[1]、庄子 良晃[1]、福島 孝典[1] (1. 東京工業大学、科学技術創成研究院化学生命科学研究所)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1121-4am-07]
ビピリジン骨格を有する四核ホウ素錯体の多様な光機能
○古田 龍嗣[1]、崔 潞霞[1]、星野 友[1,2]、小野 利和[1,2] (1. 九州大学工学府、2. 九大CMS)

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
[E1121-4am-08]
分子内配位リン置換基を有する含ホウ素多環芳香族炭化水素の合成と光物性
○佐野 嘉治[1]、森 達哉[4]、山口 茂弘[3,4,2] (1. 名大理化、2. 名大院理、3. 名大ITbM、4. 名大IRCCS)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1121-4am-09]
キラル光学特性に優れた環状分子の創出を指向した*BO*縮環ピロロピロールアザBODIPYの合成
○深水 柊兵[1]、清水 宗治[1] (1. 九大院工)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1121-4am-10]
金(I)触媒を用いた環化異性化反応による縮環型BODIPYの合成
○大橋 史夏[1]、髙野 秀明[1,2]、忍久保 洋[1] (1. 名大院工、2. 名大高等研究院)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1121-4am-11]
ドナーアクセプター型オリゴシランの段階的合成
○半妙 夏海[1]、陳 旻究[2]、伊藤 肇[2,3] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学化学反応創成研究拠点、3. 北海道大学大学院工学研究院)

英語
11:00 ~ 11:10
[E1121-4am-12]
ジシラン架橋三量体チオフェノファンの光物性に対する置換基効果
○金子 友哉[1]、山野井 慶徳[1]、山田 鉄兵[1] (1. 東大院理)

英語
11:10 ~ 11:20
[E1121-4am-13]
超原子価ケイ素化合物を基盤としたπ共役系の合成と光学特性評価
○金谷 一平[1]、権 正行[1]、田中 一生[1] (1. 京大院工)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1121-4am-14]
ベータ位置換ホスホールを用いた縮環ホスホール誘導体の合成と物性
○美濃部 陸[1]、東野 智洋[1]、今堀 博[1,2,3] (1. 京大院工、2. 京大WPI-iCeMS、3. 京大ILAS)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1121-4am-15]
アンチモンジピリン錯体の合成と性質
○黒岩 駿介[1]、福元 博基[1]、吾郷 友宏[2]、鍋島 達弥[3] (1. 茨城大学大学院、2. 兵庫県立大学、3. 筑波大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

イミダゾジアザボロール環を主骨格とするホウ素錯体に対するカップリング反応を用いた化学修飾とその発光特性

（慶大理工）○毛利 匡佑・三浦 洋平・吉岡 直樹

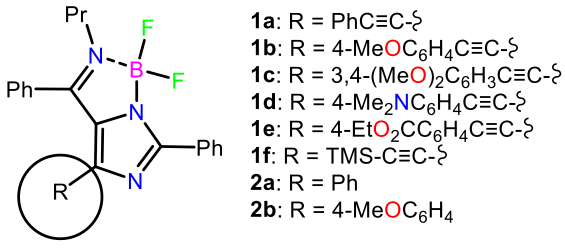
Chemical Modification Using Coupling Reaction for Boron Complex Containing Imidazodiazaborole Ring and Their Emission Properties (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Kohsuke Mohri, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

We have studied the boron complexes containing a rigid imidazo[1,5-*c*][1,3,2]diazaborole ring because they have versatile luminescence properties. In this study, we investigated the chemical modification of the boron complex with an iodo group by Sonogashira or Suzuki-Miyaura coupling reactions and their fluorescence properties. All of obtained products **1, 2** exhibited fluorescence properties in both solution and solid states, and the substituent effect that compounds with electron donating groups have long wavelength fluorescence. Furthermore, several derivatives exhibit mechanofluorochromism in which the fluorescence properties in the solid state are changed by grinding. Their synthetic methods and substituent effects on the fluorescence properties will be discussed.

Keywords : Mechanofluorochromism, Organoboron Complex, Imidazole, Organic Fluorescent Molecule, Organic Crystal

我々は、剛直なイミダゾ[1,5-*c*][1,3,2]ジアザボロール環を主骨格としたホウ素錯体が良好な発光特性を示すことに着目し、発光特性に関する研究を行っている。本研究では、ヨード基を持つホウ素錯体に対する薗頭カップリングまたは鈴木-宮浦カップリングを用いて **1, 2** (**Scheme 1**)を合成し、それらの蛍光特性を検討した。

カップリング反応により得た **1, 2** は溶液・固体の双方で蛍光特性を示し、置換基の電子供与性が高いほど蛍光波長は長波長側にシフトした(**Fig. 1**)。また、一部の結晶ではすり潰すことによって蛍光特性が変化するメカノフルオロクロミズムを確認した。当日は、**1, 2** の合成および蛍光特性の置換基効果の詳細について報告する。



1a: R = PhC≡C-ʢ
1b: R = 4-MeOC$_6$H$_4$C≡C-ʢ
1c: R = 3,4-(MeO)$_2$C$_6$H$_3$C≡C-ʢ
1d: R = 4-Me$_2$NC$_6$H$_4$C≡C-ʢ
1e: R = 4-EtO$_2$CC$_6$H$_4$C≡C-ʢ
1f: R = TMS-C≡C-ʢ
2a: R = Ph
2b: R = 4-MeOC$_6$H$_4$

Scheme 1. Molecular structures of **1**, **2**.

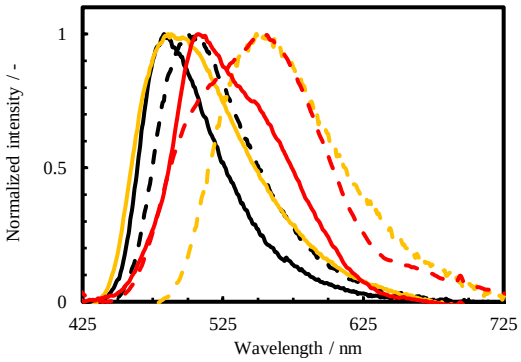


Fig. 1. The fluorescence spectra of **1a**(Black), **1c**(yellow), and **2b**(red) in solid state (solid line) and ground sample (dashed line).

© The Chemical Society of Japan

刺激応答性 D–A 型ホウ素π電子系の光物性に及ぼす分子内ホウ素–硫黄相互作用の効果

（名大院理[1]・名大 IRCCS[2]・名大 ITbM[3]）○山﨑 伶真[1]・森 達哉[2]・坂井 美佳[1]・山口 茂弘[1,2,3]

Impact of Intramolecular Boron–Sulfur Interaction on the Photophysical Properties of Stimuli-Responsive Donor–Acceptor-Type Organoboron Fluorophores

([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [2]*Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS), Nagoya University,* [3]*Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University*) ○Ryoma Yamazaki,[1] Tatsuya Mori,[2] Mika Sakai,[1] Shigehiro Yamaguchi[1,2,3]

Boron-containing π-electron systems exhibit reversible complex formation with weak Lewis bases, which can be exploited for developing stimuli-responsive materials. In this study, we synthesized a series of donor–acceptor-type fluorophores consisting of a diarylboryl group in which two aryl groups were connected with a sulfur-containing alkyl linker. In te ground state, the boron atom adopted a tetracoordinate structure with an intramolecular coordination by the sulfur atom. In the excited state, dissociation of the B–S coordination bond proceeded, resulting in an emission from a donor–acceptor tricoordinate boron species. The structural optimization by the DFT calculation in the excited state showed that the boron and sulfur atoms retained their proximity with a B---S distance shorter than the sum of their Van der Waals radii, indicating that through-space orbital interaction was still present even in the dissociated state.
Keywords : Boron; Donor–Acceptor; Fluorescence; Excited State; Stimuli Response

ホウ素を含むπ電子系は，弱いルイス塩基との可逆な錯体形成により刺激応答性を付与できる．本研究では，新たな刺激応答性蛍光体の創製を目的に，弱ルイス塩基性の硫黄を含むアルキル鎖で連結したジアリールボリル基をアクセプターとするドナー–アクセプター型ホウ素π電子系を合成した．

この分子は，基底状態では，ホウ素と硫黄が分子内配位した 4 配位構造をとるのに対し，励起状態では，配位結合の解離が進行し，3 配位ホウ素に由来する蛍光を示した．励起状態での構造最適化を DFT 計算により行ったところ，解離は進行するものの，アルキル鎖での構造固定により，ホウ素と硫黄原子が近接した構造を維持していることがわかった（Figure 1）．その距離はファンデルワールス半径の和以下であり，遊離した硫黄とホウ素の間にスルースペース軌道相互作用が存在することが示唆された．さらに，ドナー置換基の電子供与性を強めることで，励起状態において，結合が解離した三配位構造がより安定化されることがわかった．

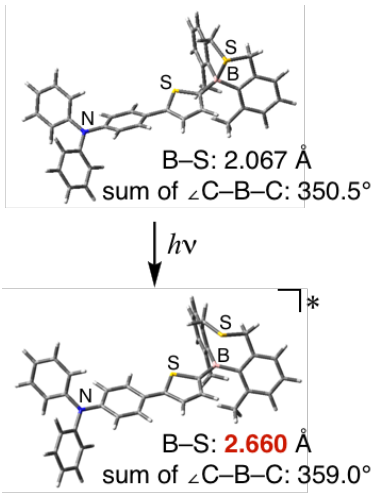


Figure 1. Optimized structures in the ground and excited states.

© The Chemical Society of Japan

9-ヒドロキシフェナレノンホウ素錯体における単座配位子の光物性と分子間相互作用への影響

（京大院工）○樽見 勇我・青山 侑冬・伊藤 峻一郎・田中 一生
Effects of Monodentate Ligands on the Intermolecular Interactions and Photophysical Properties of 9-Hydroxyphenalenone Boron Complexes (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Yuga Tarumi, Yuto Aoyama, Shunichiro Ito, Kazuo Tanaka

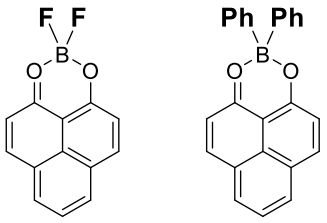
π-Conjugated molecules have been recently applied to organic photovoltaic cells and organic light-emitting diodes due to their high processability and tunability of photophysical properties. It has been reported that various four-coordinated boron complexes bearing π-conjugated ligands show excellent optical and electronic properties, such as highly efficient luminescence, stimuli-responsive emission, and high electron mobility. However, there are still limited studies on the synthesis and structure–property relationships of boron complexes with extended π-conjugation systems, although these complexes should potentially possess useful functions derived from their large π-system, like stimuli-responsiveness, stable redox property, and high charge mobility.[1,2] Herein, we synthesized the 9-hydroxyphenalenone (HP) boron complexes with different monodentate ligands (Figure 1) and evaluated their photophysical properties in dilute solution and solid states. It was revealed that the photoluminescence intensity and color depend strongly on the monodentate ligand (Figure 2). In this presentation, we will discuss their synthesis and origins of the differences in their optical and electronic properties.

Keywords : Group 13 Complex; Emission; Boron; Intermolecular Interactions; π-Conjugated Molecules

π 共役系分子は高い成型加工性を有するとともに、物性を自在に制御できることから、有機太陽電池や有機 EL などに応用されている。なかでも、π 共役系配位子をもつ四配位ホウ素錯体は刺激応答性発光や電子輸送特性などの優れた性質を示すものの、拡張 π 平面をもつものの例は限られていた。そこで本研究では、新たな π 拡張型配位子として 9-ヒドロキシフェナレノン(HP)に着目した。この HP 錯体は剛直な π 平面に由来する光·電子機能が期待されるがその報告例は僅少である[1,2]。

単座配位子の異なる新規の HP ホウ素錯体 **1** と **2** を合成し（Figure 1）、その希薄溶液及び固体状態での光物性を評価した。その結果、希薄溶液における発光強度や発光色が単座配位子の種類に強く依存することを見出した（Figure 2）。発表では、錯体の合成と物性変化の機構について詳述する。

1) Haddon, R. C. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1982.
2) Bensch, L. *et al. Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10551.



1 2

Figure 1. Chemical structures of HP complexes **1** and **2**.

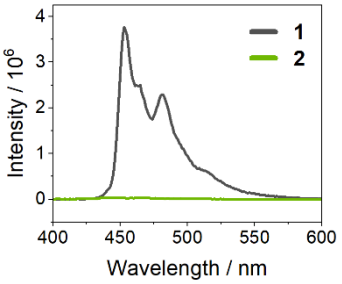


Figure 2. Photoluminescence spectra of **1** and **2** in $CHCl_3$ solutions (1.0×10^{-5} M).

© The Chemical Society of Japan

ベンゾビスチアゾール誘導体のホウ素架橋と光学特性

（京大院理）○内田 峻太・儘田 正史・畠山 琢次

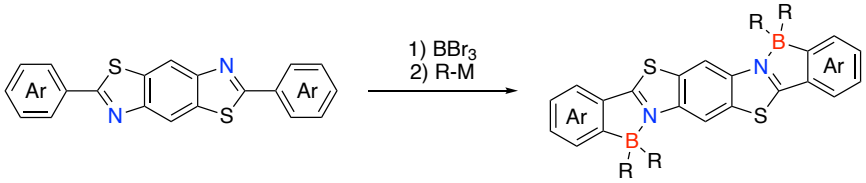
Boron-Bridged Benzobisthiazole Derivatives and Their Photophysical Properties

(*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Ryota Uchida, Masashi Mamada, Takuji Hatakeyama

Four-coordinate organoboron compounds with π-conjugated structures have been used as the functional materials in a variety of organic electronic devices because of their promising photophysical and electrochemical properties.[1)] They can be efficiently synthesized by the coordination of a nitrogen atom in heterocycles to BBr_3, followed by an intramolecular electrophilic aromatic borylation reaction.[2)] Herein, we applied the same method to diaryl benzobisthiazole derivatives and synthesized a new π-conjugated system with four-coordinate organoboron. The spectroscopic measurements revealed that the boron-bridging strategy increased the photoluminescence quantum yield and radiative rate constant. Moreover, amplified spontaneous emission (ASE) was observed for the boron-bridged benzobisthiazole derivatives. In this presentation, we will discuss the details of the photophysical properties of the compounds.

Keywords : Intramolecular B-N Coordinates; Thiazole-Borane Complex; Luminescent Material; Amplified Spontaneous Emission

π 共役骨格を有する 4 配位ホウ素化合物は，その優れた光物理特性や電気化学特性により，様々な有機エレクトロニクスデバイス応用に向けた有用な材料として注目されている [1)]。その有力な合成法の一つとして，含窒素ヘテロ環の三臭化ホウ素への配位と引き続く分子内求電子的芳香族ホウ素化反応が利用されている [2)]。今回我々は，ベンゾビスチアゾール誘導体に対して同手法を適用し，新たな π 共役 4 配位ホウ素化合物を合成した。分光測定の結果，ホウ素架橋によって蛍光量子収率や放射速度定数が向上することがわかった。さらに，ホウ素架橋体において自然放射増幅光（ASE）を観測することにも成功した。本講演では，これらの化合物の光学特性の詳細について報告する予定である。



1) a) Mamada, M.; Tian, G.; Nakanotani, H.; Su, J.; Adachi, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1238; b) Hayakawa, M.; Kameda, M.; Kawasumi, R.; Nakatsuka, S.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217512.
2) a) Ishida, N.; Moriya, T.; Goya, T.; Murakami, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8709; b) Kondrashov, M.; Provost, D.; Wendt, O. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 525.

© The Chemical Society of Japan

ビピロール骨格を有する四核ホウ素錯体への反応部位の導入と光機能材料の創製

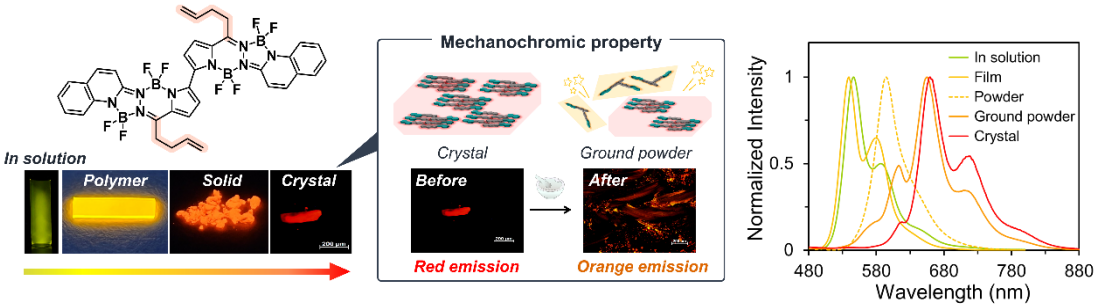
（九大工[1]・九大院工[2]・九大 CMS[3]）○谷 綾乃[1]・星野 友[2,3]・小野 利和[2,3]

Incorporation of reactive site to tetra-BF_2 complex with bipyrrole skeleton and creation of photofunctional materials ([1]*Faculty of Engineering, Kyushu University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyushu University,* [3]*Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University*)
○Ayano Tani,[1] Yu Hoshino,[2,3] Toshikazu Ono[2,3]

Luminescent boron complexes are typically known as functional dyes, which shows excellent optical properties and structural diversity, and are expected to apply bioimaging and sensor materials. Recently, our group have reported a series of tetra-BF_2 complex with bipyrrole skeleton that showed strong photoluminescence properties with large Stokes shift by adjusting the bending angle and conjugated system of these complexes. In this study, we extended this system and synthesized tetra-BF_2 complexes bearing reactive site. We created photofunctional materials through chemical modification of the reactive sites of these complexes and hybrid materials with polymers by hydrosilylation reaction. The emission color changed by c.a. 110 nm depending on the various environments such as in solution, polymer film, solid state, and single crystals, achieving multicolor from yellowish green to red with a single molecule. Furthermore, the single crystal was found to have mechanochromic property by grinding.
Keywords : Boron complexes; Bipyrrole; Schiff base; Fluorescence

発光性ホウ素錯体は優れた光学特性や構造多様性を有する機能性色素であり、バイオイメージングやセンサ材料への応用が期待されている。近年我々は、ビピロール骨格を有する旗蝶番型四核ホウ素錯体を合成し、その屈曲角度や共役系の調整により、強発光かつ大きなストークスシフトを示す光機能材料の創製を報告した[1)]。本研究ではこの系を拡張し、反応部位を有する四核ホウ素錯体を合成した。ヒドロシリル化反応によって、反応部位への化学修飾や高分子材料とのハイブリッド材料を作製した。

溶液中、高分子フィルム中、固体状態、単結晶など環境に応じて発光色が約 110 nm 変化し、単一分子で黄緑色から赤色までのマルチカラーを達成した。また、単結晶はすりつぶしによるメカノクロミック特性を有することが明らかとなった。



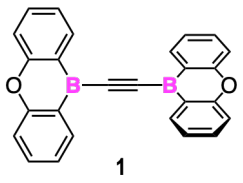
1) L. Cui, T. Ono *et al., Angew. Chem. Int. Ed.,* **2022**, *61*, e202204358.
This study is supported by MEXT Program: Data Creation and Utilization-Type Material Research and Development Project Grant Number JPMXP1122714694.

© The Chemical Society of Japan

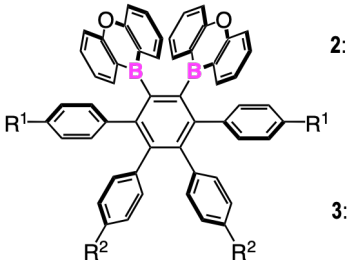
Multi-Bladed Donor-Acceptor π-Electronic Systems Exhibiting Unique Emission Properties

([1]*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.*) ○Yunyi Song[1,2], Yoshiaki Shoji[1,2], Takanori Fukushima[1,2]
Keywords: *Diborylbenzene*; *Diborylacetylene*; *D-π-A system*; *Excimer*; *Long-lifetime emission*

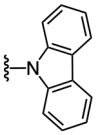
We recently reported a chemically stable diborylacetylene (**1**) composed of 9-oxaboraanthracene, which exhibits reactivities typical of alkyne species and thus is useful as a synthetic building block to construct boron-rich molecules.[1)] For instance, upon heating with tetraarylcyclopentadienones, Diels-Alder reaction followed by elimination of carbon monooxide take place, giving the corresponding multi-bladed benzene derivatives with the boraanthracene units at the 1,2-positions.[1)] Interestingly, we found that carbazole-appended derivatives (**2**) show excimer emission in solution even at very low concentration conditions.[2)] We also prepared a new derivative (**3**) having phenoxazines in place of the carbazole units, which was found to display long-lifetime emission in solution at room temperature. Here we report details of the synthesis and photophysical properties of these multi-bladed aromatic systems.



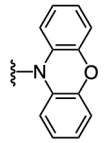
1



2: R^1 = carbazole, R^2 = H
R^1 = H, R^2 = carbazole
R^1 = R^2 = carbazole



3: R^1 = phenoxazine, R^2 = H



1) T. Tsukada, Y. Shoji, K. Takenouchi, H. Taka, T. Fukushima, *Chem. Commun*. **2022**, *58*, 4973.
2) Y. Song, Y. Shoji, T. Fukushima, 第 33 回基礎有機化学討論会, 1P028.

© The Chemical Society of Japan

ビピリジン骨格を有する四核ホウ素錯体の多様な光機能

（九大院工[1]・九大 CMS[2]）○古田 龍嗣[1]・崔 潞霞[1]・星野 友[1,2]・小野 利和[1,2]
Diverse Photofunctions of tetra-BF_2 Complexes with Bipyridine Skeleton ([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, [2]*Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University*)
○Ryoji Furuta,[1] Luxia Cui,[1] Yu Hoshino,[1,2] Toshikazu Ono,[1,2]

The luminescent boron complex BODIPY [1], have been applied to large variety of functional materials based on their excellent optical properties and its structural diversity. Recently, we have focused on BODIPY analogues such as BOPPY and BOPAHY, and reported various opto-functional materials such as white solid emission, strong multicolor emission, and circularly polarized luminescence by using dimerization strategy [2, 3]. In this study, we have tried to synthesize novel tetra-BF_2 complex with bipyridine skeleton by dimerization of BOAPH [4], one of the latest luminescent boron complexes. As a result, two types of tetra-BF_2 complexes, compound **1** and compound **2** were simultaneously generated (**Fig 1.**). In this presentation, the synthesis and photofunctional properties of these complexes will be presented.

Keywords : Boron Complex; B–O–B Bridged Complex; Circularly Polarized Luminescence Materials; Fluorescent Materials; Schiff Base Skeleton

発光性ホウ素錯体である BODIPY [1]は、優れた光学特性と構造多様性から、機能性色素として多様な用途に応用されている。近年我々は、BODIPY 類縁体である BOPPY や BOPAHY に着目し、二量化戦略を利用することで、固体白色発光材料の開発や、強発光性の多色発光、軸不斉に基づく円偏光発光材料への応用を達成した [2, 3]。本研究では、BOAPH[4]と呼ばれる二核ホウ素錯体の直結二量体として、ビピリジン骨格を有する四核ホウ素錯体の合成を検討した。その結果、目的とした化合物 **1** に加え、ホウ素が酸素架橋した化合物 **2** の、2 種類の四核ホウ素錯体が同時に生成することを新たに見出した(**Fig 1.**)。本発表ではこれら一連のホウ素錯体の合成と光機能特性について報告する。

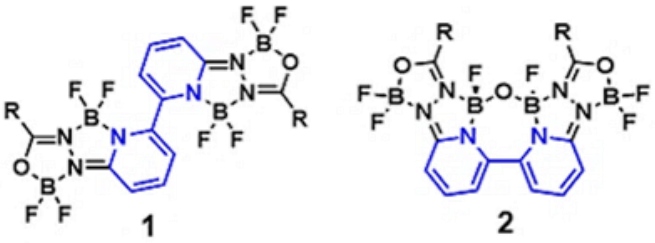


Fig 1. 2 種類の四核ホウ素錯体

1) A. Treibs, F.-H. Kreuzer, et al., *Justus Liebigs Ann. Chem*, **1968**, *718*, 208.
2) M. Ihara, T. Ono, et al., *Chem. Lett.*, **2022**, *51*, 300.
3) L. Cui, T. Ono, et al., *Angew. Chem. Int Ed.,* **2022**, *61*, e202204358.
4) C. Yu, E. Hao, et al., *J. Org. Chem.,* **2021**, *86, 17*, 11492.

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

分子内配位リン置換基を有する含ホウ素多環芳香族炭化水素の合成と光物性

（名大理化[1]・名大 IRCCS[2]・名大院理[3]・名大 ITbM[4]）○佐野 嘉治[1]・森 達哉[2]・山口 茂弘[2,3,4]

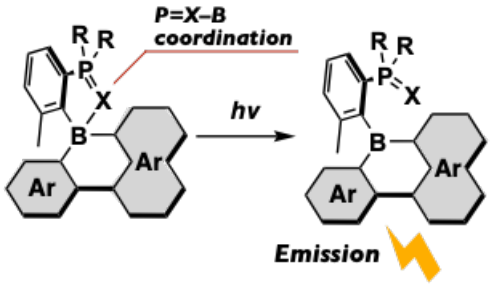
Synthesis and Photophysical Properties of Boron-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Intramolecularly-Coordinating Phorphorus Groups

([1]*School of Science*, *Nagoya University*, [2]*Integrated Research Consortium on Chemical Sciences*, *Nagoya University*, [3]*Graduate School of Science*, *Nagoya University*, [4]*Institute of Transformative Bio-Molecules*, *Nagoya University*) ○ Yoshiharu Sano,[1] Tatsuya Mori,[2] Shigehiro Yamaguchi[2,3,4]

Boron-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) exhibit attractive photophysical and electronic properties due to their electron-accepting character and Lewis acidity derived from the boron atoms. Herein, we synthesized a series of boron-containing PAHs with P=X-substituted phenyl groups (X = heteroatoms) on the boron atom, which enables the intramolecular coordination and the steric protection at the same time. In the ground state, the boron atom adopts a tetracoordinate structure owing to the intramolecular coordination of the P=X moiety. In contrast, the P=X–B coordination bond undergoes dissociation upon photoexcitation, giving rise to fluorescence from a tricoordinate boron species. The extent of bond dissociation and resulting emission behavior were modulated by not only the size of PAH skeleton and substituents on phosphorus atom but also surrounding environment such as solvent polarity and temperature.

Keywords : Boron; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Fluorescence; Excited State; Stimuli-response

ホウ素を含む多環芳香族炭化水素（PAH）は、ホウ素の電子受容性やルイス酸性に由来した魅力的な光電子物性を示すことから、発光ダイオードなど多様な応用展開がなされている。本研究では、それらへの刺激応答性の付与を目的に、ホウ素保護基上に分子内配位能を有するリン置換基を導入した含ホウ素 PAH を合成した。得られた化合物は、基底状態では、ホウ素がリン置換基からの分子内配位を受け 4 配位構造をとり、ホウ素上にメシチル基をもつ 3 配位類縁体と比較して短波長に吸収スペクトルを示した。一方で、励起状態では、配位結合の解離が進行し、3 配位状態からの蛍光が得られた[1,2]。励起状態での解離挙動は含ホウ素 PAH の π 骨格の大きさに依存し、また、溶媒極性などの周囲環境の変化によっても、発光特性が変化することもわかった。



1) K. Matsuo, S. Saito, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12580.
2) M. Kawashiro, T. Mori, M. Ito, N. Ando, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202303725.

© The Chemical Society of Japan

キラル光学特性に優れた環状分子の創出を指向した *BO* 縮環ピロロピロールアザ BODIPY の合成

（九大院工）○深水 柊兵・清水 宗治

Synthesis of *B*-*O*-fused-pyrrolopyrrole aza-BODIPY toward creating cyclic oligomers with prominent chiroptical properties. (*Graduate School of Engineering, Kyushu University*)

○Shuhei Fukami, Soji Shimizu

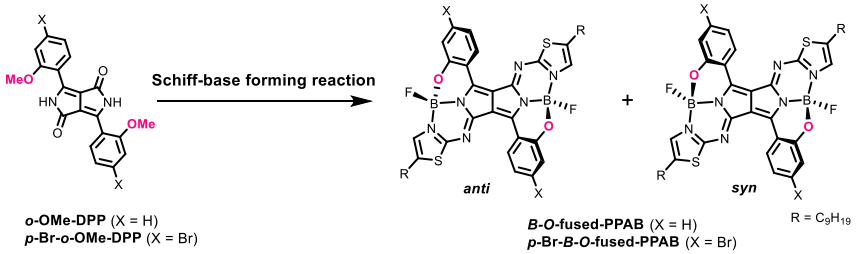
Pyrrolopyrrole aza-BODIPY (PPAB)[1] exhibits intense absorption and fluorescence in the visible and near-infrared regions. PPABs are synthesized from diketopyrropyrrole (DPP) by a facile one-pot Schiff base formation reaction with azaarylamine in the presence of triethylamine and titanium tetrachloride followed by a boron complexation reaction. This research attempted to synthesize cyclic oligomers of PPAB derivatives called *B*-*O*-fused-PPABs bearing fused structures around boron atoms to develop prominent chiral optical properties. There are two types of diastereomers (***anti*** and ***syn***) of *B*-*O*-fused-PPABs depending on the orientation of the axial ligand on the boron. Among them, ***syn*** isomer is chiral and exhibits chiroptical properties.

In this presentation, the synthesis of DPP precursor having *p*-bromo-*o*-methoxyphenyl groups (**p-Br-*o*-OMe-DPP**) and the corresponding *B*-*O*-fused-PPAB (**p-bromo-*B*-*O*-fused-PPAB**) will be reported.

Keywords : diketopyrrolopyrrole; aza-BODIPY; cyclic oligomer

BODIPY 類縁体であるピロロピロールアザ BODIPY（PPAB）は可視近赤外領域に強い吸収および蛍光を示す。PPAB はジケトピロロピロール（DPP）とヘテロ芳香族アミンから、トリエチルアミンと四塩化チタンを用いた Schiff 塩基形成反応と、続く BF_2 錯化により、簡便に合成することができる [1]。本研究では、優れたキラル光学特性の発現を指向して、ホウ素周りで縮環した構造を有する PPAB（***B*-*O*-fused-PPAB**（**Scheme 1**））からなる環状オリゴマーの創出を目的としている。***B*-*O*-fused-PPAB** の合成ではホウ素上の軸配位子の向きの違いにより、***anti*** と ***syn*** の 2 種類のジアステレオマーが得られ、***syn*** はキラル化合物であるためキラル光学特性を示す。

本発表では、環状オリゴマーの前駆体となる *p*-ブロモ *o*-メトキシフェニル基を有する DPP（**p-Br-*o*-OMe-DPP**）および ***p*-Br-*B*-*O*-fused PPAB** の合成を行ったので報告する。



Scheme 1. Synthesis of ***B*-*O*-fused-PPABs**.

1) S. Shimizu, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 8722.

© The Chemical Society of Japan

金(I)触媒を用いた環化異性化反応による縮環型 BODIPY の合成

（名大院工[1], 名大高等研究院[2]）○大橋 史夏[1]・髙野 秀明[1,2]・忍久保 洋[1]

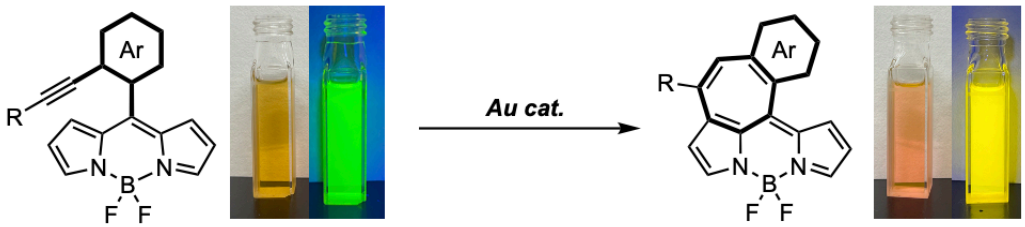
Au(I)-Catalyzed Cycloisomerization for the Synthesis of Fused BODIPYs (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*[1], *Institute for Advanced Research, Nagoya University*[2]) ○ Fumika Ohashi[1], Hideaki Takano[1,2], Hiroshi Shinokubo[1]

BODIPYs have excellent optical properties and are used in various applications. Among them, π-extended BODIPYs display characteristic photophysical properties derived from their expanded π-conjugation and rigid structures.[1)] Au(I)-catalyzed cycloisomerization of an alkyne with a benzene ring is recognized as a promising method for the construction of extended π-systems.[2)] Here, we report the synthesis of π-extended BODIPYs via Au(I)-catalyzed cycloisomerization. We have developed the transformation of a BODIPY with an alkynylphenyl group at the *meso* position to a 7-membered-ring-fused BODIPY in the presence of an Au(I) catalyst. The structure was determined by NMR, MS, and single crystal X-ray diffraction analyses. The obtained π-expanded BODIPY shows different optical properties from the non-fused BODIPY.

Keywords : BODIPY, Gold(I) catalyst, Cycloisomerization, π-extension

BODIPY は優れた光学特性を示し幅広い応用分野で利用されている。なかでもπ拡張した BODIPY は、共役系の伸長や骨格の剛直性に由来する特徴的な光学特性を示す[1)]。一方、金触媒を用いたアルキンとベンゼンの環化異性化反応は、縮環したπ共役系を効率的に構築することが可能であるため、π共役分子の合成法として有用である[2)]。

今回我々は、金(I)触媒による環化異性化反応を用いた新たなπ拡張 BODIPY の合成に成功した。*meso* 位にアルキニルフェニル基をもつ BODIPY を基質として金触媒存在下反応を行うことにより、７員環が縮環した BODIPY 誘導体を得た。その構造は、NMR、MS、および単結晶 X 線構造解析によって決定した。また、π拡張により原料とは顕著に異なる光学特性を示すことを見いだした。



1) Shinokubo, H. *et al*., *Org. Lett.* **2012**, *14*, 866–869.
2) Martínez-Díaz, M. V.; Torres, T. *et al*., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10778–10785.

© The Chemical Society of Japan

ドナーアクセプター型オリゴシランの段階的合成

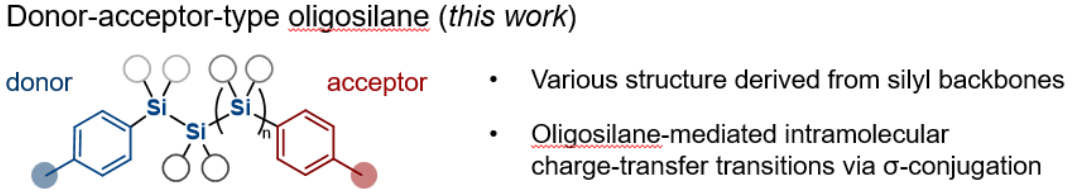
（北大院総化[1]・北大 WPI-ICReDD[2]・北大院工[3]）○半妙 夏海[1]・陳 旻究[2]・伊藤 肇[2,3]

Iterative synthesis of donor-acceptor-type oligosilanes ([1]*Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*, [3]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*) ○Natsumi Hammyo,[1] Mingoo Jin,[2] Hajime Ito[2,3]

Disilane-bridged donor-acceptor molecules show unique absorption and emission properties based on intramolecular charge-transfer transitions via σ-conjugation in disilyl unit.[1,2] However, their structural diversity still remains limited due to the difficulty of their synthesis. Recently, we have developed a general synthetic method for sophisticated oligosilanes by iterative synthesis using silylboranes as the building blocks, which enables the synthesis of various oligosilanes that have been difficult to be obtained.[3] In this study, we have developed oligosilane-bridged donor-acceptor molecules by utilizing the iterative synthesis. It is expected to create various molecular structures derived from silyl backbones as well as unique optical properties based on oligosilane-mediated intramolecular charge-transfer. The synthesized molecules and the photophysical properties will be discussed in the presentation.

Keywords: Organosilicon compounds; Oligosilane; Silylborane; Donor-acceptor; σ-conjugation

ジシランで架橋したドナーアクセプター型分子は、σ 共役を介した分子内電荷移動遷移に基づく光吸収、発光を示すことが知られている[1,2]。しかし、複雑な骨格のオリゴシランは合成が困難であるため、ドナーアクセプター型オリゴシランの構造の多様性は限られていた。最近我々は、シリルボランをビルディングブロックとしたオリゴシランの段階的合成法を確立しており、この手法を用いることで多種多様なオリゴシランの合成が可能となった[3]。本研究では、オリゴシランで架橋した様々なドナーアクセプター型分子の段階的合成およびそれらの新規機能開拓を目的としている。ケイ素のバックボーンの違いに由来する構造の多様性に加え、オリゴシリル部位の σ 共役を介したドナーからアクセプターへの分子内電荷移動に基づく光吸収が期待される。



1. Z. Zhou, L. Gai, L. Xu, Z. Guo, H. Lu, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 10385.
2. M, Shimada, Y. Yamanoi, T. Matsushita, T. Kondo, E. Nishibori, A. Hatakeyama, K. Sugimoto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1024.
3. T. Takeuchi, A. Roy, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 16249.

© The Chemical Society of Japan

Substituent Effects on the Photophysical Properties of Disilane-Bridged Trimer Thiophenophane

○Yuya Kaneko[1], Yoshinori Yamanoi[1], Teppei Yamada[1] (1. The Univ. of Tokyo)

Keywords : luminescent molecules, disilane-bridged architectures

Compounds with electron-donating and electron-accepting groups connected by π-conjugated linkers have garnered attention as luminescent molecules [1]. These donor–acceptor (D/A) molecules display absorption and emission in the near UV and/or visible regions driven by intramolecular charge transfer (ICT) between the donor and the acceptor groups. Conventional solid-state D/A molecules often show emission quenching due to intermolecular π···π stacking, resulted in the limited use as intense fluorescence materials.

To overcome the drawback, we have designed organic silicon luminophores with a σ–π conjugated system, utilizing Si–Si σ and C=C π bonds, whose bulky nature suppresses intermolecular π···π stacking and enhances efficient solid-state emission by suppressing non-radiative decay. In the previous study, some disilane-bridged D-A-D linear triads behaved as fluorescent organic materials [2].

In this study, disilane-bridged trimeric thiophenophanes were synthesized using a coupling reaction between hydrosilane and aryl iodide (Fig. 1). Their optical properties were investigated both in solution and in solid. D-A-D molecule (c-Th_2Thpz) showed higher luminescence quantum yields in solid-state (ϕ_F: 0.24) than that in solution (ϕ_F: 0.09). This molecule has higher ϕ_F than linear structure in solution (ϕ_F: 0.02 < 0.09) and longer fluorescence life (τ: 0.58 ns < 2.92 ns). The thermal vibrational relaxation was effectively suppressed by ring formation. We also compared c-Th_2Thpz with c-Th_3 (D-D-D structure) to clarify the effect of the acceptor. Fluorescence wavelength of c-Th_2Thpz indicated a red shift in comparison with that of c-Th_3 (399 nm → 491 nm; Fig. 2).

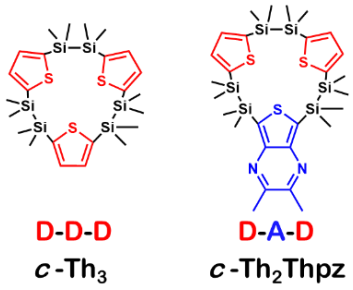


Fig. 1 Synthesized molecules

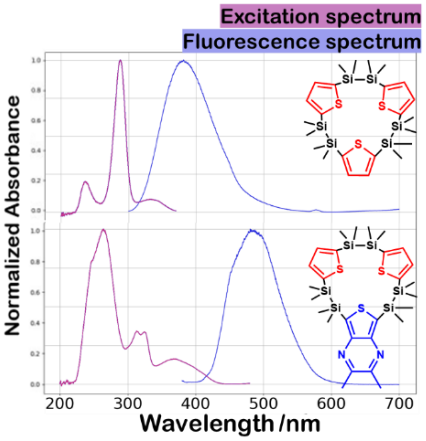


Fig. 2 Fluorescence spectrum in DCM

In the presentation, other synthesized molecules will be reported and their photophysical properties will be evaluated from DFT calculations.

[1] Guo, Z.-H.*et al*, *Chem. Commun*., 50, 6088-6090(2014).
[2] Usuki, T., et al, *Molecules* 24(3), 521(2019).

© The Chemical Society of Japan

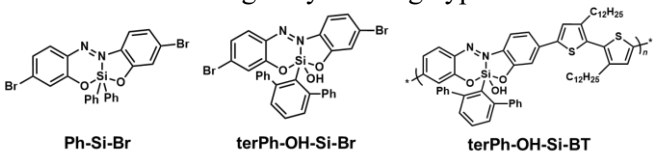
Synthesis and Optical Evaluation of π-Conjugated Systems Based on Hypervalent Silicon Compounds

([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)
○Ippei Kanetani[1], Masayuki Gon[1], Kazuo Tanaka[1]

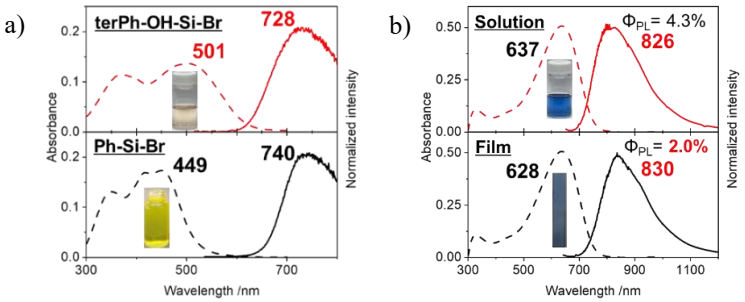
Keywords: Silicon; Luminescence; Near Infrared; Hypervalent; π-Conjugated Polymer

Near-infrared (NIR, 700 nm~) light-emitting materials are expected to be applied in the field of bioimaging and the optical communication. Recently, donor–acceptor (D–A) type π-conjugated polymers have been reported as a molecular design to achieve long wavelength absorption and luminescence. In this molecular design, longer wavelength absorption and luminescence can be accomplished by introducing acceptor units with lower LUMO energy level. Our group have synthesized acceptor units by making coordination between azobenzene and heteroatoms such as boron and tin.[1] In addition, D–A type π-conjugated polymers including these compounds showed luminescence in the NIR region. In this study, we focused on silicon atoms, which are available to coordinate to nitrogen by forming hypervalent states.

We aimed to tune acceptor properties and functionalities by modifying the substitution groups on silicon. We newly synthesized **terPh-OH-Si-Br**, which has a bulky terphenyl (terPh) group and a hydroxy group (OH) on silicon (Scheme 1). Compared to **Ph-Si-Br**, the absorption spectrum of **terPh-OH-Si-Br** was observed in the longer wavelength region (Figure 1a). According to DFT calculation, the energy gap of **terPh-OH-Si-Br** became narrower than that of **Ph-Si-Br**. It is assumed that the LUMO energy level of **terPh-OH-Si-Br** are reduced compared with that of **Ph-Si-Br** because the Si–N interaction of **terPh-OH-Si-Br** is strengthened by the bulky substitution groups. Finally, an alternating D–A copolymer (**terPh-OH-Si-BT**, Scheme 1) showed the emission in the NIR region in solution state. Moreover, the luminescent intensity was maintained even in film (Φ_{PL}= 4.3% in solution and 2.0% in film) because of a bulky substituent (Figure 1b).



Scheme1. Chemical structure of synthesized compounds.



←**Figure 1.** UV–vis–NIR absorption (dashed line) and photoluminescence (dotted line) spectrum of (a) **terPh-OH-Si-Br** in $CHCl_3$ (1.0×10^{-5} M) and **Ph-Si-Br** in toluene (1.0×10^{-5} M) and (b) **terPh-OH-Si-BT** in $CHCl_3$ (1.0×10^{-5} M) and film.

1) a) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6546–6551.
b) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7561–7571.

© The Chemical Society of Japan

ベータ位置換ホスホールを用いた縮環ホスホール誘導体の合成と物性

（京大院工[1]・京大 WPI-iCeMS[2]・京大 ILAS[3]）○美濃部　陸[1]・東野　智洋[1]・今堀　博[1,2,3]

Synthesis and Properties of Aromatic-Fused Phospholes via β-Substituted Phospholes

([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]*WPI–iCeMS, Kyoto University,* [3]*ILAS, Kyoto University*) ○Riku Minobe,[1] Tomohiro Higashino,[1] Hiroshi Imahori[1,2,3]

Phosphole, due to its unique optical and electrochemical properties, has garnered significant interest. Aromatic-fused phospholes, in particular, have been the subject of extensive research due to their fascinating photophysical and electronic properties. Specifically, methylene-bridged aromatic-fused phospholes are known for their high fluorescence quantum efficiency and superior photostability. However, the synthesis of methylene-bridged aromatic-fused phospholes presents considerable challenges, limiting their widespread use. In this study, we successfully synthesized a methylene-bridged fused phosphole and a dihydrophosphapentalene using β-substituted phospholes and have evaluated their properties.

Keywords : Phosphole; Phosphorus; Luminescence

ホスホールは、リン原子の構造的、電子的性質に由来した特異な物性を示すことから注目を集めている。リン原子を含むπ共役分子であるホスホールに芳香環を縮環させることにより、優れた発光特性や高い電子輸送能の実現が可能である。特に、メチレン架橋縮環ホスホールは、高い発光量子収率と光安定性を実現している[1)]。しかし、メチレン架橋縮環ホスホール化合物の合成法は限られており、分子設計上の制約が存在していた。そこで本研究では、ベータ位置換ホスホールの合成法を確立するとともに、β-ヒドロキシメチルホスホールを用いた分子内環化反応の検討を行った。その結果、2,5-ジナフチルホスホール誘導体を用いた場合には期待通りメチレン架橋縮環ホスホール誘導体を得ることに成功した。一方で興味深いことに、2,5-ジフェニルホスホール誘導体を用いた場合にはメチレン架橋縮環ホスホール誘導体は得られず、ジヒドロホスファペンタレン誘導体が得られることを見出した。当日は、ベータ位置換ホスホール誘導体の合成法、分子内環化反応の詳細および一連の化合物の物性について発表する。

1) Fukazawa, A. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54,* 15213.

© The Chemical Society of Japan

アンチモンジピリン錯体の合成と性質

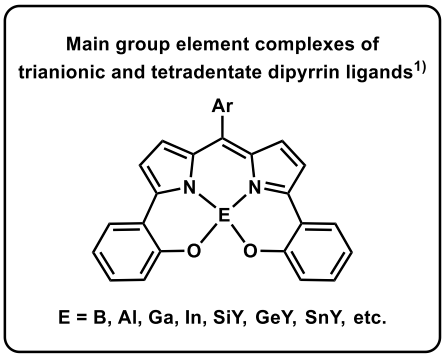
（茨城大院理工[1]・兵庫県大院理[2]・筑波大数理物質[3]）○黒岩 駿介[1]・福元 博基[1]・吾郷 友宏[2]・鍋島 達弥[3]

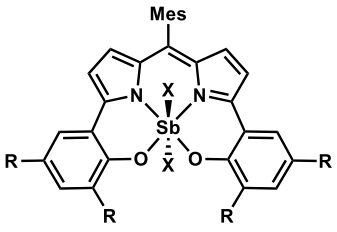
Synthesis and Properties of Antimony Dipyrrin Complexes ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*, [2]*Graduate School of Science, University of Hyogo,* [3]*Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○ Shunsuke Kuroiwa,[1] Hiroki Fukumoto,[1] Tomohiro Agou,[2] and Tatsuya Nabeshima[3]

Trianionic and tetradentate dipyrrin ligands are known to form stable complexes with various main group and transition metal elements, and these complexes exhibit intriguing properties such as long-wavelength absorption and emissions[1] and catalytic activity[2]. In this study, we investigated the developments of antimony dipyrrin complexes, **L1SbX$_2$** and **L2SbX$_2$** with the expectation of unique characteristics originating from the electronic interactions between the antimony atoms and the dipyrrin π-systems. Herein, synthesis, structures, and optical properties of these antimony dipyrrin complexes will be reported.

Keywords : Dipyrrin; Antimony; Optical properties

トリアニオン性の四座ジピリン配位子は様々な典型元素や遷移金属元素と安定な錯体を形成し、得られた錯体は赤～近赤外領域の吸収・蛍光発光性 [1]や触媒活性 [2]などの興味深い性質を示すことが知られている。今回我々は、アンチモン原子とジピリンπ共役系との電子的相互作用に起因したユニークな性質の発現を期待して、アンチモンジピリン錯体 **L1SbX$_2$** および **L2SbX$_2$** の合成を検討した。発表では、これらのアンチモンジピリン錯体の合成、構造、および光学的性質について報告する。





1) T. Nabeshima *et al. Chem Commun.* **2009**, 2544; *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 4726; *Inorg Chem.* **2014,** *53*, 1355; *Dalton Trans*. **2019**, *48*, 13169; *Synlett* **2020**, *31*, 1663.

2) K. Nozaki *et al*. *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 10720.

© 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21日(木) 13:00 ~ 15:40 E1113(11号館 [1階] 1113)

[E1113-4pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：高瀬 雅祥、石田 真敏

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1113-4pm-01]
交差共役型 γ-チオラクトンの還元種の合成と芳香族性の評価
○塩川 拓実[1]、深澤 愛子[2] (1. 京大院工、2. 京大 iCeMS)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1113-4pm-02]
20π反芳香族ジアザポルフィリン金属錯体の合成と物性
○大竹 耕平[1]、櫻井 貴浩[1]、髙野 秀明[1,2]、忍久保 洋[1] (1. 名大院工、2. 名大高等研究院)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1113-4pm-03]
ジフェニルジアザ-*m*-ベンジポルフィリン誘導体の合成と物性
○鈴木 咲美[1]、俣野 善博[2] (1. 新潟大学大学院、2. 新潟大理)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1113-4pm-04]
5,10,20-トリアリール-5,15-ジアザポルフィリン金属錯体の合成と物性
○村田 優衣[1]、俣野 善博[1] (1. 新潟大理)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1113-4pm-05]
5,10,15,20-テトラアリール-5,15-ジアザポルフィリンのスズ錯体の合成
○鈴木 裕也[1]、俣野 善博[2] (1. 新潟大院自然、2. 新潟大理)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1113-4pm-06]
TTF縮環サブフタロシアニンを用いた超分子集積体の構築
○北原 陸[1]、清水 宗治[1] (1. 九州大学大学院工学研究院)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1113-4pm-07]
フタロシアニン近赤外光触媒を用いた芳香環修飾反応の開発
○射場 佑[1]、古山 渓行[1] (1. 金沢大)

14:10 ~ 14:20
休憩

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1113-4pm-08]
カップリング反応を経由する12置換tetrabenzoporphyrin類の合成
○福田 旺佑[1]、堀越 健太、六本木 誠[1]、伊藤 智志[1] (1. 宇都宮大工)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1113-4pm-09]
ポルフィリン二量体を配位子とした新規積層型金属錯体の合成
○大西 悠生[1]、森 重樹[2]、宮本 侃、高瀬 雅祥[1]、奥島 鉄雄[1]、宇野 英満[1] (1. 愛媛大院理工、2. 愛媛大ADRES)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1113-4pm-10]
スピロフルオレン構造を有するカリックス[4]フィリン類の合成
○鈴木 優章[1]、鶴見 英亮[2] (1. 島根大学大学院自然科学研究科、2. 島根大学総合理工学部)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1113-4pm-11]
電子不足なπ電子系カチオンのイオンペア集合化
○大峯 貫太郎[1]、橋本 祐也[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1113-4pm-12]
新規π共役拡張メソ置換ポルフィセンの合成と性質
○苑田 千央[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1113-4pm-13]
テトラベンゾ-10-ヘテロコロールの合成と電荷輸送特性
○寺西 建登[1]、松尾 恭平[1]、水畑 吉行[1]、山田 容子[1] (1. 京大化研)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1113-4pm-14]
光学活性なABCD-ABCDポルフィリンダイマーの合成と物性
○井上 僚[1]、小林 真由[1]、森崎 泰弘[1] (1. 関西学院大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1113-4pm-15]
メゾオキソポルフィリンAu^{III}錯体のイオンペア集合化
○関 翔太[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

ペンタフルバレンと等電子構造をもつ交差共役型γ-チオラクトンの還元種の合成と芳香族性の評価

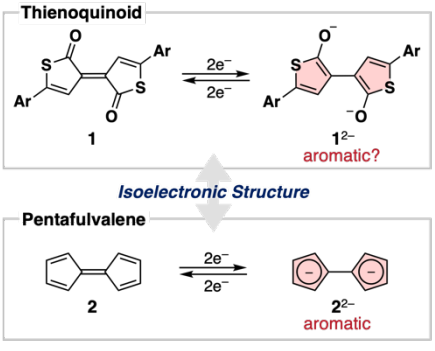
（京大院工[1]・京大 iCeMS[2]）○塩川 拓実[1]・深澤 愛子[2]

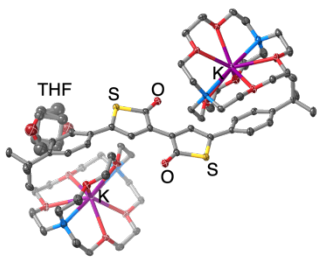
Synthesis of Dianionic Species of Cross-Conjugated γ-Thiolactone and Evaluation of its Aromaticity ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]*WPI-iCeMS, Kyoto University*) ○Takumi Shiokawa,[1] Aiko Fukazawa[2]

Thienoquinoids are an important class of compounds in organic electronics materials as electron-acceptor units. Although their high electron-accepting character has long been explained based on the aromatic character in the reduced state, quantitative evaluation has not yet been addressed. We herein report the synthesis of the dianionic species of a cross-conjugated γ-thiolactone **1**, which is one of the thienoquinoids previously reported by our group,[1] and quantitative insights into its aromaticity and electronic structure based on both experiments and theory. Comparison of the aromaticity and electron density distribution of $\mathbf{1}^{2-}$, with those of pentafulvalene dianion $\mathbf{2}^{2-}$ on the basis of their isoelectronic character revealed the smaller aromatic character and characteristic charge delocalization of $\mathbf{1}^{2-}$.
Keywords : aromaticity; π conjugation; electron-accepting character; quinoid; thiolactone

チエノキノイド類は高い電子受容性をもつため，有機エレクトロニクス材料における電子受容性ユニットとして近年活発に研究されている．チエノキノイド類の高い電子受容性は，還元状態での芳香族性の獲得に起因すると古くから説明されてきたが，定量的な知見は未だ報告されていない．そこで我々は，チエノキノイドの一種である交差共役型γ-チオラクトン（S-ペックマン色素）**1**[1] を対象とし，ジアニオン種 $\mathbf{1}^{2-}$ の芳香族性や電子構造を実験と理論の両面から定量的に評価した．チオエステルの電子効果を明らかにする上で，**1** がペンタフルバレン **2** と等電子構造をもつことに着目し，$\mathbf{1}^{2-}$ の芳香族性や電子密度分布をペンタフルバレンジアニオン $\mathbf{2}^{2-}$ と比較した．

標的化合物である $\mathbf{1}^{2-}$ は，KC_8 を用いた化学還元により合成した．X 線単結晶構造解析および量子化学計算の結果，$\mathbf{1}^{2-}$ の γ-チオラクトン骨格は芳香族性をもつものの，その度合いは $\mathbf{2}^{2-}$ と比べて顕著に小さいことがわかった．これは，チオフェン環の芳香族性の低さを反映した結果であると考えられる．本発表では，チオエステルが電荷の非局在化に及ぼす影響についても述べる．





X-ray crystal structure of $[\{K^+([2.2.2]cryptand)\}_2(\mathbf{1}^{2-})]\cdot THF$ (Ar = 4-*t*Bu-C_6H_4)

[1] (a) A. Fukazawa *et al. Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7117. (b) A. Fukazawa, I. Osaka *et al. Chem. Mater.* **2021**, *33*, 8183.

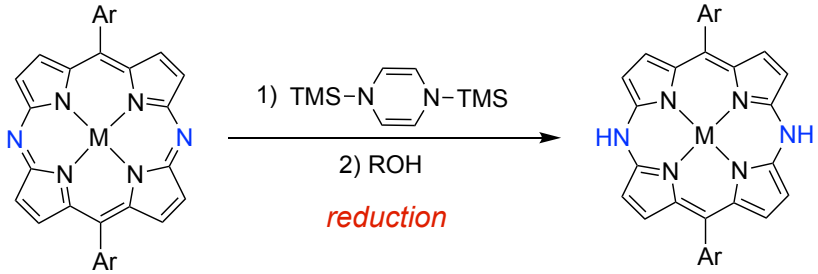
© The Chemical Society of Japan

20π 反芳香族ジアザポルフィリン金属錯体の合成と物性

(名大院工[1],名大高等研究院[2])○大竹 耕平[1]・櫻井 貴浩[1]・髙野 秀明[1,2]・忍久保 洋[1]
Synthesis and properties of metal complexes of 20π antiaromatic diazaporphyrins (*[1]Graduate School of Engineering, Nagoya University, [2]Institute for Advanced Research, Nagoya University*) ○Kohei Ohtake[1], Takahiro Sakurai[1], Hideaki Takano[1,2], and Hiroshi Shinokubo[1].

Diazaporphyrin is an 18π aromatic porphyrinoid, in which two *meso* positions of porphyrin are substituted with nitrogen atoms. A diazaporphyrin can be converted to a 20π antiaromatic diazaporphyrin because of its excellent electron-accepting property[1,2]. On the other hand, 16π antiaromatic Ni(II) norcorroles with pentafluorophenyl or phenyl groups at *meso* positions exhibit stacked-ring aromaticity by close π-stacking.[3,4] In the present research, we have synthesized metal complexes of 20π antiaromatic diazaporphyrins with pentafluorophenyl or phenyl groups at *meso* positions to induce stacked-ring aromaticity. We will report structures and properties of these complexes in the solution and solid states.
Keywords : diazaporphyrin, antiaromaticity, stacked-ring aromaticity, aromaticity, π-conjugation

ポルフィリンの２つの *meso* 位を窒素で置換したジアザポルフィリンは 18π 芳香族ポルフィリノイドである。ジアザポルフィリンは優れた電子受容性をもつため、二電子還元により 20π 反芳香族ジアザポルフィリンへと変換可能である[1,2]。一方、16π 反芳香族化合物であるノルコロールニッケル錯体の *meso* 位にペンタフルオロフェニル基やフェニル基を導入すると、近接積層化による積層芳香族性が発現することが報告されている[3,4]。本研究では、積層芳香族性の発現を目指し 20π 反芳香族ジアザポルフィリン金属錯体の合成を行った。*meso* 位にペンタフルオロフェニル基やフェニル基を導入した 18π 芳香族ジアザポルフィリン金属錯体を合成し、これをジシリルジヒドロピラジンにより還元することで目的とする反芳香族ジアザポルフィリン金属錯体を合成した。発表では中心金属やアリール置換基によるその構造や物性の変化と溶液中や固体中での積層の可能性について報告する。



1) Y. Matano *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2235.
2) H. Shinokubo *et al., Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3956.
3) H. Shinokubo *et al., Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13620.
4) H. Shinokubo *et al., ChemRxiv* **2023**. DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-2brcz.

© The Chemical Society of Japan

ジフェニルジアザ-*m*-ベンジポルフィリン誘導体の合成と物性

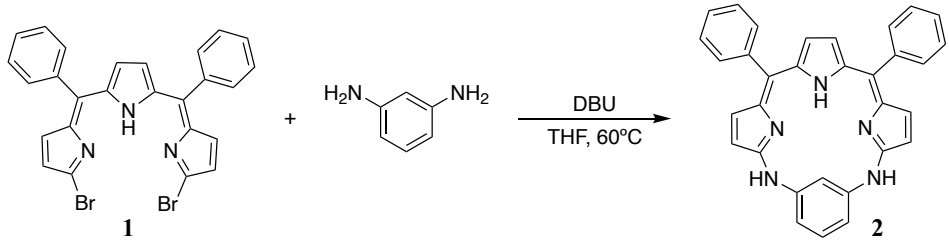
（新潟大院自然[1]・新潟大理[2]）○鈴木咲美[1]・俣野善博[2]
Synthesis and Properties of Diphenyldiaza-*m*-benziporphyrin Derivatives ([1]*Graduate School of Science and Technology, Niigata Univ.*, [2]*Faculty of Science, Niigata Univ.*) ○Emi Suzuki,[1] Yoshihiro Matano[2]

Porphyrins are 18π-electron macrocyclic compounds that exhibit characteristic aromatic, photophysical, and electrochemical properties. Nitrogen substitution at the *meso* position of the porphyrin ring is known as a method for modulating these properties, and we have designed and synthesized various 5,10-diazaporphyrins and their derivatives. However, little attention has been paid to the chemistry of 5,10-diazaporphyrins.

We report herein diphenyldiaza-*m*-benziporphyrins, the first example of core-modified diazaporphyrin derivatives. Diphenyldiaza-*m*-benziporphyrins were prepared by the nucleophilic substitution reaction of dibromodiphenyltripyrins with 1,3-phenylenediamine, and their aromaticity was evaluated by NMR spectroscopy. The optical and electrochemical properties and coordination behavior of the diaza-*m*-benziporphyrins will also be reported.
Keywords: *azaporphyrin, core-modification, optical property, electrochemical property*

ポルフィリンは 18π 電子系の大環状化合物であり、特徴的な芳香族性、光物性、電気化学特性を示す。ポルフィリンの物性を調節する手段の一つとして *meso* 位の窒素による置換が知られており、当研究室ではこれまでに 5,15-ジアザポルフィリンおよびその誘導体を設計・合成してきた。しかしながら、隣り合う *meso* 位が窒素で置換された 5,10-ジアザポルフィリンの化学はほとんど注目されていなかった[1]。本研究では、核置換 5,10-ジアザポルフィリンを研究対象とし、その合成と物性の解明に取り組んだ。

Scheme 1 に示す通り、DBU 存在下、ジブロモトリピリン **1** と 1,3-フェニレンジアミンを THF 中で加熱すると求核置換反応が進行し、核置換ジアザポルフィリンの最初の例となるジフェニルジアザ-*m*-ベンジポルフィリン **2** が 63%の収率で得られた。^{1}H NMR スペクトルを測定した結果、**1** と **2** のピロール β 水素は、それぞれ 6.76–6.31 ppm と 6.46–5.67 ppm に観測されたことなどから、核置換ジアザポルフィリン **2** が弱いながらもグローバル常磁性環電流効果を示すことが示唆された。また、ジアザ-*m*-ベンジポルフィリンの光学特性および電気化学特性を明らかにしたほか、錯形成反応についても検討したので、それらの結果についても併せて報告する。



Scheme 1

Ref. (1) Umetani, M.; Kim, G.; Tanaka, T.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 3849.

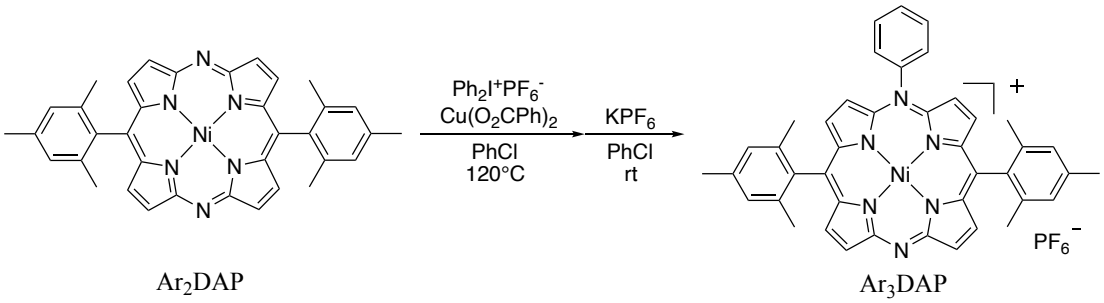
© The Chemical Society of Japan

5,10,20-トリアリール-5,15-ジアザポルフィリン金属錯体の合成と物性

（新潟大理）○村田 優衣・俣野 善博
Synthesis and Physical Properties of Metal Complexes of 5,10,20-Triaryl-5,15-diazaporphyrin
(*Faculty of Science, Niigata University*)○Yui Murata, Yoshihiro Matano

5,10,20-Triaryl-5,15-diazaporphyrins (Ar_3DAP) exist as cations in the 18π-electron state. Accordingly, redox potentials of Ar_3DAP are largely shifted to the positive side compared to the corresponding values of 10,20-diaryl-5,15-diazaporphyrins (Ar_2DAP), and Ar_3DAP exhibit high electron-accepting ability and considerably red-shifted Q bands. However, there were limitations in the previous synthetic method for Ar_3DAP. To develop Ar_3DAP-based sensitizers, we have established a new method for the synthesis of Ar_3DAP. Heating a chlorobenzene solution containing a nickel(II) complex of Ar_2DAP, an excess amount of diphenyliodonium hexafluorophosphate, and a catalytic amount of copper(II) benzoate afforded a nickel(II) complex of Ar_3DAP cation in good yield (Scheme 1). Furthermore, we investigated the scope and limitation of this new protocol. The optical, electrochemical, and aromatic properties of TriADAP were also clarified using various spectroscopic methods.
Keywords : diazaporphyrin; optical property; electrochemical property; aromaticity

5,10,20-トリアリール-5,15-ジアザポルフィリン（Ar_3DAP）は、窒素上に置換基を一つ持つため、等電子構造を持つ 10,20-ジアリール-5,15-ジアザポルフィリン（Ar_2DAP）とは異なり 18π 電子状態がカチオンとなる。したがって、Ar_3DAP の酸化還元電位は Ar_2DAP の該当値に比べて大きく正側にシフトし、高い電子受容性と長波長化した Q 帯を示すことが知られている [1]。しかしながら、既知の Ar_3DAP の合成法には制約があった。本研究では、Ar_3DAP の特徴を活かした増感剤の開発を念頭に置き、より簡便な Ar_3DAP 合成法の開発を最初の目的とした。下記スキームに示す通り、クロロベンゼン中 Ar_2DAP ニッケル錯体と過剰量のジフェニルヨードニウム塩を触媒量の安息香酸銅存在下で加熱することにより、目的とする Ar_3DAP ニッケル錯体が良好な収率で得られた。本法は、Ar_2DAP の *meso* 位窒素上を直接フェニル化している点で従来の合成法よりも効率的である。さらに、種々の Ar_2DAP 誘導体を基質として本法の適用範囲を調べた。また、各種分光法を用いて、得られた Ar_3DAP の光学特性、電気化学特性、および芳香族性を明らかにしたので併せて報告する。



Ar_2DAP Ar_3DAP

1) K. Sudoh, Y. Matano, et al. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2018**, *22*, 542.

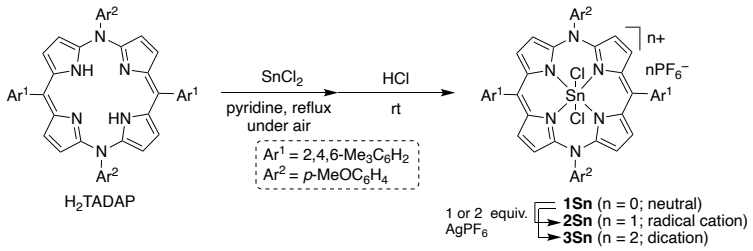
© The Chemical Society of Japan

5,10,15,20-テトラアリール-5,15-ジアザポルフィリンのスズ錯体の合成

（新潟大院自然[1]・新潟大理[2]）○鈴木 裕也[1]・俣野 善博[2]
Synthesis of Tin Complexes of 5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrin ([1]*Graduate School of Science and Technology, Niigata University,* [2]*Faculty of Science, Niigata University*) ○Hiroya Suzuki,[1] Yoshihiro Matano[2]

5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrins (TADAPs) show the characteristic optical and electrochemical properties that differ considerably from those of the corresponding 5,10,15,20-tetraarylporphyrins.[1] In this study, we synthesized dichlorotin(IV) complexes of TADAP ($SnCl_2$TADAP) from the corresponding freebases (H_2TADAP). Treatment of H_2TADAP with $SnCl_2$ in pyridine at reflux under atmospheric condition afforded an inseparable mixture of tin(IV) complexes of TADAP with different axial ligands. To isolate a single tin(IV) complex, the resulting mixture was reacted with HClaq. to convert all axial ligands to chloride ions. Oxidation of 20π-electron **1Sn** with appropriate amounts of $AgPF_6$ produced 19π-electron radical cation **2Sn** and 18π-electron dication **3Sn**. The optical and electrochemical properties and aromaticity were elucidated by spectroscopic methods. The results of several attempts to exchange the axial ligands of **1Sn** will also be reported.
Keywords : Porphyrin; Diazaporphyrin; Tin complexes; Optical property; Electrochemical property

5,10,15,20-テトラアリール-5,15-ジアザポルフィリン（TADAP）は、メソ窒素の電子効果により、対応するポルフィリンとは大きく異なる光物性と電気化学特性を示す[1]。本研究ではフリーベース（H_2TADAP）から対応する塩化スズ(IV)錯体（$SnCl_2$TADAP）を合成した。H_2TADAP と $SnCl_2$ を大気下ピリジン中で還流することにより、異なる軸配位子を持つスズ錯体の混合物が得られるが、この混合物を塩酸で処理することにより、塩化物イオンを軸配位子とする $SnCl_2$TADAP **1Sn** として単離した。20π電子系を有する **1Sn** は、適切な量の酸化剤と反応させることにより、19π型ラジカルカチオン **2Sn**、18π型ジカチオン **3Sn** に変換することができる。得られたスズ錯体の光物性、電気化学特性、芳香族性を評価した。また、**1Sn** の軸配位子を交換する反応を検討したので、その結果についても併せて報告する。



1) (a) T. Satoh, M. Minoura, H. Nakano, Y. Matano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2235. (b) K. Sudoh, T. Satoh, Y. Matano, et al. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16364. (c) Y. Satoh, Y. Kudoh, K. Furukawa, Y. Matano, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 3839.

© The Chemical Society of Japan

TTF 縮環サブフタロシアニンを用いた超分子集積体の構築

（九大院工）○北原 陸・清水 宗治
Creation of supramolecular architectures using TTF-annulated subphthalocyanine (*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Riku Kitahara, Soji Shimizu

Axially-fluoro-substituted subphthalocyanine (SubPc) is known to form an H-type stacking due to the bowl-shaped structure. In our previous study, we developed tetrathiafulvalene-annulated SubPc (TTF-SubPc) and successfully controlled this stacking behavior using redox-responsive intermolecular interactions of TTF moieties. Due to the strong π-π stacking interaction, TTF-SubPc also formed columnar stacking in apolar solvents or by lowering temperatures.

In this study, to enhance the intermolecular interactions at the neutral state, long alkyl chains were introduced, and the supramolecular polymer formation of TTF-SubPc was investigated by UV-Vis absorption spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). In this presentation, the synthesis of a series of TTF-SubPcs bearing long alkyl chains and their supramolecular polymer formation will be discussed.

Keywords : Subphthalocyanine; Tetrathiafulvalene; Supramolecular chemistry;

軸配位子にフッ素を有するサブフタロシアニン（SubPc）は、そのお椀型構造により H 型会合体を形成しやすいことが知られている。我々はテトラチアフルバレン（TTF）縮環 SubPc（TTF-SubPc）を合成し、TTF 部位の酸化還元反応による分子間相互作用の変化を利用することで、積層挙動の制御に成功した。また、TTF-SubPc は強いπ-π相互作用により、無極性溶媒中や低温下においても会合体を形成することを見出している。

本研究では、中性状態において、より強い分子間相互作用を実現するために、長鎖アルキル基を導入した。得られた TTF-SubPc について、超分子ポリマーの形成を紫外可視吸収分光法と原子間力顕微鏡（AFM）を用いて明らかにした。本発表では、長鎖アルキル基を有する一連の TTF-SubPc の合成とその超分子ポリマー形成について議論する。

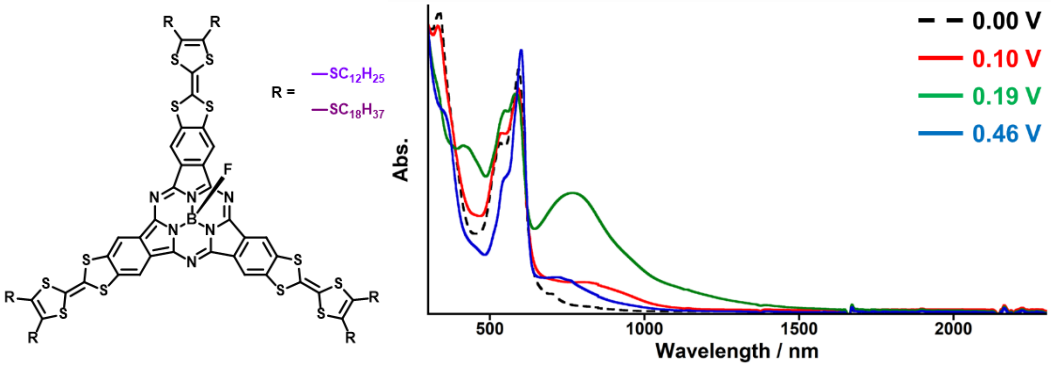


図. TTF-SubPc の分子構造と電解吸収スペクトル（溶媒：MCH）

© The Chemical Society of Japan

フタロシアニン近赤外光触媒を用いた芳香環上直接修飾反応の開発

（金沢大院自然科学[1]、金沢大ナノマテリアル研[2]）○射場 佑[1]・古山 渓行[2]

Phthalocyanine Near-Infrared Photocatalyst for Direct Modification Reactions on Aromatic Rings

([1]*Graduate School of Natural Science and Technology, Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University*)
○Tasuku Iba[1], Taniyuki Furuyama[2]

Near-infrared (NIR) light attracts attention because of its high transparency and low toxicity. We have developed NIR photocatalyst zinc phthalocyanine (**PcZn, Fig. 1a**), which can generate singlet oxygen ($^1O_2$) through strong interaction with NIR light[i]. This presentation focused on aryl radical generation by the reaction of $^1O_2$ and phenylhydrazine[ii]. We hypothesized that **PcZn** can generate aryl radicals using NIR light as an energy source. After screening reaction conditions, various substituents could be introduced on aromatic rings with NIR light using various electrophiles (**Fig. 1b**).

Keywords : Near infrared light; Phthalocyanine; Photocatalyst; Singlet oxygen; Phenyl hydrazine

光駆動による有機分子変換は有用であり注目される一方、従来の紫外・可視光反応は環境や基質に制限がある。そこで、当研究室ではより長波長の近赤外 (NIR) 光の利用に着目した結果、NIR 光と強く相互作用し、一重項酸素 ($^1O_2$) 発生が可能な亜鉛フタロシアニン (**PcZn, Fig. 1a**) を触媒とする分子変換反応の開発に成功した[i]。本触媒系の更なる展開として $^1O_2$ とフェニルヒドラジンの反応によるアリールラジカルの発生[ii]に注目した。本研究では **PcZn** を NIR 光触媒とし、フェニルヒドラジンからのアリールラジカルの発生について各種条件検討を行い発生できたアリールラジカルに対し、様々な求電子剤を反応させた。結果、種々の官能基が導入でき、NIR 光をエネルギー源とした、芳香環上修飾反応が可能であることを明らかとした (**Fig. 1b**)。

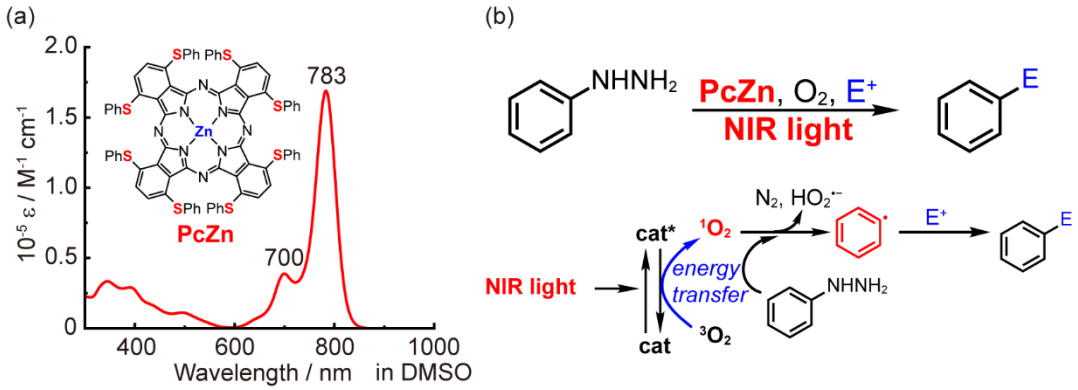


Fig. 1 (a) **PcZn** の光特性 (b) 近赤外光照射によるアリールラジカル発生

[i]Furuyama, T. *et. al. Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103223.
[ii]Koohgard, M. *et al. Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 5905.

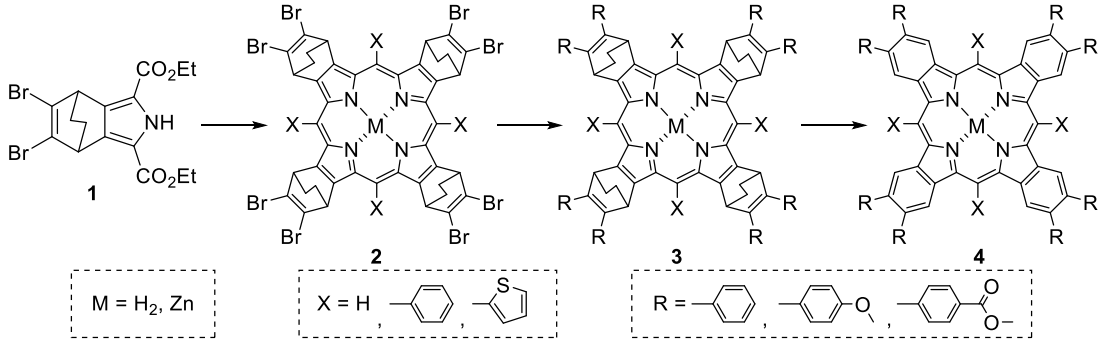
© The Chemical Society of Japan

カップリング反応を経由する 12 置換 tetrabenzoporphyrin 類の合成

（宇都宮大工）○ 福田 旺佑・堀越 健太・六本木 誠・伊藤 智志
Synthesis of dodeca-substituted tetrabenzoporphyrins via a coupling reaction (*Faculity of Engineering, Utsunomiya University*) ○ Osuke Fukuda, Kenta Horikoshi, Makoto Roppongi, Satoshi Ito

Tetrabenzoporphyrin (BP), which is benzene fused to the β-position of porphyrin has been difficult to modify. This is because of the instability of isoindole, and the insolubility of BP in organic solvents. Therefore, we attempted to synthesize dodeca-substituted BPs **4** through suzuki coupling reaction involving *meso*-tetraaryloctabromobicycloporphyrins (*meso*-tetraaryloctabromoCPs: **2**). Diethyl 5,6-dibromo-4,7-dihydro-4,7-ethano-*2H*-isoindole-1,3-dicarboxylate **1**[1] was converted to *meso*-tetraaryloctabromoCP **2** by decarboxylation, tetramerization and oxidation. Dodeca-substituted BP **4** was synthesized via a coupling reaction with *meso*-tetraaryloctabromoCP **2**, followed by *retro* Diels-Alder reaction.
Keywords : Organic chemistry, Tetrabenzoporphyrin, Coupling reaction

テトラベンゾポルフィリン (BP) に対する化学修飾は、前駆体であるイソインドールの不安定性、BP の難溶性により困難であった。多置換 BP の合成は、置換基を持つビシクロピロールを用いれば可能だが、対応するピロールを用意する必要がある。我々の研究室では 5,6-ジブロモビシクロピロール **1**[1]の合成に成功している。そこで、本研究では、オクタブロモビシクロポルフィリン (オクタブロモ CP: **2**) に対するカップリング反応を行うことで、12 置換 BP **4** の合成を試みた。まず、5,6-ジブロモビシクロピロール **1** に対する脱炭酸反応、アルデヒドとの四量環化、DDQ による酸化を経ることでオクタブロモ CP **2** を合成した。次いでアリールボロン酸とのカップリング反応、加熱による *retro* Diels-Alder 反応により、縮環部位に 8 つの置換基を持つ BP 類 **4** の合成に成功した。本合成法によりメソ無置換 BP の合成が可能となった。得られた CP 類 **3** および BP 類 **4** について、各種物性の測定を行った。



Scheme. Synthesis of tetrabenzoporphyrins **4**

1) S. Ito, M. Tobata, M. Asakura, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, L. Sakamoto, S-p. Ito, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett*.,**58**, 4141-4144 (**2017**)

© The Chemical Society of Japan

ポルフィリン二量体を配位子とした新規積層型金属錯体の合成

(愛媛大院理工[1]・愛媛大 ADRES[2]) 大西 悠生[1]・森 重樹[2]・宮本 侃[1]・高瀬 雅祥[1]・奥島 鉄雄[1]・宇野 英満[1]

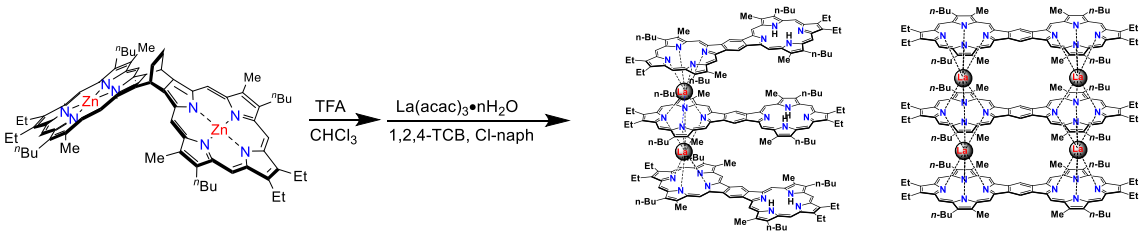
Synthesis of stacked metal complexes with porphyrin dimer ligands ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University* [2]*Advanced Research Support Center (ADRES) , Ehime University)* ○Yusei Ohnishi[1], Shigeki Mori[2], Kan Miyamoto[1], Masayoshi Takase[1], Tetsuo Okujima[1], Hidemitsu Uno[1]

Porphyrins and phthalocyanines, known as functional dyes, are π-conjugated compounds that have been studied in various fields due to their unique absorption and redox properties, high aromaticity, metal coordination behavior. These molecules form 1:1 complexes with metal ions of small ionic radii, but are known to give double and triple decker-type complexes on metalation with lanthanide ions. However, in most cases, the ligands are used as monomers in such stacked metal complexes, and complexes with oligomers are extremely limited due to difficulty of synthesis and poor solubility. We have previously reported the efficient synthesis of benzo-bridged porphyrin dimer via a precursor method incorporating bicyclo[2.2.2]octadiene (BCOD) moiety. In this study, we synthesized stacked metal complexes with the porphyrin dimer as a ligand. The desired stacked complexes were synthesized and isolated by gel permeation chromatography. Two complexes were characterized by MALDI-TOF-MS and spectroscopic measurement.

Keywords：Porphyrin; stacked metal complexes

機能性色素として知られているポルフィリンやフタロシアニンは、特有の吸収や酸化還元特性、高い芳香族性、金属錯体形成などの性質により様々な分野へ応用されているπ共役系化合物である。これらの分子は、イオン半径の小さな金属イオンに対しては環内部に取り込んだ 1:1 錯体を形成するのに対し、ランタノイドイオンの場合、環内部に収まらずに配位子が上下に配位した積層型の金属錯体を構築することが知られている。しかし、このような積層型金属錯体において、配位子を単量体として用いる場合がほとんどであり、多量体を用いた錯体は、合成の複雑化や溶解性の乏しさから極めて限定的である。

当研究室で、ビシクロ[2.2.2]オクタジエン(BCOD)を導入した前駆体法により、効率的にベンゾ架橋ポルフィリン二量体を合成する方法を過去報告している。本研究では、この二量体を用いて積層型金属錯体の合成を達成した。分離・精製後、MALDI-TOF-MS、NMR、吸収スペクトルで物性評価をした。



BCOD-Zn2 **BBB-La2** **BBB-La4**

© The Chemical Society of Japan

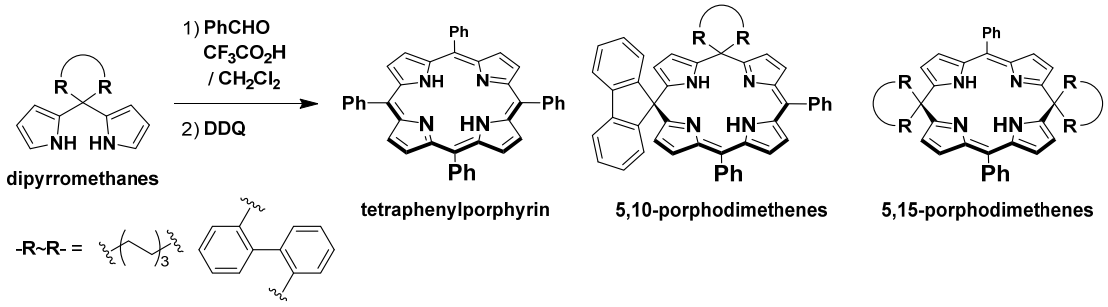
スピロフルオレン構造を有するカリックス[4]フィリン類の合成

（島根大院自然[1]・島根大総理[2]）○鈴木 優章[1]・鶴見 英亮[2]

Synthesis of calix[4]phyrins bearing spiro-fluorene subunits ([1]*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*, [2]*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*), ○Masaaki Suzuki,[1] Eisuke Tsurumi[2]

Among calix[4]phyrins, porphodimethene possesses two sp^3 hybridized carbons at their *meso*-positions. When dipyrromethanes bearing fluorene or cycloheptane moieties in a spiro manner were condensed with benzaldehyde under acidic conditions and were oxidized subsequently, not only the presumable 5,15-porphodimethenes but also 5,10-porphodimethenes and tetraphenylporphyrin, which were thought to be derived from the scrambling of dipyrromethanes, were also obtained. Since some of these products could not be separated via a silica gel column, they were characterized using ^{1}H NMR spectrum of the mixture and X-ray crystal structure analysis by sorting out of each single crystal. This kind of reactions formally can be regarded as a synthesis of tripyrrin due to the partial structure of 5,10-derivatives.
Keywords : Porphyrinoid; Calix[4]phyrin; Porphodimethene; Spiro Compound

カリックス[4]フィリンは、環状テトラピロール骨格のメゾ位炭素の一部が sp^3 となっているもののことで、うち二箇所がそうであるものはポルホジメテンと呼ばれる。当研究室では、シクロアルキルジピロメタンを経由したメゾ位にシクロアルキル基がスピロ結合した 5,15-ポルホジメテン類の合成・分離・同定を達成した。[1] 今回、フルオレンあるいはシクロヘプタンがスピロ結合したジピロメタンをベンズアルデヒドとともに酸性条件下で縮合し酸化したところ、想定される 5,15-ポルホジメテンだけでなく、ジピロメタンのスクランブリングが原因と考えられる 5,10-ポルホジメテンやテトラフェニルポルフィリンも得られた。これらの一部はシリカゲルカラムでは分離できなかったので、混合物の ^{1}H-NMR スペクトルと単結晶の選別による X 線結晶構造解析を用いて同定した。5,10-ポルホジメテンはトリピリン部分構造をそのマクロ環内に有するため、本反応は、合成とその後の分離が煩雑であるトリピリン骨格を容易に得られる手法としても有用である。[2]



1) M. Suzuki, Y. Suzuki, Y. Uetake, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2023**, *27*, 1097–1102.
2) (a) M. Imafuku, S. Oki, M. Suzuki, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 7217–7221. (b) M. Suzuki, M. Imafuku, *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 22–24.

© The Chemical Society of Japan

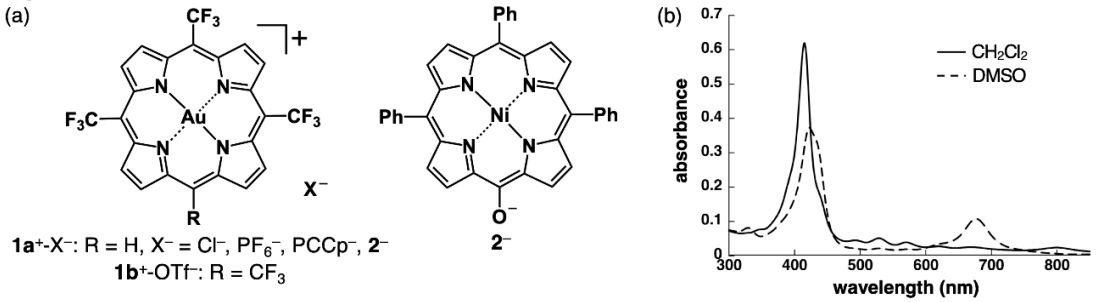
電子不足な π 電子系カチオンのイオンペア集合化

（立命館大生命科学）○大峯 貫太郎・橋本 祐也・羽毛田 洋平・前田 大光
Ion-Pairing Assembly of Electron-Deficient π-Electronic Cations (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Kantaro Omine, Yuya Hashimoto, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Porphyrin Au^{III} complexes as monovalent π-electronic cations form ion pairs in combination with various counteranions. In particular, activated π-electronic ion pairs exhibit intra-ion-pair electron transfer and resulting radical pair formation. In this study, CF_3 as a highly electron-withdrawing group was introduced to the *meso*-positions of the porphyrin Au^{III} complex to modulate the electronic states. Various ion pairs were obtained from the tri-CF_3-substituted cation in combination with counteranions. Furthermore, the stabilization of the non-charged porphyrin Au^{II} complex was achieved by the introduction of four CF_3 units.
Keywords : charged π-electronic systems; porphyrin Au^{III} complexes; ion pairs

平面状–2 価 4 座配位子であるポルフィリンの Au^{III} 錯体は対アニオンによる軸配位子が不要であるため、+1 価のπ電子系カチオンを形成する。[1] ポルフィリン Au^{III} 錯体は、適切な周辺置換基の導入による電子状態の調節によってイオンペア内電子移動を発現することを明らかにしている。[2] 本研究ではポルフィリン Au^{III} 錯体のメゾ位に電子求引性 CF_3 基を導入し、その置換数に応じた電子状態の制御を検討した（Figure 1a）。CF_3 3 置換ポルフィリンを AgOTf 共存下 $HAuCl_4{\cdot}4H_2O$ で処理することで Au^{III} 錯体を合成し、つづくイオン交換樹脂による処理で **1a**$^+$-Cl^-を得た。さらに、イオンペアメタセシスによって種々のアニオンの導入を行った。「活性化」ポルフィリンアニオンを導入した **1a**$^+$-**2**$^-$の UV/vis 吸収スペクトル（3.0 μM）から、DMSO 中ではイオンペアとして存在するのに対し、相対的に極性の低い CH_2Cl_2 中ではラジカルペア **1a**$^{\bullet}$-**2**$^{\bullet}$ を形成することが示唆された（Figure 1b）。C_6F_5 3 置換ポルフィリン Au^{III} 錯体は CH_2Cl_2 中でも **2**$^-$とイオンペアとして存在したことから、[2] CF_3 基導入による電子不足性の向上によってラジカルペアの形成傾向が上昇した。さらに、CF_3 4 置換ポルフィリンの Au^{III} 錯化にも成功し、1 電子還元された非荷電型 Au^{II} 錯体 **1b**$^{\bullet}$の安定化が示唆された。

Figure 1



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

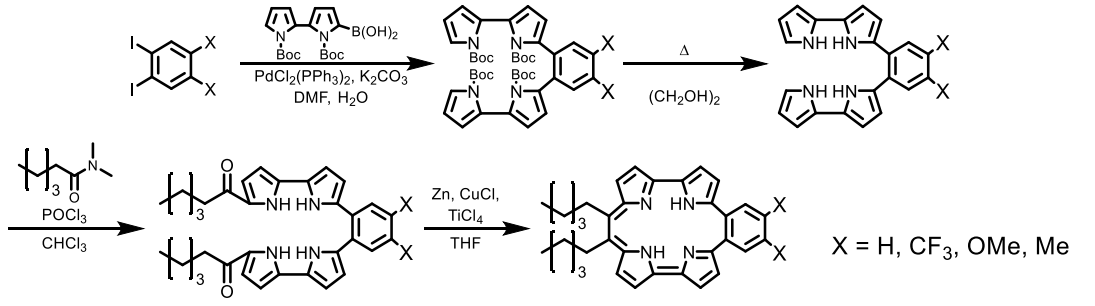
新規π共役拡張メソ置換ポルフィセンの合成と性質

（阪大院工）○苑田 千央・林 高史
Synthesis and Physicochemical Properties of New π-Conjugated *meso*-Substituted Porphycene
(*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Chihiro Sonoda, Takashi Hayashi

Porphycene, which is a constitutional isomer of porphyrin, has remarkable photo- and redox features. Recently, porphycene analogues are expected to be applied as photosensitizers due to their excellent photochemical properties. The modification of the ethylene crosslinking sites (*meso*-positions) of porphycenes provides a particularly large π-conjugation extension effect[1]. Moreover, the alkylation at the *meso*-position is known to strengthen the NH–N hydrogen bonds within the ring[2]. In this study, we report on the synthesis and physicochemical properties of new π-conjugated extended monobenzoporphycenes, focusing on the substituents at the *meso*-fused benzene ring of porphycene. To confirm the effect of the substituents in these compounds on the physicochemical properties, monobenzoporphycenes in which two EDGs or two EWGs were introduced onto the benzene ring were prepared using Suzuki-Miyaura cross coupling and intramolecular McMurry coupling. ^{1}H NMR spectra of monobenzoporphycene analogues show that the inter NH peaks are found to be significantly affected by the electronic effects of the substituents attached to the benzene ring.

Keywords : Porphycene, Extension of π-Conjugation, Porphyrinoid, meso-Position

近年、ポルフィセン類縁体はその優れた可視光吸収能から色素増感剤への応用が期待される。ポルフィセンのエチレン架橋部位 (*meso*-位)への共役修飾は π 共役拡張効果が大きい[1]。また、*meso*-位へアルキル基修飾は分子内水素結合をより強固にすることが知られている[2]。本研究では、新規π共役拡張ポルフィセンとして *meso*-位にベンゼン環とアルキル基を修飾したポルフィセンの合成と物性について報告する。ベンゼン環上に電子供与基もしくは電子求引基を導入した類縁体も同時に合成し、この化合物の電子密度分布が物性に与える影響を確認した。合成戦略において、鈴木-宮浦カップリング反応、Boc 脱保護、*n*-オクタノン修飾はともに良好な収率で反応が進行し、その後に McMurry 反応を用いて計 4 ステップで合成を達成した (Scheme 1)。ポルフィセン類縁体の環内の NH はベンゼン環に結合した置換基 X による電子状態の変化に起因して ^{1}H NMR の NH ピークのシフトが観測された。



Scheme 1. Synthesis of monobenzoporphycenes.

1) T. Hayashi *et al., Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6227.
2) E. Vogel *et al.*, *Isr. J. Chem*. **1989**, *29*, 257.

© The Chemical Society of Japan

テトラベンゾ-10-ヘテロコロールの合成と電荷輸送特性

（京大化研[1]）○寺西 建登[1]・松尾 恭平[1]・水畑 吉行[1]・山田 容子[1]
Synthesis and Charge Transfer Properties of Tetrabenzo-10-heterocorrole ([1]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)○Kento Teranishi,[1] Kyohei Matsuo,[1] Yoshiyuki Mizuhata,[1] Hiroko Yamada [1]

Recently, bent-shaped ladder-type π-conjugated molecules have attracted much attention as organic field effect transistor (OFET) materials due to their improved solubility and thermal stability of the crystalline phase compared to linear π-conjugated molecules[1]. While most of the bent-shaped OFET materials utilized heteroles as a bending point, we focused on 10-heterocorroles, which is a class of ring-contracted porphyrinoids. 10-Heterocorroles are expected to be used as a conjugated core for bent-shaped OFET materials because of their two-dimensionally extended π-conjugated system in addition to the in-plane dipole moment (Figure 1a). We have designed a tetrabenzothiacorrole nickel complex, **Ni-TBTC**, in which sulfur is introduced to *meso*-position. **Ni-TBTC** was successfully synthesized from the thiacorrole derivative **Ni-CTC** by a thermal precursor method (Figure 1b). In this presentation, we will report on the synthesis and charge transport properties of **Ni-TBTC**.

Keywords : Heteroporphyrinoid; Precursor Approach, Crystal Structure Analysis; Organic Field-effect Transistors

近年、屈曲した縮環様式を有する拡張π共役分子は、直線状に共役を拡張した分子と比較して、溶解性や結晶相の熱安定性などが向上することから有機電解効果トランジスタ(OFET)材料として注目を集めている[1]。従来の屈曲型 OFET 材料のほとんどはヘテロールを屈曲点として利用しているのに対して、我々は環縮小ポルフィリノイドの一種である 10-ヘテロコロールに着目した。10-ヘテロコロールは屈曲構造に由来する双極子モーメントに加え、二次元的に広がったπ共役系を有するため、屈曲型 OFET 材料の主骨格として有望であると考えた(Figure 1a)。今回、我々はヘテロ原子として硫黄を導入したテトラベンゾチアコロールニッケル錯体 **Ni-TBTC** を設計した。**Ni-TBTC** はチアコロール誘導体 **Ni-CTC** から熱前駆体法によって合成することができた(Figure 1b)。本発表では得られた化合物の合成および OFET 特性について報告する。

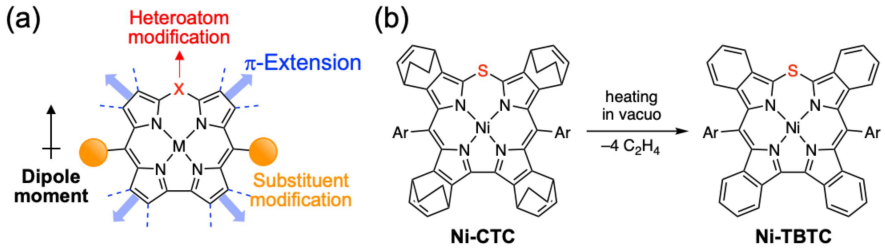


Figure 1. (a) 10-ヘテロコロールの分子構造と(b) **Ni-TBTC** の合成スキーム

1) T. Okamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9083.

© The Chemical Society of Japan

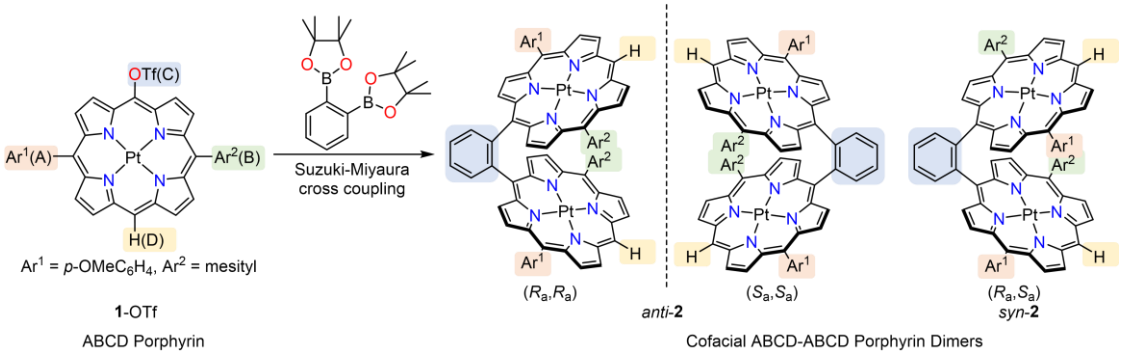
光学活性な ABCD-ABCD ポルフィリンダイマーの合成と物性

（関西学院大院理工）○井上 僚・小林 真由・森崎 泰弘
Synthesis of Cofacial ABCD-ABCD Porphyrin Dimers (*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○Ryo Inoue, Mayu Kobayashi, Yasuhiro Morisaki

The ABCD-porphyrins bearing four different substituents at the meso-position have been attracted much attention to develop the chemical sciences. We previously developed direct synthesis of ABCD-hydroxyporphyrin using a platinum template. In this work, we successfully synthesized meso and chiral ABCD-ABCD porphyrin dimers via sulfonylation and Suzuki-Miyaura cross coupling reaction of ABCD-hydroxyporphyrin. The chiroptical properties of the obtained compound will be also reported.
Keywords : Porphyrin; Template Synthesis; Chiral; Platinum Complex

ポルフィリンの機能の精密制御を目的とし、メソ位に異なる置換基を持つ ABCD-ポルフィリンの合成が注目されている。我々は最近、白金を鋳型とすることで進行する、“錯形成・環化・脱水芳香族化”を含むカスケード反応を用いた ABCD-ヒドロキシポルフィリンの合成法を開発した[1]。

本研究では、ヒドロキシ基のスルホニル化により得られる **1**-OTf を用い、対応するホウ素化合物と鈴木-宮浦カップリング反応を行うことで、ABCD-ABCD ポルフィリンダイマー *anti*-**2**/*syn*-**2** の合成・単離に成功した。得られた化合物 *anti*-**2** は、ABCD 環境に由来した軸不斉を有する光学活性化合物であり、キラル HPLC による光学分割が可能であった。当日は得られた化合物のキロプティカル特性についても併せて報告する。



1) R. Inoue, M. Yokoyama, I. Maruyama, Y. Morisaki, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301717.

© The Chemical Society of Japan

メゾオキソポルフィリン Au^{III} 錯体のイオンペア集合化

（立命館大生命科学）○関 翔太・羽毛田 洋平・前田 大光
Ion-Pairing Assembly of *meso*-Oxoporphyrin Au^{III} Complexes (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Shota Seki, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Porphyrin Au^{III} complexes as monocationic π-electronic systems show various ion-pairing assemblies depending on the counteranions. In this study, *meso*-oxoporphyrin Au^{III} complexes were synthesized as new electron-deficient π-electronic cations. Single-crystal X-ray analysis of *meso*-oxoporphyrin Au^{III} complex as a $B(C_6F_5)_4^-$ ion pair revealed the formation of the assembly with slip-stacked cation dimers due to the dipole–dipole interaction at the carbonyl groups.
Keywords : π-electronic cations; ion pairs; meso-oxoporphyrins; Au^{III} complexes

荷電π電子系は静電力と分散力をおもな寄与とする ${}^{i}\pi-{}^{i}\pi$ 相互作用により多様な集合体を形成する。[1] 積層形態の極限構造として、異種電荷種が交互に積層した電荷積層型集合体および同種電荷種が積層した電荷種分離配置型集合体があり、構成π電子系の構造・電子状態、また対イオンの組み合わせを調節することで積層形態を制御することができる。ポルフィリン Au^{III} 錯体は+1 価の荷電π電子系であり、適切な周辺置換基により電子状態を制御することでイオンペア内の電子移動が可能である。[2] 本研究では電子不足なカチオンとしてメゾオキソポルフィリン Au^{III}錯体の合成とイオンペア集合化を検討した（Figure 1a）。メゾオキソポルフィリン **1** を $KAuCl_4$ で処理することで非荷電型 Au^{II} 錯体 **1Au˙**の生成を確認した。さらに、**1Au˙** に $AgClO_4$ を作用させ、$LiB(C_6F_5)_4$ とのイオンペアメタセシスによって Au^{III}錯体イオンペア **1Au**$^+$-$B(C_6F_5)_4^-$を合成した。**1Au**$^+$-$B(C_6F_5)_4^-$の単結晶 X 線構造解析から、**1Au**$^+$が双極子–双極子相互作用の寄与によって部分積層した 2 量体を形成することを明らかにした（Figure 1b）。

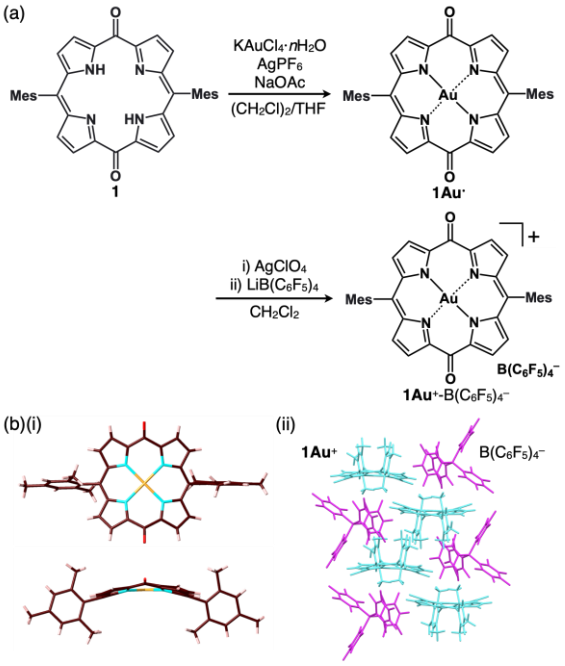


Figure 1 (a) Synthesis of **1Au**$^+$-$B(C_6F_5)_4^-$ and (b) single-crystal X-ray structure of **1Au**$^+$-$B(C_6F_5)_4^-$: (i) top and side views of **1Au**$^+$ and (ii) packing structure (cyan and magenta refer to cation and anion, respectively).

1) Review: Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52,* 7170.
2) Recent study: 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

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21日(木) 9:00 ~ 11:20 E1122(11号館 [2階] 1122)

[E1122-4am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：大谷 俊介、福井 智也

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1122-4am-01]
浅色シフトを示す1,4-ジフェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性
○閑念 郁尋[1]、足立 忠駿[1]、西村 愛翔[1]、楠川 隆博[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1122-4am-02]
1，4ー及び2，3ージメチルナフタレンを架橋基として持つγ-シクロデキストリン二量体の構造と包接能
○片岡 徹[1]、石丸 雄大[1] (1. 埼玉大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1122-4am-03]
$M_{60}L_{60}$ペプチドケージの内面化学修飾
○日野 琹[1]、吉沢 道人[1]、澤田 知久[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JSTさきがけ)

英語
9:30 ~ 9:40
[E1122-4am-04]
チアミン塩酸塩一水和体結晶における電子格子ポーラーカップリング相互作用による高波数振動数シフト
○高橋 まさえ[1]、松井 広志[1]、權 垠相[1]、池本 夕佳[2] (1. 東北大、2. JASRI)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1122-4am-05]
アントラセン分子ピンセットの固相における自己相補性集合：有限集合体の選択的構築と動的構造変換
○岡部 洸輝[1]、山科 雅裕[1]、鶴巻 英治[1]、豊田 真司[1] (1. 東工大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1122-4am-06]
テルペン骨格を持つ光学活性ミセルの構築と空間キラリティ
○橋本 義久[1]、田中 裕也[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

10:00 ~ 10:10
休憩

日本語
10:10 ~ 10:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1122-4am-07]
芳香環ミセル内での軸不斉分子のキラル光学特性

○安田 朋弘[1]、橋本 義久[1]、田中 裕也[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1122-4am-08]
アセチレン含有芳香環ミセルの金属架橋による色素分子閉じ込め

○平田 慎之介[1]、田中 裕也[1]、吉沢 道人[1] (1. 東京工業大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1122-4am-09]
アザイリド形成によるジェミニ型両親媒性分子の合成とアルキルリンカー長による集合能変化

○秋山 善守[1]、山科 雅裕[1]、豊田 真司[1] (1. 東工大)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1122-4am-10]
アセチレン協働配位に駆動された銀ナノクラスター群の構築

○鶴見 侑樹[1]、中川 崇弘[2]、堂本 悠也[1]、足立 精宏[3]、金子 拓真[4]、宇留賀 朋哉[4,5]、橋爪 大輔[3]、中村 洋介[1]、藤田 誠[2,6] (1. 群馬大、2. 東大、3. 理研、4. JASRI、5. 電通大、6. 分子研)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1122-4am-11]
テトラアミジンの凝集誘起発光によるホスホン酸およびヌクレオチドの検出

○山本 祐輔[1]、楠川 隆博[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1122-4am-12]
大環状テトラキスポルフィリンの協同的分子認識

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

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1122-4am-13]
積層型亜鉛ポルフィリンの分子認識により生じる多成分超分子錯体

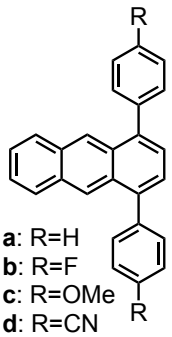
○児玉 知輝[1,2]、久野 尚之[1]、灰野 岳晴[1,2] (1. 広島大院先進理工、2. 広島大 持続可能性に寄与するキラルノット超物質拠点)

© 2024 公益社団法人日本化学会

浅色シフトを示す 1,4-ジフェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性

（京工繊大院・工芸科学）○閑念 郁尋・足立 忠駿・西村 愛翔・楠川 隆博
Mechanofluorochromic properties of 1,4-diphenylanthracene derivatives exhibiting a hypsochromic shift (Kyoto Institute of Technology) ○Fumihiro Kannen, Tadatoshi Adachi, Manato Nishimura, Takahiro Kusukawa

Recently, mechanofluorochromism, a phenomenon in which fluorescence color changes due to mechanical stimulation, has attracted much attention. In this study, we investigated the mechanofluorochromic properties of 1,4-diphenylanthracene derivatives. For the derivatives **1a** (R = H) and **1b** (R = F), the obtained pristine samples showed blue emission during 365 nm UV irradiation and no mechanofluorochromism were observed. On the other hand, for the derivatives **1c** (R = OMe) and **1d** (R = CN), showed yellow-green emission for the pristine state and exhibit blue shift of the emission color (yellow-green to green) was observed after grinding (Figure 1). These phenomena may be attributed to the decrease in π–π stacked excimer emission after grinding.
Keywords: diphenylanthracene; fluorescence; mechanochromism



1

近年、力学的刺激によって光学的な変化を引き起こすメカノクロミズムが注目を集めている。当研究室では、構造が単純な 1,8-ジフェニルアントラセンをすりつぶすことで、発光色が青色から緑色に変化し、発光波長が長波長シフトすることを明らかにしている [1]。本研究では、フェニル基の置換位置が異なる 1,4-ジフェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性を調査したところ、誘導体 **1a** (R = H) , **1b** (R = F)では青色の発光を示し、メカノクロミズムを示さなかった。一方、**1c** (R = OMe), **1d** (R = CN)では黄緑色の発光を示し、すりつぶし後に発光波長が短波長にシフトするメカノクロミズムを示すことを見出した(Figure 1a)。さらに、**1d** のすりつぶし後には、蛍光寿命が短くなり、蛍光量子収率が向上した(Figure 1a)。さらに、単結晶 X 線構造解析から **1d** のすりつぶし前の黄緑色発光はエキシマー形成に由来していることが示唆された (Figure 1b)。これらのことから、**1d** のすりつぶしによる発光色の変化は、アントラセン環同士のπ–πスタッキングが弱まることで、エキシマー発光の寄与が減少することに由来すると考えられる。

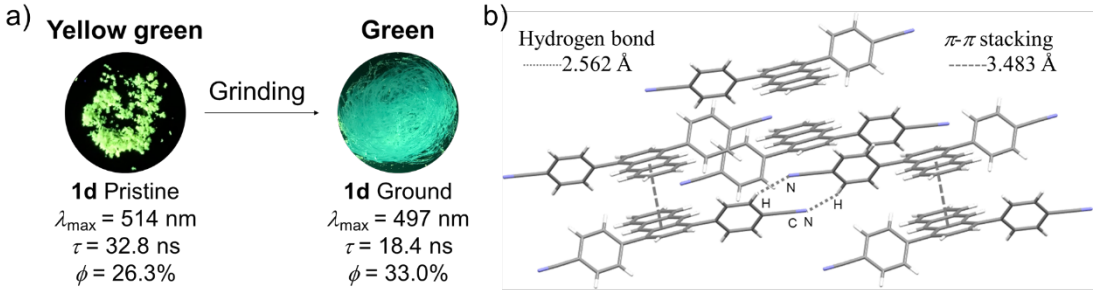


Figure 1. Fluorescence photograph of **1d** (a) and crystal structure of **1d** (b).

1) T. Kusukawa *et al*., *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1213.

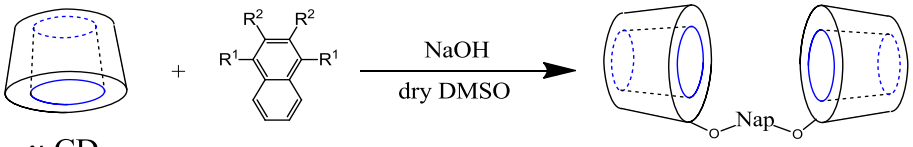
© The Chemical Society of Japan

1，4ー及び2，3ージメチルナフタレンを架橋基として持つγ−シクロデキストリン二量体の構造と包接能

（埼玉院理工）○片岡 徹・石丸 雄大
Structure and inclusion ability of γ-cyclodextrin dimers linked by 1,4- and 2,3-dimethylnaphthalene (*Science and Engineering, Saitama University*) ○ Toru Kataoka, Yoshihiro Ishimaru

γ-Cyclodextrin (γ-CD) is renowned for its ability to encapsulate organic matter in water, owing to the internal cavities of its ring structure. Previous studies have explored synthesizing dimers by linking cyclodextrins (CDs) with various cross-linking groups. This study focuses on elucidating the impact of these cross-linking groups on the internal cavities of CD dimers. We synthesized γ-CD dimers using xylene and naphthalene as cross-linking groups and assessed their functionalities. Specifically, we present the synthesis of a γ-CD dimer linked by a naphthalene ring and examine its structural integrity and inclusion capabilities with benzene sulfonate (BNS). Table 1 outlines the thermodynamic parameters for the inclusion of 2,2-type CD dimers with 1,4-dimethylnaphthalene (1,4-Nap) and 2,3-dimethylnaphthalene (2,3-Nap) as cross-linking agents and BNS. The CD dimer with 1,4-Nap exhibited a 1:2 inclusion ratio, whereas the CD dimer with 2,3-Nap as the cross-linker demonstrated a 1:1 inclusion ratio. This presentation will detail the inclusion properties of CD dimers with each cross-linked group.
Keywords : cyclodextrin; dimer; inclusion ability

γ-シクロデキストリン(γ-CD)は水中で有機物を環内部の空孔に包接することが知られている。一方、CD 同士を架橋基で結合し、より大きな空孔を持つ CD 二量体を合成する研究も行われている。当研究室では架橋基が、キシレン及びナフタレンを架橋基とした γ-CD 二量体の合成及び機能評価を行ってきた。本研究では、1,4-及び 2,3-ジメチルナフタレンを架橋基として持つ γ-CD 二量体の合成を行い、構造及び sodium 6-(4-*tert*-butylanilino)- naphthalene-2-sulfonate (BNS)との包接能評価を行った。



γ-CD

Scheme 1 γ-CD dimers の合成

1; $R^1 = CH_2Br$, $R^2 = H$
2; $R^1 = H$, $R^2 = CH_2Br$

合成は 1,4-及び 2,3-ビス(ブロモメチル)ナフタレンをリンカーとして NaOH 存在下、γ-CD と反応を行い、γ-CD の 2 位二級水酸基同士が架橋した 2,2-Nap$^{(1,4)}$-及び 2,2-Nap$^{(2,3)}$-CD 二量体を得た。得られた二量体は BNS をゲスト分子として等温滴定カロリメトリー(ITC)により測定を行った。その結果、2,2-Nap$^{(1,4)}$-γ-CD 二量体は BNS と 1:2 の包接状態をとることが分かり、2,2-Nap$^{(2,3)}$-γ-CD 二量体は 1:1 の包接状態をとることが分かった。このことから架橋基であるナフタレンが γ-CD 二量体がつくる空孔内に異なる状態で存在していると考えており、発表ではこの詳細について報告する。

© The Chemical Society of Japan

$M_{60}L_{60}$ ペプチドケージの内面化学修飾

（東工大化生研[1]・JST さきがけ[2]）○日野栞[1]・吉沢道人[1]・澤田知久[1,2]

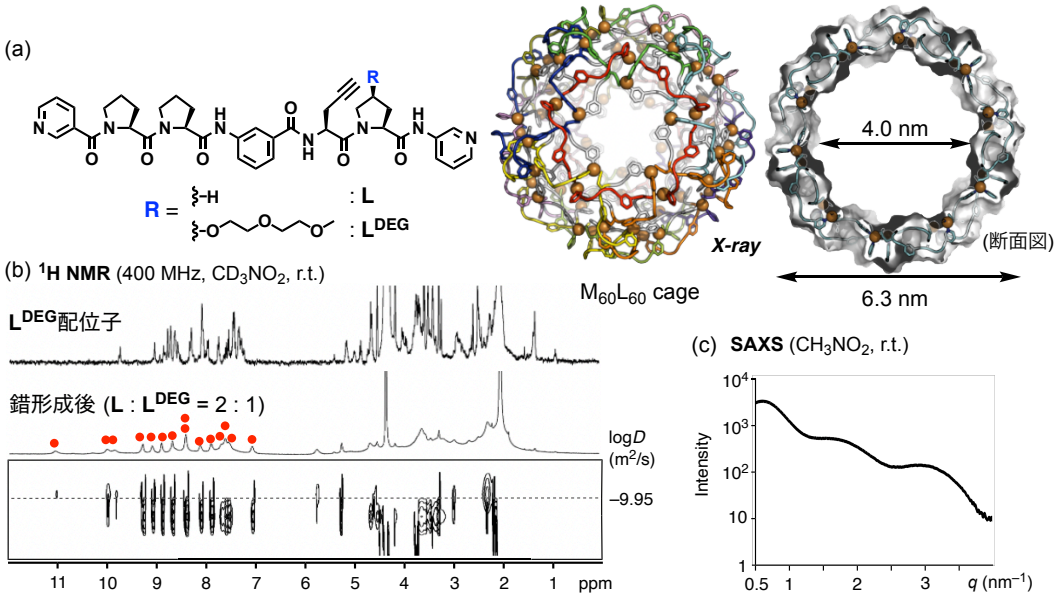
Inner chemical modification of an $M_{60}L_{60}$ peptide cage

(*[1]Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*, *[2]JST PRESTO*) ○Shiori Hino,[1] Michito Yoshizawa,[1] Tomohisa Sawada[1,2]

Folding and assembly of a pentapeptide ligand (L) and Cu^+ ions (M) afford an $M_{60}L_{60}$ cage (Fig. a, The 102nd CSJ Annual Meeting H201-1am-10). Here, to utilize the huge 4-nm-sized inner cavity, we examined inner chemical modification of the cage. Peptide ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{DEG}}$ with a diethylene glycol (DEG) group was synthesized. Complexation of Cu^+ ions and $\mathbf{L}^{\mathbf{DEG}}$ resulted in severe signal broadening in the ^{1}H NMR spectrum, which suggested no convergence to the cage. Complexation of mixed ligands of unmodified one and $\mathbf{L}^{\mathbf{DEG}}$ in 2:1 ratio with Cu^+ ions was then examined. ^{1}H NMR showed broadened signals with the same pattern to those of the unmodified cage, which was confirmed as *ca.* 6 nm-sized structure by DOSY (Fig. b). SAXS data also supported formation of a *ca.* 6 nm-sized spherical particle (Fig. c), indicating successful formation of the DEG-modified $M_{60}L_{60}$ cage.

Keywords: self-assembly, folding, peptide, coordination cage, chemical modification

無修飾ペンタペプチド配位子 L と Cu^+イオン(M)のフォールディング集合により、$M_{60}L_{60}$ 組成のケージが組み上がる(図 a、CSJ 第 102 春季年会 H201-1am-10)。今回、その 4 nm 径の巨大内部空間の活用を目指し、内面官能基化を検討した。まず、ジエチレングリコール(DEG)基を導入した新規配位子 $\mathbf{L}^{\mathbf{DEG}}$ を合成した。$\mathbf{L}^{\mathbf{DEG}}$ と Cu^+イオンの錯形成では、^{1}H NMR シグナルの著しいブロード化が見られ、ケージ形成が確認できなかった。そこで、配位子 L と $\mathbf{L}^{\mathbf{DEG}}$ の 2 : 1 の混合による錯形成を検討した。^{1}H NMR において芳香族・アミド領域に、無置換のケージと同一パターンの 15 本のシグナルがブロード化して観測され、DOSY NMR より、これらは約 6 nm 径の構造であると確認された（図 b)。さらに、SAXS 測定からも約 6 nm 径の球状粒子が観測され（図 c)、DEG 基を導入した $M_{60}L_{60}$ ケージの形成に成功した。



© The Chemical Society of Japan

Upward vibrational frequency shift due to electron–phonon polar-coupling interaction in $C_{12}H_{17}ClN_4OS{\cdot}HCl{\cdot}H_2O$ crystals

([1]*Graduate School of Science, Tohoku University*, [2]*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*) ○Masae Takahashi,[1] Hiroshi Matsui,[1] Eunsang Kwon,[1] Yuka Ikemoto[2]

Keywords: Electron–phonon interaction; Terahertz spectroscopy; first-principles calculations

The temperature-dependent upward frequency shifts (blueshifts) of vibrational transitions are scarce in molecular crystals, although downward shifts (redshifts) often been reported. The temperature-dependent frequency shifts of sharp Lorentzian peaks in crystals can be mainly caused by electron–phonon (e–p) interactions at and below the vibrational time scales, and thermal expansion of the crystal. The e–p interactions occur through distinct elastic and inelastic mechanisms. The elastic mechanism is the polar coupling through the electric field of the lattice polarization, and the inelastic mechanism is the deformation potential coupling through the dependence of electronic energies on lattice structural properties. The polar-coupling interaction between excited-state electrons and longitudinal LO phonons shifts the frequency upward with increasing temperature, while the temperature-dependent downward frequency shift is caused by inelastic scattering with thermal excited phonons [1] (Fig. 1). The polar-coupling interaction in crystals has recently attracted a lot of attention, because it is a driving mechanism of carrier–phonon dynamics for cooling hot charge carriers in lead halide perovskites, which is the most promising next-generation photovoltaic devices. However, considerable ambiguity existed regarding the phonon modes involved in the e–p polar-coupling interactions.

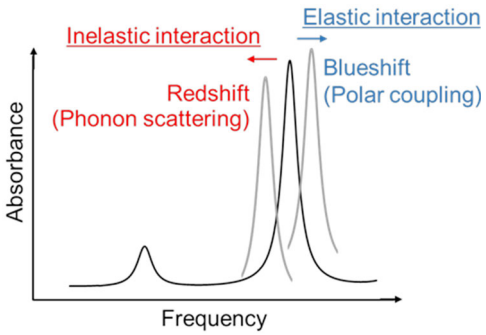


Fig. 1. Vibrational frequency shifts (Reproduced from Fig.1 of Ref. [2]).

In this study, electron–phonon polar-coupling interactions in $C_{12}H_{17}ClN_4OS{\cdot}HCl{\cdot}H_2O$ crystals exhibiting an upward frequency shift with increasing temperature are investigated using terahertz and far-infrared spectroscopies. X-ray crystallography and first-principles calculations reveal that the key structure is an open cavity near the considered vibration. Based on the temperature-dependent frequency shift proportional to the Bose−Einstein statistical factor, the interaction strength and characteristic frequency of phonons interacting with electrons are determined. From the phonon dispersion curves exhibiting LO–TO splitting, we find that the highest frequency LO phonon participates in the polar-coupling interaction. [2].

[1] M. Takahashi, M. Kowada, H. Matsui, E. Kwon, Y. Ikemoto, *Appl. Phys. Lett*. **2022**, *120*, 051104.
[2] M. Takahashi, H. Matsui, E. Kwon, Y. Ikemoto, *Chem. Phys. Impact* **2024**, in press.

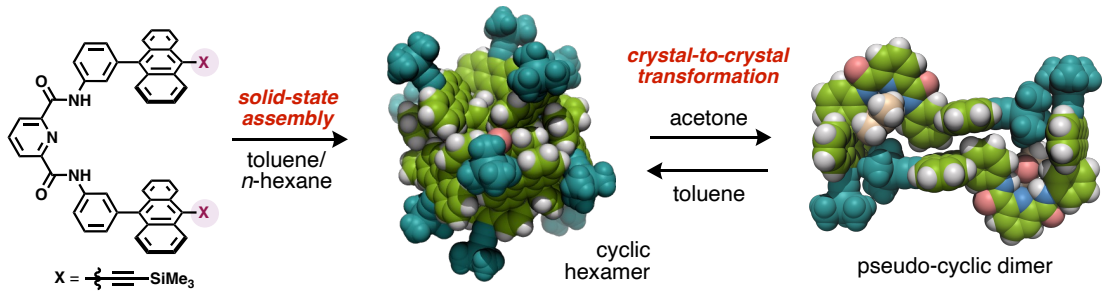
© The Chemical Society of Japan

アントラセン分子ピンセットの固相における自己相補性集合：有限集合体の選択的構築と動的構造変換

（東工大理）○岡部洸輝・山科雅裕・鶴巻英治・豊田真司
Solid-state self-complementary assembly of anthracene-based molecular tweezers: selective construction of discrete assemblies and dynamic structural transformation (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Koki Okabe, Masahiro Yamashina, Eiji Tsurumaki, Shinji Toyota

We reported that anthracene-based molecular tweezers formed cyclic hexamer via self-complementary assembly in the solid state. Herein, we synthesized various molecular tweezers with 10-substituted anthracenes and investigated their assembling behavior. In particular, the molecular tweezers with (trimethylsilyl)ethynyl groups formed cyclic hexamer in a crystal obtained from a toluene/*n*-hexane solution, while it formed pseudo-cyclic dimer in a crystal obtained from the solution in the presence of acetone. These two types of assemblies underwent dynamic structural interconversion in the solid state upon exposure to a solvent vapor. Other properties of these assemblies in the solid state as well as the assembling behavior of other molecular tweezers will be presented.
Keywords : Self-complementary assembly; Molecular tweezers; Anthracene; Substituent effect; Dynamic structural transformation

固相中での超分子構築は、溶液中とは異なる集合構造を与えることから、近年注目されている[1]。最近我々は、アントラセンを含む分子ピンセットが自己相補的に集合し、結晶中で環状六量体を構築することを報告した[2]。本研究では、分子ピンセットのアントラセン 10 位に様々な置換基を導入し、置換基が集合体構築に及ぼす影響を調査した。そのうちトリメチルシリルエチニル基を導入した分子ピンセットは，トルエン/ヘキサン溶液から結晶化すると環状六量体を形成した一方で、この溶液にアセトンを加えて結晶化すると擬環状二量体を形成した。興味深いことに、２種類の集合体の粉末に溶媒蒸気を暴露すると、固体中で相互に動的構造変換することが明らかとなった。本発表では、これら集合体の固体物性に加え、他の置換基をもつ分子ピンセットの集合挙動についても報告する。



[1] Y. Liu, F.-Z. Liu, K. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116980.
[2] M. Yamashina, S. Toyota, *et al*., *Nat. Commun*. **2022**, *13*, 5648.

© The Chemical Society of Japan

テルペン骨格を持つ光学活性ミセルの構築と空間キラリティ

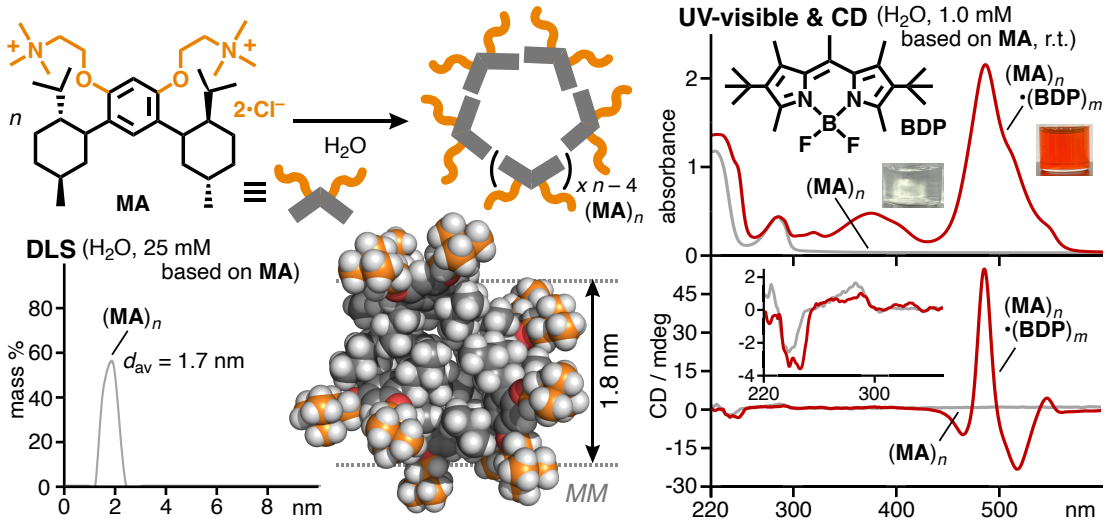
（東工大 化生研）○橋本義久・田中裕也・吉沢道人

Formation of An Optically Active Micelle Bearing Terpene Frameworks and Its Cavity Chirality (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Yoshihisa Hashimoto, Yuya Tanaka, Michito Yoshizawa

Artificial chiral cavities formed through covalent, coordination, and hydrogen bonds are relatively rigid for guest binding. Here we report optically active micelle $(\mathbf{MA})_n$ formed in water from new bent amphiphiles **MA** with menthane frameworks. Micelle $(\mathbf{MA})_n$ encapsulated achiral guests **BDP** in a flexible cavity and the resultant host-guest complex displayed strong guest absorption and emission bands as well as the Cotton effect and CPL bands derived from host-to-guest chirality transfer.
Keywords: terpenes, bent amphiphile, micelle, optical activity, circular dichroism

キラルな空間は、生体内のタンパク質などに多く存在する。共有結合や配位結合、水素結合などを利用した人工キラル空間は比較的剛直なため、ゲスト内包能に制限がある。今回、入手容易なテルペン類のメンタン骨格を導入した新規Ｖ型両親媒性分子 **MA** を合成した。また、その光学活性ミセルの形成と分子内包能を明らかにした。

MA は根岸カップリングを含む６段階の反応で合成し、水中で主に疎水効果を駆動力として、約 1.7 nm サイズのミセル $(\mathbf{MA})_n$が定量的に形成することを DOSY NMR, DLS 解析により明らかにした（下図左）。CD スペクトルから、このミセルは光学活性であることが示された。また、$(\mathbf{MA})_n$は水中・室温で疎水性分子を効率的に内包した。例えば、**MA** とアキラルな **BDP** をすりつぶし、水を加えて得られた透明な赤色の溶液の UV-visible スペクトルにおいて、300~560 nm に内包された **BDP** に由来する吸収帯が出現した（下図右）。内包体 $(\mathbf{MA})_n\cdot(\mathbf{BDP})_m$ の CD 測定において 480 nm 付近に強い正のコットン効果が観測されたことから、**MA** から **BDP** へのキラル転写が確認された。さらに、内包された **BDP** に由来する CPL を観測した。



© The Chemical Society of Japan

芳香環ミセル内での軸不斉分子のキラル光学特性

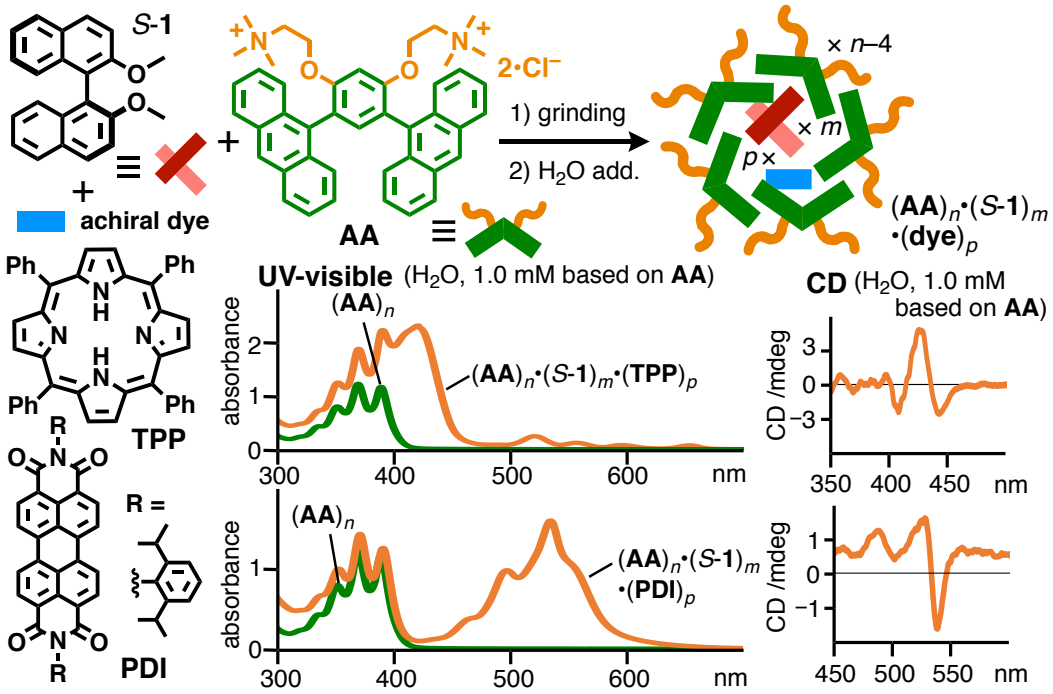
（東工大 化生研）○安田朋弘・橋本義久・田中裕也・吉沢道人

Chiral Optical Properties of Axially Chiral Molecules within Aromatic Micelles (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Tomohiro Yasuda, Yoshihisa Hashimoto, Yuya Tanaka, Michito Yoshizawa

Efficient interactions of chiral molecules are essential for the detection and transcription of chiral information. Here we present the co-encapsulation of axially chiral binaphthol derivatives and achiral organic dyes by aromatic micelles in water. The CD spectra of the resultant host-guest composites displayed the Cotton effect derived from the binaphthols as well as the dyes, due to guest-to-guest chirality transfer within the micelles.
Keywords: chirality transfer, axially chiral molecule, bent amphiphile, aromatic micelle, water solubilization

不斉分子の効果的な相互作用はキラリティ情報の検出や転写に重要である。今回、水中で芳香環ミセルに軸不斉分子のビナフトール誘導体とアキラルな色素分子を共内包することで、分子間相互作用によりゲスト間での不斉転写に成功した。

V 型両親媒性分子 **AA** とビナフトール誘導体 *S*-**1** をすりつぶし、水を加えることで内包体(**AA**)$_n$·(*S*-**1**)$_m$の溶液を得た。同様に、**AA** と *S*-**1** とテトラフェニルポルフィリン(**TPP**)またはペリレンジイミド誘導体(**PDI**)から共内包体を得た。それらの CD スペクトルでは、*S*-**1** に加えて **TPP** と **PDI** に由来するコットン効果が観測された。すなわち、内包による色素へのキラル転写を観測した。一方、**TPP** の金属錯体や嵩高い置換を持たない **PDI** を含む共内包体では転写がほとんど観測されなかった。



© The Chemical Society of Japan

アセチレン含有芳香環ミセルの金属架橋による色素分子閉じ込め

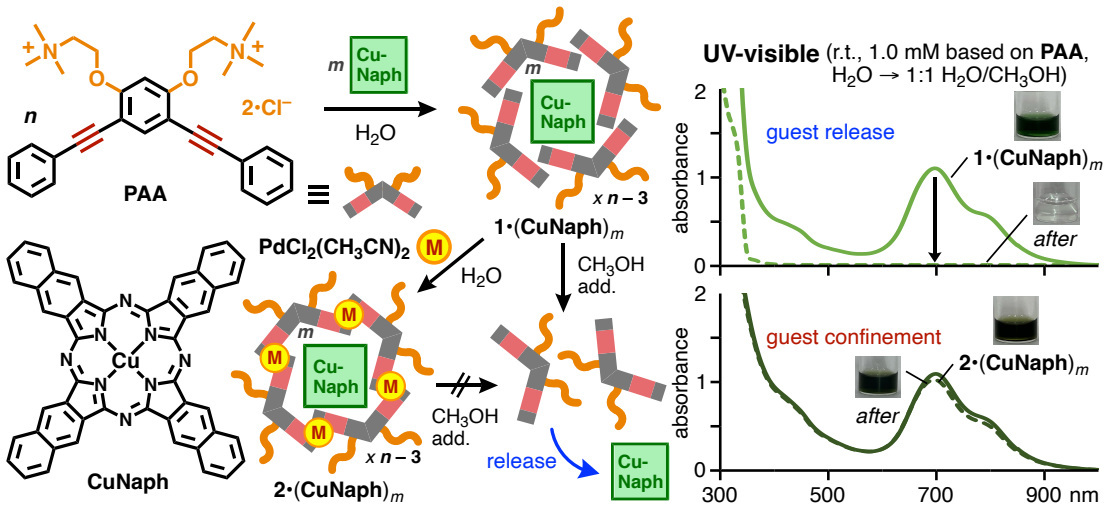
（東工大 化生研）○平田慎之介・田中裕也・吉沢道人

Metal-mediated confinement of dye molecules within an acetylene-containing aromatic micelle (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Shinnosuke Hirata, Yuya Tanaka, Michito Yoshizawa

Bent amphiphiles with two phenylacetylene frameworks form an aromatic micelle that shows host capability in water. Here we demonstrate the confinement of large dyes within the micelle by metallo cross-linking. The micelle effectively encapsulated Cu(II)-naphthalocyanines in water through a grinding method. The resultant host-guest composite was cross-linked by the addition of Pd(II) salts, and then the metal-linked product showed high stability against the addition of organic solvents.
Keywords: acetylene, aromatic micelle, metal cross-linking, encapsulation, confinement

フェニルアセチレン骨格を持つ V 型両親媒性分子 **PAA** からなる芳香環ミセル **1** (= (**PAA**)$_n$)は水中で形成され、色素分子を内包する。また、金属塩の添加により、金属架橋ミセル **2** が得られる。今回、**1** による巨大な色素分子の内包とその金属架橋による内包体の安定化を達成したので報告する。

芳香環ミセル **1** は水中・室温で疎水性色素分子を効率的に内包した。**PAA** と銅(II)ナフタロシアニン(**CuNaph**)をすりつぶし、水を加えることで、内包体 **1**·(**CuNaph**)$_m$ の緑色溶液を得た。その UV-visible スペクトルにおいて、600~900 nm に内包された **CuNaph** に由来する吸収帯が出現した。次に、この水溶液に $PdCl_2(CH_3CN)_2$ を加え、30 分攪拌して得られた金属架橋内包体 **2**·(**CuNaph**)$_m$は、色素に由来する吸収帯を維持していた。さらに、この水溶液に同体積量のメタノールを加えた場合、色素分子の放出は大きく抑制(94%)されることが UV-visible スペクトルから確認された。一方、**1**·(**CuNaph**)$_m$は同条件で色素を完全に放出した。



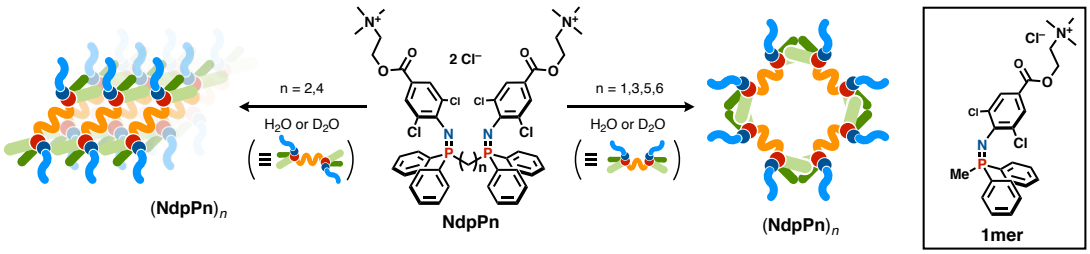
© The Chemical Society of Japan

アザイリド形成によるジェミニ型両親媒性分子の合成とアルキルリンカー長による集合能変化

（東工大理）○秋山 善守・山科 雅裕・豊田 真司
Synthesis of azaylide-based gemini-amphiphiles and their unique aggregation behavior caused by alkyl linker length (School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Yoshimori Akiyama, Masahiro Yamashina, Shinji Toyota

Gemini-amphiphiles, in which two amphiphilic molecules are connected by a spacer, are known to have low critical micelle concentrations and various aggregation forms.[1] Here we report gemini-amphiphiles synthesized from various bidentate phosphines with different methylene carbons and a hydrophilic azide using azaylide (N=P) formation by the Staudinger reaction.[2] The hydrolysis of azaylide is significantly suppressed over the control compound without Cl groups. The obtained amphiphiles formed either micelles or hydrated crystals in water depending on the number of methylene carbons. Furthermore, all amphiphiles showed uptake capability toward hydrophobic aromatic compounds (e.g., perylene and C_{60}) in water.
Keywords: Gemini-amphiphile; Azaylide; Bidentate phosphine; Host–guest

２つの両親媒性分子をスペーサーで連結したジェミニ型両親媒性分子は、低い臨界ミセル濃度（CMC）や多様な集合形態を有することが知られている[1]。本研究では、シュタウディンガー反応による N=P 結合（アザイリド）形成[2]を利用し、メチレン炭素数が異なる種々の二座ホスフィンと親水性アジドから対応するジェミニ型両親媒性分子 **NdpPn**（n = 1–6）を合成した。水中における **NdpP3** の加水分解は、クロロ基を含まない対照分子と比較して顕著に抑制された。また、**NdpPn** の水中での集合挙動を NMR、動的光散乱、原子間力顕微鏡測定で評価した。その結果、**NdpPn** は、下式に示すようにメチレン炭素数に応じて水中で直径約 2 nm のミセルまたは約 1 μm の水和結晶を形成することが明らかになった。また、**NdpPn** の CMC は、対応するモノメリック型両親媒性分子 **1mer** の 1/10 以下に低下した。さらに、全ての **NdpPn** は水中で疎水性芳香族化合物（ペリレンや C_{60} など）を強く内包した。



References

[1] F. M. Menger and J. S. Keiper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1906.
[2] M. Yamashina, S. Toyota *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17915.

© The Chemical Society of Japan

アセチレン協働配位に駆動された銀ナノクラスター群の構築

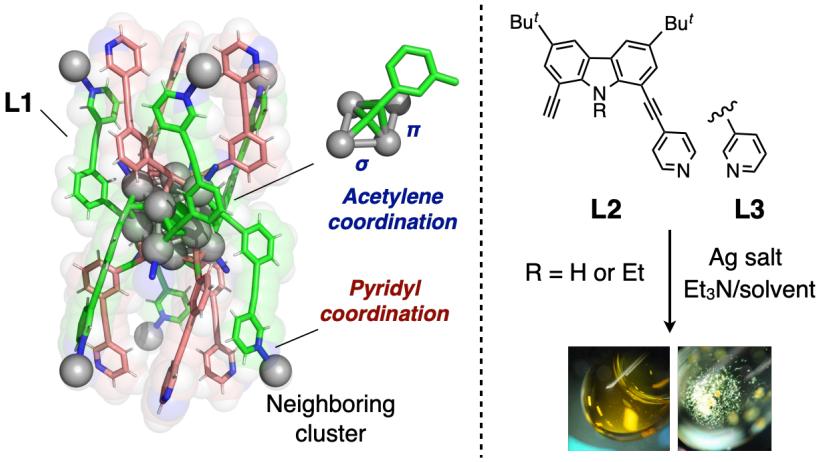
(群馬大理工[1]・東大院工[2]・群馬大院理工[3]・理研 CEMS[4]・JASRI[5]・電通大[6]・分子研[7]) ○鶴見 侑樹[1]・中川 崇弘[2]・堂本 悠也[3]・足立 精宏[4]・金子 拓真[5]・宇留賀 朋哉[5,6]・橋爪 大輔[4]・中村 洋介[3]・藤田 誠[2,7]

Construction of Silver Nanoclusters Driven by Cooperative Acetylene Coordination ([1]*Sch. of Sci. and Technol., Gunma Univ.,* [2]*Grad. Sch. of Eng., The Univ. of Tokyo,* [3]*Grad. Sch. of Sci. and Technol., Gunma Univ.,* [4]*RIKEN CEMS,* [5]*JASRI,* [6]*The Univ. of Electro-Communications,* [7]*IMS*) ○Tasuki Tsurumi,[1] Takahiro Nakagawa,[2] Yuya Domoto,[3] Kiyohiro Adachi,[4] Takuma Kaneko,[5] Tomoya Uruga,[5,6] Daisuke Hashizume,[4] Yosuke Nanakmura,[3] Makoto Fujita[2,7]

We have developed the self-assembly of polyhedral coordination complexes via cooperative acetylene coordination[1)] and applied to the synthesis of networked silver nanoclusters[2)]. Here, we present our recent results on single-crystalline XAFS and other analyses, and furthermore construction of novel structures incorporated with carbazole moieties into the alkynyl protecting ligands bearing pyridyl groups.

Keywords : Nanocluster; Self-assembly; Coordination polymer; Acetylene; Carbazole

近年、構造精密な金属ナノクラスターの合成およびその配列制御が注目を集めている。我々は最近、独自に開発したアセチレンの協働的金属配位による自己集合構築法[1)]を応用することで、末端アルキン保護された銀ナノクラスターを構築している。さらに放射光を用いた単結晶 X 線構造解析より、ナノクラスターが配位子 **L1** 末端のピリジル基を介して相互配位することによる超分子ネットワーク錯体の形成が観察された[2)]。本発表では、単結晶の X 線吸収微細構造(XAFS)解析などさらに詳細な解析について議論する。また、保護配位子の中心ベンゼン環をカルバゾールに置換した **L2** および **L3** を用いた銀(I)塩との配位自己集合においても単結晶が得られ、ナノクラスターの形成が X 線観察から示唆された。これらの溶液中および単結晶における各種分光法による解析も併せて報告する。



1) Y. Domoto, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *466*, 214605.
2) 中川, 堂本, 藤田, 日本化学会第 103 春季年会(**2023**), K606-1am-05.

© The Chemical Society of Japan

テトラアミジンの凝集誘起発光によるホスホン酸およびヌクレオチドの検出

（京工繊大・工芸科学）○山本 祐輔・楠川 隆博
Detection of phosphonic acids and nucleotides using aggregation-induced emission of tetraamidine (Kyoto Institute of Technology) Yusuke Yamamoto, and Takahiro Kusukawa

The design and synthesis of fluorogenic chemosensors for the selective recognition of biologically important species is of current interest for the applications in the field of analytical and medical science. Recently, we reported the fluorescence detection of α,ω-dicarboxylic acids using tetraphenylethylene-based tetraamidine **1** in DMSO/MeCN mixed solvents.[1] In this study, we found that tetraamidine **1** showed blue fluorescence by the addition of various monophosphonic acids, including methylphosphonic acid, a degradation product of the chemical warfare sarin. The fluorescence detection of nucleotides such as CMP (cytidine monophosphate, **3b**) using tetraamidine **1** will also be discussed in this presentation.
Keywords: Amidine; Phosphonic acid; Nucleotide; Aggregation-induced emission

当研究室では、テトラフェニルエチレン骨格を有するテトラアミジン **1** が DMSO 溶媒中で α,ω-ジカルボン酸と 1：2 会合体および凝集体を形成し、蛍光発光を示すことを明らかにしている[1]。本研究では、テトラアミジン **1** が DMSO 中でホスホン酸 **2** およびリン酸誘導体 **4** と、会合体および凝集体を形成することで、青色の蛍光発光を示すことを見出した。一方で、ヒドロキシ基が少ないホスホン酸エステル **5** およびテトラアミジン **1** 単独では、蛍光発光は観測されなかった (**Figure 1**)。また、テトラアミジン **1** とヌクレオチド **3a-3d** を混合したところ、ヌクレオチドの構造の違いにより蛍光発光に選択性が観測されたため、併せて報告する予定である。

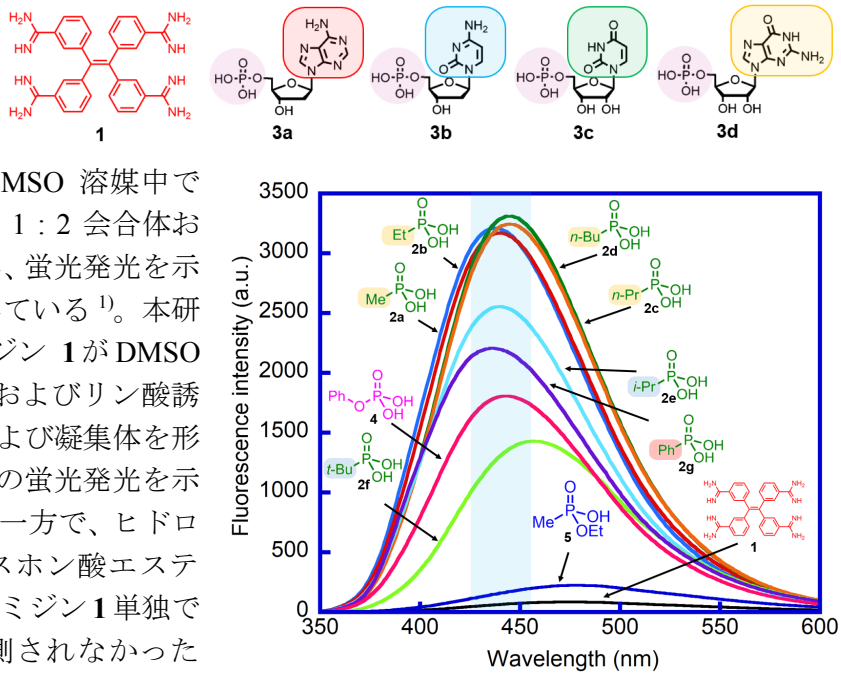


Figure 1. Fluorescence spectra of the tetraamidine **1** upon the addition of phosphoic acids ([**1**] = 200 μM, DMSO, λ_{ex} = 326 nm).

1) T. Kusukawa *et al.*, *Tetrahedron* **2021**, *92*, 132254.

© The Chemical Society of Japan

大環状テトラキスポルフィリンの協同的分子認識

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

Cooperative Molecular Recognition of Macrocyclic Tetrakisporphyrin exhibiting ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, WPI-SKCM*[2]*, Hiroshima University*) ○Kouta Tanabe,[1,2] Naoyuki Hisano,[1] Takeharu Haino[1,2]

We have developed S-shaped tetrakisporphyrin possessing two bisporphyrin clefts connecting with a butadiyne linker. In this study, we developed a macrocyclic tetrakisporphyrin **1** and novel chiral macrocyclic tetrakisporphyrin **2** which were synthesized by connecting the carboxyl groups with xylylene glycol and (L)-tartaric acid derivative respectively. In this presentation, the guest binding behaviors and molecular recognition of macrocyclic tetrakisporphyrin **1** and **2** will be discussed.

Keywords : Molecular Recognition; Host-Guest Interaction; Porphyrin

当研究室は、二つのクレフト型ビスポルフィリン分子をブタジインで連結したS字型テトラキスポルフィリンを合成し，自己会合およびゲスト包接挙動について報告している[1]。本研究はS字型テトラキスポルフィリンの両末端をキシリレングリコールで架橋した大環状ホスト分子 **1** のゲスト分子包接挙動の調査を目的とした。**1** は互いに連動した二つの包接空孔をもち，一つ目のゲスト包接現象が二つ目のゲスト包接を促進する正の協同性を示す。

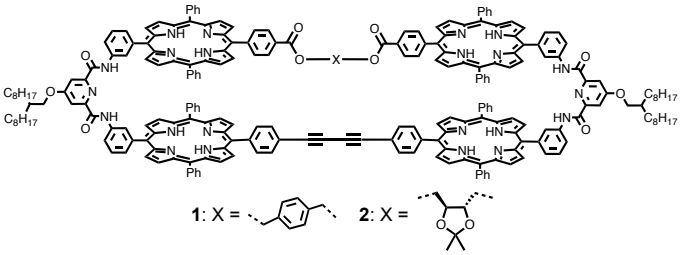


Figure 1. Molecular structures of **1** and **2**.

溶液中のゲスト包接挙動について，UV/vis スペクトルを用いて検討した。**1** の溶液に **G1** を加えたところ，**1** のポルフィリンに帰属される吸収帯が等吸収点を与えながら減少し，新たに会合体に帰属される吸収帯が現れた(Figure 2a)。Job プロットの結果より，ホストゲスト会合比は 1:2 であることがわかった(Figure 2b)。得られた滴定曲線から非線形解析を行い会合定数を算出したところ，**1** と **G1** の会合定数は K_1, K_2 ともに 10^6 L mol^{-1} 以上の値を示した。協同性を議論するために，相互作用パラメータ α を求めたところ $\alpha = 3.4$ という値が得られ，**1** のゲスト包接における強い正の協同性の発現が示唆された。

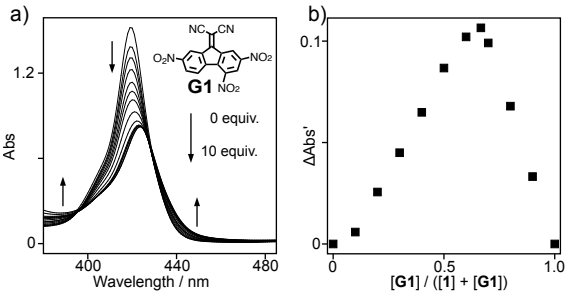


Figure 2. (a)UV/vis spectra and (b) Job plots of **1** with **G1**.

また，酒石酸由来のキラルなジオールを用いて架橋した新規大環状ホスト分子 **2** の合成にも成功している。**2** の構造に関する性質や，ゲスト包接挙動についての結果は本発表で詳細に議論する。

1) Nadamoto, K.; Maruyama, K.; Fujii, N.; Ikeda, T.; Kihara, S.; Haino, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7028-7033

© The Chemical Society of Japan

積層型亜鉛ポルフィリンの分子認識により生じる多成分超分子錯体

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

Synthesis and guest binding behavior of tris(zinc-porphyrin)

([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, WPI-SKCM*[2]*, Hiroshima University*) ○ Tomoki Kodama[1], Naoyuki Hisano[2], Takeharu Haino[2,3]

In this study, I synthesized pentakis(zinc-porphyrin) **2** and investigated its guest binding behaviors (Figure 1a). **G1** and **L1** were together encapsulated within the cleft cavities of **2** in a ratio of 2:2:1, respectively, through donor-acceptor interactions and dative bonds, respectively. The four guest molecules are located within **2** in alternating order of **G1**-**L1**-**G1**-**L1**, which is most likely directed by strong negative cooperativity.

Keywords : Molecular recognition; Host-guest interaction; Porphyrin

当研究室は二つのゲスト包接部位を有する積層型トリスポルフィリンが，電子不足な芳香族ゲスト分子の包接に負の協同性を示す事を報告している[1]。また，亜鉛を導入した **1** が負の協同性により電子不足な芳香族ゲスト分子と軸配位性ゲスト分子を一分子ずつ同時に包接することで，三元錯体を選択的に形成する事がわかっている(Figure 1a)。三元錯体は結晶中において **L1** によって架橋され，ゲスト分子を交互に配列した超分子錯体を形成していた(Figure 1b)。本研究では，四つの包接空間をもつ積層型亜鉛ポルフィリン **2** を合成し，そのゲスト包接挙動を調べた。三元錯体の結晶構造から，**2** は負の協同性によりゲスト分子 **G1** および **L1** を交互に包接することが予想される。

2 のゲスト分子包接挙動を調べるため，^{1}HNMR スペクトルを測定した。ゲスト分子が交互に包接される場合，錯体の対称性から，包接された **L1** に由来するプロトンは Ha, Hb, Hc の 3 種類存在する。**2** および **G1, L1** を 1:2:2 で混合した溶液を測定したところ，交互配列錯体に由来する **L1** のプロトン Ha, Hb, Hc が積分比 1:1:2 で観測された(Figure 1c)。以上から，**2** はゲスト分子 **G1** および **L1** を交互に包接することが示唆された。

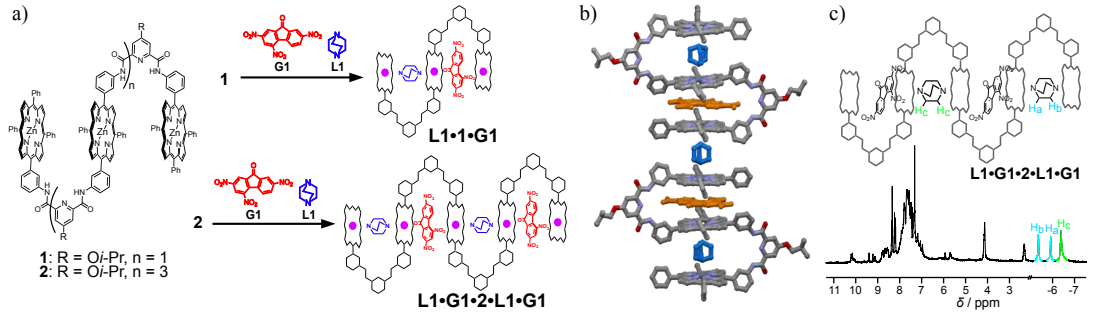


Figure 1. (a) Molecular structures and guest binding behavior of **1** and **2**. (b) Crystal structure of **1** with **G1** and **L1**. (c) Partial ^{1}H NMR spectra of 1:2:2 mixture of **2**, **L1** and **G1**.

[1] Hisano, N.; Kodama, T.; Haino, T. *Chem. Eur. J.* **2023**, e202300107.

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:30 E1123(11号館 [2階] 1123)

[E1123-4am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：今吉 亜由美、諸橋 直弥

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1123-4am-01]
アミドの水素結合を利用した位置選択的反応場の開発
○矢部 丈登[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1123-4am-02]
ハイドロゲルを用いたアントラキノン誘導体の光還元制御
○西山 歩那[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)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1123-4am-03]
外部刺激応答型発光性液体材料の開発
大村 拓実[1]、森迫 祥吾[1]、○磯田 恭佑[1] (1. 公益財団法人相模中央化学研究所)

英語
9:30 ~ 9:40
[E1123-4am-04]
Afterglow sensing for metal ions using room-temperature phosphorescence properties
○Margarita Claudya Maida[1], Satoshi Takegawa[1], Masato Ito[1], Yuji Kubo[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1123-4am-05]
両親媒性ビスウレアより形成する超分子ヒドロゲルの機能評価
○石井 未菜美[1]、木村 真也[1]、横屋 正志[1]、山中 正道[1] (1. 明治薬大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1123-4am-06]
環状モノウレアの開環による超分子ゲル形成
○君島 仙晃[1]、木村 真也[1]、横屋 正志[1]、山中 正道[1] (1. 明治薬大)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1123-4am-07]
2,2'-チオジフェノール誘導体を配位子とする四核亜鉛錯体の結晶を用いた芳香族カルボン酸位置異性体の選択的な分離法の開発
○佐藤 玲温[1]、原 佳祐[1]、三好 幾子[1]、諸橋 直弥[1]、服部 徹太郎[1] (1. 東北大学大学院工学研究科)

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
[E1123-4am-08]
p-tert-ブチルカリックス[4]アレーン-1,3-ジホスホン酸ビス（テトラメチルアンモニウム）塩の結晶を用いた水中レアメタルの選択的固相抽出
○髙橋 流輝[1]、大澤 眞由[1]、五十嵐 成也[1]、諸橋 直弥[1]、服部 徹太郎[1] (1. 東北大学大学院工学研究科)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1123-4am-09]
6位にアルキル基を導入したジフェニルキノリン *N*-オキシル誘導体の合成と物理化学的性質
○矢澤 純平[1]、森中 賢人[1]、瀧井 優臣[1]、三浦 洋平[1]、吉岡 直樹[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1123-4am-10]
異なる組のエチレングリコール鎖を持つ交差型キラルクリプタンドのラセミ化挙動
○丸山 泰世[1]、新美 翔悟[1]、内藤 順也[1]、宮川 しのぶ[1]、徳永 雄次[1] (1. 福井大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1123-4am-11]
リン酸トリアミドを用いたキラルアニオン認識
○吉野 誠一[1]、近藤 慎一[1] (1. 山形大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1123-4am-12]
クラウンエーテル構造を有するアゾベンゼン誘導体の熱異性化挙動ならびに金属イオン応答性
○平山 湧人[1]、林 潤澤[2]、玉置 信之[2]、伊藤 亮孝[3]、Rico Tabor[4]、和泉 雅之[1]、越智 里香[1] (1. 高知大学、2. 北海道大学、3. 高知工科大学、4. Monash University)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1123-4am-13]
水素結合を用いたU字型チエノアセン誘導体の超分子重合
○劉 晨[1]、中島 尚吾[1]、大城 宗一郎[2]、森 達哉[2]、山口 茂弘[1,2,3] (1. 名大院理、2. 名大IRCCS、3. 名大ITbM)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1123-4am-14]
二分子膜による発光性有機ナノ粒子の水分散化とフォトンアップコンバージョンへの応用
○久家 恵大[1]、原田 直幸[1]、君塚 信夫[1,2] (1. 九大院工、2. 九大CMS)

© 2024 公益社団法人日本化学会

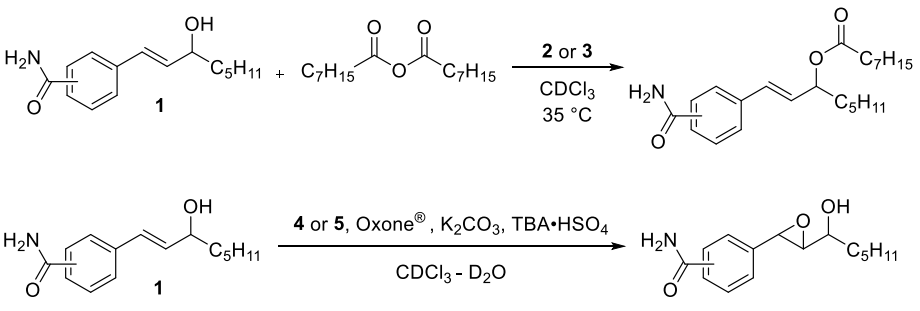
アミドの水素結合を利用した位置選択的反応場の開発

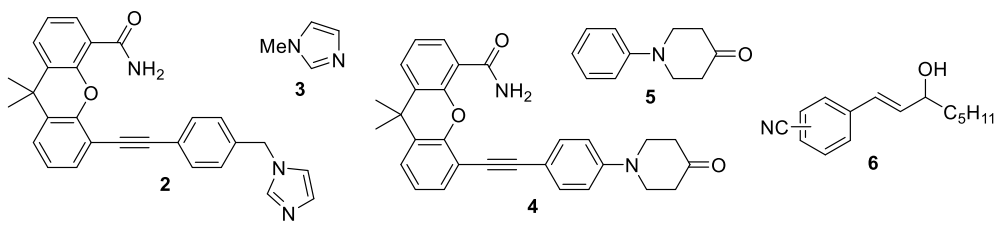
（神奈川大院理）○矢部 丈登・木原 伸浩
Development of Regioselective Catalyst Using Hydrogen Bonding between Amides（Graduate School of Science, Kanagawa University）○Joto Yabe, Nobuhiro Kihara

One of the most important features of enzymatic reaction is high regioselectivity. If an artificial catalyst has a substrate recognition site that fixes the substrate at the specific position around the catalytic functional group, high regioselectivity is expected as is observed for the enzyme. Acylation of **1** using **2** as the catalyst was carried out, although regioselectivity was not observed. Epoxidation of **1** using keto-amide **4** as the catalyst was also carried out. Slight acceleration was observed for *o*- and *p*-isomer of **1**. Epoxidation of **6** was also carried out to realize the role of the amide group in **1**.

Keywords : regioselective reaction; ketone-catalyzed epoxidation; DMAP-catalyzed acylation; amide; hydrogen-bonding

酵素は、基質認識部位によって基質を反応場内で空間的に固定し、触媒性官能基が反応場内の特定の位置にある反応性官能基のみに作用することで、高い位置選択性を実現している。人工的な触媒でも、酵素と同様に基質認識部位と触媒性官能基を併せ持つ反応場を設計して用いれば酵素のような高い位置選択性が実現できると期待される。アミド部位を持つアリルアルコール **1** のアシル化を行ったが、触媒として基質認識部位のアミド基を持つ **2** を用いたときの反応速度を基質認識部位を持たない **3** を用いた場合の反応速度と比べたところ、ベンゼン環上の置換位置によらず、加速は見られなかった。そこでケトンを触媒とする **1** のエポキシ化を検討したところ、アミドを基質認識部位として持つケトン **4** を触媒として用いると基質認識部位を持たない **5** を触媒として用いたときに比べ、*o* 体および *p* 体で加速が見られた。現在、この加速が基質認識部位に由来するのかどうかを明らかにするために **6** のエポキシ化を検討している。





© The Chemical Society of Japan

ハイドロゲルを用いたアントラキノン誘導体の光還元制御

（立命館大生命科学[1]・JST さきがけ[2]）○西山 歩那[1]・岡安 祥徳[1]・永井 邑樹[1]・小林 洋一[1,2]
Photoreduction control of anthraquinone derivatives using hydrogel ([1]*College of Life Sciences, Ritsumeikan Univ.*, [2]*PRESTO JST*) ○Ayuna Nishiyama,[1] Yoshinori Okayasu,[1] Yuki Nagai,[1] Yoichi Kobayashi[1,2]

Anthraquinone derivatives exhibit reversible redox reactions upon light or electric stimuli, making them valuable for applications in energy storage and chromic materials. However, storing the reduced forms under an air atmosphere has been challenging because of the rapid oxidation by oxygen. In this study, we addressed this issue by regulating the oxygen supply in the gas phase using hydrogels. As a result, we achieved long-term storage of the reduced forms, and the on-demand air oxidation under an air atmosphere.

Agarose was dissolved in an aqueous solution of sodium anthraquinone sulfonate (AQS) and triethanolamine by heating. The solution was left at 10 °C to give the air-saturated gel. Irradiating the gel with 365 nm-light (37.7 mW/cm^2) for 30 minutes caused photoreduction of AQS, and absorption bands of the reduced form were observed (Fig. 1, red→blue). The reduced form remained stable over several hours in the gel state, while solation upon heating triggered oxygen supply from the air to bring oxidation of the reduced form to the original form (Fig. 1, blue→green). We will also report modulation of the stimulus responsivity by changing the gelator in the presentation.

Keywords : photochromism; sol-gel transition; agarose; oxygen molecule; hydrogen peroxide

アントラキノン誘導体は、光や電気によって可逆的な還元・酸化を示すため、エネルギー貯蔵材料やクロミック材料として有用である。一方、還元体は酸素により直ちに酸化されるため、還元体の空気下での長期貯蔵は困難であった。本研究では、ハイドロゲルを用いて気相からの酸素供給を制御することにより、空気下において光生成した還元体の長期貯蔵と、ゾルーゲル転移によるオンデマンドな空気酸化に成功した。

アントラキノンスルホン酸ナトリウム (AQS) とトリエタノールアミンの水溶液にアガロースを加熱溶解させ、10 °C で静置することにより、AQS の空気飽和ゲルを調製した。このゲルに紫外光（37.7 mW/cm^2）を 30 分間照射すると、AQS の還元反応が進行し、400 nm 付近に還元体由来のピークが観測された (Fig. 1, 赤→青)。この還元体は 1 時間安定に保持されたが、加熱によってゾル化させると空気から供給された酸素により還元体が酸化され、元のスペクトルへと戻った (Fig. 1, 青→緑)。発表では、ゲル化剤の種類を変えることによる刺激応答性の制御についても報告する予定である。

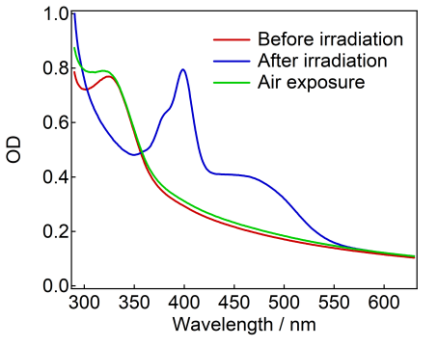


Fig. 1 Absorption spectra of an AQS agarose gel before and after 365-nm light irradiation.

© The Chemical Society of Japan

外部刺激応答型発光性液体材料の開発

(相模中研 [1]、北里大院 [2]) 大村 拓実 [1,2]、森迫 祥吾 [1]、○磯田 恭佑 [1]
Development of stimuli-responsive photoluminescent liquid materials ([1]*SCRI*, [2]*Graduate School of Science, Kitasato University*) Takumi Omura[1,2], Shogo Morisako[1], ○Kyosuke ISODA[1]

Solvent-free liquid materials have much attention as low environmental-loaded soft materials that can be used by anyone, anytime, anywhere, without using volatile organic solvents., which have the potential to achieve some of the Sustainable Development Goals (SDGs) as an alternative to solid materials. Herein, we report on development stimuli-responsive photoluminescent liquid materials. These liquid materials are based on pyromellitic diimide as solvent dissolving π-conjugated molecules as solute. Among them, some liquid materials can respond upon external stimuli as scratching and heating, leading to change photoluminescent colors. These results suggest that these liquid materials are expected to be sensing materials measuring shear stress.
Keywords : Stimuli-responsive materials; Stimuli-responsive liquid materials; Supramolecular chemistry; Charge-transfer complex; Sensing material

有機溶媒フリーの液体材料は、揮発性有機溶剤を使用せず、いつでも、どこでも、誰でも使用できる環境負荷の低いソフトマテリアルとして注目されており、固形材料に代わる持続可能な開発目標 (SDGs) の一部を達成する可能性を秘めた機能性材料である。そこで本研究では、液体材料の中でも発光特性を有するπ共役液体材料の開発とその刺激応答特性について評価を行ったので、報告する。

今回開発した液体材料は、pyromellitic diimide を母骨格とする液体材料 (溶媒) と様々なπ共役分子 (溶質) を溶解した溶液からなる。[1] pyromellitic diimide からなる液体材料はほとんど発光特性を示さない。一方、溶質を溶解した溶液は発光特性を示し、その特性は溶質の構造により制御可能である。調製した溶液は、希釈用の有機溶媒を用いずにそのままガラス基板への塗布が可能であり、また紙などに含浸することで印字なども行えるインクとして利用可能である。ガラス基板へ塗布した溶液は、スパチュラなどで掻き混ぜると発光色が橙色から水色へと変化するといった外部刺激応答特性を示した。これらの結果より、本液体材料は、応力を検出可能なセンシング材料としての応用が期待される。

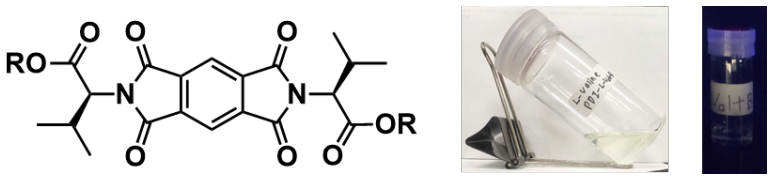


Figure 1. pyromellitic diimide を母骨格とする液体材料
(左 : 分子構造; 中 : 室内光の写真; 右 : ブラックライト下での写真)

1) in preparation

© The Chemical Society of Japan

Afterglow sensing for metal ions using room-temperature phosphorescence properties

(*Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*)
○Margarita Claudya Maida, Satoshi Takegawa, Masato Ito, Yuji Kubo
Keywords: *room temperature-phosphorescence; boronic acid; afterglow; poly(vinyl alcohol); chemosensor.*

Chemosensors that can be used for trace sensing of analytes have been progressively developed in the disciplinary research area between analytical chemistry and supramolecular chemistry. Among the detection modes, fluorometry is advantageous as an amplified signal due to a non-invasively high response. However, the optical response is often affected by short-lived autofluorescence arising from analyte solution and scattering of light caused by irradiation. Afterglow arising from phosphorescence with a significant Stokes shift is an alternative emission for the output signal of the sensing materials. In this study, our ongoing program to develop afterglow-based chemosensors allowed us to dope metal ion-detectable rhodamine dyes into room-temperature phosphorescence (RTP)-active poly(vinyl alcohol).

RTP-active PVA films were fabricated by drop-casting a DMSO solution (500 μL) of PVA (0.4 unitM) and thiophene-2,5-diboronic acid (0.5 mol%). After drying, the resultant **T-PVA** showed a blue emission as phosphorescence at 481 nm with a phosphorescent lifetime of 211 ms after ceasing excitation light of 254 nm. On the other hand, spirolactam ring-opening reaction of **1** was induced by Al^{3+}, which caused an increase in longer-wavelength absorption and fluorescence bands at 534 nm and 563 nm, respectively. Subsequently, the phosphorescence arising from **T-PVA** significantly overlapped with the absorption band of the Al^{3+}-triggered fluorescence band of **1**. It means that Al^{3+}-binding can be detected by a change in the afterglow through a *triplet-to-singlet* Förster-type resonance energy transfer (FRET) process from the thiophene-linker unit of PVA to spirolactum ring-opened **1**, which enabled us to detect the cations by afterglow stemmed from the film. The latest result will be presented.

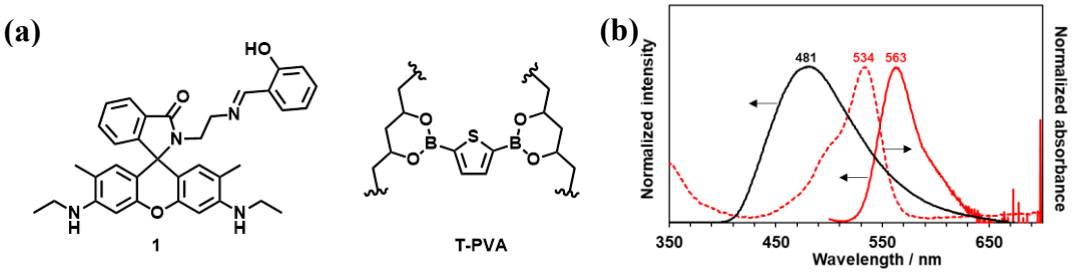


Fig. 1. (a) Chemical structures of **1** and **T-PVA**. (b) Phosphorescence spectrum of **T-PVA** (black solid line) and absorption (red dotted line) and fluorescence (red solid line) spectra of **1** plus Al^{3+} (5 eq.) in PVA. [**TDB**] = 0.5 mol%, [**1**] = 0.03 mol%, [Al^{3+}] = 5 eq., λ_{ex} = 254 nm. delay time = 50 ms for the phosphorescence measurement.

© The Chemical Society of Japan

両親媒性ビスウレアより形成する超分子ヒドロゲルの機能評価

（明治薬大）○石井 未菜美・木村 真也・横屋 正志・山中 正道

The functional evaluation of a supramolecular hydrogel formed from amphiphilic bis-urea

(*Meiji Pharm. Univ.*) ○Minami Ishii, Shinya Kimura, Masashi Yokoya, Masamichi Yamanaka

Supramolecular hydrogels are formed by self-assembly of small molecules called low-molecular-weight hydrogelators. Since their formation is based on weak noncovalent interactions, the fragility of supramolecular hydrogels often prevents their practical application. To increase the strength of supramolecular hydrogels, we designed an amphiphilic bis-urea with a hydrophilic carboxyl group as a novel low-molecular weight gelator. The amphiphilic bis-urea was synthesized in three steps from commercially available compounds. Mixture of amphiphilic bis-urea and basic aqueous solution was spontaneously transformed into a supramolecular hydrogel upon addition of an acid. The physical properties of the supramolecular hydrogels were evaluated by measuring their viscoelastic properties. A supramolecular hydrogel was also formed using PEG 2000 instead of acid.

Keywords : Supramolecular gel; Self-assembly; Amphiphilic; Urea; pH

超分子ヒドロゲルは、低分子ゲル化剤が非共有結合を駆動力に自己集合することで形成する。超分子ヒドロゲルは、弱い非共有結合により形成するため、物理的強度が低いことが実用化の課題である。高い強度を有する超分子ヒドロゲルの開発を目的として、多点での非共有結合形成による高強度化を期待して、水素結合性のウレイド基を 2 つ導入し、親水基にカルボキシ基を持つ両親媒性ビスウレアを分子設計した。両親媒性ビスウレアは 3 段階で合成した。両親媒性ビスウレアの塩基性水溶液に、室温で酸を添加すると超分子ヒドロゲルが形成した。超分子ヒドロゲルの pH を測定したところ、pH が 3 以下のときに超分子ヒドロゲルが形成していることが明らかになった。得られた超分子ヒドロゲルの動的粘弾性を測定し、その物性を評価した。両親媒性ビスウレアの塩基性水溶液に、PEG 2000 を添加することでも、超分子ヒドロゲルを形成できることを見出した。

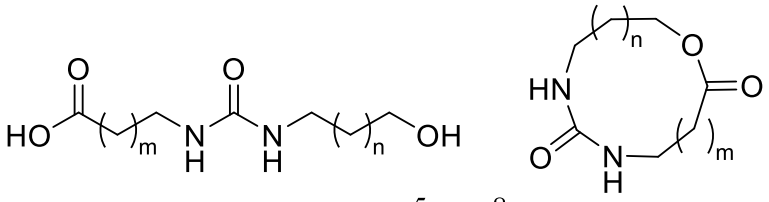
© The Chemical Society of Japan

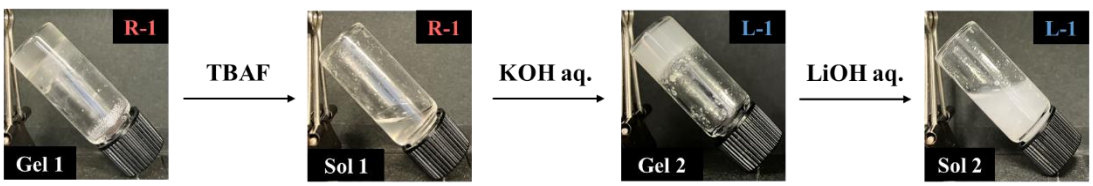
環状モノウレアの開環による超分子ゲル形成

(明治薬大) ○君島仙晃・木村真也・横屋正志・山中正道
Supramolecular Gel Formation by Ring Opening Reaction of Cyclic Monourea (*Meiji Pharmaceutical University*) ○ Noriaki Kimishima, Shinya Kimura, Masashi Yokoya, Masamichi Yamanaka

Supramolecular gels are formed by self-assembly of small molecules called low-molecular-weight gelators. We designed and synthesized a linear and cyclic monourea **L-1** and **R-1** as a novel low-molecular-weight gelators. We investigated the gelation conditions of **L-1** and **R-1**. Supramolecular gel of **L-1** was formed under basic condition whereas supramolecular gel of **R-1** was formed under neutral condition. The gelation of **L-1** depended on the kind of counter cation of the base. Additionally, the topological transformation based on the ring opening reaction of **R-1** to **L-1** induced the supramolecular gel formation. A serial gel-sol-gel-sol phase transition was achieved by using chemical stimuli responsive properties and topological transformation.
Keywords : Supramolecular gel; Self-assembly; Urea; pH; Topology

DNA やペプチドのような生体高分子、さらには合成高分子において鎖状構造と環状構造というトポロジーの違いにより異なる特性が発現することが報告されている。一方で、低分子量化合物においては、鎖状構造と環状構造というトポロジーに着目した研究例は少ない。我々は、低分子量化合物のトポロジーが、自己集合にどのような影響を及ぼすのかという点に興味を持ち、鎖状モノウレア **L-1** と環状モノウレア **R-1** のゲル化を評価した。**L-1** と **R-1** のゲル化条件を精査したところ、**L-1** は塩基性条件下、**R-1** は中性条件下で超分子ゲルを形成した。この時、**L-1** のゲル化は塩基のカウンターカチオンの種類に依存することを見出した。さらに、**R-1** の **L-1** への開環というトポロジー変換によって超分子ゲルが形成することを明らかにした。また、ゲル化における化学刺激応答性とトポロジー変換を利用することでゲルーゾルーゲルーゾル相転移という連続した相転移を実現した。





© The Chemical Society of Japan

2,2'-チオジフェノール誘導体を配位子とする四核亜鉛錯体の結晶を用いた芳香族カルボン酸位置異性体の選択的な分離法の開発

（東北大院工）○佐藤玲温・原 佳祐・三好 幾子・諸橋 直弥・服部 徹太郎

Development of a separation method for aromatic carboxylic acid regioisomers with crystals of a tetranuclear zinc(II) complex ligated by 2,2'-thiodiphenol derivative (*Graduate School of Engineering, Tohoku University*) ○ Reon Sato, Keisuke Hara, Ikuko Miyoshi, Naoya Morohashi, Tetsutaro Hattori

The development of separation materials that recognize hard to separate organic molecules with high efficiency and selectivityis highly desired in industry. We previously reported the selective inclusion method of organic molecules with crystals of *p-tert*-butylthiacalix[4]arene (**TCA**). Since the inclusion of **TCA** crystals has drawbacks of guest scope and quantitativity, we have also studied the development of metal complex type host ligated by 2,2'-thiodiphenol derivative (H_2**L**) having partial structure of **TCA**. In this study, we try the separation of aromatic carboxylic acid regioisomers using crystals of a tetranuclear zinc(II) complex **2**. In competitive inclusion experiment by suspending the crystals of **2** in a solution containing a regioisomer mixture of anisic acid or naphthoic acid (2 molar equiv. each for **2**), *o*-anisic acid and 1-naphthoic acid were selectivity included, respectively. Mechanistic consideration for guest selectivity has been also performed.

Keywords : Calixarene; Host crystal; Metal complex; Selective capture; Aromatic carboxylic acids

有機分子の分離は工業的に重要であり，難分離性有機分子を高効率・高選択性に捕捉する分離材料の開発が望まれている。我々は，*p-tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーン(**TCA**)の結晶による有機分子の選択的捕捉に成功している[1]。しかし，ゲスト適用性や定量性などに課題があったため，**TCA** 部分構造である2,2'-チオジフェノール誘導体(H_2**L**)を配位子とした金属錯体型ホストの開発も行っている。本研究では，四核亜鉛錯体 **2** の結晶による，芳香族カルボン酸の位置異性体の分離について検討した。

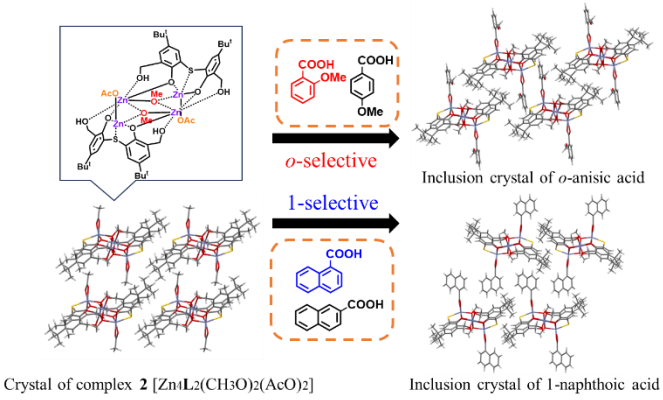


Fig. 1 Selective inclusion of a regioisomer of aromatic carboxylic acids with a crystal of **2**.

アニス酸およびナフトエ酸の各異性体を **2** に対して 2 モル当量ずつのみ含む溶液中に，**2** の結晶を懸濁させたところ，*o*-アニス酸，1-ナフトエ酸がそれぞれ高選択的に捕捉された。さらに，包接結晶の構造解析などから選択性の発現機構についても考察したので報告する。

1) N. Morohashi, T. Hattori, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2018**, *90*, 261.

© The Chemical Society of Japan

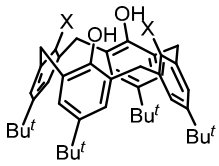
p-tert-ブチルカリックス[4]アレーン-1,3-ジホスホン酸ビス(テトラメチルアンモニウム)塩の結晶を用いた水中レアメタルの選択的固相抽出

（東北大院工）○髙橋 流輝・大澤 眞由・五十嵐 成也・諸橋 直弥・服部 徹太郎
Selective solid-phase extraction of rare metal ions from water with bis(tetramethylammonium) salt crystals of *p-tert*-butylcalix[4]arene-1,3-diphosphonic acid (*Graduate School of Engineering, Tohoku University*) ○Ryuki Takahashi, Mayu Osawa, Seiya Ikarashi, Naoya Morohashi, Tetsutaro Hattori

For the separation of rare metals, solvent extraction method is generally and widely used. If rare metals can be directly and highly selectively separated from water using solid extractants, the environmental loading will be reduced. We have succeeded in the selective collection of Yb(III) using crystals of bis(tetramethylammonium) salt **2** prepared from calix[4]arene-1,3-diphosphonic acid **1**. In this study, we investigate the selective extraction of other rare metal ions using crystals of compound **2**. After stirring crystals of **2** in an aqueous solution containing two metal ions, its extraction selectivity was evaluated by calculating Extraction % for each metal ion. As a result, it was found that crystals of **2** can selectively extract hard rare metal from aqueous solution. For example, In^{3+} and Ga^{3+} are selectively extracted in the presence of Al^{3+}, respectively (**Fig. 1**). Furthermore, In^{3+} is selectively extracted in the competitive extraction of In^{3+} and Ga^{3+}.

Keywords : Calixarene; Rare metal; Solid-phase extraction

レアメタルの分離には溶媒抽出法が広く用いられている。固体抽出剤を用いて水中から直接かつ高選択的にレアメタルが分離できれば、環境負荷低減につながる。当研究室ではカリックス[4]アレーンジホスホン酸 **1** のアンモニウム塩 **2** の結晶を用いた水中からの Yb(III)選択的捕捉に成功している[1]。本研究では、**2** の結晶を利用した他のレアメタルの選択的抽出を検討した。二種の金属イオンを含む水溶液中で、**2** の結晶を攪拌後、抽出率を算出することで捕捉選択性を評価した。その結果、**2** の結晶が水中からのハード性のレアメタルの選択的抽出に利用できることが明らかとなった。例えば、Al^{3+}共存下、In^{3+}、Ga^{3+}がそれぞれ選択的に捕捉され、In^{3+}、Ga^{3+}の競争的抽出においても、In^{3+}が選択的に捕捉されることを見出した (**Fig. 1**)。



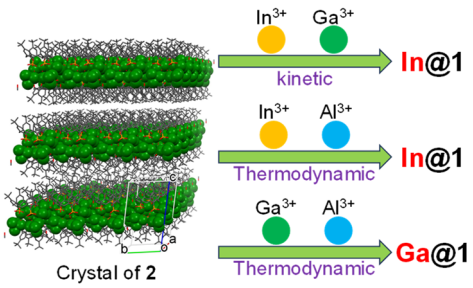


Fig. 1 Competitive extractions of In^{3+}, Ga^{3+}, and Al^{3+} with a crystal of compound **2**.

1) N. Morohashi, M. Osawa, V. Bhalla, S. Sumida, Y. Kato, R. Takahashi, N. Iki, T. Hattori, *CrystEngComm* **2023**, *25*, 5072.

© The Chemical Society of Japan

6 位にアルキル基を導入したジフェニルキノリン *N*-オキシル誘導体の合成と物理化学的性質

（慶大理工）○矢澤 純平・森中 賢人・瀧井 優臣・三浦 洋平・吉岡 直樹

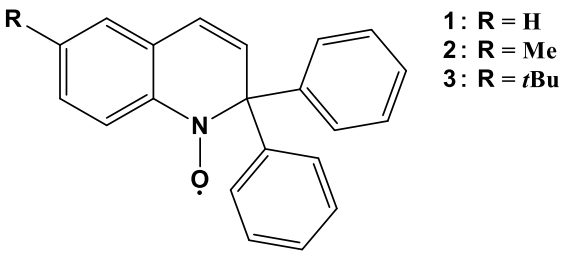
Synthesis and Physicochemical Properties of Diphenylquinoline *N*-oxyl Derivatives with Alkyl Substituents at 6-Position (*Faculty of Science and Technology*, *Keio University*)○ Jumpei Yazawa, Kento Morinaka, Masaomi Takii, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

Aromatic nitroxyl radical derivatives such as diphenylnitroxide are known to be stabilized by methoxy group at *p*-positions with high spin density. However, we have reported that 2,2-diphenyl-1,2-dihydroquinoline *N*-oxyl (DPQN, **1**) showed a characteristic reaction at the 6-position. To suppress unexpected reaction on the aromatic nitroxyl radical derivatives, it is necessary to explore new substituents instead of the methoxy group. In this study, DPQN derivatives, **2** and **3** with methyl group and *tert*-butyl group at the 6-position, respectively, were synthesized and their chemical stability, physicochemical properties, and solid-state magnetic properties were investigated to discuss the steric effects of the substituent.

Keywords : Radical, Nitroxide, π-Conjugated System, Molecule-Based Magnetism, Organic Crystal

ジフェニルニトロキシドなど芳香族ニトロキシルラジカルでは、*p*-位などスピン密度の高い部位にメトキシ基導入により安定化することが知られている。当研究室では、2,2-ジフェニル-1,2-ジヒドロキノリン *N*-オキシル(DPQN, **1**)のキノリン環にメトキシ基を導入した誘導体では、キノリン環 6 位に特異な反応が観測されることを報告している[1]。

π 共役ニトロキシルラジカルにおける予期せぬ反応を抑制するためには、メトキシ基以外の置換基の探索が必要である。本研究では、6 位置換基の立体的な嵩高さが与える影響を比較することを目的として、メチル基と *tert*-ブチル基を 6 位に導入した DPQN 誘導体 **2**，**3** (**Scheme 1**)を合成し、化学的安定性、物理化学的性質および固体磁気特性を検討した。



Scheme 1

[1] 瀧井, 三浦, 吉岡, 日本化学会第 103 春季年会, K605-3pm-12 (2023 年 3 月、理科大(野田))

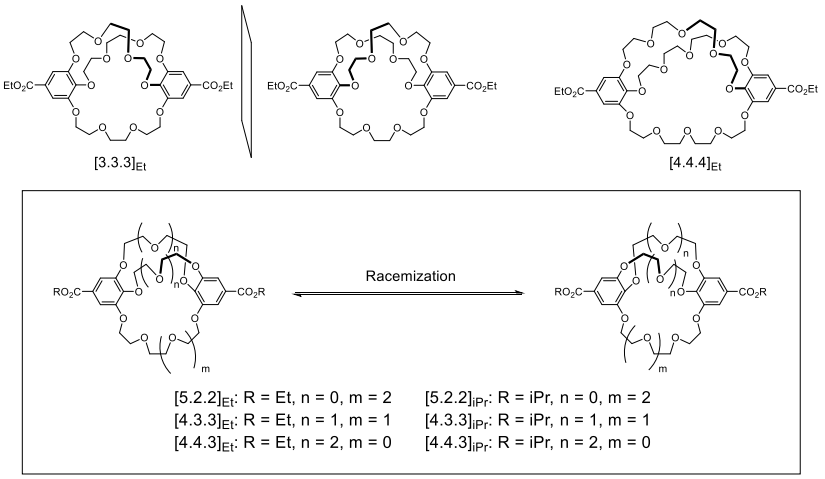
© The Chemical Society of Japan

異なる組のエチレングリコール鎖を持つ交差型キラルクリプタンドのラセミ化挙動

（福井大工）○丸山 泰世・新美 翔悟・内藤 順也・宮川 しのぶ・徳永 雄次
Racemization of Cross-Chain Bridging Cryptands Featuring Different Combinations of Oligo-(ethylene glycol) Linkers (*Faculty of Engineering, University of Fukui*)○Taisei Maruyama, Shogo Niimi, Masaya Naito, Shinobu Miyagawa, Yuji Tokunaga

Previously, we have synthesized cross-chain bridging cryptands featuring tri- and tetra(ethylene glycol) linkers, respectively.[1)] The cryptand $[3.3.3]_{Et}$ possessing three tri(ethylene glycol) linkers was chiral without any chiral centers, and racemization of the other one $[4.4.4]_{Et}$ bearing three long linkers proceeded at room temperature. In this study, we synthesized three types of cryptands, $[5.2.2]_{R}$, $[4.3.3]_{R}$, and $[4.4.3]_{R}$, featuring medium-sized macrocycles, and monitored the racemization behavior of them. At first, we examined to isolate enantiomers of $[5.2.2]_{Et}$, $[4.3.3]_{Et}$, and $[4.4.3]_{Et}$ through chiral HPLC, however we were unable to separate them. Transesterification of them gave the corresponding cryptands, possessing bulky isopropyl groups. After isolation of both enantiomers of three cryptands, racemization was monitored by chiral HPLC. The fastest rate of racemization was $[5.2.2]_{iPr}$, followed in order by $[4.3.3]_{iPr}$ and $[4.4.3]_{iPr}$, even though these cryptands possess the same size of macrocycles.
Keywords : Entanglement; Cryptand; Molecular chirality; Racemization

我々は 2 個のベンゼン環に対して 3 つの同じ長さのオリゴエチレングリコールで架橋することにより、交差構造を持つクリプタンドの合成に成功している[1)]。架橋鎖に 3 ユニットのエチレングリコールを 3 本持つクリプタンド（$[3.3.3]_{Et}$）は、交差構造に由来したキラリティを持つことを明らかにし、長い架橋鎖を持つ$[4.4.4]_{Et}$では、室温で速いラセミ化が進行することを確認した。今回、これら 2 種のクリプタンドに対して中間の大きさの大環状部を持つ 3 種のクリプタンド $[5.2.2]_{Et}$、$[4.3.3]_{Et}$、および$[4.4.3]_{Et}$を合成し、それらのラセミ化挙動に関する検討を行った。その結果、いずれのクリプタンドにおいて、キラルカラムを用いた HPLC による分析では、光学分割ができなかった。HPLC タイムスケールよりもラセミ化が速いものと類推し、嵩高いイソプロピルエステルに変換したところ、キラル HPLC による光学分割に成功した。3 種のクリプタンドのエナンチオマーを単離後、ラセミ化挙動を観測すると、最も大きい環サイズが同一でありながらラセミ化速度は異なり、$[5.2.2]_{iPr}$が最も速く、続いて$[4.3.3]_{iPr}$、$[4.4.3]_{iPr}$の順であった。



1) H. Fujihara, M. Naito, T. Yashima, Y. Okada, N. Kobayashi, S. Miyagawa, H. Takaya, Y. Tokunaga, Synthesis of cross-chain bridging cryptands and induction of molecular chirality, *Org. Lett.*, 2023, **25**, 8959–8964.

© The Chemical Society of Japan

リン酸トリアミドを用いたキラルアニオン認識

（山形大理）○吉野誠一・近藤慎一
Chiral Anion Recognition by Phosphoric Triamide (*Faculty of Science, Yamagata Univ.*) ○ Seiichi Yoshino, Shin-ichi Kondo

Since chiral anions play important roles *in vivo* and in the environment, chiral anion receptors have been extensively studied in recent years. In general, chiral receptors with a chiral center on the carbon atom have been designed and synthesized for the chiral recognition. We focused on phosphoric triamides by which have recently been studied for anion recognition. This receptor is a three-dimensional extended version of the widely studied urea functionality. Thus, the phosphoric triamide with three different substituents on the nitrogen atoms should form a chiral anion receptor with a chiral center on the phosphorus atom.

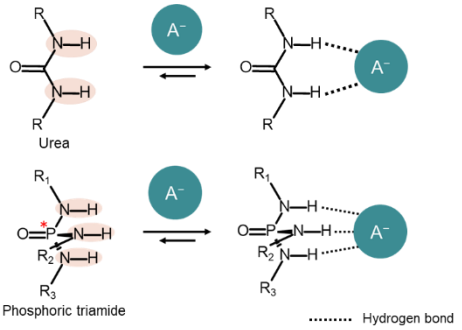


Figure1. Comparison of a urea and a phosphoric triamide.

We have prepared racemic phosphoric triamide, which has *P*-chirality and showed binding ability for L-mandelic acid as a chiral guest, however, the peaks corresponding to the diastereomeric complexes were not confirmed by ^{1}H NMR. In this study, we prepared receptor **1**, which has two chiral centers on the phosphorus atom of the phosphoric triamide and the carbon atom of the amino acid substituent. We proved the *P*-chirality by ^{1}H NMR and HPLC and examine their chiral recognition ability by fractionating the diastereomer.

Keywords : Anion Recognition, Chiral Recognition

生体内や環境中に存在するキラルアニオンは重要な役割を担っており、これらを選択的に認識可能なアニオンレセプターの開発は近年盛んに行われている。一般的にキラル認識可能なレセプターは不斉中心を炭素原子上に有する化合物が設計されてきた。そこで我々は、リン酸トリアミドに注目した。このリン酸トリアミドはウレアを 3 次元的に拡張したもので、異なる 3 つの置換基を有する場合リン原子上に不斉中心を有するアニオンレセプターとなることが期待される。

先行研究ではキラリティを有することが期待されたリン酸トリアミドのラセミ体を合成し、キラルゲストである L-マンデル酸との会合が見られたが、^{1}H NMR 上でジアステレオメリックなピークが確認できず、リン酸トリアミドの *P*-キラリティを確認できなかった。そこで本研究では、側鎖にキラリティを有するアミノ酸を導入し、ジアステレオマーへと誘導したリン酸トリアミド **1** を合成した。^{1}H NMR と HPLC により *P*-キラリティの証明を達成し、さらにこれらを分取することによってキラル認識能を検討した。

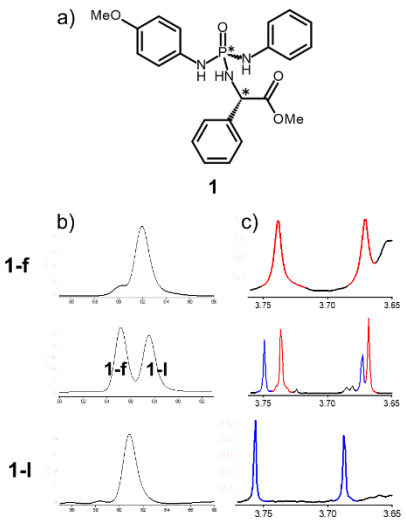


Figure2. (a) Structure of **1**. (b) HPLC analysis and (c) partial ^{1}H NMR spectra fast and later purification of **1** by preparative HPLC.

© The Chemical Society of Japan

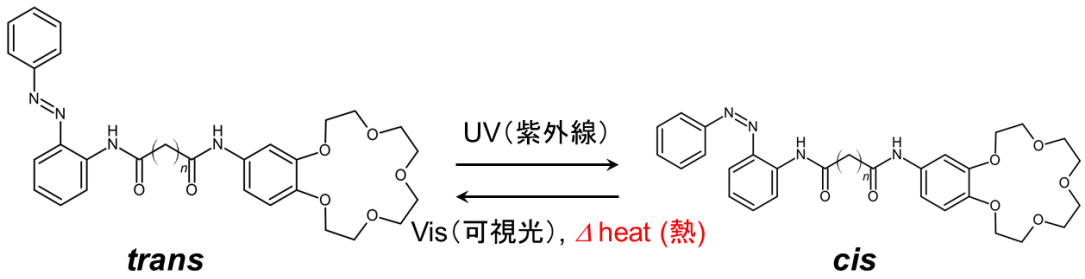
クラウンエーテル構造を有するアゾベンゼン誘導体の熱異性化挙動ならびに金属イオン応答性

(高知大院総合[1]・北大院生命[2]・高知工大院工[3]・Monash Univ.[4]) ○平山 湧人[1]・林 潤澤[2]・玉置 信之[2]・伊藤 亮孝[3]・Rico Tabor[4]・和泉 雅之[1]・越智 里香[1]

Thermal isomerization behavior and metal ion response of azobenzene derivatives with crown ether structure ([1]*Kochi University*, [2]*Hokkaido University,* [3]*Kochi University of Technology*, [4]*Monash University*) ○Yuto Hirayama,[1] Runze Lin,[2] Nobuyuki Tamaoki,[2] Akitaka Ito,[3] Rico Tabor,[4] Masayuki Izumi,[1] Rika Ochi[1]

Azobenzene derivatives are known to exhibit photoresponses which undergoes *trans*/*cis* isomerization upon light irradiation or heat. Their isomerization properties have been actively studied. For example, we have reported *cis*→*trans* thermal isomerization rate of *o*-substituted azobenzene derivatives responds to pH and the presence of metal ions.[1] Thus, the chemical environment around the azo group should be an important factor to control functionalities of an azobenzene derivative. In this study, we synthesized azobenzene derivatives **Azo-C*n*-CR15** in which a metal ion coordination moiety (benzo-15-crown-5) was introduced at the *o*-position *via* a linker with various lengths (C*n*, *n* = 2–4) as shown below. We have found that the linker length and added metal ion species influence thermal isomerization behavior of the derivatives.
Keywords : Azobenzene; Crown Ether; Thermal Isomerization; Host-guest Chemistry; Metal Ions

アゾベンゼン骨格は光照射や熱によって *trans*/*cis* 異性化する光応答性を示すことから、その異性化特性について盛んに研究がなされている。たとえば講演者らは、pHや金属イオンの存在に応答して *cis*→*trans* 熱異性化速度が変化する *o*−位置換型アゾベンゼン誘導体を報告している[1]。それゆえ、アゾ基近傍の化学的環境を通して、アゾベンゼン誘導体の機能性を制御できると考えられる。本研究では、アゾベンゼンの*o*-位に異なる鎖長のリンカー（C*n*, *n* = 2-4）を介して金属イオン包接部位（benzo-15-crown-5）を導入したアゾベンゼン誘導体群 **Azo-C*n*-CR15** を合成した（下図）。これらについて *cis*→*trans* 熱異性化挙動ならびに金属イオン応答性を評価した結果、分子中のリンカー長が長いほど熱異性化反応が抑制されることが明らかとなった。また、添加する金属イオン種（Na^+または K^+）に依存して熱異性化速度が変化することを見出した。



1) R. Ochi, N. Tamaoki, *et al.*, *Tetrahedron*, **2015**, 71, 3500.

© The Chemical Society of Japan

水素結合を用いたU字型チエノアセン誘導体の超分子重合

（名大院理[1]・名大 IRCCS[2]・名大 ITbM[3]）○劉 晨[1]・中島 尚吾[1]・大城 宗一郎[2]・森 達哉[2]・山口 茂弘[1,2,3]

Hydrogen-bond-directed supramolecular polymerization of a U-shaped thienoacene derivative ([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [2]*Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University*, [3]*Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University*) ○ Chen Liu,[1] Shogo Nakajima,[1] Soichiro Ogi,[2] Tatsuya Mori,[2] Shigehiro Yamaguchi[1,2,3]

In this study, we designed and synthesized a U-shaped thienoacene derivative having amide-functionalized chiral alkyl chains to investigate its assembly properties. Spectroscopic and electron microscopic studies revealed that the molecule self-assembled into a fibrous nanostructure through intermolecular hydrogen bonding interactions between the amide groups upon cooling its hot solutions in solvents of low polarity. Furthermore, a 3,3′-dibenzo[*b*]thiophene derivative without the central sulfur bridge in the U-shaped thienoacene skeleton was also synthesized to elucidate the effects of the sulfur bridge on its supramolecular polymerization.

Keywords : self-assembly; hydrogen bond; thienoacene; supramolecular polymerization; chirality

非共有結合により π 共役分子が一次元に配列した超分子ポリマーは，π 電子の相互作用により特異な光・電子物性を示すことから，有機エレクトロニクス分野の鍵材料として有望である．水素結合は π 共役分子を配列させるのに有効な非共有結合であるが，複数の超分子ポリマー間に働く相互作用を精密に制御するのは未だ困難である．そこで我々は，分子間カルコゲン-カルコゲン相互作用により超分子ポリマーを束ねた階層構造の構築を目指した．本研究では，U字型のチエノアセン骨格[1)]に着目し，超分子重合を促すアミド基とキラルなアルキル鎖を導入した分子 **1** を合成し，集合特性を評価した (Figure 1a)．低極性溶媒に加熱溶解させ室温に冷却し，スペクトル測定および電子顕微鏡観察を行った結果，アミド基同士の水素結合によりファイバー状集合体を形成することがわかった (Figure 1b)．U字型チエノアセン骨格において，中央の硫黄架橋を除いた3,3′-ジベンゾチオフェン誘導体は無秩序な集合体を形成し，硫黄架橋により超分子ポリマー化が促進されることを確認した．さらに，これらの π 骨格部位が分子配列様式に与える影響を理論計算により調べた．

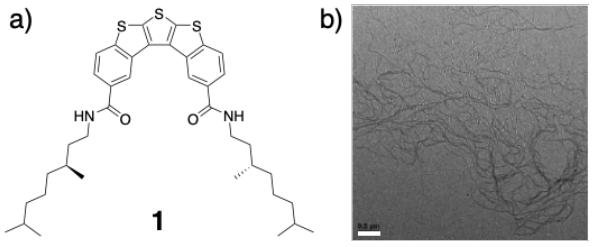


Figure 1. a) Chemical structure of **1**, and b) TEM image of **1** in the aggregate state. Scale bar: 0.5 μm.

1) T. Mori, T. Oyama, H. Komiyama, T. Yasuda, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 5872.

© The Chemical Society of Japan

二分子膜による発光性有機ナノ粒子の水分散化とフォトンアップコンバージョンへの応用

（九大院工[1]・九大 CMS[2]）○久家恵大[1]・原田直幸[1]・金子賢治[1]・君塚信夫[1,2]
Aqueous nanoparticles of luminescent chromophores by using aqueous bilayer membranes and their application to photon upconversion (*[1]Graduate School of Engineering, [2]CMS, Kyushu University*) Keita Kuge[1], Naoyuki Harada[1], Kenji Kaneko[1], Nobuo Kimizuka[1,2]

Aqueous nanoparticles consisting of lipid bilayer **L1** and **Perylene,** or **L1** and **TIPS-Ac** showed high fluorescent quantum yields (85 and 70%, respectively). In the ternary aqueous systems consisting of L1, PdTPTBP, and Perylene or L1, PdTPTBP, and TIPS-Ac, where donor and acceptor ratio is 1:50, both systems showed UC emission with threshold intensity of 425, and 565 mW/cm^2 respectively.

Keywords : Photon upconversion; Triplet-triplet annihilation; Self-assembly

フォトンアップコンバージョン(UC)は、低エネルギーの光を高いエネルギーの光へと変換できる技術であり、その中でも三重項―三重項対消滅（TTA）を用いる手法は、低い励起光強度でも駆動可能なため注目されている。TTA-UC の高度な実用展開のためには、水系における分子組織化 TTA-UC 技術の開発が必要である。[1)] そこで本研究では、合成二分子膜を基盤として水中でも高い発光特性を示す有機ナノ粒子を調製及び、調製したナノ粒子を利用した水系での TTA-UC を試みた。

合成脂質 **L1** を用いて、**Perylene** 並びに **TIPS-Ac** のナノ粒子化を試みた。調製したナノ粒子は、水分散状態においても高い発光強度を示し、その蛍光量子収率は有機溶媒中と遜色ない値を示した(85%, 70%)。また、ドナーとして **PdTPTBP**、アクセプターとして **Perylene** もしくは **TIPS-Ac** をそれぞれ用いて、ドナー：アクセプター比が 1 : 50 となる二種類の複合ナノ粒子を調製した。Ar 雰囲気下、635nm のレーザーを照射したところ、どちらのナノ粒子分散液においても UC 発光(図 1b, c) を観測した。このときのしきい励起光強度 I_{th} はそれぞれ 425、565 mW/cm^2 であった。講演では、UC 特性と分子組織化状態との相関についても議論する予定である。

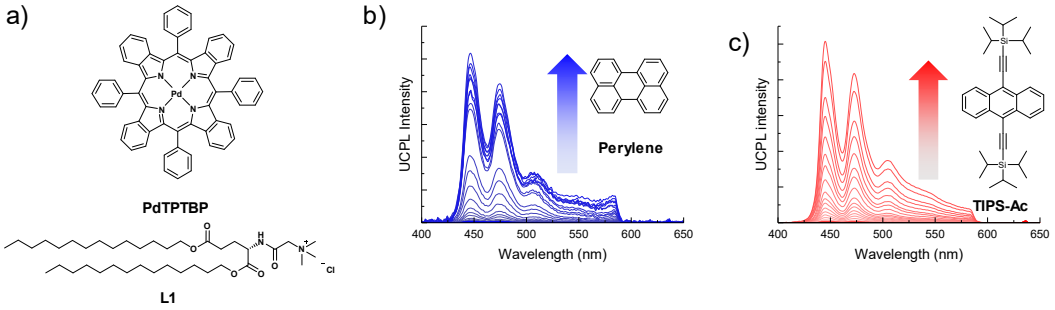


図 1. (a)本研究で用いた TTA-UC 色素と人工脂質分子の構造、並びに Ar 雰囲気下、水中での Perylen もしくは TIPS-Ac をアクセプター、PdTPTBP をドナーとして用いた際の UC 発光スペクトル

1) N. Kimizuka, M-a. Morikawa, N. Yanai, *Langmuir*, **2016**, 32, 12304 (Feature Article).

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:00 E1131(11号館 [3階] 1131)

[E1131-4am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：今任 景一、中薗 和子

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1131-4am-01]
熱安定な光応答性分子スイッチによる固体–液体の光転移
○兼田 直輝[1]、今任 景一[1]、今榮 一郎[1]、大山 陽介[1] (1. 広島大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1131-4am-02]
ピロメリット酸ジイミド骨格を有する刺激応答性液体材料のセンシング特性
○大村 拓実[1]、森迫 祥吾[1]、磯田 恭佑[1] (1. 相模中央化学研究所)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1131-4am-03]
アセン類を蛍光団に用いたロタキサン型超分子メカノフォア
○野中 慧悟[1]、相良 剛光[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1131-4am-04]
カルボキシおよびアミノキノリノポルフィリンの対からなるヘテロポルフィリン4量体の形成
○大谷 謙斗[1]、木村 元紀[1]、上田 将宏[1]、赤田 祐貴[1]、宮川 しのぶ[1]、内藤 順也[1]、徳永 雄次[1] (1. 福井大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1131-4am-05]
イオン間相互作用を用いたクラウン/アンモニウム型ロタキサンの安定化
○瀧澤 拓巳[1]、大谷 謙斗[1]、内藤 順也[1]、宮川 しのぶ[1]、徳永 雄次[1] (1. 福井大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1131-4am-06]
ベンゾオキサジアゾール二量体の自己集合による蛍光性ナノリングの形成
○落合 陽奈[1]、須田 奈月[2]、花山 博紀[1]、矢貝 史樹[3] (1. 千葉大学、2. 千葉大学大学院融合理工学府、3. 千葉大学国際高等研究基幹)

10:00 ~ 10:10
休憩

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1131-4am-07]
キナゾリンジオンを有するπ共役分子の自己集合

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

日本語

10:20 ~ 10:30

[E1131-4am-08]

第三級アミン型アザシクロファンの分子認識

○大倉 豪留[1]、中薗 和子[1] (1. 東工大物質理工)

日本語

10:30 ~ 10:40

[E1131-4am-09]

プラナートリフェニルボランナノ粒子の調製とホウ素中性子捕捉療法への応用

○小山 育珠[1]、北本 雄一[1]、小関 良卓[2]、水谷 明日香[2]、笠井 均[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　多元物質科学研究所)

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1131-4am-10]

メタフェニレンジアミン骨格を基盤とするスルホニルアニリン蛍光色素の合成と構造および蛍光特性

○佐藤 大幹[1]、大久保 快人[1]、佐藤 亜紀[2]、片桐 洋史[1,2] (1. 山形大院有機、2. 山形大院理工)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1131-4am-11]

6核Eu(III)錯体をビルディングブロックとする1次元性チューブ構造の構築

○八鍬 光大郎[1]、湯浅 順平[1] (1. 東京理科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

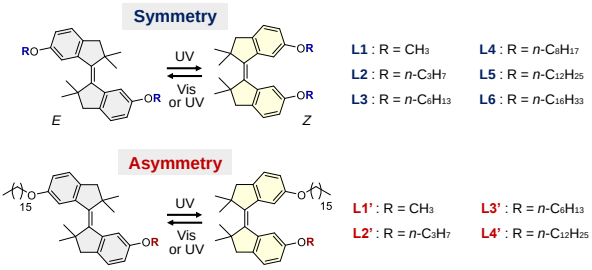
熱安定な光応答性分子スイッチによる固体–液体の光転移

（広島大院先進理工）○兼田直輝・今任景一・今榮一郎・大山陽介
Photoinduced Solid–Liquid Transitions by Thermally Stable Molecular Photoswitches (*Graduate School of Advanced Science and Engineering*, *Hiroshima University*) ○Naoki Kaneda, Keiichi Imato, Ichiro Imae, Yousuke Ooyama

Photoinduced reversible transitions between solids and liquids (phototransitions), in which melting points (T_ms) change across room temperature (RT) by photoisomerization of molecular photoswitches, have attracted considerable attention because of the large changes in physical properties, transmittance, and enthalpy. Particularly, those of azobenzene derivatives have been studied and applied to photoresponsive materials such as photoswichable adhesives. However, there are only a few reports on phototransitions other than AB, and the mechanism is not clearly explainable. Therefore, phototransitions of new photoswitches are required to be studied.

In this study, we focused on a new photoswitch, sterically hindered stiff stilbene (HSS), offering high thermal stability, high photoisomerization yields, and large structural changes,[1] synthesized HSS derivatives that were symmetrically and asymmetrically modified with different lengths of alkyl chains, and investigated changes in T_ms between the *E* and *Z* isomers and their phototransitions. The *E* isomer with two *n*-C_6H_{13} chains was liquid at RT, whereas the *Z* isomer was solid. On the other hand, the HSS derivative with *n*-C_6H_{13} and *n*-$C_{16}H_{33}$ chains showed the opposite behavior, i.e., the *E* isomer was solid and the *Z* isomer was liquid at RT.

Keywords: Molecular Switch; Photoisomerization; Photoinduced Phase Transition; Melting Point; Crystal



分子スイッチの光異性化により、融点（T_m）が室温をまたいで変化し、固体と液体の間で光可逆的に転移する現象（光転移）は、力学物性や透過率、エンタルピーなどが大きく変わるため、その応用に注目が集まっている。特にアゾベンゼン（AB）の光転移が精力的に研究され、光可逆性接着剤などへの応用が検討されてきた。しかし、AB 以外の分子スイッチで光転移を示した報告例は少なく、機構も明確には説明できていない。新しい分子スイッチによる研究が必要と考えられる。

そこで本研究では、高い熱安定性と高い光異性化率、大きな構造変化を示す新たな分子スイッチのヒンダードスティッフスチルベン（HSS）に着目し、異なる長さのアルキル鎖を対称的または非対称的に修飾した低分子 HSS を合成して、*E*/*Z* 異性体の T_m の変化および光転移を調査した。HSS の両端に *n*-C_6H_{13} を修飾した **L3** の *E* 体は室温で液体であったが、*Z* 体は固体だった。一方、*n*-C_6H_{13} と *n*-$C_{16}H_{33}$ を非対称に修飾した **L3'**は反対の物性変化（*E*：固体、*Z*：液体）を示した。

1) K. Imato, N. Kaneda, Y. Ooyama et al., ***J. Org. Chem.*** **2022**, *87*, 15762; ***JACS Au*** **2023**, *3*, 2458.

© The Chemical Society of Japan

ピロメリット酸ジイミド骨格を有する刺激応答性液体材料のセンシング特性

(相模中研 [1]、北里大院 [2]) ○大村 拓実 [1,2]、森迫 祥吾 [1]、磯田 恭佑 [1]
Sensing behavior of stimuli-responsive liquid materials based on pyromellitic diimide ([1]*SCRI*, [2]*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Takumi Omura[1,2], Shogo Morisako[1], Kyosuke ISODA[1]

Solvent-free functional liquid materials have attractive attention as low environmental-loaded soft materials that can be used by anyone, anytime, anywhere, without using volatile organic solvents, which have the potential to achieve some of the Sustainable Development Goals (SDGs) as an alternative to solid materials. Herein, we report on development stimuli-responsive photoluminescent liquid materials. These liquid materials are based on a pyromellitic diimide framework as solvent can dissolve more than equimolar π-conjugated molecules as solute. Luminescent properties of liquid materials can be tuned by selecting dissolved π-conjugated molecules. In particular, some liquid materials can respond upon external stimuli as scratching, leading to the change in photoluminescent colors. These results suggest that these liquid materials are expected to be sensing materials measuring shear stress.
Keywords : Supramolecular chemistry; Charge-transfer complex; Sensing material; Stimuli-responsive liquid materials; Stimuli-responsive materials

有機溶媒フリーの液体材料は、いつでも、どこでも、誰でも使用できる環境低負荷型のソフトマテリアルとして注目されており、固形材料に代わる持続可能な開発目標 (SDGs) の一部を達成する可能性を持つ機能性材料である。本研究では、ピロメリット酸ジイミドを母骨格とする室温液体材料の合成を行った。合成した液体材料 (Figure 1 左) は、様々なπ共役分子を溶解することが可能であり、分子により発光特性を制御することが可能である。調製した溶液の種類によっては、擦るなどの外部刺激により発光色の変化が確認された。紙などに調製した溶液を含浸し、スパチュラ等で擦ることで、擦った部位の発光色が大きく変化する現象が観察された。そこで、印加した外部刺激について定量性を議論するために、摩擦摩耗試験機を用いた評価を行ったので、報告する。

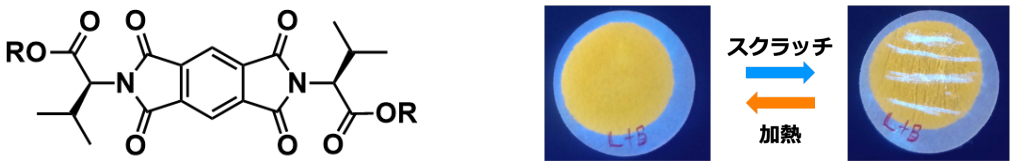


Figure 1. pyromellitic diimide を母骨格とする液体材料 (右) と外部刺激応答試験 (左)

1) in preparation

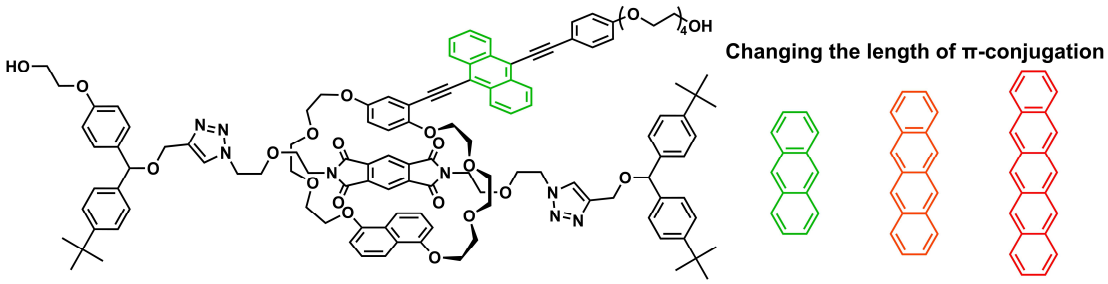
© The Chemical Society of Japan

アセン類を蛍光団に用いたロタキサン型超分子メカノフォア

（東工大物質）○野中 慧悟・相良 剛光
Rotaxane-based Supramolecular Mechanophores Using Acenes as the Fluorophores (*Department of Materials Science and Engineering*, *Tokyo Institute of Technology*) ○Keigo Nonaka, Yoshimitsu Sagara

Mechanochromic mechanophores are molecular structures that change absorption and/or fluorescence properties in response to mechanical stimuli. We have developed rotaxane-based supramolecular mechanophores that exhibit rapid and reversible changes in fluorescence intensity.[1] The interaction between the fluorophore and quencher strongly affects the mechanoresponsiveness. In this study, we investigated differences in the photophysical properties of rotaxane-based supramolecular mechanophores having anthracene, [2] tetracene, and pentacene groups as fluorophores. These three mechanophores were separately introduced into polyurethane elastomers. When the three different elastomer films were deformed, distinct mechanoresponsive properties were observed because both charge transfer interaction and photoinduced electron transfer between the fluorophores and quenchers became weaker with extending π-conjugated structure.
Keywords: Mechanophore, Rotaxane, Acene, Charge Transfer Interaction

機械的刺激に応答して吸収・発光特性変化を示す分子骨格は、メカノクロミックメカノフォアと呼ばれる。これまで当研究室では、瞬時かつ可逆的に蛍光強度変化を示す超分子メカノフォアの一つとして、ロタキサン型超分子メカノフォアを開発してきた[1]。これまでの研究から、蛍光団と消光団との間の相互作用が、当該メカノフォアの応答特性に大きな影響を及ぼすことがわかってきた。本研究では、既報のアントラセン誘導体[2]に加え、縮環数が異なるアセンであるテトラセン、ペンタセンを蛍光団に導入したロタキサン型超分子メカノフォアを開発した。これら三種のメカノフォアを、それぞれ異なるポリウレタンエラストマーに導入して製膜し、dog-bone 型に切り抜いて延伸すると、それぞれのメカノフォアのアクティベーション挙動が異なることがわかった。これは、縮環数の増加に伴い、蛍光団と消光団との間の電荷移動相互作用と光誘起電子移動が弱くなったためである。



1) Y. Sagara, M. Karman, E. Verde-Sesto, K. Matsuo, Y. Kim, N. Tamaoki, C. Weder, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1584.
2) R. Mori, C. Weder, Y. Sagara, *Macromolecules* **2023**, *56*, 9248.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

カルボキシおよびアミノキノリノポルフィリンの対からなるヘテロポルフィリン４量体の形成

（福井大院工）○大谷 謙斗・木村 元紀・上田 将宏・赤田 祐貴・宮川 しのぶ・内藤 順也・徳永 雄次

Formation of a Hetero Porphyrin Tetramer from a Pair of Carboxy and Aminoquinolinoporphyrins (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Kento Otani, Masaki Kimura, Masahiro Ueda, Yuki Akada, Shinobu Miyagawa, Masaya Naito, Yuji Tokunaga

Self-assembling molecular capsules are attractive because they can recognize guest molecules inside, and the recognition behaviours can be controlled in response to the external environments. We have already constructed a heterodimeric capsule formed from two different porphyrin derivatives **1a** and **2** through aminoquinolinium/carboxylate interactions. In this study, we report a different type of a complex from a pair of the carboxy porphyrin **2** and an aminoquinolinoporphyrin **1b**, bearing linear alkyl chains instead of neopentyl groups (**Fig. 1**). The ^{1}H NMR spectrum of a 1:1 mixture of **1b** and **2** in $CDCl_3$ featured the corresponding heterodimer **1b**-**2** and an additional complex from **1b** and **2**, and a mass spectrum (ESI) of the complex showed a peak of a heterotetramer (**1b**-**2**)$_2$. VT NMR experiments revealed entropy-driven formation of the tetramer.

Keywords : Self-assembly; Entropy-Driven; Porphyrin; Aminoquinolinium/carboxylate interaction

複数の成分が分子間相互作用によって形成されるカプセルは、内部にゲストを認識することができ、また外部環境に応じてこの認識をコントロールできることから注目を集めている。当研究室では、アミノキノリニウム/カルボキシレート相互作用を利用し 2 種のポルフィリン誘導体 **1a** および **2** から、ヘテロ 2 量体カプセルが形成することを見出している。今回我々は、ポルフィリン誘導体 **1a** の側鎖をネオペンチル基からヘキシル基へ変更したところ、異なる集合体が形成することを見出した(**Fig. 1**)。**1b** と **2** の 1 : 1 混合物の $CDCl_3$ 溶液を ^{1}H NMR により観察したところ、2 量体に加え新たな集合体が観測され、質量分析により本集合体はヘテロ 4 量体であると推定した。また、温度可変 NMR 実験により 2 量体と 4 量体形成の熱力学的考察を実施したところ、4 量体形成はエントロピー支配で進行していることが判明した。

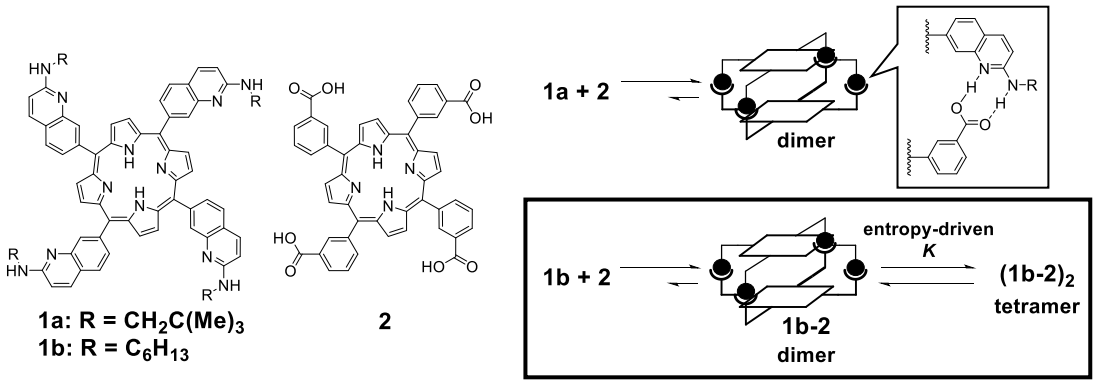


Fig. 1 Equilibrium between the heterodimer and the heterotetramer of porphyrins **1b** and **2**.

© The Chemical Society of Japan

イオン間相互作用を用いたクラウン/アンモニウム型ロタキサンの安定化

（福井大工）○瀧澤 拓巳・大谷 謙斗・内藤 順也・宮川 しのぶ・徳永 雄次
Stabilization of crown/ammonium type rotaxanes through ionic interaction (*Faculty of Engineering, University of Fukui*) ○Takumi Takizawa, Kento Otani, Masaya Naito, Shinobu Miyagawa, Yuji Tokunaga

Crown ether and secondary ammonium ion pair is typical combination in rotaxane formation, and each component has been modified to achieve high yielding synthesis of rotaxanes. Here, we report construction of crown/ammonium ion type rotaxanes futuring borate anion part in macrocycle through ion pairing as well as hydrogen bonding and by means of reversible borate formation reaction. Intramolecular borate formation reaction of biscatechol **1** possessing an oligo(ethylene) glycol linker and boric acid in the presence of dibenzylamine **2a** afforded the corresponding crown/ammonium type [2]rotaxane **3a**. The structure was confirmed by NMR and X-ray analyses. Similarly, borate formation reaction of **1** in the presence of secondary amine **2b** proceeded to form the pseudo[2]rotaxane **3b**, even though DMSO-d_6/chloroform-d_3 was used as a solvent. This observation suggests that the ion paring enhances the binding affinity between both components.
Keywords : Rotaxane; Ionic interaction; Dynamic covalent chemistry

クラウンエーテルと第二級アンモニウムイオンのペアーは、ロタキサン形成における代表的な組み合わせである。これまで、これらを用いた高い比率でのロタキサン形成が検討されてきた。我々は、ボレートイオンをクラウン環に導入し、イオンペアリングによる（擬）ロタキサンの安定化、並びに可逆的なボレート形成反応を用いた高比率でのロタキサン形成を達成した。オリゴエチレングリコールで連結したビスカテコール **1** を環前駆体として合成した。**1** とホウ酸をダンベル型化合物であるジベンジルアミン **2a** 存在下に加熱すると、ボレートおよびアンモニウムイオンの形成に伴い、分子内での環化反応が進行し、クリッピングにより[2]ロタキサン **3a** が定量的に形成した **(Figure 1)** 。NMR や結晶解析などからロタキサン構造が支持された。続いて、両成分に働く水素結合とイオンペアリングによる本ロタキサンの形成能を見る目的で、DMSO-d_6/$CDCl_3$ を溶媒に用いアミン **2b** と **1** からボレート形成反応を行ったところ、擬[2]ロタキサン **3b** の形成が観測され、通常のクラウン/アンモニウム型ロタキサンに比べイオンペアリングによる高い形成能が支持された。

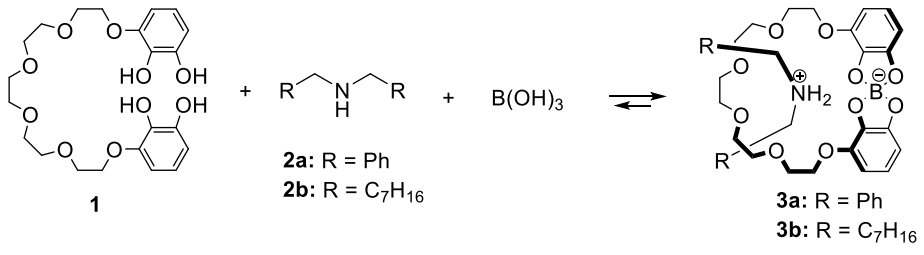


Figure 1. Synthesis of (pseudo)[2]rotaxanes through ion pairing as well as hydrogen-bonding.

© The Chemical Society of Japan

ベンゾオキサジアゾール二量体の自己集合による蛍光性ナノリングの形成

(千葉大工[1]・千葉大学大学院融合理工学府[2]・千葉大学国際高等研究基幹[3])○落合 陽奈[1]・須田奈月[2]・花山博紀[1]・矢貝 史樹[2]

Self-assembly of Benzoxadiazole Dyad into Fluorescent Nanorings ([1]*Faculty of Engineering, Chiba University,* [2]*Graduate School of Science and Engineering, Chiba University,* [3]*Institute for Advanced Academic Research, Chiba University*) ○Hina Ochiai[1], Natsuki Suda[2], Hiroki Hanayama[1], Shiki Yagai[2]

We have investigated the self-assembly of a series of scissor-shaped π-conjugated dyads connected via a xylylene unit (Figure 1a). Recently, we found that a diphenylbenzothiadiazole dyad **1** self-assembled into nanorings that exhibit green emission (Figure 1b). In this study, we newly synthesized diphenylbenzooxadiazole dyads **2** (Figure 1c) analogous to **1**. Upon rapidly cooling (> 20 °C/min) a hot monomeric solution of **2** in nonpolar solvent, AFM and spectroscopic measurements revealed the formation of irregularly shaped nanorings emitting yellow fluorescence (Figure 1c). We will discuss the self-assembly behavior and photophysical properties of **2** by comparing with those of **1**.

Keywords: Self-assembly; Nanoring; Benzoxadiazole; Benzothiadiazole; fluorescence

当研究室では可溶性部位を介してπ共役部位を連結したハサミ型色素二量体分子の自己集合について研究を行ってきた(Figure 1a)。[1] 最近、π共役部位としてジフェニルベンゾチアジアゾールを有する分子**1**が緑色の蛍光を示すナノリングへ自己集合することを見出した(Figure 1b)。本研究では、ベンゾチアジアゾールの類縁体であるベンゾオキサジアゾールを導入した分子**2**を新規に合成した(Figure 1c)。低極性溶媒に加熱溶解させた分子**2**の溶液を室温まで急冷(> 20 °C/min)すると、興味深いことに不均一な形の非常に大きなナノリングが形成されることがAFMにより明らかになった(Figure 1c)。また、**2**のナノリング溶液は黄色の蛍光を示した。分子**2**の自己集合挙動や光物性を分子**1**と比較しながら議論する。

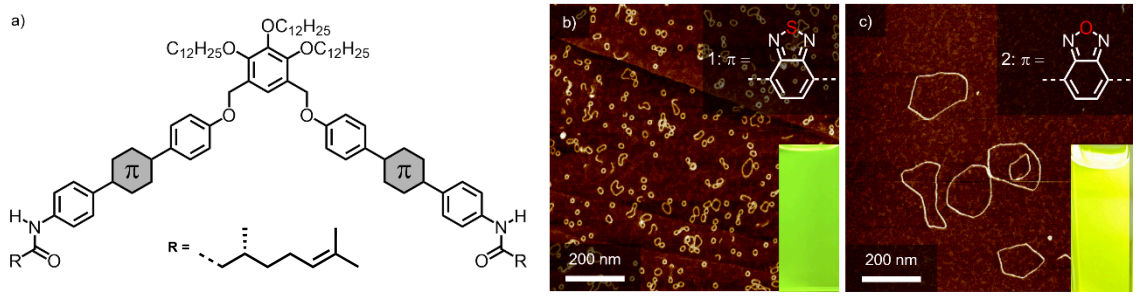


Fig. 1. a) Molecular structure of scissor-shaped dyad. b,c) AFM images of nanorings formed by (b) **1** and (c) **2**, respectively. Insets show photographs of the solution of nanorings taken under 365 nm-light illumination.

1) K. Tashiro, S. Yagai et al., *Chem. Rec*. **2022**, *22*, e202100252.

© The Chemical Society of Japan

キナゾリンジオンを有するπ共役分子の自己集合

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

Self-assembly of quinazolinedione-functionalized π-conjugated molecules ([1]*Faculty of Engineering, Chiba University,* [2]*Graduate School of Engineering, Chiba University,* [3]*Institute for Advanced Academic Research, Chiba University*) ○Yuhei Yamada,[1] Hiroki Hanayama,[2] Shiki Yagai[3]

We have reported that a series of barbituric acid-functionalized π-conjugated molecules form hydrogen-bonded cyclic hexamers (rosette) that further self-assemble into various supramolecular polymer structures depending on the π-conjugated core.[1)] However, we have not yet found alternative hydrogen-bonding units for barbituric acid. Herein, we newly designed and synthesized a π-conjugated molecule **1** bearing quinazolinedione as a hydrogen-bonding unit (Fig. 1a). Upon cooling a hot methylcyclohexane solution of **1**, it self-assembled to form linear fibers as confirmed by AFM (Fig. 1b). Concentration-dependent ^{1}H NMR spectra showed a characteristic lower-field shift of the two N-H protons similar to the rosette formation of barbituric acid[2)] (Fig. 1c). We will discuss the similarities and differences in the self-assembly behaviors between **1** and barbituric acid molecules.

Keywords: Self-assembly; Supramolecular Polymer; Hydrogen-bonding; Quinazolinedione; Barbituric Acid

我々がこれまでに報告してきたバルビツール酸で修飾されたπ共役分子は、バルビツール酸部位の水素結合により環状六量体を形成し、それらが積層することで、π共役部位の形に依存した様々な自己集合構造を与える。[1)] 一方で、バルビツール酸に代わる水素結合部位は見出されておらず、その開発は新たな機能性材料の開発に繋がりうる。本研究では同様の水素結合様式をとると期待できるキナゾリンジオンを導入した分子 **1** を新規に合成した（Fig. 1a)。重クロロホルム中で濃度可変 ^{1}H NMR を測定すると、バルビツール酸系分子と同様の N-H プロトンのピークシフト[2)]が確認され、環状六量体の形成が示唆された(Fig. 1c)。次に、分子 **1** をメチルシクロヘキサン中で加熱溶解させ冷却すると、直線状のファイバーが AFM により観察された（Fig. 1b)。分子 **1** とバルビツール酸系分子の自己集合挙動における類似点と差異を議論する。

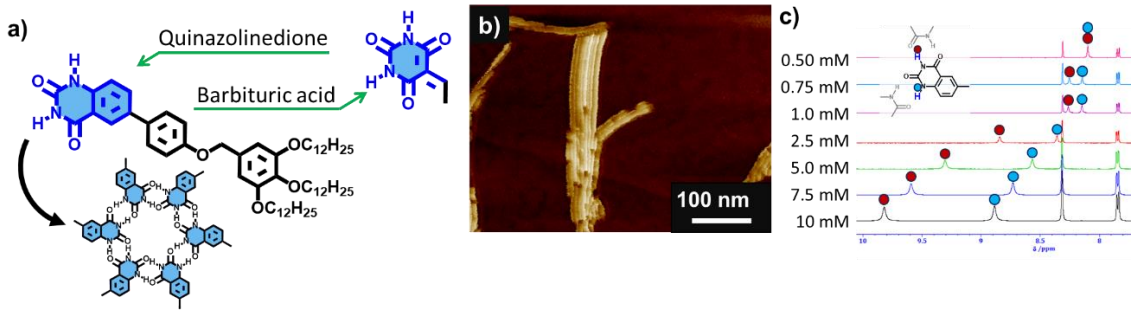


Figure 1. a) Molecular structure of **1** and its cyclic hexamer (rosette). b) AFM image of liner fibers of **1**. c) concentration-dependent ^{1}H-NMR spectra of **1**.

1) a) S. Yagai et al., *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1325.; b) S. Yagai et al., *Acc. Mater. Res*. **2022**, *3*, 259.
2) X. Lin, S. Yagai et al., *Sci Rep* **2017**, *7*, 43098.

© The Chemical Society of Japan

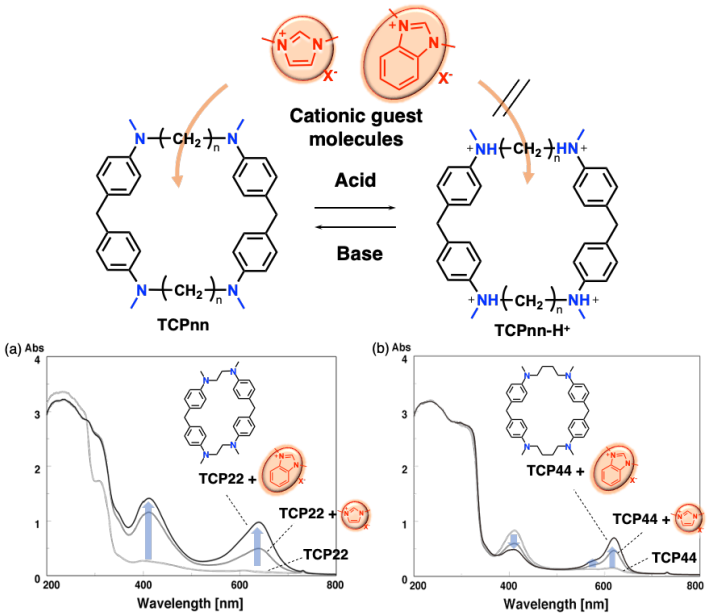
第三級アミン型アザシクロファンの分子認識

（東工大物質理工）○大倉 豪留・中薗 和子
Molecular Recognition Behaviors of tertiary Amine-type Azacyclophane (*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Takeru Okura, Kazuko Nakazono

To develop host molecules that can transform their cavity's molecular recognition properties in response to stimuli, novel azacyclophanes possessing *tert*-amine groups (**TCPnn**) in the cyclic skeleton were synthesized. **TCPnn** selectively recognized cationic guest molecules within the cavity framed by four electron-rich aromatic rings, affording green-colored inclusion complexes. The treatment of the inclusion complex with acids to generate *tert*-ammonium-type azacyclophane **TCPnn-H**$^+$, in which amine moieties were protonated, resulted in the dissociation of cationic guest molecules. Furthermore, the molecular recognition property of **TCPnn** was also utilized for the new rotaxane synthesis.

Keywords：Molecular recognition; pH Responsive host-guest complex; Cyclophane; Rotaxane

窒素官能基をシクロファン骨格に含むアザシクロファンは、蛍光色素等を包接する水溶性ホスト材料として研究されている[1,2]。一方、最近、我々は第三級アミンを骨格に含む新規アザシクロファンの有機溶媒中における分子認識特性を検討し、カチオン性ゲストを包接することを見出した。本研究では４つの第三級アミンを有するアザシクロファンの有機溶媒中におけるカチオン性ゲスト包接の分子認識特性を明らかにすることを目的として、二つのサイズの異なる新規アザシクロファン(**TCPnn**, n = 2, 4) を合成し、種々のゲスト分子との会合特性について NMR および紫外可視吸収スペクトルを用いて検討した。



UV-vis spectra of (a) **TCP22** with 1,3-dimethylimidazolium salt or 1,3-dimethylbenzimidazolium salt, and (b) **TCP44** with 1,3-dimethylimidazolium salt or 1,3-dimethylbenzimidazolium salt (1 : 1 mol/mol, 0.4 mM in $CHCl_3$ / CH_3CN = 7 / 3, 20 °C)

TCP22 および **TCP44** に 1,3-ジメチルイミダゾリウム塩および 1,3-ジメチルベンゾイミダゾリウム塩を加えたところ、溶液の色が変化し、吸収スペクトルにおいて新たな吸収ピークの出現が確認された。**TCP22** は緑色に、**TCP44** は青色を示したことから包接されたカチオン性ゲストと **TCPnn** の電子豊富な芳香環とのカチオン-π 相互作用による包接錯体の形成が示唆された。また酸を加えて第三級アミンをプロトン化するとゲスト分子と会合しないことが確認された。この包接特性を利用した新規ロタキサンも合成したので報告する。

1）小田嶋 和徳，薬学雑誌, 108, 91-108 (1988), 2）林田 修，有機合成化学協会誌, 64, 1041-1048 (2006).

© The Chemical Society of Japan

プラナートリフェニルボランナノ粒子の調製とホウ素中性子捕捉療法への応用

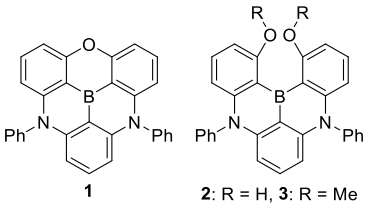
（東北大院工[1]・東北大多元研[2]）○小山 育珠[1]・北本 雄一[1]・小関 良卓[2]・水谷 明日香[2]・笠井 均[2]・服部 徹太郎[1]

Preparation of planar triphenylborane nanoparticles and their application to boron neutron capture therapy ([1]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, [2]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○Ikumi Koyama,[1] Yuichi Kitamoto,[1] Yoshitaka Koseki,[2] Asuka Mizutani,[2] Hitoshi Kasai,[2] Tetsutaro Hattori[1]

Boron neutron capture therapy (BNCT) is a noninvasive cancer treatment method based on the nuclear reaction of ^{10}B with thermal neutrons. Although some approaches for their accumulation to cancer tissues are explored, there is an issue of low boron content in drugs. We have developed the function of heteroatom-bridged planer triphenylboranes with good hydrolysis resistance. In this research, we prepared nanoparticles from planer triphenylboranes bridged by phenylimino groups (**1**–**3**) and evaluated their *in vitro* BNCT effectiveness.

Keywords : Neutron Capture Therapy; Boron Neutron Capture Therapy; Cancer Therapy; Boron Compounds; Nanoparticles

ホウ素中性子捕捉療法（BNCT）は、^{10}B 原子への熱中性子線照射による $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$ 反応を利用したがん治療法である。生じる ^{4}He 核（α線）の飛距離は細胞径と同程度であることから、低侵襲な治療法として知られている。薬剤の腫瘍選択的な集積には、ナノ粒子化による EPR 効果の利用やキャリア部位の導入が有効だが、既報の多くの手法では薬剤一分子あたりのホウ素原子含有量の低下を招いてしまう。当研究室では、オキソ基などのヘテロ元素架橋基を有するプラナートリフェニルボラン類の研究を行っている[1]。これらの分子群は、ホウ素に対してアリール基が三座配位構造を取ることで高い加水分解耐性を示すことから、水共存下での応用展開が期待される。本研究では、フェニルイミノ基を架橋基に有する **1**–**3** からのナノ粒子の調製と、中性子捕捉療法への応用について検討した。



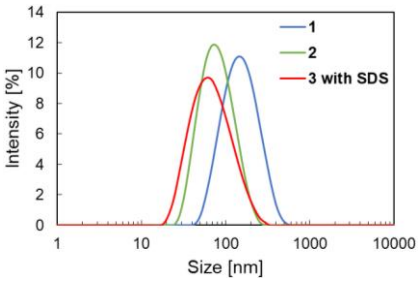


Fig. 1 DLS measurement for nanoparticle dispersions of **1**–**3** (100 μM) in H_2O/DMSO (100/1, vol/vol) monitored in an hour after the fabrication.

10 mM の **1**–**3** 各 DMSO 溶液 100 μL を貧溶媒である水 10 mL にインジェクションし、**1**–**3** を再沈殿させること（再沈法）[2]によりナノ粒子分散液を調製した（Fig. 1）。**1** と **2** はそれぞれ粒径が約 143 nm、73 nm のナノ粒子を形成した。**3** は調製直後に沈殿を生じたため、分散安定剤としてドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を **3** に対して 100 wt%添加したところ、沈殿が抑制され約 62 nm のナノ粒子分散液が得られた。発表では、BNCT への応用についても報告する。

1) Y. Kitamoto, T. Hattori *et al.*, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 5852.
2) H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada. H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mokoh, H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L1132.

© The Chemical Society of Japan

メタフェニレンジアミン骨格を基盤とするスルホニルアニリン蛍光色素の合成と構造および蛍光特性

（山形大院有機[1]・山形大院理工[2]）○佐藤 大幹[1]・大久保 快人[1]・佐藤 亜紀[2]・片桐 洋史[1,2]

Synthesis, Structure and Fluorescent Properties of *meta*-Phenylenediamine-Based Sulfonylaniline Fluorescent dyes ([1]*Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University,* [2]*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*) ○Hiroki Sato,[1] Kaito Okubo,[1] Aki Sato,[2] Hiroshi Katagiri[1,2]

The push–pull system has been widely employed for the tuning of optical properties in π-conjugated molecules. We have reported sulfonylaniline dyes having amino and sulfonyl groups in the benzene ring[1-4]. In particular, 2,5-BMeS-*p*-A exhibits green fluorescence with high quantum yield, solid-state fluorescence, and a large Stokes shift. In this study, we synthesized the *meta*-phenylenediamine-based sulfonylaniline dye 2,5-BMeS-*m*-A, investigated its structure and fluorescence properties, and compared it with the positional isomer 4,6-BMeS-*m*-A (Figure 1). A comparison of the optical properties in acetonitrile revealed that the absorption and fluorescence spectra of 2,5-BMeS-*m*-A were more red-shifted than those of 4,6-BMeS-*m*-A, with higher quantum yields and larger Stokes shifts (Table 1). These results suggest that longer absorption and fluorescence wavelengths and higher quantum yields are obtained when the amino and sulfonyl groups are in ortho and meta positions relative to each other.

Keywords: Fluorescent Dye; meta-Phenylenediamine; Sulfonylaniline; Push-pull System; Positional Isomer

Push–pull系はπ共役系分子の光学特性を調整するために広く用いられている. 我々はこれまでに, ベンゼン環にアミノ基とスルホニル基を持つスルホニルアニリン蛍光色素を報告している[1-4]．特に，2,5-BMeS-*p*-A は高い量子収率，固体蛍光，ならびに大きなストークスシフトを有する緑色蛍光色素である．今回我々は，メタフェニレンジアミン骨格を基盤とする 2,5-BMeS-*m*-A を合成し，その構造と蛍光特性相関を調査するとともに位置異性体 4,6-BMeS-*m*-A と比較した(Figure 1)．アセトニトリル中の光学特性を比較すると，2,5-BMeS-*m*-A の吸収および蛍光波長は 4,6-BMeS-*m*-A に比べて長波長化し，高い量子収率と大きなストークスシフトを示した(Table 1). 本結果は，アミノ基とスルホニル基が互いにオルトとメタの位置関係になる場合に吸収と蛍光波長の長波長化と高い量子収率が得られることを示唆している．

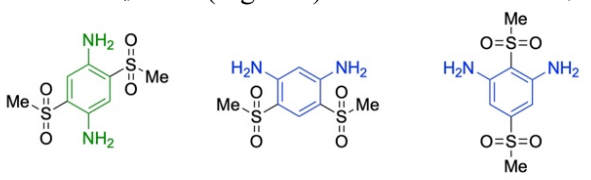


Figure 1. Sulfonylaniline fluorescent dyes.

Table 1. Optical properties of sulfonylaniline in CH_3CN.

Compounds	λ^{max}_{abs} [nm]	λ^{max}_{em} [nm]	Φ [-]	Stokes shift [nm]
2,5-BMeS-*p*-A	382	492	0.49	110
4,6-BMeS-*m*-A	300	348	0.004	48
2,5-BMeS-*m*-A	357	415	0.48	58

1) T. Beppu, *et al*., *ChemPlusChem*, **2014**, *79*, 536–545. 2) T. Beppu, *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 7332–7335. 3) S. Kudo, *et al., ChemPhysChem,* **2019**, *20*, 1581–1589. 4) T. Mochizuki, *et al*. *Tetrahedron Lett*. **2022**, *90*, 153625.

© The Chemical Society of Japan

6 核 Eu(III)錯体をビルディングブロックとする 1 次元性チューブ構造の構築

（東理大院理）○八鍬 光大郎・湯浅 順平
A 1D tube structure from hexa-nuclear Europium(III) complexes
(*Grad. Sch. Sci., TUS*) ○Kotaro Yakuwa, Junpei Yuasa

In this work, we synthesized the tube-like nona-coordinated Eu(III) complex. Eu(III) complex structure hexa-nuclear complex and has 1D-tube hole from single crystal X-ray diffraction. Also, crystal color of pyrrole in Eu(III) complex changed after UV irradiation.
Keywords : Lanthanide complex; β-diketonate ligand; Host-guest chemistry

チューブ構造は 1 次元性のポーラス構造であり、ナノレベルのチューブ構造は物質輸送やその輸送性を利用した触媒反応場として魅力的である。一方で、人工的に 1 次元性のナノポーラス構造を構築することは未だ困難である。その構築法として、1D metal-organic framework(1D MOF)や、中央空隙をもつ環状化合物を無限積層させることが一般的である。しかし、これらの人工的なナノチューブ構造は配位結合角の明確さ、共有結合の固定された角度性から、なめらかな同心円状の 1 次元空洞をつくることは困難である。これに対し、タバコモザイクウイルスに代表される天然のチューブ構造は、ビルディングブロックとなるタンパク質が一定の回転角度をもち、周期的に集積することでなめらかな同心円状の 1 次元空洞を形成している[1]。

本研究では、希土類イオンの配位結合の柔軟性に着目し、多核希土類錯体を周期的に配列させることで同心円状の 1 次元空洞をもつ新規ナノチューブ構造を構築した(**Figure 1**)。新規架橋配位子 L_1 を用いて Eu(III)錯体を合成し、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、中央部に同心円状の 1 次元空洞をもつナノチューブ構造を構築していた。このナノチューブ構造は Eu(III)イオン核 3 つからなる三角形型の平面構造を繰り返し単位としてもち、これが配位結合および非共有性相互作用によって一定の回転角度をもちながら 1 次元方向に集合化した周期構造をもつことがわかった。光酸化反応を調べるために、結晶スポンジ法を用いて 6 核 Eu(III)錯体内にピロールを含侵させたあと、UV 照射を行った。その結果、UV 照射前と比べて、結晶の黄色みが増した(**Figure 2**)。ここから光照射を行うと Eu(III)イオンからピロールへの光誘起電子移動が生じ、ポリマー化が進行したと考えられる。

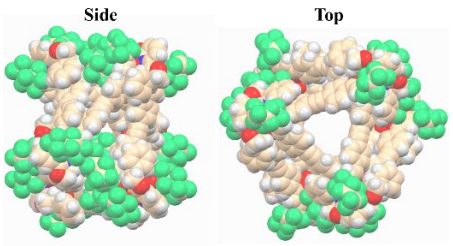


Figure 1. Crystal structure of Eu(III) complex.

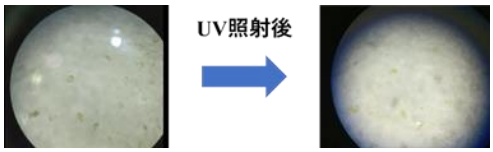


Figure 2. Crystal color of pyrrole in Eu(III) complex before(left) and after(right) UV light.

1) Klug, A. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B.* **1999**, *354*, 531-535.

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:20 E1132(11号館 [3階] 1132)

[E1132-4am] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：光藤 耕一、大久保 敬

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1132-4am-01]
ホウ素ラジカルを用いたマロノニトリル類の光レドックス触媒的脱シアノ化反応
○吉田 悠人[1]、Daniele Leonori[2]、安川 直樹[1]、中村 修一[1] (1. 名古屋工業大学、2. アーヘン工科大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1132-4am-02]
ミュオン分光法によるホスファテトラフェンのラジカル反応解析
○伊藤 繁和[1]、安田 幸平[1]、石原 啓介[1]、小嶋 健児[2]、Iain McKenzie[2] (1. 東京工業大学、2. TRIUMF)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1132-4am-03]
シクロパラフェニレン内カルベンの電子状態に関する研究
○梶川 空[1]、村田 涼[1]、茅原 栄一[2]、山子 茂[2]、安倍 学[1] (1. 広島大学、2. 京都大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1132-4am-04]
二酸化塩素による高分散水酸化カーボンナノチューブの合成
○板橋 勇輝[1]、角南 愛[1]、大久保 敬[1,2] (1. 阪大先導的学際研、2. 阪大高等共創研)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1132-4am-05]
赤色光照射で駆動する新規ラジカル開始剤の開発
○谷川 麟太郎[1]、篠原 杏[1]、高尾 賢一[1]、小椋 章弘[1] (1. 慶大理工)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1132-4am-06]
3-メトキシ-2-ベンジルオキシ-ナフタレンのフォトソルボリシスにおける溶媒および酸触媒の効果
○臼井 聡[1]、小柳 俊介[1]、衣川 千尋[1] (1. 新潟大学)

10:00 ~ 10:10
休憩

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1132-4am-07]
光電子移動触媒/HAT触媒を用いたギ酸塩によるアルケンのアリールカルボキシル化

© 2024 公益社団法人日本化学会

○上野 和[1]、神名 航[1]、Saeesh Mangaonkar[2,3]、原渕 祐[2,3]、林 裕樹[2,3]、美多 剛[2,3]、前田 理[1,2,3] (1. 北大院理、2. 北大WPI-ICReDD、3. JST-ERATO)

日本語

10:20 ~ 10:30

[E1132-4am-08]

フロフラン及びチエノチオフェン誘導体のシクロプロパン化による[3.3.1]プロペランの合成とその物性

○平野 翔暉[1]、光藤 耕一[1]、菅 誠治[1] (1. 岡山大院自然)

日本語

10:30 ~ 10:40

[E1132-4am-09]

高分子メカノケミカル反応によって生じるα-置換ジアリール酢酸誘導体の脱炭酸反応の評価

○内田 優斗[1]、山本 拓実[1]、杉田 一[1]、高橋 明[1]、大塚 英幸[1] (1. 東工大物質理工)

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1132-4am-10]

フルオレニルカチオンとベンゾフルオレニルカチオンの陽電荷分布と反芳香族性に対する多環芳香族置換基の効果

○岡崎 隆男[1]、河上 太一[1]、川合 玲児[1]、北川 敏一[1] (1. 三重大)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1132-4am-11]

チオアミド誘導体を用いた環境調和型環状スルフィド合成法の開発

○昌本 麗[1]、吉永 有佑[1]、金野 大助[1] (1. 高知大)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1132-4am-12]

CO_2を原料とする末端アルキンの光触媒的カルボキシル化反応

○宇野 修平[1]、今堀 龍志[1] (1. 東京理科大学大学院)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1132-4am-13]

可視光レドックス触媒を用いた三成分連結反応によるα-チオオキシムの合成

○田村 俊樹[1]、山崎 賢[2]、秋元 秀太[2]、三浦 智也[2] (1. 岡山大工、2. 岡山大院環境生命自然)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ホウ素ラジカルを用いたマロノニトリル類の光レドックス触媒的脱シアノ化反応

（名工大院工[1]・アーヘン工科大[2]）○吉田 悠人[1]・Daniele Leonori[2]・安川 直樹[1]・中村 修一[1]

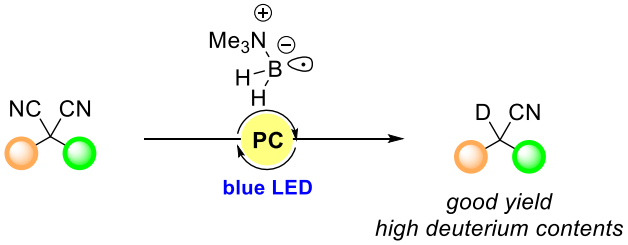
Boryl radical-mediated decyanation of malononitriles using photoredox catalyst

([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*, [2]*RWTH Aachen University*)
○Yuto Yoshida[1], Daniele Leonori[2], Naoki Yasukawa[1], Shuichi Nakamura[1]

Cyano group is one of the most useful functional groups in various research fields such as medicinal and synthetic chemistry. Therefore, the development of a systematic synthetic method of highly functionalized cyano compounds is desired. These compounds are synthesized by α-functionalization of malononitriles and the subsequent elimination of cyano group, however, the use of strong single-electron reductants is required in the latter step. Although open shell radical-mediated decyanation reactions have been reported as an alternative approach, the use of explosive and toxic radical initiators under the harsh conditions is problematic from the viewpoint of safety and green chemistry. Herein we developed the amine-ligated boryl radical-mediated decyanative reaction of malononitriles using photoredox catalyst. In addition, deuterated products were obtained in high yield and deuterium content by the addition of deuterium oxide.

Keywords : Boryl Radical; Decyanative Reaction; Photoredox Catalyst; Deuteration

シアノ基は、創薬化学や合成化学など幅広い分野で重宝される官能基であり、高度に官能基化された含ニトリル化合物の系統的な合成法の開発は重要である。それらの合成法の一つとして、マロノニトリルα炭素上の官能基化に次ぐ、シアノ基の脱離反応が挙げられる。しかし、強固な炭素−炭素(シアノ)結合の開裂には、一般的に強力な一電子還元剤を用いる必要がある。この代替法として、開殻ラジカル種を用いる手法が報告されたが、高温で爆発性や毒性を示すラジカル開始剤を使用する必要があり、安全性や環境面で課題が残る[1)]。そこで我々は、光レドックス触媒を用いたホウ素ラジカル発生法[2)]を組み合わせることで、穏和な条件下でのマロノニトリル類の脱シアノ化が達成できると考えた。その結果、アミン−ホウ素ラジカルを用いた場合に、シアノ基の開裂反応が効率良く進行することを見出した。さらに、重水を添加することで、重水素原子が導入された生成物を高収率、高重水素化率で得ることに成功した。



1) T. Kawamoto, S. J. Geib, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc*. **2015**, *137*, 8617.
2) N. Yasukawa, D. Leonori et al., *manuscript in preparation*.

© The Chemical Society of Japan

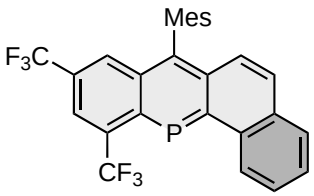
ミュオンスピン分光法によるホスファテトラフェンのラジカル反応解析

（東工大物質理工[1]・TRIUMF[2]）○伊藤 繁和[1]・安田 幸平[1]・石原 啓介[1]・小嶋 健児[2]・Iain McKenzie[2]

Study on Radical Reactions of a Phosphatetraphene by Muon Spin Spectroscopy ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*TRIUMF*) ○Shigekazu Ito,[1] Kohei Yasuda,[1] Keisuke Ishihara,[1] Kenji M. Kojima[2], Iain McKenzie[2]

In this study, we utilized muonium (Mu) composed of muon (μ^+) and electron (e^-) for investigating radical reactivity of a 12-phosphatetraphene as a π-extended 9-phosphaanthracene. We performed transverse-field muon spin rotation (TF-μSR) and muon level-crossing resonance (μLCR) measurements with a dilute THF solution of **1**. The TF-μSR spectrum showed paramagnetic signals indicating the addition of Mu to the sp^2-phosphorus atom. The μLCR spectrum of the isotropic solution sample showed the resonance of ^{31}P hyperfine coupling (hfc), confirming the regioselective muoniation. The structure of the muoniated phosphorus heterocycle of the higher energy was determined by using the DFT calculations. It was noteworthy that the 12-phosphatetraphene indicated considerably high reactivity toward muonium of a light isotope of hydrogen compared with most of the organic compounds that have been studied so far.

Keywords : Radicals; Muonium; Phosphorus Heterocycles; DFT Calculations



1

当研究室では最近、9-ホスファアントラセンのパイ拡張構造である 12-ホスファテトラフェン **1** を合成単離している[1]。**1** は 9-ホスファアントラセンと同様に素粒子ラジカル反応を示す[2]と期待されたことから、本研究では **1** のミュオンスピン回転・共鳴（μSR）分光法を用いてその可能性を検証した。まず、**1** の THF 溶液を用いて TF-μSR 測定を行ったところ、一種類のミュオニウム（Mu＝[μ^+e^-]）付加体の生成を示す常磁性シグナルが観測された。続いて、**1** の溶液試料を用いて μLCR 測定を実施し、^{31}P 核の hfc 定数を示す共鳴シグナルを観測した。μSR 測定実験で得られた hfc パラメーターをもとに DFT 計算を行ったところ、**1** の sp^2 リン原子に Mu が位置選択的に付加して対応するラジカルが生成していることがわかった。この Mu 付加体の構造はミュオンの同位体効果を反映し、若干高エネルギー状態となっていることも併せて確認した。ところで、今回の測定で用いた **1** の溶液試料はかなり低濃度であったものの、**1** の Mu 付加体が明瞭に観測された。すなわち、**1** の Mu によるラジカル反応は極めて高い効率で進行していたと考えられる。

1) K. Yasuda, S. Ito, *ChemPlusChem* **2023**, *88*, e202300277.
2) K. Koshino, K. M. Kojima, I. McKenzie, S. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24034.

© The Chemical Society of Japan

シクロパラフェニレン内カルベンの電子状態に関する研究

(広島大学[1]・京都大学[2])○梶川 空[1]・村田 涼[1]・茅原 栄一[2]・山子 茂[2]・安倍 学[1]

Study on Electronic Configuration of Carbenes Embedded in Cycloparaphenylene Unit

([1]*Hiroshima University*, [2]*Kyoto University*) ○Ku Kajikawa,[1] Ryo Murata,[1] Eiichi Kayahara,[2] Shigeru Yamago,[2] Manabu Abe[1]

Carbene is an electrically neutral divalent carbon species. It is known to have two electronic states, a singlet, and a triplet. Since carbene properties are significantly different depending on these different electronic states, it is important to study the control of their electronic states. CPP carbenes, carbenes embedded in cycloparaphenylene (CPP), were designed to control the electronic state using the unique molecular structure that can tune the bond angle of the carbene center. CPP is a cyclic molecule consisting of benzene rings, the smaller the ring size, the higher the HOMO energy due to benzene ring distortion. In the triplet state of CPP carbenes embedded in a small ring system, the SOHO-HOMO convention (SHC) has been found in quantum chemical calculations[1)]. SHC is a phenomenon in which the SOMO and HOMO energy levels in radicals are inverted.

In this study, we synthesized precursors and generated CPP carbenes, which are expected to have unique physical properties. The electronic properties were experimentally investigated using Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR Spectroscopy).

Keywords : SOMO-HOMO convention, Carbene, Cycloparaphenylene, EPR Spectroscopy

カルベンは電気的に中性な 2 価の炭素化学種であり、一重項と三重項の 2 つの電子状態をとることが知られている。カルベンはそれらの電子状態の違いによって異なる性質を示すため、その最安定スピン状態の制御に関する研究は重要である。我々は、カルベンをシクロパラフェニレン (CPP) に組み込んだ CPP カルベンを設計した。CPP はベンゼン環をパラ位で環状につなげた分子で、環の大きさによってカルベン炭素の結合角が制御でき、その最安定スピン状態を制御できるのではないかと考えた。また、CPP は環サイズが小さいほど高い HOMO エネルギーをもつという、曲がったベンゼン環の構造に由来する特異な性質を有する。我々は、環サイズが小さな CPP カルベンの三重項状態において、量子化学計算上、SOMO と HOMO のエネルギー準位が通常のエネルギー準位に比べ入れ替わる SOHO-HOMO convention (SHC)を報告している [1)]。

本研究では、スピン化学において興味深い物性が期待される CPP カルベンの前駆体の合成とその発生を行い、電子常磁性共鳴分光法(EPR Spectroscopy)を用いて、実験的に電子状態に関する物性調査を行った。

1) R, Murata.; Z, Wang.; Y, Miyazawa.; I Antol.; S Yamago.; M, Abe. *Org. Lett*. **2021**, *23*, 4955–4959.

© The Chemical Society of Japan

二酸化塩素による高分散水酸化カーボンナノチューブの合成

（阪大先導的学際研[1]・阪大高等共創研[2]）○板橋勇輝[1]・角南 愛[1]・大久保敬[1,2]

C–H Oxygenation by Simultaneous UV-Vis Light and Microwave Irradiation with Chlorine Dioxide ([1]Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University, [2]Institute for Advanced Co-Creation Studies, Osaka University) ○Yuki Itabashi[1], Ai Sunami[1] and Kei Ohkubo[1,2]

Carbon nanotubes (CNTs) are expected to have a wide range of applications as a tough carbon material with a one-dimensional structure. However, they are prone to aggregate due to the strong interaction between CNTs. Therefore, additives such as surfactants are required to use CNTs as a material, or to chemically modify them for further functions. In this study, the oxidation of CNTs was performed using chlorine dioxide as an effective oxidant for dispersing CNTs.[1,2] An aqueous solution containing chlorine dioxide was prepared by mixing of sodium chlorite and hydrochloric acid, and then was stirred with CNTs at room temperature for 4 days to afford a black solution of highly-water-dispersed CNTs after filtration and washing with water. The xx and xx analyses indicated that hydroxyl groups were extensively introduced on CNTs. In contrast, treatments with sodium hypochlorite, CNTs was similarly oxidized and gradually dispersed in water, however it was finally completely decomposed to a clear solution. Moreover, the introduced hydroxyl groups were used as the starting point for chemical modification, and pyrene and porphyrin derivatives were successfully incorporated on the CNTs surfaces by condensation reaction with carboxyl groups, which was confirmed by spectroscopic analyses.

Keywords： Oxidation; Carbon material; Surface modification; Hydrophilization; Chlorine Dioxide

カーボンナノチューブ（CNT）は，一次元構造の強靭な炭素材料として幅広い用途で期待される物質であるが，CNT 同士の相互作用が強く，凝集しやすい性質のため，材料としての利用や CNT を化学修飾して更なる機能を付与するためには，界面活性剤などの添加剤を要する．本研究では，CNT の分散化のために二酸化塩素を酸化剤として用いて[1, 2]，CNT の酸化を行った．亜塩素酸ナトリウムと塩酸によって調整した二酸化塩素水溶液に CNT を入れて室温で 4 日間撹拌することにより，CNT の表面が水酸化され，水に対して高い分散性を有する酸化 CNT が得られることを見出した．報告されている次亜塩素酸ナトリウムによる処理では，同様に CNT が酸化されて次第に水に分散していくが，最終的に完全に分解されて透明な溶液になる．一方，本手法では最終的に黒色の分散状態のまま反応が停止する．これを濾取，洗浄を行うことで，高分散 CNT が得られた．さらに，この CNT を用いて導入した水酸基を化学修飾の起点とし，カルボキシル基との縮合反応により，CNT 表面にピレンやポルフィリンを修飾に成功し，分光分析により確認を行った．

1) K. Ohkubo, K. Hirose, *Angew. Chem., Int. Ed*. **2018**, *57*, 2126. 2) Y. Itabashi, H. Asahara, K. Ohkubo, *Chem. Commun.*, **2023**, *59*, 7506.

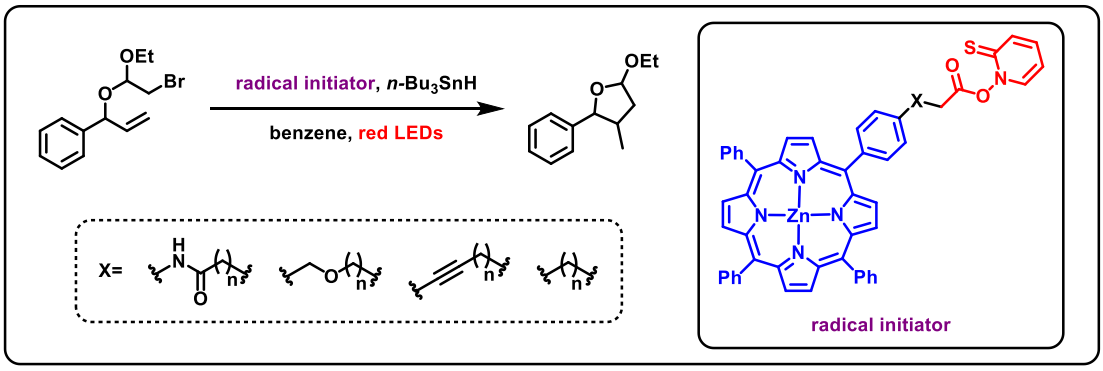
© The Chemical Society of Japan

赤色光照射で駆動する新規ラジカル開始剤の開発

（慶大理工 [1]）○谷川麟太郎 [1]・篠原杏 [1]・高尾賢一 [1]・小椋章弘 [1]
Development of New Radical Initiators Which Decompose by Red-Light Irradiation ([1]*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Rintaro Tanikawa,[1] Ann Shinohara,[1] Ken-ichi Takao,[1] Akihiro Ogura[1]

Azo reagents, peroxides, and triethylborane are widely used as radical initiators. However, these reagents have drawbacks such as the need for high temperatures, explosibility, and Lewis acidity. Therefore, initiators that generate radicals under mild reaction conditions and are easy to handle are desired. We have found that an energy transfer occurs when zinc(II) tetraphenylporphyrin (ZnTPP), excited by red-light irradiation, comes into contact with the ground state Barton ester, resulting in the Barton decarboxylation reaction.[1)] We conceived the development of new radical initiators by applying this reaction. We synthesized new radical initiators by connecting ZnTPP moiety and Barton ester moiety with various linkers to enhance the contact frequency. The synthesized radical initiators were evaluated by Ueno-Stork cyclization reaction as a model reaction.
Keywords : Radical Reaction; Organic Photochemistry; Photocatalyst

現在汎用されているラジカル開始剤にはアゾ試薬や過酸化物、トリエチルボランなどがある。しかし、これらには反応を高温でかける必要があることや爆発性、Lewis 酸性を有するなどの問題がある。そのため、温和な反応条件でラジカルを生成し、扱いの簡単な開始剤が求められている。当研究室では、赤色光の照射によって励起された亜鉛(II)テトラフェニルポルフィリン(ZnTPP)と基底状態の Barton エステルが接触することによってエネルギー移動が起こり、Barton 脱炭酸反応が起こることを見出した [1)]。我々は本反応を新規ラジカル開始剤に応用することを考え、接触頻度の向上を期待し ZnTPP と Barton エステルを様々なリンカーで繋いだ新規ラジカル開始剤の合成を行った。また、合成したラジカル開始剤を下記の上野-Stork 環化反応に用いることで、評価を行った。



1) Takao, K.; Ogura, A. et al. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 11243.

© The Chemical Society of Japan

3-メトキシ-2-ベンジルオキシ-ナフタレンのフォトソルボリシスにおける溶媒および酸触媒の効果

（新潟大理）○臼井 聡、小柳 俊介、衣川 千尋

Effects of Solvent and Acid Catalysis on the Photosolvolysis of 3-Methoxy-2-Benzyloxy-Naphthalene

(*Faculty of Science, Niigata University*) Satoshi Usui, Shunsuke Koyanagi, and Chihiro Kinugawa

Photosolvolysis of 3-MeO-2-(*p*-Me-Benzyloxy)-Naphthalene (**1**) in MeOH afforded *p*-Me-Benzyl substituted 3-MeO-2-Naphthols (**2**), which are resulted from naphthoxy - benzyl geminate pair. The photosolvolyisis of **1** in MeCN exhibited increase in the yield of 3-MeO-2-OH-naphthalene (**3**) with the formation of *p*-Me-Benzaldehyde (**5**) and Dibenzyl (**6**), suggesting that the photosolvolysis of **1** involves benzyl radical even in polar solvents. The addition of 0.1M $MeSO_3H$ to the MeCN solution accelerated the photosolvolysis rate by the factor of 4 with the suppression of **5** and **6**, affording **2** in similar yields as in the photosolvolysis in MeOH. The results indicate that the return from the geminate pair to **1** competes with the formation of **2**, which is favored by its protic solvation.

Keywords : Photosolvolysis ; 3-Methoxy-2-Benzyloxy-Naphthalene ; Solvent Effect ; Acid Catalysis

3-MeO-2-(*p*-Me-ベンジルオキシ)-ナフタレン (**1**) の MeOH 中のフォトソルボリシスでは、ベンジルエーテル結合の開裂後、ナフトキシ-ベンジル geminate 対の再結合生成物 (**2**) を高い収率で与える。**1** のフォトソルボリシスを MeCN 中で行ったところ、geminate 対の解離生成物である 3-MeO-2-OH-ナフタレン (**3**) の収率増加とともに、ベンズアルデヒド (**5**)、ジベンジル (**6**) の生成が確認された。この結果は、極性の高い MeCN 中のフォトソルボリシスにおいて、エーテル結合のホモリシスの介在を示すものである。一方、0.1 M の $MeSO_3H$ を添加した MeCN 中のフォトソルボリシスでは、反応速度が 4 倍加速されるとともに、**5** および **6** の生成は抑制され、MeOH 中のフォトソルボリシスと同様の収率で **2** を与えた。このことは、**1** のフォトソルボリシスで生成した geminate 対からの原系復帰が存在していること、geminate 対からの **2** の生成経路が protic な溶媒和により加速されていることを示している。

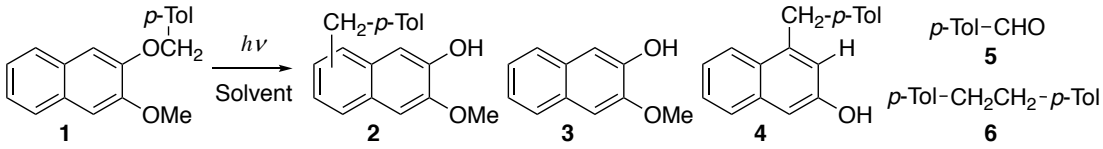


Table Photosolvolysis Products of 3-Methoxyl-2-(*p*-Me-Benzyloxy)-Naphthalene

Solvent	$MeSO_3H$	Irrad.	Conv.	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
CD_3OD	none	90min	38.4%	79.1%	9.5%	-	-	-
CD_3CN	none	60min	43.6%	69.0%	30.6%	0.4%	1.0%	4.0%
CD_3CN	0.1M	15min	46.0%	75.9%	24.0%	-	-	-

© The Chemical Society of Japan

光電子移動触媒/HAT 触媒を用いたギ酸塩によるアルケンのアリールカルボキシル化

（北大院理[1]・北大 WPI-ICReDD[2]・JST-ERATO[3]）○上野　和[1]・神名　航[1]・原渕　祐[2,3]・Saeesh R. Mangaonkar[2,3]・林　裕樹[2,3]・美多　剛[2,3]・前田　理[1,2,3]

Arylcarboxylation of Alkenes with Formate Salts under Photoredox/HAT Catalysis

([1] *Fac. of Sci., Hokkaido Univ.* [2] *WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.,* [3] *JST-ERATO*) ○Ueno Yamato,[1] Kanna Wataru,[1] Yu Harabuchi,[2,3] Saeesh R. Mangaonkar,[2,3] Hiroki Hayashi,[2,3] Tsuyoshi Mita,[2,3] Satoshi Maeda[1,2,3]

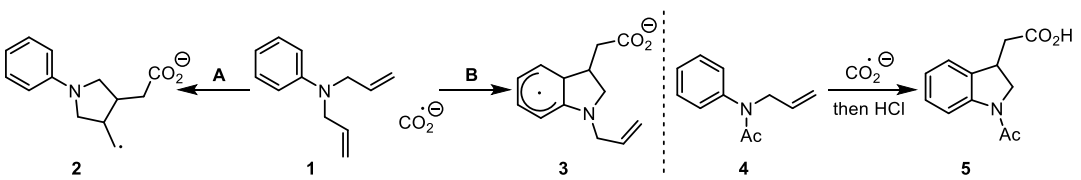
Numerous radical reactions involving the CO_2 radical anion from metal formates under photoredox/HAT catalyst conditions have been reported. Our research group identified the formation of product **2** when *N*,*N*-diarylaniline (**1**) reacts with the CO_2 radical anion. Using the artificial force induced reaction (AFIR) method, we conducted an automated reaction pathway search, revealing two pathways: pathway **A** leading to **2** and pathway **B** involving dearomative cyclization, resulting in the formation of **3**. Pathway **B** has a higher reaction barrier, and intermediate **3** cannot be obtained from substrate **1**.

The study aimed to design a substrate modification by converting one allyl group to another substituent to favor pathway **B**. Quantum chemical calculations suggested replacing an allyl group with an acetyl group, forming a cyclic structure. Synthetic experiments using *N*-acetyl-*N*-arylaniline (**4**) as the substrate successfully yielded product **5** through pathway **B**.

Keywords : CO_2 radical anions*;* Photoredox catalyst*;* AFIR method*;* Automated reaction path search*;* Arylcarboxylation

光電子移動/HAT 触媒存在下でギ酸塩から発生させた CO_2 ラジカルアニオンを利用する反応が数多く報告されている。当研究室では、*N,N*-ジアリルアニリン（**1**）が CO_2 ラジカルアニオンと反応して、生成物 **2** を与えることを見出した。この反応機構を解明するために人工力誘起反応（AFIR）法を用い、**1** および CO_2 ラジカルアニオンを初期構造として反応経路自動探索を行った結果、**2** を与える経路 **A** に加え、CO_2 ラジカルアニオンが付加した後、フェニル基と脱芳香族的に環化し **3** を与える経路 **B** が見つかったが、経路 **B** は経路 **A** に比べて反応障壁が高く、基質 **1** からは中間体 **3** は得られないことがわかった。

本研究では、一方のアリル基を適当な置換基に変換した基質を設計し、経路 **B** を実現させることを目指した。量子化学計算を用い置換基を評価したところ、2 つあるアリル基のうち一つのアリル基をアセチル基に変更することで、環化体が得られることが予想された。これに基づき、置換基をアセチル基にした *N*-アセチル-*N*-アリルアニリン（**4**）を基質として合成化学実験を実施したところ、経路 **B** を経て再芳香族化した生成物 **5** が得られることがわかった。



© The Chemical Society of Japan

フロフラン及びチエノチオフェン誘導体のシクロプロパン化による[3.3.1]プロペランの合成とその物性

(岡山大院自然[1]) ○平野 翔暉[1]・光藤 耕一[1]・菅 誠治[1]

Synthesis of [3.3.1]Propellanes by Cyclopropanation of Furofurans and Thienothiophenes and Their Properties ([1]*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Toki Hirano,[1] Koichi Mitsudo,[1] Seiji Suga[1]

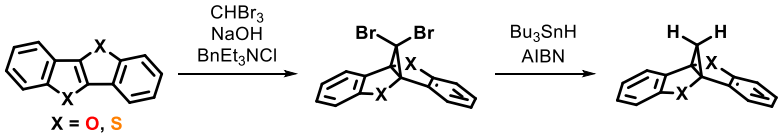
Propellanes such as PCBM, are an interesting group of molecules with unique steric and electronic properties. Heteroacenes have high stability and a dense packing structure, and they can widely be applied to organic semiconductors. However, there are no reports on the synthesis and properties of heteroacene propellanes. Therefore, the synthetic methods and elucidation of physical properties of various derivatives are highly in demand. We recently reported that [3.3.1]propellanes were obtained under the following reaction conditions.[1] In this report, we have investigated the physical properties of these propellanes. We have also developed a method for the synthesis of phenyl[3.3.1]propellane by the reaction of benzofurobenzofuran with carbene precursor and NaH in the presence of AgOTf. Physical properties of this propellane will also be presented.

Keywords : Propellane; Cyclopropanation; Carbene; Furofuran; Thienothiophene

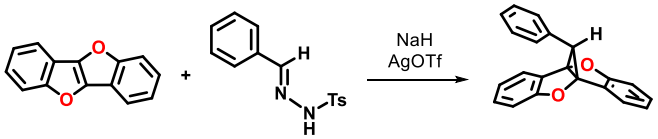
PCBM を代表とするプロペランは特異な立体構造と物性を持つ興味深い分子群である。またヘテロアセンは高い大気安定性を有し、密なパッキング構造を取ることから、有機半導体としての応用が期待され、盛んに研究されている。しかしながら、ヘテロアセンを母骨格に有するプロペランの報告例はないため、様々な誘導体の合成とその物性に興味

最近、我々はヘテロアセンにジブロモカルベンを作用させることで、[3.3.1]プロペランが得られたことを報告した (Scheme 1)[1]。本講演では、その物性を精査したので報告する。また、ベンゾフロベンゾフランに対して、AgOTf 存在下、カルベン前駆体と NaH を作用させ、フェニル[3.3.1]プロペランを合成することにも成功した (Scheme 2)。このプロペランの合成及び物性についても併せて紹介する。

Scheme 1. [3.3.1]プロペラン



Scheme 2. フェニル[3.3.1]プロペラン



(1) 平野 翔暉・桐畑 朋佳・光藤 耕一・菅 誠治, 日本化学会第 103 春季年会 [K701-1am-13]

© The Chemical Society of Japan

高分子メカノケミカル反応によって生じるα-置換ジアリール酢酸誘導体の脱炭酸反応の評価

（東工大物質理工）○内田 優斗・山本 拓実・杉田 一・高橋 明・大塚 英幸

Evaluation of decarboxylation of α-substituted diarylacetic acid derivatives generated by polymeric mechanochemical reactions (*Dept. of Chem. Sci. and Eng., Tokyo Tech.*) ○Yuto Uchida, Takumi Yamamoto, Hajime Sugita, Akira Takahashi, Hideyuki Otsuka

Chemical reactions induced by mechanical forces are known as mechanochemical reactions and have gained increasing attention. In this study, we attempted to induce a decarboxylation reaction by using a polymeric mechanoradical generated in polymer chain scission in response to mechanical stress. Density functional theory calculations have predicted a decarboxylation reaction occurs when the carboxylic hydrogen atom is abstracted by a reactive radical.[1] Our calculations also suggested that the hydrogen abstraction from the α-substituted diarylacetic acid (DAAA) derivatives by methyl radical was predicted to proceed in concert with the decarboxylation reaction (**Fig. 1**). This calculation was experimentally verified by ball-milling tests using the mixture of α-substituted DAAA derivatives and polystyrene. Electron paramagnetic resonance measurements of the ground samples showed generation of radical species, indicating that the decarboxylation reaction was induced by the polymeric mechanoradicals.

Keywords : Mechanochemistry; Molecular probe; Mechanoradical; Electron paramagnetic resonance; Decarboxylation reaction

力学的刺激を駆動力にした反応はメカノケミカル反応とよばれる。本研究では、力学的刺激による高分子鎖切断に伴い発生するメカノラジカルを用いた脱炭酸反応の誘起を試みた。カルボン酸の水素がラジカル的に引き抜かれると協奏的に脱炭酸反応が進行することが、密度汎関数理論計算から予測されている (**Fig. 1**)[1]。そこで α-置換 DAAA 誘導体を合成してポリスチレンとともにボールミルにて粉砕し、電子スピン共鳴測定を行った。その結果、ラジカル由来のシグナルが観測され、脱炭酸反応の進行が示唆された。

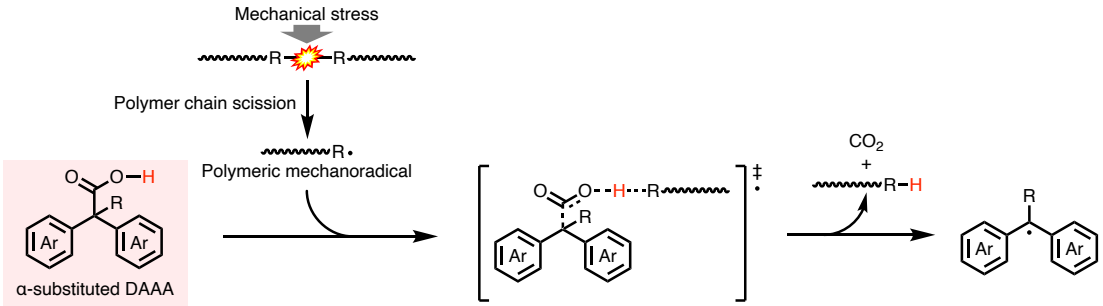


Fig. 1 Conceptual illustration of this work.

[1] E. T. Denisov, A. F. Shestakov, *Kinet. Catal.* **2013**, *54*, 22.

© The Chemical Society of Japan

フルオレニルカチオンとベンゾフルオレニルカチオンの陽電荷分布と反芳香族性に対する多環芳香族置換基の効果

(三重大院工[1]・三重大院地域イノベ[2]・三重大工[3]) ○岡崎 隆男[1,2]・河上 太一[1]・川合 玲児[3]・北川 敏一[1]

Effect of Polycyclic Aromatic Substituents on Positive Charge Delocalization and Antiaromaticity of Fluorenyl and Benzofluorenyl Cations ([1]*Graduate School of Engineering, Mie University*, [2]*Graduate School of Regional Innovation Studies, Mie University*, [3]*Faculty of Engineering, Mie University*) ○ Takao Okazaki,[1,2] Taichi Kawakami,[1] Reiji Kawai,[3] Toshikazu Kitagawa[1]

The 9-fluorenyl cation has attracted much interest due to its anti-aromaticity. Fluorenyl and benzo[*b*]fluorenyl cations with aryl substituents (**1a-1d**) were generated from the corresponding alcohols in CF_3SO_3H (Figure 1). Charge delocalization and anti-aromaticity of the cations were examined by direct NMR observation and DFT calculations.

The most deshielded ^{13}C signals were observed at 204.5 ppm (**1a**), 201.3 ppm (**1b**), 199.5 ppm (**1c**), and 195.2 ppm (**1d**). The chemical shifts of the cationic center decreased with increasing delocalization of positive charge into the π-system. Positive charges in 9-fluorenyl cations (**1a-1c**) were more delocalized into the aryl substituents in the order of phenyl < 1-naphthyl < 2-naphthyl. $NICS(1)_{zz}$ of the 5-memberd rings were calculated to be 47.7 (**1a**), 43.9/42.6 (**1b**), 43.1/42.8 (**1c**), and 35.3/34.9 (**1d**) by GIAO-B3LYP/6-311+G(2d,p), suggesting that their antiaromaticity decreased with increasing the delocalization of positive charge.

Keywords: Carbocation, Fluorenyl cation, Superacid, DFT calculations, NMR

9-フルオレニルカチオンの 5 員環は反芳香族性を持つため、興味がもたれている。本研究では、フルオレニルカチオンとベンゾ[*b*]フルオレニルカチオンにフェニル基やナフチル基を導入し、直接 NMR 観測と DFT 計算によって電子構造と反芳香族性に対する置換基効果を調べた (Figure 1)。

超強酸 CF_3SO_3H 中で、カチオン **1a-1d** を前駆体アルコールから発生させて、直接 NMR 観測した。カチオン中心の $\delta^{13}C$ は、204.5 ppm (**1a**)、201.3 ppm (**1b**)、199.5 ppm (**1c**)、195.2 ppm (**1d**)であった。π 共役系が大きくなると、非局在化のため高磁場シフトした。**1a-1c** では、フェニル基 <1-ナフチル基 <2-ナフチル基の順で、陽電荷がより多く非局在化した。GIAO-B3LYP/6-311+G(2d,p)による 5 員環の $NICS(1)_{zz}$ は、47.7 (**1a**)、43.9/42.6 (**1b**)、43.1/42.8 (**1c**)、35.3/34.9 (**1d**)であり、陽電荷がより非局在化すると、反芳香族性が低下する。

以上により、陽電荷の非局在化が大きくなると、反芳香族性が小さくなるとわかった。また、1-ナフチル基よりも 2-ナフチル基の方がより非局在化した。

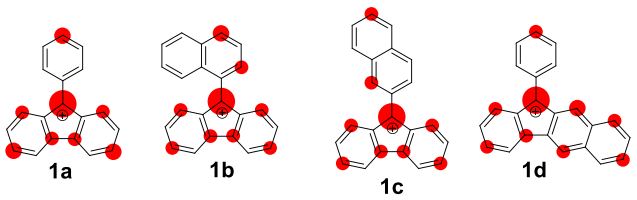


Figure 1. Positive charge delocalization of **1a-1d**. Red circles are roughly proportional to changes in ^{13}C data ($\Delta\delta^{13}C$) from those of the corresponding parent alcohols: threshold is 10 ppm.

© The Chemical Society of Japan

チオアミド誘導体を用いた環境調和型スルフィド合成法の開発

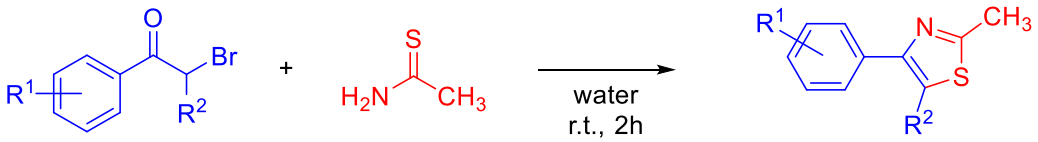
（高知大院総合）○昌本 麗・吉永 有佑・金野 大助
Development of Eco-Friendly Synthesis of Cyclic Sulfide Using Thioamide Derivatives (*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*) ○Urara Masamoto, Yusuke Yoshinaga, Daisuke Kaneno

A new method of sulfide synthesis using nonvolatile and odorless thioamide derivatives instead of thiols has been developed. The Hantzsch reaction of α-halogenated ketones with thioacetamide in water proceeded under room temperature without catalyst and the corresponding thiazoles was obtained as main products. The reaction mechanism of this type reaction was also investigated by theoretical calculations.
Keywords : Eco-Friendly Synthesis; Sulfide; Thioamide

スルフィドは生理活性をもつ多くの化合物の骨格にみられることから、その合成法の研究が盛んに行われている。現在、最も一般的に用いられているスルフィド合成法はチオールを基質とした方法であるが、チオールは揮発性が高く悪臭をもつことから、近年ではより取り扱いが容易な原料を用いたスルフィド合成法の開発が研究されている。

チオール不使用のスルフィド合成法としては、チオ尿素を用いた鎖状スルフィド合成法の報告例があるが [1]、チオ尿素は一方でα-ハロケトンと容易に Hantzsch 反応を起こしてアミノチアゾールを生成することも知られている [2]。また、現代では人体や環境に対して毒性の低い試薬を用いる環境調和型の合成法が望まれる。そこで本研究ではチオアミド誘導体とα-ブロモアセトフェノンを基質とする環境にやさしい条件での環状スルフィド合成を検討した。

チオアセトアミドとα-ブロモアセトフェノンを水溶媒中室温で 2h 反応させたところ目的のフェニルチアゾールが収率 73%で得られた。本反応についてカルボニル基のα位またはフェニル基に置換基をもつ基質を用いて汎用性の検討を行った。さらにこれらの反応について分子軌道計算を用いて反応機構の解析を行った。



R^1 = H, Cl, OMe
R^2 = H, Me, Ph

1) H. Firouzababi, N. Iranpoor, M. Abbasi, *Tetrahedron,* **2009**, *65*, 5293.
2) J. R. Byers, J. B. Dickey, *Org. Synth.*, **1939**, *19*, 10.

© The Chemical Society of Japan

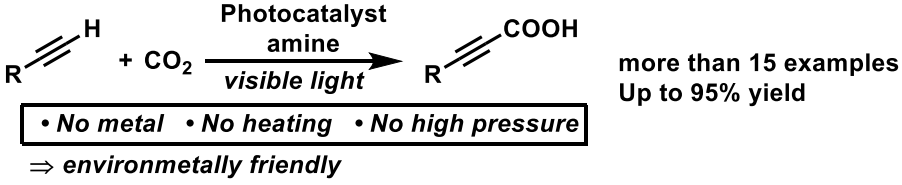
CO_2 を原料とする末端アルキンの光触媒的カルボキシル化反応

（東理大院工）○宇野 修平・今堀 龍志
Photocatalytic Carboxylation of terminal alkynes using CO_2 (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Shuhei Uno, Tatsushi Imahori

Carboxylation with CO_2 forming a C-C bond is valuable method for regeneration of chemicals from emitted CO_2 in carbon-recycle technologies. However, most of the reported reactions use metal reagent or metal catalyst at hard conditions with heating and/or high pressure, which induced waste of rare metal resource and energy. On the other hand, photoredox catalysis enables energy-efficient and low-CO_2 emission chemical transformations using sunlight. While a few reports of photoredox carboxylation with CO_2 have been reported so far,[1] more efficient photocatalytic C-H carboxylation with CO_2 is quite limited, in which applicable substrates have an appropriate C-H bond with low bond dissociation energy due to the radical mechanism. In this study, we have developed a photocatalytic C-H carboxylation of terminal alkynes with CO_2 using cyanoarene photoredox catalyst and catalytic amine system. C-H bond of terminal alkynes has extremely high bond dissociation energy. This reaction proceeds without heating, high pressure, metal catalyst, and metal reagent, and showed broad substrate scope. Mechanistic studies are currently underway.
Keywords : Photoredox catalyst; Carboxylation; Carbon dioxide; Terminal alkyne

CO_2 を原料とするカルボキシル化反応は、C—C 結合を形成し、多彩な機能性化学品を合成する手法として有効であるが、これまでに報告されている CO_2 を用いたC—C結合形成反応は、加熱や高圧条件等の高エネルギー条件が必要である点や多量の金属廃棄物を生じる点など、実用化の観点から問題がある。

光酸化還元触媒反応は太陽光エネルギーを用いた低コスト・低 CO_2 排出の化学変換であり、光酸化還元触媒を用いる CO_2 を原料とするカルボキシル化反応が数例報告されている[1]。しかしながら、より効率的な反応である C—H 結合の直接カルボキシル化反応は極めて少なく、またラジカル中間体を生成しやすい結合解離エネルギーが低い C—H 結合を有する反応基質に適用が限られる。本研究では、結合解離エネルギーの大きい末端アルキンと CO_2 の光酸化還元触媒 Csp—H カルボキシル化反応の開発を行った。シアノアレーン系光酸化還元触媒と、触媒量のアミンを用いることで、加熱・加圧を必要とせず、遷移金属を用いない基質適用性の広い CO_2 資源化を実現した。現在、反応機構解析を行なっており、更なる展開につなげる。



1) Review: J. Jung, et al., *Synthesis,* **2021**, *53*, 3263-3278

© The Chemical Society of Japan

可視光レドックス触媒を用いた三成分連結反応による α-チオオキシムの合成

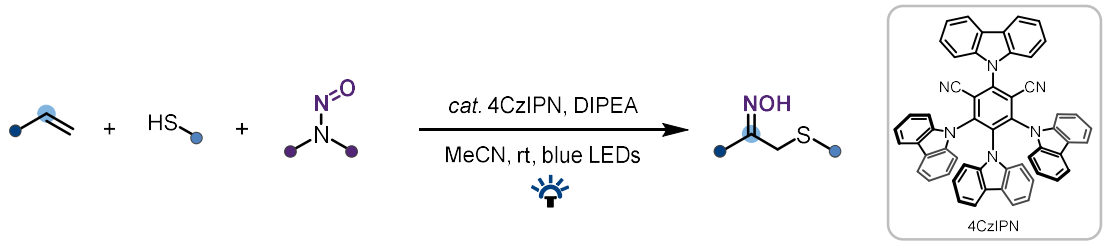
（岡山大工[1]・岡山大院環境生命自然[2]）○田村 俊樹[1]・山崎 賢[2]・秋元 秀太[2]・三浦 智也[2]

Photoinduced Synthesis of α-Thiooximes by Three-Component Coupling Reaction ([1]*School of Engineering, Okayama University*, [2]*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Toshiki Tamura,[1] Ken Yamazaki,[2] Shuta Akimoto,[2] Tomoya Miura[2]

An efficient formation of C–S bonds is an important reaction because sulfur atoms are found in numerous natural products and bioactive compounds.[1] In addition, oximes are useful precursors for a wide variety of chemical transformations.[2] In this study, we have developed a three-component coupling reaction between styrenes, thiols, and *N*-nitrosamines for the efficient synthesis of α-thiooximes using 4CzIPN under blue light irradiation. This methodology exhibits an excellent functional group tolerance and substrate scope. Furthermore, α-thiooximes synthesized in this study can be further transformed into complex sulfur-containing compounds.

Keywords : α-Thiooxime; Visible-Light Photoredox Catalyst; Three-Component Coupling Reaction; N-Nitrosamine; Thiol

硫黄原子は様々な天然物や医薬品に含まれており、効率的な炭素-硫黄結合の形成は重要な反応である[1)]。また、オキシムは多様な化学変換が可能であり、有用な前駆体である[2)]。本研究では、4CzIPN 存在下で青色 LED を照射することにより、スチレン、チオール及び *N*-ニトロソアミンの三成分から α-チオオキシムが高収率で得られることを見出した。優れた官能基許容性を示しており、幅広い基質に適応可能である。さらに、得られた α-チオオキシムはさらなる変換が可能であり、複雑な含硫黄化合物の合成にも応用可能である。



1) P. Chauhan, S. Mahajan, D. Enders, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8807.
2) (a) D. S. Bolotin, N. A. Bokach, M. Ya. Demakova, V. Yu. Kukushkin, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13039; (b) Z. Mirjafary, M. Abdoli, H. Saeidian, S. Boroon, A. Kakanejadifard, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 79361.

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-4am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：安井 孝介、田口 純平

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1133-4am-01]
芳香族アルコールの脱水・芳香族化によるポリアセン誘導体の合成
○湯浅 遼太[1]、羽村 季之[1] (1. 関西学院大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1133-4am-02]
[6]ヘリセンの拡張体の合成およびその特性
○宮本 誠也[1]、宮坂 誠[1] (1. 東京電機大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1133-4am-03]
ブロモ基の転位を利用したナフタレンの非対称化とその位置選択的変換反応
○畑山 奈々[1]、岩井 健人[1]、西脇 永敏[1] (1. 高知工科大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1133-4am-04]
分子内C–Hアミノ化を鍵反応とする螺旋環内縁部に置換基を有するアザオキサ[6]ヘリセンの合成
○守田 修士[1]、雷 松[1]、井川 和宣[1]、友岡 克彦[2]、入江 亮[1] (1. 熊本大学、2. 九州大学)

英語
9:40 ~ 9:50
[E1133-4am-05]
KO^{t}Bu触媒による*N*-ベンジルアミドの1,2-アシル転位反応を経るイソインドールへの変換反応
○島住 竜馬[1]、森本 もえ[2]、鳶巣 守[1,3] (1. 阪大院工、2. 阪大工、3. ICS-OTRI)

9:50 ~ 10:00
休憩

英語
10:00 ~ 10:10
[E1133-4am-06]
ポヴァロフ反応による新規テトラアリールジアザクリセンのワンポット合成
○単 元戎[1]、神原 貴樹[1]、桑原 純平[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1133-4am-07]
Friedel-Crafts型環化反応を駆使したCF_3基含有ジベンゾフルベン誘導体の合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○野口 悠星[1]、安井 基博[1]、山田 重之[1]、今野 勉[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1133-4am-08]
*N*ーアリールオキサミン酸を二官能基化剤とするアルキンのカルバモイルアリール化反応
○岳 高帆[2]、呉 迪[2]、塩塚 朗[2]、関根 康平[1,2]、國信 洋一郎[1,2] (1. 九大先導研、2. 九大院総理工)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1133-4am-09]
系中結晶化を利用したモノ選択的なメカノケミカル芳香族求核置換反応
○川村 聡太[1]、久保田 浩司[1,2]、伊藤 肇[1,2] (1. 北海道大学大学院工学研究院、2. 北海道大学化学反応創成研究拠点)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1133-4am-10]
スルホキシイミンの反応性に基づく3置換アルケンの立体選択的合成
○安井 孝介[1]、富島 佑一郎[2]、平野 康次[1] (1. 阪大院工、2. 阪大工学部)

10:50 ~ 11:00
休憩

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1133-4am-11]
Cadogan反応を利用したジベンゾチオフェノピロールの合成
○谷岡 雄真[1]、森 重樹[2]、髙瀬 雅祥[1]、宇野 英満[1] (1. 愛媛大院理工、2. 愛媛大ADRES)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1133-4am-12]
o-ビニルベンジルジアゾエステルからの2,3-ベンゾジアゼピン形成反応
○直井 一樹[1]、黒木 智也[1]、南雲 紳史[1] (1. 工学院大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1133-4am-13]
ナフトベンゾフラノール誘導体の位置選択的ハロゲン化とクロスカップリングによる新規ヘテロビアリール類の合成
○雷 松[1]、中島 涼菜[1]、守田 修士[1]、井川 和宣[1]、友岡 克彦[2]、入江 亮[1] (1. 熊本大学、2. 九州大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1133-4am-14]
電子供与性基を導入したジアザペロピレンの合成と性質
稲田 秀真[1]、政二 康文[2]、舘 祥光[1,2]、○小嵜 正敏[1,2] (1. 大阪公立大学、2. 大阪市立大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

芳香族アルコールの脱水・芳香族化によるポリアセン誘導体の合成

（関西学院大院理工）○湯浅 遼太・羽村 季之
Synthesis of polyacene derivatives via dehydrative aromatization of aromatic alcohols (*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○Ryota Yuasa, Toshiyuki Hamura

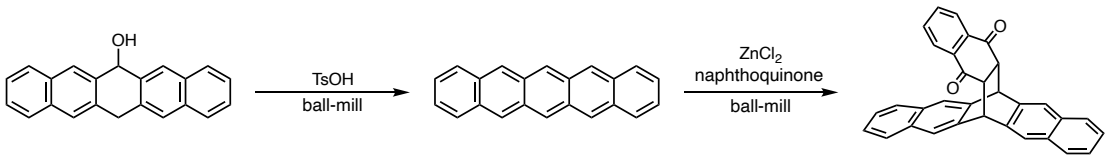
Polyacenes exhibit unique physical properties due to their characteristic pi-conjugated structures, and therefore creation of novel functional materials has been actively studied. The synthesis of high-ordered polyacenes, however, remains difficult owing to the susceptibility to photooxidation and poor solubility. Moreover, regioselective functionalization method for the polyacene skeleton is limited, which hampers the selective synthesis of functionalized derivatives. We report herein an efficient synthesis of polycyclic aromatic compounds, including high-ordered polyacenes, using dehydrative aromatization of aromatic alcohols. Also described is functionalization of these compounds.

An example is shown below. Thus, upon grinding of pentacene-mono-ol **1**, prepared by reduction of pentacenequinone, with *p*-TsOH in the ball mill, dehydrative aromatization occurred to give pentacene **2**. Subsequent solid-state cycloaddition of **2** with naphthoquinone in the presence of $ZnCl_2$ gave cycloadduct **3** in good yield.

Keyword：polyacene; pi-conjugated structure; functional material; polycyclic aromatic compounds.

ポリアセンは、その特徴的なπ共役構造に起因する独特な物性を示し、これを利用した機能性材料の創製が盛んに研究されている。しかし、ベンゼン環が高度に縮環した分子は光酸化を受けやすい上に難溶性のため、その合成は容易ではない。また、ポリアセン骨格への位置選択的な官能基導入法が欠如しているため、置換誘導体の合成も乏しいのが現状である。今回我々は、芳香族アルコールの脱水・芳香族化を利用してポリアセンを含む多環式芳香族化合物の簡便な合成法を開発した。また、得られる化合物の官能基化も検討したので、報告する。

下に、その一例を示した。すなわち、ペンタセンキノンを還元して得られるペンタセンモノオール **1** と *p*-TsOH をボールミルを用いて粉砕・混合すると、脱水・芳香族化により、ペンタセン **2** を得ることができた。さらに、これとナフトキノンとの環化付加反応をボールミルを用いて行うと、対応する環化付加体 **3** を収率良く与えた。



1 **2** **3**

© The Chemical Society of Japan

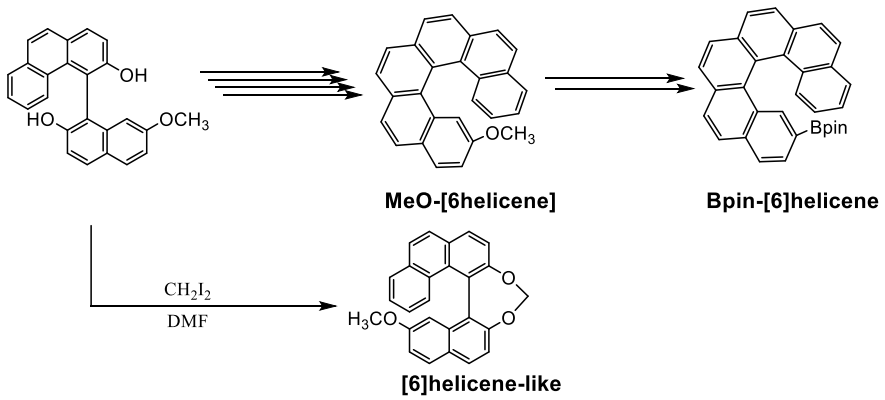
2 位に置換基を有する[6]ヘリセンの拡張体と疑[6]ヘリセンの合成およびその特性

(東電大院工)　○宮本　誠也・宮坂　誠
Synthesis and proprties of [6]helicenes, extensions of [6]helicenes with substituents at the 2-position and suspected [6]helicenes (*[1]Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University)*○Masaya Miyamoto, Makoto Miyasaka

[*n*]Helicenes are inherent chiral molecules and exhibit unique chiroptical properties. Due to its chirality based on the helical structure, it has been attracting attention in the field of chiral materials in recent years. Specific features include high optical properties such as high optical rotation, circularly polarized luminescence (CPL), and circular dichroism (CD). On the other hand, [*n*]helicenes have the disadvantage of low fluorescence quantum yields and poor luminescence. In this study, we synthesize and characterize [6]helicene-like derivatives based on [6]helicene having a substituent at position 2 and their extensions.

Keywords : [6]Helicene , polycyclic aromatic hydrocarbon

ヘリセンとはベンゼン環がオルト位で縮環したらせん状の多環芳香族化合物である[1]。らせん構造に基づくキラリティーにより近年、キラル材料の分野で注目されている。具体的な特徴としては高い旋光性、円偏光発光(CPL)、円偏光二色性(CD)などの優れた光学特性が挙げられる[2]。一方でヘリセンは蛍光量子収率が低く発光性に乏しいという欠点が挙げられる[3]。本研究では、2 位に置換基を有する[6]ヘリセンを基盤としその拡張体の合成および対応する[6]ヘリセンライク誘導体の合成とその特性評価を行う。



1) Matsuda, C. *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28, e202200132
2) Abhervé, A. *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2022**, e202200010
3) Sapir, M. *et al., Chem. Phys. Lett*., **1975**, 36, 108~110

© The Chemical Society of Japan

ブロモ基の転位を利用したナフタレンの非対称化とその位置選択的変換反応

（高知工大理工）○畑山 奈々・岩井 健人・西脇 永敏

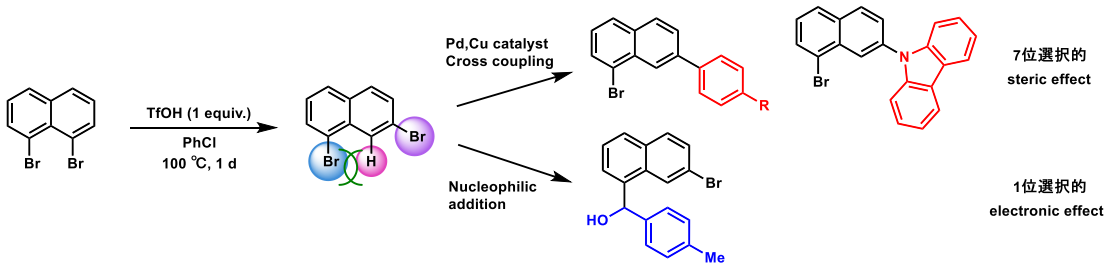
Desymmetrization of Naphthalene Framework *via* Bromo Rearrangement and the Regioselective Chemical Transformation (*School of Engineering Science, Kochi University of Technology*) ○Nana Hatayama, Kento Iwai, Nagatoshi Nishiwaki

Polyhaloarenes are useful building blocks for functional materials; especially, non-symmetric polyhaloarenes are desired to achieve the versatile molecular design. In this perspective, desymmetrization of 1,8-dibromonaphthalene and further chemical transformation were studied using steric-distortion-promoted halo-Jacobsen reaction.[1)] A reaction of 1,8-dibromonaphthalene with TfOH induced 1,2-rearrangement of a bromo group to afford 1,7-dibromonaphthalene. Two independent bromo groups of the product prompted us to study on regioselective chemical conversions. When the obtained 1,7-dibromonaphthalene was subjected to transition-metal-catalyzed cross-coupling reaction, reactions occurred regioselectively at 7-position. On the other hand, nucleophilic addition reactions to aldehydes *via* Br–Li exchange proceeded regioselectively at the 1-position. These differences might be caused by the different steric and electronic effects at each position.

Keywords : Desymmetrization of naphthalene; Bromo rearrangement; Cross coupling; Regioselective transformation

ポリハロアレーンは機能性材料の合成ユニットとして有用であり、その中でも非対称なポリハロアレーンは多彩な分子デザインを可能にする魅力的なユニットである。今回我々はジブロモナフタレンに着目し、最近開発した骨格歪みを利用した Halo-Jacobsen 反応[1)]を用いることで非対称ナフタレンの合成とその変換反応を試みた。

1,8-ジブロモナフタレンに TfOH を作用させたところ、ブロモ基の 1,2-転位が進行し、1,7-ジブロモナフタレンを与えることを見出した。1,7-ジブロモナフタレンは環境の異なる二つのブロモ基を有していることから位置選択的な変換反応が期待される。種々の変換反応の検討を行なったところ、遷移金属触媒を用いたクロスカップリングでは、7 位選択的に反応が進行し、臭素–リチウム交換を経由したアルデヒドへの求核付加反応では、1 位選択的に付加体が得られることを明らかにした。これらの反応性の違いは、各反応部位での立体的および電子的な効果が影響していると考えられる。



(1) *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 9409.

© The Chemical Society of Japan

分子内 C–H アミノ化を鍵反応とする螺旋環内縁部に置換基を有するアザオキサ[6]ヘリセンの合成

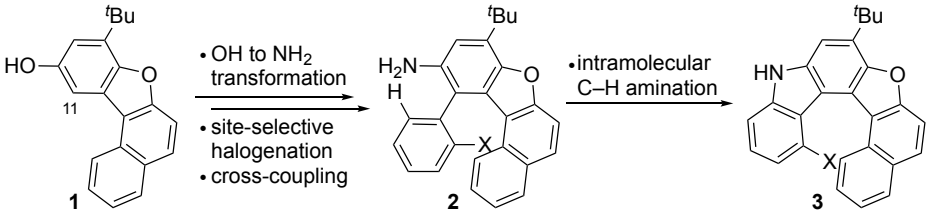
（熊大院自然[1]・熊大院先端[2]・九大先導研[3]）○守田 修士[1]・雷 松[1]・井川 和宣[2]・友岡 克彦[3]・入江 亮[2]

Synthesis of Internal-edge-substituted Azaoxa[6]helicenes by Intramolecular C–H Amination as a Key Reaction ([1]*GSST, Kumamoto University*, [2]*FAST, Kumamoto University*, [3]*IMCE, Kyushu University*) ○Syuji Morita,[1] Song Lei,[1] Kazunobu Igawa,[2] Katsuhiko Tomooka,[3] Ryo Irie[2]

Internal-edge-functionalized helicenes are fascinating chiral molecules because of their potential applications as chiral ligands and organocatalysts. However, their synthesis requires the introduction of a functional group into the sterically hindered internal-edge of helical ring flameworks and thus, has remained a challenge. In order to address this problem, we examined the synthesis of internal-edge-substituted heterohelicenes starting from the naphthobenzofuranol **1**.[1] After various attempts, **1** was successfully converted to the naphthobenzofuranamines **2** with an *o*-substituted phenyl group at the C11 position via the OH to NH_2 transformation, siteselective aromatic halogenation, and crosscoupling reactions. Furthermore, the intramolecular C–H amination of **2** was accomplished to afford the novel azaoxa[6]helicenes **3** with an internal substituent (X). In this presentation, details of the synthesis of **3** will be reported.

Keywords : Heterohelicene; Helical chirality; Stereochemical behavior; C–H amination; Intramolecular heterocyclization

螺旋環の内縁部が官能基化されたヘリセンは，不斉配位子や有機触媒としての応用が期待される興味深いキラル分子である．しかしながら，その合成は立体障害の大きな螺旋環内縁部への官能基の導入が求められるため，これまで困難とされていた．これに対して今回，ナフトベンゾフラノール **1**[1)]を出発原料として内縁置換ヘテロヘリセンの合成を種々検討した．その結果，ヒドロキシ基のアミノ基への変換，位置選択的芳香族ハロゲン化およびクロスカップリングを用いて，**1** を 11 位にオルト置換フェニル基が導入されたナフトベンゾフランアミン **2** に変換することに成功した．さらに，その分子内 C–H アミノ化によって内縁部に置換基（X）を有する新規アザオキサ[6]ヘリセン **3** の合成を達成した．本発表では，ヘテロヘリセン **3** の合成の詳細について報告する．



1) 中島涼菜，荒江祥永，井川和宣，友岡克彦，入江亮，日本化学会第 103 春季年会，K703-3pm-12 (2023).

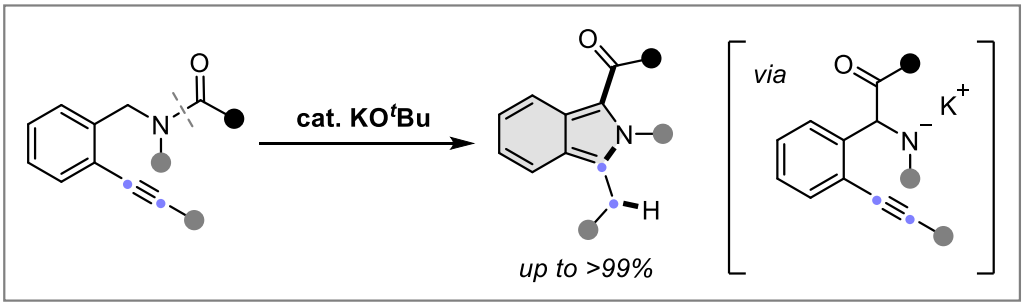
© The Chemical Society of Japan

KO^{t}Bu-Catalyzed Transformation of *N*-Benzylamides to Isoindoles via 1,2-Acyl Shift

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Univ.*, [2]*School of Engineering, Osaka Univ.*, [3]*ICS-OTRI, Osaka Univ.*)
○Ryoma Shimazumi,[1] Moe Morimoto,[2] Mamoru Tobisu[1,3]
Keywords: Isoindole; 1,2-Acyl Shift; Amide

Isoindoles, which are aromatic heterocycles containing a benzo-fused pyrrole ring system with 10π electrons,[1] are common motifs found in a range of organic fluorescent materials and biologically active compounds.[2] However, the inherent instability of isoindole derivatives makes their preparation challenging, and simpler and more straightforward methods needs to be developed.[3]

We report herein a KO^{t}Bu-catalyzed method for the synthesis of isoindole derivatives from *N*-benzylamides bearing an ortho alkynyl group, which features an atom economy of 100%.



1) R. Bonnett, S. A. North, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1981**, *29*, 341. 2) K. Speck, T. Magauer, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2048. 3) Selected reviews for the synthetic method and properties of isoindoles: a) T. S. A. Heugebaert, B. I. Roman, C. V. Stevens, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 562. b) R. A. Weintraub, X. Wang, *Synthesis* **2023**, *55*, 519.

.

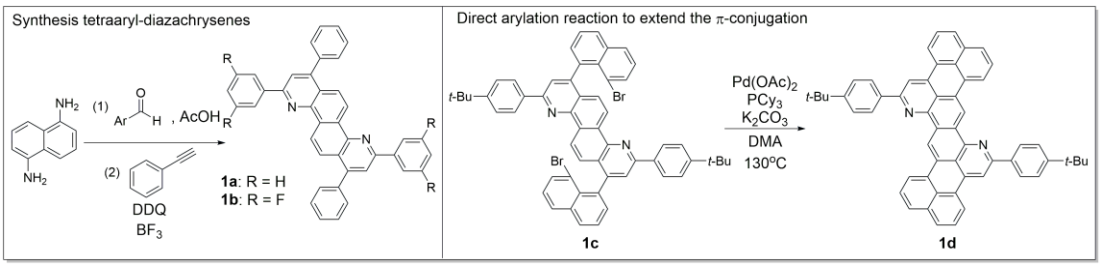
© The Chemical Society of Japan

One-pot Synthesis of Novel Tetraaryl-Diazachrysenes via the Povarov Reaction

([1]*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Yuanrong Shan,[1] Takaki Kanbara,[1] Junpei Kuwabara[1]

Keywords: aza-PAHs; Povarov reaction; Multicomponent reaction; Diazachrysene

The Povarov reaction is renowned in synthetic chemistry for its efficiency in constructing complex and diverse aza-polycyclic aromatic hydrocarbons (aza-PAHs). These structures are pivotal in various optoelectronic applications, including organic light emitting diodes (OLEDs) and organic field-effect transistors (OFETs). In previous work, the synthesis of 1,7-phenanthroline derivatives via this method has streamlined the production of intricate phenanthroline isomers, serving as optoelectronic materials[1]. This study investigates the Povarov reaction to develop novel tetraaryl-diazachrysenes, expected to exhibit more efficient charge transporting properties.



This research successfully designed and synthesized a series of 4,10-diazachrysene derivatives. After formation of the diimines from the amine and aldehyde, the alkyne, BF_3 and DDQ were added to conduct the Povarov reaction. Compounds **1a**-**1c** were obtained by this method and characterized by ^{1}H NMR and Mass spectroscopies. In addition, single crystal X-ray structure analysis revealed the crystal structure of **1a**. Intramolecular direct arylation[2] of the Br-substituted derivative (**1c**) was investigated to extend the π-conjugation.[3] Optimizing reaction conditions and purification method enable to afford compound **1d**. The structure of **1d** was determined by ^{1}H NMR and MALDI-TOF Mass spectroscopies.

On their optoelectronic properties, compound **1a** was found to serve as a hole-blocking and electron-transporting material for OLEDs. However, compound **1b** was unsuitable for device application due to inadequate film-forming. The optical properties of compound **1d** are currently being investigated to evaluate the effect of extension of π-conjugation.

The Povarov reactions of amine, aldehyde and alkyne have enabled to give tetraaryl-diazachrysenes with desired substituents (F and Br). This method is a facile method for preparation of new aza-PAHs and intermediates for synthesizing complex compounds.

1) S. Yamamoto *et al*., *J. Org. Chem*. **2021,** *86*, 7920. 2) H. Shinokubo *et al*., *Chem. Sci.,* **2018**, *9*, 819. 3) Y. S. Park *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3352.

© The Chemical Society of Japan

Friedel-Crafts 型環化反応を駆使した CF_3 基含有ジベンゾフルベン誘導体の合成

（京工繊大工芸）野口 悠星・安井 基博・山田 重之・今野 勉

Synthesis of dibenzofulvene derivatives containing a trifluoromethyl group *via* Friedel-Crafts type cyclization reaction (*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Yusei Noguchi, Motohiro Yasui, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno

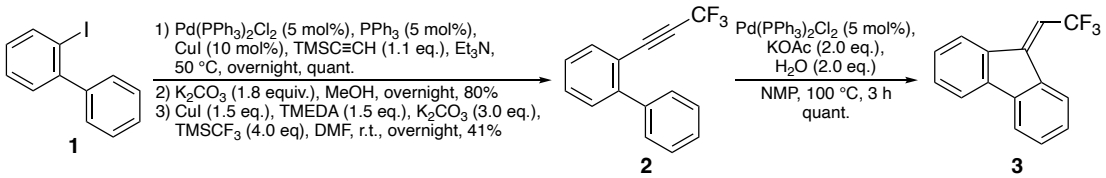
Catalytic cyclization using *o*-alkynyl biaryls is one of the most powerful synthetic tools to construct polycyclic aromatic compounds in a single step, and has been attracted enormous attention from many synthetic chemists. Despite such utilities, there has been no report on the reaction using *o*-perfluoroalkynyl biaryls so far. In this study, we examined a synthetic method for the preparation of various fluorine-containing biaryls and their catalytic cyclization.

o-Alkynyl biaryl, 2-(3,3,3-trifluoro-1-propyn-1-yl)-1,1'-biphenyl could be prepared *via* Sonogashira coupling using *o*-iodobiphenyl and TMSC≡CH, followed by the removal of TMS group and the subsequent trifluoromethylation. Then, treatment of the obtained *o*-alkynyl biaryl with a catalytic amount of $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 2.0 eq. each of KOAc and H_2O in NMP at 100 °C for 3 h gave the desired CF_3-containing dibenzofulvene quantitatively.

Keywords : Fluorine; o-Alkynyl biphenyl; Friedel-Crafts type reaction; 5-exo-dig Cyclization; Dibenzofulvene

o−アルキニルビアリールを用いた触媒的環化反応は，多環芳香族化合物を一挙に構築できる極めて強力な合成法の 1 つであることから，これまでに多くの合成化学者による詳細な研究例が報告されている。同様に，オルト位にペルフルオロアルキニル基を有するビアリールを用いた触媒的環化反応を行えば，これまでにない新規な含フッ素多環芳香族化合物を合成できることから，大きな期待が寄せられるが，未だ報告例は皆無である。これは，基質となる含フッ素ビアリールの調製が困難であることに由来する。そこで本研究では，各種含フッ素ビアール化合物の調製法を確立し，この基質を用いた触媒的環化反応を詳細に検討することにした。

まず，容易に入手可能な *o*−ヨードビフェニル **1** に対し[1]，トリメチルシリルアセチレンを用いた薗頭カップリング反応を行い，続いてトリメチルシリル基を除去した後，Qing らの手法に従い[2]，末端アルキンのトリフルオロメチル化を実行することで，所望の含フッ素ビフェニル **2** が調製できた。こうして得られた基質 **2** に対し，各種環化反応条件を精査したところ，NMP 溶媒中，5 mol%の $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 存在下，基質に対して 2.0 当量の KOAc ならびに水を作用させ，100 ℃ で 3 時間撹拌すると，環化反応が極めてスムーズに進行し，目的の CF_3 基含有ジベンゾフルベン **3** を定量的に与えることがわかった[3]。



1 **2** **3**

1) H. Jiang, Y. Zhang, D. Chen, B. Zhou, Y. Zhang, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2032-2035.
2) L. Chu, F.-L. Qing, *J. Am. Chem. Soc*. **2010**, *132*, 7262-7263.
3) N. Chernyak, V. Gevorgyan, *Adv. Synth. Catal.* **2009***, 351,* 1101‐1114.

© The Chemical Society of Japan

*N*ーアリールオキサミン酸を二官能基化剤とするアルキンのカルバモイルアリール化反応

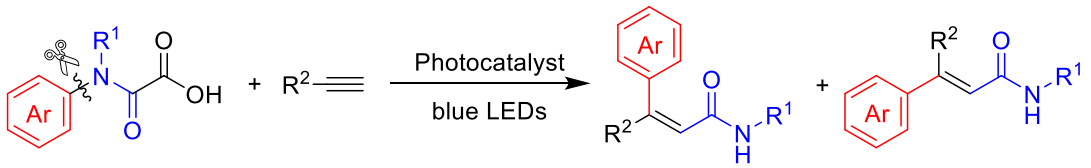
(九大先導研[1]・九大院総理工[2]) ○岳 高帆[2]・呉 迪[2]・塩塚 朗[2]・関根 康平[1,2]・國信 洋一郎[1,2]

Carbamoylarylation of Alkynes Using *N*-Aryl Oxamic Acids as Bifunctional Reagents ([1]*IMCE, Kyushu University*, [2]*IGSES, Kyushu University*) ○Gaofan Yue,[1] Di Wu,[1] Akira Shiozuka,[1] Kohei Sekine,[1,2] Yoichiro Kuninobu[1,2]

Direct bifunctionalization of alkynes is one of the most efficient approaches toward the synthesis of multi-substituted alkenes. Our group has recently developed visible-light induced carbamoylarylation of alkenes via the C(aryl)–N bond cleavage of *N*-aryl oxamic acids. In this reaction, the addition of a carbamoyl radical to an alkene, resulting in 1,4-aryl rearrangement via the cleavage of C(aryl)–N bond to afford arylpropanamides. In this study, we found that the above-mentioned carbamoylarylation was also applicable for alkynes to give the corresponding acrylamide derivatives in high yields.

Keywords : C–N Bond Cleavage; Carbamoylarylation; Aryl Migration; Alkyne; Organic Photochemical Reaction

アルキンの直接的な二官能基化は、多置換アルケンの効率的な合成法として有用である。我々は、これまでに、*N*ーアリールオキサミン酸の芳香族炭素ー窒素結合切断を伴うアルケンの可視光駆動型カルバモイルアリール化反応を開発した。この反応では、カルバモイルラジカルのアルケンへの付加、それに続く芳香族炭素ー窒素結合の切断を伴う 1, 4-アリール転位が進行し、アリールプロパンアミドが得られたものと想定している。今回、アルキンに対しても、上述の *N*ーアリールオキサミン酸を用いるカルバモイルアリール化反応が適用でき、対応するアクリルアミド誘導体が高収率で得られたので報告する。



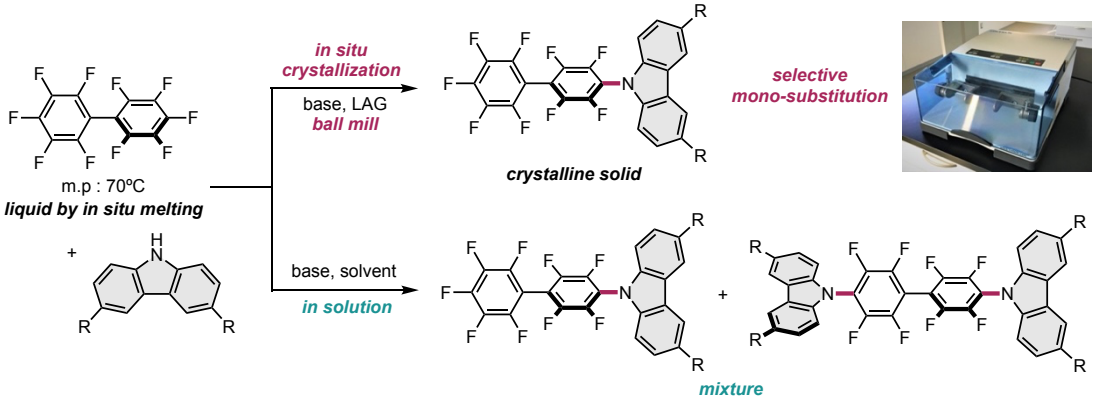
© The Chemical Society of Japan

系中結晶化を利用したモノ選択的な芳香族求核置換反応

(北大院工[1]・WPI-ICReDD[2]) ○川村 聡太[1]・久保田 浩司[1,2]・伊藤 肇[1,2]
Mono-Selective Mechanochemical Nucleophilic Aromatic Substitution Enabled by In-situ Crystallization. ([1]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Sota Kawamura,[1] Koji Kubota,[1,2] Hajime Ito[1,2]

Nucleophilic aromatic substitution reactions are widely used for the preparation of organic materials and pharmaceuticals. However, it is difficult to synthesize a mono-substituted product with high selectivity for substrates bearing several potentially reactive sites, often leading to mixtures of multi-substituted products. Recently, our group reported a mechanochemical mono-selective arylation of dibromoarene by *in situ* crystallization.[1] In this approach, the selectivity is controlled by the reactivity difference in which liquid starting materials are more reactive than solid mono-arylated products under solvent-less mechanochemical conditions. In this study, we found that the mono-selective nucleophilic aromatic substitution of polyfluoroarenes with carbazole-based nucleophiles proceeded by utilizing analogous *in situ* crystallization strategy.
Keywords: Mechanochemistry, Ball mill, Carbazole, In-situ crystallization, Mono-selective

芳香族求核置換は、機能性材料や医薬品の合成などに幅広く用いられており、非常に重要な反応である。しかし、反応点を複数有する基質においては、一置換体を選択的に得ることは困難であり、多くの場合、多置換体との混合物として得られる。当研究室は以前、系中結晶化を利用したジブロモアレーンのモノ選択的アリール化反応を報告している[1]。無溶媒メカノケミカル反応条件においては、モノアリール化で生じる固体のモノアリール化体が、液体の出発原料に比べて反応性が低い。この反応性の違いによってモノ選択性が実現している。本研究では、この系中結晶化を利用した合成ストラテジーにより、カルバゾール類を求核剤として用いたポリフッ素芳香族化合物のモノ選択的芳香族求核置換反応の開発に成功した。



1) T. Seo, K. Kubota, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9884.

© The Chemical Society of Japan

スルホキシイミンの反応性に基づく 3 置換アルケンの立体選択的合成

（阪大院工[1]・阪大工学部[2]）○安井 孝介[1]・富島 佑一郎[2]・平野 康次[1]

Stereoselective Synthesis of Trisubstituted Alkenes Enabled by the Reactivity of Sulfoximine

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University,* [2]*School of Engineering, Osaka University*) ○Kosuke Yasui,[1] Yuichiro Tomishima,[2] Koji Hirano[1]

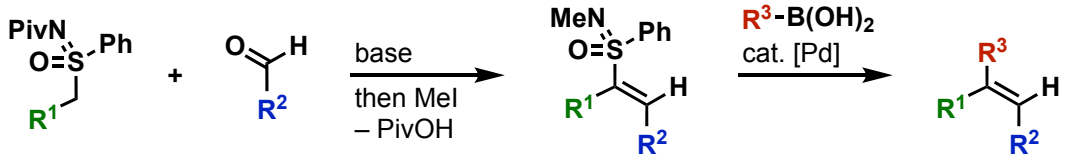
Although multi-substituted alkenes are pervasive structures in natural products and functional materials, their stereoselective construction is still challenging. Transition-metal-catalyzed cross-coupling reaction is one of the most reliable methods for the formation of this structure. However, preparation of the substrate, alkene with a leaving group, is also challenging, decreasing the synthetic utility of cross-coupling reactions.

Based on the hypothesis that condensation reaction, providing multi-substituted alkenes with a leaving group, should enhance the utility, we focused on the use of sulfoximine. As a result, we developed the condensation of alkyl sulfonimines with aldehydes, forming vinyl sulfoximines in a stereoselective manner. Furthermore, we developed a Pd-catalyzed cross-coupling reaction between the resulting vinyl sulfoximines and boronic acid, providing trisubstituted alkenes via the cleavage of the C–S bond. Since the corresponding vinyl sulfone did not undergo these reactions at all, a series of transformations is peculiar to sulfoximine.

Keywords : sulfoximine; condensation; cross-coupling; trisubstituted alkenes

多置換アルケンは天然物や機能性分子に広く見られる一方，その立体選択的な合成は依然として難しい．多置換アルケンを得る手法として，遷移金属触媒によるクロスカップリング反応が有効である．しかし，原料である脱離基をもつ多置換アルケンも同様に入手しがたいことがボトルネックであり，その有用性を最大限に活かす上で喫緊の課題となっている．

本研究では，脱離基をもつ多置換アルケンを縮合で合成できれば，その有用性を十分に活かせると考え，スルホキシイミンに着目した．その結果，アルキルスルホキシイミンとアルデヒドとの縮合によるビニルスルホキシイミンの立体選択的な合成法を見出した．ビニルスルホキシイミンの C–S 結合は Ni 触媒と有機亜鉛試薬により変換可能である．[1]より入手容易で安定な有機ホウ素試薬で代用できれば好ましいと考え，反応条件を精査した．その結果，適切な配位子をもつ Pd 触媒により有機ホウ素試薬を用いて 3 置換アルケンを立体選択的に合成できることを見出した．一連の変換は対応するスルホンでは実現できない，スルホキシイミンに特有のものである．



Piv = CO*t*Bu

1) Erdelmeier, I.; Gais, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1125.

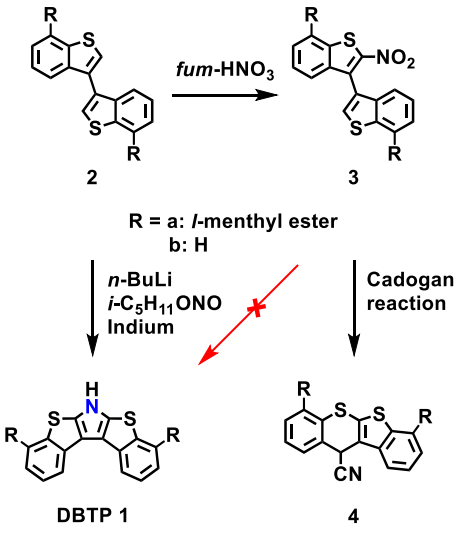
© The Chemical Society of Japan

Cadogan 反応を利用したジベンゾチオフェノピロールの合成

（愛媛大院理工[1]・愛媛大 ADRES[2]）○谷岡雄真[1]・森 重樹[2]・髙瀬雅祥[1]・宇野英満[1]
Synthesis of di(1-benzothiopheno)pyrrole *via* Cadogan reaction (*[1]Graduate School of Science and Engineering and [2]Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University*)
○Yuma Tanioka,[1] Shigeki Mori,[2] Masayoshi Takase,[1] and Hidemitsu Uno[1]

The development of new synthetic methods to construct carbazole analogues and elucidation of their physical properties are desired due to their distinctive optical and electronic properties.[1] The Cadogan cyclization is one of the most useful method to synthesize carbazoles. In 2008, Qi *et al.* reported the synthesis of di(1-benzothiopheno)[2,3-*b*:3′,2′-*d*]pyrrole (**DBTP**) *via* the Cadogan reaction.[2] However, the synthesis of **DBTP** from **3** was unsuccessful by our hands. Therefore, we examined the products and developed a method to construct **DBTP** skeleton. The Cadogan cyclization with ester substituents at the 7- and 7'-positions of **3a** afforded the desired **DBTP 1a** in low yield. A similar reaction with pristine **3b** afforded thiophene-ring-opening products **4b** and further reacted compounds. The structure of the ring-opening products were characterized by single-crystal structure analysis and the generation mechanism of the products was deduced. Unsubstituted **DBTP 1b** was obtained from **2b** in a one-pot three-step reaction.
Keywords : Cadogan cyclization, di(1-benzothiopheno)pyrrole

カルバゾール類は興味深い光学・電子的特性を示すことから、新たな類縁体の構築と物性解明が望まれている[1]。カルバゾール骨格を構築する最も有用な合成法の一つに Cadogan 反応が知られている。2008 年、Qi らによって Cadogan 反応を用いたジ（1-ベンゾチオフェノ）[2,3-*b*:3′,2′-*d*]ピロール (**DBTP**) の合成が報告された[2]。しかし既報に従って化合物 **3** から **DBTP** の合成を試みたところ、**DBTP** とは異なる複数の生成物が得られた。そこで、生成物について調査を行うとともに、Cadogan 反応を用いた新たな **DBTP** 骨格の構築手法の開発を行った。



7 位および 7'位にエステルを有する **3a** を用いて Cadogan 反応を試みたところ、低収率で **DBTP 1a** が得られた。一方、エステル基を持たない無置換体 **3b** では、**4b** を主生成物とするチオフェン環が開環した複数の化合物が得られた。それら化合物の構造は単結晶構造解析により明らかにし、生成機構を推定した。無置換 **DBTP 1b** は、**2b** から３段階の反応をワンポットで行うことで得られた。

[1] L. A. T. Allen *et al., Org. Biomol. Chem.,* **2023**, *21*, 8956.
[2] T. Qi *et al*., *Chem. Commun*., **2008**, *46*, 6227.

© The Chemical Society of Japan

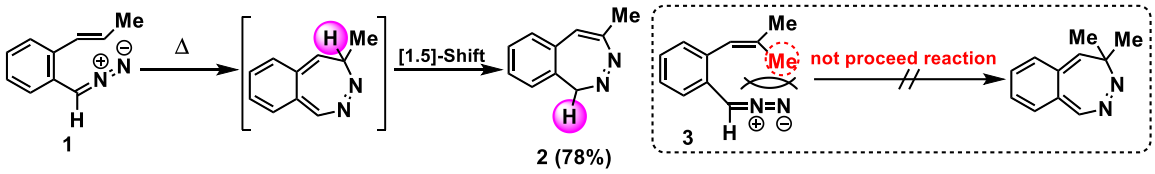
o-ビニルベンジルジアゾエステルからの 2,3-ベンゾジアゼピン形成反応

（工学院大学 先進工[1]）○直井　一樹[1]・黒木智也[1]・南雲　紳史[1]
Formation of 2,3-benzodiazepin from o-vinylbenzyldiazoester ([1]*School of Advanced Engineering, Kogakuin University*) ○Kazuki Naoi[1], Tomoya Kuroki[1], Shinji Nagumo[1]

We found that the treatment of aryl glycine hydrazonoester having dibromoethylene at the *o*-position of aryl group with MnO_2 in MeOH occurred in the sequence of oxidation, electrocyclization and 1,2-bromide Shift to give 2,3-benzodiazepins in a good yield.

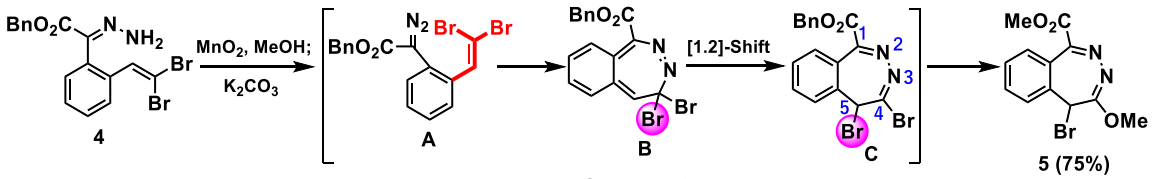
Keywards : 2,3-benzodiazepin, 1,2-bromide Shift

Sharp らは、ジアゾ化合物 **1** の電子環状反応と続く[1,5]-水素原子移動による 2,3-ベンゾジアゼピン形成反応を報告している(Scheme 1)[1]。この環化反応は立体的な影響を強く受け、**3** のような三置換アルケンや *cis*-二置換アルケンでは進行しない。



Scheme 1

これに対して我々は、ジブロモエチレンを有するヒドラゾン **4** に対しメタノール中、二酸化マンガンおよび炭酸カリウムを作用させると 2,3-ベンゾジアゼピン **5** が得られることを見出した(Scheme 2)。ヒドラゾン **4** の酸化により生じたジアゾ体 **A** は三置換アルケンを持つにもかかわらず、環化反応が円滑に進行し **B** となる。続いて、臭素原子の[1.2]転位により **C** が生じる。**C** は単離すると徐々に分解することが分かったので、反応系中に炭酸カリウムを加えた。その結果、エステル交換とともに 4 位の臭素原子がメタノールに置換し、75%の収率で **5** が生成した。



Scheme 2

1） John T. Sharp.; David P. Munro., *Tetrahedron. Lett.*, 1980. **21**. 4109-4110.

© The Chemical Society of Japan

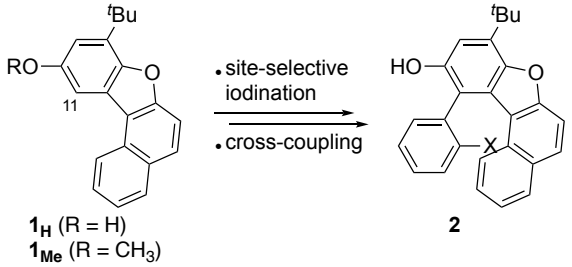
ナフトベンゾフラノール誘導体の位置選択的ハロゲン化とクロスカップリングによる新規ヘテロビアリール類の合成

(熊大院自然[1]・熊大院先端[2]・九大先導研[3]) ○雷 松[1]・中島 涼菜[1]・守田 修士[1]・井川 和宣[2]・友岡 克彦[3]・入江 亮[2]

Synthesis of Novel Heterobiaryls via Siteselective Halogenation and Crosscoupling Reactions of Naphthobenzofuranol Derivatives ([1]*GSST, Kumamoto University*, [2]*FAST, Kumamoto University*, [3]*IMCE, Kyushu University*) ○Song Lei,[1] Suzuna Nakashima,[1] Shuji Morita,[1] Kazunobu Igawa,[2] Katsuhiko Tomooka,[3] Ryo Irie[2]

Heterobiaryls with axial chirality are useful as structural units of various chiral ligands and organocatalysts, and therefore, it is an important issue to design and construct novel heterobiaryl skeletons. In this context, we have previously reported on the synthesis of a chiral C_2-symmetric heterobiarenol derivative via oxidative homocoupling of the naphthobenzofuranol $\mathbf{1_H}$ (R = H).[1] In this study, we designed novel chiral unsymmetrical heterobiaryl molecules **2** with an *o*-substituted phenyl group at the C11 position of $\mathbf{1_H}$ and addressed their synthesis. After various attempts, we were able to develop an efficient synthetic method of the heterobiaryls **2** via siteselective iodination at the C11 position of methyl ether $\mathbf{1_{Me}}$ (R = Me) and crosscoupling of the resulting iodinated naphthobenzofuran as the key reactions. Details of the synthesis of **2** and their stereochemical stability will be reported in this presentation.
Keywords : Heterobiaryl; Benzofuran; Siteselective halogenation; Crosscoupling

軸不斉を有するヘテロビアリールは, 様々なキラル配位子や有機分子触媒の構成要素として有用であり，その新規骨格の創出は重要な課題である．先に我々は，ナフトベンゾフラノール $\mathbf{1_H}$（R＝H）の酸化的ホモカップリング反応によるキラルな C_2 対称ヘテロビアレノール誘導体の合成について報告している[1)]．これに対して今回，$\mathbf{1_H}$ のC11位にオルト位置換フェニル基を有するキラルな非対称ヘテロビアリール分子 **2** を新たに設計し, その合成を目指した. 種々検討した結果, メチルエーテル $\mathbf{1_{Me}}$ (R＝CH_3) の C11 位選択的なヨード化とそれにより得られるヨード体のクロスカップリングを鍵反応とする **2** の効率的な合成法の開発に成功した．本発表では，**2** の合成の詳細と立体化学的安定性について報告する．



1) 中島涼菜, 荒江祥永, 井川和宣, 友岡克彦, 入江亮, 日本化学会第 103 春季年会, K703-3pm-12 (2023).

© The Chemical Society of Japan

電子供与性基を導入したジアザペロピレンの合成と性質

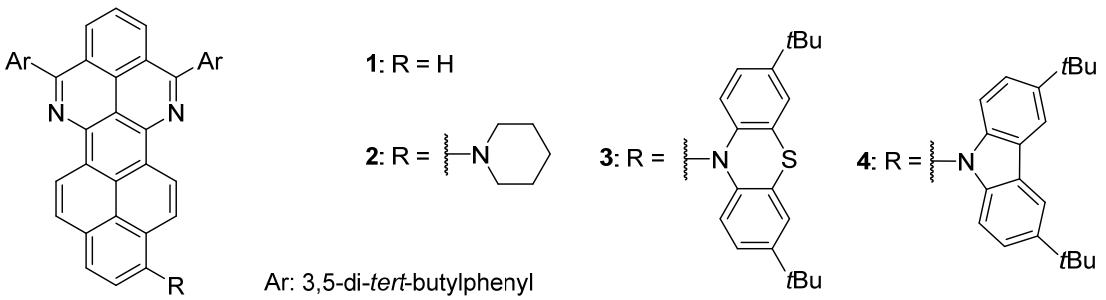
（阪公大院理[1]・阪市大院理[2]）稲田 秀真[1]・政二 康文[2]・舘 祥光[1,2]・○小嵜 正敏[1,2]
Syntheses and Properties of Diazaperopyrenes with Electron-donating Groups ([1]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*, [2]*Graduate School of Science, Osaka City University*) Hotsuma Inada,[1] Yasufumi Masani,[2] Yoshimitsu Tachi,[1,2] ○Masatoshi Kozaki[1,2]

Previously, we reported the synthesis and properties of 4,14-ditolyl-5,13-diazaperopyrene **1**. In this work, we synthesized 5,13-diazaperopyrenes with electron-donating substituents, such as piperidine **2**, phenothiazine **3**, and carbazole unit **4** at the 8-position. We prepared pyrene derivatives with electron-donating units at the 3-position and constructed the peropyrene skeletons using our previously reported method. The UV-Vis spectra of **1** and **3** in toluene exhibited low energy absorption bands at maximum wavelengths of 487 and 483 nm, respectively. Low energy bands of **2** and **4** were observed at maximum wavelengths of 519 nm and 497 nm, respectively. Upon excitation of the toluene solution of **2** at 350 nm, strong fluorescence was observed at a maximum wavelength of 573 nm (Φ_f = 0.91). The synthesis and properties will be discussed in detail.

Keywords : Peropyrene; Donor; Acceptor; Absorption; Emission

最近ペロピレン類の効率的な合成法が開発され、良好な半導体特性や光物理特性を有する誘導体が活発に探索されている。我々は先に 5, 13-ジアザペロピレン **1** の簡便な合成法を報告しており[1]、本研究ではこの方法を応用してドナーーアクセプター型のペロピレン誘導体 **2-4** を合成しその性質を解明した。

ピペリジン、3,6-ジ-*tert*-ブチルフェノチアジン、3,6-ジ-*tert*-ブチルカルバゾールをそれぞれ 2-ブロモピレンと Buchwald-Hartwig アミノ化反応させることで対応する 3-置換ピレンを得た。先に報告した合成法を応用して、これらの化合物からジアザペロピレン **2-4** を合成した。合成した化合物はいずれも有機溶媒に良好な溶解度をもっていた。トルエン溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定すると **3** の低エネルギー吸収の極大波長（λ_{max} = 483 nm）は **1**（λ_{max} = 487 nm）とほぼ同じ値であったが、**2**（λ_{max} = 519 nm）と **4**（λ_{max} = 497 nm）ではより長波長に低エネルギー吸収が観測された。また、**2** のトルエン溶液を励起（λ^{ex} = 350 nm）すると 573 nm に極大波長をもつ蛍光（Φ_f = 0.91）が観測された。講演では化合物の構造と性質を詳細に述べる。



1) 日本化学会第 103 回春季年会、P3-2vn-22、稲田秀真、舘祥光、小嵜正敏

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-4am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：荻原 陽平、金本 和也

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1141-4am-01]
チアフェナントリジノン類の新規合成法の開発
○中村 圭佑[1]、鈴木 美之里、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1141-4am-02]
チオフェンジオキシドとスチレンを用いたジヒドロベンゼン類の合成における置換基効果
○大平 佳代子[1]、沼田 向陽[1]、吉田 優[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1141-4am-03]
プメラー型活性化によるベンゾチアゾールの4位アリール化
○若林 亮汰[1]、王 燦[1]、黒木 尭[1]、依光 英樹[1] (1. 京都大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1141-4am-04]
π拡張反応を利用したベンゾジチオフェン誘導体の合成と物性
○竹中 裕貴[1]、大須賀 秀次[1,2]、坂本 英文[1,2] (1. 和歌山大学大学院、2. 和歌山大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1141-4am-05]
N-ジチオフタルイミドとアミンを用いる非対称アミノジスルフィドの合成
○浅沼 隼人[1]、金本 和也[1] (1. 東北大学)

9:50 ~ 10:00
休憩

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1141-4am-06]
新規アダマンタン型硫化剤の開発
○小柳 瑞貴[1]、須貝 智也[1,2]、沓村 憲樹[1,2] (1. 筑波大学化学類、2. 筑波大睡眠研究機構)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1141-4am-07]
アルケニルイソチオシアネートの脱水素型合成法の開発
○前田 文平[1]、村上 慧[1] (1. 関西学院大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1141-4am-08]
スルフィンアミジンの不斉合成法の開発
○茂内 佳奈[1]、都築 咲保里[2]、加納 太一[1] (1. 東農工大院工、2. 京大院理)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1141-4am-09]
アルキンと単体硫黄を用いた鉄触媒による3分子間チオフェン合成法およびセレノフェン 合成への応用
○印南 朱里蘭[1]、石田 健人[1]、荻原 陽平[1]、坂井 教郎[1] (1. 東京理科大学)

10:40 ~ 10:50
休憩

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1141-4am-10]
単体セレンとヒドロシランを用いるベンジルエステルからのジベンジルセレニドの合成
○木野 泰[1]、石田 健人[1]、坂井 教郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1141-4am-11]
セレンカチオン種を利用した連続的炭素－セレン結合形成反応によるセレノフェン誘導体の合成
○岩本 洋樹[1]、小島 有貴[1]、安井 孝介[1]、平野 康次[1] (1. 阪大院工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1141-4am-12]
再生利用可能なヨウ化セレネニルを活用した窒素求核型カスケード環化反応の開発
○菊島 潤[1]、仲田 孝明[1]、鍬野 哲[1]、後藤 敬[1] (1. 東京工業大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1141-4am-13]
ジセレネットを縮環したサブフタロシアニンの合成とその電気化学的性質
○木村 毅[1] (1. 岩手大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1141-4am-14]
分子キャビティを活用したセレノプロテイン生合成に関わる活性中間体のモデル研究
○工藤 嵐[1]、鍬野 哲[1]、後藤 敬[1] (1. 東京工業大学)

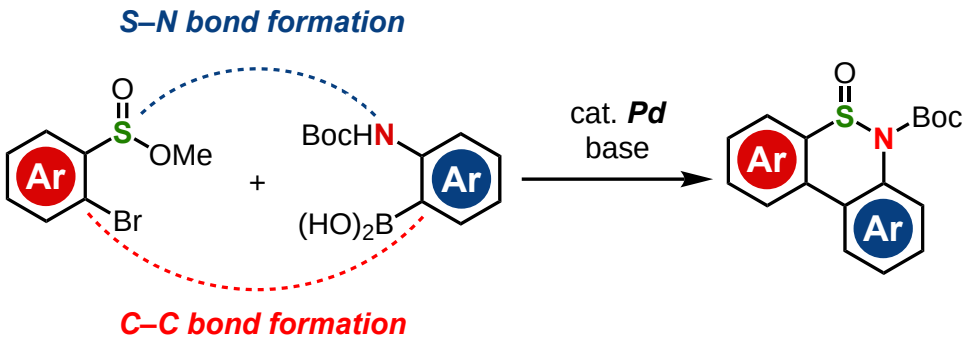
© 2024 公益社団法人日本化学会

チアフェナントリジノン類の新規合成法の開発

（東理大先進工）○中村 圭佑・鈴木 美之里・吉田 優
Synthesis of Thiaphenanthridinones (*Tokyo University of Science*) ○Keisuke Nakamura, Minori Suzuki, Suguru Yoshida

We found a novel method to synthesize thiaphenanthridinones, sulfur analogues of bioactive phenanthridinones. Due to the difficulty in the formation of cyclic sulfinamides, it is not easy to synthesize thiaphenanthridinones. Indeed, sulfinate esters having 2-bromoaryl groups reacted with 2-aminophenylboronic acid derivatives catalyzed by palladium to provide thiaphenanthridinones by bromo selective C–C bond formation followed by the cyclizaton. This method enabled us to synthesize cyclic sulfinamides bearing various functional groups.
Keywords : Phenanthridinone; Analog; Bioactive compound; Suzuki-Miyaura cross coupling; Organosulfur compounds

カルボニル基と窒素原子を有する複素環式化合物であるフェナントリジノンは、生物活性化合物として注目されている[1]。生物活性化合物の構造の一部分を別の原子で置換したアナログ体は、近年の創薬のための化合物ライブラリーの構築に重要な役割を果たしている。フェナントリジノンのカルボニル炭素を硫黄原子に置き換えた硫黄アナログであるチアフェナントリジノンにも生物活性が期待されるが、環状スルフィンアミド部位の形成が困難であり、合成法はほとんど研究されてこなかった。今回、オルト位にブロモ基を持つスルフィン酸エステルと、オルト位にアミノ基を有するボロン酸からチアフェナントリジノンの合成に成功した。具体的には、鈴木・宮浦カップリングによってブロモ基選択的な C–C 結合形成を試みたところ、続く S–N 結合形成も一挙に進行し、チアフェナントリジノンを合成できた。



1) R. R. Aleti, A. A. Festa, L. G. Voskressensky, E. V. Van der Eycken, *Molecules* **2021**, *26*, 5560.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

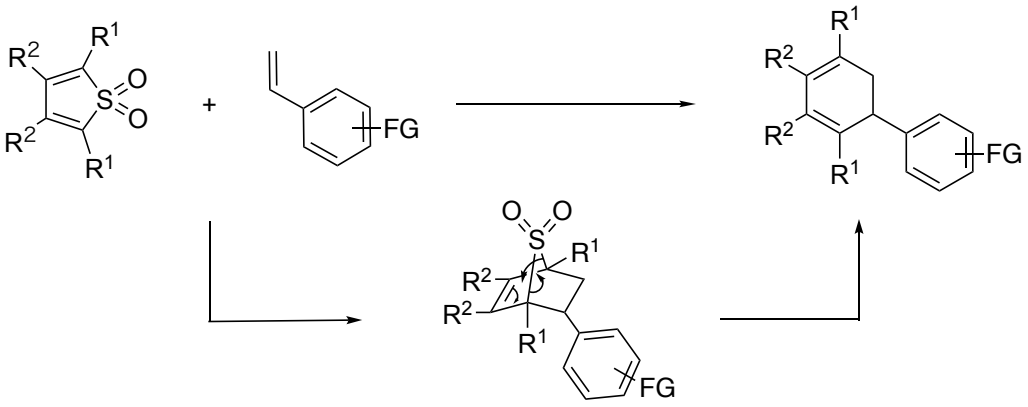
チオフェンジオキシドとスチレンを用いたジヒドロベンゼン類の合成における置換基効果

（東理大先進工）大平佳代子・沼田向陽・吉田優
Substituent Effects in the Synthesis of Dihydrobenzene Deriratives from Thiophene Dioxides and Styrenes (*Tokyo University of Science*) ○Kayoko Ohira, Koyo Numata, Suguru Yoshida

Inverse electron demand Diels－Alder (IEDDA) reactions are of great importance in click chemistry. Herein, we clarified substituent effects in the synthesis of dihydrobenzenes via IEDDA reactions from various thiophene dioxides and styrenes by using kinetic studies and DFT calculations.

Keywords : Thiophene dioxide; Inverse electron demand Diels–Alder reaction; Substituent effects; Kinetic studies; DFT calculations

逆電子要請型 Diels－Alder 反応はクリックケミストリーなどにおける重要な手法である。今回我々は、チオフェンジオキシドとスチレンとの逆電子要請型 Diels–Alder 反応を経るジヒドロベンゼン合成に着目し、反応速度の測定や DFT 計算による反応性の評価を行うことで、置換基の電子状態が反応性に与える影響を明らかにした。具体的には、様々な電子状態の置換基をそれぞれ持つスチレンとチオフェンジオキシドとを反応させることで、置換基が反応速度に与える影響を明らかにできた。本研究によって得られる知見をもとに、多彩なチオフェンジオキシドとアルケン類との反応において、反応性の高精度な予測が可能になると期待される。



© The Chemical Society of Japan

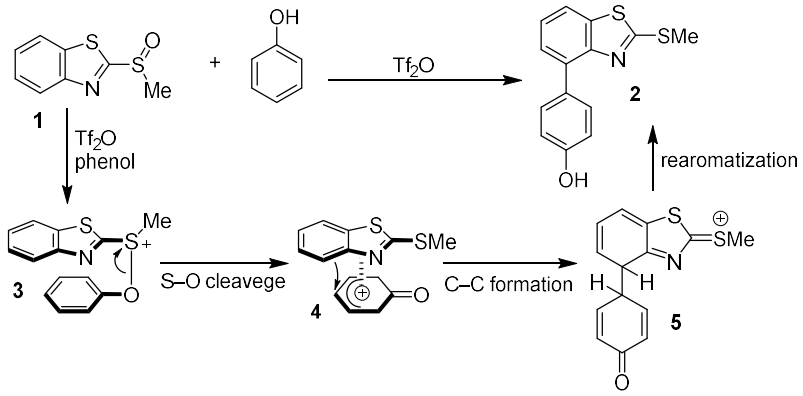
プメラー型活性化によるベンゾチアゾールの 4 位アリール化

（京大院理）○若林 亮汰・王 爍・黒木 尭・依光 英樹
C4 Arylation of Benzothiazoles via Pummerer Activation (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Ryota Wakabayashi, Shuo Wang, Takashi Kurogi, Hideki Yorimitsu

2-Sulfinylbenzothiazole **1** reacted with phenol in the presence of trifluoromethanesulfonic anhydride to afford C4 arylated product **2**. The mechanistic study by DFT calculations showed that the C4 arylation reaction proceeds via the formation of π-complex **4** as an intermediate: Activated sulfoxide is attacked by phenol to form sulfonium intermediate **3**. The C–C bond formation proceeds via nucleophilic attack of the benzothiazole moiety to the phenoxonium cation in π-complex **4**. Rearomatization of **5** gives the C4 arylated product **2**.
Keywords : Benzothiazoles; Sulfoxide; Pummerer reaction; Phenol; Sigmatropic rearrangement

ベンゾチアゾール骨格は生物活性物質によく見られ、その官能基化法の開発は医農薬合成への展開が期待できる。しかし、チアゾール環部分の 2 位炭素での官能基化はよく知られているが、ベンゼン環部分での官能基化は容易ではない。今回我々は、以前報告したスルフィニルアレーンとフェノールからの脱水型ビアリール合成[1]を利用し、ベンゾチアゾールのベンゼン環部分でのアリール化を達成した。

トリフルオロメタンスルホン酸無水物存在下、2-スルフィニルベンゾチアゾール **1** とフェノールを反応させたところ、ベンゾチアゾールの 4 位に *p*-ヒドロキシフェニル基が導入されたビアリール **2** が得られた。計算化学による反応機構解析を行い、本反応がπ錯体 **4** を中間体として、転位が段階的に進行することが分かった。つまり、活性化されたスルホキシドに対するフェノールの求核攻撃により、中間体 **3** が生成する。その後 S–O 結合の不均等開裂によってπ錯体 **4** が生じる。ベンゾチアゾールによるフェノキソニウムカチオンへの求核攻撃、続く中間体 **5** の再芳香族化によって 4 位アリール化生成物 **2** が得られる。



1) T. Yanagi, S. Otsuka, Y. Kasuga, K. Fujimoto, K. Murakami, K. Nogi, H. Yorimitsu, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc*. **2016**, *138*, 14582.

© The Chemical Society of Japan

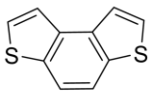
π拡張反応を利用したベンゾジチオフェン誘導体の合成と物性

（和歌山大院システム工）○竹中　裕貴・大須賀　秀次・坂本　英文
Synthesis and Properties of Benzodithiophene Derivatives by π-Extension Reaction (*Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University*) ○Yuki Takenaka, Hideji Osuga, Hidefumi Sakamoto

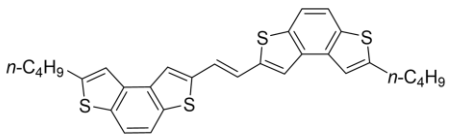
We have already reported the synthesis of benzodithiophene (BDT) derivatives and their use in the organic semiconductor layers of organic field-effect transistors (OFETs). The highest hole mobility has been exhibited by OFETs made from the alkylated BDT derivatives ($2C_4$-BDT-dimer) used in organic semiconductor layers. Mobilities can be improved by fusing BDT with more aromatic rings, such as thiophene, in order to extend the π-conjugate plane. Recently, a synthetic method for obtaining fused thiophene derivatives by heating alkynes and sulfur in organic solvents has been reported. We will report the synthesis of thiophene-fused BDT derivatives by using this synthetic method. The properties of these compounds will also be reported.

Keywords : π-Extension Reaction; Fused Polycyclic Aromatic Compounds; Benzodithiophene; Fused Thiophene; Sonogashira Coupling Reaction.

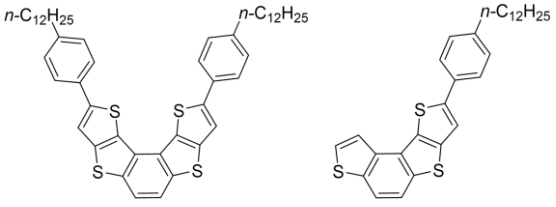
我々はこれまでに、ベンゾジチオフェン（BDT）の高い熱安定性及び平面性を利用して、アルキル化したBDT-dimer誘導体を有機半導体層に用いたところ、$2C_4$-BDT-dimerから作製した有機電界効果トランジスタ（OFET）が最大の正孔移動度（1.8 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$）を示すことを明らかとしてきた。BDTにチオフェン環などの芳香環を縮環してπ共役平面を拡張することにより、移動度のさらなる向上が期待できる。最近、アルキンと硫黄を有機溶媒中で加熱攪拌することで、縮環チオフェン誘導体を得る合成方法が報告されている。そこで本研究では、まずヨード基を導入したBDTとアルキル化したフェニルアセチレン誘導体との間で薗頭カップリング反応を行い、さらに硫黄を用いたπ拡張反応によってBDTにチオフェン環が縮環した誘導体の合成検討を行った。合成の詳細とその物性について報告する予定である。



BDT



$2C_4$-BDT-dimer



BDTにチオフェンが縮環した誘導体

© The Chemical Society of Japan

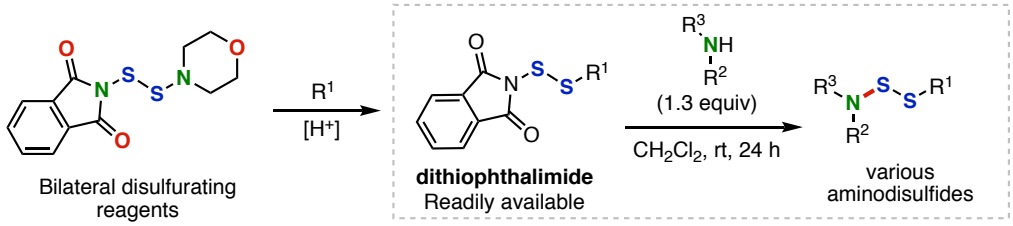
N-ジチオフタルイミドとアミンを用いる非対称アミノジスルフィドの合成

（東北大院薬 [1]）○浅沼 隼人 [1]・金本 和也 [1]
Preparation of unsymmetrical aminodisulfides from *N*-dithiophthalimides with amines ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University*) ○Hayato Asanuma,[1] Kazuya Kanemoto[1]

Synthetic methods for unsymmetrical aminodisulfides are greatly needed due to their applications in drug discovery and linker chemistry. In this work, we developed an amination reaction of *N*-dithiophthalimides for the divergent synthesis of unsymmetrical aminodisulfides. The reaction proceeds under mild conditions and provides the aminodisulfides in excellent yields without cleaving the disulfide bond. The *N*-dithiophthalimides are readily available from several bilateral disulfurating reagents such as *N*-(morpholine-4-dithio)phthalimide and *N,N'*-thiobisphthalimide, and the broad substrate scope of this reaction allows for the modular synthesis of a variety of unsymmetrical aminodisulfides in two-step operations.
Keywords : Disulfide; Amine; Amination; S–N bond formation; Modular synthesis

アミノジスルフィドは，創薬化学やリンカー化学などの分野での利用が期待される化合物群である．一方で，非対称な誘導体の合成には課題が残されており，幅広く利用できる新たな合成手法の開発が求められている．

このような背景のもとで，今回我々は，*N*-ジチオフタルイミドのアミノ化を利用した非対称アミノジスルフィド誘導体の多様性合成法の開発に取り組んだ.[1] 検討の結果，*N*-ジチオフタルイミドとアミンをジクロロメタン中，室温で撹拌するのみで，非対称アミノジスルフィドを効率よく合成できることが明らかとなった．本手法は，環状および直鎖状のアミンやアミノ酸誘導体に適用できるほか，LiBr を触媒量添加することで求核性の低いアニリン誘導体を利用することも可能であった．また，多彩な置換基を有する *N*-ジチオフタルイミドにも適用できた．このような優れた基質適用範囲に加えて，*N*-ジチオフタルイミドは，二度の置換基導入が可能なジスルフィド化試薬から容易に合成できるため,[2] 幅広い置換基の組み合わせのアミノジスルフィドを二段階で多様性合成することが可能となった．



1) Asanuma, H.; Kanemoto, K. *Org. Lett.* **2023**, DOI: 10.1021/acs.orglett.3c03419.
2) Asanuma, H.; Kanemoto, K.; Watanabe, T.; Fukuzawa, S.-i. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202219156.

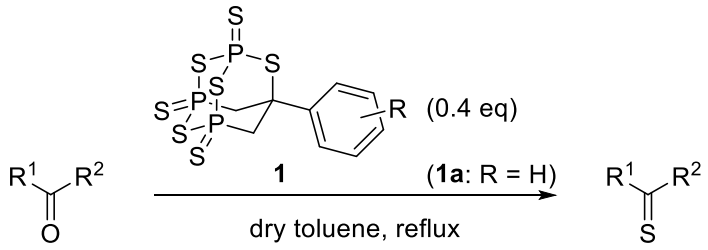
© The Chemical Society of Japan

新規アダマンタン型硫化剤の開発

（筑波大理工）○小柳 瑞貴・須貝 智也・沓村 憲樹
Development of novel sulfurizing reagents with an adamantane-like structure (*School of Science and Engineering, University of Tsukuba*) ○Mizuki Oyanagi, Tomoya Sugai, Noriki Kutsumura

The thiocarbonyl group, widely found in a variety of pharmaceuticals and agrochemicals, is generally obtained by sulfurizing the carbonyl group using Lawesson's reagent (LR) or phosphorus pentasulfide (P_4S_{10}). However, both reagents emit a foul odor. On the other hand, our group discovered an odorless adamantane-like compound, **1a** (R = H), which can convert a ketone or an amide into a thioketone or a thioamide, respectively, although it was successful in only one instance for each conversion. To demonstrate the efficacy of **1** as a sulfurizing reagent, this study investigates the substrate scope and functional group tolerance, focusing on sulfurization reactions with various carbonyl compounds, including amides. Initially, we reacted **1a** with various amides, and it exhibited broad substrate generality. Subsequently, we explored the sulfurization of a range of carbonyl compounds using **1a**. In this presentation, details of the study and the potential of our adamantane-like compounds **1** as innovative sulfurizing reagents will be reported.
Keywords : Sulfurizing reagent; Sulfurization; Adamantane-like structure; Odorless

チオカルボニル基は様々な医薬品や農薬の構造中に広く見られる。チオカルボニル基は一般的に、カルボニル基を Lawesson’s 試薬(LR)や五硫化リン(P_4S_{10})と反応させることによって得られるが、これらは共に不快な臭いを発する。一方、当研究室で見出した新しい無臭のアダマンタン型化合物 **1a** (R = H)は、それぞれ 1 例だけではあるが、ケトンやアミドを対応するチオケトンやチオアミドへ変換することができた[1]。**1** の硫化試薬としての有用性を証明するため、本研究では本試薬の基質適用範囲や官能基許容性の調査を目的とし、アミドを始めとした様々なカルボニル化合物に対して硫化反応の検討を実施することとした。我々はまず、**1a** と様々なアミド化合物を反応させた。その結果、硫化剤 **1a** はアミドに対しては広範な基質一般性を示した。次に、**1a** を用いて様々なカルボニル化合物の硫化反応を検討した。本発表では本研究の詳細と我々のアダマンタン型化合物の新規硫化剤としての可能性について報告する。



1) N. Kutsumura, R. Ohshita, J. Horiuchi, K. Tateno, N. Yamamoto, T. Saitoh, Y. Nagumo, H. Kawai, H. Nagase, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 5214.

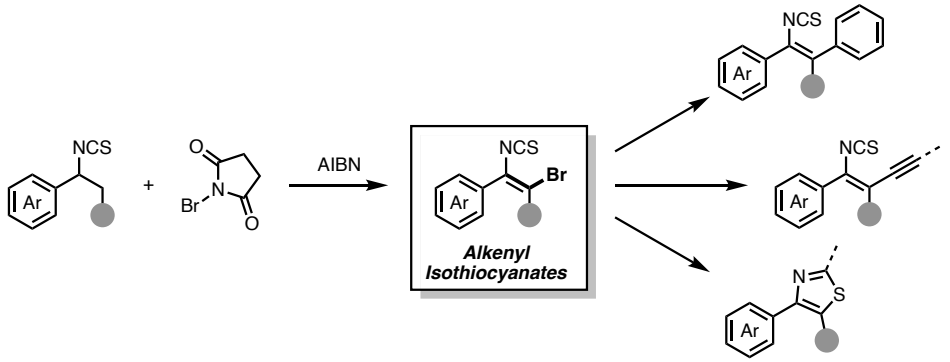
© The Chemical Society of Japan

アルケニルイソチオシアネートの脱水素型合成法の開発

（関西学院大理工）○前田 文平・村上 慧
Development of dehydrogenative synthesis of alkenyl isothiocyanates (*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○ Bumpei Maeda, Kei Murakami

Isothiocyanates (ITCs) exhibit various bioactivities such as anticancer and antifungal properties thus, they are expected to be used as pharmaceuticals and agrochemicals. Additionally, numerous transformations of ITCs are developed, therefore, they are used as a valuable platform for introducing nitrogen-containing functional groups and heterocycles in synthetic chemistry. Despite these advantages, synthetic methods of alkenyl ITCs are remarkably limited compared to aryl and alkyl ITCs. Herein, we developed a novel dehydrogenative olefination with *β*-bromination of alkyl ITCs. The reaction proceeded with two equivalents of *N*-bromosuccinimide. The olefination tolerated various functional groups in good stereoselectivity. Furthermore, we developed various transformations of alkenyl ITC and demonstrated its utility as a building block.
Keywords : Isothiocyanate; Olefin; Bromination; Building block; Enamide

イソチオシアネート(ITC)化合物は様々な生物活性を示し、医農薬分野での利用が期待されている[1]。加えてその変換反応も多彩であるため、窒素官能基やヘテロ環を導入する際の合成中間体としての価値も高い重要な化合物群である。そのため、多様な ITC 化合物が合成されてきた。しかし、アルケニル ITC の合成例はアリール ITC やアルキル ITC に比べて非常に限られている[2]。今回我々はアルキル ITC 化合物に対して 2 当量の *N*-ブロモスクシンイミド(NBS)を作用させることで、β 位のブロモ化を伴う脱水素型のオレフィン化が進行することを明らかにした。本手法は様々な置換基を有するアルケニル ITC の合成に適用可能である。加えてアルケニル ITC の変換反応についても調査したので併せて報告する。



1) A. Guerrero-Alonso, M. Antunez-Mojica, J. L. Medina-Franco, *Mol. Inf.* **2021**, *40*, 2100172.
2) K. Eschliman, S. H. Bossmann, *Synthesis* **2019**, *51*, 1746.

© The Chemical Society of Japan

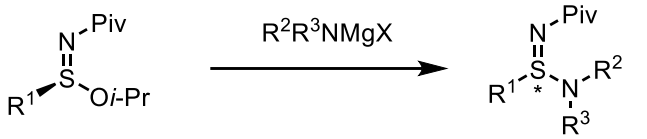
スルフィンアミジンの不斉合成法の開発

（東農工大院工[1]・京大院理[2]）○茂内　佳奈[1]・都築　咲保里[2]・加納　太一[1]
Development of Asymmetric Synthesis of Sulfinamides (1. *Graduate School of Engineering*, *Tokyo University of Agriculture and Technology*, 2. *Graduate School of Science*, *Kyoto University*) ○Kana Shigenai[1], Saori Tsuzuki[2], Taichi Kano[1]

Since some tetravalent and hexavalent organosulfur compounds such as sulfinamides and sulfonamides have unique biological activities, a number of studies have been conducted on their synthesis and application. Sulfinamidine, a nitrogen analog of sulfinamide, is a tetrahedral compound with a sulfur atom as a chiral center, and is expected to have unique biological activity. However, the synthesis of sulfinamidines has been limited to a few examples of racemic synthesis. In this study, we have developed a synthetic method for chiral sulfinamidines using optically active sulfinimidate esters. The sulfinimidate esters can be easily prepared by the oxygen-selective alkylation of sulfinamides[1)]. The desired sulfinamidines were obtained with high optical purity by the reaction of the sulfinimidate esters with metal amides as nucleophiles.

Keywords：*Organic Sulfur Compound*; *Asymmetric Synthesis*; *Sulfinamide*; *Sulfinamidine*

スルフィンアミドやスルホンアミドなどの４価や６価の有機硫黄化合物は特異な生物活性を持つものもあり、その合成法や利用法に関する多くの研究がなされている。スルフィンアミドの窒素類縁体となるスルフィンアミジンは硫黄原子を不斉中心とした四面体型化合物であり、ほかの有機硫黄化合物と同様に特異な生物活性を持つことが期待される。その一方で、スルフィンアミジンの合成例はラセミ体の合成も含め数例に限られており、その関連研究もいまだ発展途上にある。そこで本研究では、光学活性なスルフィンイミデートエステルを用いたスルフィンアミジンの不斉合成手法の開発を目指した。本手法で原料として用いるスルフィンイミデートエステルは、当研究室で最近開発したスルフィンアミドの酸素選択的なアルキル化反応によって簡便に調製できる[1)]。この硫黄原子上にアルコキシ基を脱離基として持つスルフィンイミデートエステルに、窒素求核剤を反応させたところ、目的のスルフィンアミジンが高い光学純度で得られた。



Sulfinimidate ester **Sulfinamidine**

1) S. Tsuzuki, T. Kano, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2023**, *62*, e202300637.

© The Chemical Society of Japan

アルキンと単体硫黄を用いた鉄触媒による 3 分子間チオフェン合成法およびセレノフェン合成への応用

（東理大創域理工）○印南 朱里蘭・石田 健人・荻原 陽平・坂井 教郎

Fe-catalyzed synthesis of thiophenes from alkyne and elemental sulfur and its application to selenophene synthesis (*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○ Shurika Innami, Kento Ishida, Yohei Ogiwara, Norio Sakai

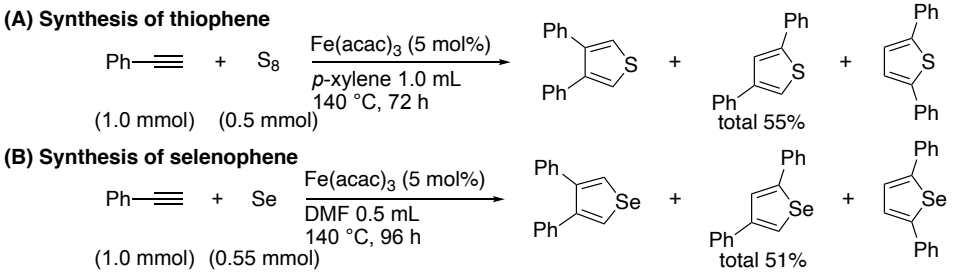
Thiophene has been constituted as the basic skeleton of useful material substances. Therefore, the development of more efficient synthesis methods is highly demanded. In this study, we demonstrated that polysubstituted thiophenes can be obtained through the reaction between elemental sulfur and alkynes with iron(III) acetylacetonate and examined that the same conditions can be applied to the synthesis of selenophene derivatives.

As a model reaction, we found that heating a *p*-xylene solution of phenylacetylene and elemental sulfur in the presence of catalytic amounts of iron(Ⅲ) acetylacetonate produced thiophenes in 55% yield. We also found that heating a DMF solution of phenylacetylene and elemental selenium in the presence of catalytic amounts of iron(Ⅲ) acetylacetonate produced selenophenes in 51% yield.

Keywords : Thiophene; Fe; [2+2+1] cycloaddition reaction; S_8; Selenophene

チオフェンは、様々な有用物質の基本骨格として用いられ、効率的な合成法の開発が求められている。特に、アルキンと硫黄源を用いた[2+2+1]型環化付加反応による例は、その優れた反応効率から、近年注目を集めているが、金属触媒によって高収率で達成する例は、数件に限られている [1]。本研究では、単体硫黄とアルキンを用いた、鉄触媒による、チオフェン合成と、セレノフェンの合成への応用について検討した。

フェニルアセチレン(1 mmol)をモデルとして反応条件を検討しところ、単体硫黄(0.5 mmol)、鉄(Ⅲ)アセチルアセトナート(5 mol%)存在下、*p*-キシレン 1.0 mL 中、120℃、72 時間反応を行なったところ、3 種類のチオフェン誘導体が、合計で 55%得られた(**A**)。同様に単体セレン(0.55 mmol)、DMF 0.5 mL 中で反応を行うと、セレノフェン誘導体が合計で 51%得られた(**B**)。



1) (a)Matsui, K.; Shibuya, M.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15397–15400. (b) Wang, Y.; Yuan, Y.; Wang Z.; Gu, Y.; Fu, S.; Kong, L.; Li, Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5911–5916.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

単体セレンとヒドロシランを用いるベンジルエステルからのジベンジルセレニドの合成

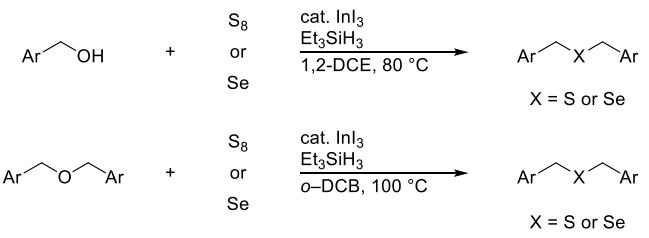
（東理大創域理工）○木野　泰・石田　健人・坂井　教郎

Synthesis of dibenzyl selenides from benzyl esters by using elemental selenium and a hydrosilane (Faculty of Science and Technology, *Tokyo University of Science*) ○ Yasushi Kino, Kento Ishida, Norio Sakai

Selenides are important compounds in organic chemistry. Elemental selenium is a useful Se-source because of its stability and availability. Previously, we reported that the reaction of benzyl alcohols or dibenzyl ethers with hydrosilanes and elemental sulfur/selenium in the presence of an indium catalyst affords dibenzyl sulfides/selenides. In this work, the synthesis of dibenzyl selenides from benzyl esters using elemental selenium and a hydrosilane was investigated. As a result, we found that the reaction of benzyl esters with elemental selenium in the presence of indium acetate and phenylsilane afforded desired dibenzyl selenides.

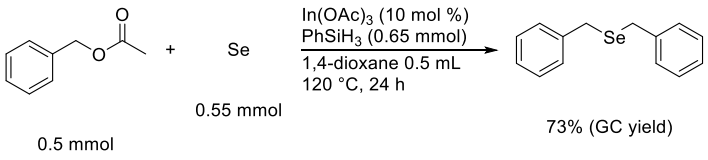
Keywords : selenide, selenium, indium catalyst, hydrosilane

セレニドは有機化学において重要な化合物である。単体セレンは安定性が高く取り扱いが容易であることから、これを Se 源とするセレニド合成は有用性があると言える。さて、当研究室では、インジウム触媒、ヒドロシラン、単体硫黄/セレンを用いて、ベンジルアルコールまたはジベンジルエーテルからジベンジルスルフィド/セレニドを合成できることを報告している[1,2] (Scheme 1) 。本研究では、単体セレンとヒドロシランを用い、ベンジルエステルからのセレニド合成について検討した。



Scheme 1. Synthesis of dibenzyl sulfides or selenides from benzyl alcohols or dibenzyl esters

検討の結果、触媒量の酢酸インジウム(Ⅲ)存在下、酢酸ベンジル、単体セレン、フェニルシランを反応させると、ジベンジルセレニドが GC 収率 73%で生成することを見出した(Scheme 2)。講演では本反応の基質一般性についての検討結果および推定反応機構について発表する。



Scheme 2. Synthesis of dibenzyl selenides from benzyl esters

1) Miyazaki, T.; Katayama, M.; Yoshimoto, S.; Ogiwara, Y.; Sakai, N. *Tetrahedron Lett*. **2016**, *57*, 676-679.
2) Sakai, N.; Takada, K.; Katayama, M.; Ogiwara, Y. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 791-793.

© The Chemical Society of Japan

セレンカチオン種を利用した連続的炭素－セレン結合形成反応によるセレノフェン誘導体の合成

（阪大院工）○岩本 洋樹・小島 有貴・安井 孝介・平野 康次
Synthesis of Selenophene Derivatives via Selenium Cation-Mediated Sequential C-Se Bond Formation (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Hiroki Iwamoto, Yuki Kojima, Kosuke Yasui, Koji Hirano

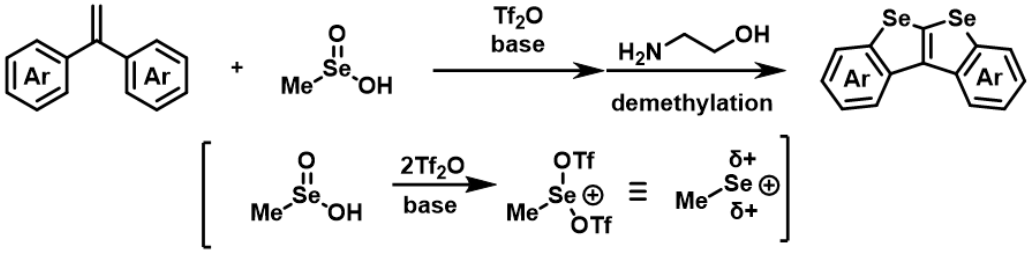
Selenium-containing heterocyclic compounds such as selenophen can be applied to various organic functional materials such as organic light-emitting diodes. However, conventional methods require multiple steps in the synthesis of selenophenes.

In the present study, we have developed the sequential C-Se bond forming reactions using methaneselenic acid, Tf_2O, and base via in-situ generated selenium cation equivalents. Upon workup with ethanolamine, the corresponding benzoselenophene derivatives were obtained directly from 1,1-diarylethenes. The same procedure was applied to the reaction with biaryls as well as sulfinic acids, giving the corresponding thiophene derivatives.

Keywords：Selenophenes; Thiophenes; C-Se bond formation; C-S bond formation; Cations

セレノフェンに代表されるセレン含有複素環化合物は、有機発光ダイオードをはじめ様々な有機機能性材料への応用が期待されている。[1]しかし、従来のセレノフェン合成法では、出発原料の調製に多段階を必要とするなど、課題が残されている。[2]

今回、我々は 1,1-ジアリールエチレンに対し、メタンセレニン酸と Tf_2O を作用させると、系中で発生する求電子的なセレニウムカチオン等価体[3]を介した連続的炭素－セレン結合形成反応が進行することを見出した。続くエタノールアミンを用いた処理により、対応するベンゾセレノフェン誘導体が得られる。本反応はビアリールにも適用できるほか、対応するスルフィン酸を用いれば、チオフェン環の構築にも展開できる。



1) Yamaguchi, S.; Xu, C.; Okamoto, T. *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 721–730.
2) Paola, H.; Thiago, P.; Filipe, P.; Luana, B.; Gelson, P.; Eder, L. *Molecules* **2020**, *25*, 5907.
3) a) Paegle, E.; Belyakov, S.; Arsenyan, P. *Eur. J. Org. Chem*. **2014**, 3831–3840. b) Paegle, E.; Belyakov, S.; Petrova, M.; Liepinsh, E.; Arsenyan, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 4389–4399.

© The Chemical Society of Japan

再生利用可能なヨウ化セレネニルを活用した窒素求核型カスケード環化反応の開発

（東工大理）○菊島 潤、仲田 孝明、鍬野 哲、後藤 敬

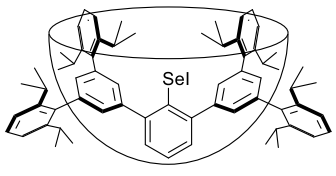
Development of Nitrogen-Terminated Cascade Cyclization Reactions Using a Recyclable Selenenyl Iodide (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Jun Kikushima, Takaaki Nakada, Satoru Kuwano, Kei Goto

Selenenyl iodides (RSeI) are highly reactive species that usually undergo facile disproportionation. We previously reported the synthesis and isolation of a selenenyl iodide by using a cavity-type steric protection group, a Bpq group. We have developed a novel method for introducing external nucleophiles to olefins by harnessing the specific affinity of selenenyl iodide toward olefins. Herein, we report the development of *N*-terminated cascade cyclization reaction using the isolable BpqSeI. The selenenic acid generated through oxidative *β*-selenoxide elimination of the cyclized products was isolated as a stable compound, which was successfully converted back into the starting selenenyl iodide.

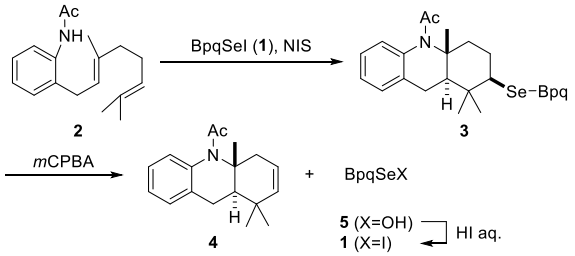
Keywords : Selenenyl iodides, Cascade cyclization reaction, Highly reactive species, β-selenoxide elimination, Selenenic acids

セレンーヨウ素結合を有するヨウ化セレネニル（RSeI）は、通常速やかに不均化する高反応性化学種である。我々は以前に、キャビティ型立体保護基である Bpq 基を活用し、安定なヨウ化セレネニル **1** の合成・単離に成功している [1)]。これまでに、ヨウ化セレネニルのオレフィンに対する特異的な親和性を活用し、オレフィンに対してアルコキシ基やアミノ基を導入する外部求核剤導入反応を開発してきた [2)]。本研究では、安定に単離したヨウ化セレネニルを用い、窒素求核部位を有するゲラニル誘導体 **2** を用いた窒素求核型カスケード環化反応の開発を検討した。

基質 **2** に対し、*N*-ヨードスクシンイミド(NIS)存在下で **1** を作用させたところ、目的の連続環化体 **3** が中程度の収率で得られた。最適条件下、様々な窒素上の保護基やベンゼン環上の置換基を有する基質についても、同様の反応が進行することを確認した。また、得られた環化体 **3** は、*β*-セレノキシド脱離によってオレフィン体 **4** へと変換され、同時に生成する高反応性化学種のセレネン酸 **5** も安定に単離された。得られたセレネン酸 **5** は、高収率でヨウ化セレネニル **1** へと再度変換することができた。



BpqSeI (**1**)



1) Goto, K.; Sonoda, D.; Shimada, K.; Sase, S.; Kawashima, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 545.
2) a) Kuwano, S.; Takahashi, E.; Ebisawa, K.; Ishikawa, Y.; Sase, S.; Goto, K. *Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 80.
b) Kuwano, S.; Takahashi, E.; Kikushima, J.; Sase, S.; Goto, K. *New J. Chem.* **2023**, *47*, 9569.

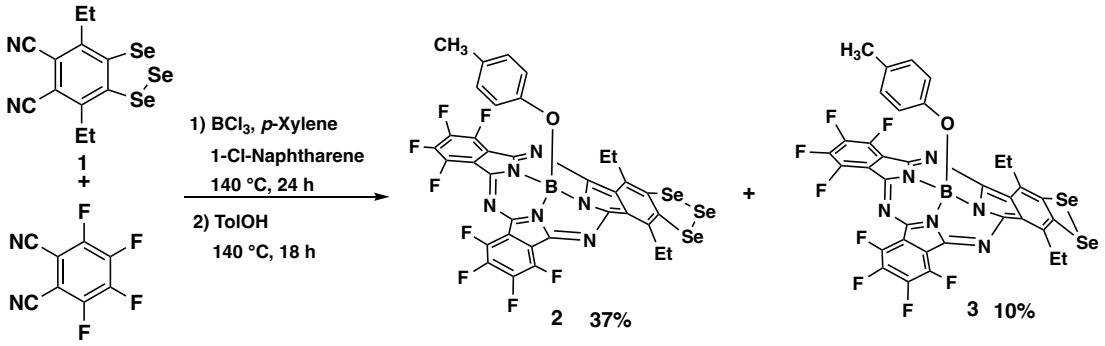
© The Chemical Society of Japan

ジセレネットを縮環したサブフタロシアニンの合成と電気化学的性質

（岩手大研産セ）○木村　毅
Preparation and Electrochemical Properties of Subphthalocyanines with Triselenole and Diselenet Rings (*Center for Instrumental Analysis, Iwate University*) ○Takeshi Kimura

Unsymmetric subphthalocyanines with a triselenole ring or a diselenete ring and eight fluoro groups were prepared by the reaction of 5,6-dicyano-4,7-diethylbenzo[1,2,3]tritselenole and tetrafluorophthalonitrile with trichloroborane in *p*-xylene and the subsequent substitution reaction of the chloro group with *p*-cresol. While the reaction of **2** with triphenylphosphine gave **3**, the reaction of **3** with Woollions' reagent produced **2**. The structures of the products were determined by NMR spectra and HR-FAB-MS. Optical and electrochemical properties of the products are also reported.
Keywords : Aziridine; Subphthalocyanine; Diselenete; Triselenole

サブフタロシアニンは３つのイソインドリン骨格から構成されるフタロシアニン関連化合物であり，14π電子系を有していることから，その構造や光学的性質，電気化学的性質に興味が持たれている．本研究では 5,6-ジシアノ-4,7-ジエチルベンゾ[1,2,3]トリセレノール(1)を前駆体とし，トリセレノール環を縮環したサブフタロシアニン(2)の合成を試みた．化合物(1)は 1,4-ジエチルベンゼンを出発物質とし５段階の反応を経て合成した．次に化合物(1)とテトラフルオロフタロニトリルを混合しキシレン中三塩化ホウ素を加え，140 °C で反応させた後，*p*-クレゾールを加え，さらに同じ温度で撹拌した．その結果低収率ながらトリセレノール環を縮環した非対称サブフタロシアニン(2)が得られた．この反応では，化合物(2)と一緒にセレンが一つ脱離し，ジセレネット環に変化したサブフタロシアニン(3)も得られた．一方，化合物 2 をトリフェニルホスフィンで処理すると化合物 3 が得られることが分かった．また，化合物 3 と Woollin's 試薬を反応させると化合物 2 が得られた．これらの化合物の反応，光学的性質，電気化学的な性質についても併せて報告する．



© The Chemical Society of Japan

分子キャビティを活用したセレノプロテイン生合成に関わる活性中間体のモデル研究

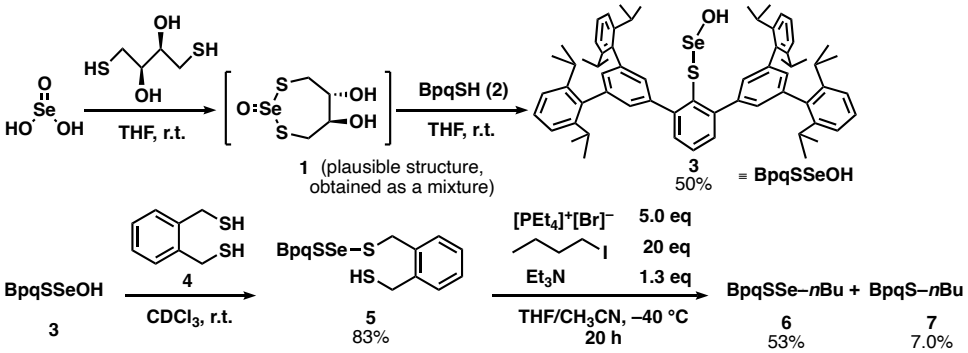
（東工大理）○工藤 嵐・鍬野 哲・後藤 敬
Model Study of Reactive Intermediates Involved in Selenoprotein Biosynthesis Utilizing a Molecular Cavity (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Arashi Kudo, Satoru Kuwano, Kei Goto

Selenide (HSe^-), generated through the reductive metabolism of selenous acid (H_2SeO_3), serves as a selenium source in selenoprotein biosynthesis. However, the mechanism responsible for the reduction of selenous acid to selenide remains poorly understood. Here, we report the model study on the reduction of selenous acid to selenide, mediated by a cysteine residue within selenium binding proteins. A sulfan-*SeO*-selenoperoxol (R-SSeOH), a presumed crucial intermediate, was successfully synthesized and characterized by X-ray crystallography. Furthermore, our findings provide supportive evidence for the stepwise reduction process from R-SSeOH to selenide, suggesting the involvement of R-SSeOH species in the metabolic reduction of selenous acid.

Keywords : Modeling of biological reactions; Reactive intermediates; Selenium compounds; Molecular cavities

セレノプロテイン生合成では、亜セレン酸(H_2SeO_3)の還元的代謝により生成するセレニド(HSe^-)がセレン源として用いられる。細菌中での亜セレン酸の還元的代謝にはチオレドキシン 1 (TrxA)が関与しているが、具体的な反応過程については未解明である。近年、亜セレン酸と TrxA との反応生成物として亜セレン酸ジチオエステル(TrxA-SeO)の生成が確認され[1]、システイン残基を有するセレン結合タンパク質の作用により TrxA-SeO がセレニドへ還元される機構が提唱されている。本研究では、TrxA-SeO とセレン結合タンパク質のシステイン残基との反応について、分子キャビティを活用したモデル研究を行った。反応中間体として想定される R-SSeOH の合成および構造解析に成功するとともに、続く $RSSe^-$への還元反応について検証したので報告する。

亜セレン酸とジチオトレイトールの反応生成物に対しキャビティ型置換基 (Bpq 基) をもつチオール **2** を作用させ、BpqSSeOH(**3**)を単離収率 50%で合成した。**3** に対し、ジチオール **4** を作用させ、セレノトリスルフィド **5** を合成した。得られた **5** は、低温条件下、20 当量の 1-ヨードブタン存在下において塩基を加えることで、$R\text{-}SSe^-$の発生を示唆する捕捉体へと変換された。$R\text{-}SSe^-$はセレニドに変換可能であることが知られており、想定される還元過程を逐次的に検証することができた。



1) Shimizu, A.; Tobe, R.; Aono, R.; Inoue, M.; Hagita, S.; Kiriyama, K.; Toyotake, Y.; Ogawa, T.; Kurihara, T.; Goto, K.; Nagaraja, T. P.; Mihara, H. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 10965.

© 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21日(木) 13:00 ~ 15:40 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-4pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：近藤 健、菅又 功

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1133-4pm-01]
ペンタフェン誘導体の合成とその環化三量化
○鄭 賢柱[1]、宮坂 誠[1] (1. 東京電機大学大学院)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1133-4pm-02]
イソアセノフランの環化二量化によるアセノファンの合成
○北村 薫乃[1]、山名 弘祥、羽村 季之[1] (1. 関西学院大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1133-4pm-03]
ジオキシノン合成単位を利用したトロポロン骨格の新規構築法と化学変換
○Yeom Sangeun[1]、大森 建[1] (1. 東工大)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1133-4pm-04]
アミノ基およびシアノ基を有する2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体の合成と物性
○中田 大翔[1]、大須賀 秀次[1,2]、坂本 英文[1,2] (1. 和歌山大学大学院、2. 和歌山大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1133-4pm-05]
軸不斉を有するナフチルイソキノリン *N*–オキシド誘導体の合成と立体化学的安定性に関する研究
○河上 翔太[1]、Damjan Trpkovski[1]、井川 和宣[1]、友岡 克彦[2]、入江 亮[1] (1. 熊本大学、2. 九州大学)

13:50 ~ 14:00
休憩

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1133-4pm-06]
アザアズレン誘導体を配位子とする錯体の合成
○森 翔太郎[1]、山本 一樹[1]、郡司 天博[1] (1. 東京理科大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[E1133-4pm-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

4-ピリジル拡張型ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]アルソールの合成と特性評価

○幡中 結衣[1]、菊池 一槙[2]、井本 裕顕[1,2]、中 建介[1,2] (1. 京工繊大、2. 京工繊大院工芸)

日本語

14:20 ~ 14:30

[E1133-4pm-08]

橋頭位に硫黄官能基を有するトリプチセン配位子を用いた金属有機構造体の合成とガス吸着特性

○山田 翔子[1]、菅又 功[1]、天野倉 夏樹[1,2]、箕浦 真生[1] (1. 立教大学、2. 日本曹達（株）)

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1133-4pm-09]

フェノチアジン配位子を有する新規金属有機構造体の合成とガス吸着特性

○古川 璃子[1]、菅又 功[1]、天野倉 夏樹[1,2]、箕浦 真生[1] (1. 立教大学、2. 日本曹達（株）)

日本語

14:40 ~ 14:50

[E1133-4pm-10]

ジベンゾバレレン-ヘキサトリエン骨格を有するO,S混合クラウンエーテルの合成と性質

○梅原 菜々花[1]、中田 憲男[1]、石井 昭彦[1] (1. 埼玉大院理工)

14:50 ~ 15:00

休憩

日本語

15:00 ~ 15:10

[E1133-4pm-11]

3[1]位にチエニル基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

民秋 均[1]、○西川 尊[1] (1. 立命館大学)

日本語

15:10 ~ 15:20

[E1133-4pm-12]

材料応用を志向した親水性イオン液体の精製法および生体親和性

○一色 由貴乃[1]、賀屋 辰哉[2]、北岡 賢[3]、信岡 かおる[4] (1. 大分大学大学院工学研究科、2. 近畿大学大学院工学研究科、3. 近畿大学工学部、4. 大分大学理工学部)

日本語

15:20 ~ 15:30

[E1133-4pm-13]

2*H*-インダゾール骨格を有するドナー・アクセプター型発光体の開発

○小室 知広[1]、宮崎 優[1]、吾郷 友宏[2]、福元 博基[1]、近藤 健[3] (1. 茨城大学、2. 兵庫県立大学、3. 静岡県立大学)

日本語

15:30 ~ 15:40

[E1133-4pm-14]

大環状[36]トリチアノナフィリンの錯形成反応

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

ペンタフェン誘導体の合成とその環化三量化

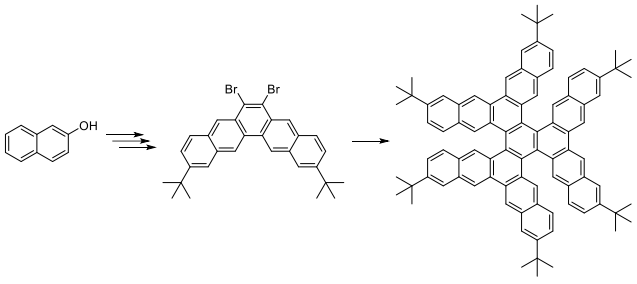
（東電大院工）○鄭　賢柱・宮坂　誠

Synthesis of pentaphene derivatives and their cyclotrimerization (*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*) ○Hyeonju Jeong, Makoto Miyasaka

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with multiple fused benzene rings include non-planar PAHs such as helicenes, which have a torsionally conjugated backbone resulting from intramolecular steric repulsion. Chiral nonplanar PAHs have been of interest because they exhibit unique structure-derived chiroptical properties. However, due to destabilization of the π-conjugated system by distortion, the fluorescence quantum yield remains low. Therefore, it is expected to improve the luminescence properties by expanding the π-conjugated system and promoting delocalization of the π-electrons by condensing them. Recently, multi-helicenes having two or more helicene subunits in one molecule have been created, and their structural beauty and interesting properties have been reported. Among them, the [5]helicene trimer has slightly improved the low fluorescence quantum yield while possessing unique chiroptical properties. Our laboratory has also focused on the excellent optical properties of pentaphene, a V-shaped PAH derivative, and the present study is aimed at the synthesis of V-shaped PAH derivatives and the creation of self-condensing cyclized trimers containing pentaphene's in their backbone.

Keywords : pentaphene, polycyclic aromatic hydrocarbon, cyclotrimerization

複数のベンゼン環が縮環した多環芳香族炭化水素(PAHs)には、分子内の立体反発により生じるねじれ共役骨格を持つヘリセン類のような非平面 PAHs がある。キラル非平面型 PAHs は、ユニークな構造由来のキロプティカル特性を示すため、関心が注がれてきた。しかし、歪みによるπ共役系の不安定化により、蛍光量子収率は低く留まる[1]。そこで、これらを縮環させπ共役系を拡張し、π電子の非局在化を促すことで、発光特性の改善が期待される[2]。近年、１分子中に２つ以上のヘリセンサブユニットをもつ、マルチヘリセンの創製がされ、その構造美と興味深い性質が報告されている。その中でも、[5]ヘリセン三量体は、特有のキロプティカル特性を持ちつつ、低い蛍光量子収率をわずかに改善した[3]。また、当研究室では、V 字型 PAH 誘導体であるペンタフェンの優れた光学特性について注目しており、本研究では、V 字型 PAH 誘導体の合成とペンタフェン誘導体を骨格に含む自己縮合環化三量体の創製を目的としている。



1)M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42,* 968.
2)R. Mokrai *et.at., New J. Chem.*, **2021**, *45*, 8118.
3)M. Gingras *et.at.*, *J. Am. Chem Soc.,* **2017**, 139, *51*, 18508.

© The Chemical Society of Japan

イソアセノフランの環化二量化を用いたアセノファンの合成

（関西学院大院理工）○北村　薫乃・山名　弘祥・羽村 季之

Synthesis of acenophanes via cyclodimerization of isoacenofurans

(*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○ Yukino Kitamura, Hiroaki Yamana, Toshiyuki Hamura

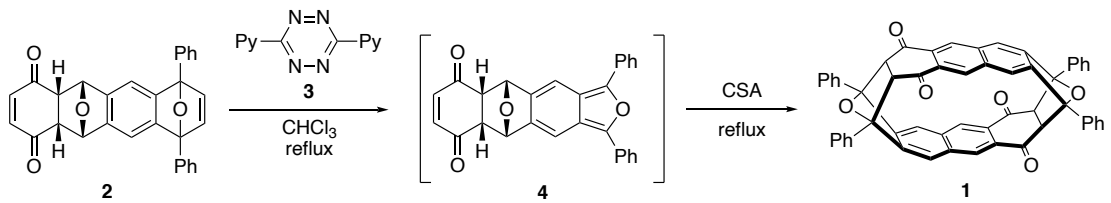
Acenophanes, which consist of two acenes connected by ansa chains, exhibit unique physical properties due to their characteristic pi-conjugated structure. We previously developed an efficient synthetic access to belt-shaped molecules by cyclodimerization of donor-acceptor type of isoacenofurans. We report herein an improved synthesis of the belt-shaped molecule and its conversion to acenophanes by functionalization and aromatization.

First, the reaction was monitored by NMR in order to find the optimum conditions for the construction of the belt structure. As a result, we found that when quinone **2** and tetrazine **3** was refluxed in $CDCl_3$ for 4 h, the starting material **2** was completely consumed. After that, addition of CSA to the reaction mixture led to the formation of isonaphthofuran by dehydrative aromatization, and subsequent cyclodimerization gave the belt-shaped molecule **1** in good yield.

Keywords : belt-shaped molecule; acenophane; isoacenofuran; cyclodimerization; pi-conjugated structure

２つのアセンをアンサ鎖で連結したアセノファンはユニークな π 共役構造に起因する独特な物性・機能の発現が期待できる。先に我々は、ドナー・アクセプター型構造を有するイソアセノフランの環化二量化を利用したベルト状分子の簡便合成法を開発している。今回、この合成法の合成ルートを再検討するとともに、ベルト状分子の官能基化・芳香族化によるアセノファンへの変換を検討したので、報告する。

まず、ベルト構造構築の最適条件を探るため、NMR による反応の追跡を行った。その結果、キノン **2** とテトラジン **3** の重クロロホルム溶液を 4 時間加熱還流したところ、原料は完全に消失し、イソベンゾフラン **4** へときれいに変換できることがわかった。そこで、これに CSA を作用させると、脱水・芳香族化によるイソナフトフランの発生と環化二量化が連続的に進行し、ベルト状分子 **1** を収率良く得ることができた。



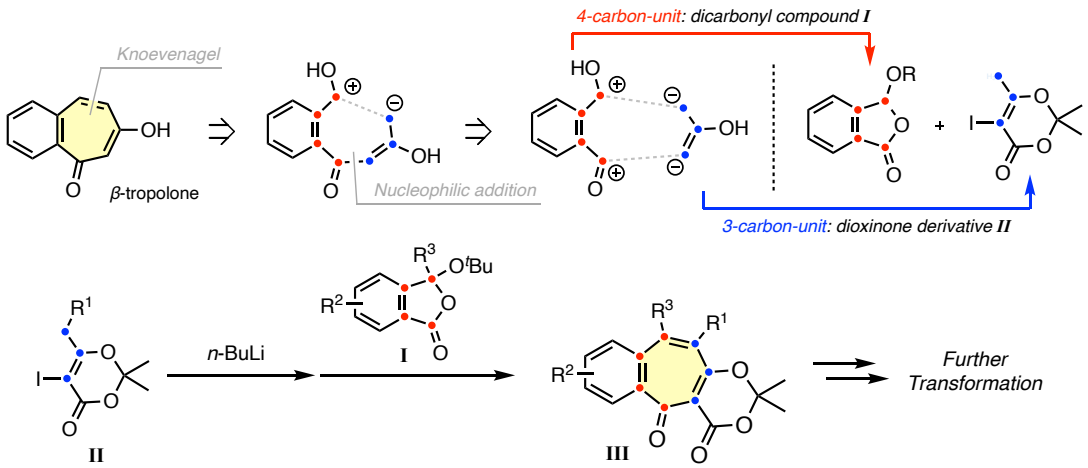
© The Chemical Society of Japan

ジオキシノン合成単位を利用したトロポロン骨格の新規構築法と化学変換

（東工大理[1]）○Yeom Sangeun[1]・大森　建[1]
Construction of polysubstituted tropolone scaffold from dioxinone derivative ([1]*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Sangeun Yeom[1], Ken Ohmori[1]

Tropolones constitutes a class of seven-membered aromatic compounds and show various diverse and distinctive reactivities. However, synthesis of multi-functionalized derivatives remains challenging, and a general synthesis method has not yet been established. Herein, we will report a facile synthesis method for obtaining tropolone derivatives via the annulation reaction of a dioxinone derivative with a lactone derivative. We postulated that the formation of a 7-membered ring skeleton would occur through the reaction of an electrophile 4-carbon-unit and a nucleophile 3-carbon-unit. To realize this strategy, a lactone **I** and a dioxinone **II** were employed. We successfully obtained benzotropolone derivatives in a one-pot manner. Moreover, this reaction proved applicable to various substrates. Details will be discussed in this presentation.
Keywords : Tropolones; Annulation; Non-benzoic aromatic compounds; Reaction development

トロポロンは７員環の非ベンゼン型芳香族であり、ベンゼン系化合物には無いユニークな反応性を示す。しかし、その合成法は限られており、様々な置換様式をもつ化合物の一般的合成法はほとんどない。今回我々は多置換トロポロンの新たな構築法を見出したので報告する。本研究では、７員環骨格を求電子的な４炭素単位と求核的な３炭素単位から形成することを想定し、４炭素単位としてラクトン **I** を、また３炭素単位としてはβ-ケトエステルの等価体であるジオキシノン **II** を用いた。先に我々は昨年度の春季年会において、リチオ化した **II** と **I** を反応させ、トロポロン誘導体 **III** が一挙に得られたことを報告した。今回、反応条件の最適化と基質適用性を検討し、収率に関わる重要な条件を見出した。さらに、トロポロン誘導体 **III** を化学変換し、多様な化合物の合成への応用可能性を検討した。



© The Chemical Society of Japan

アミノ基およびシアノ基を有する 2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体の合成と物性

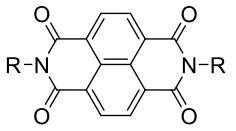
（和歌山大院システム工）○中田 大翔・大須賀 秀次・坂本 英文

Synthesis and Properties of 2,3,6,7-Naphthalenetetracarboxylic Diimide Derivatives with Amino and Cyano Substituents (*Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University*) ○Daito Nakada, Hideji Osuga, Hidefumi Sakamoto

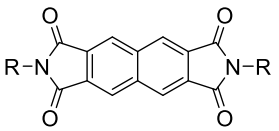
1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic diimides have been extensively studied as *n*-type organic semiconductor materials due to their thermal and oxidative stabilities, as well as high mobility. In contrast, the isomeric 2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic diimide has been scarcely reported since the precursor is not commercially available. In this work, 1-bromo-2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic diimide and 1,5-dibromo-2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic diimide were prepared from 2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic anhydride in two steps, and the derivatives with amino and cyano substituents were obtained from these compounds. We will report the details of the synthesis and properties of these diimide derivatives.

Keywords : 2,3,6,7-Naphthalenetetracarboxylic Diimide; Amino Group; Cyano Group; Intramolecular Charge Transfer; Organic Semiconductors

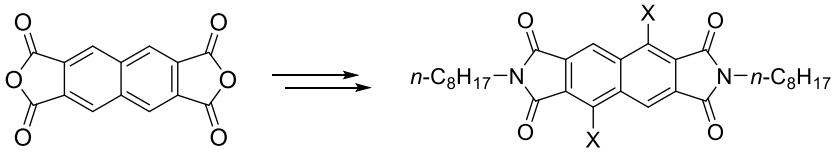
1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドは、良好なキャリア移動度、優れた熱および酸化安定性を有することから *n* 型有機半導体材料として盛んに研究が行われている。一方、異性体である 2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドは、前駆体の酸二無水物が一般には市販されていないため、報告例がほとんどない。そこで本研究では、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物から 1-ブロモ-2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドおよび 1,5-ジブロモ-2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを 2 段階で調製し、アミノ基およびシアノ基を置換基とする誘導体を合成した。これらのジイミド誘導体の合成の詳細と物性について報告する。



1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide



2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic diimide



X = H, NH-*n*-C_8H_{17}, NH—⬡, N⬡, CN

© The Chemical Society of Japan

軸不斉を有するナフチルイソキノリン *N*-オキシド誘導体の合成と立体化学的安定性に関する研究

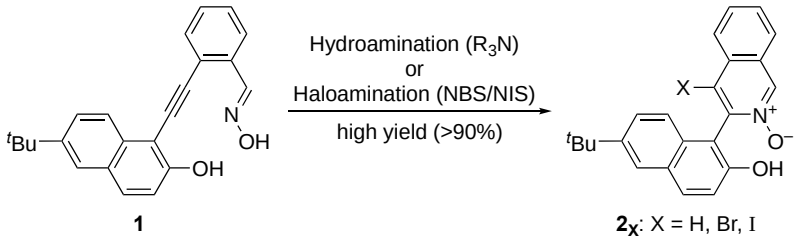
(熊大院自然科学[1]・熊大院先端科学[2]・九大先導研[3]) Damjan Trpkovski[1]・○河上 翔太[1]・井川 和宣[2]・友岡 克彦[3]・入江 亮[2]

Synthesis and Stereochemical Study of Naphthylisoquinoline *N*-Oxide Derivatives with Axial Chirality ([1]*GSST, Kumamoto University,* [2]*FAST, Kumamoto University*, [3]*IMCE, Kyushu University*) Damjan Trpkovski,[1] ○Shota Kawakami,[1] Kazunobu Igawa,[2] Katsuhiko Tomooka,[3] Ryo Irie[2]

Heterobiaryl derivatives with axial chirality are expected to find applications as chiral ligands and organocatalysts, and therefore, the design and synthesis of novel heterobiaryl skeletons is an important issue. We have previously developed the catalytic intramolecular cyclization of alkyne–benzoheteroles and succeeded in producing various chiral heterocyclic compounds.[1] In this study, we newly designed the alkyne–oxime **1** and examined its cyclization under various conditions. Consequently, the intramolecular hydroamination or haloamination of alkynes smoothly proceeded with tertiary amine or *N*-halosuccinimide to provide the novel axially chiral naphthylisoquinoline *N*-oxides **2X** (X = H, Br, I) all in high yields. In this presentation, details of the cyclization of **1** and the stereochemical study on **2X** will be reported.

Keywords: Isoquinoline N-oxide; Axial chirality; Stereochemical behavior; Hydroamination of alkynes; Haloamination of alkynes

軸不斉を有するヘテロビアリール誘導体はキラル配位子や有機触媒としての応用が期待されることから，その新規骨格の創出は重要な課題である．我々は先に，アルキン–ベンゾヘテロール系の触媒的分子内環化反応を開発し，各種のキラルなヘテロ環化合物の合成に成功している [1)]．これに対して今回，反応基質としてアルキン–オキシム系分子 **1** を新たに設計し，その環化反応を種々検討した．その結果，**1** に対して第三級アミンや *N*–ハロスクシンイミド作用させると，アルキンの分子内ヒドロアミノ化やハロアミノ化が円滑に進行し，ナフトールとイソキノリン *N*–オキシドが連結した新規軸不斉ヘテロビアリール誘導体 **2X**（X = H, Br, I）がいずれも収率良く得られることを見出した．本発表では，**1** の環化反応の詳細とともに，得られたナフチルイソキノリン *N*–オキシド **2X** の立体化学的安定性について報告する．



1 **2X**: X = H, Br, I

1) (a) S. Beppu, S. Arae, M. Furusawa, K. Arita, H. Fujimoto, M. Sumimoto, T. Imahori, K. Igawa, K.Tomooka, R. Irie, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 6914. (b) S. Arae, S. Beppu, T. Kawatsu, K. Igawa, K. Tomooka, R. Irie, *Org. Lett*. **2018**, *20*, 4796.

© The Chemical Society of Japan

アザアズレン誘導体を配位子とする錯体の合成

（東理大理工 [1]）○森 翔太郎 [1]・山本 一樹 [1]・郡司 天博 [1]

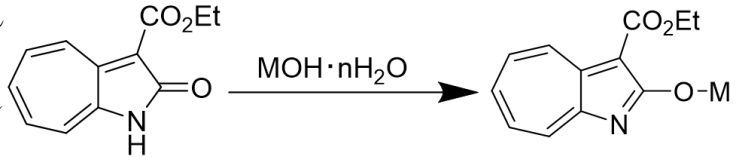
Synthesis of complexes with azaazulene derivatives as a ligand ([1] *Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Shotaro Mori,[1] Kazuki Yamamoto,[1] Takahiro Gunji[1]

Azaazulene has a large polarization structure as indicated by its dipole moment and is colored. Taking advantage of these properties, the lone electron pair of the nitrogen atom and the optical and electronic properties similar to those of azulene, the synthesis of 1-azazazulene derivatives has been investigated. Among them, 3-ethoxycarbonyl-1-azaazulen-2-one (**1**) has a simple synthetic step and several structures are expected when a complex is formed. Alkali metal complexes of azaazulene derivatives can be useful precursors for the introduction of azaazulene skeletons. Therefore, in the present study, lithium, sodium, and potassium complexes were synthesized in 57%, 56%, and 55% yields, respectively, by the reaction of **1** with alkali metal hydroxides. They were identified by ^{1}H NMR and ^{13}C NMR. In this work, the synthesis and characterization of these complexes will be reported.

Keywords : Azaazulene; Complex; Alkali metal

アザアズレンは 3.05 D という双極子モーメントに示される大きな分極構造をとり、また、有色である [1,2]。このような性質と窒素原子が孤立電子対を持つこと、アズレンと似たような光学的・電子的な性質をもつことを活かして、1-アザアズレンの誘導体の研究が進められている [3]。その中で 3-エトキシカルボニル-1-アザアズレン-2-オン(**1**)は合成ステップが簡便であり、錯体を形成した際に複数の構造が予想される。また、このアザアズレン誘導体のアルカリ金属錯体はアザアズレン骨格導入のための有用な前駆体となり得る。そこで、本研究では **1** とアルカリ金属の水酸化物の反応によりアザアズレン誘導体を配位子とする錯体の合成を検討した。

1 とアルカリ金属の水酸化物の反応によりリチウム、ナトリウム、カリウム錯体をそれぞれ収率 57%、56%、55%で合成し、^{1}H NMR、^{13}C NMR により同定した。また、これらの IR スペクトルでは、**1** のエステル結合の C=O 伸縮振動による吸収帯が 1698 cm^{-1} であるのに対し、リチウム、ナトリウム、カリウム錯体のエステル結合の C=O 伸縮振動による吸収帯はそれぞれ 1655 cm^{-1}、1663 cm^{-1}、1643 cm^{-1} に低波数シフトした。



1 M = Li, Na, K

1) K. Elblidi, A. Boucetta, B. Benali, A. Kadiri, C. Cazeau-Dubroca, G. Nouchi, and M. Pesquer, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1995, **343**, 57-62.
2) T. Nozoe, *J, Synth. Org. Chem. Jpn.*, 1957, **15**, 197-509.
3) K. Koizumi, K. Shimabara, A. Takemoto, S. Yamazaki, N. Yamauchi, H. Fujii, M. Kurosawa, T. Konakahara, and N. Abe, *Heterocycles*, 2009, **79**, 319–324.

© The Chemical Society of Japan

4-ピリジル拡張型ジチエノ[3,2-*b*:2′,3′-*d*]アルソールの合成と特性評価

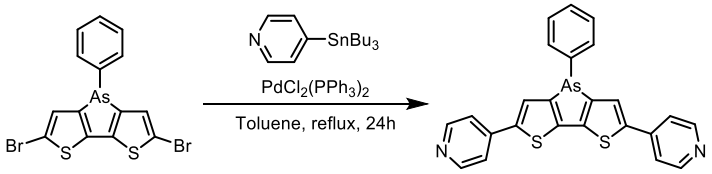
（京工繊大[1]・京工繊大院工芸[2]）○幡中 結衣[1]・菊池 一楨[2]・井本 裕顕[1,2]・中 建介[1,2]

Synthesis and Characterization of 4-Pyridyl-Extended Dithieno[3,2-*b*:2′,3′-*d*]arsole

([1]*Kyoto Institute of Technology*, [2]*Grad. Sch. of Sci. and Tec., Kyoto Inst. of Tech.*)
○Yui Hatanaka,[1] Kazuma Kikuchi,[2] Hiroaki Imoto,[1,2] Kensuke Naka[1,2]

Dithieno[3,2-*b*:2′,3′-*d*]arsoles (DTA) are arsenic-containing π-conjugated units that exhibit efficient luminescence in both solution and solid states. The electronic state of DTA can be controlled through modifications of the π-conjugated system, oxidation of the arsenic atom, and metal coordination. Various substituents have been introduced at the α-position of the thiophene skeleton in DTA. The introduction of the pyridyl group is expected to bring changes in redox behavior and complexation abilities, thereby enhancing the compound's functionalities. In this study, we successfully synthesized **DTA-py**, a DTA incorporating a 4-pyridyl group, through Stille coupling (**Scheme 1**). **DTA-py** exhibits a unique packing structure in the crystalline state and strong blue emission in solution state (λ_{em} = 473 nm, Φ = 58 %). In this presentation, the synthesis, optical properties, and advanced applications, *e.g.*, the construction of a CuI-based one-dimensional coordination polymer, of **DTA-py** will be discussed.

ジチエノアルソール（DTA）は、溶液および固体状態において強発光性を示すヒ素含有共役ユニットである。DTA の電子状態は、π 共役系の構造修飾やヒ素原子の酸化、金属配位により制御が可能であり、チオフェン骨格の α 位に種々の置換基が導入されてきた[1)]。類似構造にあたるジチエノホスホールでは、ピリジル基を π 共役系に組込んだ例がこれまでに報告されているが[2)]、DTA では未達成である。ピリジル基の導入により、酸化還元挙動の変化や新たな錯形成能の付与をはじめとする化合物の機能性の拡充が期待される。本研究では 4-ピリジル基をもつ DTA 類縁体である **DTA-py** を設計し、Stille カップリングにより合成に成功した（**Scheme 1**）。**DTA-py** は結晶中で特異なパッキング構造をとったほか、とくに溶液状態で強い青色発光 (λ_{em} = 473 nm, Φ = 58 %) を示した。本発表では、**DTA-py** の合成と発光特性、さらに左右２つのピリジル基を活用した１次元配位高分子の構築などの応用例について議論する。



Scheme 1. Synthesis of 4-Pyridyl-Extended Dithieno[3,2-*b*:2′,3′-*d*]arsole (**DTA-py**)

1) a) T. Kato, H. Imoto, S. Tanaka, M. Ishidoshiro, K. Naka, *Dalton Trans*. **2016**, *45*, 11338-11345.
b) H. Imoto, I. Kawashima, C. Yamazawa, S. Tanaka, K. Naka, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 6697-6703.
2) P. Demay-Drouhard, T. Baumgartner, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 14627-14633.

© The Chemical Society of Japan

橋頭位に硫黄官能基を有するトリプチセン配位子を用いた金属有機構造体の合成とガス吸着特性

（立教大理[1]・日本曹達(株)[2]）○山田翔子[1]・菅又 功[1]・天野倉夏樹[1,2]・箕浦真生[1]

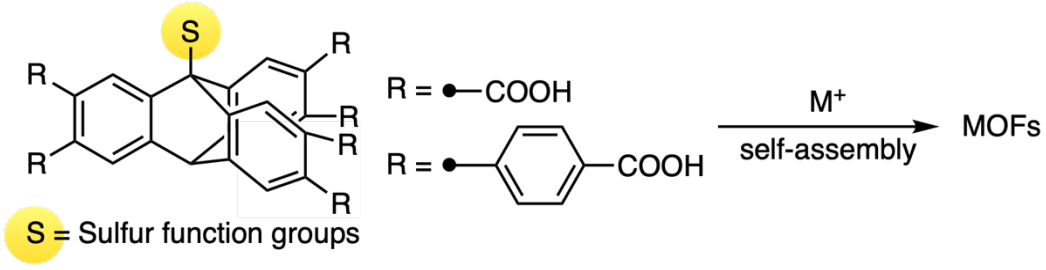
Synthesis and Gas Adsorption Properties of Metal-organic Frameworks Using Triptycene Ligands with Sulfur Functional Groups at the Bridgehead Position

([1]*College of Science, Rikkyo University,* [2]*Nippon Soda Co., Ltd.*) ○Shoko Yamada,[1] Koh Sugamata,[1] Natsuki Amanokura,[1,2] and Mao Minoura[1]

Metal-organic frameworks (MOFs) are expected to be applied to gas adsorption and separation technologies due to their high gas adsorption capability. The gas adsorption capacity can be improved by ligand functionalization through the incorporation of nitrogen and sulfur atoms. We have recently reported the MOFs with functionalized triptycene ligands showed their high porosity, high gas adsorption capacity, and high chemical stability. In this presentation, we report the synthesis of the novel sulfur-functionalized triptycene ligands and their utilization for MOFs. The structures and gas sorption properties of the MOFs will also be discussed.

Keywords : Metal-organic Framework; Triptycene; Sulfur; Porous-coordination Polymers

金属有機構造体（Metal-Organic Frameworks, MOF）は、有機配位子と金属イオンの自己集合からなる多孔質材料で、均一な細孔を有することからガス吸着や分離技術などへの応用が期待されている。MOF に用いる有機配位子への官能基導入によりガス吸着選択性を制御できることから、様々な官能基導入が試みられている[1)]。これまでに我々は、トリプチセン配位子の橋頭位にハロゲン原子やアルキル基を導入し、それらを用いた MOF が高いガス吸着特性を有することを明らかとしている[2)]。そこで、トリプチセン MOF のさらなるガス吸着量向上を期待して、吸着サイトとして知られる硫黄原子の導入を行った。また合成した硫黄官能基導入トリプチセン配位子を用いて MOF への応用を検討した。本発表では、配位子合成および得られた MOF の性質について報告する。



1) H. Wang, J. Peng, J. Li, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 1298-1310.
2) K. Sugamata, S. Yamada, D. Yanagisawa, N. Amanokura, A. Shirai, M. Minoura, *Chem. Eur. J.* **2023**. *29,* e202303416.

© The Chemical Society of Japan

フェノチアジン配位子を有する新規金属有機構造体の合成とガス吸着特性

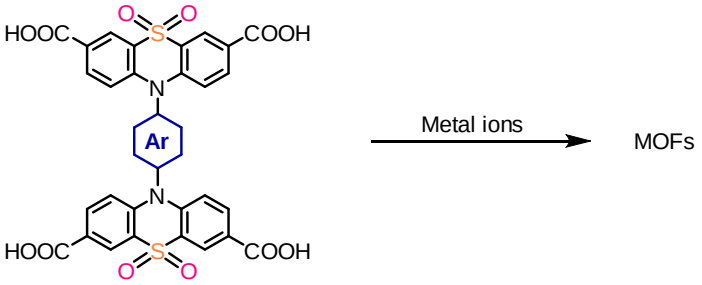
（立教大学[1]・日本曹達（株）[2]）◯古川 璃子[1]・菅又 功[1]・天野倉 夏樹[1,2]・箕浦 真生[1]

Synthesis and Gas Adsorption Properties of Metal-organic Frameworks with Phenothiazine Ligands ([1]*Rikkyo University*, [2] *Nippon Soda Co., Ltd.*) ◯Riko Furukawa,[1] Koh Sugamata,[1] Natsuki Amanokura,[1,2] Mao Minoura[1]

Metal-organic frameworks (MOFs) are expected in gas storage and separation materials because of their uniform pore and wide surface area. MOFs with diarylamine-based ligands have demonstrated high gas adsorption capacity. Moreover, the incorporation of main group elements, such as nitrogen and sulfur, into organic ligands has been found to effectively enhance the gas adsorption capacity of MOFs.[1] Herein, we report the development of novel MOFs with phenothiazine-based ligands which have sulfur moieties as adsorption sites. The ligand synthesis, structures and gas adsorption properties of the MOFs will be discussed.

Keywords : Metal-organic Frameworks; Gas Adsorption; Phenothiazine; X-ray Structural Analysis

有機配位子と金属イオンからなる金属有機構造体(MOFs)は、ガス吸着・分離材料としての応用が期待されている。中でもジアリールアミン配位子を用いた MOFs は、良好なガス吸着性を示すことが報告されている。また、配位子への硫黄などの典型元素導入が吸着サイトとして働くことで、MOFs のガス吸着量向上に効果があると報告されている[1]。我々はより高いガス吸着性能を有する新規 MOFs の開発を目的とし、ジアリールアミン部位を硫黄原子で架橋したフェノチアジン配位子類を合成した。本発表では、それらフェノチアジン配位子を用いた MOFs を合成し、構造およびガス吸着特性を調査したので報告する。



フェノチアジン配位子

1) H. Wang, J. Peng, J. Li, *Chem. Rec.* **2016**, *16* (3), 1298–1310.

© The Chemical Society of Japan

ジベンゾバレレン-ヘキサトリエン骨格を有する O,S 混合クラウンエーテルの合成と性質

（埼玉大院理工[1]）○梅原 菜々花[1]・中田憲男[1]・石井昭彦[1]

Synthesis and Property of Dibenzobarrelene-hexatriene-based O,S-Mixed Crown Ether

([1]*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Umehara Nanaka,[1] Norio Nakata,[1] Akihiko Ishii[1]

We have succeeded in the synthesis of tetrathiohexatriene derivative **1** fused with a dibenzobarrelene skeleton.[1)] Compound **1** does not show fluorescence but does upon cleaving the disulfide bond. In this study, we synthesized O,S-mixed crown ether **2** from **1** and investigated its photophysical properties.

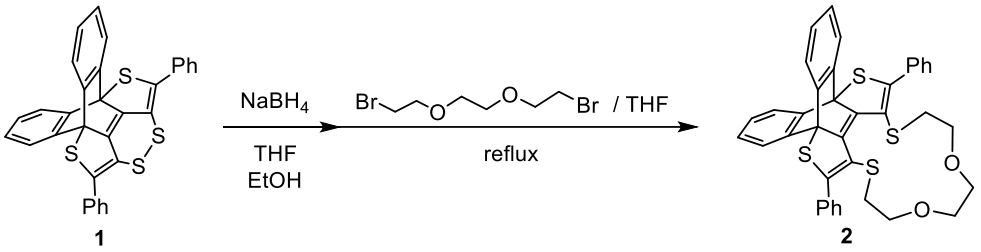
The disulfide bond in **1** was reduced with sodium borohydride, followed by treatment with 1,8-dibromo-3,6-dioxaoctane to yield the desired product **2**.

Keywords : sulfur; crown ether; dibenzobarrelene; hexatriene; fluorescence

クラウンエーテルはアルカリ・アルカリ土類金属のイオンを取り込んで錯体を作るためこれまで盛んに研究・活用されている。酸素原子の一部、または全部を異なるヘテロ原子に置き換えたクラウンエーテルも環の構造や大きさの変化がおこることから分子認識の分野においても盛んに研究されている。クラウンエーテルの酸素原子が硫黄に置き換わったチオクラウンエーテルでは、硫黄がソフトな原子であるため、ソフトな重金属イオンを取り込みやすいことが知られている。

当研究室ではジベンゾバレレン骨格を有するヘキサトリエン誘導体の合成と光物性について研究しており、その中で、硫黄誘導体 **1** の合成に成功している[1)]。化合物 **1** は蛍光を示さないが、ジスルフィド結合の切断により蛍光を示すことが分かっている。本研究ではジスルフィド切断部にエーテル鎖を組み込むことにより 0, S 混合クラウンエーテル **2** を合成した。**2** は蛍光を発するため、その光物性についても報告する。

化合物 **1** のジスルフィド結合を水素化ホウ素ナトリウムで還元し、そこに 1, 8–ジブロモ–3, 6–ジオキサオクタンを加えて加熱還流することにより目的物である **2** が得られた.



1 **2**

1) S. Kumada, M. Shoji, N. Nakata, A. Ishii, The 48th Symposium on Main Group Element Chemistry (2021), OB–26.

© The Chemical Society of Japan

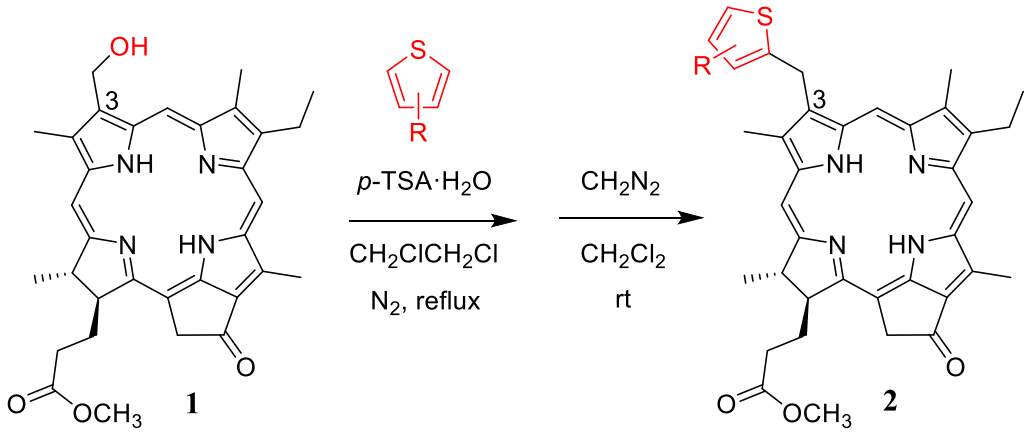
3[1]位にチエニル基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

（立命館大生命科学）民秋 均・○西川 尊
Synthesis and physical properties of 3[1]-thienylated chlorophyll derivatives (*Faculty of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hitoshi Tamiaki, ○Takeru Nishikawa

It was previously reported that Friedel–Crafts alkylation reactions of 3-(hydroxymethyl)-chlorin with electron-rich arenes in the presence of *p*-toluenesulfonic acid in refluxing 1,2-dichloroethane afforded the corresponding 3-(arylmethyl)chlorins. In this study, 3-(thienylmethyl)chlorophyll-*a* derivatives were prepared by a similar acidic intermolecular dehydration reaction using various thiophenes instead of arenes. Their physical properties in a solution will be discussed.
Keywords : Chlorophyll; Thiophene; Friedel–Crafts reaction; Dehydration; Ultraviolet–visible absorption spectroscopy

周辺部に様々な官能基を置換したクロロフィル(Chl)類は、光エネルギーの吸収・移動・変換、光線学的医療、バイオイメージング、分子認識(センシング)、触媒反応などの多くのプロセスにおいて有用である[1)]。これまで3位にアリールメチル基を導入したChl誘導体の簡便な合成法を報告してきたが[2)]、今回新たにチエニルメチル基の導入に成功したので、その合成と物性について報告する。

天然産のChl-*a*を改変した3-ヒドロキシメチルクロリン**1**とチオフェンを、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-TSA)存在下に 1,2-ジクロロエタン中で還流すると、Friedel-Crafts アルキル化反応により、3-(2-チエニル)メチルクロリン**2a** (R = H)が主として得られた。同様の反応で、3-[(3,4-ジメチル-2-チエニル)メチル]クロリン**2b** (R = 3,4-$(OCH_3)_2$)や3-[(3,4-ジヘキシル-2-チエニル)メチル]クロリン**2c** (R = 3,4-$[(CH_2)_6H]_2$)も合成した。これらの溶液中での物性についても報告する。



1) H. Tamiaki, Chlorophylls, in *Fundamentals of Porphyrin Chemistry: A 21st Century Approach*, Chapter 17, 743–776 (2022). Doi: 10.1002/9781119129301.ch17
2) K. Sakaguchi, H. Tamiaki, *Tetrahedron,* **2022**, *123*, 132981.

© The Chemical Society of Japan

材料応用を志向した親水性イオン液体の精製法および生体親和性

（大分大院工[1]・近畿大院工[2]・近畿大工[3]・大分大理工[4]）○一色由貴乃[1]・賀屋辰哉[2]・北岡 賢[3]・信岡 かおる[4]
Puritication of Hydrophilic Ionic Liquids for Materials Application and Biocompatibility ([1]*Oita University Graduated School of Engineering,* [2]*Kindai University Graduated School of Engineering,* [3]*Kindai University Faculty of Engineering,* [4]*Oita University Faculty of Science and Technorogy*)○Yukino Isshiki[1]・Tatsuya Kaya[2]・Satoshi Kitaoka[3]・Kaoru Nobuoka[4]

The purity is a significant issues in their application. We focused on the hydrophilic ionic liquids, which are difficult to purify, and investigated their synthesis and purification. The ionic liquids examined in this study were two types: imidazolium ionic liquids with low melting point and low viscosity for optical materials applications and ammonium ionic liquids for biomaterials applications. Purity was confirmed by optical and NMR spectra, and purified ionic liquids were evaluated for their biocompatibility using HeLa cells.
Keywords : Ionic liquids

イオン液体の純度向上は，光学材料や生体材料への応用において重要な課題である．我々は，精製が困難な親水性イオン液体に着目し，低融点・低粘度の光学材料への応用を視野にイミダゾリウムイオン液体（図 1a）を，生体応用を視野にアンモニウムイオン液体（図 1b）を対象にその合成及び精製について検討した．合成は加熱攪拌，ソニーケーションを用いた．精製は，活性炭処理, および溶出溶媒にクロロホルムとクロロホルムーメタノールの混合溶媒を用いた中性フラッシュシリカゲル･酸性フラッシュシリカゲル･アルミナを使用したカラムクロマトグラフィーで検討した. 精製度は光学スペクトルや ^{1}H NMR スペクトルなどの各種スペクトルで確認した．図 2 に $[C_4C_1im][N(CN)_2]$の精製前後の蛍光スペクトルを示す．未精製（黒）では，350～450 nm 付近にかけて不純物由来と思われる幅広いピークが見られるが, 中性シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム)による精製後（青）では，このピークが消失し，精製されたことが分かる．発表では $[N_{1123}][N(CN)_2]$の精製，さらに，これらのイオン液体の生体親和性を細胞実験で評価したので合わせて報告する．

(a) $[C_4C_1im][N(CN)_2]$　(b) $[N_{1123}][N(CN)_2]$

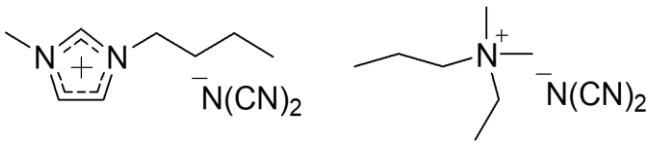


図 1. 本研究で用いたイオン液体

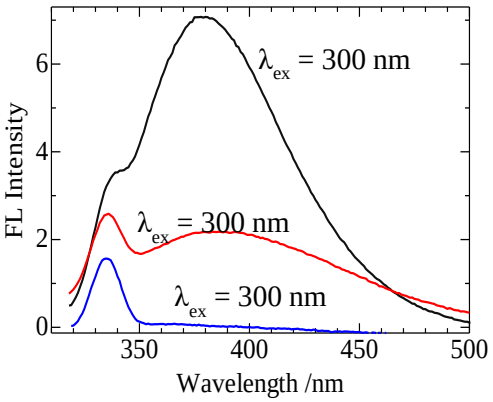


図 2. $[C_4C_1im][N(CN)_2]$ 未精製（黒），活性炭精製（赤），中性フラッシュシリカゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルム）精製（青）の蛍光スペクトル
(1 mM in water, 25 °C, 光路長 1 cm)

© The Chemical Society of Japan

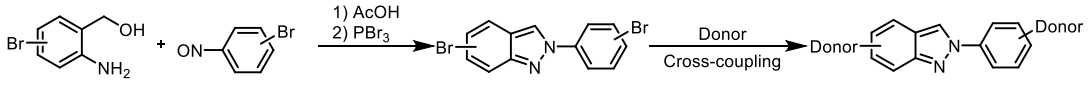
2*H*-インダゾール骨格を有するドナー・アクセプター型発光体の開発

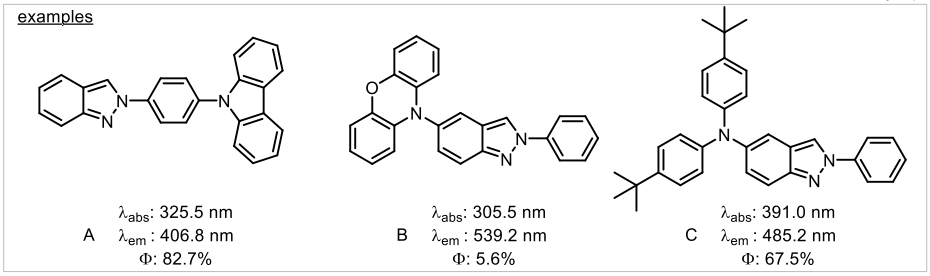
（茨大工[1]・茨大院理工[2]・兵庫県大院理[3]・静岡県大薬[4]）○小室 知広[1]・宮崎 優[2]・吾郷 友宏[3]・福元 博基[2]・近藤 健[4]
Development of donor-acceptor fluorophores with 2*H*-indazole skeleton ([1]*College of Engineering, Ibaraki University,* [2]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University,* [3]*Graduate School of Science, University of Hyogo,* [4]*School of Pharmaceutical Science, University of Shizuoka*) ○Tomohiro Komuro[1], Yu Miyazaki[2], Tomohiro Agou[3], Hiroki Fukumoto[2], Masaru Kondo[4].

2*H*-indazoles are unique quinonoid compounds with the fused ring of benzene and pyrazole. They are crucial structural motifs of various biologically active compounds. In contrast, organic fluorophores bearing the 2*H*-indazole motif have rarely been investigated. Here, we developed donor-acceptor fluorophores bearing 2*H*-indazole as an acceptor unit. In addition, the photochemical properties of these compounds are evaluated. We synthesized various donor-acceptor-type 2*H*-indazole fluorophores from 2-aminobenzyl alcohols and nitrosobenzenes. Evaluation of the luminescent properties of these compounds disclosed that compound A showed the high fluorescence quantum yield.
Keywords: Organic Fluorophore; Carbazole; N-Heterocycles

2*H*-インダゾールは、ベンゼン環とピラゾール環が縮環したキノノイド化合物であり、様々な生物活性物質の母核に含まれる。一方、その特異的な構造に着目した有機発光体への応用研究は未開拓である。本研究では、2*H*-インダゾールのアクセプター性に着目し、適切な位置にドナーを導入することで、ドナー・アクセプター型発光体を合成し、それらの光学特性を評価した。

2-アミノベンジルアルコール類とニトロソベンゼン類からブロモ基を有する 2*H*-インダゾールを合成し[1]、カルバゾールなどのドナーユニットとカップリングさせることで、様々なドナー・アクセプター型発光体を合成した。合成した発光体の発光特性を評価したところ、分子 A が高い蛍光量子収率を示した。





1) M. Kondo, S. Takizawa, Y. Jiang, H. Sasai. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9866.

© The Chemical Society of Japan

大環状[36]トリチアノナフィリンの錯形成反応

(埼大院理工[1]・埼玉大科学分析支援センター[2]) ○長津 太己[1]・藤原 隆司[2]・石丸 雄大[1]
Metal complex reaction of [36]trithianonaphyrin (*[1]Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*, *[2]Research and Development Bureau, Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University*) ○ Taiki Nagatsu[1], Takashi Fujihara[2], Yoshihiro Ishimaru[1]

Expanded porphyrins, renowned for their large, flexible π-conjugated systems and metal coordination capabilities, have garnered significant interest due to their distinctive structural and physical properties. Research in our laboratory has demonstrated that bispyrrolylthiophenes, incorporating thiophene skeletons, can react with aldehydes to yield [2+2], [3+3], and [4+4] cycloadducts. Given that the antiaromatic compound [36]trithianonaphyrin comprises three dipyrromethene skeletons, we have been investigating the coordination properties of these skeletons. The incorporation of zinc into the compound was executed using zinc chloride, with the reaction proceeding overnight at room temperature. This process was facilitated by the presence of K_2CO_3 in a $CHCl_3$/MeOH mixed solvent. The successful introduction of zinc was inferred from the disappearance of the intra-ring NH signal on the low-field side in the actual ^{1}H NMR spectrum. In this presentation, we will discuss the physical properties and structural characteristics of the resultant compounds.
Keywords : porphyrinoid; Antiaromaticity; steric hindrance

環拡張ポルフィリンは、大きく柔軟なπ共役系を持ち、金属配位能を有し、その構造や物性の変化に興味が持たれている。我々の研究室では、チオフェン骨格を組み込んだビスピロリルチオフェンとアルデヒドとの反応を行い、[2+2]、[3+3]、[4+4]環化付加体を与えることを明らかにしてきた。反芳香族化合物である[3+3]環化付加体([36]トリチアノナフィリン)は、ジピロメテン骨格を 3 つ持つことから、ジピロメテン骨格への二フッ化ホウ素部位の導入を試み、段階的に異なる配位構造ができることを明らかにした。本研究では、更なる配位部位の構築を行った。

フリーのジピロメテン骨格が 1 つ存在する化合物 **4** は、対応する[3+3]環化付加体を BF_3 と反応させ、分離することで得た。次に亜鉛の導入は、塩化亜鉛を用いて、K_2CO_3 存在下、$CHCl_3$/MeOH 中で一晩室温で反応することにより行った。実際の ^{1}H NMR から低磁場側の環内 NH シグナルの消失により、亜鉛が導入されたと考えた。講演では、得られた化合物の物性と構造についてその詳細を報告する。

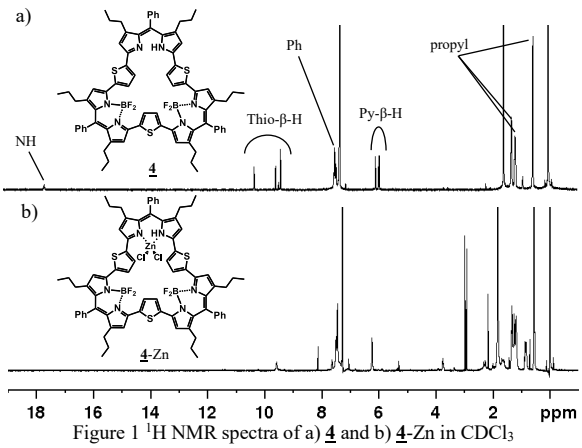


Figure 1 ^{1}H NMR spectra of a) **4** and b) **4**-Zn in $CDCl_3$

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1142(11号館 [4階] 1142)

[E1142-4am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：森山 克彦、西本 能弘

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1142-4am-01]
脂肪族カルボン酸誘導体を用いた電子豊富アレーンのメタ位選択的アシル化反応
○後藤 大和[1]、村上 翔[2]、隅田 有人[3]、大宮 寛久[2] (1. 金沢大院医薬保、2. 京大化研、3. 医科歯科大生材研)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1142-4am-02]
光酸化還元/コバルト協働触媒によるアルケンの分岐選択的ヒドロアミノアルキル化反応
○武川 勇之助[1]、長尾 一哲[2]、大宮 寛久[2] (1. 金沢大院医薬保、2. 京大化研)

英語
9:20 ~ 9:30
[E1142-4am-03]
フォトレドックス触媒とヨウ化スズの協働によるトリフルオロメチルアレーンの脱フッ素ヘテロアリール化反応
杉原 尚季[1]、○阿部 将之[1]、西本 能弘[1]、安田 誠[1] (1. 阪大院工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1142-4am-04]
トリアリールメチルカチオンを光触媒として用いる付加環化反応の開発
○前田 一統[1]、久田 智也[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東大院理)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1142-4am-05]
活性メチレン化合物の光アルキル化反応における金属チオフェノキシド触媒の開発
○久田 智也[1]、佐藤 佑樹[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1142-4am-06]
不活性アルケンを用いる安定カルバニオンの光アルキル化反応
○佐藤 佑樹[1]、久田 智也[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東大)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1142-4am-07]
ルイス酸触媒を用いる活性メチン化合物の不活性アルケンによる光アルキル化反応の開発
山下 恭弘[1]、○榎島 蓮太朗[1]、久田 智也[1]、小林 修[1] (1. 東大)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:10 ~ 10:20

[E1142-4am-08]

N-ヘテロ環状カルベン触媒を用いた3-アミノクロモン骨格の効率的連続フロー構築法の開発

○毛利 春輔[1]、石谷 暖郎[2]、小林 修[2] (1. 日本曹達株式会社、2. 東京大学)

10:20 ~ 10:30

休憩

日本語

10:30 ~ 10:40

[E1142-4am-09]

チオ尿素部位を有するキラルハロニウム塩触媒の開発と応用

○小林 志奈野[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1] (1. 千葉大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1142-4am-10]

スルホンアミド部位を有する新規キラルハロニウム塩触媒の開発とその応用

○小幡 晃己[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1]、坂本 昌巳[1] (1. 千葉大学)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1142-4am-11]

ヨウ素試薬を用いた2-置換インドール誘導体の遠隔位ヨードエステル化反応

○和崎 宏子[1]、森山 克彦[1] (1. 千葉大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1142-4am-12]

Lewis酸複合型超原子価ヨウ素化合物を用いたα-スチリルエステルのエナンチオ選択的酸化的アリール転位反応

○笠原 ほのか[1]、西口 由菜[1]、森山 克彦[1] (1. 千葉大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1142-4am-13]

ヨウ化物イオン触媒を用いたテトラヒドロイソキノリン誘導体の光応答型脱水素型クロスカップリング反応

○栗原 ひかり[1]、森山 克彦[1] (1. 千葉大学)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1142-4am-14]

σ-ホール触媒を用いるヨードシアノ化反応の開発

○古澤 郁実[1]、于 言[1]、荒井 孝義[1] (1. 千葉大院理)

日本語

11:30 ~ 11:40

[E1142-4am-15]

1′-エピ-7′-ヒドロキシ-2-メチルタンザワ酸Bアミドの合成研究

© 2024 公益社団法人日本化学会

村田 貴嗣[1]、筒井 久澄[1]、臼倉 大輝[1]、渡部 史也[1]、○岡野 宙輝[1]、平田 諒[1]、塩釜 龍之介[1]、金井 大和[1]、浅原 侑季[1]、長木 彩夏[1]、雨宮 玉依[1]、椎橋 愛莉[1]、下仲 基之[1]、椎名 勇[1] (1. 東京理科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

脂肪族カルボン酸誘導体を用いた電子豊富アレーンのメタ位選択的アシル化反応

（金沢大院医薬保 [1]・京大化研 [2]・医科歯科大生材研 [3]）○後藤 大和 [1]・村上 翔 [2]・隅田 有人 [3]・大宮 寛久 [2]

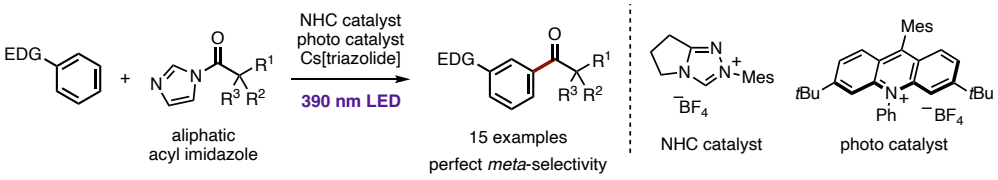
meta-Selective Acylation of Electron-rich Arenes Using Aliphatic Carboxylic Acid Derivatives

([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University*, [2]*Institute for Chemical Research, Kyoto University,* [3]*Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical & Dental University*) ○Yamato Goto,[1] Sho Murakami,[2] Yuto Sumida,[3] Hirohisa Ohmiya[2]

Ketones are one of the most fundamental structures found in pharmaceuticals and natural products. They are also important synthetic intermediates that are applicable to various transformations. Friedel-Crafts acylation which occurs at the *ortho*- or *para*-positions to the electron-donating group of aromatic rings is a powerful tool to construct ketones. Recently, we reported *meta*-selective acylation of electron-rich arenes enabled by N-heterocyclic carbene and photoredox cooperative catalysis[1)]. However, the reaction efficiency was poor in the case of using aliphatic carboxylic acid derivatives. In this study, we examined *meta*-selective acylation of electron-rich arenes using aliphatic acyl imidazoles. Reaction optimization revealed that 390 nm light source significantly improved the reaction efficiency. This reaction was applicable to the one-pot *meta*-selective acylation of electron rich arenes using acetic acid.
Keywords : N-Heterocyclic Carbene; Radical; Photoredox Catalyst; meta-Selective Acylation

ケトンは医薬品や天然物に普遍的にみられる重要な骨格である。また、Wittig 反応や Grignard 反応などの原料として利用できるため、有用な合成中間体である。それらケトンの合成法のうち、Friedel–Crafts 反応は強力な手法として知られている。Friedel–Crafts 反応は、芳香環上の電子供与性基に対して、オルト位またはパラ位選択的にアシル基が導入される。言い換えれば、芳香環上の電子供与性基のメタ位にアシル基を導入することは困難である。

このような背景のもと、我々は、N-ヘテロ環カルベン/光酸化還元協働触媒系と芳香族・脂肪族カルボン酸誘導体（アシルイミダゾール）を用いた、電子豊富アレーンのメタ位選択的アシル化反応を最近報告した[1)]。本反応は、芳香環上の電子供与性基のメタ位にアシル基が完璧な選択性で導入される新しいケトンの合成法である。一方で、脂肪族アシルイミダゾールの反応は、芳香族アシルイミダゾールの反応と比較して、効率が悪く、改善の余地があった。本研究では、脂肪族アシルイミダゾールを用いた電子豊富アレーンのメタ位選択的アシル化反応の収率向上を目指し、検討を行った。条件最適化の結果、390 nm の光源を用いることで反応効率が大幅に向上することを見出した。本触媒系は、酢酸を原料とした、ワンポット型の芳香環メタ位選択的アセチル化にも適用可能であった。



1) Goto, Y.; Sano, M.; Sumida, Y.; Ohmiya, H. *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 1037.

© The Chemical Society of Japan

光酸化還元/コバルト協働触媒によるアルケンの分岐選択的ヒドロアミノアルキル化反応

（金沢大院医薬保[1]・京大化研[2]） ○武川 勇之助[1]、長尾 一哲[2]、大宮 寛久[2]

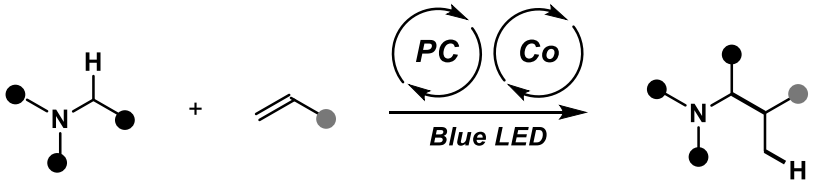
A Dual Photoredox/Cobalt Catalysis Enabling Branch-Selective Hydroaminoalkylation of Alkenes ([1]*Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ.,* [2]*ICR, Kyoto Univ.*) ○Yunosuke Takekawa[1], Kazunori Nagao[2], Hirohisa Ohmiya[2]

We found that a dual photoredox/cobalt catalytic system promotes branch-selective hydroaminoalkylation of alkenes with various amine compounds. The reaction involves a cross radical–radical coupling between α-amino radicals from amine substrates through photochemical oxidation and alkyl radicals from alkenes through cobalt-mediated metal hydride hydrogen atom transfer.

Keywords :Photoredox Catalyst, Cobalt catalyst, Single electron transfer, Alkene, Hydroamino-alkylation

アミンの窒素隣接位炭素－水素結合がアルケンに付加するヒドロアミノアルキル化反応は、入手容易かつ安価な原料から複雑なアルキルアミン化合物を高い原子効率で与えることができる。これまでに報告されたアルケンのヒドロアミノアルキル化反応は、金属触媒を用いたものがほとんどである。しかし、これらの手法は、不安定な金属触媒の利用や反応位置の制御に問題がある。近年、光酸化還元触媒を用いた手法が報告されているが、直鎖状生成物を優先的に与えるものに限られており、分岐生成物を与える手法は未だ報告されていない。

今回我々は、光酸化還元/コバルト協働触媒[1]を用いた、アルケンの分岐選択的ヒドロアミノアルキル化反応を見出した。本手法は、幅広いアミン化合物とアルケンを基質として用いることができる。また、非天然のα-アミノ酸誘導体の合成に適用することができた。本反応では、アミンが光酸化還元触媒によって一電子酸化された後、窒素隣接位炭素－水素結合が脱プロトン化されてα-アミノラジカルが生成する。一方で、コバルト(II)触媒はアミンから取り出された一電子とプロトンを受け取ることで、コバルト(III)ヒドリド種に変換される。続いて、コバルト(III)ヒドリド種が、アルケンに対して分岐選択的な金属ヒドリド水素原子移動を引き起こすことでアルキルラジカルを与える。以上の過程により、形成されたα-アミノラジカルとアルキルラジカルが、ラジカルーラジカルカップリングすることで、所望のヒドロアミノアルキル化体が得られる。



1) Takekawa, Y.; Nakagawa, M.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *Chem. Eur. J.* **2023**, e202301484.

© The Chemical Society of Japan

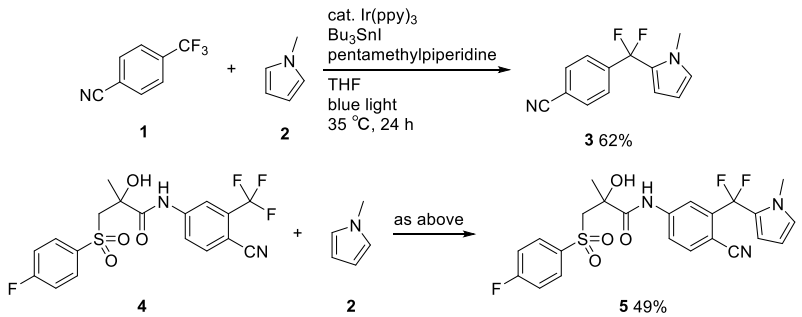
Defluoroarylation of Trifluoromethylarenes with Heteroarenes by Photoredox Catalysis and Tin Iodide

(*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Naoki Sugihara, ○Masayuki Abe, Yoshihiro Nishimoto, Makoto Yasuda

Keywords: *photo reaction, photo catalyst, trifluoromethylarene, C-F transformation, tin compounds*

Fluorinated compounds are valuable in many fields, for example pharmaceutical chemistry and agrochemistry. Diaryldifluoromethane structures are important because of their functions as bioisosteres of diaryl ether and diaryl ketone structures.[1] A CF_2 unit would change the physical and biological properties of CF_2-containing molecules,[2] so effective methods to introduce a CF_2 unit are needed. Readily available trifluoromethylarenes ($ArCF_3$) would be efficient precursors for diaryldifluoromethanes ($ArCF_2Ar'$). However, the direct C–F bond transformation of trifluoromethylarenes is limited due to the robust C–F bond. Herein, we report that the heteroarylation of trifluoromethylarenes with pyrrole, furan, thiophen, and indole derivatives in the presence of $Ir(ppy)_3$ and Bu_3SnI under blue LED irradiation proceeded to give diaryldifluoromethanes.

The reaction of 4-(trifluoromethyl)benzonitrile **1** with *N*-methylpyrrole **2** proceeded in the presence of $Ir(ppy)_3$ (1 mol%) as a photocatalyst, 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine (PMP) as a base and Bu_3SnI as fluoride ion scavenger under blue LED irradiation to give the desired product **3** in 62% yield. Mechanistic studies revealed two significant functions of Bu_3SnI. Bu_3SnI functions as a fluoride ion scavenger to suppress a retro-reaction and as a single electron source to generate an Ir(II) species reducing $ArCF_3$. We also demonstrated a highly chemoselectivity in the heteroarylation of bicalutamide **4**, which is used to treat prostate cancer and has many functionalities; a C–F bond of the CF_3 group was selectively transformed to a pyrrolyl group.



1 **2** **3** 62%

4 **2** **5** 49%

1) a) N. A. Meanwell, *J. Med. Chem*. **2018**, *61*, 5822. b) B. M. Johnson, Y.-Z. Shu, X. Zhuo, N.A. Meanwell, *J. Med. Chem*. **2020**, *63*, 6315.

2) J. Wang, M. Sánchez-Roselló, J. L. Aceña, C. Pozo, A. E. Sorochinsky, S. Fustero, V. A. Soloshonok, H. Liu, *Chem. Rev*. **2014**, *114*, 2432.

3) N. Sugihara, M. Abe, Y. Nishimoto, M. Yasuda, *Synthesis in press* DOI: 10.1055/a-2235-1380

© The Chemical Society of Japan

トリアリールメチルカチオンを光触媒として用いる付加環化反応の開発

(東大院理) ○前田一統・久田智也・山下恭弘・小林　修

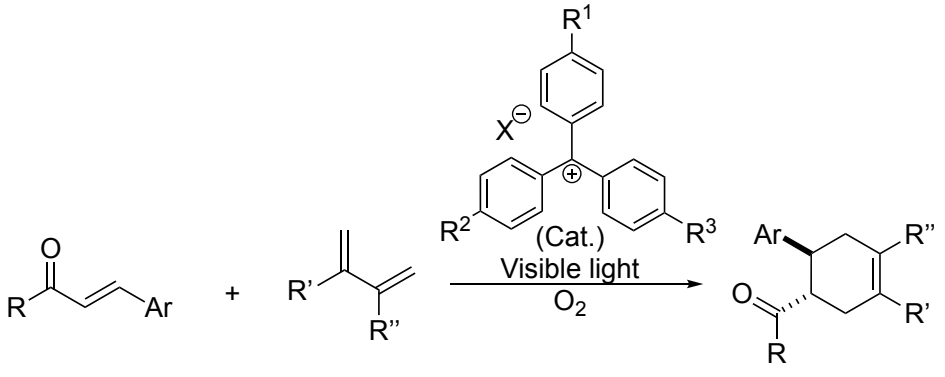
Development of Cycloaddition Reactions Using Triarylmethyl Cations as Photocatalysts

(School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Kazumichi Maeda, Tomoya Hisada, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Triarylmethyl cations are highly stable cations widely used as Lewis acid catalysts in synthetic organic chemistry. They hold promise as a new class of photocatalysts, because modification of aryl groups allows for the incorporation of diverse functionalities, expanding their potential applications. We explored their viability as photoredox catalysts in [4+2] and [2+2] cycloaddition reactions. By optimizing substituents, reaction time, and catalyst amount, we achieved high yields and regioselectivity for various substrates under green light irradiation in the presence of molecular oxygen. We also investigated immobilizing triarylmethyl cations on organic supports for continuous-flow applications. This presentation will report the details of these investigations and showcase the potential of triarylmethyl cations as versatile photocatalysts in organic synthesis.

Keywords: Homogeneous catalyst; Heterogeneous catalyst; Organocatalyst; Cycloaddition; photooxidation-reduction catalyst

トリアリールメチルカチオンは、安定なカルボカチオンであり、有機合成化学においてルイス酸触媒として広く用いられているが、光触媒としての活用はほとんどなされていなかった。一方で、トリアリールメチルカチオンは、各アリール基の構造を変換することで、様々な機能を付与することが可能であるため、大きな発展性を持つ光触媒であるといえる。そこで、本研究では、トリアリールメチルカチオンを光酸化還元触媒として用いる有機合成反応を試みた。アリール基上の置換基や反応時間、触媒量などといった反応条件の検討の結果、最適条件下で緑色光を照射した際に、様々な基質に対して[4+2]環化反応及び[2+2]環化反応が分子状酸素存在下、高収率、高位置選択的に進行することを見出した。また、連続フロー反応への応用を志向し、トリアリールメチルカチオンの有機担体への固定化も試みた。本講演では、これらの検討の詳細について報告する。



© The Chemical Society of Japan

活性メチレン化合物の光アルキル化反応における金属チオフェノキシド触媒の開発

(東大院理) ○久田智也・佐藤佑樹・山下恭弘・小林　修

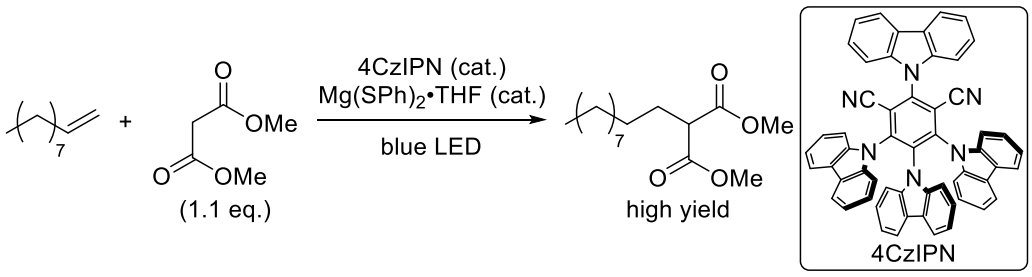
Development of Metal Thiophenoxide Catalysts for Photoalkylation of Active Methylene Compounds

(School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Tomoya HISADA, Yuki SATO, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Recently, photoredox catalysis using visible light has emerged as a powerful tool for activating and functionalizing inert substrates. As an example, our laboratory reported photo-induced α-alkylation reactions of active methylene compounds with nonactivated alkenes, demonstrating a synthetically valuable, atom-economical, and practical approach.[1] In this reaction, lithium thiophenoxide (LiSPh) is proposed to act as a multifunctional Lewis acid, Brønsted base, and Hydrogen Atom Transfer (HAT) catalyst. However, other metal thiophenoxides remains unexplored. Therefore, we synthesized a series of metal thiophenoxides and evaluated their catalytic activities in the α-alkylation reaction. Notably, magnesium thiophenoxide exhibited significantly higher activity than LiSPh, enabling a substantial reduction in catalyst loading.

Keywords: Photoreaction; Photoalkylation; Metal thiophenoxide; Active methylene compounds; Simple alkene

可視光レドックス触媒を用いた有機光反応は、従来困難とされてきた不活性な基質を反応させる手法として、近年注目されている。例えば、最近当研究室から報告された、可視光レドックス触媒を用いた、不活性アルケンによる活性メチレンの α-アルキル化反応は、合成的有用性が高いのみならず、簡便かつ原子効率の高い実用的手法でもある [1]。この反応において触媒として用いられるリチウムチオフェノキシド(LiSPh)は、ルイス酸・ブレンステッド塩基・水素原子移動(HAT)複合型触媒として機能すると考えられているが、他種の金属チオフェノキシドは十分に検討されていなかった。そこで、今回、種々の金属チオフェノキシドを合成し、その触媒活性を評価した。その結果、リチウムチオフェノキシドと比較して、マグネシウムチオフェノキシドの触媒活性は非常に高く、触媒量を大幅に低減することができた。



1) Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23160.

© The Chemical Society of Japan

不活性アルケンを用いる安定カルボアニオンの光アルキル化反応

(東大院理)○佐藤佑樹・久田智也・山下恭弘・小林修

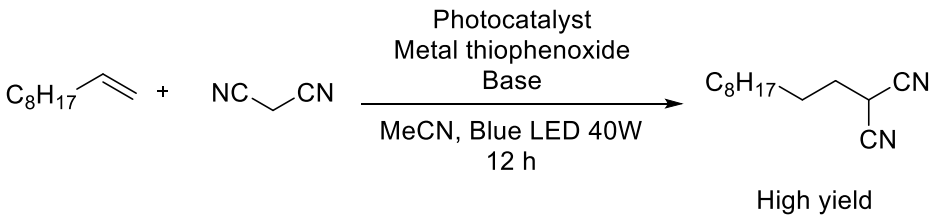
Photoalkylation of stable carbanion with nonactivated alkenes

(School of science, The Univ. of Tokyo) ○Yuki SATO, Tomoya HISADA, Yasuhiro Yamashita, Shū KOBAYASHI

Catalytic alkylation reactions using alkenes as electrophiles are highly efficient carbon–carbon bond forming reactions. We have recently reported photoinduced alkylation reactions of 1,3-dicarbonyl compounds such as malonates and β-ketoesters using nonactivated alkenes without electron-withdrawing groups.[1)] Although this reaction with catalytic amounts of organophotocatalyst and lithium thiophenoxide was applicable for various nonactivated alkenes and 1,3-dicarbonyl compounds in high yields, some stable carbanions such as malononitrile were found to be less reactive. We found that optimization of metal thiophenoxides improved the yield when malononitrile was used as a starting material. Furthermore, the additional use of a base facilitated the reaction further. Here, we report the details of this study.

Keywords: Organophotocatalyst, Metal thiophenolate, Photo reaction, Photoalkylation, Stable carbanion

アルケンを求電子剤として用いる触媒的アルキル化反応は、原子効率に優れた有用な分子骨格構築反応である。当研究室では、これまでに電子求引性基を有しない不活性アルケンを用いるマロン酸エステルや β-ケトエステル等の 1,3-ジカルボニル化合物の光アルキル化反応を報告してきた[1)]。触媒量の有機光触媒とリチウムチオフェノキシドを用いた本反応は、様々な不活性アルケンや 1,3-ジカルボニル化合物に対して低触媒量で高収率を示したが、マロノニトリル等の安定カルバニオンを用いた際には低収率でしか反応が進行しなかった。今回演者らは、鍵となる金属チオフェノキシドを最適化することで、マロノニトリルを用いる反応の収率が向上することを明らかにした。また、反応系に塩基を添加することで、目的の反応がさらに促進されることを見いだした。本講演ではこの検討の詳細について報告する。



1) Y. Yamashita.; S. Kobayashi *et al. J. Am. Chem. Soc*. **2023**, *145,* 23160.

© The Chemical Society of Japan

ルイス酸触媒を用いる活性メチン化合物の不活性アルケンによる光アルキル化反応の開発

（東大院理）山下恭弘・◯榎島蓮太朗・久田智也・小林修

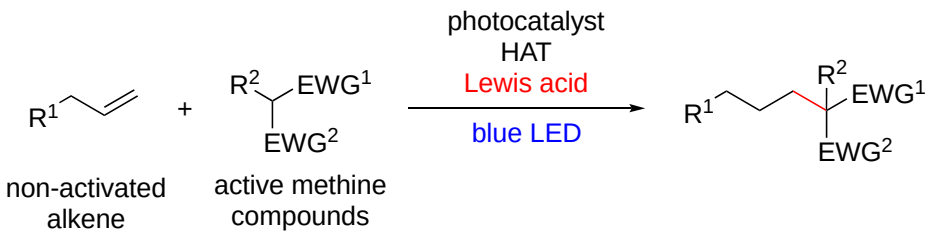
Development of Photocatalytic α-Alkylation Reactions of Active Methine Compounds with Nonactivated Alkenes in the Presence of Lewis Acids

(School of Science, The Univ. of Tokyo) Yasuhiro YAMASHITA, ◯Rentaro ENOKIJIMA, Tomoya HISADA, Shū KOBAYASHI

Alkylation using alkenes offers a highly efficient method for carbon–carbon bond formation due to its excellent atom economy. Our recent research demonstrated the remarkable impact of LiSPh in achieving high yields for photocatalytic alkylation of active methylene compounds under blue light irradiation, even when nonactivated alkenes like 1-decene was used.[1] Nonetheless, active methine compounds were found to be less reactive in such reaction system. Consequently, we focused on the influence of Lewis acids on the reaction process. This approach led to the successful development of a novel catalyst system employing a rare-earth metal triflate and a HAT catalyst under visible light irradiation. This new system boasts improved reaction rates and high efficiency, while promoting high atom economy.

Keywords: Lewis acid catalyst; Photocatalyst; Alkylation; Active methine; Nonactivated alkene

アルケンをアルキル源とするアルキル化反応は、その高い原子効率から炭素−炭素結合を生成する理想的な手法である。当研究室では、光触媒存在下 LiSPh を用いることにより、1−デセン等の不活性アルケンを用いる活性メチレン化合物のアルキル化反応が青色光照射下高収率で進行することを報告した [1]。しかし、この触媒系は活性メチン化合物に対しては反応性が低く、改善の余地が残されていた。演者らは、この反応系におけるルイス酸触媒の効果に着目し、新たな触媒系の検討を行った。その結果、希土類金属トリフラートと HAT 触媒を用いることで、目的の反応が円滑に進行することを見出した。本反応は、少ない触媒量でも短時間で高効率的に進行し、４級炭素を含む生成物を高収率で得ることができた。本講演では、本研究の詳細な結果について報告する。



1) Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23160.

© The Chemical Society of Japan

N-ヘテロ環状カルベン触媒を用いた 3-アミノクロモン骨格の効率的連続フロー構築法の開発

(*日本曹達(株)*[1]・*アクティブファーマ(株)*[2]・*東大院 GSC 社会連携講座*[3]・*東大院理*[4])
○毛利春輔[1]・淺川俊也[2]・谷村昌俊[2]・石谷暖郎[3]・小林修[3,4]
Development of Efficient Continuous-flow Synthetic Methods for 3-Aminochromone Scaffold Using *N*-Heterocyclic Carbene Catalysts (NIPPON SODA CO., LTD.[1], ACTIVE PHARMA CO., LTD.[2], GSC Social Cooperation Lab.[3], School of Science[4], The Univ. of Tokyo) ○ Shunsuke MOURI,[1] Toshiya ASAKAWA,[2] Masatoshi TANIMURA,[2] Haruro ISHITANI,[3] Shū KOBAYASHI[3,4]

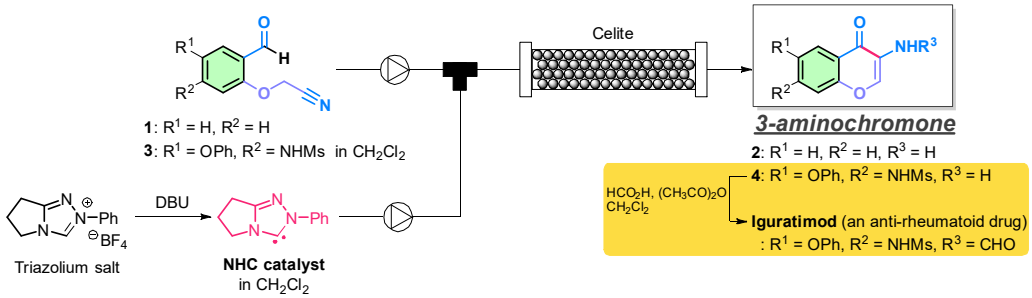
3-Aminochromone is one of the most common heterocyclic backbones found in many active pharmaceutical ingredients, and facile synthesis methods for functionalized 3-aminochromone derivatives are a key research topic in the pharmaceutical industry. In this context, we investigated synthesis of 3-aminochromone scaffold by using a *N*-heterocyclic carbene (NHC)-catalyzed intramolecular reductive carbon–carbon bond forming reaction between an aldehyde and a nitrile[1] and applied it to synthesis of iguratimod, an anti-rheumatoid drug, categorized as one of functionalized 3-aminochromone derivatives.

The desired 3-aminochromone **2** was obtained in good yield by mixing substrate **1** with 15 mol% of NHC catalyst derived from triazolium salt and DBU. When substrate **3** was used, further treatment of the product **4** under *N*-formylation conditions allows conversion to iguratimod.[2] We then applied this reaction in a continuous-flow manner. The flow reaction involved mixing the substrate and catalyst solutions in a mixer and feeding them into a suitable reactor.

Keywords: *NHC Catalyst; 3-Aminochromone; Intramolecular Cyclization; Flow Reaction*

3-アミノクロモンは、医薬品原体にしばしば含まれる骨格であり、その効率的構築法の開発は医薬品製造において重要である。今回、*N*-ヘテロ環状カルベン（NHC）触媒を用いた分子内アルデヒドーニトリル間の C−C 結合形成による効率的 3-アミノクロモン骨格構築[1]を検討し、連続フロー条件への適用を検討した。また、本法を抗リウマチ薬のイグラチモドの合成に適用したので併せて報告する。

基質 **1** に対し、トリアゾリウム塩と DBU から発生させた NHC 触媒 15 mol%をジクロロメタン中で混合することで、3-アミノクロモン **2** を得た。また、基質 **3** から導いた環化体 **4** に対して、*N*-ホルミル化を施すことでイグラチモドへの変換を確認した[2]。さらに、下図に示すように、基質と NHC 触媒のジクロロメタン溶液をミキサーで混合し、適切なリアクターに送液して反応を実施する連続フロー条件へ展開した。



1) Vedachalam, S.; Zeng, J.; Gorityala, B. K.; Antonio, M.; Liu, X. W. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 352-355.
2) Murugesh, N.; Karvembu, R.; Vedachalam, S. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 13916-13918.

© The Chemical Society of Japan

チオ尿素部位を有するキラルハロニウム塩触媒の開発と応用

(千葉大工)○小林志奈野・吉田泰志・三野孝

Developments and Applications of Chiral Halonium Salts with Thiourea Moieties

(*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Shinano Kobayashi, Yasushi Yoshida, Takashi Mino

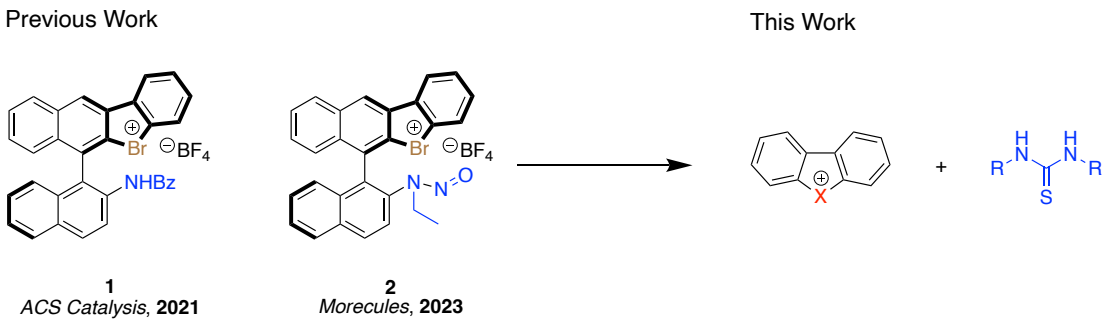
Halogen bonding is a promising interaction between halogen atoms and Lewis basic parts due to its characteristic Lewis acidity. Previously, we have developed and applied chiral halonium salts with an amide moiety **1** and with a *N*-nitrosamine moiety **2**, and found that they work as excellent asymmetric catalysts.[1)] In this study, we developed chiral halonium salts with thiourea moiety and applied them as asymmetric catalysts.

Chiral halonium salts with binaphthyl backbone were prepared from commercial (*R*)-BINAM in several steps. The synthesized molecules were tried to evaluate the abilities as asymmetric catalysts. In this presentation, we would also like to discuss about the detailed activation mechanism of our catalyst.

Keywords: Halogen Bond; Asymmetric Catalysis; Chiral Halonium Salts; Thiourea

ハロゲン結合は、その特徴的な Lewis 酸性から不斉触媒における分子認識力や活性化力として近年期待されている。当研究室では近年、アミド部位や *N*-ニトロソアミン部位を導入したキラルハロニウム塩を開発し応用することで、それらが優れた不斉触媒として機能することを明らかにしている[1)]。本研究では、キラルハロニウム塩とチオ尿素を組み合わせた分子を開発し、それらを不斉触媒として応用した。

ビナフチル骨格を有するキラルハロニウム塩は、市販されている(*R*)-BINAM を出発原料とする数段階の変換の後に合成した。得られた分子の不斉触媒としての機能を、既知の反応へ適用することで評価した。本発表では本触媒のチオ尿素部位が基質を活性化する詳細な機構に関しても報告する予定である。



1
ACS Catalysis, **2021**

2
Morecules, **2023**

1) (a) Y. Yoshida *et al*. *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 2519; (b) Y. Yoshida *et al*. *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 13028; (c) Y. Yoshida *et al*. *Molecules*, **2023**, *28*, 384.

© The Chemical Society of Japan

スルホンアミド部位を有する新規キラルハロニウム塩触媒の開発とその応用

（千葉大院工）○小幡 晃己・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳

Development of Chiral Halonium Salts with Sulfonamide Moiety and Their Catalytic Applications

(*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Koki Obata, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

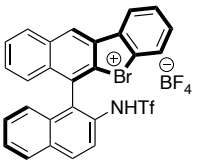
Halogen-bonding (XB) has been focused as a counterpart of hydrogen-bonding (HB), which has been widely utilized in organic chemistry for the activation and the recognition of the molecules. Although, their applications in the Lewis acidic chiral halogen-bonding catalyst have been still rare, we have previously developed chiral halonium salt with amide functionalities and applied them to several reactions as a catalyst.[1)] In this study, the more active chiral halogen-bonding catalyst with sulfonamide moiety is developed.

Chiral bromonium salts **1a** and **1b** were prepared from commercial BINAM, and were applied to various reactions. They were found to have higher catalytic activities than our previous catalysts, and were applied to the reaction with unactivated reactants to form products in good yields. These salts were also applied to Mannich reaction of ketimines with malonic esters, and the adducts were obtained in high yields with enantioselective fashion.

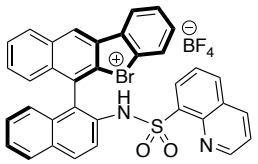
Keywords: Halogen Bond; Asymmetric Catalysis; Halonium Salts; Sulfonamide

ハロゲン結合は、現在広く利用されている水素結合に置き換わる可能性を秘めており、新たな相互作用として近年注目されているものの、その不斉 Lewis 酸触媒分野への応用例は限られている。当研究室では近年、アミド部位を有するキラルハロニウム塩を開発し、その不斉ハロゲン結合触媒としての応用を行なってきた[1)]。今回、我々はスルホンアミド部位を有するキラルハロニウム塩触媒 **1a** および **1b** を開発し、高い活性を有する触媒としての応用を試みた。

1aおよび**1b**を市販品であるBINAMから合成し、種々の反応へ適用したところ、我々の開発した従来の触媒を用いた場合では進行しなかった反応が収率良く進行するなど、高い活性化力を有していることが明らかとなった。また、マロン酸エステルのケチミンへのMannich反応に触媒として用いたところ、高収率かつ立体選択的に反応が進行した。



1a
High activity



1b
High activity
Good stereochemical control ability

1) (a) Y. Yoshida *et al*. *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 2519; (b) Y. Yoshida *et al*. *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 13028.

© The Chemical Society of Japan

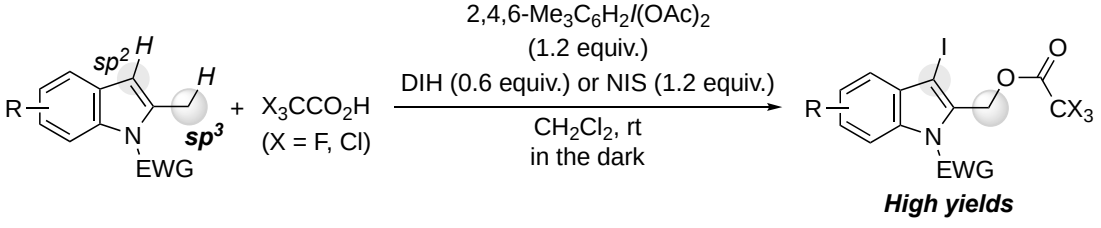
ヨウ素試薬を用いた２−置換インドール誘導体の遠隔位ヨードエステル化反応

（千葉大院理）○和崎宏子・森山克彦
Remote Iodo-esterification of 2-Substituted Indoles with Iodine Reagents (*Graduate School of Science, Chiba University*) ○Hiroko Wasaki, Katsuhiko Moriyama

The direct functionalization of organic compounds has attracted considerable attention recently as an exciting alternative for the installation of various heteroatoms into these compounds. In particular, the installation of functional groups into sp^3 carbon at the 2-position of 2-substituted indoles is achieved by transition metal catalyzed reaction and radical reaction. However, these practical methods are characterized by a simple functionalization as well as limited substrate scope and utility of the functionalized products. We developed 1,3-iodo-esterification of 2-substituted indole derivatives as regioselective remote Csp^2-Csp^3 dual functionalization, which simultaneously introduces two different functional groups into indole framework by a three-component reaction, using hypervalent iodine (III), trihalo-acetic acid, and iodine reagent to furnish the corresponding 2-(trihaloacetylmethyl)-3-iodo-indole derivatives in high yield.
Keywords : Hypervalent iodine, Iodine reagents, Dual functionalization, Iodo-esterification, 2-Substituted indole

不活性炭素一水素結合活性化を伴う直截的官能基導入反応は、挑戦的課題であり、特に、複素環化合物の直截的官能基導入反応は、機能性有機材料の効率的な合成手法として注目されている。従来の 2-置換インドール誘導体の 2 位 sp^3 炭素への直截的官能基化反応では、遷移金属触媒反応やラジカル反応を利用した sp^3 炭素へのヘテロ原子導入反応が達成されている。しかし、これらの反応は、いずれの場合もシンプルな官能基化反応に限られており、直截的官能基導入反応の汎用性は低いままである。本研究では、遠隔位 Csp^2–Csp^3 二重官能基化反応として、超原子価ヨウ素(III)、カルボン酸及びヨウ素化試薬を用いた 2-置換インドール誘導体の 1,3-ヨードエステル化反応を達成した。

実際に、2-メチルインドール誘導体にトリクロロ酢酸、ジアセトキシヨードメシチレン、及びヨウ素化試薬を、ジクロロメタン中で反応させたところ、目的の 2-トリクロロアセトキシメチル-3-ヨードインドール誘導体を高収率で得た。さらに、トリクロロ酢酸の代わりに、トリフルオロ酢酸を用いた時、1,3-ヨードエステル化及び加水分解のワンポット反応による 2-ヒドロキシメチル-3-ヨードインドール誘導体の合成に展開することができた。



© The Chemical Society of Japan

Lewis 酸複合型超原子価ヨウ素化合物を用いたα-スチリルエステルのエナンチオ選択的酸化的アリール転位反応

（千葉大院理）○笠原　ほのか・西口　由菜・森山　克彦

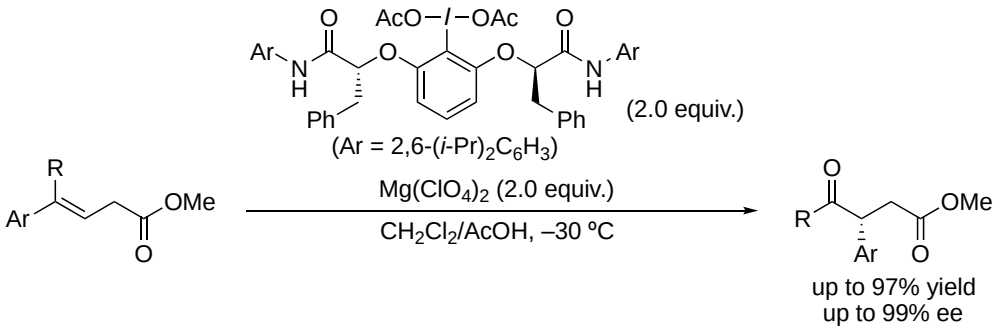
Enantioselective Oxidative Aryl Rearrangement Reaction of α-Styryl Esters Using Lewis Acid–Hypervalent Iodine (*Graduate School of Science, Chiba University*)○Honoka Kasahara, Yuna Nishiguchi, Katsuhiko Moriyama

Hypervalent iodine (III) compounds have been utilized as environmentally friendly reagents in lieu of heavy metal reagents to achieve various unique transformations. In particular, oxidative transformation using Lewis acid-combined hypervalent iodine (III), which indicates strong electrophilicity of iodine center activated by Lewis acid, has been attracting considerable attention as one of elegant and powerful methods for fine organic synthesis. On the other hand, asymmetric 1,4-dicarbonyl compounds are important molecules, including various natural products and bioactive compounds. We developed the enantioselective oxidative aryl rearrangement of α-styryl esters using $Mg(ClO_4)_2$ and chiral hypervalent iodine (III) compounds to furnish the corresponding asymmetric 1,4-dicarbonyl compounds in high yield with high enantioselectivity.

Keywords :Hypervalent Iodine; Lewis Acid; Aryl Rearrangement; 1,4-Dicarbonyl Compounds; Enantioselectivity

超原子価ヨウ素化合物は、遷移金属試薬の代用型試薬として幅広く利用されており、最近では、超原子価ヨウ素化合物と Lewis 酸を組み合わせることにより形成する Lewis 酸複合型超原子価ヨウ素複合体を利用した分子変換反応が注目されている。一方、複雑な非対称 1,4-ジカルボニル化合物は、様々な生理活性を有する化合物に含まれる重要な鍵骨格であるにもかかわらず、これら化合物の構築法は、適切なシントンがないために、挑戦的な課題である。本研究では、Lewis 酸複合型超原子価ヨウ素を利用したα-スチリルエステルのエナンチオ選択的酸化的アリール転位反応による非対称 1,4-ジカルボニル化合物の合成を検討した。

実際に、α-スチリルエステルに光学活性超原子価ヨウ素(III)化合物及び過塩素酸マグネシウム存在下、ジクロロメタン及び酢酸の混合溶液中で反応させたところ、反応が円滑に進行し、目的の 1,4-ジカルボニル化合物が高収率及び高エナンチオ選択性で得られた。



© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

ヨウ化物イオン触媒を用いたテトラヒドロイソキノリン誘導体の光応答型脱水素型クロスカップリング反応

（千葉大院理）○栗原　ひかり・森山　克彦

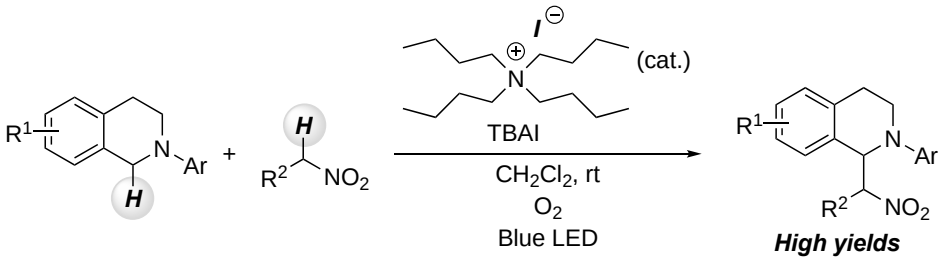
Photoresponsive Cross-Dehydrogenative Coupling Reaction of Tetrahydroisoquinolines with Iodide Catalyst (*Graduate School of Science, Chiba University*) ○Hikari Kurihara, Katuhiko Moriyama

Direct functionalization of organic molecules by inert C-H bond activation has been attracting considerable attention as one of elegant and powerful methods for organic synthesis. In particular, cross-dehydrogenative coupling reaction of heterocycles with coupling partners via oxidative direct C–C bond formation is important for constructing complex structures on natural product and bioactive compounds. We developed cross dehydrogenative coupling reaction of tetrahydroisoquinolines with nitroalkanes using TBAI as iodide catalyst and molecular oxygen as oxidant under blue LED irradiation conditions to furnish the corresponding coupling products in high yields.

Keywords : Iodide catalyst; Aerobic oxidation; Cross-dehydrogenative coupling reaction; Photo reaction; Tetrahydroisoquinolines

有機分子の不活性炭素ー水素結合の活性化による直截的官能基化反応は、効率的な分子変換反応として注目されている。特に、異なる 2 つの炭素ー水素結合を活性化することにより炭素ー炭素結合形成反応を促進させる脱水素型クロスカップリング反応は、酸化過程が重要であることが知られている。従来の方法では、遷移金属触媒を用いたヘテロ環化合物のα位選択的脱水素型クロスカップリング反応が達成されている。最近では、遷移金属触媒の代用型反応剤として酸化型ヨウ素化合物を用いたメタルフリーな反応が開発されている。しかし、従来の方法では、反応活性の高い酸化型ヨウ素化合物または酸化剤を用いる必要があった。今回、我々は究極のヨウ化物イオンの酸化による触媒的分子変換反応を追求するために、酸化剤を単体酸素に焦点をあて、光照射によるテトラヒドロイソキノリン誘導体及びニトロアルカンの脱水素型クロスカップリング反応を検討した。

実際には、テトラヒドロイソキノリン誘導体及びニトロアルカンに、触媒量のヨウ化テトラブチルアンモニウム(TBAI)を用いて、ジクロロメタン中、酸素雰囲気下及び青色 LED 照射下で反応させると、反応は円滑に進行し、目的のカップリング体が高収率で得られた。



© The Chemical Society of Japan

σ-ホール触媒を用いるヨードシアノ化反応の開発

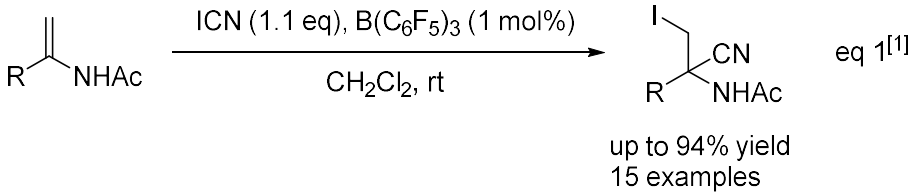
（千葉大院理）○古澤 郁実・于 言・荒井 孝義
Development of σ-Hole Catalyzed Iodocyanation Reactions (*Graduate School of Science, Chiba University*) ○Ikumi Furusawa, Yan Yu, Takayoshi Arai

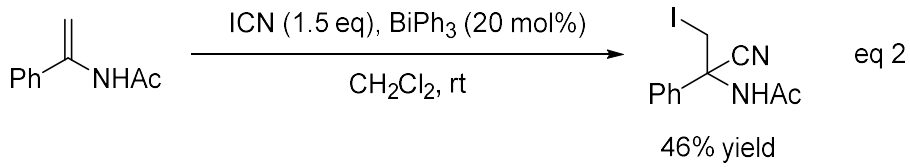
Halocyanation of alkenes is important reaction for introducing CN functionality with making a carbon-halogen bond in a single operation. A trispentafluorophenylborane ($B(C_6F_5)_3$) is realized as an efficient Lewis acid catalyst for promoting iodination/cyanation reaction of enamides (eq 1).[1]σ-hole observed on the surface of groups IV–VII elements has also received much attention as an alternative Lewis acid catalyst. Here, the Lewis acidic activity of triphenylbismuth ($BiPh_3$) was realized in the iodination/cyanation reaction of enamides with ICN to give the product in 46% yield (eq 2).

Keywords：*Halocyanation*; *σ-Hole*; *Bismuth*; *Enamide*; *Lewis acid*

アルケンのハロシアノ化は、炭素ーハロゲン結合の形成とともに、シアノ基を分子に導入できる魅力的な反応である。これまでに、トリスペンタフルオロフェニルボラン($B(C_6F_5)_3$)をルイス酸触媒に用いるエナミド基質のヨードシアノ化反応を報告している(eq 1)[1]。

一方、σ-ホールを形成する元素を含む化合物は、その正電荷によりルイス酸として利用する触媒化学の開発が注目されている。今回、トリフェニルビスマス($BiPh_3$)を触媒に用いた場合、46%収率で目的物が得られることを見出した(eq 2)。本反応はトリフェニルホウ素(BPh_3)では進行しないことから、ビスマス上の σ-ホールの活性の高さを見ることができる。





[1] Furusawa, I.; Suzuki, T.; Yu, Y.; Arai, T. *Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 3247-3252.

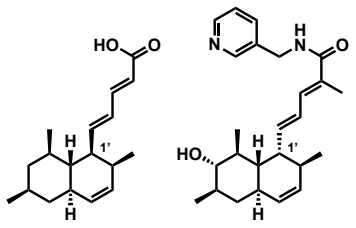
© The Chemical Society of Japan

1’-エピ-7’-ヒドロキシ-2-メチルタンザワ酸Bアミドの合成研究

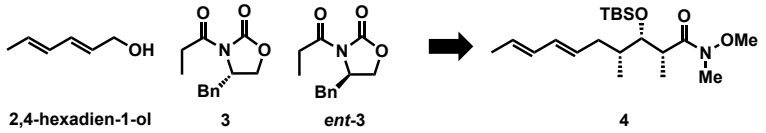
（東理大理）村田 貴嗣・筒井 久澄・臼倉 大輝・渡部 史也・○岡野 宙輝・平田 諒・塩釜 龍之介・金井 大和・浅原 侑季・長木 彩夏・雨宮 玉依・椎橋 愛莉・下仲 基之・椎名 勇
Synthetic Study of 1’-*Epi*-7’-hydroxy-2-methyltanzawaic Acid B Amide (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) Takatsugu Murata, Hisazumi Tsutsui, Daiki Usukura, Fumiya Watabe, ○Hiroki Okano, Ryo Hirata, Ryunosuke Shiogama, Yamato Kanai, Yuki Asahara, Sayaka Chogi, Mai Amemiya, Airi Shiihashi, Motoyuki Shimonaka, Isamu Shiina

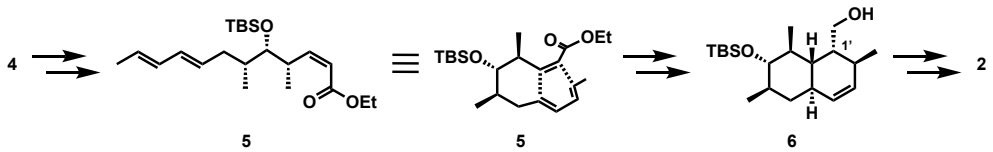
Tanzawaic acids, which are natural products, mostly have pentadienoic acid moiety and octalin skeleton. In this study, we accomplished a synthesis of 1’-*epi*-7’-hydroxy-2-methyltanzawaic acid B amide and researched the proliferation inhibitory activity against the cancer cell lines.
Keywords：Tanzawaic Acid ; Octalin; Mukaiyama Aldol Reaction; IMDA Reaction

タンザワ酸B(**1**)[1,2]は真菌ペニシリウム・シトリヌムより単離された化合物であり、ヒト白血球スーパーオキシド産生阻害剤として作用することが報告されている[3]。また、構造的特徴としてオクタリン骨格のC1’にペンタジエン酸部を有している。今回我々は、C1’の立体化学が異なる類縁化合物(**2**)の不斉合成に着手した。



2,4-hexadien-1-olを出発原料とし、**3**および*ent*-**3**を用いて炭素鎖を順次伸長することで**4**を得た[4,5]。その後、還元続く*Z*選択的な増炭反応により環化前駆体(**5**)へと導いた。加熱還流条件の熱的な分子内Diels–Alder (IMDA) 反応により二環性化合物(**6**)へと誘導し、Horner–Wadsworth–Emmons (HWE)反応を用いた側鎖部の導入、側鎖部の官能基変換を実施することで**2**の合成を達成した。





1) T. Okamura, D. Uemura *et al.*, *Chem. Lett*., **1997**, *26*, 885–886.
2) T. Murata, H. Tsutsui, I. Shiina *et al.*, *ACS Omega*, **2023**, *8*, 27703–27709.
3) Y. C. Kim, N. H. Oh *et al., Bioorg. Med. Chem. Lett*., **2014**, *24*, 5787–5791.
4) I. Shiina, Y. Umezaki, T. Yamori *et al*., *J. Med. Chem*., **2013**, *56*, 150–159.
5) I. Shiina, Y. Umezaki, T. Murata, K. Suzuki, T. Tonoi, *Synthesis*, **2018**, *50*, 1301–1306.

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 E1143(11号館 [4階] 1143)

[E1143-4am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：榊原 陽太、増田 涼介

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1143-4am-01]
分子内求電子付加反応による4員環ケトン合成法の開発
○田口 颯人[1] (1. 北海道大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1143-4am-02]
アミノニトリルおよびシアノヒドリンの昇華による不斉増幅
○井上 拓実[1]、川﨑 常臣[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1143-4am-03]
キラリティ反転を伴う可逆的固相ストレッカー反応と引き続く不斉増幅（２）
○増田 雄也[1]、川﨑 常臣[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1143-4am-04]
キラルアミジンを不斉触媒とするエナンチオ選択的ストレッカー反応
○伊吾田 光平[1]、町田 雄太郎、川﨑 常臣[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1143-4am-05]
アキラルなピリミジン-5-カルバルデヒドが形成するキラル有機結晶を基質とする気相不斉イソプロピル化反応と引き続く不斉自己触媒反応
○小川 智央[1]、立石 大佑[1]、硤合 憲三[1]、川﨑 常臣[1] (1. 東京理科大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1143-4am-06]
生体触媒反応を利用する微生物ホルモンエバノライドの合成研究
○杉本 圭伍[1]、菱田 佳子[1]、門奈 嵩士[1]、櫻井 篤[1]、角丸 啓悟[1]、冨宿 賢一[1] (1. 明星大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1143-4am-07]
トリフルオロメチル基形成を伴うジフルオロアルケン類の不斉フルオロ環化反応の開発
○五十嵐 千乃[1]、眞弓 友耶[1]、江上 寛通[1]、濱島 義隆[1] (1. 静岡県立大院薬)

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
[E1143-4am-08]
C(sp^3)–H結合間のアクセプターレス脱水素型クロスカップリング反応の開発
○藤田 博貴[1,2]、大松 亨介[1,2]、大井 貴史[1,2] (1. 名大院工、2. 名大WPI-ITbM)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1143-4am-09]
N-フルオロアミドのエナンチオ選択的分子内フッ素移動反応に有効なキラル鉄(II)触媒の開発
○張 養浩[1]、大村 修平[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1143-4am-10]
第三級脂肪族アミンのγ位選択的な官能基化[1]
○木之下 拓海[1]、榊原 陽太[1]、村上 慧[1] (1. 関西学院大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1143-4am-11]
α-アンモニオラジカルが可能とする不活性アルケンのアミノメチル化反応
○中塚 春平[1]、寺田 昂祐[1]、木之下 拓海[1]、榊原 陽太[1]、村上 慧[1] (1. 関西学院大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1143-4am-12]
α-アンモニオラジカルを利用した第三級アミンのγ位選択的フッ素化
○小野 遥[1]、平手 和希[1]、千葉 将真[1]、榊原 陽太[1]、村上 慧[1] (1. 関西学院大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1143-4am-13]
汎用ポリマーをラジカル開始剤として用いたメカノケミカルC–Hフッ素化反応の開発
○鎌倉 有里[1]、遠藤 円[1]、三浦 大洋[1]、前田 理[2,3]、Julong Jiang[3]、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、3. 北海道大学大学院理学研究院)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1143-4am-14]
安定テトラゼンラジカルカチオン塩の合成と酸化触媒活性の開拓
○笹野 裕介[1]、大城 彩里[1]、吉永 昌平[2]、權 垠相[1]、梶本 真司[1]、荒木 保幸[1]、高橋 昌也[1]、佐藤 勝彦[3]、信田 尚毅[2]、跡部 真人[2]、岩渕 好治[1] (1. 東北大、2. 横浜国大、3. 東北医薬大)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1143-4am-15]
アシルシランと求電子的セレン化剤の光カップリング反応
○穴見 優樹[1]、黒木 大生[1]、増田 涼介[1]、草間 博之[1] (1. 学習院大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

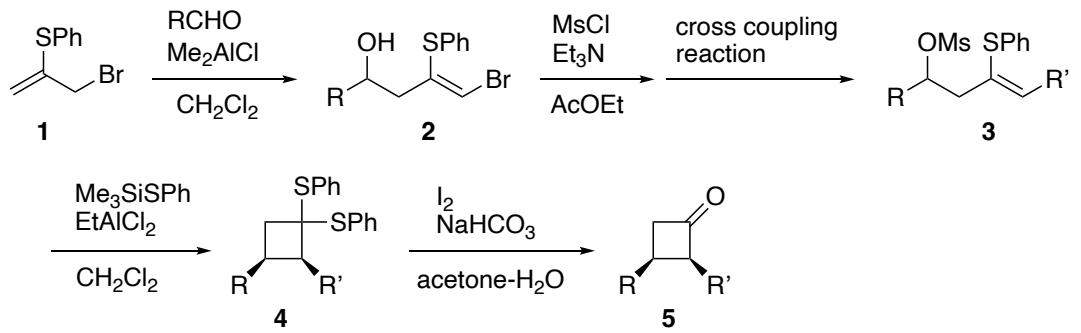
分子内求電子付加反応による 4 員環ケトン合成法の開発

（北大理 [1]・北大院総化 [2]・北大院理 [3]）○田口 颯人 [1]・竹内 貴志 [2]・佐藤 和都 [2]・石澤 公平 [2]・谷野 圭持 [3]
Synthesis of Four-membered Ketones via Intramolecular Electrophilic Addition Reactions
([1,3]*Faculty of Science, Hokkaido University,* [2]*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*) ○Hayato Taguchi,[1] Takashi Takeuchi,[2] Kazuto Sato,[2] Kohei Ishizawa,[2] Keiji Tanino[3]

The [2+2] cycloaddition reactions of ketenes and alkenes are widely used for the synthesis of four-membered ketones. However, intermolecular versions of the cycloaddition reactions suffer from drawbacks such as limitation of substrates and lack of regio- and diastereoselectivity. In the present work, we developed an efficient method for the diastereoselective synthesis of four-membered ketones. The substrate **3** was prepared from alkene **1** and an aldehyde through a carbonyl ene reaction, mesylation, and a cross coupling reaction. Treatment of **3** with $EtAlCl_2$ and Me_3SiSPh resulted in a diastereoselective cyclization reaction to afford dithioacetal **4** which was readily converted to the corresponding ketone **5**.
Keywords : Four-membered ketone, Intramolecular addition reaction, vinyl sulfide, Lewis acid

ケテンとアルケンの[2+2]付加環化反応は、4 員環ケトンの代表的な合成法であるが分子間反応における位置および立体選択性の制御が困難であり、かつ反応基質の制約が大きい点が問題となっている。これに対して我々は、適当な脱離基を有するビニルスルフィドをルイス酸により活性化することで、4 員環ケトン等価体をジアステレオ選択的に合成する新たな手法を開発した。

まず、フェニルチオ基を有するアルケン **1** と種々のアルデヒドのエン反応を行い、*Z* 体の不飽和アルコール **2** を立体選択的に合成した。**2** をメタンスルホン酸エステルとした後、クロスカップリング反応に付して環化前駆体 **3** とした。**3** に Me_3SiSPh の共存下で $EtAlCl_2$ を作用させると、環化反応により生じたカチオン中間体がフェニルチオ基で捕捉され、ジチオアセタール **4** が得られた。本反応では、置換基 R と R’ がシスの関係にあるジアステレオマーが立体選択的に生じ、**4** は対応する 4 員環ケトン **5** に容易に変換された。講演では、本反応の基質適用範囲および、立体選択性発現のメカニズムについて述べる。



© The Chemical Society of Japan

アミノニトリルおよびシアノヒドリンの昇華による不斉増幅

（東理大理）○井上 拓実・川﨑 常臣
Chiral amplification of aminonitriles and cyanohydrins by the sublimations (*Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science*) ○Takumi Inoue, Tsuneomi Kawasaki

Aminonitriles and cyanohydrins are chiral intermediates for abiotic synthesis of amino acids and hydroxy acids. We have reported spontaneous absolute asymmetric synthesis of aminonitriles, forming conglomerate, through a three-components Strecker reaction.[1)]

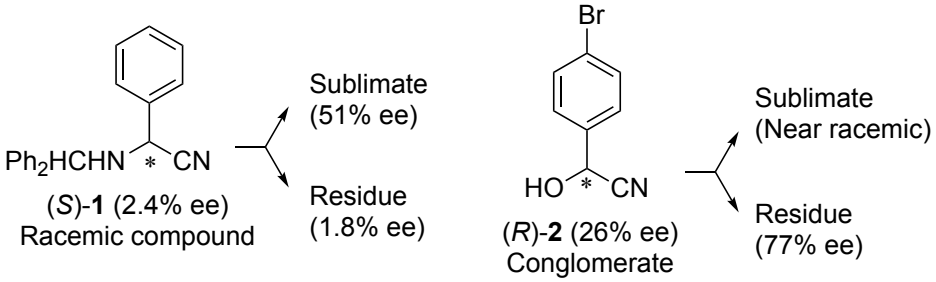
On the other hand, self-disproportionation of enantiomer (SDE) is a fundamental phenomenon that enhances the enantioenrichment of chiral compounds.[2)] Here we report on asymmetric amplification through the sublimation of the title compounds.

Aminonitrile **1** prepared from achiral benzaldehyde, benzhydrylamine and HCN underwent sublimation under reduced pressure. (*S*)-Aminonitrile **1**, initially with a 2.4% ee, resulted in a significantly enhanced 51% ee in the (*S*)-**1**, while the ee of remaining residue decreased to 1.8% ee. Furthermore, cyanohydrin **2**, forming conglomerate, was examined, in which residual **2** with amplified 77% ee (*R*) could be obtained as a result of sublimation of (*R*)-**2** with initial 26% ee.

Keywords : Self-Disproportionation of Enantiomer; Sublimation; Aminonitrile; Cyanohydrin

アミノニトリルとシアノヒドリンは、アミノ酸およびヒドロキシ酸のキラルな合成中間体である。当研究室では先に、コングロメレート形成するアミノニトリルの動的優先晶出に基づく不斉発生と増幅を報告した[1)]。一方、エナンチオマーの自己不均化（SDE）は、キラル化合物の鏡像体過剰率に変化をもたらす現象の本質である。本研究では、アミノニトリル、およびシアノヒドリンの昇華による不斉増幅を見出したので報告する。

ラセミ化合物を形成するアミノニトリル **1** の *S* 体（2.4% ee）を減圧下で加熱しながら昇華すると、不斉増幅した昇華物（51% ee）を得ることに成功した。残存固体の鏡像体過剰率は、1.8% ee に低減した。一方、コングロメレート形成するシアノヒドリン **2** の *R* 体（26% ee）を昇華したところ、残渣の鏡像体過剰率が増幅され 77% ee の(*R*)-**2** を得た。昇華物は、ほぼラセミ体であった。



1) Aiba, S.; Takamatsu, N.; Sasai, T.; Tokunaga, Y.; Kawasaki, T. *Chem. Commun*. **2016**, *52*, 10834.
2) Han, J.; Kitagawa, O.; Wzorek, A.; Klika, K. D.; Soloshonok, V. A. *Chem. Sci*. **2018**, *9*, 1718.

© The Chemical Society of Japan

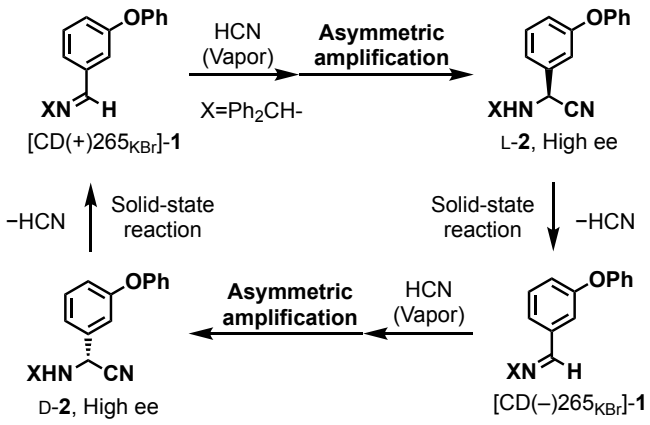
キラリティ反転を伴う可逆的ストレッカー反応と引き続く不斉増幅（２）

（東理大理）○増田 雄也・川﨑 常臣
Chirally and Chemically Reversible Strecker Reaction in Solid-state and Following Asymmetric Amplification (2) (*Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science*)
○Yuya Masuda, Tsuneomi Kawasaki

We have reported asymmetric HCN addition to enantiomorphic crystals of achiral imines to produce enantioenriched aminonitriles, moreover, dehydrocyanation of enantioenriched aminonitriles gave chiral crystals of achiral imines stereoselectively.[1] We found a stereoinversion of the chiral crystal of imine and enantioenriched aminonitrile in the sequence of reactions including HCN addition and elimination by using the substrates with 1-naphthyl substituent. In this research, we will discuss the reversible Strecker reaction of the compounds **1** and **2** with 3-phenoxyphenly substituent under the view point of the inversion of crystalline and molecular chirality.

Keywords : *Asymmetric Synthesis*; *Chiral Crystallization*; *Strecker Reaction*; *Asymmetric Amplification*; *Stereoinversion*

3-フェノキシベンズアルデヒドとベンズヒドリルアミンから合成されるアキラルイミン **1** が、キラル結晶化することを見出した。KBr 法による固体 CD スペクトルにより不斉認識が可能であり、265 nm 付近に正、または負のコットン効果を示す。[CD(+)265_{KBr}]-**1** をシアン化水素蒸気に晒す不斉シアン化水素付加反応を行い、従来法による不斉増幅 [2]と組み合わせることにより、L-**2** を高鏡像体過剰率で得ることに成功した。さらに、得られた L-**2** を炭酸カリウムと混合し、50 ºC で減圧するシアン化水素脱離反応を行った。反応は、立体選択的に進行しキラリティが反転した [CD(–)265_{KBr}]-**1** を与えた。なお、**1** および **2** の鏡像異性体を用いても同様の立体反転を確認した。従来の 1-ナフチル基を有する基質に加えて、本研究では、3-フェノキシフェニル基を有するアミノ酸合成中間体イミン **1**、およびアミノニトリル **2** が、可逆的ストレッカー反応によって、キラリティの反転を伴ってそれぞれ生成することを明らかにした。



1) Machida, Y.; Tanaka, Y.; Masuda, Y.; Kimura, A.; Kawasaki, T. *Chem Sci*, **2023**, 14, 4480.
2) Aiba, S.; Takamatsu, N.; Sasai, T.; Tokunaga, Y.; Kawasaki, T. *Chem Commun*. **2016**, 52, 10834.

© The Chemical Society of Japan

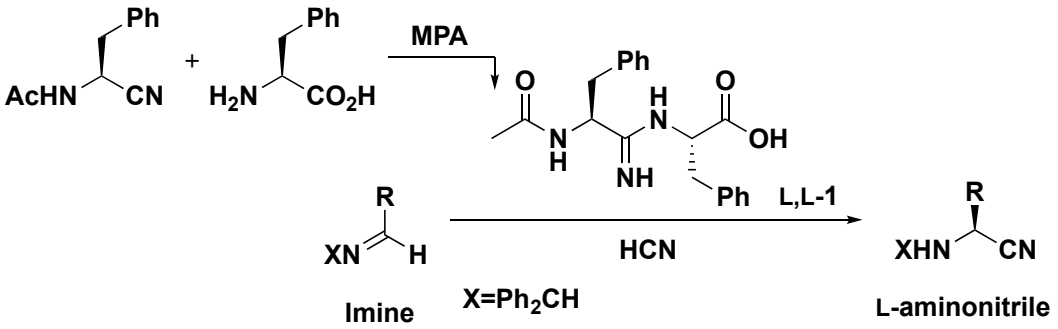
キラルアミジンを不斉触媒とするエナンチオ選択的ストレッカー反応

（東理大理）○伊吾田 光平・町田 雄太郎・川﨑 常臣
Chiral Amidine Catalyzed Enantioselective Strecker Reaction (*Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science*)
○Kohei Igota, Yutaro Machida, Tsuneomi Kawasaki

Strecker reaction has been considered as one of the credible methods of abiotic amino acid synthesis. Therefore, development of an asymmetric Strecker reaction is very interesting as a study to elucidate the origin of homochirality of amino acid. On the other hand, Powner et al. reported that thiol catalyzed the condensation of amino acids and amidonitriles to give corresponding amidines.[1] In this report, we focused on the Strecker reaction using amidine as an asymmetric catalyst. As a result, we found that chiral amidine **1** which synthesized from L-phenylalanine and L-*N*-acetylphenylalaninenitrile acts as an asymmetric catalyst for HCN addition reaction to aromatic aldimines. The concept of the self-replication of amino acid would be discussed via the Strecker reaction catalyzed by chiral amidine.
Keywords : Asymmetric Strecker reaction; Amidine; Asymmetric catalysis

チオールが触媒するアミドニトリルとアミノ酸とのカップリング反応が報告された[1]。本発表では、このような反応によって得られるキラルアミジンに着目し、不斉ストレッカー反応の触媒としての有効性を検証した。

まず、フェニルアラニンと *N*-アセチルフェニルアラニンニトリルのカップリング反応によって対応するアミジン **1** を合成した。これを不斉触媒として、種々の芳香族アルデヒドとベンズヒドリルアミンから得られるイミンに対して不斉シアン化水素付加反応をおこなった。その結果、*p*-トルアルデヒドとベンズヒドリルアミンから合成されるイミンに対して、(L,L)-**1** を不斉触媒として用いた際に、対応するアミノニトリルが最高で 77% ee の鏡像体過剰率で得られた。発表ではアミジン **1** のジアステレオマーや、他の基質を用いた際のエナンチオ選択性について議論する。



1) Foden, C. S.; Islam, S.; Fernandez-Garcia, C.; Maugeri, L.; Sheppard, T. D.; Powner, M. W. *Science* **2020**, *370*, 865–869.

© The Chemical Society of Japan

アキラルなピリミジン-5-カルバルデヒドが形成するキラル有機結晶を基質とする気相不斉イソプロピル化反応と引き続く不斉自己触媒反応

（東理大理）○小川 智央・立石 大佑・硤合 憲三・川﨑 常臣

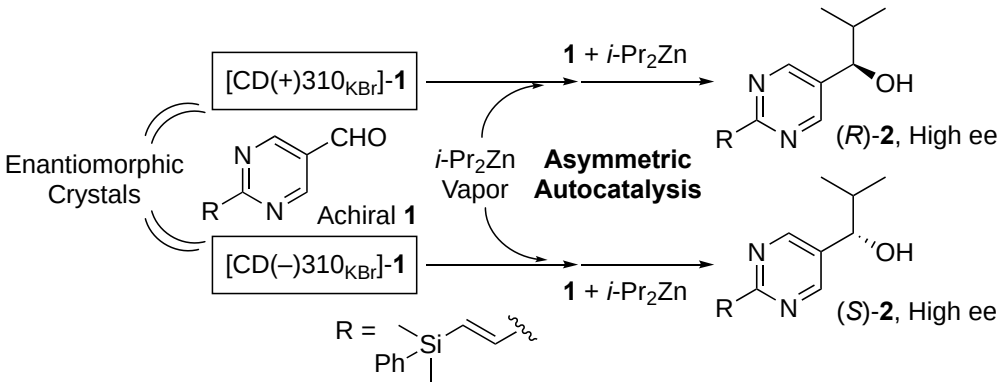
Enantioselective addition of diisopropylzinc to the chiral organic crystal of achiral pyrimidine-5-carbaldehyde followed by asymmetric autocatalysis (*Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science*) ○Tomohiro Ogawa, Daisuke Tateishi, Kenso Soai, Tsuneomi Kawasaki

Chiral crystallization of achiral compounds has been considered as a possible candidate for the origin of chirality. Asymmetric autocatalysis with amplification of ee, that is the Soai reaction, links the proposed origin of chirality and the biological homochirality.[1,2] We here report on the stereoselective vapor-phase reaction of diisopropylzinc (*i*-Pr_2Zn) to the chiral crystals of achiral pyrimidine-5-carbaldehyde **1**. After the amplification of ee by asymmetric autocatalysis, highly enantioenriched 5-pyrimidyl alkanol **2** could be synthesized with the corresponding absolute configuration to that of the crystal **1**.

Keywords：*Asymmetric Autocatalysis*; *Chiral Organic Crystal*; *Enantioselective Reaction*; *Vapor-phase Reaction; Amplification of ee*

ピリミジン-5-カルバルデヒド**1**は、アキラル化合物であるがキラル結晶化し、KBr法による固体CDスペクトルで310 nm付近に正、または負のコットン効果を示す。それぞれの結晶をジイソプロピル亜鉛の蒸気にさらし、不斉イソプロピル化反応をおこなった。その結果、結晶**1**の不斉に相関した絶対配置をもつピリミジルアルカノール**2**が得られた。この**2**を用いて、アルデヒド**1**と*i*-Pr_2Znを反応させる不斉自己触媒反応をおこなうことにより、対応する絶対配置の**2**を高鏡像体過剰率で合成した。

本結果は、アキラルな有機化合物のキラル結晶化を不斉の起源とし、不斉自己触媒反応によって高鏡像体過剰率の有機化合物へと至るモデルプロセスを具現化したものである。ホモキラリティの起源を検証する研究として興味深い。



1) Soai, K.; Kawasaki, T.; Matsumoto, A. *Acc. Chem. Res*. **2014**, *47*, 3643.
2) Matsumoto, A.; Tateishi, D.; Nakajima, T.; Kurosaki, S.; Ogawa, T.; Kawasaki, T.; Soai, K. *Chirality* **2023**, doi: 10.1002/chir.23617.

© The Chemical Society of Japan

生体触媒反応を利用する微生物ホルモンエバノライドの合成研究

（明星大理工）○杉本 圭伍・菱田 佳子・門奈 嵩士・櫻井 篤・角丸 啓悟・冨宿 賢一

Synthetic Studies of Microbial Hormone Avenolide Using Biocatalytic Reactions (*Department of Interdisciplinary Science and Engineering, Meisei University*) ○Keigo Sugimoto, Keiko Hishida, Takashi Monna, Atsushi Sakurai, Keigo Kakumaru, Ken-ichi Fuhshuku

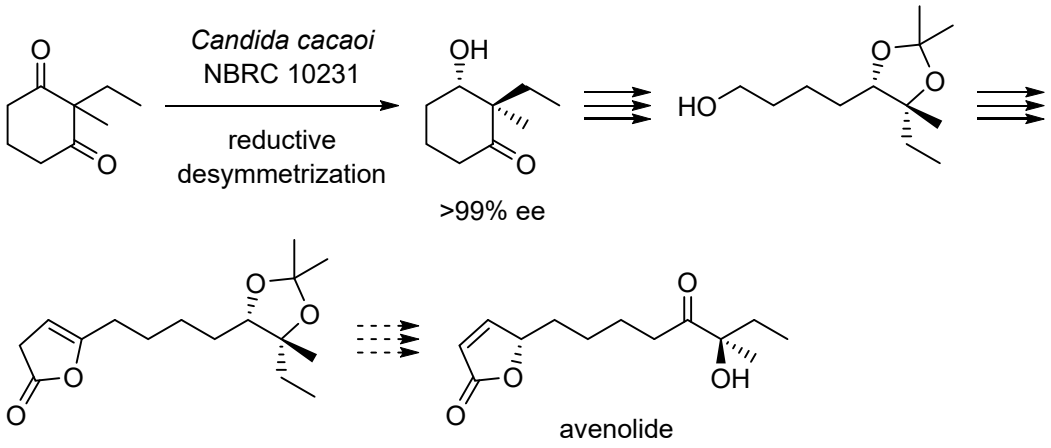
Avenolide is a signaling molecule called a microbial hormone produced by *Streptomyces avermitilis* as a secondary metabolite. It is essential for eliciting the production of the antibiotic avermectin, the important intermediate to produce ivermectin, an antiparasitic agent, at low concentrations.

The stereochemically pure hydroxyketone prepared by the microbial reduction using the yeast *Candida cacaoi* NBRC 10231 was converted to the alcohol corresponding to the side chain of avenolide via several steps of transformation. It was then coupled with furan and converted to β,γ-unsaturated butenolide structure by oxidation. The conversion to the α,β-unsaturated butenolide structure will be utilized the biocatalytic asymmetric isomerization reaction using the yeast *Ogataea polymorpha* NBRC 1476 under development in our laboratory.

Keywords : Asymmetric Synthesis; Biocatalyst; Butenolide; Desymmetrization; Isomerization

エバノライド(avenolide)は、放線菌 *Streptomyces avermitilis* が二次代謝産物として生産する微生物ホルモンとよばれるシグナル伝達物質である。その作用として、熱帯病オンコセルカ症に対する特効薬イベルメクチンの生産に重要な抗生物質エバーメクチンの産生を低濃度で誘導することが挙げられる。

酵母 *Candida cacaoi* NBRC 10231 が触媒する微生物還元により合成できる光学活性なヒドロキシケトンから数段階の変換を経て、エバノライドの側鎖に相当するアルコールへと変換した[1]。次いで、フランとカップリングし、TMS 化後の酸化によりβ,γ-不飽和ブテノライドに変換した。現在、β,γ-不飽和ブテノライドから(*S*)-α,β-不飽和ブテノライドへの生体触媒不斉異性化反応を検討している。



1) Monna, T.; Fuhshuku, K. *Mol. Catal.* **2020**, *497*, 111217.

© The Chemical Society of Japan

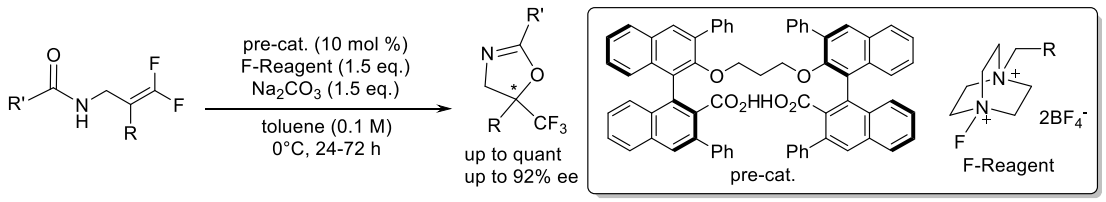
トリフルオロメチル基形成を伴うジフルオロアルケン類の不斉フルオロ環化反応の開発

（静岡県大院薬[1]） ○五十嵐 千乃[1]・眞弓 友耶[1]・江上 寛通[1]・濱島 義隆[1]
Development of Asymmetric Fluorocyclization of Difluoroalkenes with Concomitant Formation of a Trifluoromethy Group ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka*) ○ Chino Igarashi[1], Tomoya Mayumi[1], Hiromichi Egami[1], Yoshitaka Hamashima[1]

Although stereoselective trifluoromethylation has been well-studied for the synthesis of chiral trifluoromethylated compounds, transformarions that give the corresponding products with high enantioselectivity are still limited. Thus, new approaches for the synthesis of chiral trifluoromethylated compounds are highly desirable. In this report, we achieved asymmetric fluorocyclization of difluoroalkenes with our dicarboxylate phase-transfer catalyst and a dicationic fluorinating reagent to afford chiral trifluoromethylated heterocycles in an enantioselective manner. To our knowledge, this is the first example of the asymmetric fluorocyclization of difluoroalkenes. The details will be discussed in the presentation.
Keywords: Phase-transfer catalyst; Fluorination; Trifluoromethyl groups; Difluoroalkene; Asymmetric reaction

含フッ素医農薬品のケミカルスペース拡大のために、sp^3 炭素にトリフルオロメチル(CF_3)基を置換させる試みが、近年注目を集めている。キラル CF_3 化合物を合成する端的な方法は、立体制御しながら CF_3 基を直接分子に導入する手法であるが、高エナンチオ選択的に目的物を与える基質は限られている[1)]。今回我々は、独自のジカルボキシラート型相間移動触媒[2)]を用いてジフルオロアルケン類にフッ素化を施すことで、CF_3 基の構築を行いつつ、隣接炭素にキラリティーを誘起する手法を着想した。

アミドを求核部位としたジフルオロアルケンを基質として設定し、種々条件検討したところ、目的のキラル CF_3 基含有オキサゾリン化合物を良好な収率と選択性で得ることができた。本反応はジフルオロアルケンの不斉フルオロ環化反応の初の成功例である。詳細は本発表にて議論する。



1) X. Yang, T. Wu, R. J. Phipps, F. D. Toste, *Chem. Rev*. **2015**, *115*, 826.
2) H. Egami, T. Niwa, H. Sato, R. Hotta, T. Rouno, Y. Kawato, Y. Hamashima, *J. Am. Chem. Soc*. **2018**, *140*, 2785.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

C(sp^3)–H 結合間のアクセプターレス脱水素型クロスカップリング反応の開発

（名大院工 [1]・名大 ITbM[2]）○藤田 博貴 [1,2]・大松 亨介 [1,2]・大井 貴史 [1,2]

Acceptorless Dehydrogenative Cross Coupling between Two C(sp^3)–H Bonds Enabled by Reversible Hydrogen-Atom Transfer

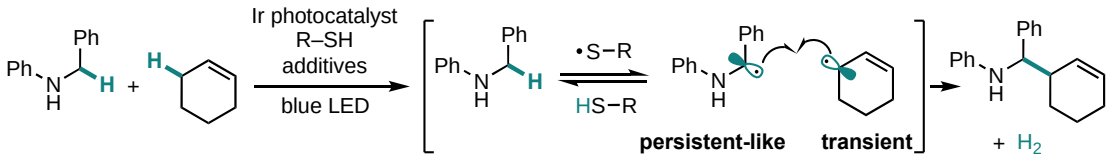
([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University*) ○Hiroki Fujita,[1,2] Kohsuke Ohmatsu,[1,2] Takashi Ooi[1,2]

Acceptorless dehydrogenative cross coupling (ADC) between two C–H bonds has garnered increasing attention in synthetic chemistry. Compared to conventional cross coupling between electrophilic organic halides and nucleophilic organometallic reagents, this mode of coupling can be implemented with less functionalized substrates, facilitating the step-economical synthesis of target molecules. In this presentation, we will disclose a strategy for realizing unprecedented ADC reaction between two different C(sp^3)–H bonds based on the photoinduced reversible hydrogen-atom transfer.

Keywords : Hydrogen-Atom Transfer; Photoredox Catalyst; Acceptorless Dehydrogenative Transformation

異なる二分子の C–H 結合を切断し、水素ガスを副生成物として放出しながら C–C 結合を生成する反応はアクセプターレス脱水素型クロスカップリング（ADC）と呼ばれ、高効率で環境負荷の少ない化学合成の実現に資する優れた手法として注目を集めている。ADC 反応は一般に、C–H 結合の切断・炭素活性種同士のカップリング・プロトン還元（水素放出）の 3 つの素反応で構成されるが、特に C–H 結合の切断はカップリングの適用範囲を決定づける重要な過程である。この観点から、広範な C(sp^3)–H 結合の切断が可能な水素原子移動（HAT）を活用する反応開発が有望となる。

HAT を起点とする ADC 反応は、我々の報告を含めていくつかの研究例が知られているが、そのほとんどは HAT で生成した炭素ラジカルの不飽和結合への付加を結合形成段階とする反応であり、必然的に C(sp^3)–H と C(sp^2)–H 結合間のカップリングに限定される [1]。2 種の異なる結合の HAT を起点とする ADC 反応も報告されているが、ベンジル位の C(sp^3)–H とホルミル C(sp^2)–H 間のカップリングに限られている [2]。今回我々は、前例のない非プロトン性 C(sp^3)–H 結合間の ADC 反応の開発に成功したので報告する。



1) Ohmatsu, K.; Ooi, T. *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 209-216.
2) Kawasaki, T.; Ishida, N.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3366-3370.

© The Chemical Society of Japan

N-フルオロアミドのエナンチオ選択的分子内フッ素移動反応に有効なキラル鉄(II)触媒の開発

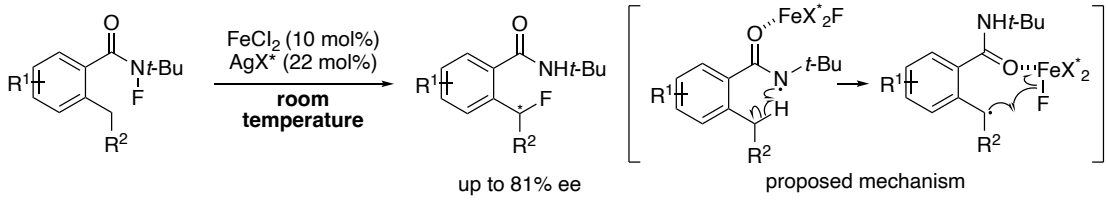
(名大院工)○張 養浩・大村 修平・石原 一彰

Development of Chiral Iron(II) Catalysts for Enantioselective Intramolecular Fluorine Transfer of *N*-Fluoroamides (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Yanghao Zhang, Shuhei Ohmura, Kazuaki Ishihara

The replacement of C–H bonds for C–F bonds is known as an effective strategy to improve the metabolic stability and lipophilicity of pharmaceuticals, and therefore C–H fluorinations have received great attention in recent years. However, there are few reports of enantioselective methods because harsh reaction conditions are generally required to cleave robust C–H bonds.[1] Here, we found that enantioselective intramolecular fluorine transfers of *N*-fluoroamides proceeded in the presence of 10 mol% of $FeCl_2$ with 22 mol% of chiral silver salts. The cleavage of the C–H bonds under mild conditions was enabled by 1,5-hydrogen atom transfer (HAT),[2] and the subsequent asymmetric radical fluorination by chiral iron(III) fluorinating species (FeX^*_2F), which is assumed to be generated in the reaction system, afforded the corresponding C–H fluorinated compounds with good enantioselectivity.

Keywords: C–H Functionalization, Fluorination, Chiral Iron(II) Catalyst, N-Fluoroamide, Hydrogen Atom Transfer

医薬品の代謝安定性や脂溶性を向上させる手段として、分子内の水素をフッ素に置き換える手法が注目されている。こうした背景のもと、C–H フッ素化反応が近年盛んに開発されている。しかし、強固な C–H 結合を切断するために通常は加熱等の過激な反応条件を必要とするため、エナンチオ選択的手法の報告例はほとんどない[1]。今回、10 mol%の $FeCl_2$ と 22 mol%のキラル銀塩を組み合わせて用いることで、フルオロアミドの分子内フッ素移動反応がエナンチオ選択的に進行することを見出した。1,5-水素原子移動(HAT)を利用することで室温条件下での C–H 結合の切断が可能となり[2]、反応系中で生成すると想定されるキラル鉄(III)フッ素化剤(FeX^*_2F)を用いることで、目的生成物を良好なエナンチオ選択性で得た。



1) Park, H.; Verma, P.; Hong, K; Yu, J.-Q. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 755.
2) Groendyke, B. J.; AbuSalim, D. I.; Cook, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12771.

© The Chemical Society of Japan

第三級脂肪族アミンのγ位選択的な官能基化[1]

（関西学院理工）〇木之下 拓海・榊原 陽太・村上 慧

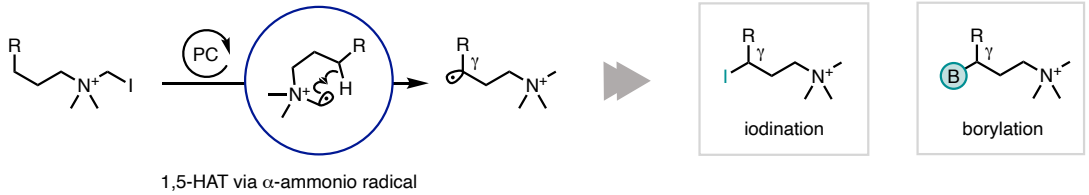
γ-Selective functionalization of tertiary alkyl amines enabled by α-ammonio radical [1]

([1]*Graduate Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University*) 〇Takumi Kinoshita, Yota Sakakibara, Kei Murakami

Tertiary alkylamines are ubiquitously found in various biologically active molecules such as pharmaceuticals, agrochemicals, and natural products. Therefore, the development of new methods that enable direct derivatization of these compounds has garnered significant attention from synthetic chemists for over half a century.[1)] However, the selective functionalization of tertiary alkylamines at remote sites from the nitrogen moiety remains a challenging research topic.[2)] Herein, we report a novel methodology for C–H functionalization at the γ-position of tertiary alkylamines. The starting tertiary alkylamines are smoothly converted to the corresponding iodomethyl ammonium salts, which can be transformed into α-ammonio radicals. Then, the resulting α-ammonio radicals abstract a hydrogen atom to form γ-ammonio radicals, which abstract an iodine atom to accomplish γ-iodination. Furthermore, the γ-ammonio radicals are trapped with diborane to achieve the formal γ-borylation of tertiary alkylamines.

Keywords : Quaternary ammonium salts; Photoredox catalysts; Radical; C–H functionalization; Halogenation

第三級アミンは医薬品や天然物などの生物活性分子に頻繁に見られる重要な化合物群である。そのため、これらの化合物の誘導体の迅速合成を可能とする直接官能基化法の開発は半世紀以上にわたり大きな関心を集めている。しかし、第三級脂肪族アミンの窒素原子から離れた位置の選択的な官能基化はいまだ難しく、新たな手法の開発が求められている。今回我々は第三級アミンの遠隔位置の官能基化を達成するために、第四級アンモニウム構造の特性を利用したラジカル反応に着目した。すなわち、第三級アミンから容易に調製可能なヨードメチルアンモニウム塩から、光触媒によって発生させたα-アンモニオラジカルが起こす分子内 1,5-水素原子移動(1,5-HAT)を利用することで窒素原子から離れた位置の官能基化を目指した。検討の結果、光触媒と還元剤を用いた条件で反応が進行し、窒素原子γ位にヨウ素原子が移動した生成物を良好な収率で得ることができた。また、ジボランを窒素原子のγ位に生じたラジカルの補足剤に用いることで遠隔位置のボリル化も可能であることを見いだした。



1,5-HAT via α-ammonio radical

1) Dutta, S.; Li, B.; Richertsen, D. R. L.; Valles, D.; Seidel, D. *SynOpen* **2021**, *5*, 173.
2) Ouyang, K.; Hao, W.; Zhang, W.; Xi, Z. *Chem. Rev*. **2015**, *115*, 12045.

© The Chemical Society of Japan

α-アンモニオラジカルが可能とする不活性アルケンのアミノメチル化反応

(関西学院大理工[1]) ○中塚 春平[1]・寺田 昂祐[1]・木之下 拓海[1]・榊原 陽太[1]・村上 慧[1]

Aminomethylation of unactivated alkenes enabled by α-ammonio radical ([1]*School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○ Shumpei Nakatsuka,[1] Kosuke Terada,[1] Takumi Kinoshita,[1] Yota Sakakibara,[1] Kei Murakami[1]

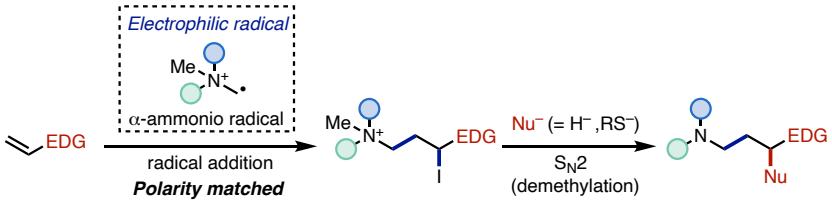
Tertiary aliphatic amines are ubiquitous scaffolds included in various bioactive molecules. Thus, the development of new synthetic methods for these compounds from abundant chemical feedstock is an important task. In terms of this, aminomethylation of alkenes, which are widely available feedstock, is an ideal reaction. However, despite its usefulness, the aminomethylation reaction of inert olefins remains underdeveloped[1)]. In this work, we have achieved the aminomethylation reaction of electron-rich unactivated alkenes by utilizing highly electrophilic α-ammonio radicals, which are easily generated under photocatalytic conditions.

Our reaction uses iodomethyl ammonium salts as radical precursors, which can be synthesized from corresponding amines. The radical precursor is converted into an α-ammonio radical by photoredox catalysis, and this radical species can react with inert alkenes. Finally, one-pot demethylation from the corresponding ammonium product by a nucleophile leads to the aminomethylation of unactivated alkenes.

Keywords : Photoredox catalyst; radical; ammonium salts; olefin; amine

第三級アミンは様々な医農薬品に含まれる重要な骨格であり、これらの化合物を入手容易なアルケンから合成する手法の開発はアミン合成に新たな選択肢を与える。しかし、その有用性にもかかわらず、不活性なアルケンを用いたアミノメチル化反応はほとんど報告されていない[1)]。このような背景から、本研究では高い求電子性と反応性を有するα-アンモニオラジカルを利用することで、電子豊富な不活性アルケンのアミノメチル化反応を達成した。

本反応では対応する第三級アミンから容易に調製可能なヨードメチルアンモニウム塩をラジカル前駆体として用いる。このラジカル前駆体に対し、光レドックス触媒を作用させることによりα-アンモニオラジカルを発生させ、このラジカル種が不活性アルケンにラジカル付加することで、アルケンのアンモニオメチル化が進行する。最後に、求核剤によって得られたアンモニウム化合物の脱メチル化をすることにより、ワンポットでの不活性アルケンのアミノメチル化に成功した。



1) Dutta, S.; Li, B.; Rickertsen, D. R. L.; Valles, D. A.; Seidel, D. *SynOpen* **2021**, *5*, 173.

© The Chemical Society of Japan

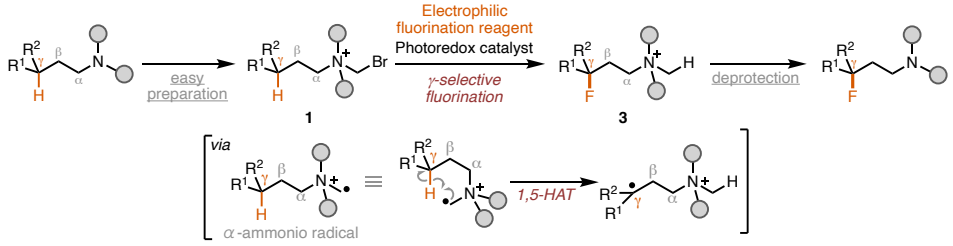
α–アンモニオラジカルを利用した第三級アミンのγ位選択的フッ素化

（関西学院大理工）○小野遥・平手和希・千葉将真・榊原陽太・村上慧
γ-Selective fluorination of tertiary amines enabled by α-ammonio radical (*Graduate School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University*)
○Haruka Ono, Kazuki Hirate, Shoma Chiba, Yota Sakakibara, Kei Murakami

The introduction of fluorine atoms into pharmaceuticals is one of the most effective methods for improving pharmacological activity. Thus, the development of C–H fluorination of tertiary aliphatic amines, which according to 26% of all pharmaceuticals, leads to the discovery of new bioactive molecules. Herein, we report the γ-selective functionalization of tertiary amines by utilizing α-ammonio radical. Our reaction used bromomethyl ammonium salts as radical precursors, which can be synthesized from the corresponding amines. The key to this reaction is intramolecular hydrogen atom transfer enabled by α-ammonio radical. The reaction allows the selective introduction of the fluorine atom into γ position of the nitrogen atom.

Keywords : Photoredox catalyst; Radical; Quaternary ammonium salts; C–H functionalization; Fluorination

医薬品化合物に対するフッ素原子の導入は、脂溶性や代謝安定性の向上が期待できることから医薬品の薬理活性を高める有効な手段の一つである[1]。そのため、医薬品全体の約 26%に含まれている第三級アミン構造[2]に対する位置選択的な C–H フッ素化反応を開発することができれば、新たな医薬品の創出に繋がる。しかし、C–H フッ素化反応に用いられる求電子的フッ素化剤と第三級アミンの相性の悪さから、いまだ汎用的な第三級アミンの C–H フッ素化反応は報告されていない。そこで我々は、α-アンモニオラジカルを鍵とする形式的な第三級アミンのγ位選択的なフッ素化反応を開発した。本反応では、第三級アミンから容易に調製可能なブロモメチルアンモニウム塩 **1** をラジカル前駆体として用いる。この前駆体に対して光触媒を作用させる事でα-アンモニオラジカルが発生し、このラジカル種が分子内水素移動(1,5-HAT)を起こす事で窒素原子のγ位にラジカルが移動する。最後に求電子的フッ素化剤からフッ素原子を引き抜くことで、γ-フルオロアンモニウム塩の合成を達成した。



1) Chandra, G.; Singh, D. V.; Mahato, G. K.; Patel, S. *Chem. Pap.* **2023**, *77*, 4085.
2) Roughley, S. D.; Jordan, A. M. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3451.

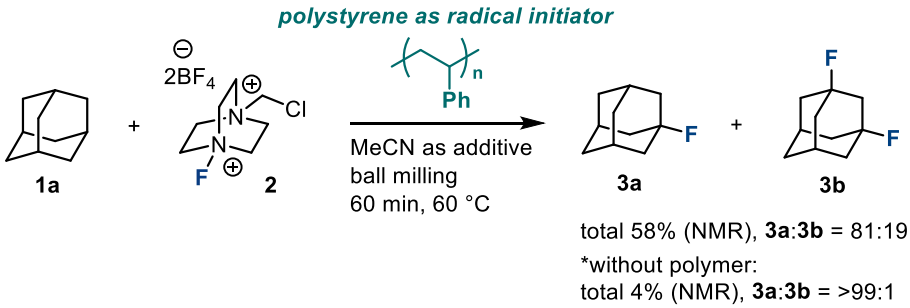
© The Chemical Society of Japan

汎用ポリマーをラジカル開始剤として用いたメカノケミカル C–H フッ素化反応の開発

（北大院工[1]・北大 WPI-ICReDD[2]・北大院理[3]）○鎌倉 有里[1]・遠藤 円[1]・三浦 大洋[1]・Julong Jiang[3]・前田 理[2,3]・久保田 浩司[1,2]・伊藤 肇[1,2]
Mechanochemical C–H fluorination using generic polymers as radical initiators
([1]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*, [3]*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Yuri Kamakura[1]・Tsubura Endo[1]・Daiyo Miura[1]・Julong Jiang[3]・Satoshi Maeda[2,3]・Koji Kubota[1,2]・Hajime Ito[1,2]

Free radical reactions using radical initiators are one of important reactions in organic synthesis. However, commonly used radical initiators such as azo compounds, peroxides and organometallic reagents are highly reactive and potentially explosive, often requiring special precautions. In this study, we developed a radical C–H fluorination reaction using safe and cheap commodity plastics as a radical initiator under mechanochemical conditions.[1] In this approach, a polymeric mechanoradical, which are generated by homolytic cleavage of the polymer chains by the ball-milling process, reacts with a fluorination reagent to initiate the radical chain C–H fluorination.
Keywords : Mechanochemistry; Ball mill; Radical; Fluorination; Polymer

ラジカル開始剤を用いたフリーラジカル反応は、有機合成において重要な反応のひとつである。しかし、一般的に用いられるアゾ化合物、過酸化物や有機金属試薬などのラジカル開始剤は反応性が高く、爆発性の懸念があり、安全性の観点で課題がある[1]。本研究では、安全で安価な汎用ポリマーをラジカル開始剤として用いたメカノケミカル C–H フッ素化の開発に成功した[2]。このアプローチでは、ボールミルの機械的な作用によりポリマー主鎖が開裂し、発生した高分子メカノラジカルがフッ素化試薬を活性化することで、ラジカルチェイン型の C–H フッ素化反応が進行する。



1) Pitts, C. R.; Ling, B.; Woltornist, R.; Liu, R.; Lectka, T. *J. Org. Chem*. **2014**, *79*, 8895.
2) Kubota, K. Jiang, J.; Kamakura, Y.; Hisazumi, R.; Endo, T.; Miura, D.; Kubo, S.; Maeda, S.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc. ASAP*.

© The Chemical Society of Japan

安定テトラゼンラジカルカチオン塩の合成と酸化触媒活性の開拓

（東北大院薬 [1]・横浜国大院理工 [2]・東北大院理 [3]・東北大多元研 [4]・東北医薬大薬 [5]）
○笹野 裕介 [1]・大城 彩里 [1]・吉永 昌平 [2]・權 垠相 [3]・梶本 真司 [1]・荒木 保幸 [4]・高橋 昌也 [1]・佐藤 勝彦 [5]・信田 尚毅 [2]・跡部 真人 [2]・岩渕 好治 [1]

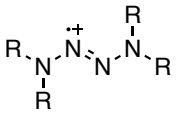
Synthesis of Stable Tetrazene Radical Cation Salts and Their Application to Oxidation Catalysts ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, Yokohama National University,* [3]*Graduate School of Science, Tohoku University*, [4]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University,* [5]*Faculty of Pharmaceutical Science, Tohoku Medical and Pharmaceutical University*) ○Yusuke Sasano,[1] Ayari Oshiro,[1] Shohei Yoshinaga,[2] Eunsang Kwon,[3] Shinji Kajimoto,[1] Yasuyuki Araki,[4] Masaya Takahashi,[1] Katsuhiko Sato,[5] Naoki Shida,[2] Mahito Atobe,[2] Yoshiharu Iwabuchi[1]

Herein we report the first synthesis of stable tetrazene radical cation salts and their unique properties, including their catalytic activity for oxidation. A radical cation obtained by one-electron oxidation of DAD, a tetrazene with adamantane skeleton, was isolated as a salt that can exist stably under air at room temperature and pressure for a long time, and its structure and properties were elucidated by various analyses. DAD underwent a reversible two-electron redox reaction and showed high activity as a catalyst for alcohol oxidation.

Keywords : Stable Radical; Redox; Molecular Catalysis; 2-Tetrazene

2-テトラゼンは、窒素原子が直列に 4 つ繋がった構造単位を持つ化合物である。一部の 2-テトラゼンは可逆的な二電子の酸化還元活性をもつことと、これが一電子酸化を受けて生成するラジカルカチオンが ESR によって観測されることが報告されている [1)]。しかし、これらのラジカルカチオンは不安定であり、テトラゼンラジカルカチオン塩が単離および構造決定された例はない。

本発表では、初の安定テトラゼンラジカルカチオン塩の合成と、その酸化触媒活性を含むユニークな性質を報告する。アダマンタン骨格をもつテトラゼン化合物 DAD を一電子酸化して生じるラジカルカチオンを、常温常圧空気下に長時間安定に存在可能な塩として単離することに成功し、種々の分析によってその構造と性質を明らかにした。DAD は可逆的な二電子の酸化還元を起こし、アルコールの酸化触媒として高い活性を示した [2)]。



2-tetrazene radical cation

1) (a) W. M. Tolles, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3476–3479; (b) S. F. Nelsen, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 702–711.
2) 笹野裕介、岩渕好治、大城彩里、權 垠相　特願 2023-185949

© The Chemical Society of Japan

アシルシランと求電子的セレン化剤の光カップリング反応

（学習院大理 [1]）○穴見 優樹 [1]・黒木 大生 [1]・増田 涼介 [1]・草間 博之 [1]

Photoinduced Coupling Reaction of Acylsilanes with Electrophilic Selenium Compounds

([1]*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○ Yuki Anami,[1] Taisei Kuroki,[1] Ryosuke Masuda,[1] Hiroyuki Kusama[1]

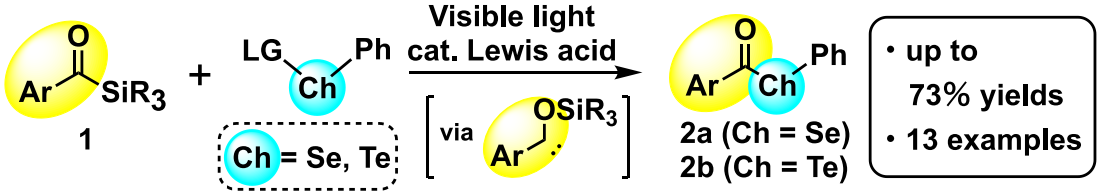
Acylselenides are crucial synthetic components on organic chemistry because they are easily converted to the corresponding acyl radicals under radical initiation conditions. However, the traditional synthesis of acyl selenides, the reactions using selenolates, often have problems of scope due to the high nucleophilicity of selenolates. We have recently reported the synthetic reactions by harnessing siloxycarbenes, which are generated by photoisomerization of acylsilanes. Here, we report a novel synthetic method for acyl selenides via the photoinduced coupling of acylsilanes with the appropriate electrophilic selenium reagents.

Treatment of aroylsilane **1** with selenium reagent in the presence of Lewis acid catalyst under photo-irradiation afforded the corresponding acylselenide **2a**. This type of reaction was applicable to various aroylsilanes. Acyltelluride **2b** was also obtained, when tellurium reagents were used instead of selenium reagents.

Keywords : Acylselenides; Acylsilanes; Siloxycarbenes; Organoselenium Compounds; Photoinduced Coupling

アシルセレニドは適切な条件下でアシルラジカルへ変換されるため、有機合成において有用な合成素子である [1]。その合成には、通常カルボン酸誘導体と求核力の高いセレノラートとの反応を経由する必要があり、官能基許容性の低さがしばしば問題となる。我々は以前から、アシルシランの光異性化によって発生するシロキシカルベンを利用した合成反応を報告してきた [2]。今回、アシルシランと適切な求電子的セレン化剤との光カップリングによる新規アシルセレニド合成法を見出したので報告する。

種々条件検討を行った結果、アロイルシラン **1** に対し、脱離基 (LG)を有する求電子的セレン化剤および触媒量のルイス酸存在下、可視光照射を行うことで対応するアシルセレニド **2a** が得られることを見出した。本反応は幅広い **1** に適用可能であった。セレン化剤の代わりにテルル化剤を用いると、同様にアシルテルリド **2b** が得られた。



1) L. Zhang, M. Koreeda, *Org. Lett*. **2004,** *6*, 4.
2) a) K. Ito, H. Tamashima, N. Iwasawa, H. Kusama, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3716. b) K. Ishida, F. Tobita, H. Kusama, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 543.

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:20 H933(9号館 [3階] 933)

[H933-4am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：小椋 章弘、村田 佳亮

日本語
9:00 ~ 9:10
[H933-4am-01]
ステルヒルスチンAおよびBの全合成研究
○南 友紀子[1]、野村 亮太[1]、小椋 章弘[1]、高尾 賢一[1] (1. 慶大理工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H933-4am-02]
グッチフェロンAの全合成研究
○滝本 実里[1]、七瀧 智俊[1]、小椋 章弘[1]、高尾 賢一[1] (1. 慶大理工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H933-4am-03]
アコニチンの骨格構築を指向した[2+2]光環化反応および四員環開裂反応
○芦立 賢治[1]、阿部 雅義[1]、綿貫 友亮[1]、小林 映月[1]、中田 雅也[1]、犀川 陽子[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H933-4am-04]
Bisleuconothine Aの不斉合成研究
○横山 初[1]、今井 陵輔[1]、宮澤 眞宏[1] (1. 富山大学)

9:40 ~ 9:50
休憩

日本語
9:50 ~ 10:00
[H933-4am-05]
Taberyunine Eの合成研究
○金子 大輝[1]、杉山 靖和[1]、白方 友一朗[1]、草川 裕哉[1]、千田 憲孝[1]、岡村 俊孝[1]、佐藤 隆章[1] (1. 慶大理工)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H933-4am-06]
カルバゾマイシンEおよびFの全合成
○島 悠之輔[1]、馮 宇軒[1]、岡野 健太郎[1]、森 敦紀[1,2] (1. 神戸大院工、2. 神戸大膜セ)

日本語
10:10 ~ 10:20
[H933-4am-07]
タンデム反応を起点とする環状エーテルの立体選択的合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○笠井 翼[1]、村田 佳亮[1]、不破 春彦[1] (1. 中央大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[H933-4am-08]
イグジグオリドの立体異性体の合成、立体配座解析と活性評価
○村上 怜花[1]、森 冬萌[1]、村田 佳亮[1]、不破 春彦[1] (1. 中央大学)

10:30 ~ 10:40
休憩

日本語
10:40 ~ 10:50
[H933-4am-09]
イリオモテオリド-1aの全合成研究：側鎖の不斉中心の立体配置
○尾花 知紘[1]、中島 美結[1]、中里 一貴[1]、中川 颯人[1]、村田 佳亮[1]、津田 正史[2]、不破 春彦[1] (1. 中央大学、2. 高知大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[H933-4am-10]
アンフィジノリドNの北半球部分の合成研究
○今村 巧[1]、今村 公耀[1]、不破 春彦[1] (1. 中央大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H933-4am-11]
γ-ルブロマイシンの合成研究：ナフタレン部の酸化様式の調整検討
○森下 周一郎[1]、安藤 吉勇[1]、大森 建[1] (1. 東京工業大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H933-4am-12]
抗生物質クワトロミシン類の立体選択的合成に関する研究
○出山 光一[1]、鎌谷 耕平[1]、鈴木 啓介[1]、大森 建[1] (1. 東京工業大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

ステルヒルスチン A および B の全合成研究

（慶大理工）○南 友紀子・野村 亮太・小椋 章弘・高尾 賢一

Synthetic Studies of Sterhirsutins A and B (*Faculty of Science and Technology, Keio University*)○Yukiko Minami, Ryota Nomura, Akihiro Ogura, Ken-ichi Takao

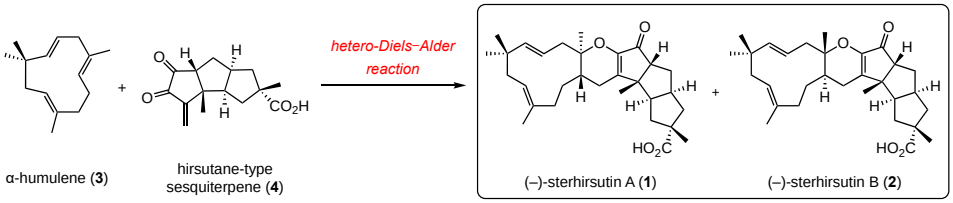
Sterhirsutins A (**1**) and B (**2**) were isolated from the culture of Chinese fungus *Stereum hirsutum* by Liu and co-workers in 2014.[1] These compounds share a unique 11/6/5/5/5-pentacyclic skeleton including a linear triquinane moiety. These are proposed to be formed by a hetero-Diels–Alder reaction between α-humulene (**3**) and a hirsutane-type sesquiterpene (**4**) in the biosynthesis hypothesis. Based on the biosynthesis hypothesis, we focused on the synthesis of **4** in this study.

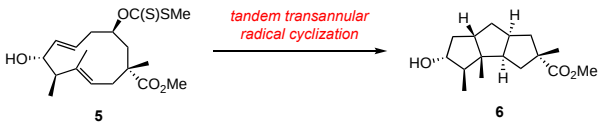
We planned to use a tandem transannular radical cyclization for constructing the linear triquinane moiety. To this end, an 11-membered ring compound **5** was synthesized by using an intramolecular Nozaki–Hiyama–Takai–Kishi reaction. The tandem transannular radical cyclization successfully constructed the 5/5/5-tricyclic skeleton to give the desired **6**.

Keywords : linear triquinane, transannular radical cyclization, Nozaki–Hiyama–Takai–Kishi reaction

ステルヒルスチン A (**1**) および B (**2**) は, 2014 年に Liu らによってキウロコタケの培養液より単離された天然有機化合物である [1]. 構造上の特徴として, 直線状トリキナンを含む特異な 11/6/5/5/5 五環性骨格を有することが挙げられる. この骨格は生合成仮説において, α-フムレン (**3**) とヒルスタン型セスキテルペン (**4**) とのヘテロ Diels–Alder 反応により形成されると提唱されている. 私たちはこの生合成仮説に基づき, **4** の合成を目指すこととした.

直線状トリキナン骨格を構築する新規な方法として, 私たちは連続的渡環ラジカル環化反応を用いることを計画した. その基質として, 分子内野崎–檜山–高井–岸反応を経て炭素 11 員環化合物 **5** を合成した. これに対して連続的渡環ラジカル環化反応を行うことにより, 5/5/5 三環性骨格を一挙に構築して望みの化合物 **6** を得ることに成功した.





1) Liu, H.-W. et al. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5092.

© The Chemical Society of Japan

グッチフェロン A の全合成研究

（慶大理工）○滝本 実里・七瀧 智俊・小椋 章弘・高尾 賢一
Synthetic Studies of Guttiferone A (*Faculty of Science and Technology, Keio University*)
○Misato Takimoto, Satoshi Nanataki, Akihiro Ogura, Ken-ichi Takao

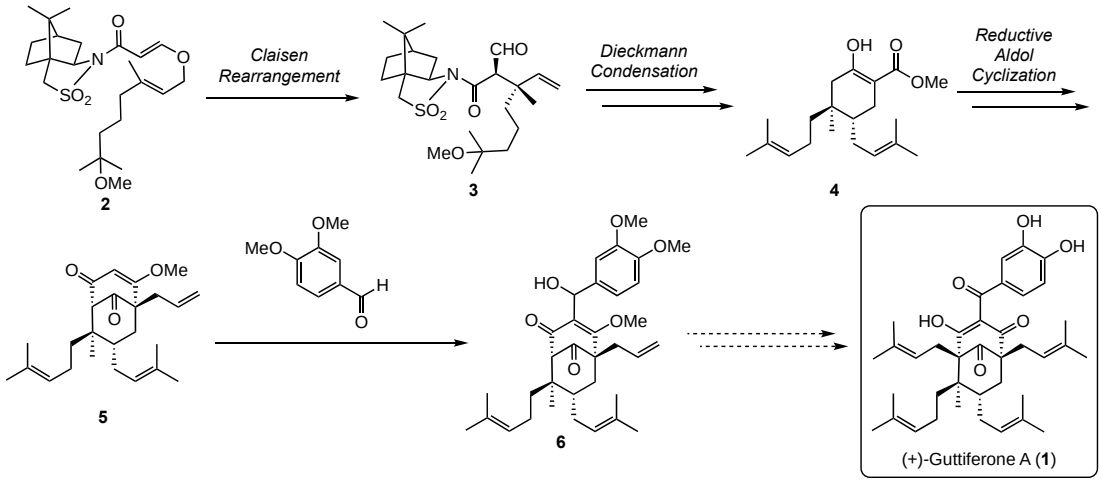
Guttiferone A (**1**) was isolated from a Clusiaceae plant by Boyd and co-workers in 1992.[1] The structural feature is an oxidated bridged bicyclic skeleton containing three all-carbon quaternary stereocenters. We have planned to construct an asymmetric quaternary carbon using the asymmetric Claisen rearrangement reaction developed in our laboratory, aiming at the asymmetric total synthesis of **1**, which has not yet been achieved.

Compound **3** was synthesized by a stereoselective Claisen rearrangement of **2** equipped with Oppolzer's auxiliary. Dieckmann condensation afforded cyclohexenol **4**, which was converted to a bridged bicyclic compound **5** via stereoselective allylation and reductive aldol cyclization. We have successfully synthesized compound **6** by coupling **5** with an aromatic unit.

Keywords : asymmetric Claisen rearrangement reaction, reductive aldol cyclization reaction, bridged bicyclic skeleton

グッチフェロン A (**1**)は, 1992 年に Boyd らによってオトギリソウ科の植物より単離された天然有機化合物である [1]. 構造上の特徴として, 3 つの第四級不斉炭素を含む酸素官能基化された架橋二環性骨格を有していることが挙げられる. 私たちは, 当研究室にて開発された不斉 Claisen 転位反応を用いて第四級不斉炭素を構築し, 未だ達成されていない **1** の不斉全合成を目指すこととした.

Oppolzer の不斉補助基を装着した **2** に対し, 立体選択的な Claisen 転位反応によって **3** を合成した. Dieckmann 縮合によってシクロヘキセノール **4** へと誘導した後, 立体選択的なアリル化, 還元的アルドール環化反応を経て架橋二環性化合物 **5** を合成した. これに対して, 芳香族ユニットとのカップリングを行うことにより化合物 **6** の合成に成功した.



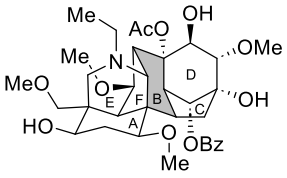
1) Boyd, M. R. et al. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10093.

© The Chemical Society of Japan

アコニチンの骨格構築を指向した[2+2]光環化反応および四員環開裂反応

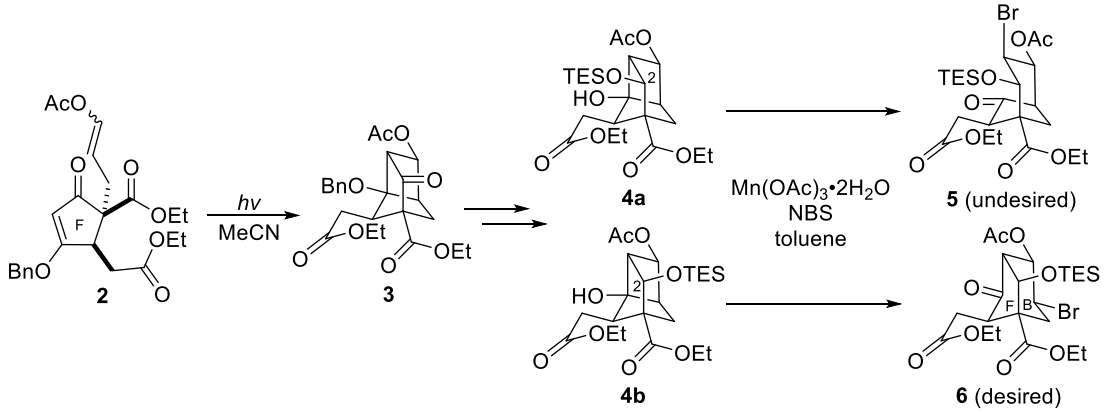
（慶大理工）○芦立 賢治・阿部 雅義・綿貫 友亮・小林 映月・中田 雅也・犀川 陽子
[2+2] Photocyclization and the Four-membered Ring Cleavage to Construct the Skeleton of Aconitine (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Kenji Ashidate, Masayoshi Abe, Tomoaki Watanuki, Hazuki Kobayashi, Masaya Nakata, Yoko Saikawa

As key reactions to construct the B-ring of aconitine (**1**), [2+2] photocyclization and four-membered ring cleavage reaction using model compounds were investigated. The F-ring segments with various substituents were subjected to [2+2] photocyclization. As a result, the segment having ethoxycarbonylmethyl group turned out to be suitable for the reaction to give the desired cyclobutane **3**. Then the homolytic cleavage of the resulting cyclobutanol **4a** and **4b** using manganese (III) triacetate with trapping the radical by NBS afforded the secondary alkyl bromides **5** and **6**, respectively. It was found that stereochemistry of the siloxy group at C2 plays as a directing group to control the cleavage site of the four-membered ring.
Keywords: *Aconitine; [2+2] Photocyclization; Four-membered Ring Cleavage; Manganese Triacetate*



aconitine (1)

当研究室では、アコニチン (**1**) の全合成に向けて、[2+2]光環化反応および四員環開裂反応により B 環を構築する合成経路を進めている。今回、モデル化合物を用いた検討により、これら 2 つの反応に成功したので報告する。A 環の足掛かりを有するモデル F 環セグメントの[2+2]光環化反応を検討し、A 環の足掛かりとしてエトキシカルボニルメチル基を有するシクロペンテノン **2** を用いた際に望みのシクロブタン **3** を得た。得られた **3** から誘導したシクロブタノール **4a**, **4b** に対して、酢酸マンガン(Ⅲ) を用いた四員環開裂反応により B 環構築に成功し、NBS によってラジカルを捕捉することで第 2 級臭化アルキル **5**, **6** をそれぞれ得た。この際、C2 位のシロキシ基の立体化学によって開裂の選択性が発現することを見出した。



© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

Bisleuconothine A の不斉合成研究

（富山大院理工）○横山 初・今井 陵輔・宮澤 眞宏

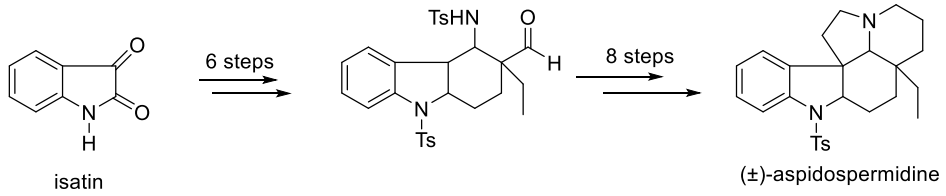
Asymmetric synthetic studies of Bisleuconothine A (*Faculty of Science, University of Toyama*)

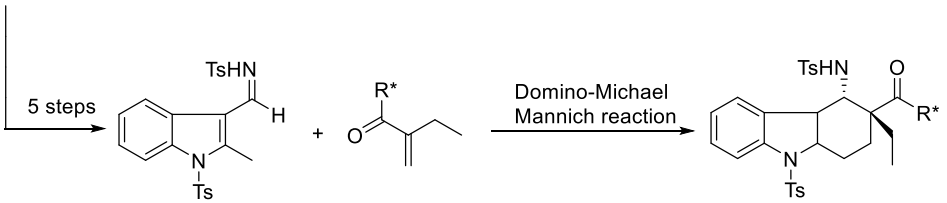
○Hajime Yokoyama, Ryosuke Imai, Masahiro Miyazawa

Bisleuconothine A is a bisindole alkaloid compound, isolated from the bark of *Leuconotis griffithii*, a member of the Apocyaneae family and has been reported to exhibit cell proliferation inhibitory activity against human cancer cells. This compound consists of an upper (+)-eburnamonine skeleton and a lower (+)-aspidospermidine skeleton. In our laboratory, we have achieved racemic synthesis of (+)-aspidospermidine in the lower skeleton for the total synthesis of bisleuconothine A. Therefore, in this study, we are considering to synthesize (+)-aspidospermidine by using domino Michael Mannich reaction with chiral group. Currently, the synthesis of imine has been achieved and the domino Michael-Mannich reaction is undergoing.

Keywords : bisleuconothine A; bisindole alkaloid; aspidospermidine; Michael-Mannich reaction

Bisleuconothine A はキョウチクトウ科の一種である *Leuconotis griffithii* の樹皮より単離されたビスインドールアルカロイド化合物であり、ヒト癌細胞に対して細胞増殖阻害活性を示すことが報告されている。構造上の特徴として上部の(+)-Eburnamonine と下部の(+)-Aspidospermidine が直結されている。しかし、未だ全合成の例は報告されていない。そこで、当研究室では Bisleuconothine A の全合成に向けて上部骨格の(+)-Eburnamonine と下部骨格の(+)-Aspidospermidine の不斉合成を検討してきた。今回は下部骨格の(+)-Aspidospermidine の不斉合成を行っている。まず Isatin から 5 段階でイミン体を合成した。その後、鍵反応である Domino Michael-Mannich 反応を、不斉補助基を導入したアミドを用いて検討した。





© The Chemical Society of Japan

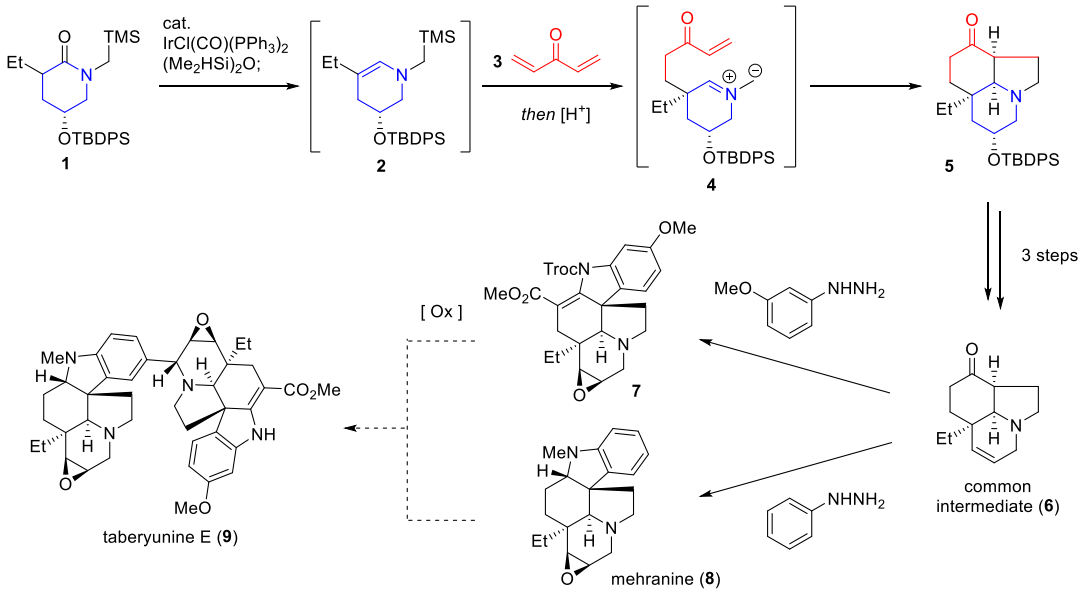
Taberyunine E の合成研究

（慶大理工）○金子大輝、杉山靖和、白方友一朗、草川裕哉、千田憲孝、岡村俊孝、佐藤隆章
Synthetic Study of Taberyunine E（*Keio Univ.*）○Daiki Kaneko, Yasukazu Sugiyama, Yuichirou Shirakata, Yuya Kusagawa, Noritaka Chida, Toshitaka Okamura, Takaaki Sato

Dimeric *Aspidosperma*-type alkaloids have been known to show better biological profile than monomeric natural products. However, medicinal research has been overlooked due to the limited supply of these complex natural products. In this study, we report our synthetic approach to taberyunine E (**9**) based on an iridium-catalyzed hydrosilylation/[3+2] cycloaddition cascade via azomethine ylide **4**. Monomeric indole alkaloids **7** and mehranine (**8**) were successfully synthesized from **6** through Fischer indole synthesis.
Keywords : Amide; 1,3-Dipole; Indole Alkaloid; Iridium; Total Synthesis

二量体アスピドスペルマ型アルカロイドは、単量体天然物に比べ強力な生物活性を示すことが知られており、医薬品のリード化合物として期待されている。しかし、複雑な構造のため、合成例は非常に限られている。本研究では、ラクタムの還元的[3+2]環化付加反応を鍵反応とした二量体天然物 taberyunine E (**9**)の合成研究に取り組んだ。

光学活性なラクタム **1** を触媒量の $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ と$(Me_2HSi)_2O$ で処理して環状エナミン **2** とした[1]。ワンポット反応にてジエノン **3** と酸を加えると、Michael 付加反応および脱 TMS 反応が進行してアゾメチンイリド **4** を生じ[2]、分子内[3+2]環化付加反応によって三環性化合物 **5** が得られた。続いて、**5** より合成した共通中間体 **6** から、Fisher インドール合成を含む数工程の変換により、2 つの単量体中間体 **7** および mehranine (**8**)を合成した。



1) H. Nagashima *et al., Chem. Commun*. **2009**, 1574. 2) Sato, T.; Chida, N. *et al*., *Org. Lett*. **2021**, *23*, 3058.

© The Chemical Society of Japan

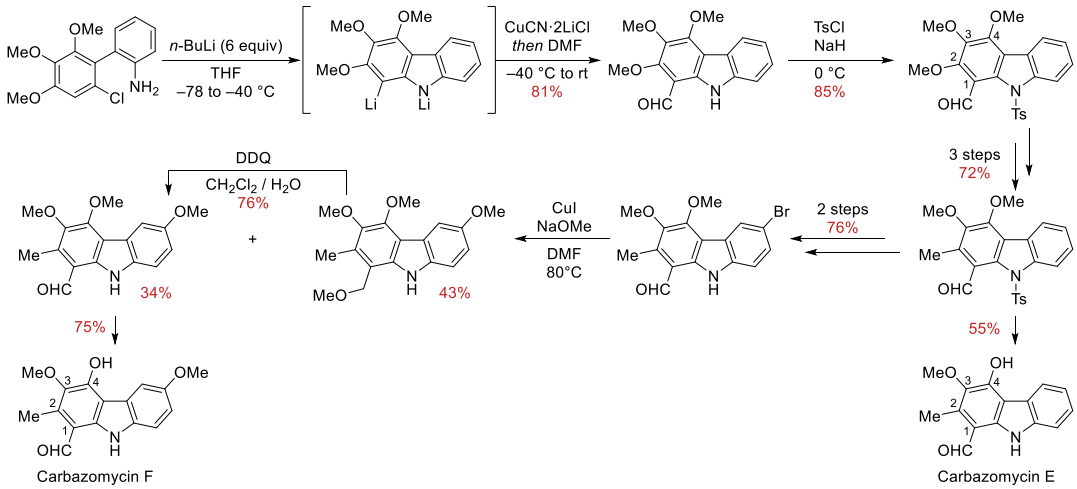
Total Synthesis of Carbazomycins E and F

([1]*Department of Chemical Science and Engineering, Kobe University,* [2]*Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University*) ○Yunosuke Shima,[1] Yuxuan Feng,[1] Kentaro Okano,[1] Atsunori Mori[1,2]

Keywords: Total Synthesis; Benzyne; Carbazole

Carbazomycins E and F were isolated from KCC U-0166 of *Streptoverticillum* sp. by Marumo and co-workers in 1986.[1] Both compounds have a fully substituted benzene bearing a formyl group at the 1 position. Recently, we have synthesized carbazomycins A−D on gram scales using our original method to form carbazole via an aryne intermediate.[2] Herein we report the total synthesis of carbazomycins E and F.

The synthesis began with preparation of 1-formylcarbazole. Treatment of the aminobiphenyl with six equivalents of *n*-BuLi generated the carbazole dianion. This intermediate was then formylated to give the desired 1-formylcarbazole. Protection of the carbazole nitrogen atom was necessary for the transformation of the methoxy group at the 2 position into the methyl group. Carbazomycin E was synthesized through the regioselective demethylation of the methoxy group at the 4 position. The synthesis of carbazomycin F required to install another methoxy group. After bromination, a combination of CuI and NaOMe provided the desired carbazole; however, the other carbazole with the PMB substructure was obtained as a major product. This compound was converted into the desired carbazole by oxidation with DDQ. Finally, the first total synthesis of carbazomycin F was achieved through the regioselective demethylation at the 4 position.



1) a) Kondo, S.; Katayama, M.; Marumo, S. *J. Antibiot.* **1986**, *39*, 727. b) Knölker, H. J.; Bauermeister, M. *Heterocycles* **1991**, *32*, 2443. 2) a) Feng, Y.; Yukioka, T.; Matsuyama, M.; Mori, A.; Okano, K. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 3013. b) 馮　宇軒, 岡野健太郎, 森　敦紀, 日本化学会 第 104 春季年会.

© The Chemical Society of Japan

タンデム反応を起点とする環状エーテルの立体選択的合成

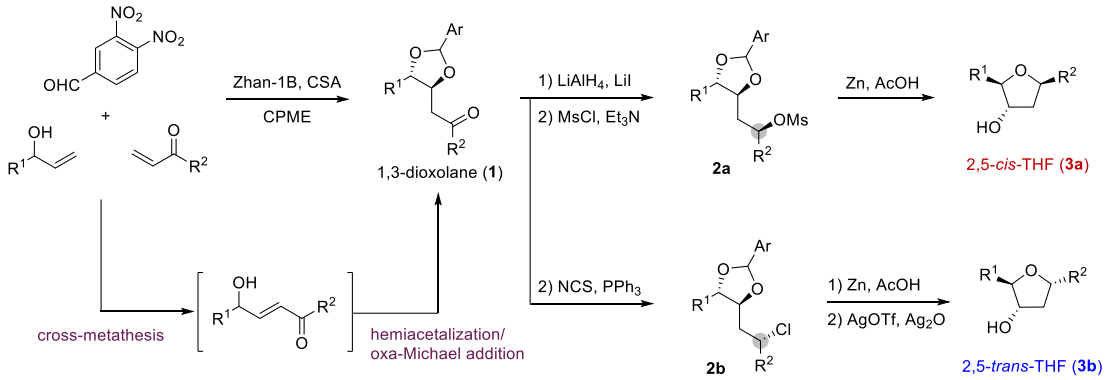
（中大理工）○笠井 翼・村田佳亮・不破春彦
Tandem Reaction-Based Stereoselective Synthesis of Cyclic Ethers (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Tsubasa Kasai, Keisuke Murata, Haruhiko Fuwa

There are many natural products having a tetrahydrofuran and/or tetrahydropyran ring(s), and it is therefore important to develop new methods for the efficient and stereoselective construction of these skeletons.

Previously, we reported a tandem reaction using three components, allylic/homoallylic alcohols, vinyl ketones, and aldehydes, for the synthesis of *syn*-1,2 and *syn*-1,3-diol derivatives. In this work, we examined a stereodivergent synthesis of various tetrahydrofuran and tetrahydropyran derivatives starting from our tandem reaction products, i.e., 1,3-dioxolanes or 1,3-dioxanes. Stereoselective reduction of ketone **1** and subsequent mesylation or chlorination gave mesylate **2a** or chloride **2b**, which were transformed into 2,5-*cis*- or 2,5-*trans*-tetrahydrofuran **3a** or **3b**, respectively, by means of an intramolecular etherification.

Keywords: tandem reaction; tetrahydrofuran; tetrahydropyran

生物活性天然物には、テトラヒドロフラン環やテトラヒドロピラン環を有する化合物が多く存在し、それらの骨格の効率的かつ立体選択的な構築方法の開発は重要である。我々はこれまでに、（ホモ）アリルアルコール、ビニルケトンとアルデヒドを用いた 3 成分連結型タンデム反応により種々の *syn*-1,2-および *syn*-1,3-ジオール誘導体の合成を報告した[1]。本研究ではタンデム反応の生成物である 1,3-ジオキソランまたは 1,3-ジオキサン誘導体を起点として種々のテトラヒドロフランおよびテトラヒドロピラン誘導体の立体多様合成が簡便にできることを見出した。ケトン **1** の立体選択的還元とメシル化またはクロロ化によりメシラート **2a** またはクロリド **2b** とし、ニトロ基の還元とアセタールの除去、続く分子内環化反応によりテトラヒドロフラン誘導体 2,5-*cis* 置換テトラヒドロフラン **3a** および 2,5-*trans* 置換テトラヒドロフラン **3b** を合成できた。



1) K. Murata, H. Takeshita, K. Sakamoto, H. Fuwa, *Chem. Asian. J.* **2020**, *15*, 807.

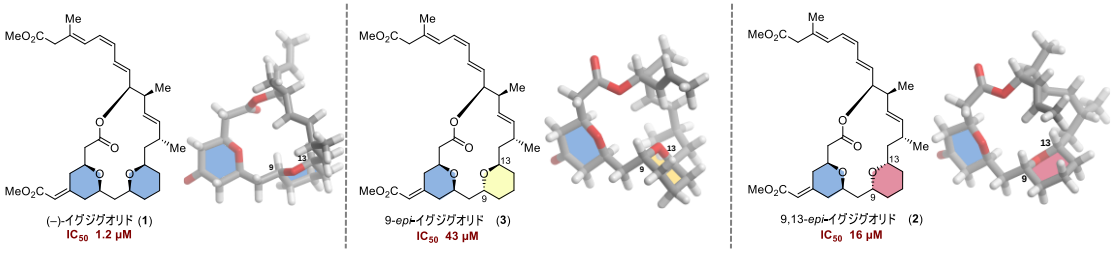
© The Chemical Society of Japan

イグジグオリドの立体異性体の合成、立体配座解析と活性評価

（中央大理工）○村上怜花・森 冬萌・村田佳亮・不破春彦
Synthesis, Conformational Analysis, and Biological Evaluation of Exiguolide Stereoisomers (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○ Reika Murakami, Tomo Mori, Keisuke Murata, Haruhiko Fuwa

(−)-Exiguolide is a marine macrolide natural product isolated from the sponge *Geodia exigua*, which inhabits the coast of Amami-Oshima. The gross structure was established by the combination of extensive 2D NMR studies and conformational analysis. The absolute configuration was determined by Lee and co-workers through the first total synthesis of the unnatural enantiomer, (+)-**1**. Our group succeeded in the first total synthesis of this natural product, demonstrated its potent growth inhibitory activity against human cancer cells, and elucidated the structure–activity relationship of the peripheral substituents and the side chain. In this presentation, we report the total synthesis of 9,13-*epi*-exiguolide and the stereostructure–activity relationship of the macrocyclic skeleton on the basis of conformational analysis and cytotoxicity evaluation.
Keywords: marine macrolide; stereostructure–activity relationship; conformation; cytotoxicity

イグジグオリド (**1**)は、奄美大島の沿岸に生息する海綿 *Geodia exigua* から単離された海洋マクロリド天然物である[1] (Figure 1)。本天然物の平面構造および相対配置は、詳細な二次元 NMR 解析によって帰属され、絶対配置は Lee らの非天然型光学異性体の全合成により決定された[2]。我々のグループは、天然型光学異性体の初の全合成に成功し、本天然物がヒト非小細胞肺がん細胞に対して強力な増殖阻害活性を示すことを明らかとしたほか[3]、側鎖やマクロ環辺縁の置換基の構造活性相関を解明してきた[4]。本研究では、マクロ環の立体配座が活性発現にどのように影響を与えるのか調査するため、当研究室が最近報告した第二世代合成戦略[5]を踏襲して、右側のテトラヒドロピラン環に含まれる 9 位と 13 位の不斉中心の立体配置を改変した 9,13-*epi* 体 (**2**)を合成し、天然物と昨年度報告した 9-*epi* 体 (**3**)とともに立体配座解析および細胞毒性評価を行ったので報告する。



1）Ohta, S. *et al*. *Tetrahedron Lett*. **2006**, *47*, 1957. 2) Lee, E. *et al*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1733. 3) a) Fuwa, H. *et al*. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 584; b) Fuwa, H. *et al*. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2678. 4) Fuwa, H. *et al*. *Org. Biomol. Chem*. **2013**, *11*, 3442. 5) Fuwa, H. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202549.

© The Chemical Society of Japan

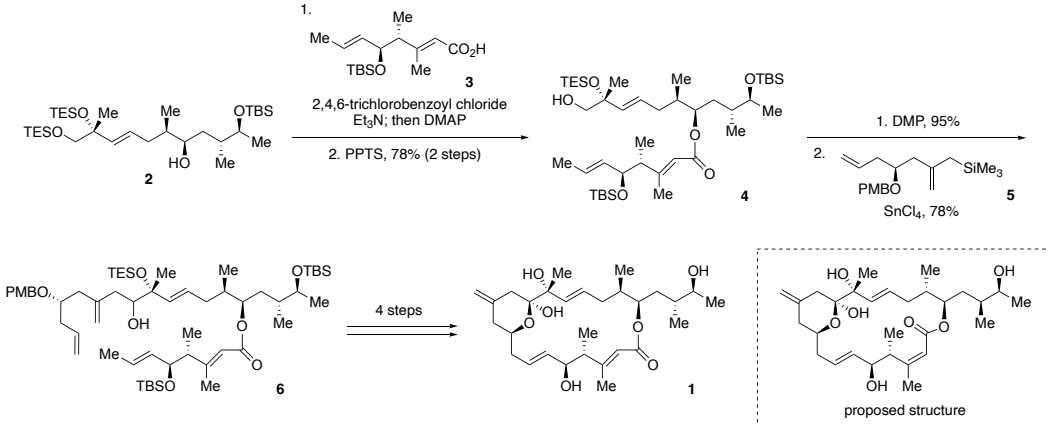
イリオモテオリド-1a の全合成研究

（中大理工[1]・高知大農林海洋科学[2]）○尾花 知紘[1]・中島 美結[1]・中里 一貴[1]・中川 颯人[1]・村田 佳亮[1]・津田 正史[2]・不破 春彦[1]
Synthetic studies on iriomoteolide-1a ([1] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, [2] *Center for Advanced Marine Core Research and Department of Agriculture and Marine Science, Kochi University*) ○Tomohiro Obana,[1] Miyu Nakajima,[1] Kazuki Nakazato,[1] Hayato Nakagawa,[1] Keisuke Murata,[1] Masashi Tsuda,[2] Haruhiko Fuwa[1]

Iriomoteolide-1a is a structurally complex marine macrolide that was isolated from the dinoflagellate *Amphidinium* sp. (strain HYA024). This natural product shows significant cytotoxic activity against human B lymphocyte DG-75 cells (IC_{50}: 2 ng/mL). However, its relative and absolute configurations are yet to be determined. In this presentation, we will report on our synthetic studies on iriomoteolide-1a, aiming at the assignment of the relative configuration of the side chain. Diastereomer **1** was targeted on the basis of a DP4+ analysis. Our synthetic strategy involved a convergent assembly of three partial structures **2**, **3**, and **5** followed by a ring-closing metathesis to access **1**.
Keywords: Macrolide; Marine natural products; Configuration; Biological activity

イリオモテオリド-1aは西表島近海の海底砂泥から採集された海洋渦鞭毛藻 *Amphidinium* 属 HYA024 株から津田らによって単離されたマクロリド天然物である[1]。本天然物は DG-75 ヒト B リンパ細胞に対して IC_{50} 2 ng/mL と非常に強力な毒性を示すが、その立体配置は未だ不明である。本研究では、イリオモテオリド-1a の側鎖の立体配置の帰属を目的とした全合成研究を行ったので、その詳細を報告する。

我々はこれまでに、天然標品の NMR データの再解析、分子力場計算およびモデル合成によりマクロ環の立体配置を修正した。今回、側鎖の立体配置は DP4+解析により修正し、ジアステレオマー**1**を合成することにした。アルコール **2** とα,β-不飽和カルボン酸 **3** を山口法により縮合後、シリル基除去してエステル **4** を得た。化合物 **4** を酸化し、アリルシラン **5** との細見–櫻井アリル化を行い、ホモアリルアルコール **6** へと誘導した。その後、化合物 **6** から閉環メタセシスを含む 4 工程の変換を行い、化合物 **1** を合成した。化合物 **1** の NMR データの詳細についても報告する。



1) M. Tsuda *et al*. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4469.

© The Chemical Society of Japan

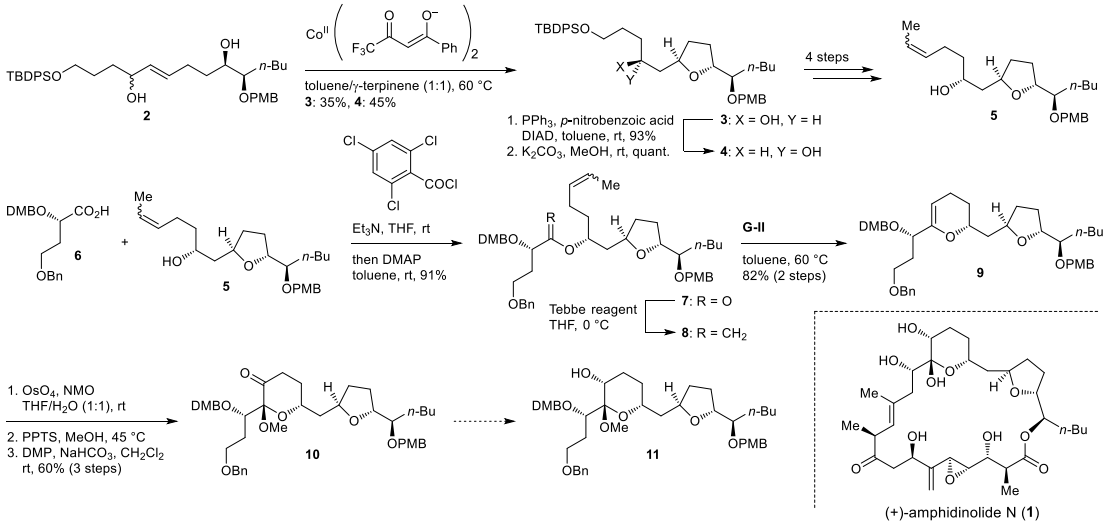
アンフィジノリドNの北半球部分の合成研究

（中大理工）○今村 巧・今村 公耀・不破 春彦
Synthetic Studies on the Northern Hemisphere of Amphidinolide N (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Takumi Imamura, Hiroaki Imamura, Haruhiko Fuwa

Amphidinolide N (**1**) is a 26-membered macrolide isolated from the marine dinoflagellate *Amphidinium* sp. strain Y-5 collected in Okinawa by Kobayashi et al., and shows very potent cell growth inhibitory activity against human epidermoid carcinoma KB cells and human cervical carcinoma HeLa cells. In this presentation, we will report on our synthetic studies on the northern hemisphere of **1**. Alcohol **5** and carboxylic acid **6** were condensed under Yamaguchi conditions to give ester **7**. Methylenation with Tebbe reagent followed by ring-closing metathesis using **G-II** catalyst gave enol ether **9**. A three-step sequence of dihydroxylation, methyl acetalization, and oxidation converted **9** to ketone **10**. Stereoselective reduction of **10** is currently under investigation.
Keywords: Marine macrolide; Cell growth inhibitory activity; Ring-closing metathesis

アンフィジノリドN (**1**) は小林らにより海洋渦鞭毛藻 *Amphidinium* 属 Y-5 株から単離された 26 員環マクロリド[1]であり、ヒト表皮がん KB 細胞やヒト子宮頸がん HeLa 細胞に対して非常に強力な細胞毒性を示す。今回我々は、本天然物の北半球フラグメントの合成研究を行ったので、その詳細を報告する。

アリルアルコール **2** から Co 触媒を用いた環化反応[2]を含む数工程の変換によりアルコール **5** を得たのち、カルボン酸 **6** と山口法により縮合し、エステル **7** を得た。化合物 **7** を Tebbe 試薬でメチレン化したのち、**G-II** 触媒を用いた閉環メタセシス反応を行ってエノールエーテル **9** とした。化合物 **9** をオスミウム酸化したのち、メタノール中 PPTS 処理し、最後に Dess–Martin 酸化によりケトン **10** を単一の立体異性体として得た。現在、**10** のアルコール **11** への立体選択的な還元を検討中である。



1) J. Kobayashi *et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1455 2) H. Fuwa *et al. J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 5584.

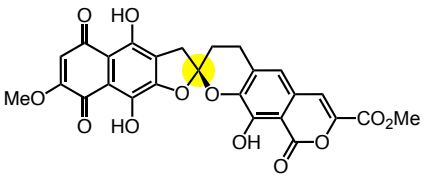
© The Chemical Society of Japan

γ-ルブロマイシンの合成研究：ナフタレン部の酸化様式の調整検討

（東工大理）○森下 周一郎・安藤 吉勇・大森 建
Synthetic Study on γ-Rubromycin: Late Stage Oxidation of the Naphthalene Unit *(Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology)*
○Shuichiro Morishita, Yoshio Ando, Ken Ohmori

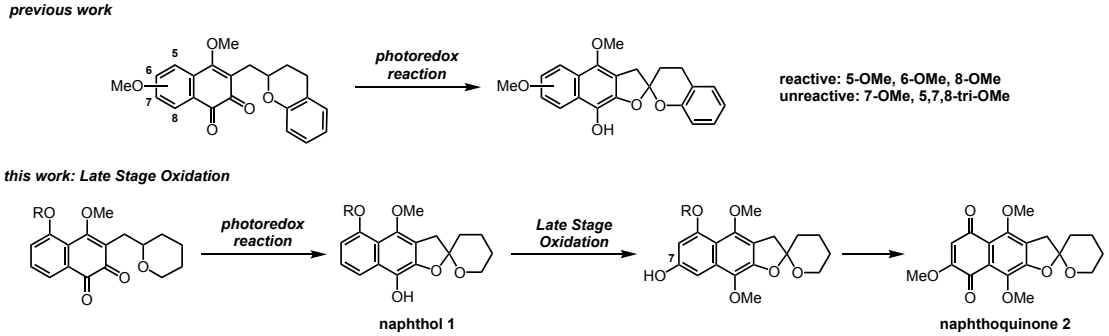
γ-Rubromycin, a polyketide-derived natural product, shows antimicrobial and telomerase inhibitory activities. The structure features a naphthazarin and an isocoumarin, which are linked through the 5,6-spiroacetal moiety having a single stereogenic center. Due to the challenges in the stereo control, asymmetric total synthesis has not been reported. We previously demonstrated the stereospecific photochemical conversion of a naphthoquinone derivative to a chiral, non-racemic spiroacetal. However, the application to the natural product failed because naphthoquinone with methoxy group at C7 is unreactive in the photoreaction. To address this issue, we planned the late stage oxidation of the naphthalene unit. We will describe herein a model study of synthesis of naphthoquinone **2** from naphthol **1**.

Keywords : γ-rubromycin; photochemical reaction; naphthoquinone; spiroacetal; natural product synthesis



γ-ルブロマイシンは放線菌から単離された天然物であり、抗菌活性やテロメラーゼ阻害活性を示す。その構造的特徴は、唯一の不斉点であるスピロアセタール炭素を介して、ナフタザリンとイソクマリンが結合している点にある。これまで多くの合成研究が報告されているが、スピロアセタール中心炭素の立体制御に成功した例はない。

この問題に対して、我々はナフトキノンの光化学反応による立体特異的なスピロアセタール合成法を開発した[1)]。しかし、ナフトキノンの７位に置換基があると、この反応は進行しない[2)]。そこで、新たな合成経路として光反応後の合成終盤に、７位の官能基化とナフトキノンへの酸化を行うことを計画した。今回、モデル化合物としてナフトキノン **2** を設定し、ナフトール **1** からの変換を検討したので報告する。



1) F. Wakita, Y. Ando, K. Ohmori, K. Suzuki, *Org. Lett*. **2018**, *20*, 3928.
2) Y. Ando, D. Ogawa, F. Wakita, K. Suzuki, K. Ohmori, *Synlett* **2023**, *34*, 10.1055/a-2113-0212.

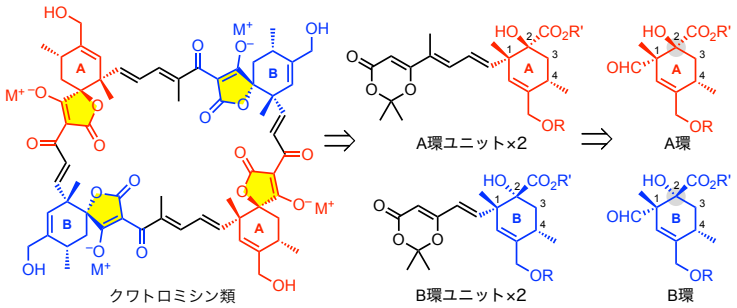
© The Chemical Society of Japan

抗生物質クワトロミシン類の立体選択的合成に関する研究

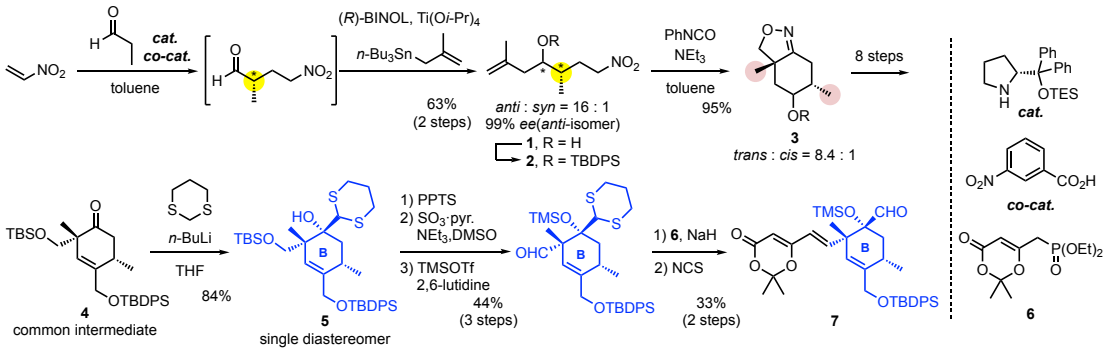
（東工大理[1]）○出山光一[1]・鎌谷耕平[1]・鈴木啓介[1]・大森 建[1]
Studies on stereoselective synthesis of the antibiotics quatromycins ([1]*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Koichi Deyama[1], Kohei Kamatani[1], Keisuke Suzuki[1], Ken Ohmori[1]

The antibiotic quartromicins share a C_2-symmetric macrocyclic carbon skeleton, consisting of two multi-substituted cyclohexene cores. Herein, we will report an efficient synthetic route to those cyclohexene cores via the common intermediate which was synthesized from the key intermediate, isoxazoline. Also, we will report the asymmetric construction of the key intermediate.
Keywords: Synthesis of Natural Products; Antibiotics; Organocatalysis; Asymmetric Synthesis; Nitrile oxide

クワトロミシン類は放線菌より単離されたポリケチド系抗生物質である。本化合物は大環状炭素骨格および分子内 C_2 対称性を有し、2 種の多置換シクロヘキセン（A 環および B 環単位）を基本構造単位として構成される。



当研究室ではこれまでに、B 環単位の合成に成功していたが、その鍵となる合成中間体 **3** の立体選択的な合成に課題を残していた。そこで本研究では、この問題を解決するための検討を行った。まず、合成序盤の不斉マイケル付加反応およびアリル化反応を検討した結果、鍵反応前駆体 **1** を高い選択性にて得ることができた。また、続くニトリルオキシドとオレフィンの分子内[3+2]付加環化反応の立体選択性向上にも成功した。さらに、8 工程の変換を経て共通中間体 **4** を合成した後、ジオキシノン部の導入を含む 6 工程の変換により **7** を得た。一方、A 環単位の合成についても検討し、いくつか有用な知見を得た。



© 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21日(木) 9:00 ~ 11:40 H935(9号館 [3階] 935)

[H935-4am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：田中 浩士、田中 知成

日本語
9:00 ~ 9:10
[H935-4am-01]
基質の凝集性に着目した保護基戦略を用いた6-sulfo sialyl Lewis X の合成

○吉本 拓矢[1]、矢野 君晟[1]、真鍋 良幸[1,2]、深瀬 浩一[1,2] (1. 大阪大学大学院理学研究科化学専攻、2. 阪大院理FRC)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H935-4am-02]
かご型ホウ素錯体を用いた精密グリコシル化

○田中 洋輔[1]、真鍋 良幸[1]、横山 夕華[1]、生長 優香[1]、西谷 達也[1]、小西 彬仁[1]、安田 誠[1]、深瀬 浩一[1] (1. 大阪大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H935-4am-03]
1,2-ジアセタールで保護された糖供与体を用いる立体選択的フラノシル化反応の開発

○渡邉 怜汰[1]、田中 浩士[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H935-4am-04]
二つのカルボニル保護基を持つN-グリコリルノイラミン酸糖供与体を用いた立体選択的シアル酸糖鎖の合成と糖鎖プローブへの応用

○竹内 悠貴[1]、田中 浩士[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H935-4am-05]
トリクロロエチル基を有する1,2-ジアセタール保護基の還元的脱保護法の開発とその糖鎖合成への応用

○福嶋 玲希[1]、村上 和哉[1]、田中 浩士[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H935-4am-06]
O-結合型糖鎖を有するタンパク質NICOLの化学合成と機能解明

○長濱 健太[1]、高尾 敏文[1]、淨住 大慈[2]、伊藤 駿[1]、北條 裕信[1] (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H935-4am-07]
個別化医療を可能とする糖鎖アルブミンライブラリーの合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

英語

10:10 ~ 10:20

[H935-4am-08]

トレハロースの化学修飾と機能化 (VI): アミド縮合反応への展開

○楊 宇[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. 埼大戦略研究、3. 埼大先端ラボ)

10:20 ~ 10:30

休憩

日本語

10:30 ~ 10:40

[H935-4am-09]

GH84 N-アセチルグルコサミン加水分解酵素によるグリコシル化での糖受容体の検討

○中田 竣介[1]、奥野 梨花[1]、殿村 規介[2]、大沼 貴之[2]、田中 知成[1] (1. 京都工芸繊維大学、2. 近畿大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[H935-4am-10]

システインフルオロアセチル化によるアミド結合切断法の開発

○松本 侑也[1]、善明 直輝[1]、安田 斉弘[1]、内之宮 祥平[1]、進藤 直哉[1]、田畑 香織[1]、王子田 彰夫[1] (1. 九州大学大学院薬学府)

日本語

10:50 ~ 11:00

[H935-4am-11]

ピペラジン酸含有環状デプシペプチドLydiamycin類の合成研究

○奈幡 圭亮[1]、吉田 将人[1]、木越 英夫[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語

11:00 ~ 11:10

[H935-4am-12]

環状デプシペプチドAlotamide Aの合成研究

○岡本 大志[1]、吉田 将人[1]、木越 英夫[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語

11:10 ~ 11:20

[H935-4am-13]

Jamaicamide B の全合成

○茂田 亮介[1]、鈴木 貴裕[1]、金子 和樹[1]、田中 宏明[1]、蔀島 息吹[1]、則尾 かなた[1]、矢沼 綾乃[1]、臼杵 豊展[1] (1. 上智大)

日本語

11:20 ~ 11:30

[H935-4am-14]

Dentigerumycin Aの全合成のためのアシル側鎖ユニットの合成検討

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

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

11:30 ~ 11:40

[H935-4am-15]

金ナノ粒子プローブを用いた標的タンパク質ラベルリングシステムの開発

○鴨下 潮音[1]、櫻井 香里[1] (1. 東京農工大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

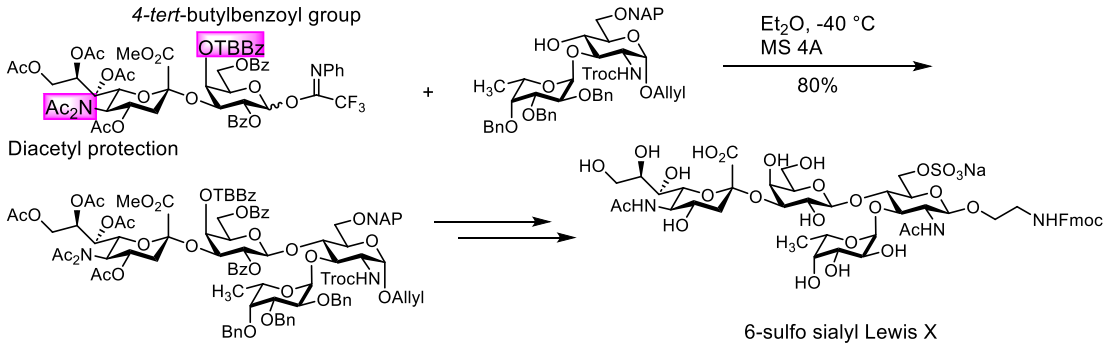
基質の凝集性に着目した保護基戦略を用いた 6-sulfo sialyl Lewis X の合成

(阪大院理[1]・阪大院理 FRC[2]) ○吉本 拓矢[1]・矢野 君晟[1]・真鍋 良幸[1,2]・深瀬 浩一[1,2]

Synthesis of 6-sulfo sialyl Lewis X through a protecting group strategy preventing substrate aggregation ([1]*Graduate School of Science, Osaka University,* [2]*Forefront Research Center, Osaka University*) ○Takuya Yoshimoto[1], Kumpei Yano[1], Yoshiyuki Manabe[1,2], Koichi Fukase[1,2]

6-sulfo sialyl Lewis X regulates cell adhesion by interacting with selectins. In this study, we achieved chemical synthesis of 6-sulfo sialyl Lewis X. Regarding the aggregative sialyl fragment, the acetamide group was protected with a diacetyl imide to prevent the intermolecular hydrogen-bond formation, and 4-*tert*-butylbenzoyl group was also employed to protect the hydroxy group to prevent its aggregation. The [2+2] key glycosylation smoothly preceded to afford the desired tetrasaccharide in 80% after optimizing reaction conditions. The following deprotection produced desired 6-sulfo sialyl Lewis X.
Keywords : Glycan, Glycosylation, Protecting group, Selectin, Sialic acid

6-sulfo sialyl Lewis X はセレクチンを介して細胞接着に関与し、がんの転移や免疫応答を制御する。本糖鎖は非還元末端にシアル酸を持つが、一般にシアル酸含有糖鎖の化学合成において、保護シアル酸含有フラグメントは有機溶媒中で自己会合による凝集性を示し、反応性が低い。そこで、シアル酸含有フラグメントに関して、アセトアミド基をジアセチルイミドとして保護して分子間水素結合の形成を防ぐとともに、ヒドロキシ基の保護基としてかさ高い 4-*tert*-butylbenzoyl 基を採用することで、その凝集性の緩和を狙った。結果として、鍵である[2+2]グリコシル化は速やかに進行し、80%で目的物を得た。さらに、得られた 4 糖の保護基を除去することで、目的の 6-sulfo sialyl Lewis X の合成を達成した。



© The Chemical Society of Japan

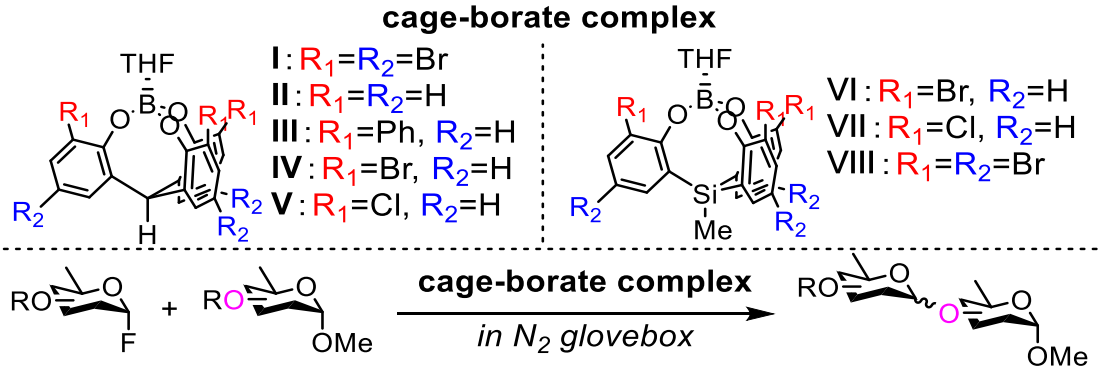
日本化学会 第104春季年会 (2024)

かご型ホウ素錯体を用いた精密グリコシル化

（阪大院理[1]・阪大院工[2]）○田中 洋輔[1]・真鍋 良幸[1]・横山 夕華[1]・生長 優香[1]・西谷 達也[2]・小西 彬仁[2]・安田 誠[2]・深瀬 浩一[1]
Precisely Controlled Glycosylation Using Cage-Shaped Borate Catalyst ([1]*Graduate School of Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Yoshiyuki Manabe, Yosuke Tanaka, Yuka Yokoyama, Yuka Ikinaga, Tatsuya Nishitani, Akihito Konishi, Makoto Yasuda, Koichi Fukase

Glycans are involved in a wide range of biological phenomena. The reactivity of the glycosyl donors varies significantly depending on the sugar types and the protecting groups employed. Additionally, the structure of sugar acceptors also influences reactivity in glycosylation. To overcome this issue, we investigated the glycosylation reaction using cage-shaped boron complexes as activators for glycosyl fluorides. These complexes, by changing ligands, enable precise modulation of Lewis acidity and fluorophilicity. Here, by selecting appropriate cage-shaped boron complexes that match the substrate's reactivity, we achieved various glycosylation reactions in high yields.
Keywords : Lewis acid; Glycan; Glycosylation; Complex; Catalysts

糖鎖は様々な生命現象に関与するが，合成法は十分に確立されておらず，その機能解明・制御が立ち遅れている．糖同士を結合するグリコシル化反応は，基質ごとに反応性が大きく異なり，汎用的に利用できる手法は確立されていない．我々はこの問題に対し，かご型ホウ素錯体に着目した．かご型ホウ素錯体は，フッ化糖の活性化が可能であり，ホウ素のリガンド上の置換基を変えることで，ルイス酸性や反応点周りの立体を精密にチューニングできる．これを利用して，基質の反応性に合わせて，グリコシル化反応を精密に制御できると考えた．狙い通り，かご型ホウ素錯体は基質ごとに異なる反応性を示し，錯体をスクリーニングすることで，様々なフッ化糖を触媒的に活性化し，高収率でグリコシル化成績体を得ることに成功した．



© The Chemical Society of Japan

1,2-ジアセタールで保護された糖供与体を用いる立体選択的フラノシル化反応の開発

（東工大物質理[1]）○渡邉 怜汰[1]・田中 浩士[1]

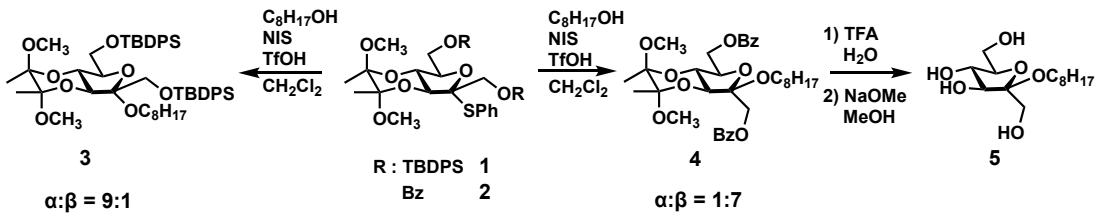
Stereoselective furanosylation using glycosyl donors possessing a 1,2-diacetal protecting group.

([1] *Departmet of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Reita Watanabe,[1] Hiroshi Tanaka,[1]

The stereoselective synthesis of furanosides, particularly the synthesis of 1,2-*cis*-franosides, is one of the more challenging glycosidic linkages to form. This study explores stereoselective synthesis of furanosides by using conformationally restricted glycosyl donor with a 1,2-diacetal protecting group. Last year, we have reported that glycosylation proceeds with α-selectivity when using fructofuranosyl donors **1** with the hydroxyl group at the 1,6-position protected by silyl ether. In this study, we examined glycosyl donors **2** possessing ester protecting groups at the 1,6-position. We found that when using octanol as the glycosyl acceptor, β-selective glycosylation occurs. The glycosides **4** obtained were then deprotected without breaking the glycosidic bond by hydrolyzing the 1,2-diacetal under acidic conditions, followed by the hydrolysis of the esters under basic conditions, successfully synthesizing β-fructofuranosides **5**.

Keywords : Ketose; Inulin; Levan; Fused ring system; Furanose

フラノシドの立体選択的なグリコシル化は、特に、1,2-*cis*-フラノシド結合は、合成が困難な結合の一つである。当研究室では、1,2-ジアセタールを用いて立体配座を規定されたフラノシル糖供与体を用いる立体選択的グリコシル化を検討している。昨年は、1,6 位の水酸基をシリルエーテルで保護した 1,2-ジアセタールを有するフルクトフラノシル糖供与体 **1** では、α 選択的(α:β = 9:1)なグリコシル化が進行することを明らかにした。本研究では、1,6 位にエステル系保護基を有する糖供与体 **2** について検討した。その結果、オクタノールを糖受容体として用いた場合に、β 選択的(α:β = 1:7)なグリコシル化が進行することを明らかにした。得られたグリコシド **4** の 1,2-ジアセタールを酸性条件下、加水分解することによって、グリコシドを壊すことなく脱保護し、続いて塩基条件下エステルを加水分解することによって、β フククトフラノシド **5** を合成することに成功した。



© The Chemical Society of Japan

二つのカルボニル保護基を持つ *N*-グリコリルノイラミン酸糖供与体を用いた立体選択的シアル酸糖鎖の合成と糖鎖プローブへの応用

（東工大物質理工 [1]）○竹内 悠貴 [1]・田中 浩士 [1]

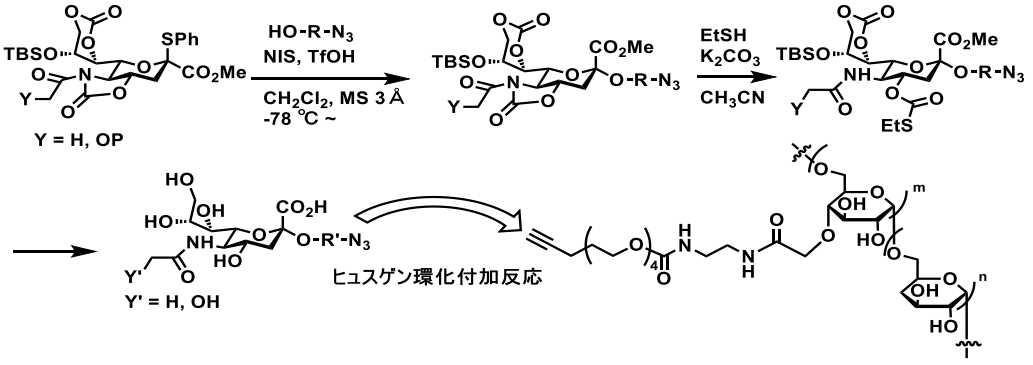
Stereoselective syntheses of sialoglycans using *N*-glycolylneuraminic acid donors with two carbonyl protecting groups and their application to the synthesis of glycan probes

([1]*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*)
○ Yutaka Takeuchi,[1] Hiroshi Tanaka,[1]

N-glycolylneuraminic acid (NeuGc) is specifically found in human cancer cells. Therefore, sialoglycans containing NeuGc could contribute to developing cancer therapy and diagnostic techniques. In our laboratory, we have reported the synthesis of NeuAc α(2,8)octasialic acid by *N*-acetyl-5-*N*,4-*O*:7-*O*,9-*O* dicarbonyl protected sialyl donor (1). Herein, we planned the synthesis of NeuGc-containing glycosides by using the N-glycoyl dicarbonyl protected sialyl donors. The *N*-glycoyl sialyl donor underwent glycosidation in an α-selective manner. The *N*-glycolyl 5-*N*, 4-*O*-protecting group were more sensitive to nucleophiles than the corresponding *N*-acetyl derivative and still selectively underwent opening of the carbamate. Finally, we examined the preparation of glycan probes using the NeuGc-containing glycosides bearing an azido group via Huisgen [3+2] cycloaddition.

Keywords : sialic acid, glycosylation, N-glycoly neuraminic acid, stereoselectivity, multivalency effect

N-グリコリルノイラミン酸（NeuGc）は、人間のがん細胞に特異的に検出される糖質である。そこで、NeuGc を含む糖鎖は、がん治療や診断技術の開発への利用が期待されている。当研究室では、*N*-アセチル 5-*N*,4-*O*:7-*O*,9-*O* ジカルボニル保護基を有するシアル酸の糖供与体を用いた NeuAc α(2,8)オクタシアル酸の合成を報告した（1）。ここでは、*N*-グリコリルジカルボニル保護されたシアル供与体を使用して、NeuGc を含むグリコシドの合成を検討した。*N*-グリコイルシアル供与体は、α-選択的なグリコシル化が進行した。*N*-グリコリル 5-*N*,4-*O*-カルボニル保護基は、対応する *N*-アセチル誘導体よりも、求核剤に対して鋭敏であるが、選択的な開環は可能であった。最後に、Huisgen[3+2]環化付加反応を介してアジド基を持つ NeuGc 含有グリコシドを用いたグリカンプローブの調製を検討しました



(1) R. Koinuma, K. Tohda, T. Aoyagi, H. Tanaka, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 12981.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

トリクロロエチル基を有する 1,2-ジアセタール保護基の還元的脱保護法の開発とその糖鎖合成への応用

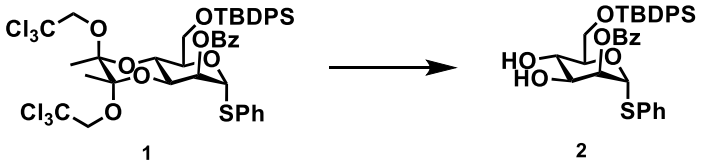
（東工大物質理工[1]）○福嶋 玲希[1]・村上 和哉[1]・田中 浩士[1]

Development of a Reductive Deprotection Method for 1,2-Diacetal Protecting Groups with Trichloroethyl Groups and Application to Glycosylation ([1] Department of Chemical Science and Engineering,Tokyo Institute of Technology) Reki Fukushima,[1] Kazuya Murakami,[1] Hiroshi Tanaka[1]

In glycosylation, protecting groups of hydroxyl groups play an important role in controlling regioselectivity and stereoselectivity of glycosylation. Butanediacetal (BDA) protecting group is one of the 1,2-diacetal protecting groups that selectively protects 1,2-trans-diols. We have developed a bisTCE-BDA protecting group that is stable under glycosylation conditions by introducing an electron-withdrawing trichloroethyl group to the BDA protecting group.While this protecting group is expected to be useful for stereoselective glycosylation by suppressing stereoinversion of the glycosyl backbone, its reactivity to deprotection with TFA, the standard deprotection reaction of diacetal protecting groups, is reduced. In this study, we planned a reductive deprotection reaction that does not involve a destabilized oxonium cation intermediate. In fact, thiomannosides with the 3,4-position hydroxyl group protected with this protecting group gave the deprotected diols in 56% yield when reacted with zinc powder and ammonium chloride in acetonitrile.

Keywords : Mannose; Glycosylation; Protection Group; Zinc

糖鎖合成において、水酸基の保護基はグリコシル化の位置選択制や立体選択性の制御において重要な役割を果たす。ブタンジアセタール（BDA）保護基は、1,2-トランスジオールを選択的に保護する 1,2-ジアセタール保護基の一つである。当研究室では BDA 保護基に電子求引性のトリクロロエチル基を導入することで、グリコシル化条件に安定な bisTCE-BDA 保護基を開発した。当保護基は糖骨格の立体反転を抑制することで立体選択的な糖鎖合成への利用が期待できる一方で、ジアセタール保護基の標準的な脱保護反応である TFA による脱保護に対する反応性の低下がみられる。そこで本研究では、不安定化されたオキソニウムカチオン中間体を経由しない還元的脱保護反応を計画した。実際に、当保護基で 3,4 位水酸基を保護したチオマンノシドに対し、アセトニトリル中亜鉛粉末と塩化アンモニウムを反応させたところ、脱保護体であるジオールが収率 56%で得られた。



1 2

entry	condition	1(%)	2(%)
1	TFA/H2O, THF, 0℃, 30min	88	0
2	Zn, NH4Cl, MeCN, r.t., 3h	0	56

© The Chemical Society of Japan

O-結合型糖鎖を有するタンパク質 NICOL の化学合成とその機能解明

(阪大蛋白研[1]・名大環研[2]) ○長濱 健太[1]・高尾 敏文[1]・淨住大慈[2]・伊藤駿[1]・北條裕信[1]

Synthesis and functional analysis of NICOL with *O*-linked glycosylation ([1]*Institute for Protein Research, Osaka University*, [2]*Research Institute of Environmental Medicine, Nagoya University*) ○Kenta Nagahama,[1] Toshifumi Takao,[1] Daiji Kiyozumi,[2] Shun Ito,[1] Hironobu Hojo[1]

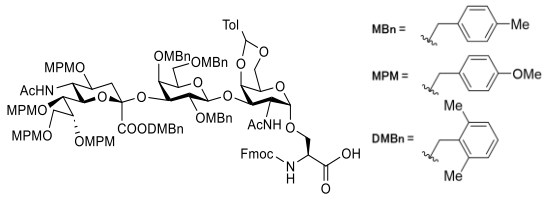
NICOL (NELL2-interacting cofactor for lumicrine signaling), a protein secreted by the testis, forms a complex with NELL2, a protein also secreted by the testis, and regulates the sperm maturation process[1]. We found that the recombinant protein of NICOL has a disialyl-T glycosylation. However, the site of glycosylation, the glycan function, and the cross-linking mode of disulfide bonds have not been clarified.

In this study, before synthesizing NICOL with disialyl-T glycans, we chemically synthesized NICOL with sialyl-T glycans at the two potential glycosylation sites. We first synthesized sialyl-T serine using the substituted-benzyl protection strategy developed in our laboratory[2), 3)], which was used for the solid-phase synthesis of NICOL. The deprotection of both glycan and peptide chain was simultaneously performed by TFA. The results of the synthesis, the characterization of the secondary structure, and the biological activity will be reported.

Keywords : glycoprotein; NICOL; sialyl-T; substituted benzyl protecting groups; glycosylation

精巣で分泌されるタンパク質の NICOL (NELL2-interacting cofactor for lumicrine signaling) は、同じく精巣から分泌されるタンパク質 NELL2 と複合体を形成し、精子の成熟過程を制御している[1)]。我々は NICOL の組換えタンパク質が disialyl-T 修飾されていることを見出した。しかし、その糖鎖付加部位、糖鎖機能、および SS 結合の架橋様式は不明である。

本研究では、disialyl-T 型糖鎖をもつ NICOL を合成する前に、2 つの潜在的糖鎖付加部位に sialyl-T 型糖鎖をもつ NICOL を化学合成した。まず、当研究室にて開発された置換型ベンジル基を用いた保護体系により sialyl-T をもつ Fmoc-セリンを合成し、ペプチド固相合成に使用することで NICOL を合成した[2), 3)]。合成結果、二次構造評価と生物活性について報告する予定である。



Sequence of NICOL

EPATGSAVPA QSRPCVDCHA FEFMQRALQD LRKTAYSLDA RTETLLLQAE RRALCACWPA GR

= potential glycosylation sites

1) D. Kiyozumi, K. Shimada, M. Chalick, C. Emori, M. Kodani, S. Oura, T. Noda, T. Endo, M. M. Matzuk, D. H. Wreschner, M. Ikawa, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2354.

2) N. Takeda, T. Takei, Y. Asahina, H. Hojo, *Chem.Eur.J.* **2018**, *24*, 2593.

3) S. Ito, Y. Asahina, H. Hojo, *Tetrahedron* **2021**, *97*, 132423.

© The Chemical Society of Japan

個別化医療を可能とする糖鎖アルブミンライブラリーの合成

（東工大物質理工 [1]・理研 開拓研究本部 田中生体研 [2]）○布目 朗人 [1]・山田 健士郎 [1]・Ambara R. Pradipta[1]・張 宗哲 [1]・田中 克典 [1,2]

Synthesis of glycoalbumin library to realize personalized medicine ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN),*○Akito Nunome[1], Kenshiro Yamada[1], Ambara R. Pradipta[1], Tsung-Che Chang[1], Katsunori Tanaka[1,2]

We have so far developed a novel approach of using the glycoalbumins, which achieved the selective cancer-cell recognition depending on the glycan patterns.[1] By utilizing several glycan patterns, we have discovered a specific glycan pattern that exhibited strong interaction with particular cancer cells both in vitro and in vivo. We here in prepare a glycoalbumin library consisting of over 100 types of glycan patterns, thereby enabling the selective targeting of specific gene mutations. We will report the detailed data.

Keywords: Glycan pattern recognition, personalized medicine, cancer targeting, glycan modification

がんは多様な遺伝子変異によって引き起こされるが、患者の体内で進行するがんでは遺伝子変異の複雑性が治療の効果を低減させる。この問題に対処するため、がんに最適化した個別化医療が望まれている。これまでに我々はアルブミンに「糖鎖パターン」を付与した糖鎖アルブミン分子が、糖鎖パターンに応じて異なるがん細胞への高選択的な認識を示すことを見出した [1)]。短時間で特定のがんに対して強く相互作用する糖鎖パターンを見出すとともに、*in vivo* でのターゲティングに応用可能であることを示した。今回、がんの遺伝子変異に対応した糖鎖ターゲティングの実現に向けて、100 種類以上の糖鎖アルブミンライブラリーを構築した。さらに、遺伝子変異を持つ悪性のがん細胞に対して、強いターゲティング効果を示す糖鎖パターンを網羅的に調査した。本発表では、これらの経緯について報告する。

1. I. Smirnov, R. Sibgatullina, S. Urano, T. Tahara, P. Ahmadi, Y. Watanabe, A. R. Pradipta, A. Kurbangalieva, K. Tanaka, *Small*, **2020**, *16*, e2004831.

© The Chemical Society of Japan

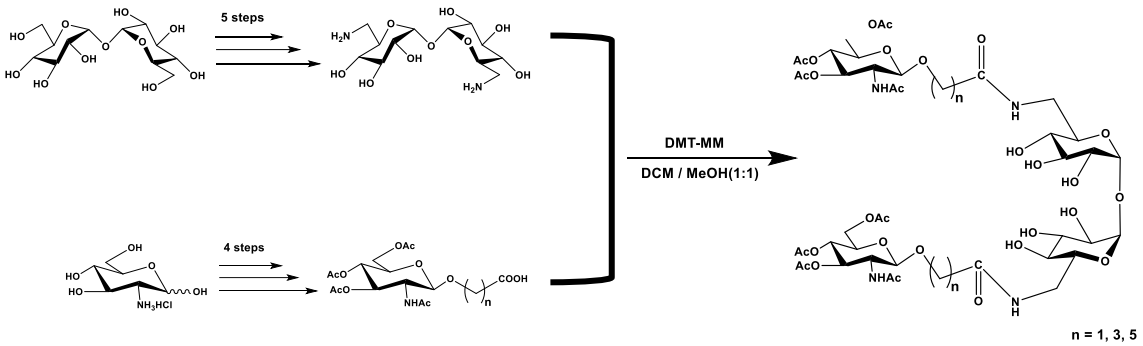
Chemical Modification and Functionalization of Trehalose (VI): Development to Amide Condensation Reaction

([1]*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*, [2]*Strategic Research Center, Saitama University*, [3]*Advanced Institute of Innovative Technology, Saitama University*) ○ YANG YU,[1] Takahiko Matsushita,[1,2,3] Tetsuo Koyama,[1] Ken Hatano,[1,2,3] Koji Matsuoka[1,2,3]

Keywords: Trehalose; Functionalization; Amide Condensation Reaction; Glucosamine

Trehalose is a non-reducing disaccharide consisting of two molecules of glucose bound together *via* α,α-(1→1) linkage and is widely present in plants, animals, and microorganisms. Trehalose has a highly reactive primary hydroxyl groups at its sixth positions. Because of its low sweetness, hygroscopicity, and excellent physiological functions such as insulin hyposecretion and glucose tolerance improvement, which were discovered recently, it is now used in various fields such as food, pharmaceuticals, and cosmetics. However, trehalose has not yet been developed as a scaffold molecule to introduce functional molecules. In this study, we report the functionalization of trehalose and evaluation of its ability for chemical reactions with various sugars having alkyl or carboxy groups using trehalose as a scaffold, using various means of chemical modification such as iodination, azidation, and amidation of trehalose.

The tetrasaccharidic derivatives were synthesized by amide condensation of carboxylic acid generated from glucosamine hydrochloride and trehalose with amino groups in a mixed solvent of dichloromethane and methanol with DMT-MM as a catalyst[1]. The reaction proceeded smoothly to afford the desired tetrasaccharidic derivatives, and the structures of the target compounds were confirmed by Mass spectra and NMR spectra.



1) R. Hayama *et al.*, *Molecules* **2018**, *23*, 2875.

© The Chemical Society of Japan

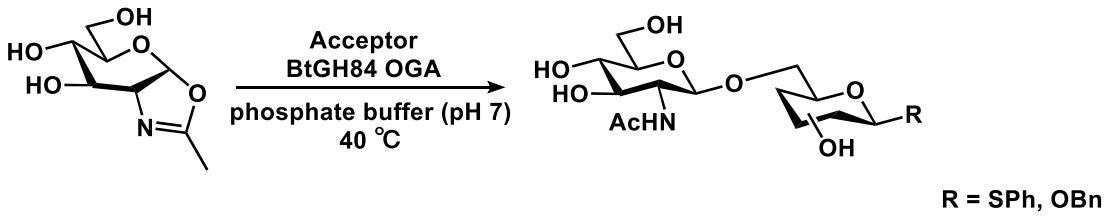
GH84 *N*-アセチルグルコサミン加水分解酵素によるグリコシル化での糖受容体の検討

（京工繊大院工芸[1]・近大院農[2]・近大アグリ技研[3]）○中田 竣介[1]・奥野 梨花[1]・殿村 規介[2]・大沼 貴之[2,3]・田中 知成[1]

Investigation of glycosyl acceptors in glycosylation catalyzed by GH84 *N*-acetylglucosaminidase ([1]*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*, [2] *Graduate School of Agriculture, Kindai University*, [3]*Agricultural Technology and Innovation Research Institute, Kindai University*) ○Shunsuke Nakada,[1] Rika Okuno,[1] Kisuke Tonomura,[2] Takayuki Ohnuma,[2,3] Tomonari Tanaka,[1]

N-Acetyl-β-D-glucosaminidase (OGA), which is classified into glycoside hydrolase family 84 (GH84), hydrolyzes β-*O*-glycosylated *N*-acetyl-D-glucosamine. OGA is found in human pathogens and its symbiotic organisms, and its hydrolysis mechanism is retaining type. In this study, enzymatic transglycosylation catalyzed by GH84 OGA from *Bacteroides thetaiotaomicron* (BtGH84 OGA) was performed using an oxazoline derivative of *N*-acetylglucosamine (GlcNAc) as a glycosyl donor. Based on the good yields of glycosylation reactions catalyzed by BtGH84 OGA using *p*-nitrophenyl glycopyranosides as glycosyl acceptors, the enzymatic transglycosylation using benzyl and thiophenyl glycopyranosides as glycosyl acceptors was investigated in order to expand the application range of glycosyl acceptors. The reaction mixtures were analyzed and purified by HPLC. The resulting transglycosylation products were β1-6 linked disaccharide derivatives.
Keywords : Glycosidase; Transglycosylation; N-acetylglucosamine;

糖質加水分解酵素ファミリー84(GH84)に分類される *N*-acetyl-β-D-glucosaminidase (OGA)は、β-*O*-グリコシル化された *N*-アセチルグルコサミン(GlcNAc)を加水分解する酵素であり、ヒトやヒト共生生物に見出されている立体保持型の加水分解機構を示す糖加水分解酵素である。本研究では、GlcNAc のオキサゾリン誘導体を糖供与体として、GH84 に分類される *Bacteroides thetaiotaomicron* 由来 OGA (BtGH84 OGA)による糖転移反応を行った。これまでの当グループでの *p*-ニトロフェニル化糖を糖受容体とした BtGH84 OGA による糖転移反応における良好な収率を基に、糖受容体の適用範囲を拡大することを目的として、ベンジル化糖やチオフェニル化糖を糖受容体とした糖転移反応を検討した。酵素反応溶液を HPLC で分取精製し構造解析行ったところ、糖転移生成物は β1-6 結合を有する二糖誘導体であることを確認した。



Scheme 1. Enzymatic glycosylation catalyzed by BtGH84 OGA.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

システインフルオロアセチル化によるアミド結合切断法の開発

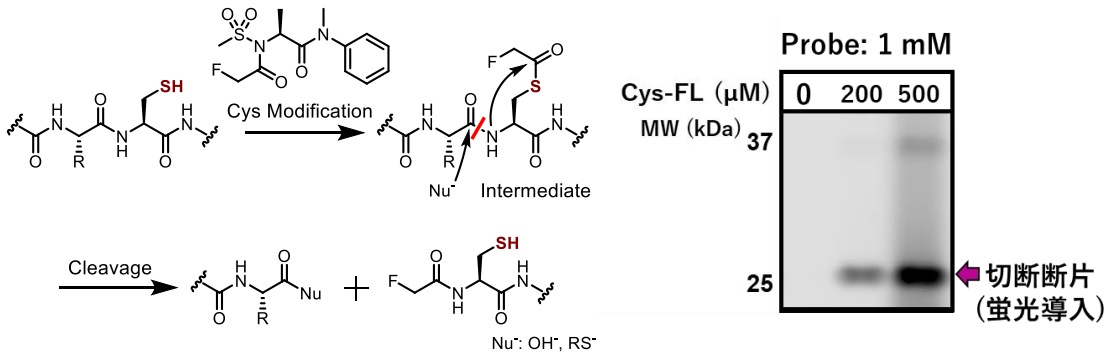
（九大院薬[1]）○松本　侑也[1]・善明 直輝[1]・安田　斉弘[1]・内之宮　祥平[1]・進藤　直哉[1]・田畑　香織[1]・王子田　彰夫[1]

Cleavage of amide bond by cysteine fluoroacetylation ([1]*Graduate School of Phamaceutical Science, Kyushu University*) [1] ○Yuya Matsumoto,[1] Naoki Zenmyo,[1] Akihiro Yasuda,[1] Shohei Uchinomiya,[1] Naoya Shindo,[1] Kaori Tabata,[1] Akio Ojida[1]

While chemical modification of proteins is widely known, there are only a few reports of chemical degradation methods. We have discovered S-formylation as a method for amide bond cleavage of protein sequences, which is achieved by modifying Cys residues. This method enables rapid amide bond cleavage. In this study, we developed a new amide bond cleavage method by cysteine haloacetylation. We found that fluoroacetylation significantly improves the stability of the Cys adduct of intermediates, and enables efficient amide bond cleavage of the peptide. We also found that thiol species as an additive can greatly accelerate the cleavage. Furthermore, we achieved introduction of fluorescent molecule to cleavage fragment by addition of nucleophiles containing fluorescent molecule.

Keywords : Protein Cleavage; Cleavage of peptide; Chemical modification; Cysteine modification; Cysteine fluoro acetylation

タンパク質を化学的に修飾する手法は広く知られている一方で、化学的・人為的に切断する手法の報告例は少ない。当研究室では Cys 側鎖を S-ホルミル化修飾することで電子求引効果によりタンパク質配列主鎖のアミド結合を効率的に切断する手法を見出している。本研究では S-ホルミル基よりも水中安定性を改善した Cys 修飾法として、S-フルオロアセチル化によるアミド結合切断法を開発した。ハロゲン置換によりアシル基カルボニル中心炭素の求電子性を高めることで、反応中間体の高い安定性を達成しながらペプチドレベルでの経時的かつ高効率でのアミド結合切断を可能とした。さらに、反応中間体に求核剤としてチオール種を反応させることで切断の大幅な促進が可能であることを明らかにした。この切断加速に伴うタンパク質切断断片への機能性分子の導入を達成したため併せて報告する。



© The Chemical Society of Japan

ピペラジン酸含有環状デプシペプチド Lydiamycin 類の合成研究

（筑波大院数理物質）○奈幡　圭亮・吉田　将人・木越　英夫
Synthetic Study on Lydiamycins, Cyclic Depsipeptides Containing Piperazic Acid (*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*)　○Keisuke Nabata, Masahito Yoshida, Hideo Kigoshi

Lydiamycins, isolated from actinomycetes, are cyclic depsipeptides containing non-proteogenic piperazic acids. These compounds exhibit cancer cell metastasis-inhibitory and antibacterial activities. To date, total synthesis has not been achieved, and the absolute configuration at the C29 position in lydiamycin D (**1**) is not determined. The retrosynthesis of **1** is shown below. **1** was divided into three segments **2**, **3**, and **4**. These segments would be obtained by asymmetric synthesis, which would be followed by condensation of each other to construct the desired structure. Acid **4** could be constructed using stereoselective alkylation and Ru-catalyzed asymmetric hydrogen transfer reaction as key reactions. In this presentation, we will report the results of our synthetic study of lydiamycin D (**1**).
Keywords : Natural Product; Cyclic Depsipeptide; Piperazic Acid

放線菌から単離・構造決定された、非タンパク質性アミノ酸であるピペラジン酸を含む環状デプシペプチド Lydiamycin 類は、抗菌活性やがん細胞の転移阻害活性を示す[1)2)]。現在までに全合成は達成されておらず、類縁体の Lydiamycin D については C29 位の立体配置が決定されていない。そこで、生物有機化学研究を指向した Lydiamycin 類の全合成に着手した。Lydiamycin D (**1**)の逆合成を図 1 に示す。**1** を **2**、**3**、および **4** の部分構造に分け、それぞれを不斉合成により得た後、縮合により所望の構造を構築することとした。また、脂肪酸 **4** は、立体選択的アルキル化と Ru 触媒を用いた不斉水素移動反応を鍵反応に用いることで、所望の立体配置を構築可能と考えた。本発表では、この逆合成に基づいて **1** の合成を検討した結果について報告する。

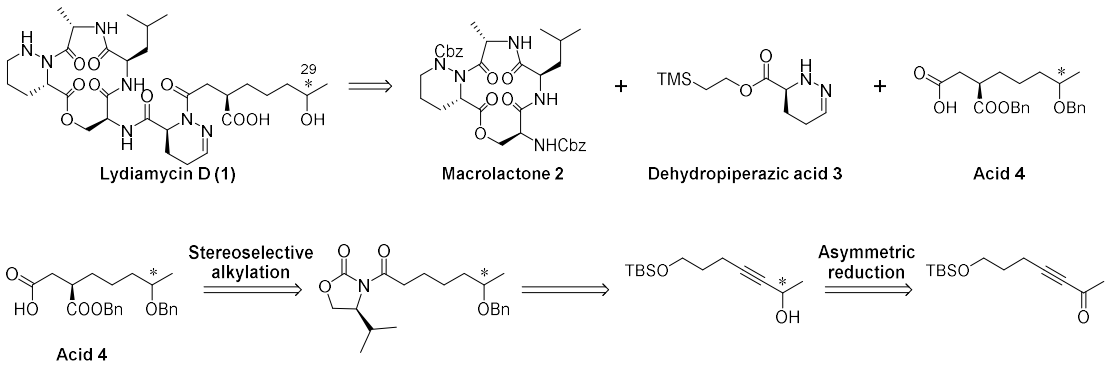


図 1　Lydiamycin D (**1**)の逆合成

References

1) Huang, X.; Roemer, E.; Sattler, I.; Moellmann, U.; Christner, A.; Grabley, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3067–3072.
2) Wang, W.; Kim, S.; Vu, T.H.N.; Quach, N.T.; Oh, E.; Park, K.; Park, C.; Cho, Y.; Jang, H.; Roh, E.; Lee, J.; Kang, E.; Han, S.; Phi, Q.; Kang, H. *J. Nat. Prod.* **2023**, *86*, 751–758.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

環状デプシペプチド Alotamide A の合成研究

（筑波大院数理物質）○岡本 大志・吉田 将人・木越 英夫
Synthetic Study of Alotamide A, a Cyclodepsipeptide (*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Taishi Okamoto, Masahito Yoshida, Hideo Kigoshi

Alotamide A (**1**) is a cyclodepsipeptide isolated from marine cyanobacteria. The compound **1** contains a tripeptide having a thiazoline ring and an unsaturated polyketide moiety, whose absolute configuration has not been determined. This natural product exhibits Ca^{2+} influx activity in mouse cerebral cortical neurons. To determine the absolute configuration toward further bioorganic study, we planned the total synthesis of alotamide A (**1**).

The natural product could be obtained by coupling three segments (a tripeptide, segments 1 and 2). We have synthesized a tripeptide segment containing thiazoline ring and two polyketide segments 1 and 2. We are currently investigating the coupling of three segments and macrocyclization. In this presentation, details of the synthetic study of alotamide A will be reported.

Keywords : Marine natural product, Cyclodepsipeptides

Alotamide A (**1**) は、海洋シアノバクテリアから単離・構造決定された環状デプシペプチドである [1]。**1** は、チアゾリンを含むトリペプチドと不飽和ポリケチドによって構成されており、不飽和ポリケチドについては絶対立体配置が決定されていない。この化合物について、マウスの大脳皮質神経細胞へのカルシウム流入活性を示すことが報告されている。我々は Alotamide A の生物有機化学研究を指向して、絶対立体配置の決定を目的とした全合成を計画した。

天然物は 3 つの部分構造（ペプチド、セグメント 1 および 2）のカップリングによって合成できると考えた（図 1）。これまでに、チアゾリン含有トリペプチドとセグメント 1,2 の合成を達成しており、現在、各セグメントのカップリングと大員環形成について検討を行っている。本発表では、この詳細について報告する。

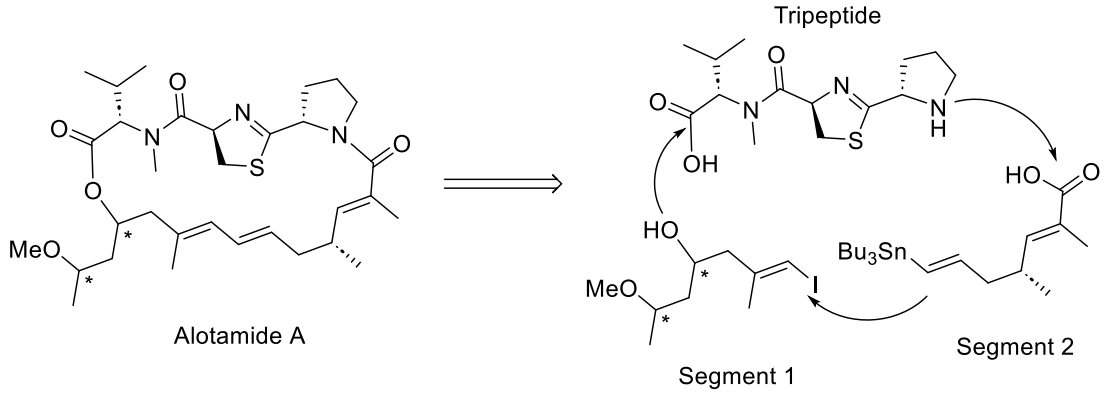


図 1　Alotamide A の逆合成

Reference

1) Soria-Nercado, I.E.; Pereira, A.; Cao, Z.; Murray, T.F.; Gerwick, W.H. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4704–4707.

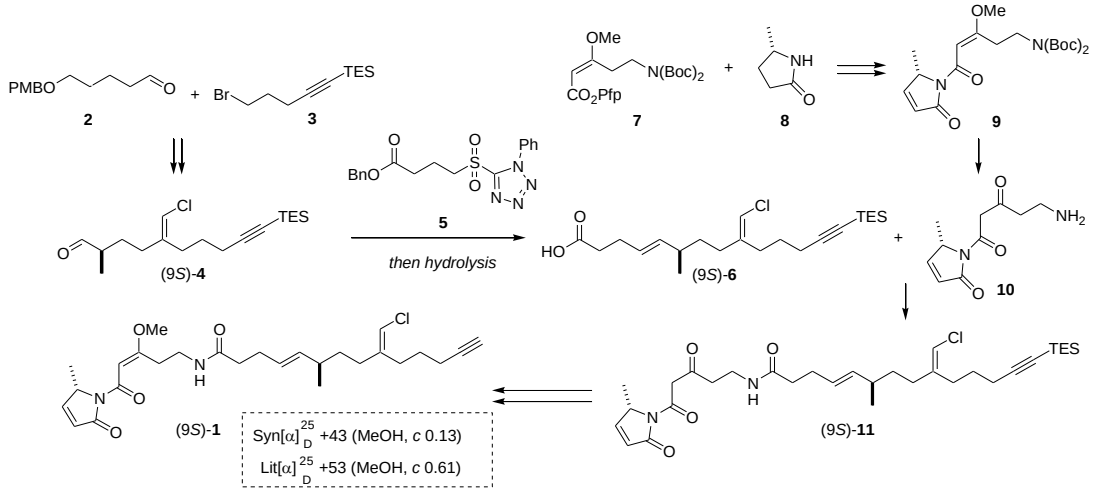
© The Chemical Society of Japan

Jamaicamide B の全合成

（上智大理工）○茂田 亮介・鈴木 貴裕・金子 和樹・田中 宏明・葩島 息吹
則尾 かなた・矢沼 綾乃・臼杵 豊展
Total synthesis of jamaicamide B (*Faculty of Science and Tecnology, Sophia University*)
○Ryosuke Shigeta, Takahiro Suzuki, Kazuki Kaneko, Hiroaki Tanaka, Ibuki Haishima
Kanata Norio, Ayano Yanuma, Toyonobu Usuki

Jamaicamides B was isolated from *Moorea producens* in Jamaica by Gerwick and co-workers. These compounds have unique mixed peptide-polyketide structure, containing *E*-chloroolefin, *E*-olefin, β-methoxy enone and pyrrolinone ring. Meanwhile, stereochemistry of C9 has not been elucidated yet. In this work, first total synthesis of **1** was achieved.
Keywords : Peptide; Polyketide; Natural Marine Product

Jamaicamide B(**1**)は、ジャマイカ近海に生息するアオコの一種 *Moorea producens* から単離されたペプチドーポリケチド系海洋天然物である [1]。本研究では、未解明の C9 位立体化学解明のため、jamaicamide B の全合成を展開した。まずポリケチド部位の合成に着手した [2]。1,5-Pentanediol と 4-pentyn-1-ol から合成されたアルデヒド **2** とアルキン **3** との Grignard 反応、続く Wittig 反応と不斉メチル化により、アルデヒド(9*S*)-**4** を得た。続いて、Julia-Kocienski オレフィン化によって *E* オレフィンを構築した。次に、ペプチド部位の合成を行った [3]。Boc-β-alanine から得られた活性化エステル **7** とピロリドン **8** から **9** を得た。得られた **9** の Boc 基の除去を試みたが、β メトキシエノン部位を保持できなかった。そこで、(9*S*)-**6** と **10** とのアミド化後再度メチル化を行い、最後に TES 基の除去を行うことで(9*S*)-jamaicamide B の最初の全合成を達成した。比旋光度の比較から、C9 位の立体化学は、*S* 体であることが分かった。



1) Edwards, D. J.; Marquez, B. L.; Nogle, L. M.; McPhail, K.; Goeger, D. E.; Roberts, M. A.; Gerwick, W. H. *Chem. Biol.* **2004**, *11*, 817.
2) Tanaka-Yanuma, A.; Watanabe, S.; Ogawa, K.; Watanabe, S.; Aoki, N.; Ogura, T.; Usuki, T. *Tetrahedron Lett*. **2015**, *56*, 6777.
3) Tanaka, A.; Usuki, T. *Tetrahedron Lett*. **2011**, *52*, 5036.

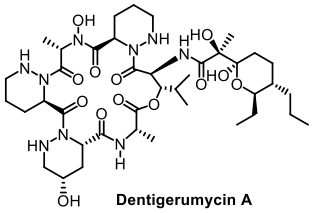
© The Chemical Society of Japan

Dentigerumycin A の全合成のためのアシル側鎖ユニットの合成検討

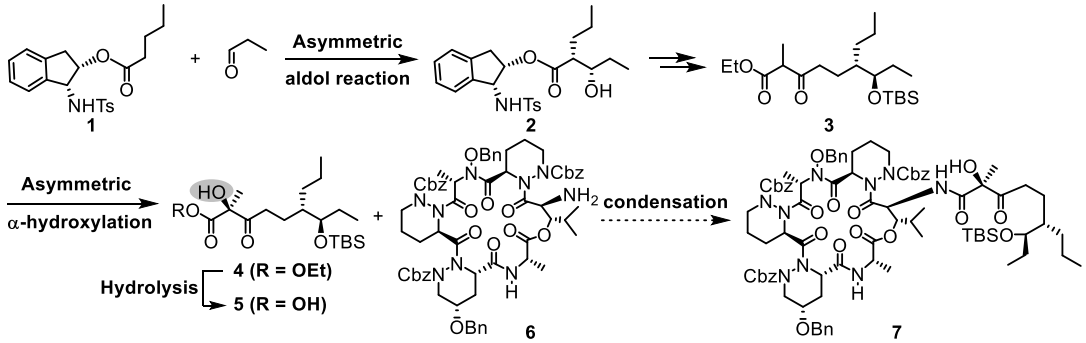
（東工大生命理工[1]・東工大化生研[2]）○宮本　駆[1]・盛田　大輝[1,2]・中村　浩之[1,2]
Synthesis of the side-chain unit towards total synthesis of Dentigerumycin A ([1]*School of Life Science and Technology, Tokyo institute of Technology*, [2]*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo institute of Technology*) ○Kakeru Miyamoto[1], Taiki Morita[1,2], Hiroyuki Nakamura[1,2]

Dentigerumycin A[1] is a peptide natural product abundant in unusual amino acids such as piperazic acid and *N*-hydroxy amino acid. Although it shows interesting antibacterial activity, there have been no synthetic reports on this natural product or its derivatives. In the last CSJ annual meeting, we reported an efficient synthesis of the cyclic depsipeptide constituting Dentigerumycin A. In this study, we have established a synthetic route for the acyl side-chain unit. Key steps include asymmetric aldol reaction[2] and asymmetric α-hydroxylation of β-keto esters.[3]

Keywords : Acyl side chain, Asymmetric aldol reaction, Dentigerumycin A, Asymmetric α-hydroxylation



Dentigerumycin A[1]は、ピペラジン酸や*N*－ヒドロキシアミノ酸といった異常アミノ酸に富むペプチド系天然物であり、興味深い抗菌活性を示すが、誘導体を含めてその合成例は無い。昨年の年会において我々は、本天然物が有する環状デプシペプチドの効率的合成法を報告した。今回は、以下に示すアシル側鎖ユニットの合成を検討した。まず、エステル **1** を用いた不斉アルドール反応[2]により *syn*-**2** を得た。数工程を経てβ－ケトエステル **3** へと導いたのち、不斉α－ヒドロキシ化反応[3]により第 3 級アルコール **4** とした。最後に加水分解を行い、アシル側鎖ユニット **5** を合成することができた。本発表では、**5** と環状デプシペプチド **6** との連結について検討した結果も併せて報告する。



1) Oh, D.-C.; Poulsen, M.; Currie, C. R.; Clardy, J. *Nat. Chem. Biol.* **2009**, *5*, 391.
2) Ghosh, K. A.; Onishi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2527.
3) Cai, M., Xu, K., Jia, H., Zhang, L., Mi, X.; Luo., S. *ACS Catal*. **2023**, *13*, 7538.

© The Chemical Society of Japan

金ナノ粒子プローブを用いた標的タンパク質ラベリングシステムの開発

（農工大院工 [1]）○鴨下 潮音 [1]・櫻井 香里 [1]

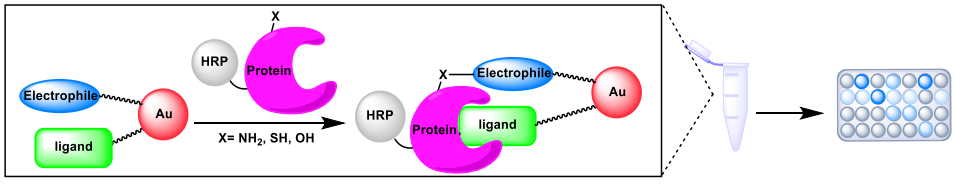
Development of target protein labeling system using gold-nanoparticle probes ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*)

○Shione Kamoshita,[1] Kaori Sakurai[1]

Designing optimal probes for affinity labeling is critical yet is a significant challenge for exploring unknown target proteins. We have developed gold-nanoparticle probes co-functionalized with ligands and electrophilic groups, which led to the identification of aryl sulfonylfluoride group as a promising protein labeling group.[1, 2] In this study, we aimed to establish a rapid method for quantification of the probe-labeled proteins in order to analyze a wider range of electrophilic groups. Based on our previous studies,[1,2] we synthesized gold-nanoparticle probes bearing lactose as a model ligand, and each of nine different electrophilic groups. Model binding proteins labeled with horse radish peroxidase (HRP) were used for the proof of principle studies. Affinity labeling was performed using a probe and then the probe-labeled proteins were separated by centrifugation. The resulting probe containing fractions were transferred to 96-well plates and the labeled proteins were quantified by an HRP assay. This method was used to evaluate the reaction efficiency of the affinity labeling with 9 different probes under different reaction conditions. *Keywords : carbohydrate ligands; target identification; gold nanoparticle; affinity labeling; electrophilic groups*

【背景・目的】アフィニティーラベリングによる未知標的タンパク質探索において、ラベル化効率の最適化に向けたプローブの設計が課題である。当研究室ではこれまでに、リガンドと求電子基を多数・高密度に修飾した金ナノ粒子プローブを開発し、aryl sulfonylfluoride 基を有望なラベル基として見出した [1,2]。本研究は、さらに広範な種類の求電子基を探索すべく、ラベル化タンパク質の簡便な定量方法の確立を目的とした。

【方法・結果】先行研究に基づいて [1,2]、モデル系リガンドである lactose と、9 種類の異なる求電子基を共修飾した金ナノ粒子プローブを合成した。まず原理証明を行うため、モデル系結合タンパク質として horse radish peroxidase(HRP)標識タンパク質を用いた。各プローブによるアフィニティーラベリングを行い、プローブでラベル化されたタンパク質を遠心分離した。得られたプローブ画分を 96 ウェルプレートへ移し、HRP アッセイによりラベル化タンパク質を定量した。本方法により、9 種類のプローブにおける種々の反応条件下でのアフィニティーラベリングの反応効率を評価した。



1) N. Suto, S. Kamoshita, S. Hosoya, K. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021**, *133*, 2-10.
2) S. Kamoshita, S. Matsui, N. Suto, K. Sakurai, *ChemBioChem*. **2021**, e202100388.

© 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21日(木) 13:00 ~ 14:50 H933(9号館 [3階] 933)

[H933-4pm] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：安藤 吉勇、小田木 陽

日本語
13:00 ~ 13:10
[H933-4pm-01]
Zetekitoxin ABの合成研究Synthetic study of Zetekitoxin AB
○前野 華子[1]、濡木 絢斗[1]、石塚 颯[1]、安達 栞菜[1]、小田木 陽[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工)

日本語
13:10 ~ 13:20
[H933-4pm-02]
neoSTXの合成を志向した環状ヒドロキシグアニジン構造の合成研究
○新川 集也[1]、大澤 瞳生[1]、前野 華子[1]、小田木 陽[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工)

日本語
13:20 ~ 13:30
[H933-4pm-03]
トリスグアニジンアルカロイドKB343のC環部スピログアニジンの合成研究
○大澤 瞳生[1]、渡邉 大輝[2]、小田木 陽[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工、2. 東理大)

日本語
13:30 ~ 13:40
[H933-4pm-04]
酸化的脱芳香族化反応を基盤としたSerratezomine Aの合成研究
○早川 凜太朗[1]、滝渕 健吾[1]、的羽 泰世[1]、小田木 陽[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工)

英語
13:40 ~ 13:50
[H933-4pm-05]
C_2対称型アルカロイド骨格を基盤とした中分子の設計・合成・キロプティカル特性
○大木 文[1]、本田 丞[1]、大栗 博毅[1] (1. 東京大学)

13:50 ~ 14:00
休憩

日本語
14:00 ~ 14:10
[H933-4pm-06]
グレンタミンAの合成研究：ビシクロ骨格構築法の開発
○安島 蒼太[1]、安藤 吉勇[1]、鈴木 啓介[1]、大森 建[1] (1. 東京工業大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[H933-4pm-07]
C_2対称型フラバン二量体アビイサノールAの効率的合成
○園田 名佑太[1]、川田 裕介、鈴木 啓介[1]、大森 建[1] (1. 東京工業大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
14:20 ~ 14:30
[H933-4pm-08]
自己縮合反応を経由したフラバン三量体の連続フロー合成
○成田 直生[1]、鈴木 啓介[1]、大森 建[1] (1. 東工大)

日本語
14:30 ~ 14:40
[H933-4pm-09]
金錯体を用いたアルキンベンズアミドの分子内ヒドロアミノ化によるピロリジン合成
○中川 颯人[1]、山路 茜音[1]、不破 春彦[1] (1. 中央大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[H933-4pm-10]
ファシクラリンの短工程全合成
○高取 祐希[1]、不破 春彦[1] (1. 中央大学)

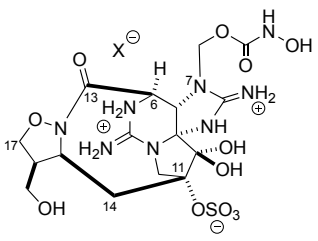
© 2024 公益社団法人日本化学会

Zetekitoxin AB の合成研究

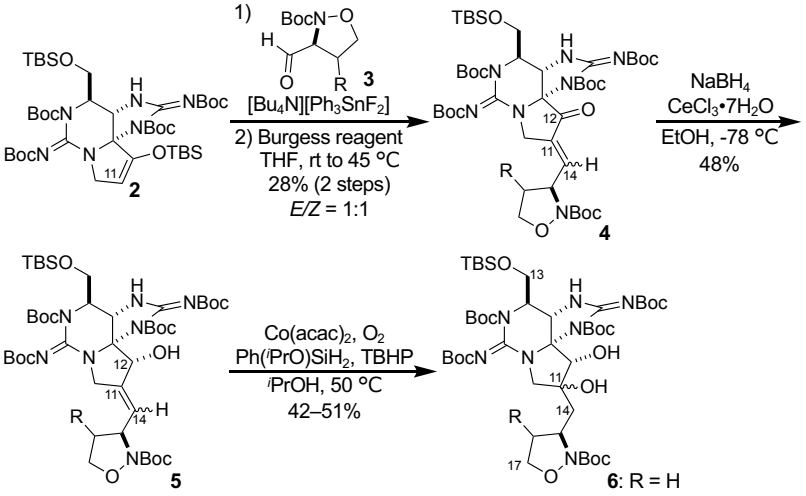
（東農工大院工）・○前野華子・濡木絢斗・石塚 颯・安達栞菜・小田木 陽・長澤和夫
Synthetic study of Zetekitoxin AB (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Kako Maeno, Ayato Nureki, Hayate Ishizuka, Kanna Adachi, Minami Odagi, Kazuo Nagasawa

ZetekitoxinAB (ZTX; **1**) is a guanidine alkaloid isolated from a dart-poison frog, shows extremely potent voltage-gated sodium channels (Na_V) inhibitory activity. ZTX has a characteristic structure of macrolactam involving an isoxazolidine moiety at C6 to C11 and the tertiary hydroxyl group at C11. In this study, the construction of C11 moiety of ZTX was examined by Mukaiyama-type aldol reaction of silylenol ether **2** with aldehyde **3** in the presence of $[Bu_4N][Ph_3SnF_2]$. After the reduction of the ketone in **4**, the resulting allyl alcohol **5** was subjected under the Mukaiyama hydroxylation conditions to give tertiary alcohol **6**.
Keywords : zetekitoxin AB ; saxitoxin ; guanidine alkaloid ; voltage-gated sodium channel

【目的】 Zetekitoxin AB (ZTX; **1**) はパナマ産ヤドクガエルより単離されたグアニジンアルカロイドであり、強力な電位依存性ナトリウムチャネル (Na_V) 阻害活性を有する。ZTX (**1**) は C6 位から C11 位にかけてイソキサゾリジン環を含む特徴的な大環状ラクタム構造と、C11 位に第三級アルコール構造を有しており、これらの立体選択的な構築が合成上の課題である。本研究では向山型アルドール反応とつづく位置選択的な水和反応を用いた C11 位の第三級アルコール構造の合成を検討した。


Structure of ZTX (**1**)

【実験・結果】シリルエノールエーテル **2** に対し、$[Bu_4N][Ph_3SnF_2]$存在下、アルデヒド **3** を用いて向山型アルドール反応[1]を行ったのち、Burgess 試薬を 45 °C にて作用させたところ脱水反応が進行し、エノン **4** が得られた (*E*/*Z*=1:1)。**4** の C12 位カルボニル基を Luche 還元によりアリルアルコール **5** としたのち、酸素雰囲気下で Co 触媒および Ph(^{i}PrO)SiH_2[2]を作用させたところ、C11 位に位置選択的にヒドロキシル基を導入することができ、**6** をジアステレオマー混合物（1:1）として得た。



【参考文献】1) Wang C. *et al., Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11600-11603; 2) Ryan A. Shenvi, *et al., J. Am. Chem. Soc*. **2016**, *138*, 4962-4971

© The Chemical Society of Japan

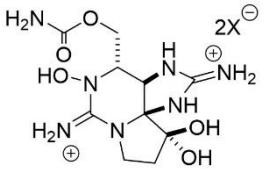
neoSTX の合成を志向した環状ヒドロキシグアニジン構造の合成研究

（東農工大院工）○新川 集也・大澤 瞳生・前野 華子・小田木 陽・長澤 和夫

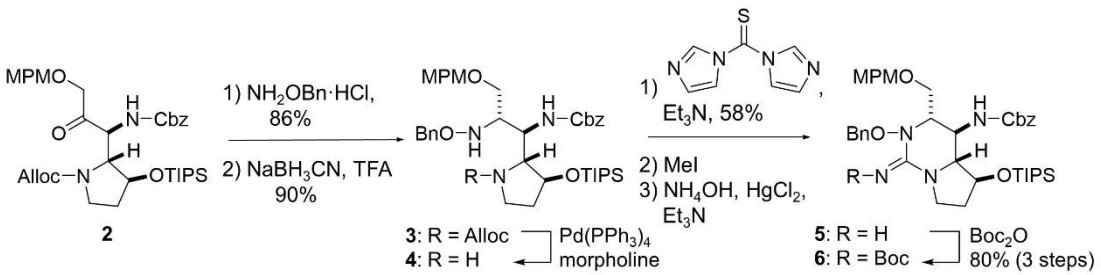
Synthetic studies of neosaxitoxin focusing on cyclic hydroxy guanidine (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Shuya Shinkawa, Toma Osawa, Kako Maeno, Minami Odagi, Kazuo Nagasawa

Neosaxitoxin (neoSTX; **1**) is a natural analog of the shellfish toxin of saxitoxin (STX), which shows potent voltage-gated sodium channels (Na_V) inhibitory activity. NeoSTX has a characteristic structure of *N*-hydroxy cyclic guanidine. In this study, we investigated the synthesis of this unique structure in neoSTX. A ketone **2** derived from L-malic acid was subjected to reductive amination with *O*-benzylhydroxy amine to give hydroxylamine **3** as a single diastereomer in 90% yield. After removal of the Alloc group, cyclization with TCDI and subsequent guanylation was carried out to give *N*-hydroxy cyclic guanidine **6** in 80% yield.
Keywords : neosaxitosin; saxitoxin; guanidine alkaloid; voltage-gated sodium channels

【目的】ネオサキシトキシン（neoSTX; **1**）は、電位依存性ナトリャウムチャネル（Na_VCh）を阻害する貝毒サキシトキシン（STX）の類縁体である[1]。**1** は、STX の N1 位が水酸基化された環状ヒドロキシグアニジン構造を有している。本研究では当該構造の合成法の開発を目的に以下検討した。


Structure of neoSTX (**1**)

【実験・結果】L-リンゴ酸より合成したケトン **2**[2]に対し、ベンジルヒドロキシアミンを用いた立体選択的な還元的アミノ化反応を行うことでヒドロキシアミン **3** を収率 90 %で得た。次に **3** より環状ヒドロキシグアニジン構造の合成を検討した。**3** に対し Alloc 基を除去後、1, 1' -チオカルボニルジイミダゾール（TCDI）を作用させることで、環状チオウレアを収率 58%で得、ついでチオウレア基を Me 化し、NH_4OH, $HgCl_2$ を作用させることで、目的とする環状ヒドロキシグアニジンを有する **6** を収率 80% (3 工程) で得ることができた。現在、**6** より neoSTX (**1**)の合成を検討している。



【参考文献】

1) Y. Oshima, *et al., Comp. Biochem. Physiol*. **1977**, *57C*, 31-34; 2) K. Nagasawa, *et al., Asian. J.* **2009**, *4*, 277-285.

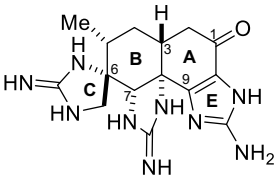
© The Chemical Society of Japan

トリスグアニジンアルカロイド KB343 の C 環部スピログアニジンの合成研究

（東農工大院工[1]・東理大理[2]）○大澤 瞳生[1]・渡邉 大輝[2]・小田木 陽[1]・長澤 和夫[1]
Synthetic studies on the C ring spiroguanidine of the trisguanidine alkaloid KB343
([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2]*Faculty of Science*, *Tokyo University of Science*) ○Toma Osawa,[1] Daiki Watanabe,[2] Minami Odagi,[1] Kazuo Nagasawa[1]

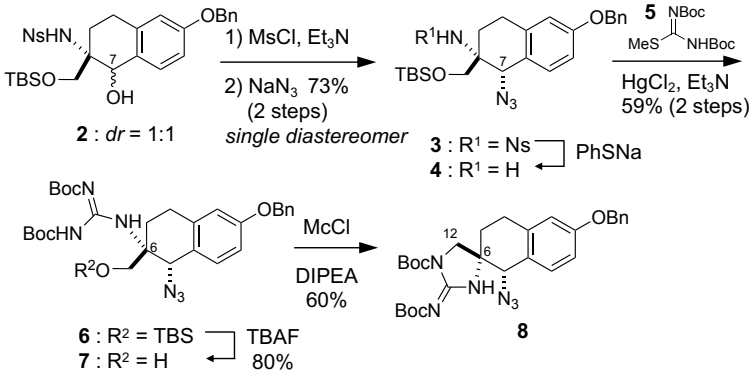
A trisguanidine alkaloid of KB343 (**1**) was isolated from a *Palauan zoantharian* by Sakai and co-workers in 2018. In this study, we examined the construction of the spiroguanidine corresponding to the C-ring of **1**. Stereoselective introductions of an azide group at C7 and a guanidine group at C6 were carried out to give **6**. Subsequently, spiroguanidine **8** was synthesized by intramolecular cyclization of **6** with McCl and DIPEA.
Keywords : KB343; guanidine alkaloid; spiroguanidine; oxidative azidation

【目的】KB343 (**1**) は、2018 年に酒井らによりパラオ産スナギンチャクより単離されたトリスグアニジンアルカロイドである[1]。**1** は *trans*-デカリン骨格上 (AB 環) に異なる三種のグアニジン環 (CDE 環) を有する。本研究では **1** の C 環部に相当するスピログアニジン環の合成について検討を行った。



KB343 (**1**)

【実験・結果】6-ヒドロキシ-1-テトラロンから数工程を経て、C7 位に水酸基を有する **2** を C7 位のジアステレオマー混合物として得た。**2** の水酸基のメシル化を経て、アジド化を行ったところ **1** と同一の立体配置を有するアジド **3** が単一のジアステレオマーで得られた。ついで **3** より C 環部スピログアニジンの構築について検討した。**3** の Ns 基を除去し、生じたアミン **4** に対し $HgCl_2$ 存在下、**5** を用いグアニジノ化を行い、収率 59%でグアニジン **6** を得た (2 工程) 。ついで、TBS 基を除去後、McCl、DIPEA を用いた分子内環化反応[2]を行ったところ、目的とするスピログアニジン **8** が収率 60%で得られた。



2 : *dr* = 1:1
3 : R^1 = Ns
4 : R^1 = H
6 : R^2 = TBS
7 : R^2 = H
8

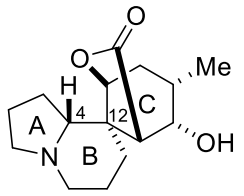
【参考文献】 1) R. Sakai, *et al., Org. Lett.* **2018**, *20*, 3039; 2) K. Nagasawa, *et al*., *Chem. Asian J*. **2009**, *4*, 277.

© The Chemical Society of Japan

酸化的脱芳香族化反応を基盤とした Serratezomine A の合成研究

（東農工大院工） ○早川 凜太朗・滝渕 健吾・的羽 泰世・小田木 陽・長澤 和夫
Synthetic studies of serratezomine A based on oxidative dearomatization (Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Rintaro Hayakawa, Kengo Takibuchi, Taisei Matoba, Minami Odagi, Kazuo Nagasawa

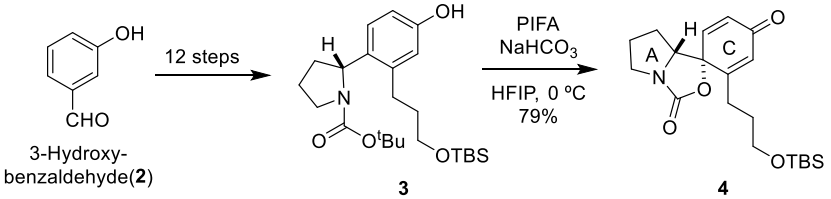
Serratezomine A (**1**) is a lycopodium alkaloid isolated from *Lycopodium serratum* var. *serratum* by Kobayashi *et al*. in 2000. **1** has a highly fused ring structure consisting of an azabicyclo[4.3.0]nonane (AB ring) and a aza-spiro ring (BC ring) including six chiral carbons. Construction of the vicinal stereogenic centers at C4 and C12 embedded in the fused core structure is a challenging issue for the synthesis of **1**. In this study, we investigated the diastereoselective construction of the highly functionalized C ring of **1** by oxidative dearomatization reactions of phenol **3** which derived from 3-hydroxybenzaldehyde (**2**). After several investigations, we found that the desired dienone **4** was diastereoselectively obtained from **3** in 79% yield by treatment with [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (PIFA) and sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) in hexafluoro-2-propanol (HFIP) through a simultaneous oxidative dearomatization reaction with the elimination of the *tert*-Bu group.
Keywords : serratezomine A; lycopodium alkaloid; hypervalent iodine; oxidative dearomatization reactions



Serratezomine A (**1**)

【目的】Serratezomine A (**1**)は、2000 年に小林らによって *Lycopodium serratum* var. *serratum* より単離されたリコポジウムアルカロイドの一種である。**1** は、6 つの不斉炭素を含むアザビシクロ[4.3.0]ノナン (AB 環)とアザ-スピロ環 (BC 環)で構成された高度に縮環した構造を有する。**1** の合成では、上述の特徴的な環構造に含まれる C4 位および C12 位の二連続不斉炭素の効率的な構築が課題となる。本研究では、**1** の高度に官能基化された C 環部についてフェノール誘導体に対する酸化的脱芳香族化反応によるジアステレオ選択的な構築について検討した。

【実験・結果】3-Hydroxybenzaldehyde (**2**)より 12 工程で合成したフェノール誘導体 **3** に対し、ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP)中、ビストリフルオロアセトキシヨードベンゼン (PIFA)および炭酸水素ナトリウムを反応させたところ、*tert*-Bu 基の脱保護と同時に、酸化的脱芳香族化反応が進行し、ジエノン **4** がジアステレオ選択的に得られた。



3-Hydroxy-benzaldehyde(**2**)　**3**　**4**

【参考文献】Kobayashi, J. *et al*. *J. Org. Chem*. **2000**, 65, 6241-6245.

© The Chemical Society of Japan

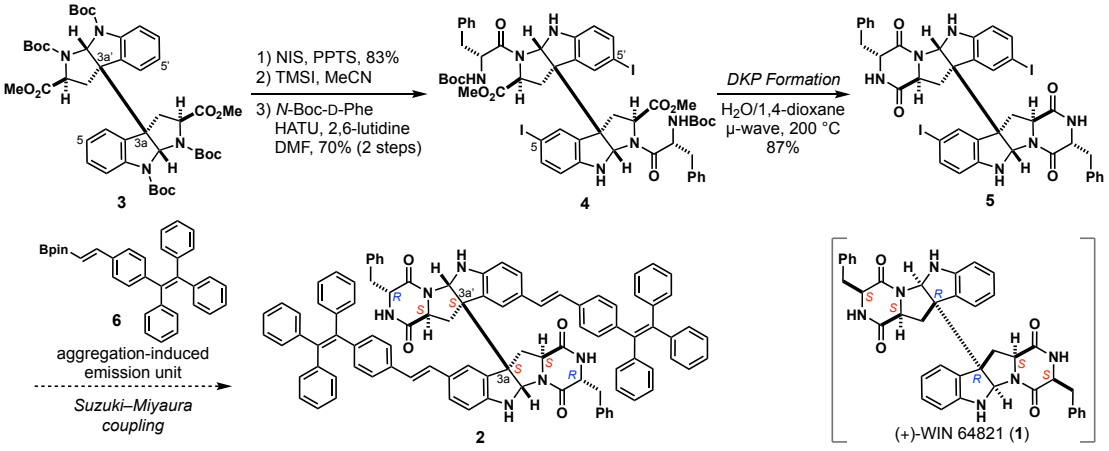
Design, Synthesis, and Chiroptical Properties of Mid-sized Molecules Utilizing C_2-Symmetric Alkaloidal Scaffolds

([1]*School of Science, The University of Tokyo*, [2]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Fumi Oki,[1] Tasuku Honda,[2] Hiroki Oguri[2]

Keywords: Indole Alkaloids; Bispyrrolidinoindoline; Diketopiperazine; Circularly Polarized Luminescence; C_2 symmetric molecules

Bispyrrolidinoindoline diketopiperazine (BPI-DKP) alkaloids, represented by (+)-WIN64821 (**1**), have chiral C_2-symmetric dimeric structures with a rotatable 3a/3a' bond. Our group utilized the BPI unit as a preorganized chiral scaffold to efficiently assemble figure-eight-shaped macrocycles that exhibit strong circularly polarized luminescence (CPL).[1] These previous explorations indicated that strategic alterations in stereochemistry and structural modifications of the BPI scaffold could control the conformational dynamics and chiroptical properties.[1,2] In this study, we designed a series of stereochemically diverse chiral C_2-symmetric BPI-DKP alkaloidal scaffolds such as **2** bearing aggregation-induced emission (AIE) units. This study aims to develop the aggregation-induced CPL molecules through stereochemical control of both the three dimensional and conformational properties of the BPI-DKP scaffold.

The C_2-symmetric BPI scaffold **3** was synthesized in 5 steps from L-Trp.[1,2] Site-selective iodination at the 5/5' positions, followed by removal of Boc groups and condensation with *N*-Boc-D-Phe afforded **4**. Microwave-assisted cyclization in H_2O/1,4-dioxane gave the BPI-DKP scaffold **5** in 87% yield. Suzuki–Miyaura coupling of **5** with AIE unit **6** would produce the targeted chiral C_2-symmetric compound **2**. The conformational properties, chiroptical properties, and supramolecular assembly of **2** and its diastereomers will be presented.



1) Honda, T.; Ogata, D.; Tsurui, M.; Yoshida, S.; Sato, S.; Muraoka, T.; Kitagawa, Y.; Hasegawa, Y.; Yuasa, J.; Oguri, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202318548.
2) Taniguchi, T.; Tsubouchi, A.; Imai, Y.; Yuasa, J.; Oguri, H. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 15284.

© The Chemical Society of Japan

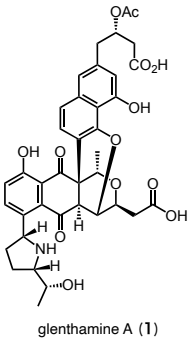
グレンタミンAの合成研究：ビシクロ骨格構築法の開発

（東工大理）○安島蒼太・安藤吉勇・鈴木啓介・大森 建
Synthetic Study on Glenthamine A: Construction of the Bicyclic Skeleton (*Tokyo Institute of Technology*) ○Sota Ajima, Yoshio Ando, Keisuke Suzuki, Ken Ohmori

Glenthamine A (**1**), isolated from the actinomycete, is a pyranonaphthoquinone-class natural product, sharing a unique bicyclic skeleton bridged by naphthol unit and a *C*-linked pyrrolidine unit. Toward the total synthesis of **1**, we studied construction of the bicyclic skeleton.

First, we developed the synthetic route to nanaomycin A (**2**), which is a core unit of **1**. The tricyclic skeleton was constructed by Hauser annulation with phthalide **3** and lactone **4**, and the methyl group was introduced on the pyran ring in high diastereoselective manner to afford **6**. Further manipulation of **6** led to **2**. Next, oxidative lactonization of **2** gave nanaomycin D (**8**). Furthermore, treatment of **8** with naphthol **9** successfully provided bicyclic compound **10**.

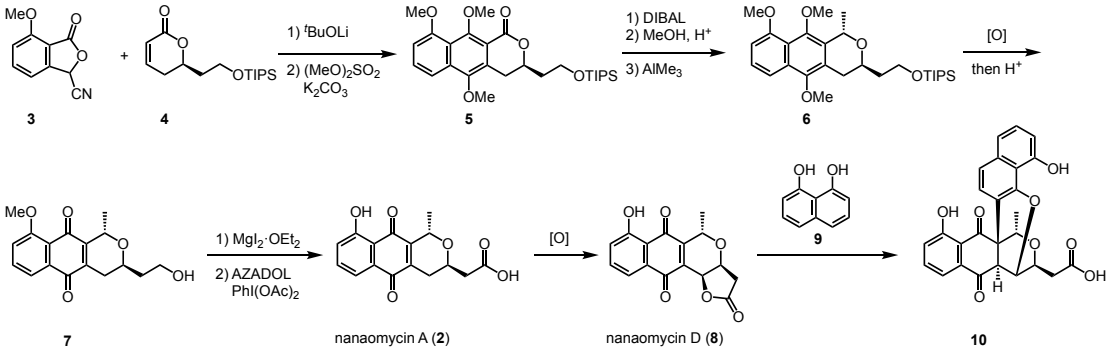
Keywords : natural product synthesis; glenthamine A; pyranonaphthoquinone; bicyclic skeleton



glenthamine A (**1**)

グレンタミン A (**1**) は、放線菌より単離・構造決定されたピラノナフトキノン系天然物であり、抗腫瘍性を示す。本化合物は、ピラノナフトキノンにナフトール単位が架橋したビシクロ骨格に加えてピロリジン単位が連結したユニークな構造を有しており、合成化学上非常に興味深い。我々は、**1** の全合成を目指し、ビシクロ骨格構築法の開発研究を行った。

本反応の開発に先立ち、まず基本単位となるナナオマイシン A (**2**) の合成経路を確立した。すなわち、フタリド **3** とラクトン **4** から三環性構造を合成した後、数工程の変換によりメチル基を立体選択的に導入し、**6** を得た。続くナフタレン環の酸化、脱メチルおよび側鎖アルコールの酸化を順次行うことにより **2** を得た。続いて、鍵となるビシクロ骨格の形成を検討した。**2** を酸化的ラクトン化によりナナオマイシン D (**8**) へと変換した後、ナフトール **9** とのモデル反応を検討した結果、収率よくビシクロ体 **10** を得る反応条件を見出した。



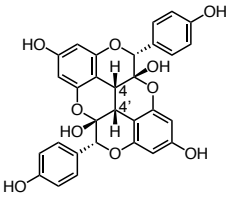
© The Chemical Society of Japan

C_2 対称型フラバン二量体アビイサノール A の効率的合成

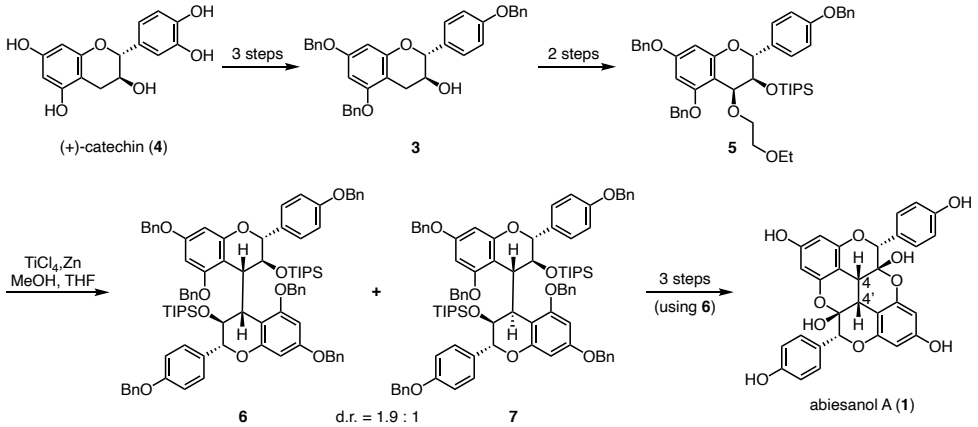
（東工大理）○園田 名佑太・川田裕介・鈴木啓介・大森 建
Efficient synthesis of abiesanol A, C_2-symmetric flavan dimer (*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Nayuta Sonoda, Yusuke Kawada, Keisuke Suzuki, Ken Ohmori

Abiesanol A, isolated from *Abies george*, is a dimeric flavan, sharing two afzelechin units in a unique C_2-symmetric hexacyclic core. The key for the total synthesis is the development of an efficient dimerization reaction, constructing the unique C4-C4' bond. In this study, we suceeded the concise synthesis of an afzelechin derivative and improved the diastereo-selectivity of dimerization reaction. Details will be discussed in this paper.
Keywords : afzelechin; flavan; C_2-symmetry; dimerization

アビイサノール A (**1**)はマツの木の一種 *Abies george* から単離構造決定されたポリフェノールの一種で、特徴的な C_2 対称型の六環式骨格を有する。本化合物は、フラバンの一種である(+)-アフゼレキン(**2**)がそれぞれの C4 位で結合した二量体である。全合成においては、この結合の効率的な形成が鍵となる。当研究室では、これまでに低原子価チタン種（$TiCl_4$ / Zn）による還元的な二量化反応を用い **1** の合成に成功しているが、二量化における立体選択性について課題を残していた。



今回我々は、アフゼレキン誘導体 **3** の簡便な合成法の開発、および二量化の際の立体選択性の改善を行ったので報告する。まず入手容易な(+)-カテキン (**4**)から選択的なトリフリル基の導入と Pd 触媒による還元を経て 3 段階で **3** の合成をすることに成功した。ついで 4 位にオキシ基を導入し、3 位の水酸基をトリイソプロピルシリル基で保護し、二量化前駆体 **5** を合成した。これに対し、低原子価チタン種（$TiCl_4$ / Zn）を作用させると、1.9 : 1 のジアステレオマー比で目的の二量化体 **6** が優先して得られた。



© The Chemical Society of Japan

自己縮合反応を経由したフラバン三量体の連続フロー合成

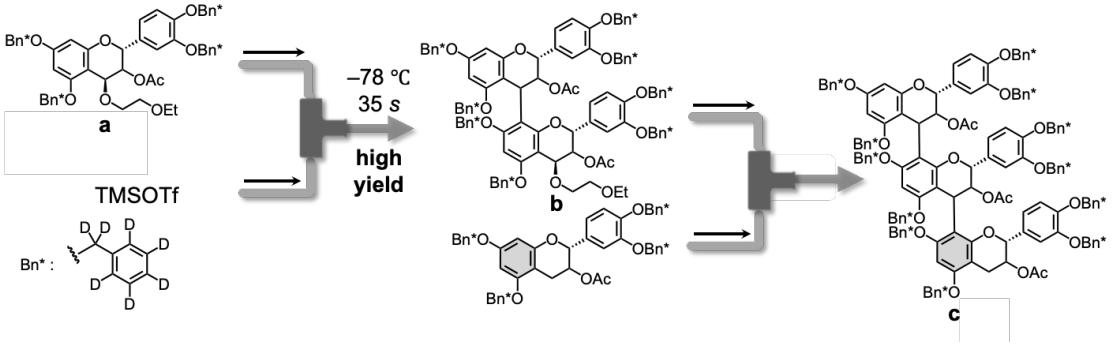
（東工大理）○成田直生・鈴木啓介・大森　建
Continuous flow synthesis of flavan trimers (*Department of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Naoki Narita, Keisuke Suzuki, Ken Ohmori

Flavan oligomers are widely comprised in plant kingdom and possess various biological properties. To assemble flavan oligomers, excess amount of nucleophilic flavan units are generally needed due to suppression of the undesirable over reactions between electrophilic units and products. Self-condensation reaction of electrophilic flavan units is also one of the useful method to assemble flavan oligomers. However, this reaction remains challenging in terms of the yield and controlling oligomerization.

To hance the generality and efficiency of the self-condensation reaction, the reaction conditions were investigated using microflow reactor, which was employed for the efficient mixing between electrophilic flavan unit and lewis acid and rapid quenching. After several optimization, the yield of self-condensed dimer **b** was successfully improved. Additionally, the direct formation of flavan trimer **c** was attempted by the continuous flow method with combining nucleophilic flavan monomer to the self-condensed product.
Keywords : Polyphenol; Flavonoid; Oligomer; Continuous Flow Synthesis

フラバンオリゴマーは植物中に多く含まれ、抗菌活性や増殖阻害活性、抗発癌作用など、多様な生理活性を有している。このようなオリゴマーの合成においては、モノマー同士の過剰反応を抑えるために、通常求電子成分に対して大過剰の求核成分を用いる必要がある。一方フラバンモノマーの自己縮合反応では、求核成分を用いずにオリゴマー合成が可能であるが、高次のオリゴマーが副生し、収率が中程度に留まるところに課題がある。

今回我々は、先に報告したフローマイクロリアクターを用いる求電子フラバン単位 **a** の自己縮合反応の合成効率向上を試みた。その結果、目的とする二量体 **b** を高い収率で得ることに成功した。さらに、自己縮合反応に続いて求核フラバン単位を連続的に反応させることにより、対応するフラバン三量体 **c** を一挙に得ることができた。発表では、その詳細について報告する。



© The Chemical Society of Japan

金錯体を用いたアルキンベンズアミドの分子内ヒドロアミノ化によるピロリジン合成

（中央大理工 [1]）○中川 颯人 [1]・山路 茜音 [1]・不破 春彦 [1]
Au-Catalyzed Intramolecular Hydroamination of Alkynic Benzamides for the Synthesis of Pyrrolidine Derivatives ([1]*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Hayato Nakagawa,[1] Akana Yamaji,[1] Haruhiko Fuwa[1]

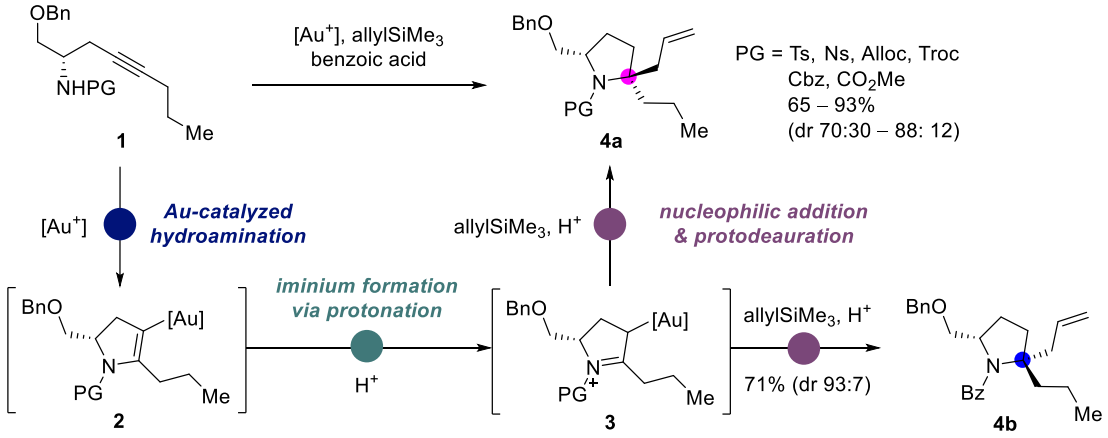
Previously, we showed that a Au-catalyzed intramolecular hydroamination of alkynes **1** and subsequent in situ iminium ion formation/allylation enabled the synthesis of 2,2,5-trisubstituted pyrrolidine derivative **4a** in an efficient and diastereoselective fashion.[1] Actually, the reaction tolerated a variety of substituents and nitrogen protecting groups and provided pyrrolidine derivatives **4a** in good to excellent yields.

In this work, we found that the diastereoselectivity of the allylation can be switched by choosing an appropriate protecting group for the amine nitrogen.[2] Thus, 2,2,5-*trans*-trisubstituted pyrrolidines **4a** were obtained from amino alkyne **1** with a sulfonamide or carbamate group, whereas 2,2,5-*cis*-trisubstituted pyrrolidines **4b** were derived from **1** with a benzoyl group.

Keywords: pyrrolidine derivatives; tandem reaction; Au catalysis; allylation; alkaloids

我々はこれまでに Au(I)錯体を用いたアルキン **1** の分子内ヒドロアミノ化とエナミド **2** のプロトン移動によるイミニウムイオン形成、続くイミニウムイオン **3** のアリル化によるタンデム反応を効率的かつ立体選択的なピロリジン骨格構築法として報告した [1]。本反応は様々な保護基や置換基を許容し、目的物を高収率で与えた。

本研究では、アミノ基の保護基によって、本反応のジアステレオ選択性が逆転する現象を見出した [2]。すなわち、スルホンアミドあるいはカルバメート系保護基を有する環化前駆体 **1** からは 2,2,5-*trans*-ピロリジン誘導体 **4a** が得られ、ベンズアミドを前駆体に用いると 2,2,5-*cis*-ピロリジン誘導体 **4b** が得られた。本発表では、**4b** について基質適用範囲も含めて検討を行ったため、その詳細について報告する。



1) A. Yoshimura, R. Hanzawa, H. Fuwa, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6237.
2) H. Nakagawa, H. Fuwa, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 10121.

© The Chemical Society of Japan

ファシクラリンの短工程全合成

（中大理工）○高取祐希・不破春彦
Concise Total Synthesis of Fasicularin (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Yuki Takatori, Haruhiko Fuwa

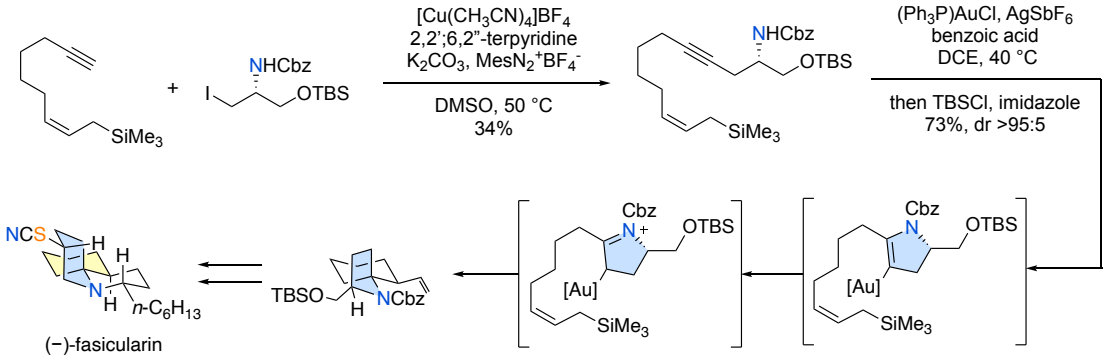
Marine tricyclic alkaloids, lepadiformines, cylindricines, and fasicularin, have been a source of inspiration for chemists to develop new synthetic methods and strategies owing to their unique structure including an azaspirocyclic framework. Fasicularin was isolated by Patil *et al*. from the Micronesian ascidian *Neptheis fasicularis* in 1997.[1] This natural product exhibits cytotoxic activity against Vero cells and induces DNA damage.[2]

In this work, we achieved a concise total synthesis of (−)-fasicularin by means of a Cu-catalyzed aryl radical-mediated coupling[3] of an alkyl iodide and a terminal alkyne and subsequent Au-catalyzed tandem azaspirocyclization of the derived amino alkyne.[4]

Keywords : tricyclic marine alkaloids; tandem reaction; radical reaction; azaspirocycles

レパジホルミン類やシリンドリシン類、ファシクラリンといった海洋三環性アルカロイドはユニークなアザスピロ骨格を有し、多くの化学者はこれら天然物をターゲットとして新しい合成法や合成戦略を開発してきた。ファシクラリンは 1997 年に Patil らによってミクロネシア沖で採取されたホヤ *Neptheis fasicularis* から単離された天然物で、Vero 細胞への細胞毒性や DNA 損傷活性を示すことが報告されている。

我々は銅錯体とアリールジアゾニウム塩を用いた末端アルキンとヨウ化アルキルのラジカルカップリングによりアミノアルキンを得たのち、カチオン性金錯体を用いたタンデム反応によりスピロ環状ピロリジン骨格を高立体選択的に構築することに成功した。本タンデム反応を用いて(−)-ファシクラリンの短工程全合成を達成したので詳細を報告する。



1) A. D. Patil *et al*. *Tetrahedron Lett*. **1997**, *38*, 363.
2) C. Kibayashi *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15004.
3) W. Liu *et al*. *ACS Catal*. **2023**, *13*, 2761.
4) A. Yoshimura, R. Hanzawa, H. Fuwa, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6237.

© 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21日(木) 9:00 ~ 11:30 H934(9号館 [3階] 934)

[H934-4am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：愛場 雄一郎、西田 慶

日本語
9:00 ~ 9:10
[H934-4am-01]
アルドキシムデヒドラターゼを利用する環状ケトキシムのラジカル的開環反応の検討
○西脇 春香[1]、加藤 俊介[1]、林 高史[1] (1. 阪大院工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H934-4am-02]
FAD/ThDP依存性酵素によるピルビン酸とN-アシロキシフタルイミドの光ラジカルカップリング反応の検討
○足立 柚斗[1]、藤沢 修斗[1]、加藤 俊介[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H934-4am-03]
有機光増感色素をタンパク質マトリクスに挿入した人工フォトレドックス酵素による光誘起イミン還元反応
○加納 龍成[1]、内田 優木[1]、大洞 光司[1]、林 高史[1] (1. 阪大)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H934-4am-04]
膜結合型メタンモノオキシゲナーゼと光化学系II再構成リポソームを用いた光駆動メタン酸化反応
○能戸 湧太[1]、伊藤 栄紘[1]、蒲池 利章[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H934-4am-05]
繊毛虫アルギニンキナーゼによる基質阻害機構の構造基盤研究
○馬場 千颯[1]、矢野 大地[1]、大塚 夢斗[1]、児島 よしの[1]、宇田 幸司[1]、鈴木 知彦[1]、杉山 成[1] (1. 高知大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H934-4am-06]
人工RNA結合タンパク質の創出
○山部 靖治[1]、浮田 康平[1]、吉岡 健太[1]、長尾 桂輔[1]、毛利 隼大[1]、森 友明[1]、森 光一[1]、世良 貴史[1] (1. 岡山大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H934-4am-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

Repを利用したタンパク質の直交型DNA修飾

○小松﨑 千加[1]、西田 慶[1]、小畠 英理[1]、三重 正和[1] (1. 東京工業大学)

10:10 ~ 10:20

休憩

日本語

10:20 ~ 10:30

[H934-4am-08]

トランスグルタミナーゼによる抗体脂質修飾法の検討

○高原 茉莉[1]、神谷 典穂[2] (1. 北九州工業高等専門学校、2. 九州大学大学院工学府)

日本語

10:30 ~ 10:40

[H934-4am-09]

シトクロムP450BM3による小分子の酸化反応を誘起する
ジカルボン酸導入デコイ分子の開発

○石上 恵[1]、有安 真也[1]、笠井 千枝[1]、愛場 雄一郎[1]、杉本 宏[2]、荘司 長三[1] (1. 名大、2. 理研SPring-8)

日本語

10:40 ~ 10:50

[H934-4am-10]

*Thermoplasma acidophilum*由来リンゴ酸酵素を用いるCO_2固定化反応の開発

○奥 悠莉[1]、松田 知子[1] (1. 東京工業大学)

日本語

10:50 ~ 11:00

[H934-4am-11]

アセトアルデヒドおよび二酸化炭素を原料とした生体触媒利用による乳酸合成系の構築

○末廣 和真[1]、天尾 豊[1] (1. 大阪公立大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[H934-4am-12]

部位特異的に電子受容体を修飾したNAD依存型脱水素酵素の構築と特性検討

○池貝 紅亜[1]、奥田 順子[1,2]、Truc Tran[2]、畑田 実香[2]、浅野 竜太郎[1]、池袋 一典[1]、早出 広司[2]、津川 若子[1] (1. 東京農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

日本語

11:10 ~ 11:20

[H934-4am-13]

タンパク質–タンパク質間相互作用による構造柔軟性が高いタンパク質の機能制御：モノボディの適用可能性の検証

○中村 伊武輝[1]、雨坂 心人[2]、原 瑞穂[2]、岡本 恵祐[2]、米澤 健人[1]、上久保 裕生[1]、田中 俊一[2]、廣田 俊[1]、松尾 貴史[1] (1. 奈良先端大・物質創成、2. 京都府立大院・生命環境)

日本語

11:20 ~ 11:30

[H934-4am-14]

非天然アミノ酸を組み込んだ基質による類似した基質選択性を持つプロテアーゼ判別の試み

○本祥 駿[1]、山脇 裕貴[1]、加藤 珠樹[1] (1. 九州工業大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

アルドキシムデヒドラターゼを利用する環状ケトキシムのラジカル的開環反応の検討

（阪大院工）○西脇 春香・加藤 俊介・林 高史

Radical Ring-opening Reaction of Cyclic Ketoxime Catalyzed by Aldoxime Dehydratase

(*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Haruka Nishiwaki, Shunsuke Kato, Takashi Hayashi

Biocatalyses using enzymes and/or microorganisms are attracting attention as an environmentally friendly processes which do not depend on depletable resources. In this study, we have investigated a biocatalytic radical ring-opening reaction of cyclobutanone oximes to expand the catalytic reaction repertoire of natural enzymes (Figure 1). In nature, aldoxime dehydratases are known to catalyze N–O bond cleavage of aldoximes to form nitriles, which proceeds via concerted interaction with heme and surrounding amino acid residues. Here, we set out to utilize this unique enzyme mechanism for a “new-to-nature” radical ring-opening reaction of cyclobutanone oximes. Aldoxime dehydratases were found to afford 3-cyanopropane-1-sulfinic acid derivatives as a main product in the presence of dithionite.

Keywords : Biocatalyst, Aldoxime Dehydratase, Hemoprotein, Sulfinilation, Radical Reaction

枯渇性資源に依存しない触媒反応技術として、酵素や微生物などの「生体触媒」を利用したバイオプロセスが注目されている。本研究では生体触媒の反応適用範囲を非天然の化学反応へと拡張することをめざし、アルドキシムデヒドラターゼを用いた環状ケトキシムのラジカル的開環反応を実施した（Figure 1）。アルドキシムデヒドラターゼは、ヘムと周辺のアミノ酸残基の協奏的な働きによりアルドキシムの N–O 結合開裂を促進し、ニトリルを合成する酵素として知られている。このユニークな酵素の反応機構に着目し、アルドキシムデヒドラターゼを含む溶液に、シクロブタノンオキシムを添加したところ、N–O 結合の開裂を駆動力とするシクロブタン骨格の開環反応が進行した。また、ジチオナイト存在下で本反応を行うことで、3-シアノプロパン-1-スルフィン酸誘導体が生成物として得られた。

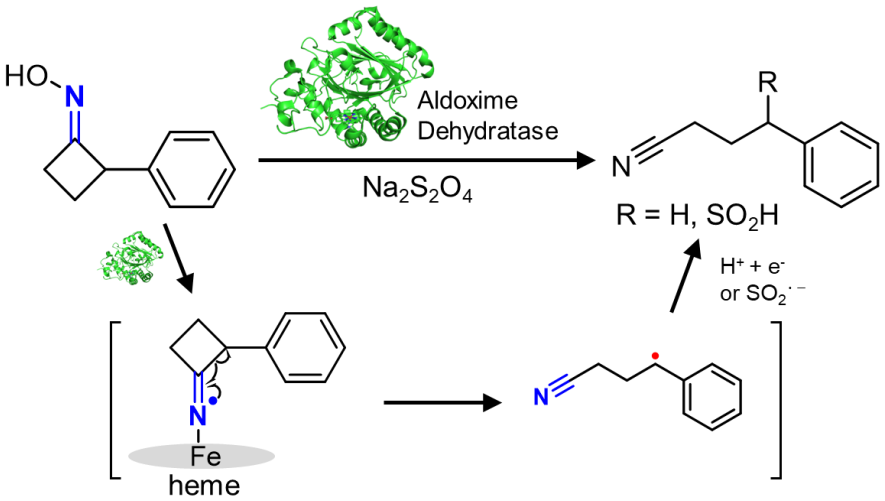


Figure 1. Radical ring-opening reaction of cyclic ketoxime catalyzed by aldoxime dehydratase.

© The Chemical Society of Japan

FAD/ThDP 依存性酵素によるピルビン酸と *N*-アシロキシフタルイミドの光ラジカルカップリング反応の検討

（阪大院工）○足立 柚斗・藤沢 修斗・加藤 俊介・林 高史

Photoradical Coupling Reactions between Pyruvate and *N*-acyloxyphthalimide Catalyzed by FAD/ThDP-Dependent Enzymes (*Graduate school of Engineering, Osaka University*) ○Yuto Adachi, Shuto Fujisawa, Shunsuke Kato, Takashi Hayashi

To expand the repertoire of catalytic reactions of natural enzymes, we have recently focused on the biocatalytic photoradical reactions between pyruvate and *N*-acyloxyphthalimides. In nature, acetolactate synthase with thiamine diphosphate (ThDP) and flavin adenine dinucleotide (FAD) as cofactors originally promotes a typical two-electron reaction as seen in NHC organocatalysts. However, we here demonstrate that acetolactate synthase from *T. bispora* (TbALS) can catalyze a radical coupling reaction between pyruvate and *N*-acyloxyphthalimides upon irradiation of blue light (**Figure 1**). Photoexcitation of the FAD cofactor was suggested to bring a new radical reactivity to the ThDP organocatalyst. Furthermore, genetic engineering of TbALS was found to improve its catalytic activity and broaden the substrate scopes.

Keywords : Biocatalysis; FAD/ThDP-dependent Enzymes; Acetolactate Synthase; Photoradical Reaction

持続可能な社会の実現に向け、近年、酵素や微生物等の生体触媒を用いた物質変換に注目が集まっている。本研究では、これら生体触媒の反応適用範囲を非天然の化学反応にまで拡張するべく、非生物学的な光駆動型ラジカル反応を触媒する FAD/ThDP 依存性酵素の開発に着手した。アセト乳酸合成酵素をはじめとする FAD/ThDP 依存性酵素は、通常、NHC 有機触媒に見られる一般的なカルボニル化合物の官能基変換を伴う二電子反応を触媒する。一方で、本研究において我々は、*T. bispora* 由来のアセト乳酸合成酵素（TbALS）が、青色光照射下でピルビン酸と *N*-アシロキシフタルイミドの非生物学的な光ラジカルカップリング反応に対して有望な触媒活性を示すことを明らかとした（**Figure 1**）。活性中心近傍に位置する FAD からの光励起電子移動を誘起することで、補因子である ThDP に新たなラジカル的な反応性が付与されたことが示唆された。また、TbALS の遺伝子工学的な改変を実施した結果、触媒活性と基質適用範囲が向上することが判明した。

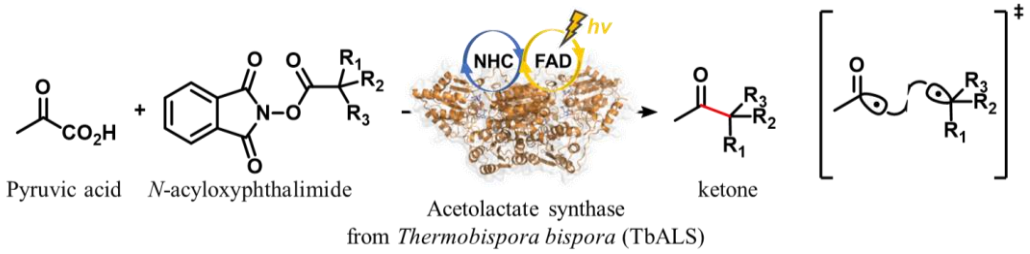


Figure 1. Photo radical coupling reaction between pyruvate and *N*-acyloxyphthalimide.

© The Chemical Society of Japan

有機光増感色素をタンパク質マトリクスに挿入した人工フォトレドックス酵素による光誘起イミン還元反応

（阪大院工）○加納 龍成・内田 裕貴・大洞 光司・林 高史

Photoinduced Imine Reductions Catalyzed by an Artificial Photoredox Enzyme Constructed by Incorporating an Organic Photosensitizer into a Protein Matrix (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Ryusei Kano, Yuki Uchida, Koji Oohora, Takashi Hayashi

Recently, photoredox catalysts and biocatalysts have been developed toward on-demand material conversion reactions. However, a simple enantioselective reaction by a photoredox catalyst incorporated into a protein matrix has been limited. In this study, we attempt to construct an artificial photoredox enzyme by incorporating fluorescein as an organic photosensitizer into lipocalin as a protein matrix. First, computational protein sequence optimization resulted in a variant with a 7-fold improvement in yield. Next, several mutants were prepared to obtain a catalyst with high catalytic activity for photoinduced imine reduction. As a result, fluoresceine incorporated into one of the mutants had a turnover number 3-fold higher than the wild-type protein.

Keywords : Photoreduction Reaction; Artificial Enzyme; Photoredox Catalyst; Lipocalin; Fluorescein

近年、自在な物質変換の実現に向け、フォトレドックス触媒や生体触媒が注目されている。しかし、タンパク質の洗練された反応場と光増感剤を組み合わせ、立体選択性を直接制御した報告例は少なく、報告されているものはフォトレドックス反応と酵素反応を多段階に組み合わせた複雑な系である[1]。そこで我々は、不斉環境を与えるタンパク質の反応場に光増感剤を配置した人工フォトレドックス酵素の開発をめざしている。本研究では、有機光増感色素 Fluorescein (Flu)に特異的に結合するタンパク質 Lipocalin (Lip)およびその変異体を採用し[2]、Flu と Lip からなる複合体の光誘起イミン還元反応に対する触媒活性を評価した(**Fig. 1**)。まず、Lip の収量向上をめざしコンピューテーショナルデザインによるアミノ酸配列の最適化を行い、収量が 7 倍に向上した三重変異体(OptLip)を得た。次に、OptLip の反応場近傍のいくつかのアミノ酸残基に変異導入した結果、特に H86D 変異体に結合した Flu が野生型に比べ 3 倍以上の触媒回転数を示した。今後、高活性・高選択的な触媒の開発をめざし、反応場近傍のアミノ酸残基のさらなる最適化を行う予定である。

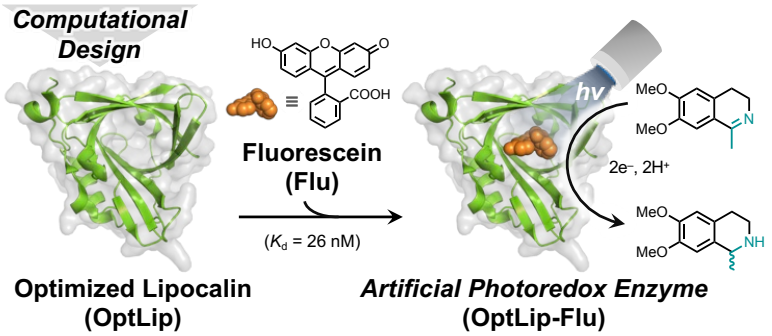


Fig. 1. Photoinduced imine reduction by an artificial photoredox enzyme.

1) O. S. Wenger *et al.*, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5052, 2) A. Skerra *et al.*, *Proteins*, **2003**, *53*, 121.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

膜結合型メタンモノオキシゲナーゼと光化学系 II 再構成リポソームを用いた光駆動メタン酸化反応

（東京工業大学[1]）○能戸 湧太[1]・伊藤 栄紘[1]・蒲池 利章[1]
Photoinduced methane oxidation using particulate methane monooxygenase and photosystem II reconstituted in liposome ([1]*Tokyo Institute of Technology*) ○Yuta Noto[1], Hidehiro Ito[1], Toshiaki Kamachi[1]

Methanotrophs have a particulate methane monooxygenase (pMMO) which can catalyze the direct methane/methanol conversion. In our previous study, a photoinduced methane oxidation system (PSII-pMMO membrane system) was constructed by reconstitution of purified photosystem II (PSII) from thermophilic cyanobacteria into the membrane fraction containing pMMO. Light irradiation on this PSII reconstituted membrane, the electrons obtained from water catalyzed by PSII are transferred to pMMO by way of quinone pool, and photoinduced methane oxidation was achieved. However, to improve the system, membrane fraction from bacteria does not appropriate because it contains various lipids and proteins etc, which may decrease the efficiency of the photoinduced methane oxidation catalyzed by pMMO.

In this study, a new reaction system was constructed by reconstitution of solubilized pMMO, purified PSII, and decylplastoquinone into an artificial lipid bilayer liposome (PSII-pMMO liposome system). When 1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DOPC) liposome was used, efficiency of the methanol production was improved.

Keywords: methane monooxygenase, photosystem II, methane oxidation, light, liposome

メタン資化細菌が持つ膜結合型メタンモノオキシゲナーゼ (pMMO)はメタンをメタノールに酸化する反応を触媒する。先行研究において、pMMO を含む菌体膜画分にシアノバクテリア由来の光化学系 II (PSII)を再構成した光駆動メタン酸化反応系(PSII-pMMO 膜画分系)を構築した (Figure 1)[1]。この反応系に光照射すると、PSII の触媒作用で、水を分解して得た電子がキノンを介して pMMO へと伝達され、メタン酸化反応が進行する。しかし、PSII-pMMO 膜画分系では、菌体膜画分を反応場として利用しているため、夾雑タンパク質への電子伝達によって、pMMO によるメタン酸化効率が低下する課題がある。

本研究では、界面活性剤で可溶化した pMMO、PSII、電子伝達体のキノンを人工脂質二分子膜リポソームに再構成した反応系(PSII-pMMO リポソーム系)を構築した。脂質分子に 1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DOPC) を使用した PSII-pMMO リポソーム系では、光駆動メタン酸化反応におけるメタノール生成量が増加した。

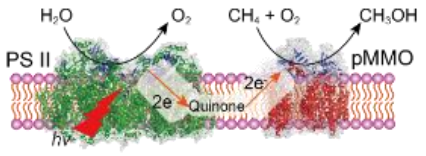


Figure 1 Schematic representation of photoinduced methane oxidation in PSII-reconstituted pMMO containing membrane.

1) H. Ito; R. Kondo; K. Yoshimori; T. Kamachi, *ChemBioChem* **2018**, *19* (20), 2152–2155.

© The Chemical Society of Japan

繊毛虫アルギニンキナーゼによる基質阻害機構の構造基盤研究

（高知大院理工）○馬場 千颯・矢野 大地・大塚 夢斗・児島 よしの・宇田 幸司・鈴木 知彦・杉山 成
Structural basis for the substrate inhibition mechanism of the ciliate arginine kinase (*Kochi University Graduate School of Natural Sciences*) ○Chihaya Baba, Daichi Yano, Yumeto Otsuka, Yoshino Kojima, Koji Uda, Tomohiko Suzuki, Shigeru Sugiyama

Substrate inhibition means that the substrate of the enzyme causes inhibition of catalytic activity. Although substrate inhibition is predicted to occur in about 20% of enzymes[1)], the detailed mechanism has not been elucidated. Probably because it was interpreted as a non-physiological phenomenon until recently. In this study, we focused on arginine kinase (AK), to elucidate the detailed substrate inhibition mechanism. AK has four subtypes (AK1-4). Only AK3 produces substrate inhibition (Figure 1), even though those subtypes have high amino acid sequence homology (70-91%). We will elucidate the mechanism of substrate inhibition by analyzing AK mutants, measuring enzyme activity, and performing crystal structure analysis. Crystal structures of the apo form of AK3 and its complexes with the substrates Arg or ADP have already been obtained. Based on these results, we are now identifying the amino acid residues involved in Arg binding and are proceeding with mutant analysis and enzyme activity measurements. Preliminary experimental results confirm that substrate inhibition completely disappears in one mutant.
Keywords : Structural Biology; enzyme; substrate inhibition; Arginine kinase

酵素の基質によって触媒活性が阻害をうけること基質阻害という。基質阻害は、酵素の約20%で生じる[1)]とされながら、その詳細な機構解明は進んでいない。おそらく、近年まで非生理的な現象と解釈されていたためと思われる。本研究は、詳細な基質阻害機構の解明を目的として、ヨツヒメゾウリムシ由来アルギニンキナーゼ（*Pt*AK）に着目した。*Pt*AK は、4 つのサブタイプ（*Pt*AK1～4）をもっている。それらは高いアミノ酸配列相同性（70～91%）にも関わらず、*Pt*AK3 のみ基質阻害を生じる(Figure 1)。本研究では、*Pt*AK の変異体解析および酵素活性測定、複合体結晶構造解析をおこなうことで基質阻害機構を解明する。既に、*Pt*AK3 の apo 体、基質 Arg または ADP との複合体の結晶構造が得られている。現在、これらの結果を基に Arg 結合に関与しているアミノ酸残基を特定し、変異体解析と酵素活性測定を進めている。予備的な実験結果から、ある変異体において基質阻害が完全に消失することを確認した。

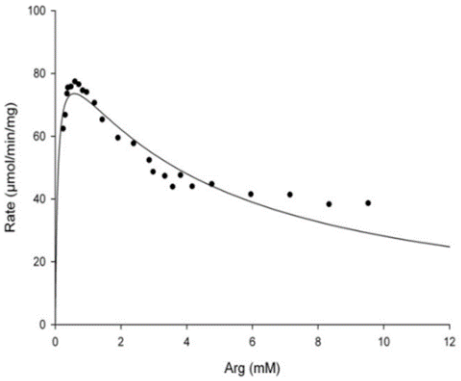


Figure 1. Michaelis-Menten plot of AK3

1) M. C. Reed, A. Lieb, H. F. Nijhout. *BioEssays.* **2010**, *32*, 422-429.

© The Chemical Society of Japan

人工 RNA 結合タンパク質の創出

（岡大院ヘルス）○山部 靖治・浮田 康平・吉岡 健太・長尾 桂輔・毛利 隼大・森 友明・森 光一・世良 貴史
Creation of artificial RNA-binding proteins (*Graduate School of Interdisciplinary Science and Engineering in Health Systems, Okayama University*) ○Yasuharu Yamabe, Kohei Ukida, Kenta Yoshioka, Keisuke Nagao, Hayata Mouri, Tomoaki Mori, Koichi Mori, Takashi Sera

RNA is involved in the regulation of various life phenomena such as transcription, translation, splicing, and RNA virus replication. Therefore, if we can create RNA-binding proteins that can bind specifically to arbitrary RNA sequences, we will be able to control various RNA-related life phenomena as we wish, independently of the target organisms. Therefore, we are focusing on natural RNA-binding proteins that regulate mRNA stabilization and translation, and are working to modify the selectivity of their recognition sequences. As one of the methods, we have constructed a selection system to select target mutants that bind strongly to target RNAs from a library of various mutants in which amino acid residues involved in base recognition have been replaced with all 20 types of amino acid residues. We are now in the process of selecting proteins with the desired binding ability from the generated library. In this report, we describe the current status of the selection process.
Keywords : RNA functional control; Artificial RNA-binding protein, Pumilio protein

RNA は転写、翻訳、スプライシング、RNA ウイルスの複製などの様々な生命現象の制御に関与している。そのため、任意の RNA 配列へ特異的に結合できる RNA 結合タンパク質を創出することができれば、それらを用いることにより、RNA が関わる様々な生命現象を対象生物とは独立して、我々が望むように制御することが可能となる。そこで、我々は、mRNA の安定化や翻訳の制御を行う、天然の RNA 結合タンパク質に着目し、その認識塩基配列の選択性を改変することを目指した研究を行っている。その一つの方法として、我々は塩基認識に関わるアミノ酸残基を 20 種類すべてのアミノ酸残基に置換した、多種多様な変異体ライブラリーを作製し、その中から標的 RNA に対して強く結合する目的の変異体の選抜を行うセレクション系を構築し、現在作製したライブラリーから目的の結合能を有するタンパク質の選抜を行っているところである。今回、その現状について報告する。

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

Rep を利用したタンパク質の直交型 DNA 修飾

（東工大生命理工）○小松﨑千加・西田慶・小畠英理・三重正和
Orthogonal DNA modification of proteins utilizing multiple replication initiator proteins (*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Chika Komatsuzaki, Kei Nishida, Eiry Kobatake, Masayasu Mie

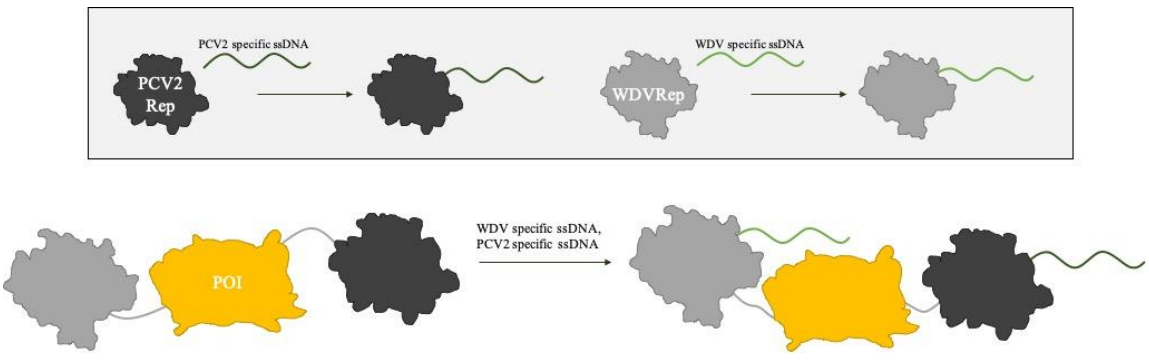
DNA-protein hybrid materials are an attractive candidate to facilitate the development of bio-functional nanodevices. Replication initiator protein (Rep), possesses the activity to recognize and bind a specific DNA sequence for initiation of DNA replication. Our group have demonstrated that the modification of single-stranded DNA (ssDNA) to protein-of-interest (POI) could be achieved by the fusion of Rep to POI.

In this study, to orthogonally modify heterologous ssDNA to POI, we paid attention to two types of Rep: Porcine Circovirus Type 2-derived Rep (PCV2Rep) and Wheat Dwarf Virus-derived Rep (WDVRep). It was reported that PCV2Rep and WDVRep binded to specific ssDNA sequences respectively[1]. In here, we constructed the fusion proteins, POIs fused with PCV2Rep and WDVRep which form DNA-protein hybrids with heterologous ssDNA.

Keywords : Replication initiator protein; DNA modification; protein engineering

Replication initiator protein(Rep)は、DNA 複製時に複製起点となる特異的な配列を認識し、結合する DNA 結合性タンパク質の一つである。当研究室では Rep の DNA 結合活性に着目し、目的タンパク質と Rep の融合により DNA-タンパク質結合体の構築およびその材料応用を推進している。Rep の DNA 結合活性は、温和な条件下で迅速に進行し、1 対 1 の反応であるため修飾する部位や数量の制御が可能といった利点を有している。この DNA-タンパク質結合体は、DNA の二重鎖形成能を利用することにより、異なる機能を有したタンパク質複合体を形成させることが出来ると期待される。しかしながら、この複合体を構成する分子を 3 個以上に拡張するためには、1 つの目的タンパク質に異なる配列を有した DNA を直交的に結合する必要がある。

本研究では、目的タンパク質に異なる配列を有した一本鎖 DNA(ssDNA)を直交的に修飾することを目指した。ここでは 2 種類の Rep、Porcine Circovirus Type 2 由来 Rep(PCV2Rep)および Wheat Dwarf Virus 由来 Rep(WDVRep)に着目した。これまで PCV2Rep と WDVRep に、それぞれ特異的に結合する DNA 配列が報告されている[1]。本研究では、目的タンパク質に PCV2Rep および WDVRep を融合したタンパク質を構築し、異なる配列を有した ssDNA を直交的に結合可能であるかを検討した。



1) Molecular underpinnings of ssDNA specificity by Rep HUH-endonucleases and implications for HUH-tag multiplexing and engineering, Tompkins KJ *et al., Nucleic Acids Res.*, 2021, **49**, 1046-1064

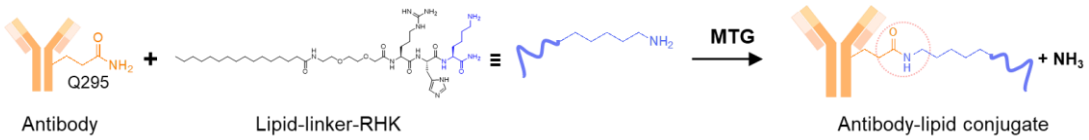
© The Chemical Society of Japan

トランスグルタミナーゼによる抗体脂質修飾法の検討

（北九州高専[1]・九大院工[2]）○高原 茉莉[1]・神谷 典穂[2]
Lipidation of antibodies by microbial transglutaminase ([2]*NIT, Kitakyushu College,* [2]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*,) ○Mari Takahara,[1] Noriho Kamiya[2]

Drug delivery technique using immunoliposomes has recently been attractive by the combination of liposomes with ability to load a sufficient amount of drugs and antibodies with targeting ability. However, conjugation between antibodies and lipids as anchoring moieties on liposomes is still of difficulty due to denaturation of hydrophilic antibodies by the hydrophobicity of lipids. Herein, we propose the lipidation of antibodies by transglutaminase and its amphiphilic lipid substrates. MTG catalyzes cross-linking reaction between specific glutamine (Q) and lysine (K) residues, and Q295 in generally available antibodies after deglycosylation can be recognized by MTG.[1)] Thus, lipid-linker-RHK peptides were designed for MTG-mediated lipidation of antibodies, and only in the case of PEG linker, lipidation of the antibody was shown.
Keywords : Antibodies, Transglutaminase, Lipids, Amphiphilic peptides

近年、薬物搭載量の高いリポソームに、標的指向部位となる抗体を係留したイムノリポソームが薬物送達手段として注目されている。しかし、リポソームへの係留部位である疎水性の高い脂質を、水溶性の抗体が変性しないように狙った部位で修飾するのは未だに困難である。そこで本研究では、微生物由来トランスグルタミナーゼ (MTG) の触媒機能と、その基質となる両親媒性脂質化ペプチドを用いた部位特異的脂質化抗体の調製を検討した。MTG は特定のグルタミン (Q) とリジン (K) 側鎖間の架橋反応を触媒する酵素で、脱糖鎖後抗体の Q295 を認識可能と報告されている[1)]。ここで、抗体に MTG を介して修飾可能な脂質化ペプチド基質として、両親媒性の lipid-linker-RHK (linker: PEG or G_3S) を設計し、リンカー配列の最適化を行ったところ、PEG リンカーの場合のみ、抗体の脂質修飾の達成が示唆された。



1) P. Dennler, A. Chiotellis, E. Fischer, D. Brégeon, C. Belmant, L. Gauthier, F. Lhospice, F. Romagne, R. Schibli, *Bioconjug. Chem*. **2014**, *25*, 569-578.

© The Chemical Society of Japan

シトクロム P450BM3 による小分子の酸化反応を誘起するジカルボン酸導入デコイ分子の開発

(名大院理[1]・理研 SPring-8[2]) ○石上 恵[1]・有安 真也[1]・笠井 千枝[1]・愛場 雄一郎[1]・杉本 宏[2]・荘司 長三[1]

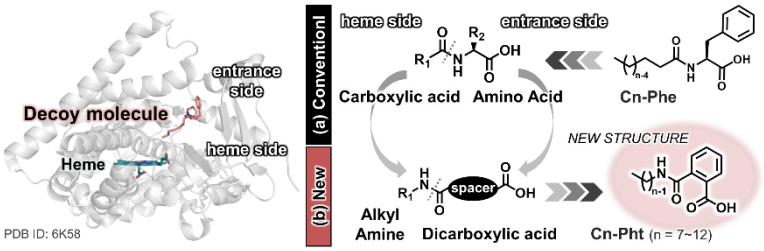
Development of Decoy Molecules Introduced Dicarboxylic Acids That Induce Oxidation of Small Molecules by Cytochrome P450BM3 ([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [2]*SPring-8, RIKEN*) ○Megumi Ishigami,[1] Shinya Ariyasu,[1] Chie Kasai,[1] Yuichiro Aiba,[1] Hiroshi Sugimoto,[2] Osami Shoji[1]

Cytochrome P450BM3 which catalyzes hydroxylation of long-chain fatty acids can hydroxylate small molecules such as toluene by adding a "substrate mimic" (decoy molecule). However, the previously developed decoy molecules have limited structures based on amino acids. To improve the applicability of this system such as substrate scope, the expansion of the diversity of decoy molecules is needed. In this study, we aimed to develop new decoy molecules that consist of dicarboxylic acids instead of amino acids.

The molecules directly connecting alkyl amines and dicarboxylic acids, especially phthalic acid (Cn-Pht) accelerated toluene hydroxylation and styrene epoxidation by P450BM3. Compared with the typical decoy molecules connecting alkyl carboxylic acids and phenylalanine (Cn-Phe), it was revealed that Cn-Pht is better for styrene while Cn-Phe is suited for toluene. The new molecules are successfully developed which have different preferences of substrates.

Keywords : Cytochrome P450BM3; Decoy Molecule; Oxidation

長鎖脂肪酸水酸化酵素であるシトクロム P450BM3 に基質を模擬した偽の基質（デコイ分子）を添加すると，トルエンなど小分子の酸化反応が可能になる[1]．しかし，これまでに開発されたデコイ分子の構造はどれもアミノ酸を主体とする骨格に限られており，基質の適用範囲など本システムの利用可能性向上には構造多様性拡大が求められる．本研究では，アミノ酸に代わる部分構造としてジカルボン酸を導入した新規骨格デコイ分子の開発に取り組んだ．結果，アルキルアミンとフタル酸を縮合した分子（Cn-Pht）を P450BM3 によるトルエン水酸化とスチレンエポキシ化に用いたところ，反応が有意に加速された．アルキルカルボン酸とフェニルアラニンを縮合した従来デコイ分子（Cn-Phe）での結果と比較すると Cn-Pht はスチレンエポキシ化で，Cn-Phe はトルエン水酸化でより高い活性を示すことが明らかになり．基質に対する新たな応答性を有するデコイ分子を見出すことに成功した．



図（左）デコイ分子結合型 P450BM3 の結晶構造（右）分子構造

Ref. [1] N. Kawakami, O. Shoji *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5315–5318.

© The Chemical Society of Japan

Thermoplasma acidophilum 由来リンゴ酸酵素を用いた CO_2 固定化反応の開発

（東工大生命理工）○奥 悠莉・松田 知子
CO_2 Fixation Reaction with *Thermoplasma acidophilum* Malic Enzyme (*Graduate School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuri Oku and Tomoko Matsuda

CO_2 fixation technology has gained attention as a way to effectively utilize the CO_2 abundant in the atmosphere by converting CO_2 into useful chemicals. However, since CO_2 is a highly stable molecule, many of the currently developed methods for chemical CO_2 fixation require high temperatures, high pressures, and unstable reagents, and there are some challenges in terms of energy efficiency and sustainability. In this study, we developed a carboxylation reaction under mild conditions using a biocatalyst, *Thermoplasma acidophilum* NADP-malic enzyme (*Ta*ME).

*Ta*ME catalyzes reversible reductive carboxylation and oxidative decarboxylation (Fig. 1). Firstly, the substrate specificity for decarboxylation reactions were investigated. It was found that the relative activity towards isocitric acid was 190% of that of malic acid, a natural substrate. Next, the optimal conditions for the carboxylation reaction were investigated, resulting in an initial pH 7.5~8.5 and the presence of Mg^{2+} and K^+ ions. Under these conditions, malic acid could be synthesized from pyruvic acid and CO_2 in 65 % yield under mild conditions of 37 °C and 1 MPa CO_2.
Keywords : Malic enzyme; Enzymatic carboxylation; CO_2 fixation; CCU

CO_2 を有効利用する方法として、CO_2 を反応物として固定化する技術が注目されている。しかし CO_2 は安定であるが故に反応性に乏しく、化学的に付加させることは容易ではない。現在開発されている化学的な CO_2 固定化反応の多くは、高温高圧や不安定な試薬を必要とし、エネルギー効率と持続可能性の観点で課題がある。そこで本研究では、生体触媒である *Thermoplasma acidophilum* 由来 NADP-リンゴ酸酵素 (*Ta*ME) を用いた、温和な条件下で進行するカルボキシル化反応を開発した。

*Ta*ME は、可逆的な還元的カルボキシル化および酸化的脱炭酸反応を触媒する (Fig. 1)。まず、*Ta*ME の諸性質を明らかにするため、脱炭酸反応における至適条件および基質特異性を検討した。脱炭酸反応における基質特異性は、天然の基質であるリンゴ酸を 100%とした相対活性において、イソクエン酸が 190%の活性を示した。次に、カルボキシル化反応における至適条件を検討した。その結果、至適条件は、初期 pH7.5~8.5、Mg^{2+}および K^+イオン存在下であった。この条件下で、37 ℃、1 MPa CO_2 という穏やかな環境で、ピルビン酸と CO_2 から、65 %収率でリンゴ酸を合成できた。

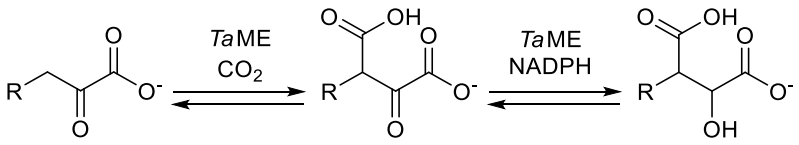


Fig. 1. *Ta*ME による還元的カルボキシル化および酸化的脱炭酸反応

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

アセトアルデヒドおよび二酸化炭素を原料とした生体触媒利用による乳酸合成系の構築

（大阪公大院理 [1]）○末廣 和真 [1]・天尾 豊 [1]

Development of enzymatic lactate synthesis system using acetaldehyde and CO_2 as raw materials ([1]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*)

○Kazuma Suehiro,[1] Yutaka Amao[1]

Recently, various environmental problems such as global warming and plastic pollution have become more serious. CO_2 utilization technology and biodegradable polymer usage are significant for solving these problems. In this study, a synthesis system of lactate, one of the biodegradable polymer precursors, from acetaldehyde and CO_2 using two enzymes has been devised. In this system, pyruvate decarboxylase (PDC) catalyzes carboxylation from acetaldehyde to pyruvate with CO_2[1], and lactate dehydrogenase (LDH) is also used as a catalyst for reduction from the pyruvate to lactate. By using this system, 35 μM of lactate was produced after 5 h of incubation. On the other hand, no lactate production occurred in the absence of either PDC or LDH. These results suggest that acetaldehyde and CO_2 were successfully converted into lactate by both enzymes. In addition, the reaction efficiency was up to 1.9 times higher in the presence of Mg^{2+} than in the absence of Mg^{2+}. It suggests that Mg^{2+} acts as the cofactor of the CO_2 fixation by PDC.

Keywords : CO_2 fixation; Enzymatic reaction; Biodegradable polymer precursor

地球温暖化やプラスチック汚染といった環境問題の解決策として，二酸化炭素の再資源化技術および生分解性高分子の利用が注目されている。そこで本研究では，図 1 に示すアセトアルデヒドと二酸化炭素を原料とした生分解性高分子原料である乳酸合成系の構築を試みた。この系ではアセトアルデヒドへ二酸化炭素を固定化しピルビン酸を合成する触媒としてピルビン酸デカルボキシラーゼ (PDC) を [1]，ピルビン酸を還元し乳酸を合成する触媒として乳酸脱水素酵素 (LDH) を用いた。

図 1 に示す乳酸合成系により，5 時間の反応で 35 μM の乳酸が生成した。一方，PDC または LDH 非存在下では乳酸が生成しなかったことから，両生体触媒の作用によりアセトアルデヒドと二酸化炭素から乳酸が生成していることが示唆された。また，Mg^{2+}非添加時に比べ Mg^{2+}添加時では反応効率が最大 1.9 倍に向上した。これは，Mg^{2+} が PDC による二酸化炭素固定化反応において補因子として機能することを示唆している。

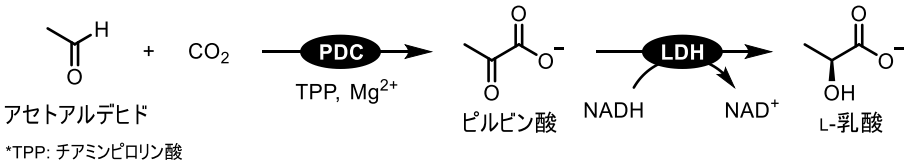


図 1. 生体触媒を用いたアセトアルデヒドおよび二酸化炭素を原料とする乳酸合成系

1) V. Kazimírová, M. Rebroš, *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, *22*, 4949.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

部位特異的に電子受容体を修飾した NAD 依存型脱水素酵素の構築と特性検討

（東農工大工[1]・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学/生命医工[2]）○池貝 紅亜[1]・奥田順子[1]・Truc Thanh Tran[2]・畑田実香[2]・浅野竜太郎[1]・池袋一典[1]・早出広司[2]・津川若子[1]

Construction and characterization of a NAD-dependent dehydrogenase which was site-specifically modified with electron acceptor ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,* [2]*Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University*) ○Kurea Ikegai[1], Junko Okuda[1], Truc Thanh Tran[2], Mika Hatada[2], Ryutaro Asano[1], Kazunori Ikebukuro[1], Koji Sode[2], Wakako Tsugawa[1]

NAD$^+$-dependent dehydrogenases are widely utilized in analytical kits and instruments, including the test strips of the electrochemical enzyme sensors. Besides, direct electron transfer (DET) type-enzymes are recognized as ideal biosensing molecules for the sensors of continuous monitoring systems. However, a limited number of DET-type enzymes are available. In this study, we introduce a versatile method to convert NAD$^+$-dependent dehydrogenases into quasi-DET-type dehydrogenases, by employing β-hydroxybutyrate (BHB) dehydrogenase (BHBDh) as a representative example of NAD$^+$-dependent dehydrogenase. We predict and design the positions of cysteine residues in BHBDh to modify with a thiol-reactive phenazine ethosulfate (trPES). The PES modified cys-residues-introduced mutant-BHBDhs showed characteristic dye-mediated dehydrogenase activities which were only observable as the results of using PES as the primary electron acceptor from NADH. The electrochemical sensor using trPES modified BHBDh mutants showed BHB-dependent response currents in the presence of NAD$^+$.

Keywords: NAD-dependent dehydrogenase, quasi-direct electron transfer, electrochemical enzyme sensor, phenazine

NAD 依存型脱水素酵素は計測用酵素として汎用され、遊離の電子メディエータを用いた電気化学的酵素センサが実用化されている。一方、近年注目されている連続計測センサには、遊離の電子メディエータが不要な直接電子移動 (Direct Electron Transfer: DET) 型酵素が理想的である。本研究では NAD 依存型酵素の代表例として β-ヒドロキシ酪酸脱水素酵素 (BHBDh) を選択し、擬 DET 型酵素の構築方法を提案する。すなわち、本酵素の構造情報をもとに、NADH から効率的な電子移動を行う距離にシステイン残基を導入し、チオール反応性 phenazine ethosulfate (trPES) で部位特異的に修飾した。その結果、PES を介した特徴的な脱水素酵素活性が確認された。さらに、同酵素を用いた酵素センサにおいて、NAD$^+$存在下で BHB 濃度依存的に応答電流値が上昇し、擬 DET が確認された。

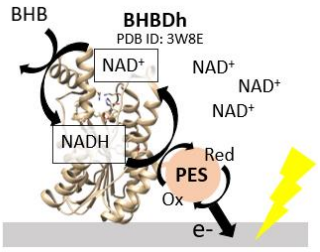


Fig.1 Scheme of enzyme sensor

© The Chemical Society of Japan

タンパク質–タンパク質間相互作用による構造柔軟性が高いタンパク質の機能制御：モノボディの適用可能性の検証

(奈良先端大 物質創成[1]・京都府立大院 生命環境[2])
○中村 伊武輝[1]、雨坂 心人[2]、原 瑞穂[2]、岡本 恵祐[2]、米澤 健人[1]、上久保 裕生[1]、田中 俊一[2]、廣田 俊[1]、松尾 貴史[1]

Protein-protein interaction-based function regulation for flexible proteins: Applicability of monobodies ([1]*Div. Mat. Sci, NAIST*, [2]*Department of Biomolecular Chemistry, Kyoto Prefectural University*) ○ Ibuki Nakamura[1], Hiroshi Amesaka[2], Mizuho Hara[2], Keisuke Okamoto[2], Kento Yonezawa[1], Hironari Kamikubo[1], Shun-ichi Tanaka[2], Shun Hirota[1], Takashi Matsuo[1]

Synthetic binding proteins, termed monobodies (mb), have emerged as modulators of protein functions through protein-protein interactions (PPIs). This study demonstrates the applicability of mb in regulating the functions of proteins that undergo tens-of-angstroms-scale conformational changes, using an example of the adenylate kinase triple mutant (Adk_{tm}; an enzyme with a conformational change between OPEN/CLOSED forms). An OPEN-form specific monobody (OP-mb) clearly inhibited the activity of Adk_{tm}. SEC-SAXS analysis indicated that OP-mb binds to the outside of the substrate-binding site of Adk_{tm}, retaining the whole OPEN-form structure of Adk_{tm}. Furthermore, X-ray crystallography of the Adk(wild-type)/OP-mb complex suggested that OP-mb binds to the outside of Adk. The titration of Ap_5A, a transition-state analog for Adk_{tm}, showed that OP-mb suppresses the conformational shift to the CLOSED-form although Adk_{tm} retained the OPEN-form. These experimental results indicate that monobodies are useful tools for regulating the functions of flexible proteins that show tens-of-angstroms-scale conformational changes.

Keywords : Synthetic binding protein, Monobodies, Conformational change, Protein-protein interactions(PPIs), Adenylate kinase

タンパク質間相互作用（PPIs）を通してタンパク質機能を制御する戦略として、人工結合タンパク質を用いる方法が知られている。これまでにモノボディ（mb）によって標的タンパク質の機能をアロステリックに制御する試みがなされているが、数十 Å の大きな構造変化を示すタンパク質の機能制御に適用可能かは明らかでない。本研究では基質の有無で OPEN⇔CLOSED の大きな構造変化を示すアデニル酸キナーゼ三変異体（Adk_{tm}）をモデルに、それぞれの構造を選択的に認識するモノボディを創出し、機能制御を試みた。OPEN 型を認識するモノボディ（OP-mb）は、Adk_{tm} の酵素活性を明確に阻害したが、CLOSED 構造を認識するモノボディは酵素活性に影響を及ぼさなかった。OP-mb の結合箇所を特定するために Adk_{tm}/OP-mb 複合体の SEC-SAXS 解析を行った結果、OP-mb は Adk_{tm} の基質結合経路上ではなく、Adk_{tm} の活性部位の外側に結合することが証明された。また、Adk 野生型（AdkWT）/OP-mb 複合体の結晶構造解析の結果からも OP-mb が Adk の外側に結合していることが示唆された。さらに、遷移状態アナログ Ap_5A による滴定実験によって、基質結合経路が空いているにもかかわらず、CLOSED 型への構造変化が阻害されていることがわかった。これらの結果は、数十 Å の大きな構造変化を示す柔軟性の高いタンパク質の人為的制御のツールとして、モノボディが有用であることを示している。

© The Chemical Society of Japan

非天然アミノ酸を組み込んだ基質による類似した基質選択性を持つプロテアーゼ判別の試み

（九工大院生命体工）○本祥　駿・山脇　裕貴・加藤　珠樹

Discrimination of Proteases with Similar Substrate Selectivity by Substrates Incorporating Unnatural Amino Acids. (*Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology*) ○Shun Honjo, Yuuki Yamawaki, Tamaki Kato

Among proteases with similar functions, substrates that only selectively react with specific enzymes have the potential to be the seeds for in vitro diagnostics and inhibitors of diseases and are currently being investigated in various ways. Although most studies of the substrate specificity of protease use 20 natural amino acids, the use of non-natural amino acids may enable the design and synthesis of substrates that react more specifically with the enzyme. Our group has therefore developed substrates including cyclohexylalanine or 2-amino-4- ethylhexanoic acid (AEH)[1].

In the present study, we investigated the effect of substrate peptides containing non-natural amino acids with small side chains on proteases. Substrates expressed as H-Ala-Ala-Pro-R-MCA were synthesized and their activities were compared using two enzymes, chymotrypsin and subtilisin, to determine their performance. The results of the synthesis and measurements showed that the substrate with norleucine had a lower enzyme activity performance and no significant differences in reactivity in each enzyme.

Keywords: Peptides; Unnatural amino acids; Protease; AMC

類似の働きを持つプロテアーゼのうち、特定の酵素とのみ選択的に反応し切断される基質は疾病の体外診断薬や阻害剤の種となる可能性を秘めており、現在さまざまな研究が進められている。多くの場合プロテアーゼの基質特異性の研究は 20 種類の天然アミノ酸が用いられるが、非天然アミノ酸を用いることでより酵素と特異的に反応する基質の合成が可能になると考えられている。そのため我々のグループではシクロヘキシルアラニンや 2-amino-4-ethylhexanoic acid (AEH)を用いた比較研究を報告している [1]。

本研究では側鎖の小さい非天然アミノ酸を含む基質ペプチドがプロテアーゼに及ぼす影響を調査した。H-Ala-Ala-Pro-R-MCA で表される基質を合成し性能を測定するためキモトリプシンとサブチリシンの 2 つの酵素を用いて活性を比較した。合成及び測定の結果、ノルロイシンを導入した基質は酵素活性性能が低く、各酵素における大きな反応性の違いも見られなかった。

1) Substrates incorporating unnatural amino acids are separately detectable for chymotrypsin and subtilisin with similar specificity. Y. Yamawaki, T. Kato, Results in Chemistry. 2023, 6, 101217.

© 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21日(木) 9:30 ~ 11:40 H932(9号館 [3階] 932)

[H932-4am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：鬼塚 和光、大吉 崇文

日本語
9:30 ~ 9:40
[H932-4am-01]
グアニン四重鎖結合タンパク質の分解を指向したG4-PROTACリガンドの合成
○棚谷 優磨[1]、野原 玲奈[1]、馬 悦[2]、長澤 和夫[1]、寺 正行[1] (1. 東農工大院工、2. 医科歯科大RCC)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H932-4am-02]
G4-PROTACリガンドによる細胞内グアニン四重鎖結合タンパク質の分解
○野原 玲奈[1]、棚谷 優磨[1]、馬 悦[2]、長澤 和夫[1]、寺 正行[1] (1. 東農工大院工、2. 医科歯科大RCC)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H932-4am-03]
光架橋基を有する二点認識型トポロジー選択的G4リガンドの開発
○嶋田 小百合[1]、石川 遼[1]、柳田 和輝[1]、馬 悦[2]、佐々木 捷悟[1]、長澤 和夫[1]、寺 正行[1] (1. 東農工大院工、2. 医科歯科大RCC)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H932-4am-04]
大環状ヘキサオキサゾール型G4リガンド類による液滴内での化学反応評価
○大山 彩[1]、佐々木 捷悟[1]、寺 正行[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工)

日本語
10:10 ~ 10:20
[H932-4am-05]
クリックケミストリーを用いた選択的なG4リガンドの合成研究
○島澤 優莉[1]、佐々木 捷悟[1]、馬 悦[2]、寺 正行[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大、2. 医科歯科大RCC)

日本語
10:20 ~ 10:30
[H932-4am-06]
グアニン四重鎖のトポロジー選択的かつ動的な検出を目的としたライトアップ型蛍光リガンドの創製
○藤田 春希[1]、綿谷 成恭[1]、佐々木 捷悟[1]、馬 悦[2]、寺 正行[1]、長澤 和夫[1] (1. 東農工大院工、2. 医科歯科大RCC)

10:30 ~ 10:40
休憩

日本語
10:40 ~ 10:50
[H932-4am-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

グアニン四重鎖（G４）リガンドとしての新規大環状ピリドンペンタマーの開発

○磯部 えみな[1]、荒井 孝義[1]、飯田 圭介[1] (1. 千葉大院理)

日本語
10:50 ~ 11:00
[H932-4am-08]
アニオン性フタロシアニンを用いた四重鎖DNAの光分解機構

○百武 篤也[1]、小田原 佑典[1]、山本 泰彦[1] (1. 筑波大学)

英語
11:00 ~ 11:10
[H932-4am-09]
Investigation of pull-down unit position for large-scale analysis of RNA alkylation

○Ping-Yun Lan[1,2], Kazumitsu Onizuka[1,2], Yutong Chen[1,2], Emi Miyashita[3], Kaoru R. Komatsu[3], Hirohide Saito[3], Fumi Nagatsugi[1,2] (1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 3. CiRA, Kyoto University)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H932-4am-10]
UGGAAリピートを標的としたTurn-ON型蛍光プローブの合成と評価

○原田 祥英[1]、柴田 知範[1]、中谷 和彦[1] (1. 阪大産研)

日本語
11:20 ~ 11:30
[H932-4am-11]
TERRAの転写制御におけるG4結合タンパク質EWSの解析

○松平 和佳奈[1]、Luthfi Lulul Ulum[2]、石原 顕紀[1]、大吉 崇文[1,2,3] (1. 静大院理、2. 静大創造、3. 静大グリーン研)

日本語
11:30 ~ 11:40
[H932-4am-12]
転写を制御する機能性G4DNA結合タンパク質の開発

○柴田 奈津希[1]、山梨 舞子[2]、Luthfi Lulul Ulum[3]、石原 顕紀[2]、大吉 崇文[2,3,4] (1. 静大理、2. 静大院理、3. 静大創造、4. 静大グリーン研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

グアニン四重鎖結合タンパク質の分解を指向した G4-PROTAC リガンドの合成

（東農工大院工 [1]・医科歯科大 RCC [2]）○棚谷優磨 [1]・野原玲奈 [1]・馬 悦 [2]・長澤和夫 [1]・寺 正行 [1]

Synthesis of G4-PROTAC ligand for degradation of G-quadruplex binding proteins ([1] *Department of Biotechnology and Life Science, Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2] *Research Core, Institute of Research, Tokyo Medical and Dental University*) ○ Yuma Tanaya[1], Rena Nohara[1], Yue Ma[2], Kazuo Nagasawa[1], and Masayuki Tera[1]

G-quadruplexes (G4s), formed in guanine-rich nucleic acid sequences, are involved in transcription, translation, replication, and so forth. G4s are thought to show its functions together with G4 binding proteins (G4BPs). In this study, we investigated the synthesis of G4-PROTAC ligands that selectively degrade only the G4BP bound with G4 through proteosome degradation, to elucidate the biological functions of G4-G4BP interactions.

Keywords : G-quadruplexes; G4 binding protein; PROTAC; chemical biology

【目的】グアニン豊富な核酸領域では、グアニン四重鎖（G4）と呼ばれる核酸高次構造が形成される。G4 は転写、翻訳、複製などに関与しており [1)]、G4 結合タンパク質（G4BP）との相互作用を介してその機能を発揮すると考えられている [2)]。本研究では、G4-G4BP 相互作用の生物学的な意義を解明するために、G4 に結合した G4BP を選択的に分解する G4-PROTAC リガンドの合成とその機能評価を行った。
【結果】ユビキチンリガーゼであるセレブロン（CRBN）のリガンドであるポマリドミド (Pm) 及びそのネガティブコントロールとなる *N*-メチル Pm と、G4 リガンドである PhenDC3 を異なるリンカーで連結した G4-PROTAC リガンド **1–4** 合成した (Figure 1a)。**1–4** が G4 に結合するか検証するために、UV スペクトルによるテロメア G4 融解温度測定を行った。その結果、**1–4** はテロメア G4 を安定化することが分かった。次に **1–4** による CRBN と G4 の三者複合体解析を FRET (蛍光共鳴エネルギー移動) により行った。**1–4** に対して、Eu^{3+}蛍光修飾した CRBN と d2 蛍光修飾したテロメア G4 を加えたところ、**3** の存在下でのみ両者での FRET シグナルが観察された (Figure 1b)。以上から、**3** を介し G4 と CRBN が複合体を形成することがわかった。

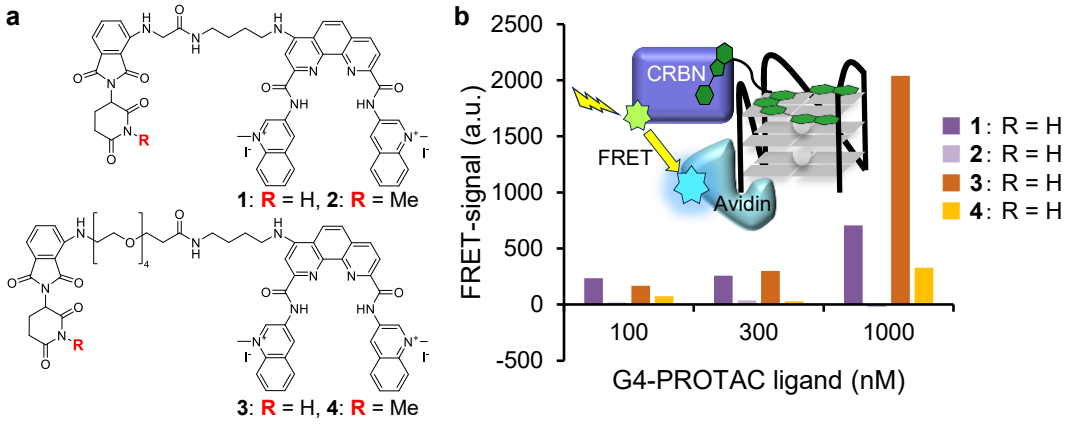


Figure 1 (a) Structure of G4-PROTAC ligands. (b) FRET-signal.

【参考文献】1) S. Balasubramanian *et al., Nat. Chem. Biol.*, **2007**, *3*, 218; 2) K. Nayun *et al., Nucleic Acids Res.*, **2023**, *51*, 9643

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

G4-PROTAC リガンドによる細胞内グアニン四重鎖結合タンパク質の分解

（東農工大院工[1]・医科歯科大 RCC[2]）○野原 玲奈[1]・棚谷 優磨[1]・馬 悦[2]・長澤 和夫[1]・寺 正行[1]

Degradation of intracellular G-quadruplex binding proteins by G4-PROTAC ligands

([1]*Department of Biotechnology and Life Science, Tokyo University of Agriculture and Technology,* [2]*Research Core, Institute of Research, Tokyo Medical and Dental University*)

○Rena Nohara,[1] Yuuma Tanaya,[1] Yue Ma,[2] Kazuo Nagasawa,[1] Masayuki Tera[1]

Guanine-rich sequences often form G-quadruplexes (G4s), known as thermodynamically stable secondary nucleic acids' structures. G4s and their binding proteins (G4BPs) are thought to be involved in various biological phenomena in cells. However, the biological functions of G4BP binding to G4 remain unclear. In this study, we developed a G4-PROTAC ligand, which consists of a G4 ligand linked to an E3 ligand. By treating HeLa cells with the G4-PROTAC ligand confirmed the degradation a G4BP of DHX36.

Keywords : Chemical biology, G-quadruplex, DNA, RNA, PROTAC

【目的】グアニン豊富な核酸領域で形成されるグアニン四重鎖（G4）は G4 結合タンパク質 (G4BP) と相互作用することで複製、転写、翻訳など重要な生命現象に関与すると考えられている[1)]。しかし、G4BP が G4 に結合することで生じる生物学的機能は不明な点が多い。最近、Phan らは E3（ユビキチンリガーゼ）リガンドで修飾した G4 形成オリゴヌクレオチドを Hela 細胞に導入することで G4BP がプロテアソーム分解されることを報告した[2)]。本手法では外部から加えた G4 が G4BP をリクルートするため、細胞内で自然に形成された G4 に結合する G4BP の機能解析が困難である。そこで本研究では、細胞内での G4-G4BP 相互作用解析を指向し、細胞内 G4 に結合する G4 リガンドに、E3 リガンドを連結した G4-PROTAC リガンドを開発した。

【結果】E3 ユビキチンリガーゼであるセレブロン (CRBN) のリガンドであるポマリドミドと G4 リガンド (L2H2-6OTD) を連結した G4-PROTAC リガンド **1a** を合成した。CRBN 結合のネガティブコントロールとなるメチル化ポマリドミドを導入した G4-PROTAC リガンド類 **1b** も合成した (Figure 1a)。次に、合成した G4-PROTAC リガンド類を Hela 細胞に添加し、G4BP の一つである DHX36 に着目しそのタンパク質量を定量した。その結果、**1a** を添加した場合に細胞内の DHX36 が顕著に減少することがわかった (Figure 1b)。このことから、細胞内 G4 に結合した DHX36 の G4-PROTAC リガンドによる分解が示唆された。

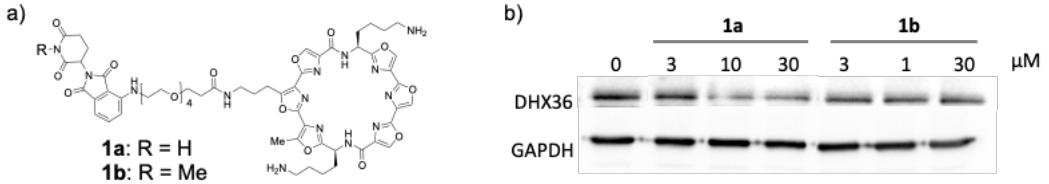


Figure 1. a) Chemical structures of **1a** and **1b**. b) Western-blotting analysis of DHX36 in Hela cells treated with **1a** or **1b** for 24 hours.

【参考文献】1) S. Balasubramanian *et al, Nat. Chem.*, **2021**, 13, 626; 2) A. T. Phan *et al, Chem. Commun.,* **2021**, 57, 12816.

© The Chemical Society of Japan

光架橋基を有する二点認識型トポロジー選択的 G4 リガンドの開発

（東農工大院工[1]・医科歯科大 RCC[2]）○嶋田 小百合[1]・石川 遼[1]・柳田 和輝[1]・馬 悦[2]・佐々木 捷悟[1]・長澤 和夫[1]・寺 正行[1]
Selective photo-crosslinking of G-quadruplexes by a dual-recognition ligand ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,* [2]*Research Core, Tokyo Medical and Dental University*) ○Sayuri Shimada,[1] Ryo Ishikawa,[1] Kazuki Yanagida,[1] Yue Ma,[2] Shogo Sasaki,[1] Kazuo Nagasawa,[1] Masayuki Tera[1]

G-quadruplexes (G4s) are higher order nucleic acid structures associated with diverse biological functions. Their topology, offering characteristic grooves on the G4 structure, is involved with diverse biological effects. We have synthesized L2H2-6OTD-Bp (**1**), a ligand combining a G-quartet binder with an alkylamine groove binder and a benzophenone (Bp) photo-crosslinking group. This design allows dual recognition, targeting the G-quartet and groove for topology selective photo-crosslinking. Thiazole orange assays confirmed non-covalent binding of **1** to hybrid and parallel G4s. Photo-crosslinking studies showed that **1** selectively crosslinked with hybrid-type G4s.
Keywords : G-quadruplexes, G-quartet, groove, topology selective

【目的】G-quadruplex(G4)は核酸の一本鎖領域で形成される特殊な高次構造であり、様々な生物学的機能に関与することが示唆されている [1]。G4 は共通構造である G-quartet とそれを繋ぐループによって構成されており、その側面に位置する groove の形は、個々の G4 構造(トポロジー)を特徴付けている。G4 は配列によって生命現象に与える影響が異なるため [2]、トポロジー選択的に G4 と結合するリガンドの創製が求められている。そこで、G4 の G-quartet と groove の二点で認識するトポロジー選択的な光架橋を目的とし、G-quartet binder である L2H2-6OTD に DNA groove binder であるアルキルアミンを導入し、その先に光架橋基であるベンゾフェノン(Bp)を導入した L2H2-6OTD-Bp (**1**)を合成した(Fig. 1a)。

【結果・考察】**1** の G-quartet に対する相互作用能を評価するために、チアゾールオレンジの追い出し実験を行った。その結果、**1** は、ハイブリッド型およびパラレル型のどちらのトポロジーに対しても G-quartet に結合することがわかった。次に、光照射による G4 と **1** との架橋効率を評価するために、変性ゲル電気泳動を行った。その結果、**1** はハイブリッド型 G4 と選択的に光架橋することがわかった。以上から、**1** はトポロジー非特異的に結合するが、ハイブリッド型 G4 とのみ光架橋することがわかった(Fig. 1b)。**1** が G4 と架橋した位置を特定する為に、複合体のエキソヌクレアーゼによる分解実験を行ったところ、**1** はハイブリッド型 G4 の広い groove に位置する塩基と選択的に光架橋することがわかった。

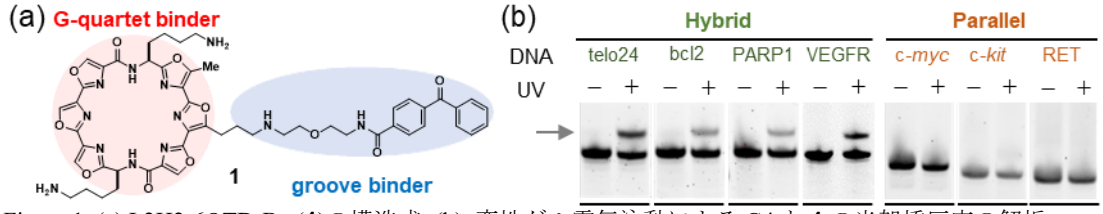


Figure 1. (a) L2H2-6OTD-Bp (**1**)の構造式. (b) 変性ゲル電気泳動による G4 と **1** の光架橋反応の解析.

【Reference】1) J. Robinson, F. Raguseo, S. P. Nuccio, D. Liano, M. Di Antonio, *Nucleic Acids Res.* **2021**, *49*, 8419–8431. 2) S. Takahashi, A. Kotar, H. Tateishi-Karimata, S. Bhowmik, Z. F. Wang, T. C. Chang, S. Sato, S. Takenaka, J. Plavec, N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16458–16469.

© The Chemical Society of Japan

大環状ヘキサオキサゾール型 G4 リガンド類による液滴内での化学反応評価

（東農工大院工[1]・甲南大 FIRST[2]）○大山 彩[1]・佐々木 捷悟[1]・三好 大輔[2]・寺 正行[1]・長澤 和夫[1]

Evaluation of chemical reactions in droplets with macrocyclic hexaoxazole-type G-quadruplex ligands ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,* [2]*Graduate School of Faculty of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology, Konan University*) ○Akari Oyama,[1] Shogo Sasaki,[1] Daisuke Miyoshi,[2] Masayuki Tera,[1] Kazuo Nagasawa[1]

The droplet of LLPS would act as a spatiotemporally controlled chemical reaction space. However, the effect of reaction acceleration inside the droplet at the molecular level is not clear. In this study, we investigated the acetylation of RGG peptides in droplets using F2-6OTD-TE (**1**) in LLPS formed by $[G_4C_2]_4$ and RGG peptides. First, by adding F2-6OTD-FL (**2**) to the droplet, we confirmed that **2** was incorporated into the droplet without breaking the droplet. Then the acetylation reaction of RGG peptide by **1** was examined. By monitoring the reaction with MALDI-TOF MS analysis, we confirmed that the acetyl group transfer reaction proceeded only under the LLPS formation conditions.

Keywords : liquid-liquid phase separation; G-quadruplex; macrocyclic hexaoxazoles; RGG peptide; G4 ligand

【目的】細胞内では、タンパク質や核酸が局所的に集合することで液-液相分離 (LLPS) が進行し、液滴を形成する。例えば、ゲノム中に存在するグアニン四重鎖 (G4) とヒストン H1 は液滴を形成することで、核内のクロマチン凝集を調節し、転写制御に関わることが示唆されている[1]。このように液滴内では、局所高濃度化により、希薄条件よりも高い反応速度で生体分子の化学反応が進行し得ると考えられているが、分子レベルでの液滴内部での反応加速効果は明らかになっていない。そこで本研究では、G4 形成配列である$[G_4C_2]_4$と、G4 と相互作用する RGG ペプチドにより形成される LLPS[2] において、低分子化合物を用い化学反応の加速効果を実験化学的に検証することを目的とした。具体的には、G4 リガンドである大環状ヘキサオキサゾール (6OTD)[3]にアセチル基供与体を導入した F2-6OTD-TE (**1**) を用い、液滴内に存在する RGG ペプチドのアセチル化反応について検討した。

【実験・結果】液滴内での化学反応の加速効果を確かめるには、LLPS を壊すことなく液滴内に取り込まれる低分子化合物が必要である。そこで、当研究室で開発した G4 リガンドである F2-6OTD に着目し、これに蛍光基を導入した F2-6OTD-FL (**2**; Figure 1) を液滴に添加した。その結果、液滴内に **2** 由来の蛍光が蓄積する様子が観察され、F2-6OTD が液滴を壊さずに液滴内に取り込まれることが分かった。そこで F2-6OTD にアセチル基供与体を導入した F2-6OTD-TE (**1**) を合成した (Figure 1)。ついで、LLPS 条件下および非 LLPS 条件下における **1** から RGG ペプチドへのアセチル基転移反応について、MALDI-TOF MS により追跡した。その結果、LLPS 条件下でアセチル基の転移反応の進行が確認された。この際アセチル化反応は、RGG ペプチド鎖の 1 箇所で進行した。一方、非 LLPS 条件下では、アセチル基の転移反応は確認されなかった。

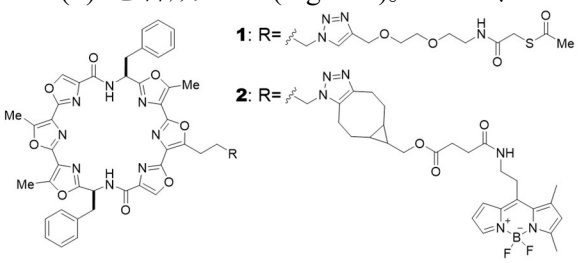


Figure 1. F2-6OTD-TE (**1**) およびF2-6OTD-FL (**2**) の構造

【References】1) R. Kurita *et al.*, *J. Am. Chem. Soc*., **2021**, *143*, 9849-9857; 2) D. Miyoshi *et al*., C*hem. Commun*., **2022**, *58*, 12931-12934; 3) K. Nagasawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2008**, *47*, 5557.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

クリックケミストリーを用いたトポロジー選択的な G4 リガンドの合成研究

（東農工大院工[1]・医科歯科大 RCC[2]）○島澤 優莉[1]・佐々木 捷悟[1]・馬 悦[2]・寺 正行[1]・長澤 和夫[1]

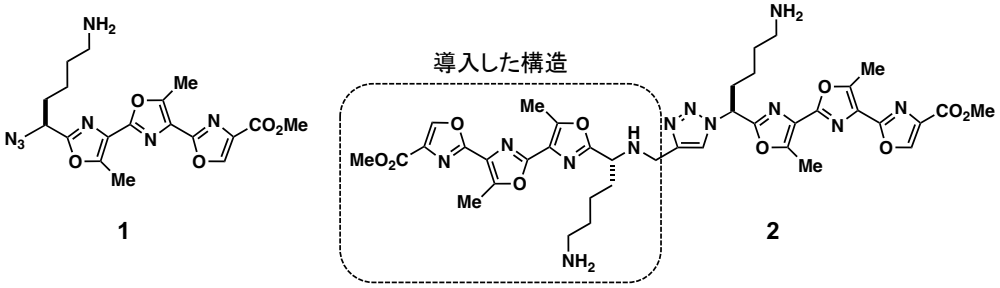
Synthetic studies of topology selective G4 ligands using click chemistry ([1]*Graduate school of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2]*Research Core, Tokyo Medical and Dental University*) ○Yuri Shimasawa,[1] Shogo Sasaki,[1] Yue Ma,[2] Masayuki Tera,[1] Kazuo Nagasawa[1]

G-quadruplexes (G4s) are higher-order structures that exist genome-wide *in vivo* and are associated with various biological phenomena. In this study, we investigated the synthesis of topology-selective G4 ligands based on the trioxazole structure previously reported to recognize the G-quartet plain by our group. By the Huisgen cycloaddition reaction of azides **1** with various alkynes, which were supposed to interact with groove moiety in G4, a series of linear type compounds with trioxazoles were synthesized. Among them, the linear hexaoxazole **2** was realized to selectively stabilize the *c-kit* G4 by FRET melting analysis.

Keywords： G-quadruplex; Huisgen cycloaddition reaction; trioxazoles; c-kit G4

【目的】グアニン四重鎖 (G4) は、生体内でゲノムワイドに存在する核酸の高次構造であり、その形成配列に応じて多様な生命現象に関与している。また G4 は、塩基配列や周囲の環境に応じて固有のトポロジーを形成する [1)]。そのため、生体内における G4 の生物学的機能を理解するためには、G4 の各トポロジーを選択的に区別する手法が必要である。最近当研究室では、鎖状型ヘキサオキサゾール化合物が、G4 の G-quartet 平面と G4 固有の groove の二点を認識し、テロメア配列で形成する G4 をアンチパラレル型に制御することを見出している [2)]。そこで本研究では、トリオキサゾール構造に groove との相互作用が期待できる種々の構造を導入することで、トポロジー選択的なリガンドの創製を目的とし、以下の検討を行った。

【実験・結果】G-quartet 平面と相互作用することを確認しているトリオキサゾール構造にアジド基を導入した **1** に対し、G4 の groove との相互作用が期待される種々の構造を有するアルキン類を、それぞれ Huisgen 環化反応により結合させ、新規鎖状化合物群を合成した。合成した化合物類の種々 G4 に対する安定化能を FRET 融解実験により評価したところ、**1** のアジド基にトリオキサゾールを導入した鎖状化合物 **2** がパラレル型 G4 を形成する *c-kit* 配列を選択的に安定化することを見出した。



1 **2**

【References】1) D. Rhodes *et al.*, *Nucleic Acids Res.*, **2015**, *43*, 8627; 2) K. Nagasawa *et al.*, *RSC Adv.,* **2020,** *10*, 43319.

© The Chemical Society of Japan

グアニン四重鎖のトポロジー選択的かつ動的な検出を目的としたライトアップ型蛍光リガンドの創製

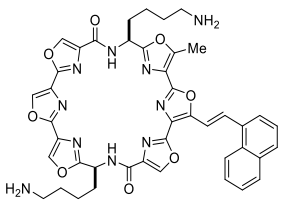
（東農工大院工[1]・医科歯科大 RCC[2]）○藤田 春希[1]・綿谷 成恭[1]・佐々木 捷悟[1]・馬 悦[2]・寺 正行[1]・長澤 和夫[1]
Synthesis of light-up type fluorescent ligands for topology selective and dynamic detection of G-quadruplexes ([1]*Gladuate school of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,* [2]*Research Core, Tokyo Medical and Dental University)* ○ Haruki Fujita,[1] Naruyuki Watatani,[1] Shogo Sasaki,[1] Yue Ma,[2] Masayuki Tera,[1] Kazuo Nagasawa[1]

G-quadruplexes (G4) form in the guanine-rich single-strand regions of nucleic acids. G4s are known to form three different topologies and to be in a dynamic equilibrium state between formation and unwinding. In this study, we synthesized trioxazole compounds **2a**-**2g** as light-up type G4 ligands. Among them, **2f** was suggested to be suitable to follow the dynamic formation of G4, especially for the parallel-type topology.
Keywords : G-quadruplex, light-up type ligands, polyoxazole compounds, telomeric G4

【目的】核酸の一本鎖領域では、グアニン四重鎖 (G4) と呼ばれる特殊な高次構造が形成される。生体内において G4 は、動的な形成・崩壊によって生命現象を制御している[1]。そのため、G4 由来の生命現象を理解するためには、G4 を選択的かつ動的に観察する手法が必要である。当研究室では大環状型ヘキサオキサゾール (6OTD) 類を基盤とし、G4 と相互作用することで蛍光を発するライトアップ型 G4 リガンド 6OTD-VN (**1**) を報告している (Figure 1a)[2]。しかし **1** は G4 との相互作用が極めて強力なため、G4 の動的挙動を観察することが困難である。そこで本研究では、動的な G4 形成を観察可能なリガンドの創製を目的とし、新規トリオキサゾール型 G4 リガンドの開発を行った。

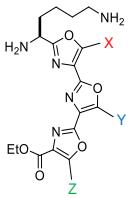
【結果】トリオキサゾール骨格 **2** に対して、ビニルナフチル基を系統的に導入した **2a**-**2g** を合成し、テロメア G4 との相互作用解析を行った (Figure 1b)。その結果、いずれのリガンドも G4 の添加により蛍光強度の増大が確認され、**1** と同様ライトアップ型の G4 リガンドであることが示唆された。その中で **2f** は、高い蛍光強度に加えて G4 配列間での選択性が見られた。そこで、**2f** に対して種々G4 配列を添加したところ、**2f** は三つのトポロジーのうち parallel 型 G4 に対して最も強い蛍光を示すことが分かった。さらに、本条件において相補鎖を添加し、G4 の動的構造変化に応じた **2f** の蛍光特性の挙動を観測したところ、G4 の巻き戻しに応じて **2f** の蛍光の速やかな減少が観測された。

(a)



1

(b)



2

	X	Y	Z
2a	VN	H	H
2b	H	VN	H
2c	H	H	VN
2d	VN	VN	H
2e	VN	H	VN
2f	H	VN	VN
2g	VN	VN	VN

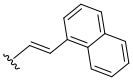
VN: 

Figure 1. (a) 6OTD-VN (**1**) の構造, (b) トリオキサゾール骨格 **2** および **2a-2g** の構造

【Reference】1) R. B. Macgregor, *et al.*, *Biophys. Chem.*, **2020**, 267, 106473.; 2) K. Nagasawa, *et al.*, *Org. Biomol. Chem.,* **2021**, *19,* 8035.

© The Chemical Society of Japan

グアニン四重鎖（G4 リガンド）としての新規大環状ピリドンペンタマーの開発

（千葉大院理）○磯部 えみな・荒井 孝義・飯田 圭介
Novel macrocyclic pyridone pentamers as G-quadruplex (G4) ligands (*Graduate School of Science, Chiba University*) ○Emina Isobe, Takayoshi Arai, Keisuke Iida

G-quadruplex (G4) is one of the higher order structures of nucleic acids formed in guanine-rich sequences. More than 700,000 G4-forming sequences have been identified throughout the human genome, and their sequences are concentrated in gene promoters.[1] Therefore, G4s are believed to play some significant roles in biological processes including gene expression. G4 binding compounds, called G4 ligands, can stabilize G4s and regulate cellular function. In this study, we synthesized novel macrocyclic pyridone pentamers as G4 ligands and evaluated G4 binding ability. Macrocyclic pyridone pentamers have been reported to have high planarity and high affinity for metal ions.[2] Ligand **1** is a macrocyclic pyridone pentamer with hydroxy ethyl side chains and an amino side chain bearing azide functionality. FRET melting assay revealed that **1** has high G4-selective stabilizing ability. Moreover, CD spectroscopy showed that **1** specifically stabilizes G4 in the presence of K^+ and Cs^+.
Keywords : G-quadruplex; G4; G4 ligand; Macrocyclic Pentamer; Pyridone

グアニン四重鎖 (G4) は、グアニン豊富な配列において形成される特殊な核酸の高次構造である。G4 を形成する配列はゲノム上において 70 万配列以上同定されており、さらに遺伝子のプロモーターに濃縮されていることが知られている [1]。そのため G4 は、遺伝子発現をはじめとした様々な生命現象に関与すると考えられている。また、ある種の化合物 (G4 リガンド) が、G4 の構造を安定化することで核酸とタンパク質の相互作用を阻害し生体機能の発現を調節することも明らかとなっている。本研究では、高い平面性を有し、金属イオンに対し高い親和性を示すことが報告されている大環状ピリドンペンタマーを種々合成し [2]、G4 との相互作用を評価した。FRET 融解実験により、アルコール側鎖と、末端がアジド基のアミン側鎖を含む Ligand **1** は、G4 選択的な高い安定化能を有することが確認できた。また CD スペクトル測定により、**1** は K^+と Cs^+存在下で特異的に G4 を安定化していることが明らかになった。

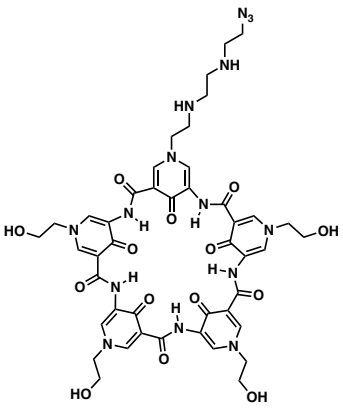


Fig 1. Structure of G4 ligand **1**

1) D. Varshney, J. Spiegel, K. Zyner, D. Tannahill, S. Balasubramanian, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2020**, *21*, 459-474.
2) Z. Du, C. Ren, R. Ye, J. Shen, V. Maurizot, Y. Lu, J. Wang, H. Zeng, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12488-12490.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

アニオン性フタロシアニンによる四重鎖 DNA の光分解機構

（筑波大院化[1]・筑波大化[2]）○百武 篤也[1]・小田原 佑典[2]・山本 泰彦[1]

Photo-decomposition Mechanism of Quadruplex DNA Using an Anionic Phthalocyanine

([1]*Department of Chemistry, University of Tsukuba,* [2]*Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba*)
○Atsuya Momotake,[1] Yusuke Odahara,[2] Yasuhiko Yamamoto[1]

The photo-decomposition of quadruplex DNA by a zinc(II) phthalocyanine with four carboxylic acid groups as side chains (ZnTCPc) has been investigated. We found that red-light irradiation to a mixture of ZnPc and a quadruplex DNA leads to the photodegradation of the DNA. We also found that generation of singlet oxygen ($^1O_2$) and hydroxyl radical (•OH) from photoexcited ZnPc is dramatically enhanced upon binding to a quadruplex DNA. Since DNA incapable of binding to ZnPc to form a 1:1 complex is not photodecomposed by photoexcited ZnPc, the formation of the complex is likely to play a crucial role in the DNA photodegradation.
Keywords : G-quadruplex DNA; Anionic phthalocyanine; Molecular recognition; Photosensitizer

グアニン豊富な DNA 塩基配列は、カリウムイオンなどのカチオンの存在下で、4 つのグアニン塩基が同一平面内に Hoogsteen 型水素結合を介して環状に連結し、G-カルテット（Fig. 1A）を形成することにより、四重鎖 DNA となることがある（D. Sen and W. Gilbert, Nature, *334*, 364-366 (1988)）。本研究では、光増感剤として期待されるアニオン性亜鉛フタロシアニン誘導体（ZnTCPc, Fig. 1B）と四重鎖 DNA の相互作用及び、ZnTCPc 存在下における光照射(680 nm)による四重鎖 DNA の光分解反応を解析した。光増感剤 ZnTCPc と DNA の相互作用とそれに続く DNA の光分解反応の解明は、光線力学的療法（PDT）の初期過程を分子レベルで理解するために有用であると考えられる。

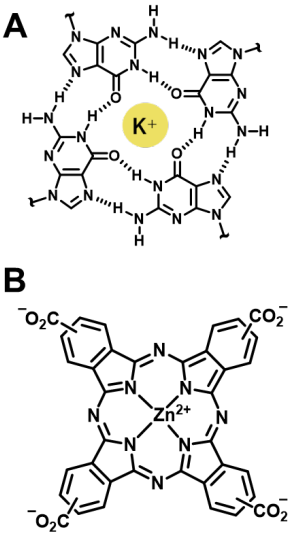


Fig. 1 Molecular structures of G-quartet (A) and ZnTCPc (B).

塩基配列 d(TTAGGG) が形成する四重鎖 DNA $[d(TTAGGG)]_4$ と ZnTCPc の混合水溶液に対して光照射したところ、四重鎖 DNA の分解が起こることが明らかになった。ZnTCPc は、単独では水溶液中で凝集するため、自己消光により失活するが、四重鎖 DNA に結合して複合体を形成すると、光照射下での一重項酸素やヒドロキシラジカルの発生量が顕著に増加した。一方、ZnTCPc と複合体を形成しない DNA の場合は、光分解は認められなかった。これらの結果は、ZnTCPc と DNA の複合体の形成が、ZnTCPc への光照射による DNA の分解に重要であることを示している。

© The Chemical Society of Japan

Investigation of pull-down unit position for large-scale analysis of RNA alkylation

(1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 3. CiRA, Kyoto University) ○Ping-Yun Lan[1,2], Kazumitsu Onizuka[1,2], Yutong Chen[1,2], Emi Miyashita[3], Kaoru R. Komatsu[3], Hirohide Saito[3], Fumi Nagatsugi[1,2]

Keywords: RNA, Alkylation, Pull-down, Large scale analysis

RNA alkylation by small molecules, which can covalently modify RNA targets, are effective to interfere the RNA biological functions. Previously, our group developed an RNA alkylator vinyl-quinazolinone (VQ) derivative with dimethylamine (NMe_2) as a leaving group.[1)] The VQ-NMe_2 is in equilibrium with reactive VQ, and VQ efficiently reacts with the U base in RNA (Fig. 1A). The VQ-NMe_2 was further applied to the large-scale analysis that enable thousands of sequences to be investigated in a single experiment for finding the true selectivity and potential targets of the alkylator. This approach was achieved by N_3-modified VQ, RNA structure library[2)] contained 3000 kinds of RNA structures and microarray analysis (Figs. 1A and 1B).

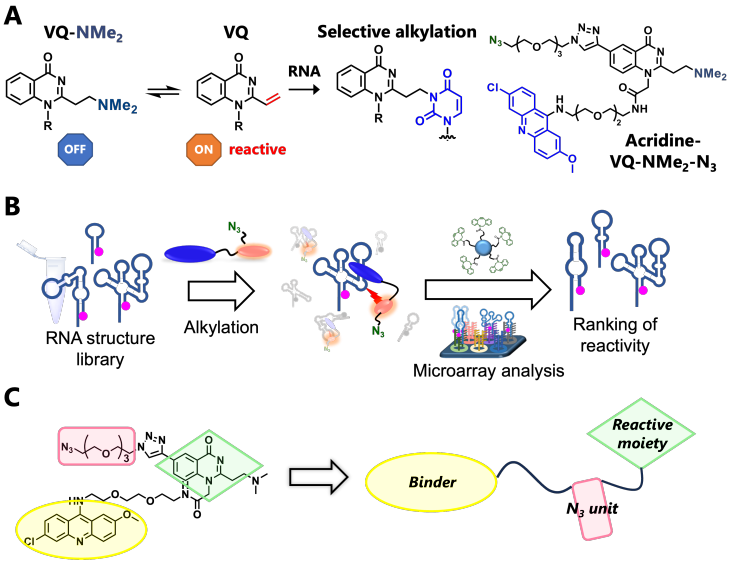


Fig. 1 (A) Alkylation by reactive VQ moiety. (B) Concept of large-scale analysis of RNA alkylation. (C) Molecular design of alkylator with new pull-down unit position.

In this study, we designed the new compounds with the N_3 pull-down unit at the linker that connects VQ and RNA binder (Fig. 1C). This new design can simplify the synthesis and is easily applicable to different reactive moieties. We synthesized VQ-acridine conjugate with the N_3 pull-down unit at the linker and investigated the alkylation and pull-down abilities. Furthermore, we performed large scale analysis of RNA alkylation and the validation. These detailed results will be reported in the presentation.

1) Y. Chen, K. Onizuka, M. E. Hazemi, F. Nagatsugi, *Bioconjugate Chem.* **2022**, 33, 2097–2102.
2) K. R. Komatsu, T. Taya, S. Matsumoto, E. Miyashita, S. Kashida, H. Saito, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 6275.

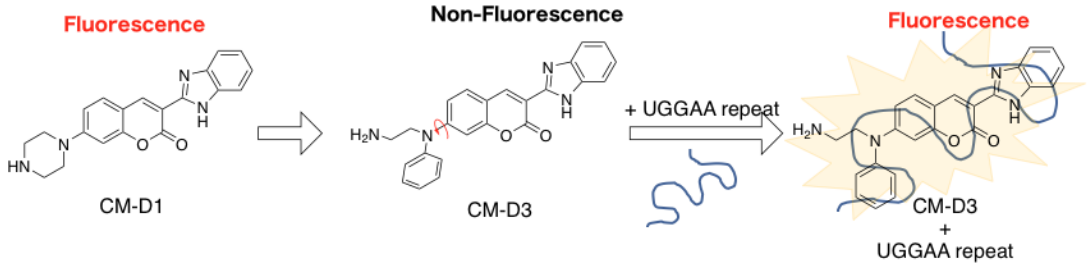
© The Chemical Society of Japan

UGGAA リピートを標的とした Turn-ON 型蛍光プローブの合成と評価

（阪大産研 [1]）○原田 祥英 [1]・柴田 知範 [1]・中谷 和彦 [1]
Synthesis and evaluation of a turn-on fluorescent probe targeting UGGAA repeats ([1]*SANKEN, Osaka University*) ○Shoei Harada,[1] Tomonori Shibata,[1] Kazuhiko Nakatani[1]

Spinocerebellar ataxia type 31 is a hereditary neurodegenerative disease caused by the insertion of an abnormally expanded TGGAA repeats. UGGAA repeats, which are transcription products, capture RNA-binding proteins in cells and form RNA aggregates. In this study, we decided to synthesize and evaluate Turn-ON type fluorescent probes targeting UGGAA repeats for visualizing intracellular UGGAA repeat RNA aggregates. Based on the fluorescent CM-D1 molecule binding to the UGGAA repeat discovered in our laboratory,[1)] we designed and synthesized CM-D3 which emits fluorescence by inhibiting intramolecular twisting motion[2)] upon ligand binding to the UGGAA repeat. We report synthesis of CM-D3 and its fluorescent properties upon binding to UGGAA repeat RNA.
Keywords : Spinocerebellar ataxia type 31; repeat RNA; RNA-targeted small molecules; Fluorescence probes

脊髄小脳失調症 31 型は異常伸長した TGGAA リピートの挿入が原因で発症する遺伝性神経変性疾患である。転写産物である UGGAA リピートは、細胞内の RNA 結合タンパク質を捕捉し、RNA 凝集体を形成する。本研究では細胞内の UGGAA リピート RNA 凝集体の可視化を目的とし、UGGAA リピートを標的とした Turn-ON 型蛍光プローブの合成と評価を行うこととした。当研究室で発見した UGGAA リピートに結合する蛍光分子である CM-D1[1)]を基に、UGGAA リピートへのリガンド結合により分子内のねじれ運動を抑制することで蛍光を発する [2)]CM-D3 という分子の設計と合成を行なった。本発表では、CM-D3 の合成及び UGGAA リピート結合時における蛍光特性について報告する。



1) T. Shibata, Y. Matsumoto, A. Iihara, K. Yamada, H. Ochiai, R. Saito, S. Kusaka, T. Kume *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 5071
2) K. Hanaoka, S. Iwaki, K. Yagi, T. Myochin, T. Ikeno, H. Ohno, E. sasaki, T. Komatsu, T. Ueno, M. Uchigashima, T. Mikuni, K. Tainaka, S. Tahara, S. Takeuchi, T.Tahara, M. Uchiyama, T. Nagano, Y Urano *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 19778-19790

© The Chemical Society of Japan

TERRA の転写制御における G4 結合タンパク質 EWS の解析

（静大院理[1]・静大院創造[2]・静大グリーン研[3]）○松平 和佳奈[1]・Luthfi Lulul Ulum[2]・石原 顕紀[1]・大吉 崇文[1,2,3]

Analysis of G-quadruplex Binding protein of EWS for Transcriptional Regulation of TERRA

([1]Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, [2]Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, [3]Research Institute of Green Science and Technology, Shizuoka University) ○Wakana Matsudaira[1], Luthfi Lulul Ulum[2], Akinori Ishihara[1], Takanori Oyoshi[1,2,3]

The telomere region is composed of G-quadruplex (G4DNA) and G4RNA formed by Telomeric Repeat-containing RNA (TERRA)[1,2]. G4RNA in particular promotes heterochromatinization of the telomere region and suppresses cell canceration. However, the transcriptional regulatory mechanism of TERRA is still unclear. In this study, we aim to elucidate the transcriptional regulation mechanism of TERRA by Ewing Sarcoma (EWS), a G4-binding protein. We found that EWS increases the transcriptional level of TERRA. Furthermore, the RGG region of EWS was found to bind competitively to G4DNA and G4RNA. The effect of this binding on transcription was investigated, and it was found that the transcriptional regulatory mechanism of TERRA by EWS represses transcription by negative feedback via transcribed G4RNA (Figure 1).

Keywords : G-quadruplex; G-quadruplex binding protein; Telomere; Histone modification; Transcriptional regulation

テロメア領域はグアニン四重鎖 (G4DNA) と、Telomeric Repeat-containing RNA(TERRA)が形成する G4RNA から構成されており、特に TERRA がテロメア領域のヘテロクロマチン化を促進して細胞のがん化を抑制する[1,2]。しかし、TERRA の転写制御機構は不明な点が多い。本研究において、G4 結合タンパク質である Ewing Sarcoma(EWS)の TERRA の転写制御機構の解明を目的とする。EWS は TERRA の転写量を増加させることが分かった。さらに、EWS の RGG 領域は G4DNA と G4RNA に対して競合的に結合することが分かった。この結合性が転写に及ぼす影響を調べた結果、EWS による TERRA の転写制御機構は、転写された G4RNA を介した負のフィードバックによって転写を抑制することが分かった（図 1）。

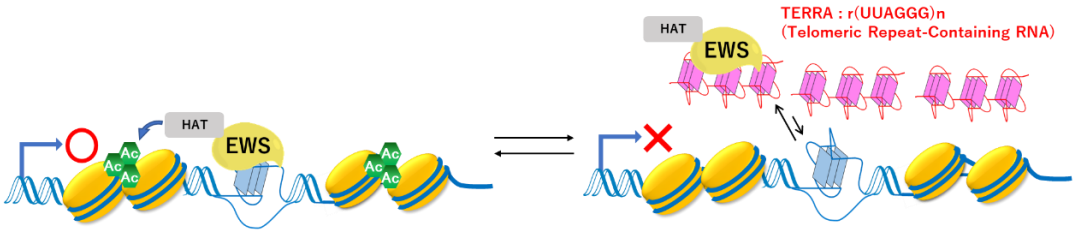


図 1：TERRA の転写制御機構における G4RNA による負のフィードバック

1)*J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 4301-4309.* 2)*FEBS J. 2011, 278, 988-998.*

© The Chemical Society of Japan

転写を制御する機能性 G4DNA 結合タンパク質の開発

(静大理[1]・静大院理[2]・静大院創造[3]・静大グリーン研[4]) ○柴田 奈津希[1]・山梨 舞子[2]・Luthfi Lulul Ulum[3]・石原 顕紀[2]・大吉 崇文[1,2,3,4]
Development of the functional G4 DNA binding protein regulating transcription ([1]*Faculty of Science Shizuoka University*, [2]*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*, [3]*Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University*, [4]*Research Institute of Green Science and Technology, Shizuoka University*) ○ Natsuki Shibata,[1] Maiko Yamanashi,[2] Luthfi Lulul Ulum,[3] Akinori Ishihara,[2] Takanori Oyoshi[1,2,3,4]

G-quadruplex (G4) DNA and RNA, formed by guanine-rich sequences, are abundant in the telomere region and are involved in the oncogenesis of cells[1]. However, it is unclear how the transcription of TERRA, which is formed as G4RNA, from G4DNA is regulated. To elucidate this mechanism, it is necessary to develop functional proteins that can bind to G4DNA and regulate its transcription. In this study, we developed HAT-RGGF by fusing RGGF[2], a G4DNA binding protein developed in our laboratory, with a part of CBP that has HAT activity[3]. TERRA transcription from the telomere region was promoted by HAT-RGGF (Fig. 1). It indicates that the G4DNA-binding protein with histone-modifying ability can alter histone modifications in a G4DNA-dependent manner and regulate transcription of TEERA in the telomere region.
Keywords : G-quadruplex; G-quadruplex binding protein; Telomere; Histone modification; Transcriptional regulation

グアニン豊富な塩基配列が形成するグアニン四重鎖（G4）DNA や RNA はテロメア領域に多く存在し、細胞のがん化に関与している。しかし、G4DNA から G4RNA である TERRA の転写がどのように制御されているかは不明である[1]。この機構を解明するために、G4DNA に結合し、転写を制御できる機能性タンパク質の開発が必要であると考えられる。そこで本研究では、当研究室で開発した G4DNA 結合タンパク質である RGGF[2]に、ヒストンアセチル基転移酵素（HAT）活性を有する CBP の一部[3]を融合した HAT-RGGF を作成した。HAT-RGGF 存在下における細胞中の TERRA の転写量を調べたところ、非存在下と比較して、テロメア領域からの TERRA の転写は活性化された（図 1）。このことから、テロメア領域では G4DNA 結合性とヒストン修飾能を有するタンパク質が G4DNA 依存的にヒストン修飾を変化させ、TEERA の転写を制御することが分かった。

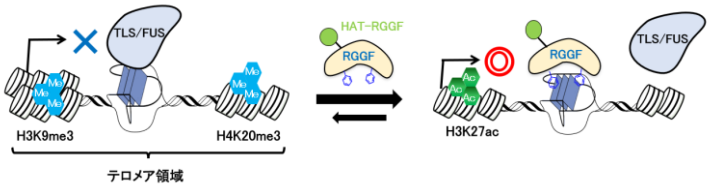


図 1. 機能性 G4 結合タンパク質による転写制御モデル

1) *Nucleic Acids Res*. **2007**, 35, 406-413　2) *Acs. Chem. Biol.* **2015**, 10, 2564-2569
3) *Nature*. **1996**, 384, 641–643

© 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21日(木) 13:00 ~ 15:30 H934(9号館 [3階] 934)

[H934-4pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：小松 晃之、廣田 俊

日本語
13:00 ~ 13:10
[H934-4pm-01]
ノルボルネン類縁体モノマーを提示したアミロイド線維と線維上における開環メタセシス重合
○内田 浩基[1]、大洞 光司[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[H934-4pm-02]
α-ケト酸とα-ブロモエステルのラジカルカップリング反応を指向したアセト乳酸合成酵素の遺伝子工学的改変
○藤沢 修斗[1]、加藤 俊介[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学大学院工学研究科)

日本語
13:20 ~ 13:30
[H934-4pm-03]
二酸化炭素の光還元触媒を指向したCoポルフィリンを有する再構成シトクロムP450への光増感色素の化学修飾
○小島 大周[1]、大洞 光司[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[H934-4pm-04]
人工光捕集系を試行した六量体ヘムタンパク質の遺伝子工学的改変および化学修飾
○勝本 照平[1]、大洞 光司[1]、林 高史[1] (1. 大阪大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[H934-4pm-05]
ヘムタンパク質の環状3量体を利用した超分子構造の多孔質結晶の構築
○絹山 瑞歩[1]、藤原 綱大[1]、真島 剛史[1]、小林 直也[1]、緒方 英明[2]、廣田 俊[1] (1. 奈良先端大、2. 兵庫県立大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[H934-4pm-06]
ヒンジループの改変によるヒトシトクロム*c* 2量体の構築とその細胞内における影響
○太田 ことり[1]、藤原 綱大[1]、真島 剛史[1]、小林 直也[1]、金井 賢一[1]、松井 貴輝[1]、別所 康全[1]、廣田 俊[1] (1. 奈良先端大)

日本語
14:00 ~ 14:10
[H934-4pm-07]
シトクロム *c* 2量体の形成と安定性に対するイオンの影響

© 2024 公益社団法人日本化学会

○藤原 綱大[1]、龍﨑 美智子[1]、山中 優[1]、真島 剛史[1]、小林 直也[1]、廣田 俊[1] (1. 奈良先端大)

14:10 ~ 14:20

休憩

日本語

14:20 ~ 14:30

[H934-4pm-08]

ポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）結合血清アルブミンの合成

○服部 亮太[1]、藤澤 隼矢[1]、小松 晃之[1] (1. 中央大学)

日本語

14:30 ~ 14:40

[H934-4pm-09]

人工酸素運搬体としてのポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）結合ヘモグロビンの合成

○若林 竜平[1]、石井 幸太[1]、小松 晃之[1] (1. 中央大学)

日本語

14:40 ~ 14:50

[H934-4pm-10]

亜鉛フタロシアニン置換ミオグロビン-アルブミン融合タンパク質の合成と光殺菌能

○江川 碧[1]、舩本 瑞稀[1]、山田 大雅[1]、小松 晃之[1] (1. 中央大学)

日本語

14:50 ~ 15:00

[H934-4pm-11]

人工酸素運搬体としてのポリオキサゾリン被覆ヘモグロビンナノ粒子の合成

○荒木 巴佳[1]、高山 夏実[1]、小松 晃之[1] (1. 中央大学)

日本語

15:00 ~ 15:10

[H934-4pm-12]

βバレルポリンのナノポア化と物質透過性の検討

○登坂 俊行[1]、神谷 厚輝[1] (1. 群馬大・院理工)

日本語

15:10 ~ 15:20

[H934-4pm-13]

Docking simulationおよびMolecular dynamics simulationを用いたペプチドリガンドの*in silico* panning

○川井 春香[1]、三浦 大明[1]、桐 升[1]、浅野 竜太郎[1]、津川 若子[1]、藤田 祥子[1]、川野 竜司[1]、広川 貴次[2]、塚越 かおり[1]、池袋 一典[1] (1. 東京農工大学、2. 筑波大学)

日本語

15:20 ~ 15:30

[H934-4pm-14]

寛容なタンパク質認識特性を持つ酸化的フォールディング促進剤の開発

○鈴木 洸希[1]、野尻 涼矢[1]、齋尾 智英[2]、村岡 貴博[1,3] (1. 東京農工大学、2. 徳島大学、3. 神奈川県立産業技術総合研究所)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ノルボルネン類縁体モノマーを提示したアミロイド線維と線維上における開環メタセシス重合

（阪大院工）○内田 浩基・大洞 光司・林 高史
Preparation of an amyloid fibril with norbornene-type monomers and ring-opening metathesis polymerization on the fibril (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Hiroki Uchida, Koji Oohora, Takashi Hayashi

In biological systems, molecular motors utilize chemical reactions and play important roles in molecular transport and other processes. Especially, a molecular motor moving on a linear track is called as a linear molecular motor. Artificial linear molecular motors driven by pH-changes or redox reaction have been investigated.[1] However, these molecular motors cannot control their back-and-forth movement. In this work, we designed a unidirectionally moving linear motor system by ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene derivatives displayed onto an amyloid fibril as a linear track for a motor catalyst, because its driving force is a living polymerization reaction. After ROMP, mass spectrometry supports the formation of polymer on the fibril. Direct observation of the unidirectional movement of the catalyst is in progress.
Keywords : Molecular Motor; Ring-opening Metathesis Polymerization; Grubbs Catalyst; Amyloid Fibril; Peptide

分子モーターは化学反応を利用し、生体内物質輸送等の重要な役割を担っている。特に直線状に移動する分子モーターはリニア分子モーターと呼ばれており、pH 変化や酸化還元反応等を用いた人工リニア分子モーターの構築が試みられている [1)]。しかし、これらの系では平衡反応が利用されているため、モーター分子は単一方向に進行しない。本研究では Ru 触媒による開環メタセシス重合反応 (ROMP) を駆動力として直線的に Ru 触媒が移動する人工分子モーター系を設計した。この系ではリビング重合反応を駆動力とするため、一定方向に進行すると期待される（Fig.1）。

リニアモーター分子の土台部分として、ROMP の基質であるノルボルネン誘導体を修飾したアミロイド線維を調製した。さらに Ru 触媒を加え ROMP を行ったところ、重合体の形成が質量分析により示唆された。単一方向の Ru 触媒の移動の直接観察について、現在検討中である。

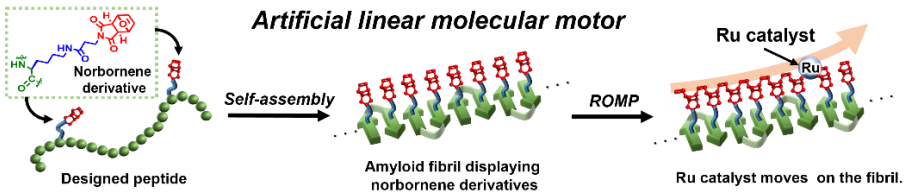


Fig. 1. Schematic representation of a linear molecular motor system based on ROMP.

1) J. F. Stoddart *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135,* 18609–18620.

© The Chemical Society of Japan

α-ケト酸とα-ブロモエステルのラジカルカップリング反応を指向したアセト乳酸合成酵素の遺伝子工学的改変

（阪大院工）○藤沢 修斗・加藤 俊介・林 高史
Genetic Engineering of Acetolactate Synthase for Radical Coupling Reaction between α-Keto acid and α-Bromo ester (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○ Shuto Fujisawa, Shunsuke Kato, Takashi Hayashi

Biocatalysis is emerging as a new method alternative to conventional chemo-catalysis for the production of sustainable chemical feedstocks. To expand the catalytic repertoire of enzymes, we here investigated a biocatalytic radical coupling reaction between α-keto acid and α-bromo ester using FAD/ThDP-dependent enzymes (Figure 1). It is supposed that the enzyme undergoes one-electron oxidation/reduction of Breslow intermediate and α-bromo ester, thereby realizing a challenging coupling reaction between these two radical species. Based on this hypothesis, various types of FAD/ThDP-dependent enzymes have been screened from genome database. As a result, an acetolactate synthase (ALS) from thermophilic actinomyces was found to catalyze the target coupling reaction between α-keto acid and α-bromo ester. Furthermore, genetic engineering based on docking simulation has afforded enzyme variants with increased catalytic activity.
Keywords : Biocatalysis; Acetolactate synthase; N-heterocyclic carbene; Radical reaction;

持続可能社会の実現にむけた新たな物質生産プロセスとして、近年、酵素や微生物等の生体触媒を用いた化学反応に注目が集まっている[1]。本研究では、これら生体触媒の反応適用範囲を非天然の化学反応へと拡張するために、FAD/ThDP 依存性酵素を用いたα-ケト酸とα-ブロモエステルのラジカルカップリング反応を実施した（Figure 1）。酵素内で ThDP とα-ケト酸から生成する Breslow 中間体とα-ブロモエステルを、FAD により選択的に一電子酸化・還元することで、二種のラジカル種のカップリング反応が進行することが期待される。この仮説に基づき種々の FAD/ThDP 依存性酵素をスクリーニングした結果、好熱性放線菌由来のアセト乳酸合成酵素（ALS）が、本反応において有望な触媒活性を示すことを見出した。さらに、基質と酵素に対するドッキングシミュレーションに基づく遺伝子工学的改変を実施することで、その触媒活性が向上することを明らかにした。

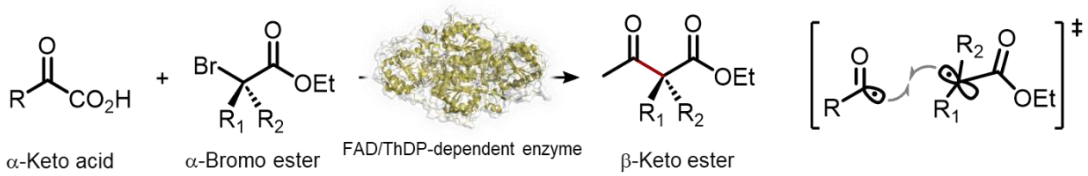


Figure 1. ピルビン酸とα-ブロモエステルのラジカルカップリング反応

1) K. Chen, F. Arnold, *Nat. Catal.* **2020,** *3,* 203-213.

© The Chemical Society of Japan

二酸化炭素の光還元触媒を指向した Co ポルフィリンを有する再構成シトクロム P450 への光増感色素への化学修飾

（阪大院工）○小島　大周・大洞　光司・林　高史

Modification of Cytochrome P450 Containing Co Porphyrin with a Photosensitizer toward an Artificial Metalloenzyme Catalyzing Photoinduced Carbon Dioxide Reduction. (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Taishu Kojima, Koji Oohora, Takashi Hayashi

Photoinduced reduction of carbon dioxide is an important research topic to realize sustainable society. In this study, we attempt to construct an artificial metalloenzyme for carbon dioxide reduction by a photosensitizer-tethering cytochrome P450BM3 reconstituted with Co porphyrin. The photoinduced electron transfer from the photosensitizer to Co porphyrin through the electron transfer pathway of cytochrome P450 is expected to generate a low-valent active species. In addition, the inherent electron and proton transfer pathways in the protein are hypothesized to enhance the efficiency of carbon dioxide reduction. We will present preparation and characterization of the artificial metalloenzyme as well as evaluation of the catalytic activity.

Keywords : Photoreduction Reaction; Artificial Enzyme; Hemoprotein; Ru Complex

二酸化炭素の光還元は、持続可能な社会の実現に向けた重要な課題である。本研究では、光により二酸化炭素を還元する人工金属酵素の構築を指向した。一原子酸素添加酵素であるシトクロム P450 は補酵素であるヘムにプロトンおよび電子を伝達する経路を有している。Cheruzel らの先行研究では、シトクロム P450BM3 への光増感剤の化学修飾により、可視光照射による光増感剤からヘムへの電子移動と、続く酸素添加反応を達成している [1)]。本研究では、二酸化炭素の光還元に向けて、光増感剤を修飾したシトクロム P450BM3 のヘムをコバルトプロトポルフィリン（CoPP）に置換した再構成体を設計した(Fig. 1)。この系では、光を使用した CoPP の還元による低原子価種の生成とタンパク質構造に起因した活性中心への電子・プロトン伝達により、効率的な二酸化炭素の還元反応が期待できる。本発表では人工金属酵素の調製・同定および二酸化炭素還元反応への活性評価について報告する。

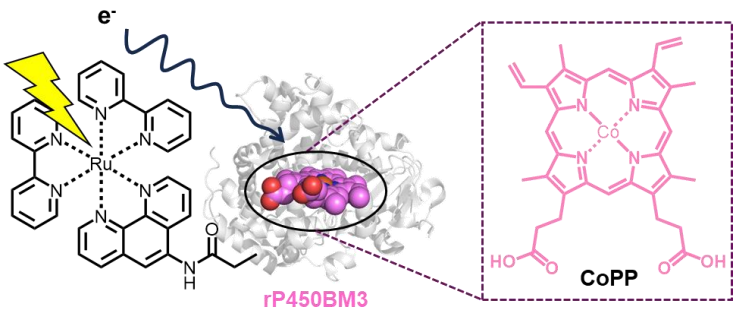


Fig. 1. Schematic representation of Ru photosensitizer-attached cytochrome P450BM3 reconstituted with CoPP

1) L. E. Cheruzel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14484.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

人工光捕集系を指向した六量体ヘムタンパク質の遺伝子工学的改変および化学修飾

（阪大院工）○勝本 照平・大洞 光司・林 高史

Genetic and Chemical Modifications of a Hexameric Hemoprotein toward an Artificial Light Harvesting System (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Shohei Katsumoto, Koji Oohora, Takashi Hayashi

Construction of artificial photosynthesis systems has a great potential to solve global energy problems, and various approaches using a wide range of materials are being considered to generate such systems. Our group has previously demonstrated an artificial light harvesting system using a hexameric hemoprotein, HTHP, as a building unit toward artificial photosynthesis.[1] In this work, we attempt to construct a large-scale artificial light harvesting system tethering a charge separation moiety. A maleimide-tethering water-soluble Sn porphyrin derivative was designed to generate a long-lifetime triplet excited state for efficient charge separation. The Sn porphyrin derivative with a maleimide group was synthesized and introduced to an HTHP mutant. The modified protein was identified by mass spectrometry. Toward a large assembly of HTHP, a self-assembling peptide was genetically attached onto each subunit of HTHP. The formation of the assembly was preliminarily confirmed by dynamic light scattering.

Keywords : Porphyrin; Artificial Photosynthesis; Energy Migration; Hemoprotein; Protein Assembly

人工光合成はエネルギー問題を解決するクリーンな手法として注目されている。我々はヘムタンパク質六量体（HTHP）のヘムを光増感剤に置換した再構成 HTHP が人工光捕集系として機能することを報告している [1)]。本研究では、人工光合成系への展開に向けて、三重項励起状態を効率よく生成する水溶性スズポルフィリンを修飾した HTHP 集合体の構築をめざしている。マレイミド基を有する水溶性スズポルフィリンを設計、合成し、HTHP 変異体への修飾を実施した（Fig. 1）。得られた修飾タンパク質は質量分析により同定した。また、巨大人工光捕集系の構築をめざし、遺伝子工学的に自己組織化ペプチドを連結した HTHP を設計、調製した。集合体の形成を、動的光散乱法を用いて予備的に確認した。今後さらなる構造評価について原子間力顕微鏡を用いて実施する予定である。

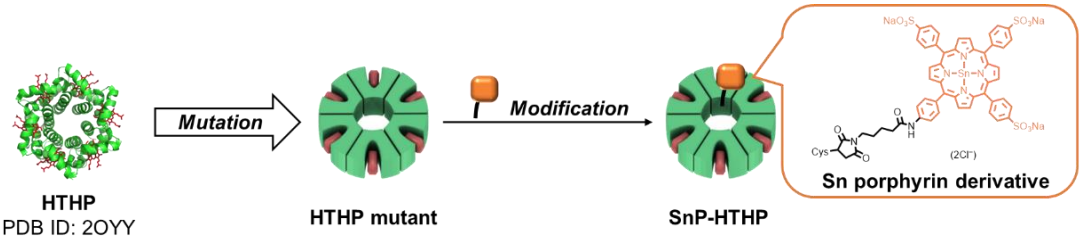


Fig. 1. Modification of an HTHP mutant with an Sn porphyrin derivative.

1) S. Hirayama, K. Oohora, T. Uchihashi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142,* 1822–1831.

© The Chemical Society of Japan

ヘムタンパク質の環状 3 量体を利用した超分子構造の多孔質結晶の構築

（奈良先端大先端科技[1]・兵庫県大院理[2]）○絹山 瑞歩[1]・藤原 綱大[1]・真島 剛史[1]・小林 直也[1]・緒方 英明[2]・廣田 俊[1]

Construction of porous crystals with supramolecular structures using heme protein cyclic trimers ([1]*Grad. Sch. Sci. Tech., NAIST,* [2]*Grad. Sch. Sci., Uni. Hyogo*) ○Mizuho Kinuyama[1], Kodai Fujiwara[1], Tsuyoshi Mashima[1], Naoya Kobayshi[1], Hideaki Ogata[2], Shun Hirota[1]

Highly-ordered protein structures are gaining attention as new biomaterials. A circular permutated cytochrome c_{555} (CPC), which has been designed by circular permutation and helix linker insertion based on the domain-swapped structure of hyperthermophile cytochrome c_{555}, forms a cyclic trimer that can construct a tetrahedral cage structure in the crystal[1]. In this study, surface CPC variants were investigated to construct different supramolecular structures in crystals. Trimer formation of CPC variants through ethanol treatment was confirmed by size exclusion chromatography. In addition, X-ray crystallography revealed cylindrical cavities in a crystal of a CPC variant trimer.
Keywords：3D domain swapping; heme protein; protein assembly; protein design; X-ray crystallography

タンパク質集合体は新たなバイオマテリアルとして注目を集めている。超好熱菌由来シトクロムc_{555}のドメインスワッピング構造を基に循環置換とαヘリックスリンカー挿入を施した人工タンパク質 CPC は環状 3 量体を形成し、結晶中で 4 面体ケージ構造を構築することができる[1]。本研究では、CPC 表面のアミノ酸残基に変異導入を行うことで、4 面体構造とは異なるタンパク質超分子構造体の構築を試みた(図 1)。大腸菌を用いて培養・精製した CPC 変異体をエタノール処理したところ、3 量体を形成することがサイズ排除クロマトグラフィーにより確認された。X 線結晶構造解析の結果、得られた 3 量体の結晶内に筒状の空洞が存在することが分かった。

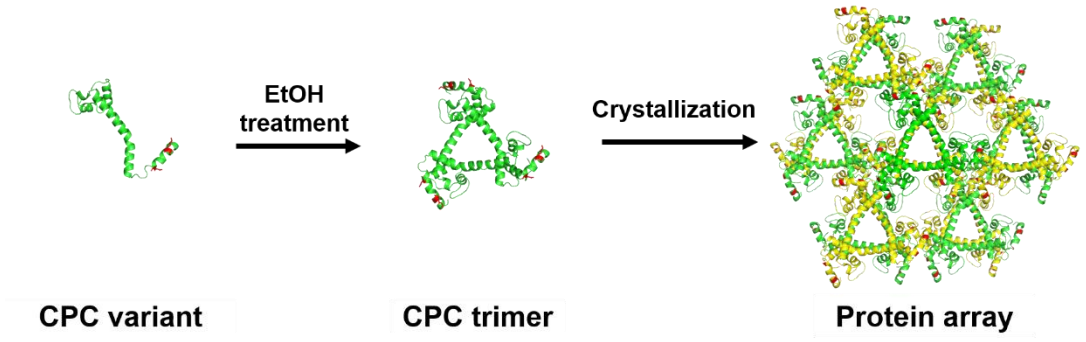


Figure 1. Schematic representation of a CPC variant and its crystal structure.

1) A. Oda, *et al.*, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 964-967.

© The Chemical Society of Japan

ヒンジループの改変によるヒトシトクロム *c* 2 量体の構築とその細胞内における影響

（奈良先端大先端科技）〇太田 ことり・藤原 綱大・真島 剛史・小林 直也・金井 賢一・松井 貴輝・別所 康全・廣田 俊
Construction of human cytochrome *c* dimer by hinge loop mutation and its intracellular effect (*Grad. Sch. Sci. Tech., NAIST*) 〇Kotori Ohta, Kodai Fujiwara, Tsuyoshi Mashima, Naoya Kobayashi, Kenichi Kanai, Takaaki Matsui, Yasumasa Bessho, Shun Hirota

Cytochrome *c* (cyt *c*) is a hemoprotein that transfers electrons in the inner mitochondrial membrane. Cyt *c* also plays an important role in inducing apoptosis. We have shown that cyt *c* dimerizes through 3D domain swapping by ethanol treatment. Here, we prepared human cyt *c* variants (del8384, del82-84, del82-85, del81-85) in which 2 to 5 amino acid residues near the hinge loop were deleted to promote dimerization by 3D domain swapping. The cyt *c* variants formed more dimers than wild-type cyt *c* after incubation at 37°C. We will also present the results on the expression of cyt *c* variants and their effects in human cells.
Keywords : 3D domain swapping; cytochrome c; heme protein; protein dimerization; protein engineering

シトクロム *c*（cyt *c*）は、ミトコンドリア内膜で電子伝達を行うとともに、アポトーシス誘導において重要な役割を担うヘムタンパク質である。Cyt *c* はエタノール添加、凍結乾燥、再溶解の操作を行うことで 3D ドメインスワッピングにより 2 量化する [1]。本研究では、ヒト cyt *c* のヒンジループの長さが 3D ドメインスワッピングによる 2 量化に与える影響を調べるため、ヒンジループ近傍のアミノ酸残基を 2〜5 個欠損させた変異体（del8384、del82-84、del82-85、del81-85）を作製した（Fig. 1）。各変異体の Soret 帯は 406 nm に観測され、Met80 のヘム鉄からの解離が示唆された。各変異体は、37°Cでインキュベートすると 2 量体を形成し、その形成量はアミノ酸残基欠損数に応じて増加した（Fig. 2）。加えて、ヒト細胞内での cyt *c* 変異体の発現とその影響についても報告する。

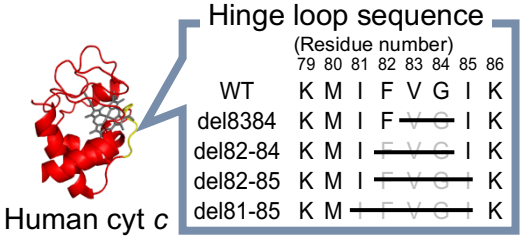


Figure 1. 本研究で用いた cyt *c* 変異体のヒンジループのアミノ酸配列。

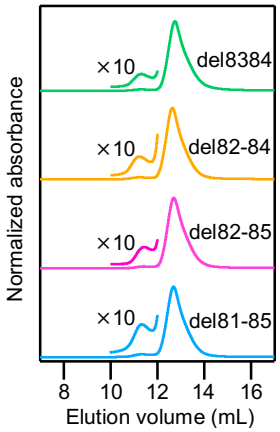


Figure 2. ヒト cyt *c* 変異体を 37℃、26 時間インキュベートした後のサイズ排除クロマトグラフィー溶出曲線。

1) S. Hirota *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 12854–12859 (2010).

© The Chemical Society of Japan

シトクロム *c* 2 量体の形成と安定性に対するイオンの影響

（奈良先端大・先端科技）〇藤原綱大・龍﨑美智子・山中優・真島剛史・小林直也・廣田俊
Effects of ions on the formation and stability of cytochrome *c* dimers (*Grad. Sch. Sci. Tech., NAIST*) 〇Kodai Fujiwara, Ryuuzaki, Michiko, Masaru Yamanaka, Tsuyoshi Mashima, Naoya Kobayashi, Shun Hirota

The structure and stability of proteins are affected by ions. We have previously reported that cytochrome *c* (cyt *c*) forms a 3D domain-swapped dimer by ethanol treatment. The thermal stability of the domain-swapped cyt *c* dimer increased for kosmotropic ions according to the Hofmeister series. Additionally, dimers were formed by incubating cyt *c* at 50 °C in the presence of citrate ions, in which the dimerization amount increased by increasing the concentrations of cyt *c* and citrate ion.
Keywords : 3D domain swapping; cytochrome c; heme protein; Hofmeister series; protein oligomerization,

生体内では、タンパク質の機能は精密に制御されており、タンパク質の構造と安定性はイオンの影響を受ける。電子伝達タンパク質であるシトクロム *c*（cyt *c*）はエタノール処理によりドメインスワッピング 2 量体を形成する（Fig. 1a）。ドメインスワッピングした cyt *c* 2 量体の熱安定性を様々なアニオン存在下で調査したところ、ホフマイスター系列に従い、コスモトロピックなイオン共存下で増した（Fig. 1b）。また、cyt *c* をクエン酸共存下 50 °C で静置すると 2 量体が形成され、その形成量は cyt *c* 濃度およびクエン酸イオン濃度が高いほど増加した（Fig. 1c）。

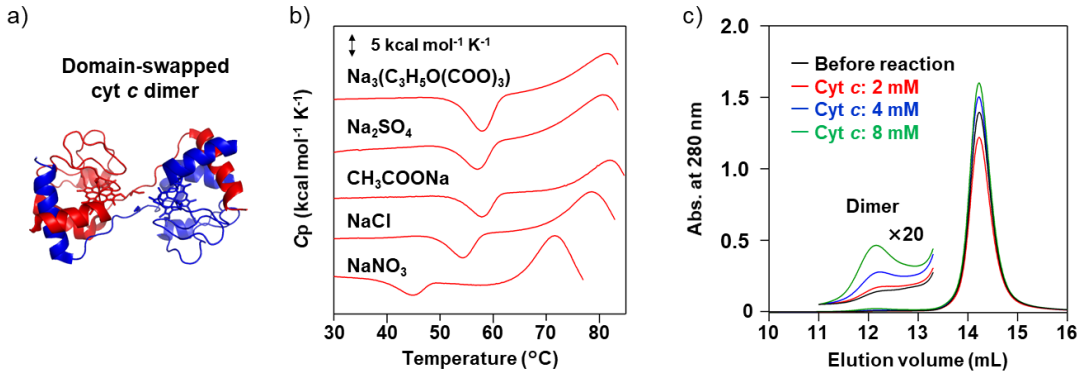


Figure 1. (a) Crystal structure of domain-swapped cyt *c* dimer. (b) DSC thermograms of domain-swapped cyt *c* dimer in the presence of various ions. (c) SEC chromatograms of cyt *c* after incubation in the presence of 1 M citrate ion.

© The Chemical Society of Japan

ポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)結合血清アルブミンの合成

(中央大理工)○服部 亮太・藤澤 隼矢・小松 晃之
Synthesis of Poly(2-alkyl-2-oxazoline)-Conjugated Serum Albumins
(*Faculty of Sci. and Eng., Chuo University*) ○Ryota Hattori, Junya Fujisawa, Teruyuki Komatsu

Hydroxyethyl starch (HES) solution is used as an artificial plasma expander in veterinary medicine. However, it has a short circulation half-life and side effects, such as blood clotting disorders and renal dysfunction. In this paper, we report the synthesis, structures and characteristics of poly(2-ethyl-2-oxazoline) (PEtOx, Mw: 5, 10 kDa) conjugated porcine serum albumins (PEtOx-PSAs) as plasma expander for animals. PEtOx is water-soluble polymer having biocompatibility and immunological stealth property. The average number of PEtOx on the PSA can be modulated in the range of 6 to 14 by the amount of crosslinking agent, *N*-succinimidyl 3-maleimidopropionate (SMP). Colloid osmotic pressure of PEtOx-PSA increased depending on the number of PEtOx. PEtOx-PSA solution did not exhibit cytotoxicity against HUVEC cells. The results of blood compatibility and circulation persistence using rats are also reported."
"*Keywords : Plasma Expander; Polyoxazoline; Serum Albumin; Biocompatibility; Colloid Osmotic Pressure*

動物医療では血漿増量剤としてヒドロキシエチルスターチ(HES)水溶液を使用する場合がある。しかし、HES は血中滞留時間が短く、血液凝固障害や腎機能障害などの副作用も懸念される。本研究は、ブタ血清アルブミン(PSA)にポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)(PEtOx, Mw: 5, 10 kDa)を共有結合した一連の PEtOx 結合 PSA(PEtOx-PSA)を合成し、その構造と動物用血漿増量剤としての特性を明らかにすることを目的とした。PEtOx は生体適合性と免疫学的ステルス性に優れた水溶性高分子である [1]。架橋剤として用いた *N*-succinimidyl 3-maleimido propionate(SMP)の添加量により、PSA 一分子当りの PEtOx 平均結合数は 6~14 の範囲で制御できた。PEtOx-PSA 溶液の膠質浸透圧は PEtOx 結合数の増加に伴い上昇した。HUVEC 細胞を用いた安全性試験により、PEtOx-PSA 溶液は細胞毒性を示さないことがわかった。また、ラットを用いた血液適合性評価や血中滞留性評価の結果についても併せて報告する。

1) T. X. Viegas *et al., Bioconjugate Chem.* **2011**, *22*, 976.

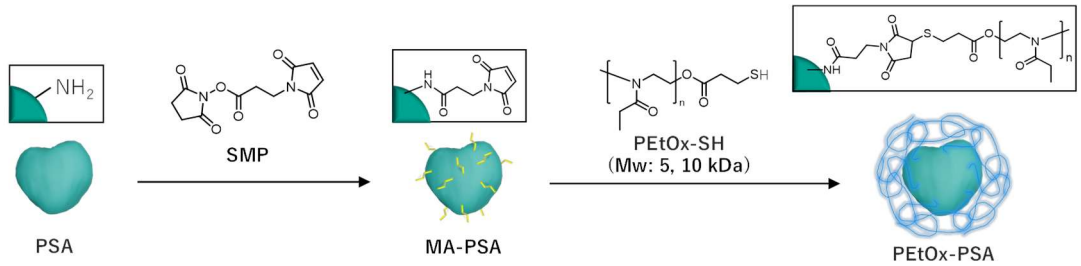


Fig. 1 Synthetic scheme of PEtOx-PSA (Mw: 5, 10 kDa).

© The Chemical Society of Japan

人工酸素運搬体としてのポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)結合ヘモグロビンの合成

(中央大理工)○若林 竜平・石井 幸太・小松 晃之
Synthesis of Poly(2-alkyl-2-oxazoline)-Conjugated Hemoglobins as an Artificial O_2 Carrier (*Faculty of Sci. and Eng., Chuo University*) ○Ryuhei Wakabayashi, Kota Ishii, Teruyuki Komatsu

Poly(2-ethyl-2-oxazoline) (PEtOx), water-soluble polymer having biocompatibility and immunological stealth property, attracts attention as an alternative to polyethylene glycol (PEG). We developed polyoxazoline-conjugated hemoglobin having an average PEtOx binding number of six and evaluated its safety and efficacy by animal experiments.[1] We report the synthesis, structures, and functions of PEtOx conjugated porcine hemoglobins ($PEtOx_n$-Hb) as an artificial O_2 carrier (red blood cell substitute). The average number of PEtOx (n) on the protein can be controlled in the range of 6-16 by the amount of crosslinker. Colloid osmotic pressure (COP) of PEtOx-Hb solution ([Hb] = 5 g dL^{-1}) increased depending on the number of PEtOx. Furthermore, all PEtOx-Hb showed high O_2 affinity (8-9 Torr), which was constant regardless of the number of PEtOx bonds. Comprison with PEG conjugated Hb (PEG_n-Hb) is also reported.
Keywords : Hemoglobin; Artificial O_2 carrier; Biocompatible polymer; Polyoxazoline; Red blood cell substitute

ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)(PEtOx)は生体適合性と免疫学的ステルス性に優れた水溶性高分子であり、ポリエチレングリコール(PEG)の代替物として注目を集めている。我々はブタヘモグロビン(Hb)に PEtOx を平均 6 本結合したポリオキサゾリン結合 Hb を合成し、動物実験から安全性と有効性を評価している [1]。本研究は、Hb に PEtOx を共有結合した一連の PEtOx 結合 Hb($PEtOx_n$-Hb)を合成し、その構造と人工酸素運搬体(赤血球代替物)としての機能を明らかにすることを目的とした。Hb 1 分子当たりの PEtOx 平均結合数(n)は添加する架橋剤の量により 6～16 本の範囲で調節可能であった。また、Hb 濃度 5%溶液の膠質浸透圧は PEtOx 結合数の増加に伴い上昇した。いずれの $PEtOx_n$-Hb も高い酸素親和性を示し(P_{50}=8-9 Torr)、PEtOx 結合数にかかわらず一定であった。PEG 結合 Hb(PEG_n-Hb)との比較についても併せて報告する。

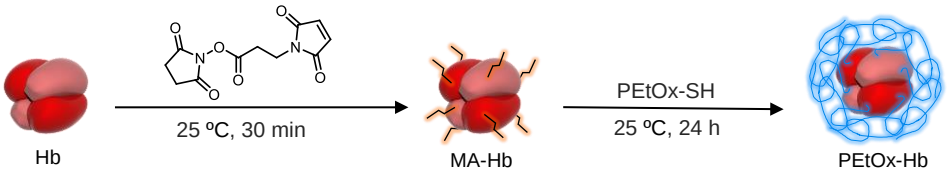


Fig. 1 Synthesis of PEtOx-Hb.

1) T. Komatsu, *et al., ACS Appl. Bio Mater.*, **2023**, *6*, 3330.

© The Chemical Society of Japan

亜鉛フタロシアニン置換ミオグロビン-アルブミン融合タンパク質の合成と光殺菌能

（中央大理工）○江川 碧・舩本 瑞稀・山田 大雅・小松 晃之
Synthesis and Photosterilization Ability of Zinc-Phthalocyanine-Substituted Myoglobin-Albumin Fusion Protein (*Faculty of Sci. and Eng., Chuo University*) ○Aoi Egawa, Mizuki Funamoto, Taiga Yamada, Teruyuki Komatsu

Bacterial infections are commonly treated with antibiotics, but they acquire drug resistance in a short period of time. On the other hand, photodynamic therapy (PDT) is a treatment to use reactive oxygen species (ROS) to kill cancer cells. Bacteria have never acquired ROS resistance, and application of PDT to antimicrobial therapy has attracted much attention recently. We synthesized zinc-protoporphyrin IX substitute of myoglobin-albumin fusion protein (Mb-HSA) in which human serum albumin (HSA) is genetically connected to the N-terminus of myoglobin (Mb), and demonstrated its PDT activity to cancer cells.[1] The aim of this research is to synthesize zinc-phthalocyanine (ZnPc) substitute of Mb-HSA (ZnPcMb-HSA, **Fig. 1**), which can be excited by biopermeable light at 600-700 nm, and to reveal its photosterilization ability. ZnPcMb-HSA was prepared by adding ZnPc to apoMb-HSA, which was obtained by removing heme from Mb-HSA by acid-butanone method. Photoirradiation (10 mW, 10 min) of Bacillus subtilis with ZnPcMb-HSA (only 1 μM) reduced the number of viable bacteria to $1/10^6$ of that before irradiation. We revealed that ZnPcMb-HSA functions as a protein photosensitizer for photosterilization.

Keywords : Photosterilization; Zinc-Phthalocyanine; Myoglobin; Albumin; Photosensitizer

細菌感染症は抗生物質による治療が一般的であるが、短期間で薬剤耐性を獲得してしまう。一方、光線力学療法（PDT）は活性酸素（ROS）を利用してがん細胞を死滅させる治療法である。細菌が ROS 耐性を獲得した例はなく、近年、抗菌治療における PDT の応用に注目が集まっている。我々は、ミオグロビン（Mb）の N 末端にヒト血清アルブミン（HSA）を遺伝子工学的に連結したミオグロビン-アルブミン融合タンパク質（Mb-HSA）の亜鉛プロトポルフィリンIX置換体を合成し、そのがん細胞に対する PDT 活性を明らかにしている [1]。本研究は、より生体透過性の高い 600～700 nm の光で励起可能な亜鉛フタロシアニン（ZnPc）で再構成した ZnPcMb-HSA（**Fig. 1**）を合成し、その光殺菌能を明らかにすることを目的とした。Mb-HSA から酸-ブタノン法によりヘムを除去して得た apoMb-HSA に ZnPc を添加することで、ZnPcMb-HSA を調製した。枯草菌に ZnPcMb-HSA を添加して光照射（10 mW, 10 min）すると、わずか 1 μM で生菌数が $1/10^6$ に減少した。ZnPcMb-HSA が光殺菌能を有するタンパク質光増感剤として機能することが明らかとなった。

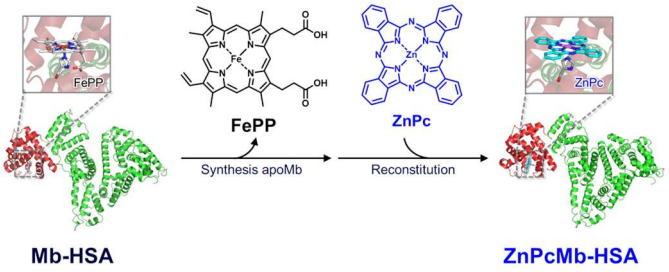


Fig. 1 Synthetic scheme of ZnPcMb-HSA.

1） T. Komatsu *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29,* e202203952

© The Chemical Society of Japan

人工酸素運搬体としてのポリオキサゾリン被覆ヘモグロビンナノ粒子の合成

（中央大理工）○荒木 巴佳・高山 夏実・小松 晃之
Synthesis of Polyoxazoline-Covered Hemoglobin Nanoparticle as an Artificial O_2 Carrier (*Faculty of Sci. and Eng., Chuo University*) ○Tomoka Araki, Natsumi Kohyama, Teruyuki Komatsu.

We have synthesized and developed human serum albumin-covered stroma-free hemoglobin nanoparticle (HSA-HbNP), in which HSA was conjugated to the surface of polymerized Hb sphere as an artificial O_2 carrier. Polyoxazoline (POx) is a water-soluble polymer with excellent biocompatibility. If the surface of HbNP was covered with POx, it would be possible to prepare formulation with low viscosity and high Hb concentration. The aim of this study is to synthesize HbNP covered with POx (POx-HbNP) and to evaluate its structure, O_2 binding ability, enzymetic activity, and blood compatibility. Hb was polymerized using *N*-succinimidyl 3-maleimidopropionate and dithiothreitol, yielding HbNP. Subsequent coupling of maleimide groups on the particle with a sulfhydryl-terminated POx derivative gave POx-HbNP. The particle diameter was determined to be 30 nm by dynamic light scattering. The O_2 affinity was higher than that of Hb. The Hb oxidation rate of POx-HbNP in H_2O_2 solution (20 μM) after 2 hr was only 4%. POx-HbNP is an artificial O_2 carrier with high antioxidant ability.
Keywords: Hemoglobin; Polyoxazoline; Artificial O_2 Carrier; Nanoparticle; Viscosity

我々はストロマフリーヘモグロビン（Hb）を重合して得た微粒子の表面にヒト血清アルブミン（HSA）を結合した HSA 被覆 Hb ナノ粒子（HSA-HbNP）を合成し、人工酸素運搬体としての応用を進めている[1]。一方、ポリオキサゾリン（POx）は生体適合性に優れた水溶性高分子である。Hb 微粒子の表面を POx で被覆することができれば、低粘度かつ高濃度 Hb 製剤の調製も可能になると予想される。本研究は、POx 被覆 Hb ナノ粒子（POx-HbNP、**Fig. 1**）を合成し、その構造、酸素結合能、酵素活性、血液適合性を明らかにすることを目的とした。Hb 溶液に *N*-succinimidyl 3-maleimidopropionate を加え、タンパク質表面にマレイミド基を導入した後、架橋剤 dithiothreitol を用いて重合し、Hb の微粒子を得た。続いて、表面に残ったマレイミド基とスルフヒドリル基を有する POx 誘導体を結合することにより POx-HbNP を合成した。動的光散乱測定で求めた平均粒径は 30 nm であり、酸素親和性は Hb に比べ増大した。H_2O_2 水溶液（20 μM）中における 2 時間後の Hb 酸化率はわずか 4%に留まり、POx-HbNP が高い抗酸化能を有する人工酸素運搬体であることがわかった。

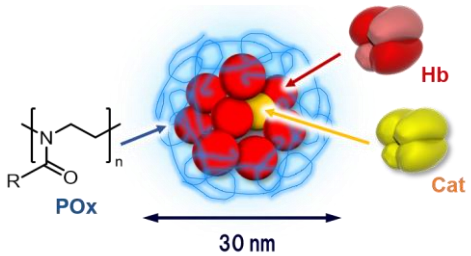


Fig. 1 Structure of POx-HbNP.

1) T. Komatsu *et al., ACS Appl. Bio Mater*. **2022**, *5*, 5853.

© The Chemical Society of Japan

β バレルポリンのナノポア化と物質透過性の検討

（群馬大院理工 [1]）○登坂俊行 [1]・神谷 厚輝 [1]
Nanopore formation and molecular transport of β-barrel porin ([1]*Graduate Science and Technology, Gunma University*,) ○Toshiyuki Tosaka,[1] Koki Kamiya,[1]

Protein nanopores have been applied as a biological sensor, such as a sequence of DNA or peptide, into bilayer lipid membrane (BLM) or liposomes[1)]. To detect a biological molecule using the protein nanopore, it is necessary to construct the protein nanopore that is capable of chemical modification and has a constant nanopore size. Outer membrane protein (Omp) from an outer membrane of gram-negative bacteria forms thermally stable β-barrel. Modified Omp has been applied as sensing for small molecule and peptide[2,3)]. In this study, to construct a novel Omp nanopore, we created BtuB nanopore by deleting amino acid residues from the inner β-barrel region of BtuB (Figure 1). Then, the molecular permeability of the BtuB nanopore was investigated using BLM systems and cell-sized liposome.
Keywords : protein nanopore; outer membrane protein; liposome

ナノポア形成タンパク質は平面脂質や人工細胞膜リポソームに再構成することで、DNA シーケンサーに代表されるバイオロジカルセンサに応用されている [1)]。様々な生体分子の検出のためには、化学修飾可能かつ、一定のナノポアを形成するナノポア形成タンパク質の構築が必要である。グラム陰性菌の外膜に存在する Outer membrane protein (Omp)は熱安定的な β バレルを形成し、変異や化学修飾を加えることで、小分子やペプチドなどのセンシングに活用されている [2,3)]。本研究では、Omp 由来の新たなナノポアを構築するため、Omp の一種である BtuB の β バレル内のアミノ酸残基を欠損させ、ナノポアの形成を試みた(図 1)。平面膜パッチクランプ法により変異 BtuB のイオン透過性を検討した。また、変異 BtuB のリポソーム膜への再構成法を検討し、球体膜上でのイオンや小分子の物質輸送を観察した。

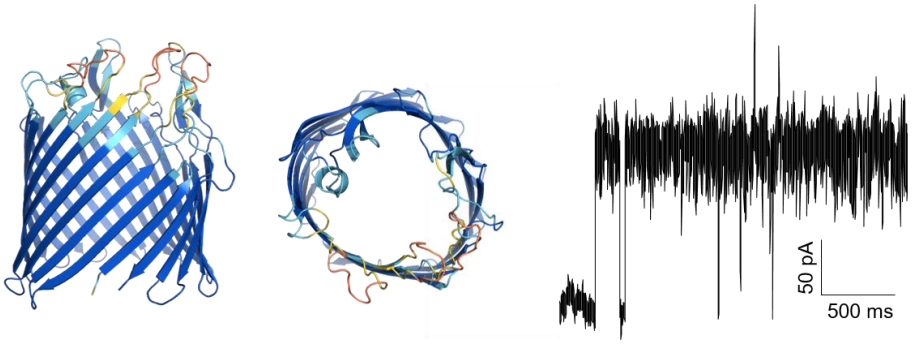


図 1. 変異 BtuB の予測構造と BtuB のイオン電流シグナル

1) Nehra, A. Ahlawat, Sing, S. K. P. *Sensors Actuators, B Chem*. 2019, 284, 595-622.
2) Minij Kim, et al., *ACS Sens*. 2023. 8, 7, 2673-2680.
3) Toshiyuki Tosaka, Koki Kamiya., *ACS Appl. Nano Mater*., 2022, 5, 5, 6149-6158

© The Chemical Society of Japan

Docking simulation および Molecular dynamics simulation を用いたペプチドリガンドの *in silico* panning

（東農工大工[1]・筑波大医[2]）○川井 春香[1]・三浦 大明[1]・桐 升[1]・浅野 竜太郎[1]・津川 若子[1]・藤田 祥子[1]・川野 竜司[1]・広川 貴次[2]・塚越 かおり[1]・池袋 一典[1]
In silico panning of peptide ligands using docking simulation and molecular dynamics simulation ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2]*Faculty of Medicine, University of Tsukuba*) ○Haruka Kawai,[1] Daimei Miura,[1] Sheng Tong,[1] Ryutaro Asano,[1] Wakako Tsugawa,[1] Shoko Fujita,[1] Ryuji Kawano,[1] Takatsugu Hirokawa,[2] Kaori Tsukakoshi,[1] Kazunori Ikebukuro[1]

Peptide ligands have numerous functions by interacting with proteins. As there are enormous peptide sequence patterns, it is inefficient to evaluate the candidate peptides *in vitro* for screening. Recently, *in silico* evaluation tools have advanced significantly. AlphaFold2, an artificial intelligence tool, can predict protein structures from amino acid sequences based on known protein structures and sequence data. We are trying to develop an efficient screening method for functional peptides through *in silico* evaluation using docking simulation and molecular dynamics simulation after structure prediction of various peptides. This method is being applied to three models: first, the development of a small single-chain antibody with protein A affinity; second, the modification of a peptide/protein pair to enable protein conjugation; third, the design of peptide ligands to improve the reaction specificity of an enzyme. The results will be presented in this presentation.
Keywords : In silico panning; Peptide; Screening; Docking simulation; Molecular dynamics simulation

ペプチドリガンドは、タンパク質と相互作用し、多くの機能を持つ可能性がある。しかし、ペプチド配列の候補は多く、多数の候補ペプチドを *in vitro* でスクリーニングすることは非効率的である。近年、*in silico* 評価ツールが著しく発達している。人工知能ツールである AlphaFold2[1)]は、学習させた既知のタンパク質構造と配列情報をもとに、アミノ酸配列からタンパク質構造を予測することが可能である。そこで、当研究室では、様々なペプチドを設計し、構造予測後、ドッキングシミュレーションおよび分子動力学シミュレーションを用いて *in silico* で評価することによる、効率的な機能的ペプチドのスクリーニング法の開発を試みている。現在、プロテイン A 精製を可能にすることを目指し、プロテイン A 親和性を付与した低分子一本鎖抗体の開発、タンパク質の連結を可能にするペプチド/タンパク質ペアの改変、スペルミジン脱水素酵素の反応特異性向上を目指したペプチドリガンドの開発の 3 つを試みている。本報告ではこれらの結果について紹介する。

1) Highly accurate protein structure prediction with AlphaFold. Jumper J, Evans R, Pritzel A, et al. *Nature.* **2021**, *596*, 583-589.

© The Chemical Society of Japan

寛容なタンパク質認識特性を持つ酸化的フォールディング促進剤の開発

（農工大院工[1]・徳島大先端酵素学研究所[2]・KISTEC[3]）○鈴木 洸希[1]・野尻 涼矢[1]・齋尾 智英[2]・村岡 貴博[1,3]
Development of an oxidative protein folding promoter using host-guest interactions ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2]*Institute of Advanced Medical Sciences, Tokushima University,* [3]*Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology*) ○Koki Suzuki,[1] Ryoya Nojiri,[1] Tomohide Saio,[2] Takahiro Muraoka[1,3]

Proteins are significant biological macromolecules for pharmaceutical purposes. To express their biological functions, it is essential for them to fold into their native structure. In vivo, protein disulfide isomerase (PDI) assists oxidative protein folding. The CGHC domains of PDI promote disulfide bond formation and exchange reactions. PDI also has a hydrophobic pocket inside its U-shaped structure that captures a folding intermediate. This proximity effect between the folding intermediate and the active sites results in efficient native structure formation. Inspired by these features, we have developed a cyclodextrin-based oxidative protein folding promoter that can interact with proteins. We evaluated the effect of the developed molecule. As a result, the developed molecule showed a higher effect than glutathione, a typical folding promoter, under higher concentration conditions than in the past.
Keywords : Cyclodextrin; Protein; Folding; Thiol

バイオ医薬品の有効成分であるタンパク質は、その生物学的機能を発揮するため、天然構造へと折り畳まれる必要がある。特に、配列中にシステイン残基を含むタンパク質は、フォールディング過程においてジスルフィド結合の導入や組み換えが不可欠である。生体内では protein disulfide isomerase (PDI)が、高い酸化還元活性を示す CGHC 配列を持っており、その役割を果たしている。また、PDI は U 字型構造内部に疎水性ポケットを持っており、フォールディング中間体を取り込む性質を持つ。一般的な酵素が持つ基質認識特性と異なり、この疎水性ポケットには特異性低く基質タンパク質が取り込まれる。この性質により、PDI はタンパク質間の凝集を抑制しつつ、フォールディング中間体と活性部位を近接させる効果によって、効率的な天然構造形成を実現している。PDI が持つこれらの特徴から着想を得て、我々はタンパク質と相互作用可能なシクロデキストリンに、酸化還元活性を持つチオール基を結合させた化合物を開発した。

還元変性状態の BPTI を用いて、開発分子の酸化的フォールディング促進効果を評価した。その結果、従来よりも高濃度条件下において、代表的なフォールディング促進剤であるグルタチオンと比べ、開発分子が高いフォールディング促進効果を示した。

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 18. 高分子：口頭A講演

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 D341(3号館 [4階] 341)

[D341-4am] 18. 高分子

座長：戸谷 匡康、大背戸 豊

日本語
9:00 ~ 9:10
[D341-4am-01]
蛍光修飾タンパク質を利用した水溶性高分子の識別と分類

○若林 壮樹[1]、長谷川 史穏[1]、澤田 敏樹[1]、芹澤 武[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[D341-4am-02]
遺伝子改変した繊維状ウイルスの銀ナノ粒子生成能の制御

○三部 優太[1]、芹澤 武[1]、澤田 敏樹[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[D341-4am-03]
骨補修材を指向したペプチド/コラーゲン配向化複合膜上でのヒドロキシアパタイトの結晶成長制御とその構造解析

○橋詰 愛香[1]、松原 翔吾[1]、樋口 真弘[1] (1. 名工大院工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[D341-4am-04]
リシンおよびイソロイシン由来ビニル共重合体の合成と細胞接着性評価

○月山 聖麻[1]、西村 慎之介[1]、古賀 智之[1] (1. 同志社大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[D341-4am-05]
自己組織化ペプチドをグラフト鎖に有するポリエステルの合成

○長谷川 海希[1]、西村 慎之介[1]、古賀 智之[1] (1. 同志社大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[D341-4am-06]
BACH1を標的とした高効率触媒的RNA切断機能付与型人工核酸 (CANA) による膵臓癌治療薬開発 III -*in vitro*解析に基づく分子設計指針の構築-

堀内 結翔[1]、五十嵐 優希[1]、稲垣 雅仁[4]、松本 和代[1]、大村 美香[3]、荒木 保幸[1]、三瓶 悠[2]、西嶋 政樹[1]、山吉 麻子[2]、中瀬 生彦[3]、○和田 健彦[1] (1. 東北大学、2. 長崎大学、3. 大阪公立大、4. 名古屋大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[D341-4am-07]
カチオン性セルロースの合成と抗菌性評価(I)−置換度による影響−

○小淵 康平[1]、齋藤 美希[1]、齊藤 玉緒[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] (1. 上智大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:10 ~ 10:20
[D341-4am-08]
部分2-デオキシ化アミロースの酵素的グラフト化によるキチンナノファイバーの疎水化
○山本 直輝[1]、戸谷 匡康[1]、門川 淳一[1] (1. 鹿児島大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[D341-4am-09]
酵素触媒共重合によるグルコサミノ2-デオキシグルカンの合成
○宮原 雄太[1]、戸谷 匡康[1]、門川 淳一[1] (1. 鹿児島大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[D341-4am-10]
光重合による高強度セルロースマテリアルの開発 (I) -強度に及ぼすモノマー及びセルロース含量の効果-
○松本 恵人[1]、松井 新大[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘 [1]、藤田 正博[1] (1. 上智大学)

英語
10:40 ~ 10:50
[D341-4am-11]
双性イオン修飾シクロデキストリンの合成研究（VI）
蛍光基修飾のためのリンカー導入
○小泉 寛太[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)

英語
10:50 ~ 11:00
[D341-4am-12]
FRET効果を利用した新規アミラーゼ基質の合成(VI):
アミラーゼ基質ポリマーの合成
○山本 祐己[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
11:00 ~ 11:10
[D341-4am-13]
癌細胞選択的薬物導入システムの構築と機能評価III: 膵臓癌悪性化抑制薬剤導入を目指して
○加藤 ひらり[1]、東 亮太、荒木 保幸[2]、西嶋 政樹[2]、松本 光代[3]、中瀬 生彦[4]、大村 美香[4]、山吉 麻子[1]、五十嵐 和彦[1] (1. 東北大学多元研、2. 東北大院医、3. 長崎大院医歯薬、4. 阪公大院理)

日本語
11:10 ~ 11:20
[D341-4am-14]
活性炭触媒によるキチンオリゴ糖の脱水縮合反応
○安田 辰輝[1]、佐川 拓矢[1]、橋詰 峰雄[1] (1. 東京理科大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[D341-4am-15]
ポリアニリン/高分子電解質ゲル複合体の合成と電気物性評価

© 2024 公益社団法人日本化学会

○金泉 杏美[1]、大背戸 豊[2] (1. 奈良女大院生活工学、2. 奈良女大学院工)

日本語

11:30 ~ 11:40

[D341-4am-16]

プログラムを用いた汎用高分子の構造異性体全列挙

臼杵 義亨[1]、堤 拓朗[1,2]、長谷部 航平[1]、小林 正人[1,2,3]、松岡 慶太郎[1,2]、武次 徹也[1,2,3]、○佐田 和己[1,2] (1. 北大院総化、2. 北大院理、3. 北大WPI-ICReDD)

© 2024 公益社団法人日本化学会

蛍光修飾タンパク質を利用した水溶性高分子の識別と分類

（東工大物質理工）○若林壮樹・長谷川史穏・澤田敏樹・芹澤 武

Identification and Classification of Water-Soluble Polymers Using Fluorescence-Modified Proteins

(*School of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*)
○Souki Wakabayashi, Shion Hasegawa, Toshiki Sawada, Takeshi Serizawa

Water-soluble synthetic polymers play an important role in human daily life and industry fields, whereas their potential risks to the environment have gained attention recently. Therefore, facile methods to detect and identify the released water-soluble polymers in the water environment will be required. In this study, we demonstrated a strategy for the identification and classification of the polymers using fluorescently modified proteins. Multivalent discriminative fluorescence signals were generated for various analytes based on interactions of several different proteins, allowing the identification and classification of water-soluble polymers using multivariate analysis.

Keywords :Protein, Water-Soluble Polymer, Environmentally Responsive Fluorescent Molecule, Linear Discriminant Analysis

マイクロプラスチックによる海洋汚染が近年大きな問題となっており、最近ではさらに水溶性高分子による汚染も懸念されはじめている。そのため、環境中の水溶性高分子を簡便に検出・同定する手法が求められている。我々はこれまでに、高分子に結合するペプチドに環境応答性蛍光分子を導入したセンサーが、水溶性高分子の識別に有用なことを明らかにしてきた[1)]。より多様な高分子を精緻に識別するためにはペプチドの最適化が必須となるが、高分子の識別を可能とするペプチドを自在に設計することは困難である。本研究では、水溶性高分子と多点で相互作用可能なタンパク質に着目し、高分子との相互作用を同様に蛍光シグナルとして取得し、水溶性高分子識別のため素子としてタンパク質の有用性を明らかにすることを目的とした（Figure 1）。

環境応答性蛍光分子を導入した複数のタンパク質と高分子を相互作用させ、得られる蛍光シグナルに線形判別分析（LDA）を適用した結果、各高分子を適切に識別できることがわかった。これは、タンパク質それぞれと用いた高分子とが異なる相互作用を示すためと考えられ、蛍光修飾タンパク質を用いた水溶性高分子の識別が可能であることを見出した。

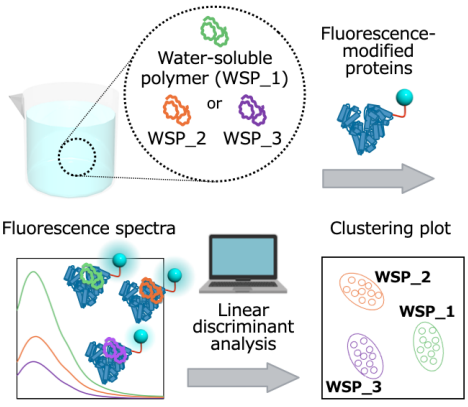


Figure 1. Schematic diagram of identification and classification of water-soluble polymers by fluorescent signals.

1) S. Suzuki, T. Sawada, T. Serizawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 55978; S. Hasegawa, T. Sawada, T. Serizawa, *ACS Appl. Bio Mater.* **2023**, *6*, 4598.

© The Chemical Society of Japan

遺伝子改変した繊維状ウイルスの銀ナノ粒子生成能の制御

（東工大物質理工）○三部優太・芹澤　武・澤田敏樹

Control of the Capability for the Synthesis of Silver Nanoparticles of Genetically Engineered Filamentous Viruses (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuta Mibe, Takeshi Serizawa, Toshiki Sawada

M13 phage, one of the filamentous viruses, has attractive characteristics as material components due to the liquid crystalline properties and the designable functionalization by genetic engineering. The construction of a new strategy to control the properties of the phage expands the potential use of phage as functional soft material components. In this study, we focused on silver nanoparticles, which have high antimicrobial activity, and explored the synthetic capability of silver nanoparticles by genetically engineered phages displaying dipeptide on their surfaces. The production capabilities of silver nanoparticles by the phages were characterized by the production amounts of silver nanoparticles quantified based on optical density values after certain incubation. The results suggest that the size and shape of the silver nanoparticles can be controlled by the dipeptide sequence on the surface of the phage.

Keywords : Phage, Filamentous Viruses, Biomineralization, Silver Nanoparticle

繊維状ウイルスの一種である M13 バクテリオファージ（ファージ）は、遺伝子改変により機能化でき、さらに液晶性を示すことが知られている。近年では、それらの特性を利用することでファージ自身をマテリアル素材として利用する研究が展開されている。最近、我々はファージの遺伝子改変を適切に利用することで、ファージ集合体が示す機能物性を合目的的に制御できる可能性を見出している。本研究では、高い抗菌活性をもつ銀ナノ粒子に着目し、遺伝子工学によりファージ表層のタンパク質のアミノ酸の改変が、ファージが元来示す銀ナノ粒子生成能に与える効果を明らかにし、ファージと銀ナノ粒子からなる抗菌材料を構築することを目的とした。ファージの主要外殻タンパク質の表層に、ジペプチドを提示するよう遺伝子改変し、それらファージと硝酸銀をそれぞれ混合し、ミネラリゼーションにより生成される銀ナノ粒子の生成能を評価した（Figure 1）。その結果、ジペプチドの提示により、銀ナノ粒子のサイズや形態の制御が可能であることが示された。

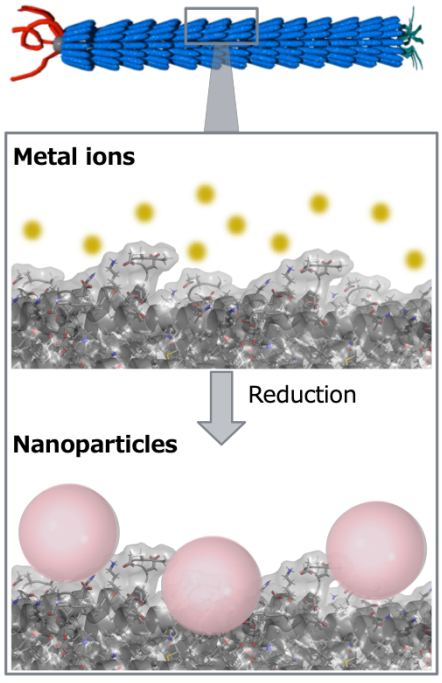


Figure 1. Schematic illustration of biomineralization at the phage surface

© The Chemical Society of Japan

骨補修材を指向したペプチド/コラーゲン配向化複合膜上でのヒドロキシアパタイトの結晶成長制御とその構造解析

（名工大院工）○橋詰 愛香・松原 翔吾・樋口 真弘

Controlled Crystal Growth of Hydroxyapatite on Oriented Collagen-Peptide Composite Films for Bone Repair Materials and Its Structural Analysis (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Aika Hashizume, Shogo Matsubara, Masahiro Higuchi

Hydroxyapatite (HAp), one crystal phase of calcium phosphate, is the major inorganic component of bone. HAp has high biocompatibility, and bone repair materials are being developed using HAp. We have reported that HAp can be mineralized on *β*-turn peptides containing glutamic acid residues as templates. In addition, bone strength depends on the orientation of HAp on the template. Therefore, we suggest that creation of templates that can control the direction of HAp crystal growth could promote bone repair by mineralization.

In this study, we synthesized *β*-turn peptides having HAp mineralization ability as templates, and the peptides were grafted on collagen. The *β*-turn peptides grafted collagen fibrils were immobilized on the substrates by the vertical dipping method to form the HAP mineralization templates having aligned collagen fibril orientation. The obtained HAp orientated crystals formed on the substrate were analyzed in detail using SEM, TEM, and XRD. Furthermore, we prepared complexes with different grafting ratios of peptides to collagen. By comparing the graft rations, we determined the optimal formation conditions for bone repair materials.

Keywords : Hydroxyapatite; Mineralization; β-turn peptide; Collagen; Bone repair material

リン酸カルシウムの一結晶相であるヒドロキシアパタイト（HAp）は、骨を構成する主な無機成分であり、その生体内親和性の高さから、HAp を用いた骨の補修材の研究が進められている。我々はグルタミン酸を含む*β*-ターンペプチドをテンプレートとして HAp ミネラリゼーションが選択的に生じることを報告した。また、骨の強度は HAp の配向性に依存する。したがって、HAp の結晶成長方向を制御できるテンプレートを作製することで、ミネラリゼーションによる骨の修復を促すことが可能となる。本研究では、HAp 形成のテンプレートとして、この*β*-ターンペプチドをグラフトしたコラーゲン合成し、垂直浸漬法によりコラーゲン繊維の配向が揃ったテンプレートを基板上に形成した。作製したテンプレート上での HAp の形成と配向を SEM、TEM、XRD により確認した(Fig. 1)。また、コラーゲンに対するペプチドのグラフト率の異なる複合体を作製し、これらを比較することにより骨補修材形成に最適な条件の検討を行った。

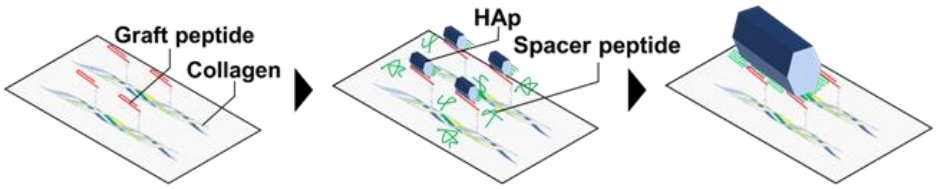


Fig. 1. Schematic picture of HAp mineralization on orientated *β*-turn peptides grafted collagen fibrils.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

リシンおよびイソロイシン由来ビニル共重合体の合成と細胞接着性評価

（同志社大理工[1]）○月山 聖麻[1]・西村 慎之介[1]・古賀 智之[1]

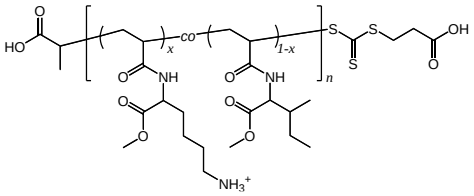
Synthesis of Lysine- and Isoleucine-derived vinyl copolymers and their cell adhesion property

([1]*Depart. of Molec. Chem. & Biochem., Doshisha University*) ○Shoma Tsukiyama,[1] Shinnosuke Nishimura,[1] Tomoyuki Koga[1]

Adsorption of growth factors on artificial scaffold materials promotes cell growth and differentiation. It has been reported that cationic/hydrophobic balance of the scaffolds is important for the adsorption of growth factors[1)]. In this study, we designed amino acid-derived amphiphilic copolymers composed of lysine- and isoleucine-derived vinyl monomers (NAKMe, NAIMe) for functional artificial scaffolds. The cationic/hydrophobic properties of these polymers can be easily adjusted by changing the copolymer composition. Five polymers (P(x)) with controlled chain length and lysine content (x) were synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (Fig. 1). The polymers were immobilized on glass surfaces via photo-triggered radical reaction by using silane coupling agent containing benzophenone. Cell adhesion behaviors on the surfaces were evaluated with respect to the effect of copolymer composition.

Keywords : Amino Acid; RAFT Polymerization; Cell Adhesion; Artificial Scaffold; Amphiphilic

人工足場材料のカチオン性/疎水性バランスを適切に設計することで成長因子の吸着量を変えることができ、細胞の増殖や分化挙動の制御が可能となる[1)]。本研究では成長因子の吸着能を有する人工足場材料の開発を目指し、リシンおよびイソロイシン由来ビニルモノマー (NAKMe, NAIMe) からなるポリマーを設計した。これらは共重合組成によりカチオン性/疎水性を容易に調整することができる。具体的に、可逆的付加開裂連鎖移動重合により重合度 (*n*)、多分散度 (*Đ*) が制御されたリシン含有量 (x) の異なる 5 種類のポリマー (P(x)) を合成した (Fig. 1)。ベンゾフェノンを有するシランカップリング剤を用いることでガラス基板表面に各種ポリマーを固定化し、細胞接着性評価を行った。



Polymer	*n*	*Đ*	NAKMe : NAIMe
P(0.2)	69	1.33	0.21 : 0.79
P(0.4)	63	1.34	0.41 : 0.59
P(0.6)	56	1.32	0.60 : 0.40
P(0.8)	52	1.33	0.83 : 0.17
P(1)	52	1.33	1.00 : 0.00

Fig. 1 Molecular structure of amino acid-derived amphiphilic copolymers, P(x) (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1).

1) Statistic Copolymers Working as Growth Factor-Binding Mimics of Fibronectin. W. Zhang *et al.*, *Adv. Sci.*, **2022**, *9(21)*, 2200775.

© The Chemical Society of Japan

自己組織化ペプチドをグラフト鎖に有するポリエステルの合成

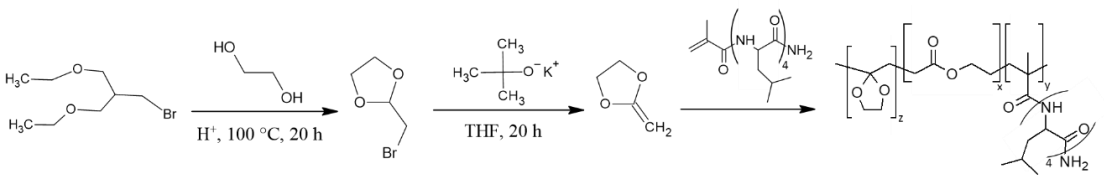
（同志社大理工 [1]）○長谷川海希 [1]・西村慎之介 [1]・古賀智之 [1]
Synthesis of self-assembling peptide-grafted polyester ([1]*Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University*) ○ Miki Hasegawa,[1] Shin-nosuke Nishimura,[1] Tomoyuki Koga[1]

Peptides are known to self-assemble into various supramolecular structures through hydrogen bonding, offering nanomaterials with a wide range of properties. In particular, the presence of β-sheet structure in materials enhances their mechanical strength [1)]. Therefore, this research aims to synthesize a polyester grafted with peptides that self-assemble into β-sheets, such as leucine-based peptides. Here we report the preparation of a peptide-grafted polyester via radical copolymerization of 2-methylene-1,3-dioxolane, a cyclic ketene acetal (CKA), and tetraleucine macromonomer. Tetraleucine with methacryloyl group at *N*-terminus was produced using Solid Phase Peptide Synthesis. The CKA was obtained in a two-step synthesis with a 20% yield after purification. The CKA was then polymerized under N_2 at 120°C for 20 hours utilizing VAm-110 as an initiator, resulting in a polyester with 80% ring-opening. Similar parameters are employed to investigate the copolymerization of the peptide and CKA monomers.

Keywords: Self-assembling peptide, Polyester, Cyclic ketene acetal, Radical ring-opening polymerization

ペプチドの水素結合による自己組織化を利用して、様々な特性を持つ材料の設計が可能である。特に β-シート性ペプチドは、材料に優れた機械的特性をもたらす [1)]。本研究では、β-シート構造に自己組織化するオリゴペプチドをグラフト化したポリエステルの新規合成を目標としている。

実際にテトラロイシンペプチドマクロモノマーと 2-メチレン-1,3-ジオキソラン(CKA)のラジカル開環重合によりポリエステルの合成を行った。*N* 末端に重合性の官能基を有するテトラロイシンは固相合成法により合成した。CKA の合成は 2 段階で行い、単離・精製後回収率 20%で得られた。CKA モノマーのラジカル開環重合を、開始剤に VAm-110 を用いて、120°C で 20 時間 N_2 中で行ったところ、CKA が 80%開環したポリエステルが得られた。この重合条件でペプチドマクロモノマーと CKA モノマーの共重合について検討した。



1) Spider silk-inspired peptide multiblock hybrid copolymers for self-healable thin film materials. T. Koga, T. Morishita, Y. Harumoto, S. Nishimura, N. Higashi, *Mater. Adv.*, **2021**, *2*, 7851.

© The Chemical Society of Japan

BACH1 を標的とした高効率触媒的 RNA 切断機能付与型人工核酸 (CANA) による膵臓癌治療薬開発Ⅲ - *in vitro* 解析に基づく分子設計指針の構築 -

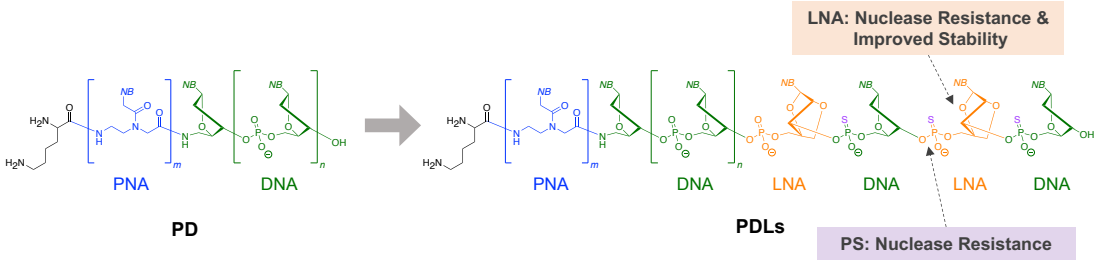
（東北大多元研 [1]・東北大院医 [2]・長崎大院医歯薬 [3]）○堀内 結翔 [1]・石渡 望 [1]・藤田 一寿 [1]・西嶋 政樹 [1]・三瓶 悠 [3]・荒木 保幸 [1]・松本 光代 [1,2]・山吉 麻子 [3]・五十嵐 和彦 [2]・和田 健彦 [1*]

Construction of Chimeric Artificial Nucleic Acids (CANA) toward Pancreatic Cancer Treatments by Inhibition of Transcription Factor BACH1 Ⅲ: Establishment of Molecular Design Strategy Based on *In Vitro* Analysis ([1]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*, [2]*Graduate School of Medicine, Tohoku University*, [3]*Graduate School of Biomedical Sciences, Nagasaki University*) ○ Yuto Horiuchi,[1] Nozomu Ishiwata,[1] Kazutoshi Fujita,[1] Masaki Nishijima,[1] Yu Mikame,[3] Yasuyuki Araki,[1] Mitsuyo Matsumoto,[1,2] Asako Yamayoshi,[3] Kazuhiko Igarashi,[2] Takehiko Wada[1*]

To apply oligonucleotide therapeutics as pharmaceuticals, we have proposed and demonstrated a novel design strategy of chimeric artificial nucleic acids (CANAs) to improve off-target effects and low therapeutic potency issues.[1)] In this study, we set the mRNA of the transcription factor BACH1, which plays an important role in the malignant transformation and metastasis of pancreatic cancer, as the target RNA and investigated the effects of DNA and PNA unit lengths and the junction position of the CANA on the hybrid stabilities *in vitro*. The enhancement of the turnover numbers of the RNase H mediated catalytic target RNA cleavage reaction was also investigated.

Keyword: Oligonucleotide Therapeutics; Chimeric Artificial Nucleic Acids; Catalytic cleavage of target RNA; RNase H; Pancreatic Cancer.

核酸医薬の実用化に向け、我々は触媒回転数の向上に基づく極少量での治療力向上が期待される高効率触媒的標的 RNA 切断機能付与型人工核酸 (CANA) の展開研究に取り組んできた[1)]。本研究では、膵臓癌悪性化に関与する転写因子 BACH1 の RNA を標的とし、DNA の 5'側に PNA を導入した従来の PD CANA を基本骨格とし、DNA 部位の 3'側を LNA および PS 結合で修飾することにより細胞内に存在するエクソヌクレアーゼ耐性を付与した 3 種類の PDLs CANA を合成した。これら CANA の *in vitro* における標的 RNA との複合体安定性や RNase H を介した触媒的 RNA 切断機能などを検討し、CANA の分子設計指針の構築に取り組んだ結果を報告する。



1) M. Inagaki, et al., *Chem. Lett.* **2019**, *48 (4)*, 341–344.

© The Chemical Society of Japan

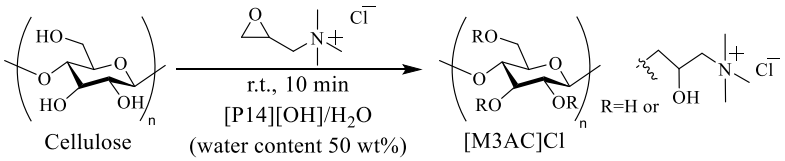
カチオン性セルロースの合成と抗菌性評価(I)-置換度による影響-

(上智大理工)○小淵康平・齋藤美希・齊藤玉緒・竹岡裕子・陸川政弘・藤田正博
Synthesis and Antibacterial Properties of Cationic Cellulose (I)- Effect of Degree of Substitution- (*Department of Materials and Life Sciences, Sophia University*) ○Kohei Obuchi, Miki Saito, Tamao Saito, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, Masahiro Yoshizawa-Fujita

Cellulose is an abundant natural material with low environmental impact. On the other hand, it is known that cationic polymers show antibacterial properties. We have synthesized cationic celluloses introduced trimethylammonium group ([M3AC]Cl) with various degree of substitution (*DS*) values. In this study, the antibacterial property of [M3AC]Cl was investigated. [M3AC]Cl with various *DS* values (0.36, 0.71, 1.4, 1.5, and 2.0) was synthesized and was used to perform disk diffusion tests for *Escherichia coli (E. coli*) and *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*). [M3AC]Cl (*DS* value = 0.71, 1.4, 1.5, 2.0) showed the antibacterial properties for *B. subtilis*, while [M3AC]Cl showed no antibacterial property for *E. coil* regardless of the *DS* values.
Keywords : Cellulose, Pyrrolidinium hydroxide, Cationic cellulose, Antibacterial property

セルロースは、地球上に豊富に存在し、環境負荷の小さい天然材料である。一方、カチオン性ポリマーは、抗菌性を持つことが知られている。これまで、置換度(*DS* 値)の異なるカチオン性セルロースの合成を行ってきた。本研究では、それらカチオン性セルロースの抗菌性を調べた。

トリメチルアンモニウム基を有するカチオン性セルロース([M3AC]Cl)の合成を水酸化ピロリジニウム水溶液（[P14][OH]/H_2O）中で行った（式）。*DS* 値の異なる 5 種類の[M3AC]Cl (*DS* = 0.36、0.71、1.4、1.5、2.0)を用いて、ディスク拡散法により *Escherichia coli* (*E. coli*)および *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*)に対する抗菌性を調べた。*E. coli* では、いずれの *DS* 値においても、[M3AC]Cl の周囲に阻止円は観察されなかった。一方、*B. subtilis* では、*DS* 値が 0.71 以上のとき、[M3AC]Cl の周囲に阻止円が観察された。 [M3AC]Cl は、*B. subtilis* に対して抗菌性を示すことがわかった。



Scheme. Synthesis of [M3AC]Cl in [P14][OH]/H_2O.

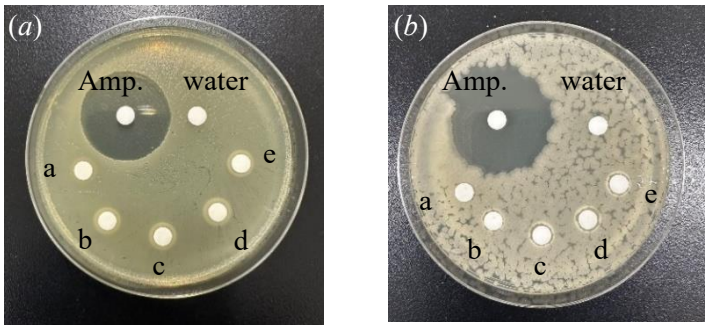


Figure. Disk diffusion test of [M3AC]Cl for *E. coli*. (*a*) and *B. subtilis* (*b*) (Amp.: ampicillin, a: *DS* value = 0.36, b: 0.71, c: 1.4, d: 1.5, e: 2.0).

© The Chemical Society of Japan

部分 2-デオキシ化アミロースの酵素的グラフト化によるキチンナノファイバーの疎水化

（鹿児島大院理工）○山本 直輝・戸谷 匡康・門川 淳一

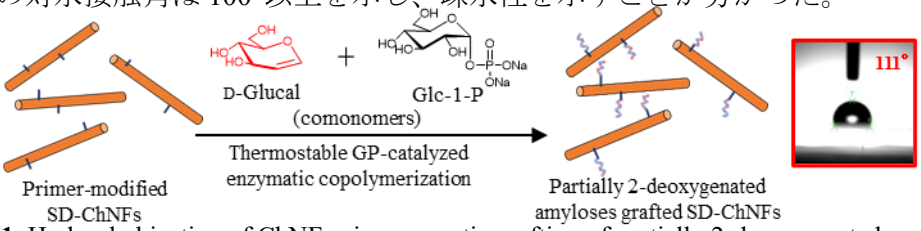
Hydrophobization of chitin nanofibers by enzymatic grafting of partially 2-deoxygenated amyloses (*Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University*)

○Naoki Yamamoto, Masayasu Totani, Jun-ichi Kadokawa

Chitin is one of the most abundantly distributed polysaccharides, but most of it remains as unutilized. Recently, nanofibrillation has been identified as one of the useful approaches for materialization of chitin. We previously reported the preparation of self-assembled chitin nanofibers (ChNFs) via regeneration from an ion gel with an ionic liquid using methanol[1]. Furthermore, the bundles of ChNFs were disentangled by electrostatic repulsion, giving rise to individual thin fibrillar materials, named scaled-down ChNFs (SD-ChNFs)[2]. We also found that partially 2-deoxygenated amyloses, produced by thermostable glucan phosphorylase (GP)-catalyzed enzymatic copolymerization of D-glucal and α-D-glucose 1-phosphate (Glc-1-P) as comonomers using a maltotriose primer, was hydrophobic[3,4]. In this study, we investigated the preparation of hydrophobic ChNFs via enzymatic grafting of partially 2-deoxygenated amyloses by thermostable GP-catalyzed enzymatic copolymerization from the primers modified on SD-ChNFs (**Scheme 1**). The water contact angle of partially 2-deoxygenated amylose-grafted SD-ChNF film was observed over 100°, indicating its hydrophobicity.

Keywords: Chitin nanofiber; Hydrophobization; Enzymatic polymerization; Hydrophobic polysaccharide; Partially 2-deoxygenated amylose

キチンは自然界に豊富に存在する天然多糖であるが、そのほとんどが未利用である。近年、キチンの有効な活用方法としてナノファイバー化が注目されている。我々は、イオンゲルからメタノールを用いてキチンを再生させると自己組織的にキチンナノファイバー（ChNF）が得られることを見出した[1]。また、部分的に脱アセチル化した ChNF を酢酸溶液中で超音波処理をすることで、静電反発の効果により ChNF のバンドルが解繊したスケールダウンキチンナノファイバー（SD-ChNF）が得られることも明らかにした[2]。一方、我々はマルトトリオースをプライマー、D-グルカールおよび α-D-グルコース 1-リン酸（Glc-1-P）をコモノマー、マルトトリオースをプライマーに用いた耐熱性グルカンホスホリラーゼ（GP）酵素触媒共重合で得られる部分 2-デオキシ化アミロースが疎水性を示すことを報告している[3,4]。本研究では、SD-ChNF 上にプライマーを修飾後、上記の共重合により疎水性多糖を酵素的にグラフトした（**Scheme 1**）。得られた SD-ChNF 誘導体フィルムの対水接触角は 100°以上を示し、疎水性を示すことが分かった。



Scheme 1. Hydrophobization of ChNFs via enzymatic grafting of partially 2-deoxygenated amyloses.

1) J. Kadokawa, A. Takegawa, S. Mine, K. Prasad, *Carbohydr. Polym.*, **84**, 1408(2011).
2) T. Hashiguchi, K. Yamamoto, J. Kadokawa, *Carbohydr. Polym.*, **270**, 118369(2021).
3) J. Kadokawa, S. Nakamura, K. Yamamoto, *Processes,* **8**, 1070(2020).
4) S. Abe, K. Yamamoto, J. Kadokawa, *Asian J. Org. Chem.*, **11**, e202100763(2022).

© The Chemical Society of Japan

酵素触媒共重合によるグルコサミノ 2-デオキシグルカンの合成

（鹿児島大院理工）○宮原 雄太・戸谷 匡康・門川 淳一
Synthesis of Glucosamino-2-Deoxyglucan by Enzymatic Copolymerization (*Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University*) ○Yuta Miyahara, Masayasu Totani, Jun-ichi Kadokawa

Natural polysaccharides express important functions depending on their chemical structures. Therefore, unnatural polysaccharides can be expected to exhibit new functions and properties. On the other hand, enzymatic polymerization is useful for the synthesis of well-defined polysaccharides because it proceeds in high control of regio- and stereoselectivities. Glucan phosphorylase (GP) is an enzyme that catalyzes the enzymatic polymerization using α-D-glucose 1-phosphate (Glc-1-P) and maltooligosaccharide as a monomer and primer, respectively, to produce amylose[1]. Moreover, GP can recognize analog substrates of Glc-1-P such as α-D-glucosamine 1-phosphate (GlcN-1-P) and D-glucal because this enzyme shows weak substrate specificity[2]. Therefore, in this study, we investigated the synthesis of glucosamino-2-deoxyglucan with highly reactive amino groups, a new unnatural polysaccharide, by GP-catalyzed enzymatic copolymerization of GlcN-1-P and D-glucal (Figure 1). We confirmed the structure of glucosamino-2-deoxyglucan by ^{1}H NMR spectrum and MALDI-TOF-MS of the isolated product.

Keywords : Enzymatic polymerization; Glucan phosphorylase; Copolymerization; Unnatural polysaccharide; Glucosamino-2-deoxyglucan

天然多糖はその化学構造に応じた重要な機能を発現している。そのため非天然型多糖からは新規な機能や様々な特性の発現が期待できる。酵素触媒重合は、位置及び立体選択的に重合が進行するため構造明確な機能性多糖の合成に有用である。グルカンホスホリラーゼ（GP）は、α-D-グルコース 1-リン酸（Glc-1-P）をモノマー、マルトオリゴ糖をプライマーとしてアミロースを得る重合を触媒する酵素である [1]。また、GP は基質特異性の緩さを有することから、Glc-1-P と構造の似た α-D-グルコサミン 1-リン酸（GlcN-1-P）および、D-グルカールを基質として認識することが見出されている [2]。本研究では、GlcN-1-P、D-グルカールをコモノマーに用いた酵素触媒共重合により高い反応性のアミノ基を有する新規な非天然型多糖であるグルコサミノ 2-デオキシグルカンの合成を検討した（Figure 1）。単離した生成物の ^{1}H NMR および MALDI-TOF-MS 測定結果から、グルコサミノ 2-デオキシグルカンの構造を確認した。

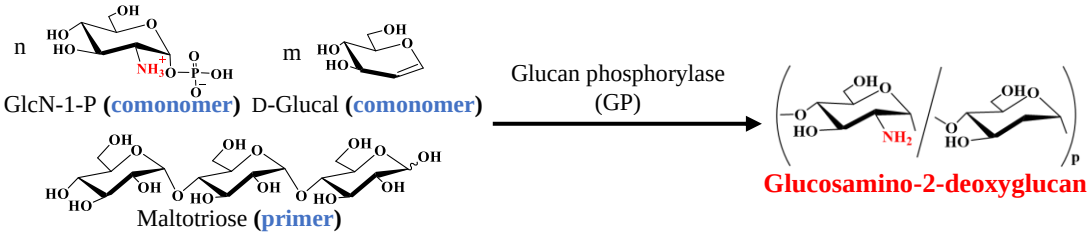


Figure 1. Enzymatic synthesis of glucosamino-2-deoxyglucan

1) S. Shoda, H. Uyama, J. Kadokawa, S. Kimura, S. Kobayashi *Chem. Rev.***2016**, 116, 2307.
2) J. Kadokawa, *Polym. J.* **2022**, 54, 413.

© The Chemical Society of Japan

光重合による高強度セルロースマテリアルの開発 (I)
–強度に及ぼすモノマー及びセルロース含量の効果–

（上智大理工）○松本恵人・松井新大・竹岡裕子・陸川政弘・藤田正博
Development of Cellulose Materials with High Strength by Photopolymerization (I) -Effect of Amounts of Monomer and Cellulose on Strength- (*Department of Materials and Life Sciences, Sophia University*) ○Keito Matsumoto, Arata Matsui, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, Masahiro Yoshizawa-Fujita.

Cellulose has attracted attention as a sustainable material due to its low cost and abundance on Earth. Although there is a need to dissolve and process cellulose under mild conditions, it is insoluble in typical solvents such as water and organic solvents. On the other hand, 3D printing, which is a processing method, is expected to be an environmentally friendly technology due to a distributed production system. In this study, the composites based on 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([C_4mim]Cl), cellulose, and an ionic liquid (IL) monomer were fabricated by 3D printing and photopolymerization. To use the cellulose solution as an ink for a 3D printer, the optimum IL monomer and cellulose amounts were investigated. As a result of varying these amounts in the ink, the optimum IL monomer and cellulose amounts were 2.9 and 11 wt%, respectively, for obtaining a 3D structure.
Keywords : Cellulose; Ionic liquids; Photopolymerization; 3D printing

セルロースは、低コストで地球上に豊富に存在していることから、持続可能な材料として注目されている。温和な条件下でセルロースを溶解、加工することが求められているものの、水、有機溶媒など汎用溶媒には難溶である。一方、加工方法の 1 つに 3D プリンティングが挙げられ、生産拠点の分散化に対応できるため、環境負荷の少ない技術として期待できる。本研究では、セルロース溶解性イオン液体(IL)である 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([C_4mim]Cl)、セルロース、IL モノマー[1]からなるインクを作製し、3D プリンティングと光重合により高強度 3 次元構造物を作製することを目的とした。3D プリンティング後の造形物を図 1 に示す。インク中の[C_4mim]Cl とセルロース含量をそれぞれ 3.00 と 0.30 g に固定し、IL モノマーの含量を 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 g と変化させ、格子構造をプリントした。0.10 g の時、目的とする格子構造が得られた。IL モノマーの含量を 0.10 g に固定し、セルロースの含量を変化させた結果、0.38 g のとき、目的とする格子構造が得られた。IL モノマー0.10 g (2.9 wt%)、セルロース 0.38 g (11 wt%)のとき、最も成型忠実性が高い 3D 構造物が得られた。

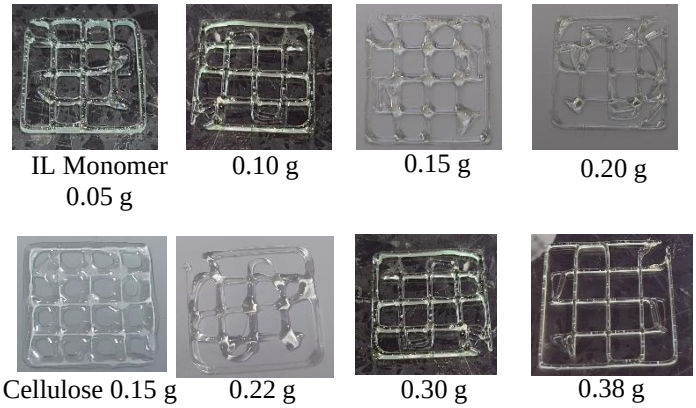


Figure 1. Grid layers after 3D printing with various amounts of IL monomer and cellulose.

1) M. Murakami, Y. Kaneko, J. Kadokawa, *Carbohydr. Polym.*, **2007**, 69, 378-381.

© The Chemical Society of Japan

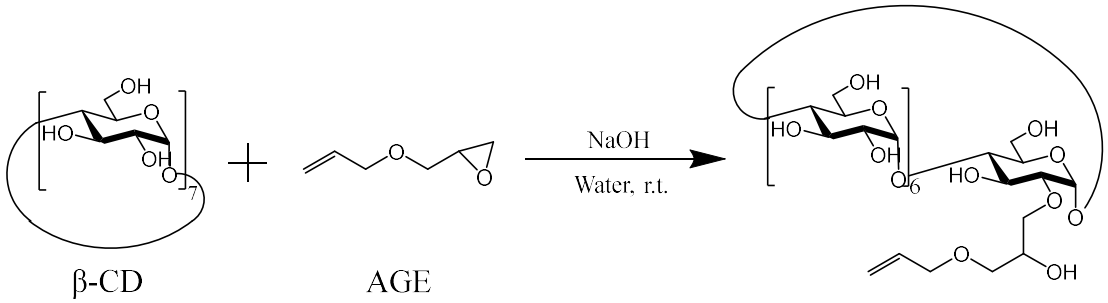
Synthetic Studies of Zwitterionic Modified Cyclodextrins (VI): Linker introduction for fluorescent group modification

(*[1]Grad. Sci.&Engin., Saitama University, [2]Adv. Inst. Innov. Tech., Saitama University, [3]Strategic Res. Ctr., Saitama University*) ○Kanta Koizumi[1], Takahiko Matsushita[1,2,3], Tetsuo Koyama[1], Ken Hatano[1,2,3], Koji Matsuoka[1,2,3]

Keywords: Cyclodextrin, Zwitterion, Liposome

Phospholipids, the main component of biological membranes, are zwitterions with both positive and negative charges in the head group. It has been reported that spherical polymers with zwitterionic modification adhered to the cell membrane on the surface of red blood cells by electrostatic forces, causing aggregation of the red blood cells[1)]. This aggregation is thought to have occurred because the molecule is spherical and its adhesion surface to the cell membrane is not limited, and it adheres to red blood cells in all directions. We hypothesized that if a molecule that can introduce zwitterionic ions in only one direction is used, the adhesion surface to the cell membrane would be limited and cell-cell aggregation would not occur. Since cyclodextrins (CDs) have a ring structure of 6-8 glucose molecules, with a primary hydroxyl group on one side of the ring and a secondary hydroxyl group on the opposite side, the use of CDs was considered in our synthetic research. It was expected that introduction of a zwitterion on one side of the CD ring system causing adhesion to the cell membrane, and chemical modification on the other side giving possibility to provide some function on the cell membrane.

The adhesiveness of zwitterion-modified CDs to phospholipid membranes is evaluated by their affinity to liposomes, which are prepared as a cell membrane model. Introduction of fluorescent groups into zwitterion-modified CDs in advance allows to measure the fluorescence intensity of the liposomes or observe them with a fluorescence microscope. In this report, the details of the results of the introduction of a linker to modify fluorescent groups will be presented.



1) Xifei Yu, *et al.*, *Nature Materials*, **2012**, *11*, 468-476.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of Novel Amylase Substrates Using FRET Effect (VI): Preparation of Polymer-type Amylase Substrate

([1]Grad. Sci.&Engin. Saitama University, [2]Adv. Inst. Innov. Tech. Saitama University, [3]Strategic Res. Ctr. Saitama University) ○Yuki Yamamoto[1], Takahiko Matsushita[1,2,3], Tetsuo Koyama[1], Ken Hatano[1,2,3], Koji Matsuoka[1,2,3]

Keywords: Glycan; Amylooligosaccharides; FRET; Polymerization; Amylase;

Human α-amylase, an enzyme involved in carbohydrate metabolism, is divided into two types: S-type amylase (HSA), secreted by the salivary glands, and P-type amylase (HPA), secreted by the pancreas. Since amylase secretion increases when there is an abnormality in each organ, the development of a rapid, sensitive, and simple method for measuring blood amylase activity and the two types of amylase isozymes will lead to the early detection of these organ diseases. Methods utilizing the FRET effect have been studied to achieve these conditions hitherto. In a previous our study[1)] , an amylase-sensitive fluorogenic polymeric substrate was reported. In the absence of amylase in the measurement system, intramolecular FRET effect occurred and acceptor-derived fluorescence was observed. However, when amylase was present in the system, hydrolysis of the donor-containing sugar chains occurred. The distance between the donor and the acceptor changed to longer, so the FRET effect went away. Therefore, when amylase was added, the acceptor-derived fluorescence decreased with time and the donor-derived fluorescence increased. In addition, synthesis of glycopolymers having sugar chains up to hexasaccharides including donor fluolophors was accpmplished, and the results suggested that the longer the sugar chain length, the greater the difference in the rate of degradation of sugar chains by HPA and HSA, and the more sensitive the amylase isozyme activity measurement became.

To improve the sensitivity of amylase isozyme activity measurement by further extending the sugar chain length was examined in this study. Thus, a glycopolymer whose sugar chain consists of eight glucose residues as a candidate of the amylase substrate was designed and the multistep synthesis was carried out.

In this presenteation, a synthetic assembly of Amylase Substrate Polymers by radical polymerization from a octasaccharidic FRET donor monomer, a FRET acceptor monomer, and acrylamide will mainly be reported.

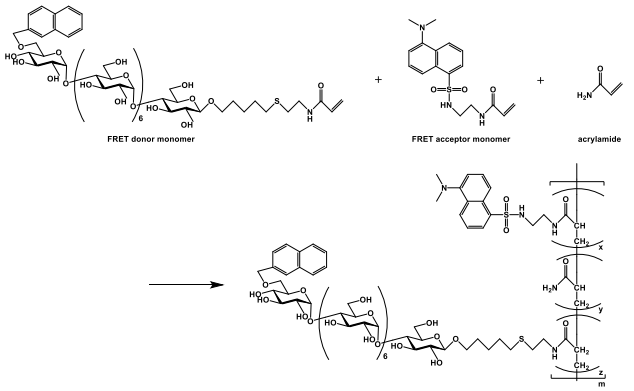


Fig. 1 Constructionsis of Amylase Substrate Polymers

1) K. Matsuoka, *et al*., *ACS Macro Lett*., **2012**, *1*, 266.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

癌細胞選択的薬物導入システムの構築と機能評価Ⅲ：膵臓癌悪性化抑制薬剤導入を目指して

（東北大多元研[1]・東北大院医[2]・長崎大院医歯薬[3]・阪公大院理[4]）○加藤 ひらり[1]・東 亮太[1]・荒木 保幸[1]・西嶋 政樹[1]・松本 光代[1,2]・山吉 麻子[3]・五十嵐 和彦[2]・大村 美香[4]・中瀬 生彦[4]・和田 健彦[1*]

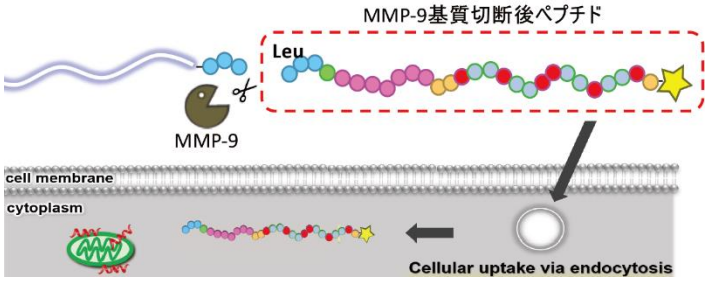
Construction and Evaluation of Cancer Cell Selective Drug Delivery System Ⅲ:Development pancreatic cancer of a selective drug delivery system to suppress the malignant progression ([1]*IMRAM, Tohoku University,* [2]*Grad. Sch. Medicine, Tohoku University,* [3]*Nagasaki University,* [4]*Osaka Metropolitan University.)* ○ [1]Hirari Kato, [1]Ryota Azuma, [1]Yasuyuki Araki, [1]Masaki Nishijima, [1,2]Mitsuyo matsumoto, [3]Asako Yamayoshi , [2]Kazuhiko Igarashi, [4]Ikuhiko Nakase, [4]Mika Omura, [1*]Takehiko Wada

Recently, a large number of anticancer drugs have been developed and used for clinical application. However, side effects and cytotoxicity, mainly due to drug delivery into normal cells, have been pointed out as serious issues to be improved. Here, we developed a cancer cell-selective intracellular delivery system consisting of three functional modules, i.e., oligoarginine peptide (R8), polyethylene glycol (PEG), and matrix metalloproteinase (MMP) substrate peptide. Oligoarginine, one of the most popular cell-penetrating peptides, has been used to enhance the cellular uptake of molecules. To provide cancer cell specificity, oligoarginine was conjugated with PEG via MMPs substrate peptide, which is expected to act as a cancer cell-responsive cleavable linker because MMPs are known to be specifically overexpressed in cancer cells. In this design, the PEG chain was used to reduce non-specific protein adsorption. We worked on its development for pancreatic cancer therapeutics and studied its effects on intracellular behavior.

Keywords: Cell penetrate peptides, Matrix metalloproteinase, Cancer cell selective delivery, Drug delivery system (DDS), Cellular membrane uptake capability, pancreatic cancer

癌は世界の主要な死因の 1 つであり、癌治療薬が数多く開発されている。しかし標的細胞のみならず正常細胞にも送達され、深刻な副作用や毒性を誘起するなど解決すべき課題が指摘されている。本課題解決法の 1 つとして、標的癌細胞のみに薬物を選択的に送達可能な DDS 開発が注目され、膨大な種類の DDS が報告されている。

我々は悪性度の高い癌細胞特異的に過剰発現される Matrix MetalloProteinases-9 (MMP-9) に注目し、標的癌細胞近傍でのみ細胞膜透過性を活性化出来得る、ポリエチレングリコール (PEG) 複合化オリゴアルギニンの設計･合成および機能評価に取組んできた。その結果、MMP-9 認識ペプチドをリンカーとした PEG 複合化オリゴアルギニンシステムが、Hep G2 など悪性度の高い癌細胞で過剰発現する内在性 MMP-9 をトリガーとし癌細胞選択的取込を実現可能であることを報告した。本研究では、膵臓癌治療薬への展開を目指し、核酸医薬との複合化と細胞取込挙動解析に取組んだ。



© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

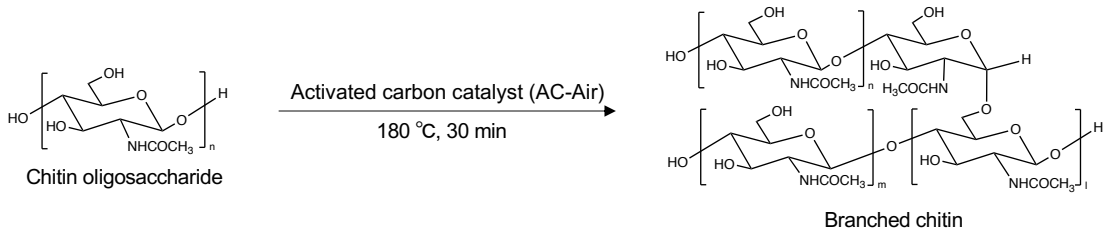
活性炭触媒によるキチンオリゴ糖の脱水縮合反応

（東理大工）○安田 辰輝・佐川 拓矢・橋詰 峰雄
Dehydration Condensation of Chitin Oligosaccharides by Activated Carbon Catalysts (*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Tatsuki Yasuda, Takuya Sagawa, Mineo Hashizume

Chitin is the most abundant marine biomass, and it has received attention as a feedstock of biomaterials due to its biocompatibility and antibiotics. However, its intrinsic poor solubility hinders its effective use. The purpose of this study is to synthesize branched chitin oligosaccharides, which has high solubility, from chitin oligosaccharides by mixing them with activated carbon catalyst and heating them at high temperature. Chitin oligosaccharides (containing degree of polymerization n = 1-7, average degree of polymerization: 1.18) were mixed with air-oxidized activated carbon catalyst (AC-Air) at the substrate/catalyst ratio of 1.25 (w/w) and heated and stirred at about 180 °C for 30 minutes. MALDI-TOF MS measurements and HPLC measurements using a SEC column of the obtained solid suggested that intermolecular dehydration condensation proceeded.
Keywords: Chitin; Activated Carbon Catalyst; Intermolecular Dehydration Condensation

キチンは海洋中最大の賦存量を有するバイオマスであり、その生体適合性、抗菌性からバイオマテリアルの原料として注目されているが、その難溶性が有効活用の妨げとなっている[1]。我々は直鎖状のキチンを分岐構造とすることで溶解性を向上できると着想した[2]。本研究は、キチンオリゴ糖を活性炭触媒と混合して高温加熱することにより、高い溶解性を有する枝分かれキチンを合成することを目的とする（Scheme 1）。

活性炭（AC）を空気気流下、425 °C で 4 時間加熱することで、カルボキシ基等（全酸量：2.9 mmol/g、カルボン酸量：1.3 mmol/g）を有する空気酸化活性炭（AC-Air）を調製した。キチンオリゴ糖（重合度 n = 1–7 を含む、平均重合度 1.18）を AC-Air と基質触媒比 1.25 (w/w)で混合し、約 180 °C で 30 分間加熱攪拌した。得られた固体を MALDI-TOF MS 測定や HPLC 測定（SEC カラム）を行ったところ、MALDI-TOF MS 測定では 9 量体までのキチンオリゴ糖が確認され、HPLC 測定では原料のキチンオリゴ糖と比べ、保持時間の短いピークが確認されたことから、分子間脱水縮合が進行したことが示唆された。



Scheme 1. Dehydration condensation of chitin oligosaccharides.

1) M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Kuroki, S. Ito, A. Fukuoka, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3760–3763.
2) 平井宏和, 西村祐一, 三輪智弘, 高木宏基, *触媒*, **2023**, *65*, 41–47.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

ポリアニリン/高分子電解質ゲル複合体の合成と電気物性評価

（奈良女大院生活工学[1]・奈良女大院工[2]）○金泉 杏美[1]・大背戸 豊[2]

Synthesis of polyaniline/polyelectrolyte gel composites composed and its electronic conductive properties

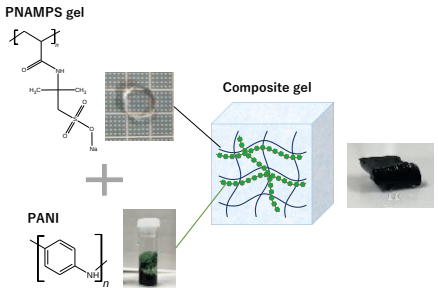
([1]*Graduate School of Human Centered Engineering, Nara Women's University*, [2]*Faculty of Engineering, Nara Women's University*) ○Ami Kaneizumi[1], Yutaka Ohsedo[2]

We synthesized conducting polymers inside polyelectrolyte gels and evaluated the electrical properties of the composite gels to create new conductive materials. The composite gels were obtained by synthesizing polyaniline through oxidative polymerization of aniline in a polyelectrolyte gel using sodium 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid as the monomer. The evaluation of the electrical properties of the composite gels suggests that the internal structure of the gel affects the electronic conductivity of the composite polyaniline component.

Keywords : Polyelectrolyte gels; Composite gel materials; Gel materials; Conducting polymer

講演者らは、新規ゲル材料創製研究の一環として、高分子ゲル化剤/導電性高分子系複合材料や電解質ゲル等の導電性複合ヒドロゲル材料の新規創製を行ってきた [1−4]。本研究では新規導電性ヒドロゲル材料の創製を目的として、高分子電解質ゲルと導電性高分子との相互作用に基づく効率的な導電性網目形成が期待できる複合化法による導電性ヒドロゲル材料の合成を検討する。今回は、高分子電解質ゲル母体内での電子電導性網目形成を導電性高分子ポリアニリンについて行い、得られたゲル複合体の電気物性を評価した。

ゲル複合体の合成は、1) 高分子電解質ゲルの合成、2) ゲル内での導電性高分子の合成により行った (Scheme 1)。まず電解質ゲルとしてスルホン酸ナトリウムを含む水溶性アクリルモノマーである NAMPS を選択して種々の架橋度のヒドロゲルを合成した。次にこれら高分子電解質ゲル内でアニリン/塩酸系の過硫酸アンモニウムによる酸化重合を行うことで、高分子電解質ゲル PNAMPS と導電性高分子ポリアニリン PANI のゲル複合体を合成した。得られたゲル複合体の電気物性を評価した結果、ゲル複合体がポリアニリンに基づいた半導体レベル 10^{-4} S/cm の電子電導性を有しており、また母体である高分子電解質ゲルの網目構造がポリアニリンの電子導電性に影響していることが示唆された。



Scheme 1. Synthesis of polyaniline/polyelectrolyte hydrogel composites.

1) Y. Ohsedo, K. Saruhashi, H. Watanabe, N. Miyamoto, *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 9602. 2) Y. Ohsedo, M. Sasaki, *Gels*, **2022**, *8*, 469. 3) Y. Ohsedo, M. Sasaki, *New J. Chem.*, **2023**, *47*, 17817. 4) Y. Ohsedo, A. Kaneizumi, *Gels*, **2023**, *9*, 819.

© The Chemical Society of Japan

プログラムを用いた汎用高分子の構造異性体全列挙

（北大院総化[1]・北大院理[2]・北大 WPI-ICReDD[3]）臼杵 義亨[1]・堤 拓朗[1,2]・長谷部 航平[1]・小林 正人[1,2,3]・松岡 慶太郎[1,2]・武次 徹也[1,2,3]・○佐田 和己[1,2]

Enumerations of the Structural Isomers of Organic Commodity Polymers ([1]*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, [2]*Faculty of Science, Hokkaido University,* [3]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) Gikyo Usuki[1], Takuro Tsutsumi[1,2], Kohei Hasebe[1], Masato Kobayashi[1,2,3], Keitaro Matsuoka[1,2], Tetsuya Taketsugu[1,2,3], ○Kazuki Sada[1,2]

In this study, we demonstrate the development of an enumeration program for all polymer structural isomers. The molecular formula and functional groups of the unit structure are used as inputs for the enumeration. The enumeration of nylon 6, as $C_6H_{11}NO$ and one amide group, revealed 387 polymer structural isomers. A literature survey revealed that 35 isomeric polymers had been already reported among them. Thus, the reported isomers were about 10% of the total of the isomers, indicating that many unexplored or unregistered polymers exists. We further enumerated polychloroprene and poly(vinyl phenol), and 42 and 79 structural isomers exists, respectively. These results clearly indicate that many structural isomers of commodity polymers have not been synthesized or explored yet. Therefore, at present, the variations of the polymer samples are not sufficient to elucidate the real structure-activity relationships between the unit structure of polymers and their structures or properties such as higher-order structures, mechanical properties, and thermos-responsive properties, due to their limited numbers.

Keywords : Organic Polymers, Structural Isomers, Commodity Plastics, Enumeration, Polymer Informatics

有機高分子の高次構造・物性・機能はユニット構造とユニット構造間に働く分子間相互作用によって支配されており、その分子間相互作用はユニット構造を構成する分子式と官能基に深く相関すると考えられる。そのため、ユニット構造をデザインし、機能などと相関する研究が活発に行われている。しかしながら、それらの多くは重合系が確立されたモノマーから合成される高分子に限定されており、必ずしも広い高分子空間を研究対象としたものではない。

そこで、本研究では、ユニット構造の官能基と分子式を入力とした高分子構造異性体を全列挙するプログラムの作成と、汎用高分子のユニット構造について、全列挙を行った結果について報告する。まず、ナイロン 6 の異性体全列挙したところ、387 種の高分子構造異性体が確認できた。文献検索から、報告例のあるものは 35 種類であり、全体の 1 割にも満たない。さらにポリクロロプレンやポリ（ビニルフェノール）を全列挙したところ、それぞれ 42 種類と 79 種類の高分子構造異性体が明らかになった。これらは簡単な汎用高分子であっても、その構造異性体の多くが未合成・未探索であり、研究対象となる高分子が合成法・主鎖構造に縛られたものであることを示している。このことはユニット構造と高次構造・物性・機能等との構造活性相関の解明が十分ではないことを示唆する。

© 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21日(木) 13:00 ~ 15:10 A1443(14号館 [4階] 1443)

[A1443-4pm] 19. コロイド・界面化学

座長：藤森 厚裕、堂ノ下 将希

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1443-4pm-01]
潤滑油の特性に及ぼす超分岐高分子の添加効果
○高橋 裕[1]、Yuzhong He[2]、登阪 雅聡[2]、水上 雅史[1]、山子 茂[2]、栗原 和枝[1] (1. 東北大、2. 京大)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1443-4pm-02]
擬似体液を用いたボロンドープダイヤモンド薄膜へのヒドロキシアパタイト複合化
○高橋 菜々海[1]、佐川 拓矢[1]、近藤 剛史[1]、橋詰 峰雄[1] (1. 東京理科大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1443-4pm-03]
繊維状ウイルスの集合化制御とその特性評価
○成田 裕紀[1]、芹澤 武[1]、澤田 敏樹[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1443-4pm-04]
蛍光プローブ含有脂質ベシクル分散液に対する界面活性剤の添加効果
○浅岡 千夏[1]、半澤 将希[2]、小倉 卓[2]、キム ユナ[1]、飯村 兼一[1] (1. 宇都宮大学大学院、2. 日光ケミカルズ株式会社)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1443-4pm-05]
液滴の接触線におけるピン止め抑制による金属単層膜の作製
○島田 透[1]、Mohammad Hossain[2]、芝本 幸平[3]、米本 幸弘[4]、功刀 資彰[5]、北島 正弘[6,7] (1. 弘大、2. キング・ファハド石油鉱物大、3. 都立大、4. 熊大、5. 浙江大、6. 物材機構、7. 横国大)

英語
13:50 ~ 14:00
[A1443-4pm-06]
非対称に置換されたπ拡張テトラチアフルバレン誘導体の合成ならびにその金基板への固定化
○堂ノ下 将希[1]、山内 美穂[1,2,3,4] (1. 九大先導研、2. 九大I2CNER、3. 九大K-NETs、4. 東北大AIMR)

14:00 ~ 14:10
休憩

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1443-4pm-07]
非両親媒性フッ素系誘導体とくし形共重合体の混合分子膜中に於ける相分離形態制御の新展開

© 2024 公益社団法人日本化学会

○塩田 祥貴[1]、藤井 一輝[2]、藤森 厚裕[1] (1. 埼玉大学大学院、2. 埼玉大工)

日本語
14:20 ~ 14:30
[A1443-4pm-08]
組織分子膜の手法による12-ヒドロキシステアリン酸修飾ナノダイヤモンドのキャラクタリゼーション

○山岸 由衣[1]、坂本 將真[2]、蓮沼 優香[1]、藤森 厚裕[1] (1. 埼玉大学大学院、2. 埼玉大工)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1443-4pm-09]
12-ヒドロキシステアリン酸修飾ナノダイヤモンドを含むチキソトロピー性溶媒ゲル塗膜の調製とその評価

○蓮沼 優香[1]、山岸 由衣[1]、徐 愷[1]、藤森 厚裕[1] (1. 埼玉大学大学院)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1443-4pm-10]
球晶形成能を有するアザカリックスアレーン含有共重合体の組織分子膜形成と金属捕集挙動

○照井 綾真[1]、塩田 祥貴[2]、芝崎 祐二[3]、藤森 厚裕[2] (1. 埼玉大工、2. 埼玉大院理工、3. 岩手大理工)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1443-4pm-11]
糖鎖系高分子を用いた界面分子膜の形態形成とその制御

○中田 遼真[1]、奈良 知叡[1]、Rokibul Hasan Rumon[2]、藤森 厚裕[2] (1. 埼玉大工、2. 埼玉大院理工)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1443-4pm-12]
2種の機能性有機フィラーを含む延伸配向フッ素系ポリマー/カーボンナノチューブ複合材フィルムの構造物性

○朱 品榕[1]、Rokibul Hasan Rumon[1]、徐 愷[1]、藤森 厚裕[1] (1. 埼玉大学大学院)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

潤滑油の特性に及ぼす超分岐高分子の添加効果

(東北大 NICHe[1]・京大化研 [2])
○高橋 裕 [1]・He Yuzhong[2]・登阪 雅聡 [2]・水上 雅史 [1]・山子 茂 [2]・栗原 和枝 [1]

Effect of Hyperbranched Polymers as Additive on Lubrication Properties of Base Oil

([1]*New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University*, [2]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○ Yutaka Takahashi,[1] Yuzhong He,[2] Masatoshi Tosaka,[2] Masashi Mizukami[1], Shigeru Yamago,[2] Kazue Kurihara[1]

Polymers have been used as additives of lubricants. The polymers used in these previous studies have been limited to those of linear chain structures. In this study, we studied the lubrication properties of hyperbranched polymers as additives in a base oil (PAO) by employing resonance shear measurement and macro friction measurement. These measurements revealed that lubricity of the hyperbranched polymers was superior to that of the linear polymers.

Keywords : Hyperbranched polymer; Lubricant; Polymer additive; Surface forces measurement; Resonance shear measurement

潤滑油の添加剤として高分子は用いられているが、その構造のほとんどが直鎖状のものである。一般的に、潤滑油の低粘度化は低摩擦に有効であるが、境界潤滑 (低速度・高荷重) では、摩耗や焼き付けを引き起こしてしまう。本研究ではこの課題に対し、基油 (PAO) に超分岐高分子を添加した潤滑油の特性を評価した。

5 mg/ml に調製した PAO 溶液の粘度を測定したところ、超分岐高分子 A と直鎖状高分子 B の PAO 溶液の粘度は、それぞれ 16.2 mPa·s と 17.7 mPa·s であった。これらの粘度は PAO の粘度 (13.7 mPa·s) とほぼ同じで低粘度であった。

Fig. 1 は、様々な荷重 (L) における高分子 A を添加した潤滑油の共振ずり測定の結果である。空気中で基板同士が接触している状態 (MC、摺動しない状態) を基準としたとき、ピーク強度 (U_{out}/U_{in}) は閉じ込め状態の試料の摩擦に相関する。L = 4.0 mN での MC ピークに対する強度比は、高分子 A (12%) < 高分子 B (20%) < PAO (35%) であり、高分子 A が低摩擦、より高い潤滑性を示すことが分かった。**Fig. 2** は摩擦試験の測定結果である。境界潤滑 ((速度)/(荷重) <0.05) では、高分子 A の添加によって摩擦係数が大きく減少し、優れた潤滑性を示した。これは、共振ずり測定の結果による高分子 A が閉じ込め状態において構造化しにくいという結果とよく一致した。

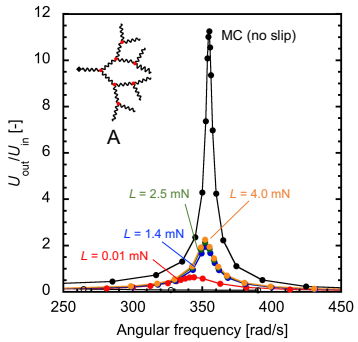


Fig. 1 Resonance curves for in PAO solutions of the hyperbranched polymer, A.

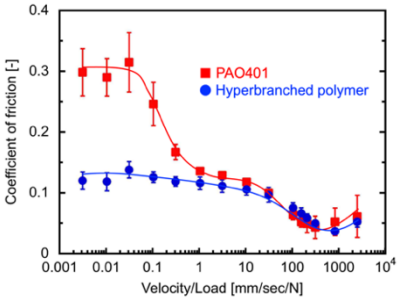


Fig. 2 Friction coefficients of lubricants as a function of velocity/load. The solid lines are included to guide the eye.

© The Chemical Society of Japan

擬似体液を用いたボロンドープダイヤモンド薄膜へのヒドロキシアパタイト複合化

（東理大工[1]・東理大創域理工[2]）○高橋 菜々海[1]・佐川 拓矢[1]・近藤 剛史[2]・橋詰 峰雄[1]

Hydroxyapatite Deposition on Boron-Doped Diamond Thin Films Using Simulated Body Fluids ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*, [2]*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Nanami Takahashi,[1] Takuya Sagawa,[1] Takeshi Kondo,[2] Mineo Hashizume[1]

Boron-doped diamond (BDD) is expected to be used as conductive materials because it exhibits excellent hardness, chemical stability, and electrical conductivity. In this study, the deposition of bioactive hydroxyapatite (HAp) layers on BDD thin films using biomimetic processes was performed in order to prepare artificial bone materials that can be stimulated electrically. The BDD substrates were pretreated with UV light irradiation for hydrophilization and then soaked in aqueous $CaCl_2$ and K_2PO_4 solutions alternately (alternated soaking process, ASP) to deposit calcium phosphate on the substrate. Finally, the substrates were incubated in 1.5SBF, 1.5-fold concentrated simulated body fluids (SBF). The resulting substrates were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The deposits consisting of plate-like structures, corresponding to HAp, were observed on the substrate surfaces by SEM. EDX measurements confirmed that these deposits contained Ca and P elements. The results demonstrated that the pretreated BDD substrates induced HAp deposition in SBFs.

Keywords: Hydroxyapatite; Boron-Doped Diamond; Simulated Body Fluid

ボロンドープダイヤモンド（BDD）は高い硬度、化学的安定性をもつ導電性材料としての利用が期待されている[1)]。本研究では、電気刺激を印加可能な人工骨材料の作製のため、BDD 薄膜表面にバイオミメティックな手法により生体活性なヒドロキシアパタイト（HAp）を析出させる方法について検討した（Fig. 1）。シリコン基板上に BDD 薄膜を成膜することで BDD 基板を作製した。この基板に対して UV 光照射を行って親水化したのち、塩化カルシウム溶液とリン酸カリウム溶液に交互に浸漬すること（ASP 処理）によって基板表面にリン酸カルシウムを沈着させた。これら前処理後の基板を擬似体液（SBF）の 1.5 倍濃度の溶液（1.5SBF）に 36.5 ℃で所定時間浸漬した。得られた基板の走査型電子顕微鏡（SEM）観察では、親水化および ASP 処理を施した BDD 基板は未処理のものと比較してより多くの HAp に特有の板状構造を有する析出物が確認された。またエネルギー分散型 X 線分光（EDX）による評価では析出物から Ca および P 元素が検出された。以上より、適切な前処理を施すことで擬似体液中において BDD 薄膜表面への HAp 析出を実現できることが示された。

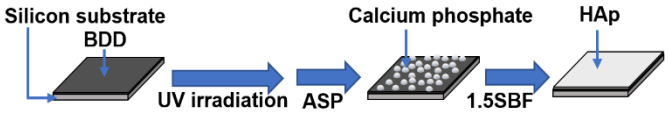


Fig.1. Schematic illustration of this study.

1) I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D. A. Tryk, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 173–178.

© The Chemical Society of Japan

繊維状ウイルスの集合化制御とその特性評価

（東工大物質理工） ○成田裕紀・芹澤　武・澤田敏樹
Structurally controlled assembly of filamentous viruses and their characterization (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Hiroki Narita, Takeshi Serizawa, Toshiki Sawada

M13 phage, which is one of the filamentous viruses, is known to self-assemble into regularly ordered liquid crystalline structures. We have previously reported that the hierarchical assembly of M13 phages acts as components of various functional materials. In this study, we demonstrated the preparation and characterization of M13 phage-based assemblies with a structure controlled in two-dimensional direction on a macro scale to characterize assembled structures and their physical properties. Phage assemblies (in this case, films) were prepared on substrates by dipping the substrates into phage solutions and sweeping up them vertically under various conditions. The assembled structures were characterized. Atomic force microscopy observations revealed that the assembled and oriented structures were dependent on sweeping speed, pH value of the solvent and substrate species. These results indicated that the assembled structure of M13 phage on a substrate was controlled by various factors in phage assembling processes. The results of functional characterizations of the assemblies will be reported in the presentation.

Keywords : Phage, Liquid crystal, Film, Oriented structures, Genetic engineering

M13 ファージは繊維状ウイルスの一種であり、高濃度では液晶配向するほど規則的に集合化することが知られている。我々はM13 ファージの階層的な集合体が様々な機能性マテリアルとしてはたらくことを見出している。本研究では、ファージの集合構造とそれが示す機能物性を評価することを目指し、二次元方向の集合構造がマクロスケールに制御された集合体を構築するための手法を確立することを目的とした。様々な条件下でファージ溶液に基板を浸漬させ、垂直に掃引することで基板上にファージ集合体（フィルム）を調製し、その集合構造や特性を評価した。原子間力顕微鏡観察の結果、基板の種類や、掃引速度、また溶媒の pH の変化によってファージの集合構造や配向状態が変化することがわかった。この際、ファージ分子が形成するドメインのサイズなども変化しており、ファージの集合化時の様々な因子による自在な集合構造形成が可能であることを見出した。発表では、集合構造に加えて集合体の機能物性を評価した結果についても併せて報告する。

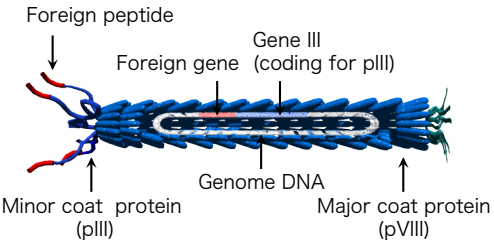


Figure 1. Schematic illustration of M13 phage

© The Chemical Society of Japan

蛍光プローブ含有脂質ベシクル分散液に対する界面活性剤の添加効果

(宇都宮大院[1]・日光ケミカルズ(株)[2]) ○浅岡 千夏[1]・半澤 将希[2]・小倉 卓[2]・キム ユナ[1]・飯村 兼一[1]

Effect of Surfactant Addition to Lipid Vesicle Dispersions Including Fluorescent Probes

([1]Utsunomiya Univ., [2]Nikko Chemicals Co., Ltd.)○Chinatsu Asaoka[1], Masaki Hanzawa[2], Taku Ogura[2], Yuna Kim[1], Ken-ichi Iimura[1]

Inactivation of viruses by surfactants has been reported. In this study, to develop a simple evaluation method for structural changes in a lipid membrane depending on molecular structure and concentration of surfactant, we added various aqueous surfactant solutions to a lecithin vesicle dispersion containing Nile Red as fluorescent probe and evaluated spectroscopic changes in fluorescence and UV-Vis spectra. An anionic sodium lauryl sulfoacetate (LSA-F) and a nonionic nonaethylene glycol monododecyl ether ($C_{12}E_9$), for example, showed different tendency of changes of maximum fluorescence peak position in fluorescence spectra and of absorbance at 300 nm in UV-vis spectra (Fig. 1).

Keywords：Envelope, Surfactant, Vesicle, Virus Inactivation, Fluorescent Probe

界面活性剤によるウイルスの不活化が報告されている。本研究では、界面活性剤の分子構造や濃度に依存した脂質二重膜の構造変化の簡便な評価法の構築を目的とし、蛍光プローブとしてナイルレッドを含むレシチンベシクル分散液に対して様々な界面活性剤の水溶液を添加し、分光学的特性の変化を検討した。

例として、アニオン性界面活性剤のラウリルスルホ酢酸ナトリウム(LSA-F)とノニオン性界面活性剤のノナエチレングリコールモノドデシルエーテル($C_{12}E_9$)を用いた場合の蛍光スペクトルにおける最大蛍光波長と吸収スペクトルにおける 300 nm での吸光度の濃度による変化を Fig. 1 に示す。LSA-F を用いた場合には、臨界ミセル濃度（cmc）以下の濃度で蛍光ピークは高波長側にシフトし、吸光度は低下した。これは LSA-F の添加により、ナイルレッドの周囲環境およびレシチンのベシクル構造が顕著に変化したことを示している。一方、$C_{12}E_9$ を用いた場合には、蛍光ピークの波長は LSA-F の場合と同程度までシフトしたものの、濃度依存性は大きく異なり、吸収スペクトルにおける吸光度の変化もわずかであるなど、LSA-F とは異なる変化の傾向が見られた。

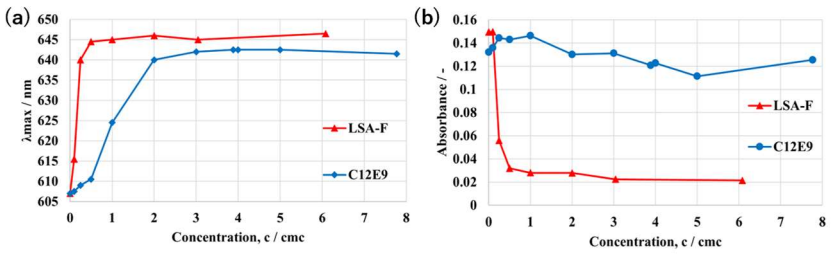


Fig. 1 (a) Wavelength of maximum fluorescence peak in fluorescence spectra and (b) absorbance at 300 nm in UV-vis spectra as a function of concentration for LSA-F and $C_{12}E_9$ aqueous solutions.

© The Chemical Society of Japan

液滴の接触線におけるピン止め抑制による金属単層膜の作製

(弘大教育[1]・キング・ファハド石油鉱物大[2]・都立大理[3]・熊大工[4]・浙江大[5]・物材機構[6]・横国大工[7]) ○島田 透[1]・モハマド カマル ホサイン[2]・芝本 幸平[3]・米本 幸弘[4]・功刀 資彰[5]・北島 正弘[6,7]

Fabrication of Metal Monolayer Films by Suppressing Pinning at the Droplet Contact Line

([1]*Faculty of Education, Hirosaki University*, [2]*King Fahad University of Petroleum and Minerals,* [3]*Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan Public University,* [4]*Faculty of Engineering, Kumamoto University,* [5]*College of Energy Engineering, Zhejiang University,* [6]*National Institute for Materials Science,* [7]*Faculty of Engineering Science, Yokohama National University*) ○Toru Shimada[1], Mohammad Kamal Hossain[2], Kohei Shibamoto[3], Yukihiro Yonemoto[4], Tomoaki Kunugi[5], Masahiro Kitajima[6,7]

Two-dimensional nanoparticle arrays (2DNAs) have created many applications including sensors, printings, diagnostics and photonics. Therefore, the development of a simple fabrication method for 2DNA is required. However, simply dropping an aqueous metal colloidal solution onto a substrate and allowing it to dry as is does not produce a 2DNA; a ring-shaped deposit is formed on the substrate. This phenomenon is known as the coffee ring effect. However, it was found that if the droplet is sandwiched between two other substrates during drying, the pinning of the contact lines is removed and a monolayer pattern is formed[1)]. We report on the optical properties of the 2DNA fabricated by this method, as well as simulation results on the supply of nanoparticles during film formation.

Keywords: Metal Colloidal Solution; Coffee Ring Effect; Metal Nanoparticle Monolayer; Surface Enhancement; Navier-Stokes Equation

金属コロイド粒子が配列した単層膜は、センサー、印刷技術、診断、フォトニクスなど様々な分野での活用が期待されている。このため、簡便な金属コロイド単層膜の作製法の開発が求められている。金属コロイド水溶液を基板上に滴下し、そのまま乾燥させただけでは単層膜は作製されず、リング状の堆積物が基板に形成されてしまう。この現象はコーヒーリング現象として知られている。しかし、液滴を乾燥させる際に、液滴を別の基板で挟むと、接触線のピン止めが外れ、均一な単層膜のパターンを形成できることがわかった[1)]。本発表では、この方法で作製した金属単層膜の光学特性や、膜形成の際のナノ粒子の供給に関するシミュレーション結果について報告をする。

1) Formation and characterization of 2D closely packed arrays of bare gold nanoparticles without aggregation. T. Fujita, K. Shibamoto, ACS Omega **2022**, *7*, 44711.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of an unsymmetrically substituted π-extended tetrathiafulvalene derivative and its immobilization onto a gold electrode

([1]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, [2]*Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University*) ○Masaki Donoshita,[1] Miho Yamauchi[1,2]
Keywords: Redox; π-extended tetrathiafulvalene

Chiral electrodes can be used for various purposes, including asymmetric electrosynthesis[1] and spin filtering.[2] Systems capable of switching chirality (handedness) offer advantages for more advanced applications. However, the reports on such chirality-switchable electrodes are limited, including DNA-based[3] and molecular-motor-based[4] systems. Notably, these systems have chiral carbon centers, and hence, they are regarded as diastereomers. We are aiming at the construction of chirality-switchable metal electrodes based on chiral/achiral conversion, focusing on π-extended tetrathiafulvalene (TTF) derivatives that exhibit changes in molecular shape along with reduction/oxidation (**Fig. 1a**).[5] In an unsymmetrically substituted derivative, neutral/dication conversion is expected to result in chiral/achiral conversion, and the introduction of any external chirality sources during the redox processes may lead to the induction of chirality that can be used for chirality switching. Here, we newly designed and synthesized an unsymmetrically substituted π-extended TTF derivative bearing thiol anchors (compound **1**; **Fig. 1b**) and further prepared gold electrodes modified with **1**.

Four-step synthesis yielded the target compound **1**. The production of **1** was confirmed via ^{1}H NMR experiments. By immersing gold electrodes in the solution of **1**, modified electrodes were obtained. The attachment of **1** was confirmed through the redox wave observed in the cyclic voltammogram obtained using a standard three-electrode system. The surface coverage on Au/mica was determined to be ~2 × 10^{-10} mol cm^{-2} from the area of the oxidation peak.

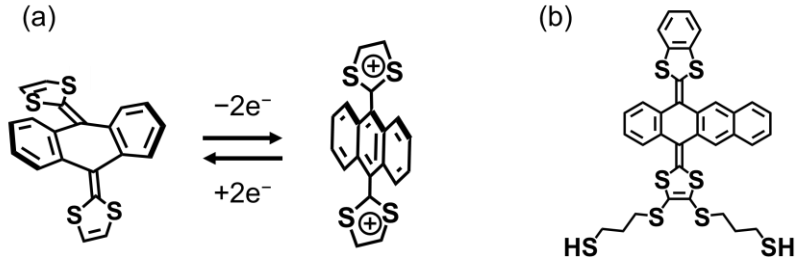


Figure 1. (a) Change in molecular shape of π-extended tetrathiafulvalene derivative on redox process. (b) Molecular structure of compound **1**.

1) Q. Lin *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10033. 2) R. Naaman *et al.*, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3*, 250. 3) T. J. Zwang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15551. 4) M. Suda *et al.*, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2455. 5) M. R. Bryce *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1450.

© The Chemical Society of Japan

非両親媒性フッ素系誘導体とくし形共重合体の混合分子膜中に於ける相分離形態制御の新展開

（埼玉大院理工[1]・埼玉大工[2]）○塩田 祥貴[1]・藤井 一輝[2]・藤森 厚裕[1]

New Developments in the Control of Phase Separated Morphology in Mixed Monolayers of Non-amphiphilic Fluorinated Derivatives and Comb Copolymers

([1]Grad. Sch. Sci. Eng., Saitama Univ., [2]Fac. Eng., Saitama Univ.)
○Yoshiki Shioda[1], Itsuki Fujii[2], Atsuhiro Fujimori[1]

Abstract: It has attempted to refine the control of phase separation in a mixed Langmuir monolayer of a non-amphiphilic fluorinated *s*-triazine derivative and a comb copolymer by utilizing a patterning technique for long chain fatty acid-based mixed monolayers.

Keywords: Mixed Monolayers, Phase Separation, Fluorinated *s*-Triazine Derivatives, Comb Copolymers, Patterning

【序論】 フッ化炭素鎖と炭化水素鎖は混和性に乏しく，これを有する化学種同士は相分離を示す．凝集した炭化水素鎖の「島」を取り囲む，フッ化炭素鎖の膨張相の「海」が形成する『海-島状』相分離形態は一般にナノメーター次元のサイズ制御が難しく，加えてフッ素系界面活性剤の人体残留性の懸念から，昨今の研究発展が停滞する傾向にある．本研究では，ジアミノ-*s*-トリアジン環含有のくし形共重合体と，親水基を持たないフッ素化トリアジン誘導体の系[1, 2]に於いて，長鎖脂肪酸活用時の挙動と比較することで，相分離形態の精密制御を目指した．

【実験】 凝縮相対応の炭化水鎖素成分として，2-vinyl-4, 6-diamino-1, 3, 5-triazine (以下，VDAT)と，octadecyl acrylate (以下，OA)との共重合体を，様々な組成比で得，実験に使用した．また，親水基を持たない tris(perfluorononyl)-*s*-triazine (3[$CF_3(CF_2)_8$]-triazine)を，膨張相対応のフッ化炭素鎖成分として使用した．炭化水素相の形成比較分子としてアラキジン酸($C_{20}A$)を用いた．VDAT : OA 共重合体と 3[$CF_3(CF_2)_8$]-triazine，および $C_{20}A$: 3[$CF_3(CF_2)_8$]-triazine の混合水面上単分子膜を調製し，表面圧-面積(π-A)等温曲線による状態変化(15 ℃)と，原子間力顕微鏡(AFM)による固体基板上転写膜の形態観察を行った．

【結果と考察】 π-A 等温曲線の測定から，VDAT : OA 共重合体と 3[$CF_3(CF_2)_8$]-triazine, 並びに $C_{20}A$: 3[$CF_3(CF_2)_8$]-triazine の混合水面上単分子膜は，いずれも相分離系であることが示された．VDAT : OA 共重合体と 3[$CF_3(CF_2)_8$]-triazine の混合膜形態は，円形ドメイン状，ドーナツ状，中央突起状ドメイン形成など，各種パラメータを振ることによって様々に変化した[1]．ここで，比較として用いた $C_{20}A$ を凝縮相として用いた場合の混合単分子膜形態は，微細な不定形ドメインの形状と被覆面積が混合比に対応して系統的に変化することが示された(Fig. 1)．不定形ドメインの成分は凝集力の高い炭化水素系の $C_{20}A$ であると予測され，$C_{20}A$ 比率の増加と共に，混合膜表面に於けるドメイン被覆率が，合理的に高くなる傾向が観察された．

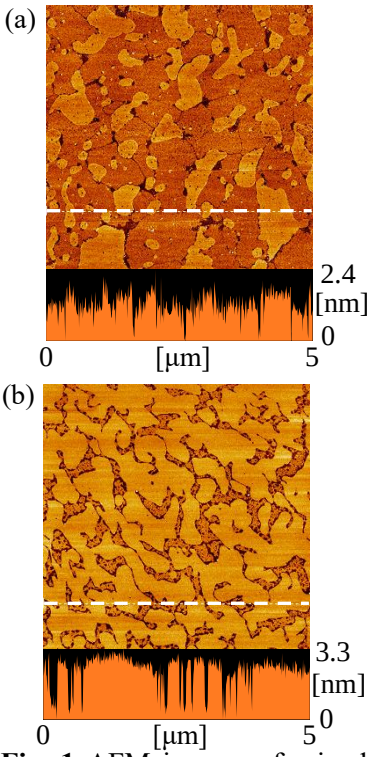


Fig. 1 AFM images of mixed monolayers of (a) $C_{20}A$: 3[$CF_3(CF_2)_8$]-triazine = 3 : 1, and (b) $C_{20}A$: 3[$CF_3(CF_2)_8$]-triazine = 5 : 1 on solids (15 ℃, 20 mN·m^{-1}).

Reference: 1) Y. Shioda, M. Maeda, A. Fujimori, *Colloids Surf. A*, **2023**, *669*, 131475.
2) M. Maeda, Y. Shioda, A. Fujimori, *Colloids Surf. A*, **2022**, *649*, 129429.

© The Chemical Society of Japan

組織分子膜の手法による 12-ヒドロキシステアリン酸修飾ナノダイヤモンドのキャラクタリゼーション

(埼玉大院理工[1]・埼玉大工[2]) ○山岸 由衣[1]・蓮沼 優香[1]・坂本 將真[2]・藤森 厚裕[1]

Characterization of 12-Hydroxystearate-Modified Nanodiamonds Using Method of Organized Molecular Films

([1]Grad. Sch. Sci. Eng., Saitama Univ., [2]Fac. Eng., Saitama Univ.)
○Yui Yamagishi,[1] Yuka Hasunuma,[1] Shoma Sakamoto,[2] Atsuhiro Fujimori[1]

Abstract: As a new candidate for lipophilized nanoparticles to be introduced into cosmetic formulations, 12-hydroxystearate-modified nanodiamonds were prepared and characterized using method of organized molecular films.

Keywords: 12-Hydroxystearic Acid, Nanodiamond, Surface-Modification, Single Particle Layers, Method of Organized Molecular Films

【序論】長鎖脂肪酸によって親油化されたナノ粒子は，化粧品製剤等への導入により紫外線散乱能や無機顔料としての構造色発現の期待がもたれる[1, 2]．本研究ではチキソトロピー性添加剤としての能力を有する 12-ヒドロキシステアリル鎖修飾の無機ナノ粒子を新規に調製した．ここでは先行研究に於いて扱ったステアリン鎖修飾ナノダイヤモンドと比較を行いながら，その界面単層膜挙動について検討した．

【実験】粒径 5 nm のナノダイヤモンド(以下, ND. ダイセル(株)提供)の最外層表面に，油/水界面修飾法[1, 2]を用いて，12-ヒドロキシステアリン酸，およびステアリン酸による化学修飾を行った．化学修飾の達成は赤外(IR)分光法，並びに熱重量測定(TG)による修飾鎖の昇温脱離挙動から確認した．それぞれ超純水上に単粒子膜展開を行い，表面圧-面積(π-A)等温曲線の測定を行った(15 °C)．各単粒子膜の固体基板上への転写は，Langmuir-Blodgett(LB)法により行った．

【結果と考察】表面改質反応に於いて，12-ヒドロキシステアリン酸，並びにステアリン酸を作用させた ND は，IR にアルキル鎖由来の振動バンドが出現し，TG に於いては修飾鎖脱離由来の昇温時の重量減少が確認された．これら 2 種の有機修飾 ND に於ける π-A 等温曲線では，12-ヒドロキシステアリル修飾 ND 単粒子膜に，低表面圧域での膨張相の存在が確認された(Fig. 1)．この挙動は，両試料における修飾鎖分子自体の単分子膜挙動の差異とも酷似しており，低表面圧域では一部の修飾鎖中の 12 位の水酸基が下相水側を向いた配座をとることで，膨張相が形成されると予測された．

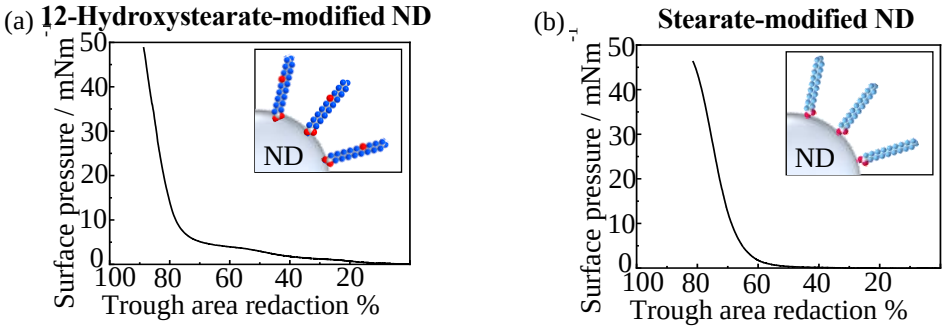


Figure 1 π-A isotherms of single-particle layers on the water surface of (a) 12-hydroxystearate-modified and (b) stearate-modified NDs (15 °C).

Reference: 1) Y. Yamagishi, N. Kikuchi, A. Fujimori, *Colloids Surf. A*, **2023**, *677*, 132309.
2) N. Kikuchi, Y. Yamagishi, A. Fujimori, *ChemistrySelect*, **2023**, *8*, e202300061.

© The Chemical Society of Japan

12-ヒドロキシステアリン酸修飾ナノダイヤモンドを含むチキソトロピー性溶媒ゲル塗膜の調製とその評価

（埼玉大院理工[1]）○蓮沼 優香[1]・山岸 由衣[1]・徐 愷[1]・藤森 厚裕[1]

Preparation and Evaluation of Coting Films of Thixotropic Solvent Gel Containing 12-Hydroxystearate-Modified Nanodiamonds

([1]Grad. Sch. Sci. Eng., Saitama Univ.)
○Yuka Hasunuma,[1] Yui Yamagishi,[1] Kai Xu,[1] Atsuhiro Fujimori[1]

Abstract: It has aimed to develop thixotropic nanoparticles to be incorporated into cosmetic formulations, with a view to their use as ultraviolet scattering agents and inorganic pigments. The surface of nanodiamond (ND), which is said to exhibit antibacterial properties, was organically modified with 12-hydroxystearic acid (12-HSt), which has the ability to form a thixotropic supramolecular gel derived from hydrogen bonding. Solvent gelation and coating film formation were investigated using 12-HSt-modified ND or a mixed additive with thixotropic additive molecules of diamide derivative containing two-hydrocarbons.

Keywords: 12-Hydroxystearic Acid, Nanodiamond, Surface-Modification, Coating Films, Gelation

【序論】12-ヒドロキシステアリン酸，並びにその誘導体は特定の溶液中で超分子ゲルを形成し，同時にチキソトロピー能を示すことが知られる[1, 2]．本研究では 12-ヒドロキシステアリル鎖で表面に親油化処理を施したナノダイヤモンド(ND)微粒子を用いて，化粧膜開発に資する，塗布膜の調製(Fig. 1(左))とその状態評価を行った．

【実験】試料は，12-ヒドロキシステアリン酸(以下，12-HSt)と粒子径 5 nm の ND を用いて調製した．得られた 12-HSt 修飾 ND はトルエン:エタノール=9:1 混合溶媒中に，ゲル化補助剤として二量化された 12-HSt(ヘキサメチレンジアミンと脱水縮合した 2 鎖型ジアミド)と共に導入された．スパーテルによって塗布された薄膜の表面状態は原子間力顕微鏡(AFM)によって観察された．

【結果と考察】12-HSt 修飾 ND とゲル化補助剤である二鎖型ジアミドの導入は，トルエン:エタノール=9:1 混合溶媒を効率的にゲル化した．このゲルの塗膜に対する AFM 像には，螺旋状に成長した二鎖型ジアミドナノ繊維の表面に，粒子状の凝集物が確認された．これらが 12-HSt 修飾 ND と推察され，親和性の高い 12-ヒドロキシステアリル鎖同士の相互作用により，螺旋繊維の表面近傍に集積化された思われる(Fig. 1(右))．

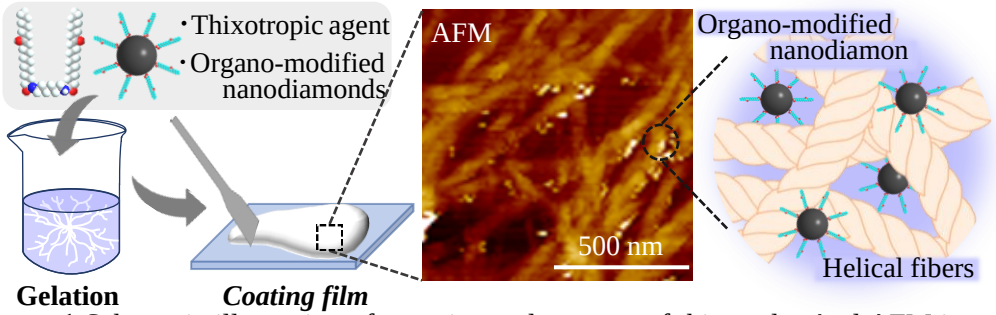


Figure 1 Schematic illustration of experimental strategy of this study. And AFM image of coating film composed by a diamide-based thixotropic additive with two-hydrocarbons and organo-modified nanodiamonds.

Reference: 1) Y. Hasunuma, A. Fujimori, et al, *ChemistrySelect*, **2023**, *8*, e202303005.
2) Y. Mashiyama, Y. Hasunuma, A. Fujimori, *ChemistrySelect*, **2022**, *7*, e202200918.

© The Chemical Society of Japan

球晶形成能を有するアザカリックスアレーン含有共重合体の組織分子膜形成と金属捕集挙動

(埼玉大工[1]・埼玉大院理工[2]・岩手大理工[3])
○照井 綾真[1]・塩田 祥貴[2]・芝崎 祐二[3]・藤森 厚裕[2]

Formation of Organized Molecular Films and Metal Scavenging Behavior of Azacalyxarene-containing Copolymers with Spherulite-Forming Ability

([1]Fac. Eng., Saitama Univ., [2]Grad. Sch. Sci. Eng., Saitama Univ., [3]Fac. Sci. Eng., Iwate Univ.)
○Ryoma Terui,[1] Yoshiki Shioda,[2] Yuji Shibsaki,[3] Atsuhiro Fujimori[2]

Abstract: It has evaluated the behavior of organized molecular films behavior of a copolymer with a repeating unit in which a polyethylene glycol chain was attached as a linker to the azacalixarene moiety.

Keywords: Azacalixarene, Polyethylene Glycol Chain, Metal Scavenging Properties, Langmuir-Blodgett Films, Spherulite

【序論】包摂化合物やホスト-ゲスト相互作用など，分子レベルの「超空間制御」による機能発現に関わる研究は，薬物送達技術･分子認識･分子ネックレス等に代表される幅広い発展を遂げている．これまでアザカリックスアレーン環を有するポリグアナミン系誘導体の水面上単分子膜が，下相水中の金属カチオンを選択捕集･脱離回収できるという報告[1]がなされてきた．本研究では，高次構造制御により，バルク状態で球晶形成が可能となった新規誘導体[2]を合成し，その界面分子膜挙動を検討した．

【実験】試料は，トリアジン環とフェニル環を其々2つずつ，-NH-基でつないだ環状部位と，両端を-NH_2基置換したポリエチレングリコール(PEG)リンカーで構成された繰り返し単位を有する新規共重合体を合成し，実験に使用した．当該共重合体の水面上単層膜の挙動は表面圧-面積(π-A)等温線により評価し(15 °C)，金属捕集能は固体基板上転写膜に対するX線光電子分光(XPS)により確認した．

【結果と考察】アザカリックスアレーン環とPEG鎖を繰り返し単位としてもつ共重合体は，気/水界面場で分子占有面積の大きい単層膜を形成することが判明した(Fig. 1)．また，下相水をCd^{2+}イオンを含む緩衝溶液にすると等温線が膨張傾向となり，共重合体と金属イオンとの相互作用の存在を示唆した．ここで，当該の固体基板上転写膜に対し，XPSの測定を行ったところ，Cdの存在が確認された(Fig. 2)．即ち，アザカリックスアレーン環内部に，Cd^{2+}イオンが捕集されたことが示唆される．環内部方向には，多数のN原子由来の豊富な孤立電子対が配向し，印電場を形成していると予測された．

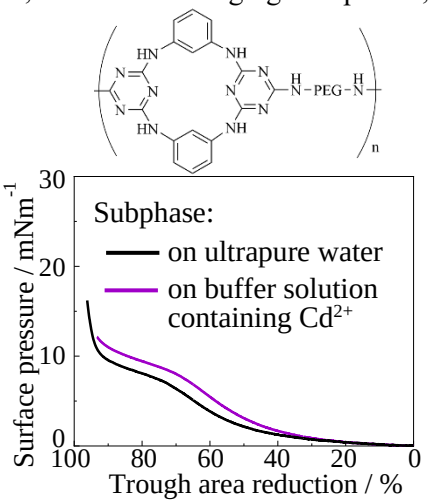


Fig. 1 π-A isotherms of monolayers of azacalixarene-containing copolymer on ultrapure water and aqueous buffer solution containing Cd^{2+}.

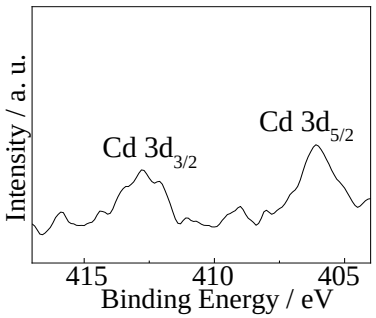


Fig. 2 X-ray photoelectron spectrum of LB multilayers of azacalixarene-containing copolymer transferred from the surface of buffer solution containing Cd^{2+}.

References: 1) J. Yamaguchi, S. Sugita, Y. Otsuki, T. Tsukamoto, Y. Shibasaki, A. Fujimori, *Colloids Surf. A*, **2023**, *656*, 130479.
2) Y. Otsuki, R. Terui, Y. Shibasaki, Y. Hoshino, T. Suzuki, A. Fujimori, *Macromol. Chem. Phys.*, **2023**, *224*, 2300117.

© The Chemical Society of Japan

糖鎖系高分子を用いた界面分子膜の形態形成とその制御

(埼玉大工[1]・埼玉大院理工[2])
○中田 遼真[1]・奈良 知叡[1]・Rokibul Hasan Rumon[2]・藤森 厚裕[2]

Morphogenesis and Its Control of Interfacial Molecular Films Using Glycan-based Polymers

([1]Fac. Eng., Saitama Univ., [2]Grad. Sch. Sci. Eng., Saitama Univ.)
○Ryoma Nakada,[1] Chisato Nara,[1] Rokibul Hasan Rumon[2], Atsuhiro Fujimori[2]

Abstract: A two-dimensional mixed monolayer was created using soluble starch and organo-modified montmorillonite. In this system, we also aimed to control the morphology by varying the mixed ratio. Starch, known as an insoluble natural polymer, can be spread into a Langmuir monolayer on the water surface as amylodextrin by solubilizing it. Insoluble starch formed a spherical single particle layer at the air/water interface field. It was found that organo-modified montmorillonite shows dependence on the spreading solvent and can be miniaturized by using a solvent suitable for spreading insoluble starch.

Keywords: Soluble Starch, Montmorillonite, Interfacial Molecular Films, Single Particle Layers, Phase Separation

【序論】持続可能性とプラスチック海洋汚染回避の観点から，天然高分子材料の更なる有効活用が望まれている．糖鎖高分子由来のナノセルロース研究も盛隆を迎えており，界面分子膜技術からのアプローチ[1]も生まれている．デンプンはアミロース成分が不溶性のため，組織化膜研究には不向きとされてきたが，可溶化処理によって気/水界面への展開が可能となる[2]．本研究では共に天然由来のデンプンとナノクレイの二次元ハイブリッド膜を調製し，その形態制御に取り組んだ．

【実験】試料は，可溶化処理によりアミロデキストリン転移させた可溶性デンプンを用いた．また，表面に長鎖四級アンモニウムカチオン処理を施したモンモリロナイトを，有機修飾ナノクレイとして使用した．混合膜の評価は，水面上単層膜に対する表面圧-面積(π-A)等温曲線(15)と，基板上への転写単分子膜に対する原子間力顕微鏡(AFM)観察を行った．

【結果と考察】様々な混合比で調製した可溶性デンプン:有機修飾ナノクレイ水面上混合単分子膜は，π-A 等温線の測定に於いて，比率に対して不連続な崩壊圧値の変化を示し，メゾスコピックな相分離系であることが示唆された．転写単層膜の表面形態を AFM により観察すると，可溶性デンプンは水面上で「単粒子膜」を形成することが分かった．一方でクレイ由来の板状形態は展開溶媒の選択によって，微細化していく様子が見られた．この結果，Fig. 1 のようにデンプン:ナノクレイ=1:8 の比率程度まで，明瞭なクレイの板状形態の存在が確認できなかった．発表日当日は，ナノクレイを微細化させた上述の展開方法の影響についても詳細に説明する．

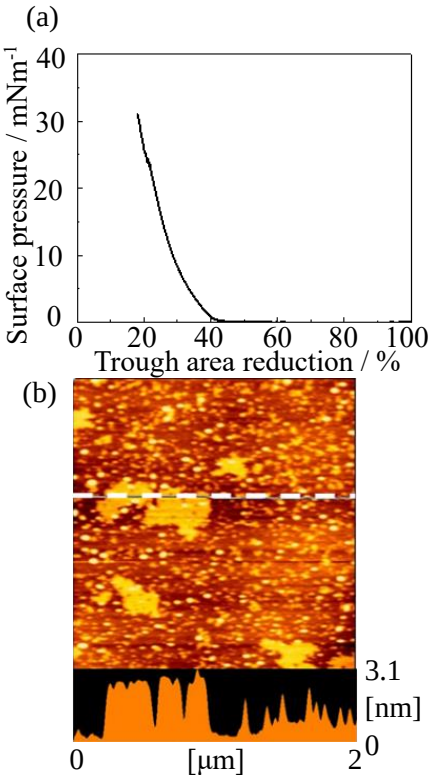


Fig. 1 (a) π-A isotherm (15 ℃) of mixed monolayer on the water surface and (b) AFM image of transferred mixed monolayer on solid (10 $mN{\cdot}m^{-1}$) of soluble starch : organo-modified nanoclay = 1 : 8.

References: 1) S. Sugita, R. Nakada, A. Fujimori, *Polym. Eng. Sci.* **2023**, *63*, 2745.
2) T. Yokoyama, A. Fujimori, et al, *Colloids Surf. A*, **2022**, *643*, 128784.

© The Chemical Society of Japan

2 種の機能性有機フィラーを含む延伸配向フッ素系ポリマー/カーボンナノチューブ複合材フィルムの構造物性

(埼玉大院理工 [1]) ○朱 品榕 [1]・Rokibul Hasan Rumon[1]・徐 愷 [1]・藤森 厚裕 [1]

Structure and properties of drawn-oriented fluorinated polymer/carbon nanotube composite film containing two types of functional organic fillers

([1]Grad. Sch. Sci. Eng., Saitama Univ.)
○Pinjung Chu[1], Rokibul Hasan Rumon[1], Kai Xu[1], Atsuhiro Fujimori[1]

Abstract: It has prepared a fluorinated polymer/surface-modified carbon nanotube composite film containing polyrotaxane and cellulose nanofibers as organic fillers and investigated its drawn-orientation properties.

Keywords: Single-walled Carbon Nanotube, Polyrotaxane, Cellulose Nanofiber, Polymer Composite, Compression Molding Film

【序論】結晶性高分子に対する延伸配向は，マクロスコピックな延伸加工によって約 10 nm 周期のラメラ配列を制御可能なメカノケミカルな特性である[1]．異方性をもつ針状のナノフィラーを含む高分子複合体では，延伸によってフィラーの配向制御すら可能になる[2]．本研究では，ポリロタキサン(p-rtx)とナノセルロース(CNF)を有機フィラーとして含む，力学物性に優れた高分子複合材[3,4]に対し，表面を有機分子鎖で修飾した単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を更に含有させ，結果として得られた有機/無機ハイブッリドに対する一軸延伸配向特性について検討を行った．

【実験】高分子基材(マトリックス)として，フッ素系樹脂であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用い，p-rtx，CNF，有機修飾 SWCNT，更には分散剤として有機修飾剤であるフッ素化フッ素化ホスホン酸(FDPA)を加えて，溶融混練によるナノ複合化を行った．得られた複合体は，ホットプレス機によって圧縮成形フィルムとされ，手動延伸機によって配向化された．延伸はマトリックスの融点近傍で行われ，延伸倍率(DR)2~7 倍までの試料が作成された．複合体中のフィラーの配向性は偏光顕微鏡(POM)で観察され，複合体の力学物性は引っ張り試験(A＆D テンシロン RTG1310)によって行われた．

【結果と考察】Fig. 1(a)に示すように，得られた複合材料は POM レベルのメゾスコピック次元で，SWCNT の凝集体が延伸方向に一軸配向している様子が確認された．また Fig. 1(b)の応力-歪み(S-S)曲線に於いては，延伸倍率の向上と共に最大応力値のみならず，横軸に沿った伸び特性の向上が確認され，これは DR=5 で最大値を示した．

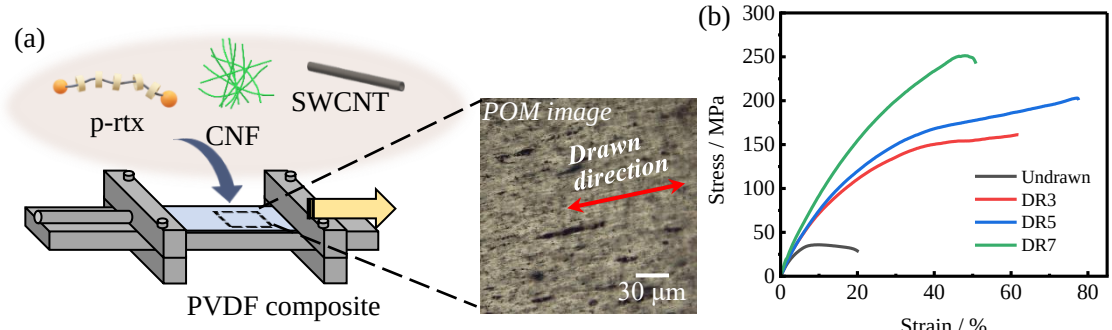


Figure 1. (a) POM image of drawn composite film containing p-rtx, CNF and SWCNT. (b) Strain-Stress curves of drawn composite films with different ratios.

References:
1) Y. Hayasaka, A. Fujimori, Macromoleucles, **2008**, *41*, 7606.
2) K. Xu, K. Harada, T. Hayasaki, AA. Almarasy A. Fujimori, *Polym. Compos.*, **2022**, *43*, 3457.
3) K. Harada, P. Chu, K. Xu, and A. Fujimori, *Polym. Compos.*, **2023**, *44*, 2977.
4) P. Chu, K. Harada, K. Xu, A. Fujimori, *Polym. Eng. Sci.*, **2024**, *64*, in press. (DOI: 10.1002/pen.26535)

© 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21日(木) 10:30 ~ 11:20 C442(4号館 [4階] 442)

[C442-4am] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：森 裕樹、堤 治

日本語
10:30 ~ 10:40
[C442-4am-01]
アクリレートモノマーを添加したオリゴチオフェンドープ液晶の円偏光応答挙動

○小山 宗一郎[1]、本山 未来[1]、横田 純輝[1]、相沢 美帆[1,2]、久野 恭平[1]、久保 祥一[1]、宍戸 厚[1] (1. 東工大化生研、2. JSTさきがけ)

日本語
10:40 ~ 10:50
[C442-4am-02]
可視域調光を志向した二色性色素ドープ液晶の光誘起分子配向変化

○中田 優也[1]、横田 純輝[1]、相沢 美帆[1,2]、久野 恭平[1]、久保 祥一[1]、宍戸 厚[1] (1. 東工大化生研、2. JSTさきがけ)

日本語
10:50 ~ 11:00
[C442-4am-03]
キラル液晶モノマーの傾斜光重合によるらせん軸配向制御

○四方 優輝[1]、杉山 翔平[1]、柳原 真樹[1]、松本 浩輔[1]、堤 治[1] (1. 立命館大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[C442-4am-04]
ビニレン架橋ビスジフルオロキノキサリンを基盤とする半導体ポリマーの開発と有機薄膜太陽電池への応用

○山根 浩暉[1]、森 裕樹[2]、西原 康師[2] (1. 岡山大院環境生命自然、2. 岡山大基礎研)

日本語
11:10 ~ 11:20
[C442-4am-05]
ブチル化単層カーボンナノチューブ付加体の化学修飾率と発光特性に及ぼすフッ素原子置換数の効果

○鈴木 康浩[1]、紺野 優以[1]、菊地 展弘、山田 道夫[1]、前田 優[1]、Pei Zhao[2]、江原 正博[2]、三ツ石 方也[3]、Anh Dao[4]、笠井 均[5] (1. 東京学芸大学、2. 分子科学研究所、3. 東北大学大学院工学研究科、4. 長崎大学大学院工学研究科、5. 東北大学多元物質科学研究所)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アクリレートモノマーを添加したオリゴチオフェンドープ液晶の円偏光応答挙動

（東工大化生研[1]・JST さきがけ[2]）○小山 宗一郎[1]・本山 未来[1]・横田 純輝[1]・相沢 美帆[1,2]・久野 恭平[1]・久保 祥一[1]・宍戸 厚[1]

Photoresponsive Behavior of Oligothiophene-doped Liquid Crystals Containing an Acrylate Monomer by Irradiation with a Circularly Polarized Beam ([1]*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*PRESTO, JST*) ○ Soichiro Koyama,[1] Mirai Motoyama,[1] Junki Yokota,[1] Miho Aizawa,[1,2] Kyohei Hisano,[1] Shoichi Kubo,[1] Atsushi Shishido[1]

Irradiation of dye-doped LCs with a linearly polarized laser beam induces molecular reorientation, leading to the formation of diffraction rings. Recently, we discovered that the irradiation of polymer-stabilized dye-doped LCs with a circularly polarized laser beam causes the unidirectional rotation of the elliptical diffraction rings. However, the mechanism remained unexplored. In this study, we prepared dye-doped LCs containing non-polymerized acrylate monomers and investigated the effect of monomers on the rotation behavior of diffraction rings.

A liquid crystal 5CB and an acrylate monomer A6CB were mixed with various ratios, and an oligothiophene dye TR5 was added. The mixtures were injected into a glass cell treated with a homeotropic alignment layer and irradiated with a circularly polarized beam at a wavelength of 488 nm. The concentration of A6CB and the incident light intensity affected the rotation speed of the induced diffraction rings. The observation with the probe beam at a wavelength of 633 nm, which is not absorbed by the dye, revealed that the rotation of the diffraction rings was derived from the molecular rotation of LCs.

Keywords: Liquid crystal; Monomer; Molecular reorientation; Dye; Circularly polarized light

色素を少量添加した液晶（色素ドープ液晶）に直線偏光を入射すると，分子配向変化に基づくリング状の回折光が発現する[1)]。最近当研究室では，高分子安定化した色素ドープ液晶に円偏光を入射すると，発現した楕円状の回折リングが一方向に回転する現象を見出した[2,3)]。しかしながら，回折リングが回転するメカニズムは未解明な点が多い。本研究ではアクリレートモノマーを添加した色素ドープ液晶に光重合を施さずに円偏光を入射し，モノマー添加が回転挙動に及ぼす影響について調べた。

低分子液晶 5CB とアクリレートモノマーA6CB を種々の物質量比で混合し，オリゴチオフェン色素 TR5 を少量添加した試料を，垂直配向処理を施したガラスセルにそれぞれ封入した。液晶セルに波長 488 nm の円偏光を入射したところ，モノマー濃度や入射光強度によって回折リングの回転速度が変化することがわかった。また，色素が吸収しない波長（633 nm）のプローブ光を同軸で入射することで，回折リングの回転は内部の分子配向の回転に起因していることを明らにした。

1）Y. Aihara, A. Shishido, *et al*., *Adv. Opt. Mater.* **2013**, *1*, 787.
2）K. Usui, A. Shishido, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 23049.
3）K. Matsumoto, A. Shishido, *et al*., *The 101st Annual Meeting of the CSJ Prepr. Jpn*. **2021**, A27-3pm-06.

© The Chemical Society of Japan

可視域調光を志向した二色性色素ドープ液晶の光誘起分子配向変化

（東工大化生研 [1]・JST さきがけ [2]）○中田 優也 [1]・横田 純輝 [1]・相沢 美帆 [1,2]・久野 恭平 [1]・久保 祥一 [1]・宍戸 厚 [1]

Photoinduced Molecular Reorientation of Liquid Crystals Doped with Dichroic Dyes toward Visible Light Dimming ([1]*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*PRESTO, JST*) ○Yuya Nakata,[1] Junki Yokota,[1] Miho Aizawa,[1,2] Kyohei Hisano,[1] Shoichi Kubo,[1] Atsushi Shishido[1]

When a linearly polarized light above a certain intensity is incident on dichroic oligothiophene dye-doped liquid crystals (LCs), the orientation of the photo-excited dye and LC molecules changes parallel to the polarization direction. The molecular reorientation of dyes increases the absorbance, making it applicable to light-dimming functions. We previously reduced the incident light intensity required to induce molecular reorientation through a series of studies, including polymer stabilization and substrate treatment. However, transmittance control was limited within the short-wavelength range due to the absorption of the oligothiophene dyes. The transmittance control over a broader wavelength range is highly desired. In this study, we investigated the photoinduced molecular reorientation behavior of dye-doped LCs containing a squaraine dye, which absorbs the longer wavelength region.

Small amounts of oligothiophene dye (TR5) and squaraine dye (JSq) were added to a nematic LC (5CB). The prepared sample was injected into a 100-μm-thick glass cell whose inner surfaces had been treated with a homeotropic alignment layer. The photoresponsive behavior of the prepared sample cell upon irradiation with a polarized laser beam was investigated. The results showed that the addition of JSq extended the transmittance-controllable wavelengths.

Keywords: Liquid Crystals; Dye; Transmittance; Molecular Reorientation

二色性のオリゴチオフェン色素を少量添加した色素ドープ液晶に一定強度以上の直線偏光を入射すると，光励起した色素分子と液晶分子の配向が偏光方向と平行に変化する [1–4]。色素分子の配向変化に伴い材料の吸光度が増大するため，調光材料への応用が期待できる。これまでに当研究室では，高分子の添加 [2]や基板処理 [3]などに関する一連の研究によって，本現象を誘起するために必要な光強度を低下することに成功している。しかしながら，既報の材料系ではオリゴチオフェン色素が吸収を示す短波長領域での透過率制御にとどまっている。調光材料への応用を考慮すると，幅広い波長領域における透過率制御が望ましい。そこで本研究では，より長波長領域に吸収を有するスクアライン色素を液晶に新たに添加し，光分子配向変化挙動を検討した。

室温でネマチック相を示すシアノビフェニル液晶(5CB)に，オリゴチオフェン色素（TR5）とスクアライン色素（JSq）を少量添加し，色素ドープ液晶試料とした。垂直配向処理を施した厚さ 100 μm のガラスセルにこの試料を封入し，液晶セルとした。液晶セルに直線偏光のレーザー光を入射し，光応答挙動を観察したところ，JSq の添加により透過率制御可能な波長領域を拡張できることがわかった。

1) H. Zhang, A. Shishido, *et al*., *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1336. 2) Y. Aihara, A. Shishido, *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* **2013**, *1*, 787. 3) J. Wang, A. Shishido, *et al*., *Sci. Rep*. **2015**, *5*, 1. 4) K. Usui, A. Shishido, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 23049.

© The Chemical Society of Japan

キラル液晶モノマーの傾斜光重合によるらせん軸配向制御

（立命館大）○四方 優輝・杉山 翔平・柳原 真樹・松本 浩輔・堤 治
Controlling Helical Axis Orientation by Gradient Photopolymerization of Chiral Liquid-Crystalline Monomer. (*Ritsumeikan University*) ○Yuki Shikata,[1] Shohei Sugiyama,[1] Maki Yanagihara,[1] Kohsuke Matsumoto,[1] Osamu Tsutsumi,[1]

Liquid crystals have potential use in various optical materials such as diffractive gratings and reflectors. The spatial distribution of refractive index in liquid crystal materials can be manipulated by controlling their molecular orientation. However, achieving arbitrary control of the molecular orientation with periodicity below a few micrometers over large areas is still challenging. Chiral nematic liquid crystals have attracted much attention because they intrinsically possess helically twisted molecular orientation with a periodicity below about a micrometer. This means that the controlled periodic pattern of the refractive index can be obtained by controlling the helical axis orientation of chiral nematic liquid crystals. However, the arbitrary controlling method for the helical axis orientation has not yet been established. Previously, we have found that helical axis orientation was spontaneously controlled by photopolymerization with intensity-gradient patterned light. In this study, we discussed the mechanism of the formation of periodic structures.
Keywords： Chiral Nematic Liquid Crystal; Helical Axis Orientation; Photopolymerization

近年, 高機能光学フィルムの開発を目的として, 液晶フィルムが脚光を浴びている。液晶は複屈折を示すため, 液晶分子配向をパターン制御することで材料内部に屈折率分布を作ることができる。そのため，分子配向を大面積かつ精密にパターン制御した液晶フィルムは回折格子や反射素子などへ応用されている。しかしながら，ナノオーダーわたる微細な分子配向パターン制御は未だ困難である。キラルネマチック液晶はナノからマイクロオーダーの周期をもつらせん状配向を自発形成する。らせん軸に沿った屈折率の周期構造を形成するため，らせん軸配向を制御することで種々の光学機能を発現させることができる。例えば，らせん軸を材料の面内方向に配向させると，光回折特性や偏光変換特性を発現する。しかしながら，らせん軸配向を簡便かつ精密に制御する手法は未だ確立されていない。これまでに，われわれは，強度が空間的に連続的に変化する光を用いた光重合（傾斜光重合）によりキラル液晶ポリマーを合成すると，らせん軸配向が制御されることを見出した。そこで，本研究では，らせん軸配向の形成メカニズム解明を目的とした。

シランカップリング処理を施したガラスセルに光重合性液晶混合物を封入し，フォトマスクを介して紫外光（$\lambda = 365$ nm）を照射することで傾斜光重合を行った。得られた高分子フィルムを偏光顕微鏡観察すると，縞状の光学組織が観察された。縞状組織の構造周期と理論的に算出されるらせん周期が一致したことから傾斜光重合によりらせん軸の面内一軸配向が形成されたと考察した。本発表では，らせん軸配向の形成メカニズムについて議論する。

© The Chemical Society of Japan

ビニレン架橋ビスジフルオロキノキサリンを基盤とする半導体ポリマーの開発と有機薄膜太陽電池への応用

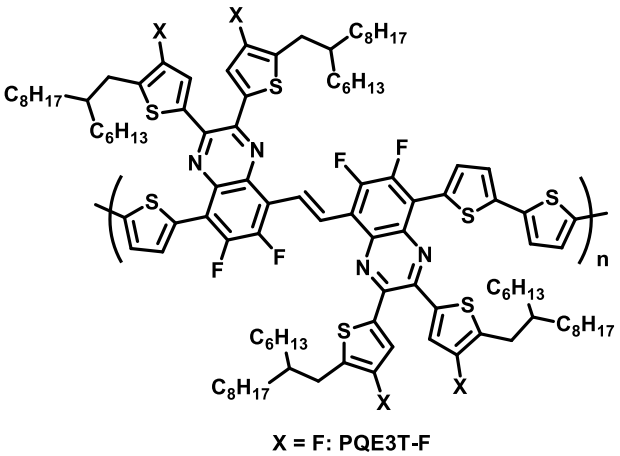
（岡山大院環境生命自然[1]・岡山大基礎研[2]）○山根浩暉[1]・森 裕樹[2]・西原康師[2]

Development of Semiconducting Polymers Based on Vinylene-Bridged Bisdifluoroquinoxaline and Their Application to Organic Photovoltaic Cells ([1]*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*, [2]*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University*) ○Hiroki Yamane,[1] Hiroki Mori,[2] Yasushi Nishihara[2]

In order to achieve higher power conversion efficiency (PCE) in organic photovoltaics (OPVs), the development of high-performance p-type semiconducting polymers with a wide- bandgap character is highly important. In this study, we report the synthesis and characterization of two novel p-type semiconducting polymers, **PQE3T-F** and **PQE3T-HD**, based on a vinylene-bridged bisdifluoroquinoxaline (FQxE) unit as a new electron acceptor. In addition, their solar cells with typical low-bandgap n-type semiconductors were fabricated and characterized. The synthesized polymers have a relatively wide bandgap of ca. 1.7 eV, which enables complementary absorption with the low-bandgap n-type semiconductors. **PQE3T-F**-based OPV showed a poor PCE of ca. 6%, whereas the **PQE3T-HD**-based cell exhibited a high PCE of over 13%.

Keywords : Semiconducting polymers; Organic photovoltaic cells; Conjugated polymers; Quinoxaline

有機薄膜太陽電池 (OPV) のさらなる高効率化を達成するためには，広いバンドギャップを有する優れた p 型半導体ポリマーを開発することが重要である。そこでわれわれは，新規アクセプター骨格であるビニレン架橋ビスジフルオロキノキサリン (FQxE) をターチオフェンと組み合わせた 2 種の p 型半導体ポリマー **PQE3T-F** および **PQE3T-HD** を合成した。さらに，代表的な低バンドギャップ n 型半導体と組み合わせた OPV を作製し，その特性を調査した。合成した 2 種のポリマーはいずれも 1.7 eV 程度の広いバンドギャップを有しており，低バンドギャップ n 型半導体と相補的な光吸収を可能とした。また，順構造型 OPV を作製し，その特性を調査したところ，**PQE3T-F** を用いた OPV は約 6% の変換効率に留まったのに対し，**PQE3T-HD** を用いた OPV は 13% を超える高い変換効率を示した。



© The Chemical Society of Japan

ブチル化単層カーボンナノチューブ付加体の化学修飾率と発光特性に及ぼすフッ素原子置換数の効果

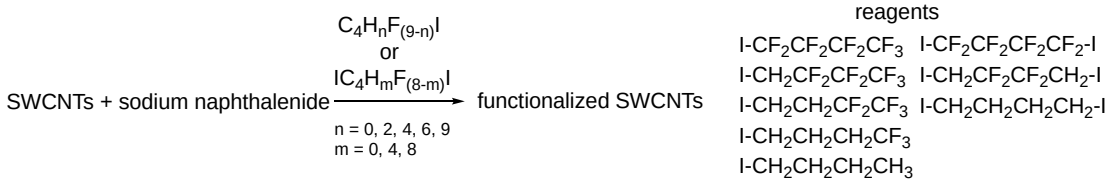
（東学芸大院[1]・分子研[2]・東北大多元研[3]・長崎大院工[4]・東北大院工[5]）○鈴木康浩[1]・紺野優以[1]・菊地展弘[1]・山田道夫[1]・前田優[1]・Pei Zhao[2]・江原正博[2]・三ツ石方也[3]・Anh T. N. Dao[4]・笠井均[5]

Effect of the number of fluorine atoms on the functionalization degree and photoluminescent properties of butylated single-walled carbon nanotubes ([1]*Graduate School of Education, Tokyo Gakugei University*, [2] *Research Center for Computational Science, Institute for Molecular Science,* [3]*Graduate School of Engineering, Tohoku University,* [4]*Graduate School of Engineering, Nagasaki University,* [5]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○ Yasuhiro Suzuki,[1] Yui Konno,[1] Nobuhiro Kikuchi,[1] Michio Yamada,[1] Yutaka Maeda,[1] Pei Zhao,[2] Masahiro Ehara,[2] Masaya Mitsuishi,[3] Anh T. N. Dao,[4] Hitoshi Kasai[5]

Semiconducting single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) possess intrinsic band structure depending on their diameter and angle of six-membered ring relative to the axis. The functionalization of SWCNTs is a useful method to control their PL characteristics. For example, butylated (6,5) SWCNTs exhibit two new PL peaks at 1100 nm and 1230 nm with an intrinsic PL peak at 980 nm. Here, we report the effect of the influence of the number and position of fluorine atoms in butyl groups on the PL characteristics of SWCNTs adducts prepared using fluorinated 1-iodobutane and 1,4-diiodobutane derivatives.

Keywords : carbon nanotubes; functionalization; near-infrared photoluminescence

半導体型の単層カーボンナノチューブ（SWCNTs）は、六員環格子の角度や直径に応じた固有バンド構造をもつ。SWCNTsの化学修飾は発光特性制御に有効であり、例えばナフタレニドとブロモブタンを用いて合成したブチル化 (6,5) SWCNTsは、1100 nmと1230 nmに新しい発光を示す[1,2]。Wangらは、次亜硫酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウム、ヨードヘキサンを用いて合成したヘキシル化SWCNTs について、水素原子をフッ素原子に置換する数や位置を制御することで、(6,5) SWCNTsから1096 nm－1155 nmの範囲で選択的な発光が発現すると報告している[3]。今回我々はナフタレニドとフッ素化された1-ヨードブタン及び1,4-ジヨードブタン誘導体を用いて合成したSWCNTs付加体の発光特性について評価したところ、フッ素原子の置換数の増加に伴い発光波長が長波長化し、結果として発光波長の発現範囲が、1110 nm－1320 nmに拡張できることを明らかにした[4]。



1) Y. Maeda, et al., *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 14497. 2) Y. Maeda, et al., *Nanoscale.* **2016**, *8*, 16916. 3) Y. Wang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16916. 4) Y. Maeda, et al., *Commun. Chem.* **2023**, *6*, 159.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 21. エネルギーとその関連化学，地球・宇宙化学：口頭A講演

2024年3月21日(木) 9:30 ~ 11:20 A1454(14号館 [5階] 1454)

[A1454-4am] 21. エネルギーとその関連化学，地球・宇宙化学

座長：亀山 達矢、須賀 健雄

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1454-4am-01]
ヨウ素のレドックス反応を用いた水電解による選択的な気体の発生
○甲斐 明日奈[1]、冨﨑 真衣[2]、小川 健太朗[1]、松本 広重[1,2] (1. 九大、2. 九大I2CNER)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1454-4am-02]
イオン液体/金属スパッタ法によるNi-Pt-Ir複合ナノ粒子の合成と尿素酸化電極触媒活性
○平出 健人[1]、劉 一雄[1]、秋吉 一孝[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学、2. 大阪大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1454-4am-03]
窒素及びリンドープカーボン触媒の酸素還元特性
○立花 直樹[1]、並木 宏允[1]、染川 正一[1] (1. 東京都立産業技術研究センター)

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1454-4am-04]
カロテノイドとクロリンで酸化チタンを二層コーティングした水素発生用光触媒の創製
○佐々木 真一[1]、劉　香[2]、藤井 律子[3]、王 暁峰[2] (1. 長浜バイオ大、2. 吉林大、3. 大阪公立大)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1454-4am-05]
近赤外応答するAg_8GeS_6量子ドットの液相合成とコアシェル構造形成による発光特性向上
○外 昌之[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達也[1]、藤平 紀一[2]、鳥本 司[1] (1. 名大院工、2. 株式会社村田製作所)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1454-4am-06]
銀ナノアレイの集積構造制御と固体系可視—紫外フォトン・アップコンバージョンへの応用
○澤田 侑星[1]、松本 昂大[1]、渡辺 侑哉[1]、佐々木 陽一[1,2]、藤川 茂紀[1,2,3,4]、君塚 信夫[1,2,3] (1. 九大院工、2. 九大　CMS、3. 九大　K-NETs、4. 九大　WPI-I2CNER)

10:30 ~ 10:40
休憩

日本語
10:40 ~ 10:50
[A1454-4am-07]
ロダニン誘導体を単分子電子回収材料として用いたペロブスカイト太陽電池の特性評価

© 2024 公益社団法人日本化学会

○三宅 悠季[1]、中村 智也[1]、Minh Anh Truong[1]、Richard Murdey[1]、若宮 淳志[1] (1. 京都大学化学研究所)

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1454-4am-08]
ペロブスカイト太陽電池におけるヒステリシスとキャパシタンスの関係
○齊藤 眞珠美[1]、内田 聡[1]、野々村 一輝[1]、Ajay Jena[1]、瀬川 浩司[1] (1. 東京大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1454-4am-09]
ペロブスカイト太陽電池を用いた4端子分光タンデム太陽電池の高効率化
○伊藤 蛍[1]、野々村 一輝[1]、菅 亮太[1]、多田 圭志[1]、林 京璋[1]、木下 卓巳[1]、別所 毅隆[1]、内田 聡[1]、瀬川 浩司[1] (1. 東京大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1454-4am-10]
バーコート塗布による全無機ペロブスカイト層の形成とインク添加剤による表面改質効果
○志水 利緒[1]、長谷山 航大[1]、小柳津 研一[1]、西出 宏之[1]、須賀 健雄 (1. 早大理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ヨウ素のレドックス反応を用いた水電解による選択的な気体の発生

（九大院工[1]・九大 I²CNER[2]）○甲斐 明日奈[1]・冨﨑 真衣[1]・小川 健太朗[1]・松本 広重[1, 2]

Selective Generation of Gaseous Species in Water Electrolysis Using Redox Reaction of Iodine

([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, [2]*International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University*) ○Asuna Kai,[1] Mai Tomisaki,[2] Kentaro Ogawa,[1] Hiroshige Matsumoto[1, 2]

Hydrogen production by water electrolysis has been investigated aiming to achieve hydrogen energy-based society[1]. Durable separation facility is necessary to prevent low purity and explosions caused by gas mixing due to simultaneous generation of hydrogen and oxygen in water electrolysis. In this study, the redox reaction between iodide and iodate ions is combined with water electrolysis to generate hydrogen and oxygen with time lag. The redox reactions of each reactant were studied by linear sweep voltammetry. The current-voltage characteristics during electrolysis were measured, and products were analyzed by gas chromatography and liquid chromatography to investigate the selectivity and current efficiency of each product.

Water electrolysis using iodine redoxes were conducted, and the redox reactions of iodide and iodate proceeded without the generation of gas in one compartment while gaseous species generated in the other.

Keywords : Alkaline Water Electrolysis; Redox Reactions; Iodine

水素社会の実現に向け、水電解による水素製造の開発が進んでいる[1]。通常の水電解では水素と酸素が同時に発生するため、両ガスの混合による純度低下や爆発を防ぐために耐久性のある分離機構を備える必要がある。本研究ではヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンの間のレドックス反応を水電解と組み合わせることにより、水素と酸素を時間差で発生させることを目的とした。各反応物の酸化還元反応特性をリニアスイープボルタンメトリーにより調べた。また、電解時の電流－電圧特性を測定するとともに、生成物をガスクロマトグラフィーおよび液体クロマトグラフィーにより調べ、各生成物の選択性や電流効率について検討した。

片側の電解槽にヨウ化物イオンもしくはヨウ素酸イオンを共存させることにより、条件によって気体を発生させずにヨウ素を含む化合物の酸化還元反応のみが進行し、反対側の電極においては水素もしくは酸素が発生することが判明した。

1) D. Agrawal, N. Mahajan, S. A. Singh, I. Sreedhar, *Fuel* **2024**, *359*, 130131.

© The Chemical Society of Japan

イオン液体/金属スパッタ法による Ni-Pt-Ir 複合ナノ粒子の合成と尿素酸化電極触媒活性

(名大院工[1]・阪大院工[2]) ○平出健人[1]・劉 一雄[1]・秋吉一孝[1]・桑畑 進[2]・鳥本 司[1]
Synthesis of Ni-Pt-Ir composite nanoparticles by ionic liquid/metal sputtering and their electrocatalytic activity for urea oxidation ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kento Hiraide,[1] Yixiong Liu,[1] Kazutaka Akiyoshi,[1] Susumu Kuwabata,[2] Tsukasa Torimoto[1]

Urea is a promising hydrogen carrier due to its relatively high energy density and low toxicity. Electrocatalysts showing a high activity for urea oxidation has been actively investigated for the development of efficient fuel cells. While Ni-based alloy catalysts have shown electrocatalytic activity for urea oxidation (UOR), there has been limited research on improving the activity through alloying or combining Ni with noble metals. In this study, composite nanoparticles consisting of Ni, Pt, and Ir were synthesized by simultaneous sputter deposition of corresponding metals onto ionic liquids, and their electrocatalytic activity for UOR was evaluated. Ni-Pt-Ir nanoparticles were supported on carbon black particles (CB), referred as Ni-Pt-Ir/CB. The obtained catalysts with the Ni content of < ca.20% exhibited a higher activity for UOR compared to Ni/CB , the activity being optimal for Ni-Pt-Ir/CB with 9% Ni content.
Keywords: *Composite nanoparticle; NiPtIr; Electrocatalyst; Urea oxidation reaction; Fuel cell*

尿素は無毒で安定であることから水素キャリアとしての応用が期待されている。尿素酸化に高い活性を示す電極触媒の開発が活発に行われ、Ni 系合金触媒が高い活性を示すことが報告された [1)]。これまでに私たちは、イオン液体(IL）に金属をスパッタ蒸着することで、様々な組成をもつ単分散合金ナノ粒子の合成に成功している [2)]。本研究では、Ni, Pt, Ir をイオン液体に同時スパッタ蒸着することで Ni-Pt-Ir 複合ナノ粒子を合成し、尿素酸化に対する電極触媒活性を評価した。

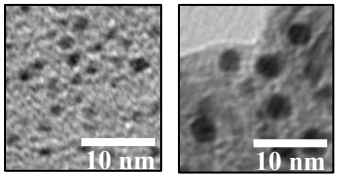


Fig. 1 TEM Images of sputter-deposited Ni-Pt-Ir NPs in IL (left) and those loaded on CB particles (right).

イオン液体に Ni-Pt-Ir 交互配列ターゲットを用いてスパッタ蒸着することで Ni-Pt-Ir ナノ粒子を合成した(Fig.1 左)。得られたナノ粒子をカーボンブラック(CB)粉末に担持することで Ni-Pt-Ir 担持 CB 触媒(Ni-Pt-Ir/CB)を得た(Fig. 1 右)。 Fig. 2 に Ni-Pt-Ir/CB と Ni/CB の尿素酸化に対する Ni ECSA あたりの比活性を示す。Ni 含有率が 30%以上の触媒粒子では、Ni/CB よりも低い活性となった。しかし Ni 含有率が約 20%以下に減少するにつれ尿素酸化活性が増大し、Ni 含有率 9 %の Ni-Pt-Ir/CB では Ni/CB 粒子に比べて 3 倍高い酸化活性を示した。

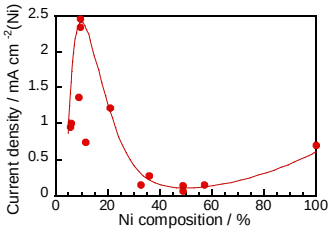


Fig. 2 Specific activity of Ni-Pt-Ir/CB for UOR as a function of the Ni fraction.

1) W. Yan, *et al*., *Electrochim. Acta*, **61**, 25 (2012). 2) M. Hirano, *et* al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 7286 (2013).

© The Chemical Society of Japan

窒素及びリンドープカーボン触媒の酸素還元特性

（東京都立産業技術研究センター）○立花　直樹，並木　宏允，染川　正一
Nitrogen and phosphorus co-doped carbon as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction (*Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute*)○Naoki Tachibana, Hiromasa Namiki, Shoichi Somekawa

Metal-air batteries and fuel cells are attracting attention as next-generation power sources due to their high theoretical energy density. Recently, nitrogen- and phosphorus-doped carbons have attracted attentions as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction at the cathodes. However, the amount of nitrogen and phosphorus doped in carbon black (CB) was limited to ~1% by a heat treatment method. In this study, CB was doped with nitrogen by a solid-gas mechanochemical reaction using a planetary ball mill, followed by a heat treatment method. The obtained nitrogen and phosphorus co-doped CB (N, P-CB) had high nitrogen and phosphorus concentrations of 1.60% and 1.91%, respectively, and large surface area of 540 $m^2 g^{-1}$. The N, P-CB showed higher oxygen reduction catalytic activity than N-doped CB and P-doped CB. The high nitrogen and phosphorus concentrations and large surface area of N, P-CB would effectively form many catalytic sites for the oxygen reduction reaction.
Keywords : Oxygen reduction; Nitrogen and phosphorus co-doped carbon; Mechanochemical method; Metal-air battery; Fuel cells

金属空気電池や燃料電池は理論エネルギー密度が極めて大きいため，次世代の電源としての応用が期待されている．近年，その正極で進行する酸素還元反応を促進する触媒として低コストな窒素やリンをドープしたカーボンが注目されているが，カーボンブラック（CB）に対して，一般的な熱処理法による窒素やリンのドープ量は 1%程に限られ，そのドープ量は満足できるものではない．本研究では CB にメカノケミカル法による窒素ドープ [1]を施した後，熱処理法によってリンをドープした (Fig. 1)．得られた窒素及びリンドープ CB（N, P-CB）の窒素，リンの濃度はそれぞれ 1.60%，1.91%と高く，微粉砕によって比表面積が約 8 倍に増加していることがわかった．この N, P-CB は窒素及びリンが高濃度かつ比表面積が大きいため，その表面に触媒サイトを多数，有効に形成することができ，窒素ドープ CB（N-CB）およびリンドープ CB（P-CB）より優れた酸素還元活性を示したと考えられる（Fig. 2）.

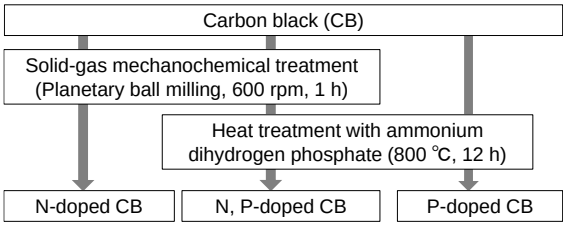


Fig. 1. Flowchart for preparation of samples.

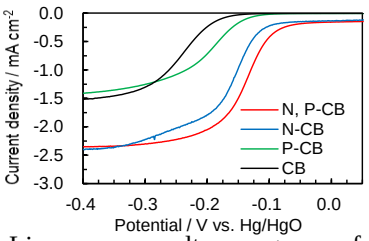


Fig. 2. Linear sweep voltammograms of samples.

1) N. Tachibana, H. Namiki, and S. Somekawa, *Electrochemistry*, **2023**, *91*, 117003.
（本研究の一部は JSPS 科研費 23K13700 の助成を受けたものです。）

© The Chemical Society of Japan

Effects of Carotenoid Coating on Chlorin-Modified Pt/TiO_2 Nanoparticles for Photocatalytic Hydrogen Evolution

([1]*Nagahama Inst. Bio-Sci. Tech.*, [2]*Jilin Univ.*, [3]*Osaka Metropolitan Univ.*) ○Shin-ichi Sasaki,[1] Yanxiang Liu,[2] Ritsuko Fujii,[3] Xiao-Feng Wang[2]

Keywords: Photocatalyst; Hydrogen Generation; Carotenoids; Chlorophylls; Titanium Oxide

Photocatalytic hydrogen production is one of the most attractive and challenging research topics in the field of artificial photosynthesis. By utilizing chlorophyll-*a* as a starting material, we have successfully developed a series of carboxylated-chlorins as organic sensitizers for inorganic Pt/TiO_2 photocatalysts [1]. Here we demonstrate a simple and effective method of coating chlorin-modified Pt/TiO_2 photocatalysts with β-carotene (**Car**) as mimicking the natural photosynthetic systems.

Chl-1~4 possessing different characteristics of C17-propionate (R in Figure 1) were adsorbed on Pt/TiO_2 nanoparticles in EtOH through C3^2-carboxy binding site. The obtained **Chls**@Pt/TiO_2 were suspended in THF solutions of **Car**, and subjected to spontaneous evaporation of the solvent to leave the **Car**@**Chls**@Pt/TiO_2 composites. The lipophilic **Car** is assumed to keep attaching to the chlorin molecules of **Chls**@Pt/TiO_2 through hydrophobic interaction in the aqueous environments and contribute to more efficient charge separation in the surface of photocatalysts. It is confirmed that the performance of **Chls**@Pt/TiO_2 can be much improved by simply adding **Car** with a facile solution evaporation method.

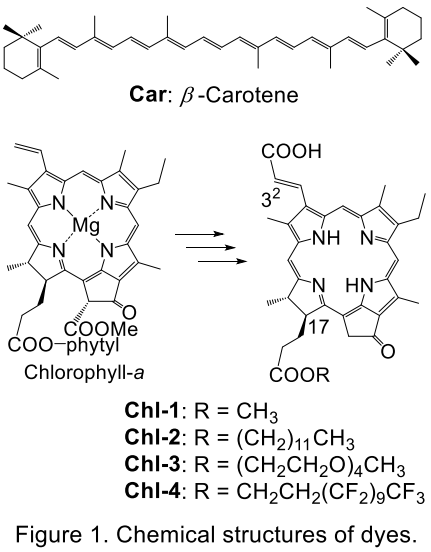


Figure 1. Chemical structures of dyes.

Table 1. Performance of (**Car**)@**Chls**@Pt/TiO_2 photocatalysts for hydrogen evolution.[a]

Chls	H_2 production (mmol h^{-1} g^{-1}) under illumination of visible light			
	$\lambda > 420$ nm		$\lambda > 600$ nm	
	without **Car**	with **Car**[b]	without **Car**	with **Car**[b]
Chl-1	17.8	31.5	3.8	10.3
Chl-2	28.1	41.7	5.3	16.9
Chl-3	10.1	20.4	1.9	9.1
Chl-4	20.5	34.7	3.9	10.8

[a]Reactions were performed in 55 mM aqueous ascorbic acid (pH = 2.8). [b]One equivalent mole of **Car** to each **Chl** was used, based on the optimization result to **Chl-2**.

1) a) Y. Sun *et al. Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 15731; b) Y. Sun *et al. ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 2813; c) Y. Liu *et al. Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2101303; d) T. Zheng *et al. Appl. Surf. Sci.* **2023**, *619*, 156570.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

近赤外応答する Ag_8GeS_6 量子ドットの液相合成とコアシェル構造形成による発光特性向上

(名大院工[1]・株式会社村田製作所[2]) ○外 昌之[1]・秋吉 一孝[1]・亀山 達矢[1]・藤平 紀一[2]・鳥本 司[1]

Preparation of Near-IR-responsive Ag-Ge-S Quantum Dots and Enhanced Photoluminescence Property through Core-Shell Structure Formation ([1]*Nagoya University*, [2]*Murata Manufacturing Co., Ltd.*) ○ Masayuki Soto,[1] Kazutaka Akiyosi,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Norikazu Fujihira[2], Tsukasa Torimoto.[1]

Near-IR-responsive quantum dots (QDs) have been intensively investigated for developing efficient solar light conversion systems and bright luminescent probes for biological imaging. In this study, we report the solution-phase synthesis of less-toxic Ag_8GeS_6 QDs having an energy gap in the near-IR region. Ag_8GeS_6 QDs were synthesized through the thermal decomposition of silver diethyldithiocarbamate (I), germanium glycolate (IV), and thiourea in a mixture of oleylamine (OLA) and 1-dodecanethiol. The obtained QDs were spherical particles with an average diameter of 3.4 nm, the absorption onset of which was ca. 800 nm. They exhibited a broad PL peak at around 900 nm with the PL quantum yield (QY) of 2.3%. Surface coating of QDs with ZnS and InS_x shells increased the PL QYs to 6.4% and 16.7%, respectively.

Keywords *: Quantum Dot; Near-IR responsivity; Photoluminescence; Low toxicity*

量子ドット（QD）は、数 nm の半導体ナノ粒子からなる材料であり、バルクと異なる光化学特性を示す。近年、高効率な太陽光変換系の開発や新規生体イメージング材料開発のために、近赤外領域で応答を示す QD の開発が活発に行われている。本研究では、低毒性元素からなる Ag_8GeS_6 ナノ粒子に着目し、その液相化学合成と、コアシェル構造化による発光特性向上を目指した。

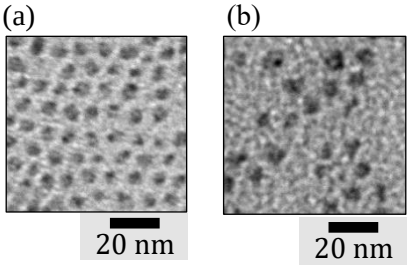


Fig. 1 TEM images of (a)Ag_8GeS_6 and (b)Ag_8GeS_6@InS_x QDs.

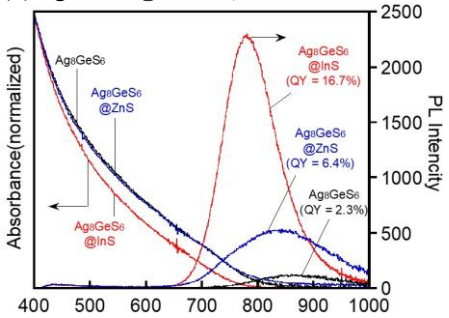


Fig. 2 Absorption and PL spectra of the QDs.

ジエチルジチオカルバミン酸銀(Ⅰ)、グリコール酸ゲルマニウム(Ⅳ)、チオ尿素を前駆体として、オレイルアミン(OLA)と 1-ドデカンチオールの混合溶媒中、窒素雰囲気下 150℃で熱分解することで Ag_8GeS_6 ナノ粒子を合成した。得られたナノ粒子は Fig. 1 のように球状粒子であり、その平均粒径は 3.4 nm であった。Ag_8GeS_6 ナノ粒子は、吸収端を近赤外領域の 800 nm にもち、そのエネルギーギャップは 1.55 eV と見積もられた。この Ag_8GeS_6 粒子は、700-900 nm にブロードな発光（PL）を示し、その発光量子収率（PLQY）は 2.3%だった。このナノ粒子表面を ZnS あるいは InS_x で被覆してコアシェル構造とすると、PLQY はそれぞれ 6.4%あるいは 16.7%へと大きく増大した。これは、表面に存在する無輻射失活サイトがシェル被覆によって除去されたためである。

© The Chemical Society of Japan

銀ナノアレイの集積構造制御と固体系可視—紫外フォトン・アップコンバージョンへの応用

（九大院工[1]・九大 CMS[2]・九大 K-NETs[3]・九大 WPI-I^{2}CNER[4]）○澤田 侑星[1]・松本 昂大[1]・渡辺 侑哉[1]・佐々木 陽一[1,2]・藤川 茂紀[1,2,3,4]・君塚 信夫[1,2,3]

Controlling the nano-structure in silver nanoarrays for solid-state Vis-to-UV photon upconversion ([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, [2]*CMS Kyushu University,* [3]*K-NETs Kyushu University,* [4]*WPI-I^{2}CNER Kyushu University*) ○ Yusei Sawada[1], Kodai Matsumoto[1], Yuya Watanabe[1], Yoichi Sasaki[1,2], Shigenori Fujikawa[1,2,3,4], Nobuo Kimizuka[1,2,3]

Triplet-triplet annihilation-based photon upconversion (TTA-UC) is a methodology that converts low-energy light into high-energy light. However, the excitation light intensity required to maximize efficiency in solid-state UC materials remains high. To solve this problem, we focused on the enhancement effect of silver nanoparticle's localized surface plasmon resonance (LSPR) by making nano-gapped arrays (NPAs). This enhancement becomes significant in densely aligned nano-gapped arrays, and up to a 10^6-fold stronger electric field has been expected. Here, we developed high-density silver NPAs with controlled gaps to realize highly efficient solid-state visible-to-ultraviolet TTA-UC under low excitation intensity.

When a triplet donor molecule $Ir(ppy)_3$ was evaporated on a quartz substrate with silver NPAs, we observed a 19-fold enhancement of the phosphorescence compared with the one without NPAs. This suggests that LSPR enhanced the excitation light intensity, and the amount of light absorbed by the donor molecule increased. In the presentation, we will discuss UC properties of the donor-acceptor-silver NPAs hybrids.

Keywords : Photon Upconversion; Triplet-Triplet Annihilation; Vis-to-UV UC; Localized Surface Plasmon Resonance; Silver Nanoparticles

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) は太陽光程度の弱い光で低エネルギー光を高エネルギー光に変換可能な方法論である。しかし、実用化に適する固体 UC 材料においては、効率を最大化するために必要な励起光強度が依然として高い[1]。そこで我々は、局所的な光強度を増強できる局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に着目した。これは、自由電子の集団的振動によって粒子近傍の光強度が増大する現象であり、粒子間の間隔を nm オーダーにまで狭くすることによって、最大で 10^6 倍もの光増強が期待できる[2]。本研究では、高密度な銀ナノ粒子アレイの作製ならびに、銀ナノ粒子アレイ(AgNPA)上に UC 分子を修飾した系を構築することによって 、低強度励起光条件下における固体系可視-紫外 TTA-UC の実現を目指した。

石英基板上にドナー分子である $Ir(ppy)_3$ を蒸着し、りん光を測定したところ AgNPA により発光強度が 19 倍増大した (Fig. 1)。これは LSPR による局所的な励起光強度の増強を示唆している。当日は TTA-UC 特性について報告する予定である。

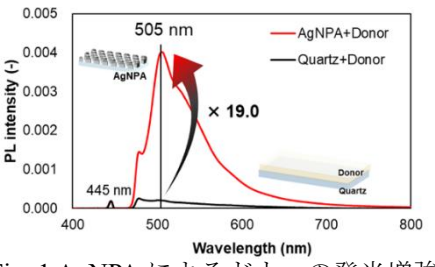


Fig. 1 AgNPA によるドナーの発光増強

1) V. Gray et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 362, 54-71
2) B. sun et al. *Adv. Funct. Mater*., **2019**, 29, 26, 1900541

© The Chemical Society of Japan

ロダニン誘導体を単分子電子回収材料として用いたペロブスカイト太陽電池の特性評価

（京大化研）○三宅 悠季・中村 智也・Minh Anh Truong・Richard Murdey・若宮 淳志

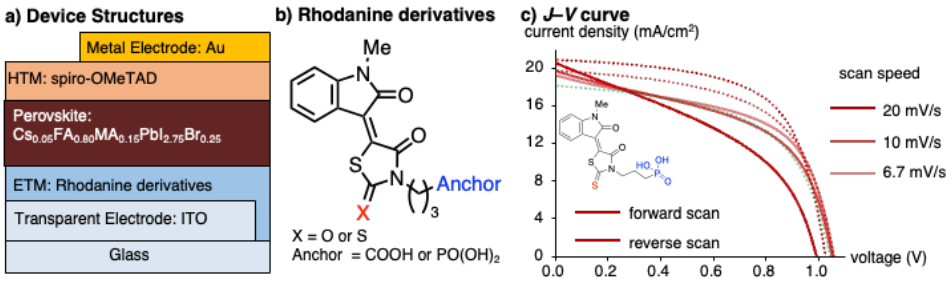
Perovskite Solar cells Using Rhodanine Derivatives as Electron Collecting Monolayers

(*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)
○Yuki Miyake, Tomoya Nakamura, Minh Anh Truong, Richard Murdey, Atsushi Wakamiya

The development of efficient charge collecting materials are crucial for improving the performance of perovskite solar cells. Recently, charge collecting materials used as adsorbed monolayers have been reported to give high efficiency and stability of PSCs.[1] A series of rhodanine derivatives with various anchoring units for ITO substrates were synthesized as the electron collecting monolayer materials for perovskite solar cells. Perovskite solar cells with these rhodanine derivatives showed 8% PCE. We also found that by reducing the scan speed in *J-V* measurement, the open-circuit voltage and fill factor got larger, and PSCs showed 11.2% PCE with the lower hysteresis. In this presentation, the characterization of perovskite solar cells will be discussed.

Keywords : Perovskite solar cells; Monolayer; Electron collecting materials; n-Type organic semiconductor

ペロブスカイト太陽電池の高性能化には、光吸収によりペロブスカイト層で生成した電荷を効率的に取り出す電荷回収材料の開発が重要である。近年、単分子膜として用いる電荷回収材料が高い効率と安定性を示すペロブスカイト太陽電池を与え、注目されている[1)]。本研究ではペロブスカイト太陽電池の単分子電子回収材料として、ITO基板への吸着基と電子構造の異なる一連のロダニン誘導体を合成した（図b）。これらのロダニン誘導体を単分子電子回収材料として用いたペロブスカイト太陽電池では、8%程度の光電変換効率が得られた。電流−電圧測定において、掃引速度を20 mV/sから6.7 mV/sまで小さくすることで、開放電圧と曲線因子が向上し、ヒステリシスが解消されることを見出した（図c）。本発表では、ペロブスカイト太陽電池の特性評価について報告する。



1) A. Magomedov, A. A.-Ashouri, E.Kasparavičius, S. Strazdaite, G. Niaura, M. Jošt, T. Malinauska, S. Albrecht and V. Getautis, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1801892.

© The Chemical Society of Japan

ペロブスカイト太陽電池におけるヒステリシスとキャパシタンスの関係

（東京大学 [1]）○齊藤 眞珠美 [1]・内田 聡 [1]・野々村 一輝 [1]・Ajay Jena[1]・瀬川 浩司 [1]
Relationship between hysteresis and capacitance in Organic Lead Halide Perovskite Solar Cell ([1]The University of Tokyo)○Masumi Saito,[1] Satoshi Uchida, [1] Kazuteru Nonomura,[1] Ajay Kumar Jena,[1] Hiroshi Segawa[1]

Perovskite solar cells, which have garnered attention in recent years, exhibit hysteresis in current-potential measurements. The primary cause of this hysteresis is believed to be the capacitance between the layers. In this study, we investigated the relationship between hysteresis and capacitance, focusing specifically on the perovskite layer.

We measured the current potential of perovskite solar cell devices with various types of perovskite layers and expressed the hysteresis as a hysteresis coefficient. The results confirmed that capacitance generally increases when hysteresis is large. During this investigation, we measured the dielectric constant of MAPI and found it to be 6.13×10^{-5}. Based on this value, we calculated the capacitance of the device, which was determined to be 20mF. This result was consistent with the device capacitance value determined by the DC method.
Keywords : Perovskites, Solar cells, Permittivity, Hysteresis

近年注目されているペロブスカイト太陽電池は、電流電位測定においてヒステリシスが発生しやすく、このヒステリシスの主要因は層間にあるキャパシタンスが原因であると考えられている。本研究では、このヒステリシスとキャパシタンスに焦点を当て、双方の関係性を考察し、またペロブスカイト層のみに注目した時の誘電率の計測を行っている。

各種類のペロブスカイト層を持つペロブスカイト太陽電池デバイスの電流電位測定を行い、そのヒステリシスをヒステリシス係数として表すと、ヒステリシスが大きい時概ねキャパシタンスが大きくなることが確認された。また、この時 MAPI の誘電率を測定した所、6.13×10^{-5} となり、これをもとに計算でデバイスのキャパシタンスを求めた所、20mF となった。この値は DC 法で求めたデバイスのキャパシタンスの値と殆ど変わらないことが確認された。

1) L. Cojocaru, S. Uchida, V. V. J. Piyankarage, S. Kaneko, J. Nakazaki, T. Kubo and H. Segawa, Chemistry Letters **2015**, 44(12), 1750-1752.
2) L. Cojocaru, S. Uchida, P.V.V. Jayaweera, S. Kaneko, J. Nakazaki, T. Kubo and H. Segawa, Scientific Reports **2017**, 7, 11790.
3) L. Cojocaru, S. Uchida, P.V.V. Jayaweera, S. Kaneko, Y. Toyoshima, J. Nakazaki, T. Kubo and H. Segawa, Applied Physics Express **2017**, 10(2), 025701.
4) T.W. Kim, M. Kim, L. Cojocaru, S. Uchida and H. Segawa, ACS Energy Letters **2018**, 3, 2743–2749.

© The Chemical Society of Japan

ペロブスカイト太陽電池を用いた 4 端子分光タンデム太陽電池の高効率化

（東大院工[1]・東大院総合文化[2]・東大先端研[3]）○伊藤 蛍[1]・野々村 一輝[2]・菅 亮太[2]・多田 圭志[2]・林 京璋[2]・木下 卓巳[2]・別所 毅隆[3]・内田 聡[3]・瀬川 浩司[1,2,3]

Enhanced Efficiency of 4-Terminal Spectral Splitting Solar Cell Utilizing Perovskite Solar Cells ([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo,* [3]*Resrach Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo*) ○Kei Ito,[1] Kazuteru Nonomura,[2] Ryota Kan,[2] Keishi Tada,[2] Ching Chang Lin,[2] Takumi Kinoshita[2], Takeru Bessho[3], Satoshi Uchida[3], Hiroshi Segawa[1,2,3]

The research investigates the bandgap-tunable perovskite solar cell (PSC) and its potential application in a multi-junction solar cell comprising several cells with varying bandgaps, aiming to surpass the S-Q limit. The study primarily focuses on manipulating the composition of organometal halide perovskite to develop two distinct PSCs, each with a different spectral response wavelength range. Finally, the research assembles a spectroscopic double junction solar cell using these two PSC types: one is a mesoscopic wide-bandgap PSC, and the other is an inverted narrow-bandgap PSC. This design effectively divides incident light into long and short wavelength sides using a dichroic mirror, with the goal of enhancing power conversion efficiency.

Keywords : Perovskite Solar Cell; Tandem; Spectral Split

有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池（PSC）は、組成によってバンドギャップの幅広い調整が可能である。ここ数年、これらの PSC は、単接合太陽電池のエネルギー変換効率の理論限界（S-Q リミット）を超えるために、異なるバンドギャップを有するセルを積層した「多接合太陽電池」に応用されてきた。特に 2 接合太陽電池では、ワイドギャップを有するペロブスカイト（PVK）がトップセルに用いられ、一方、ボトムセルにはナローギャップを有する PVK が使用される。しかし、前者は Pb-PVK を用いた「順構造型」の、後者は Sn-Pb 混合 PVK を用いた「逆構造型」の性能が高く、製造工程上これらを組み合わせることが困難であった。本研究では、トップセルとボトムセルの構造に依存しない、疑似太陽光を長波長側と短波長側に波長分割する手法を採用し、順構造型 Pb-PSC と逆構造型 Sn-Pb PSC を組み合わせた 4 端子分光タンデム太陽電池の作製に取り組んだ。入射光は 775 nm と 801 nm で分光され、801 nm の分光により、トップセルでは 20.6%、ボトムセルで 4.71%の光電変換効率（PCE）が得られ、4 端子太陽電池としては 25.3%の PCE が得られた。これは、先行研究で逆構造型 PSC を使用した 4 端子分光タンデム太陽電池の PCE である 23.26%[2)]よりも高く、今後 2 接合 2 端子ペロブスカイト太陽電池においても、順構造型 PSC と逆構造型 PSC を組み合わせる重要性が示唆された。

1) K. Ito., et al., ACS Omega, **2023**, https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.3c09654.
2) Y. Yao., et al., Sol. RRL, **2020**, 4, 1900396.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

バーコート塗布による全無機ペロブスカイト層の形成とインク添加剤による表面改質効果

（早大理工）〇志水 利緒・長谷山 航大・小柳津 研一・西出 宏之・須賀 健雄

All Inorganic Perovskite Layer Formation and Surface Passivation by Bar-coating Method Assisted by Ink Additives. (*Dept. of Applied Chem., Waseda University*) 〇Shimizu Rio, Kota Haseyama, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide, Takeo Suga

Recent research focus has been paid to develop fabrication processes suitable for large-area perovskite solar cells for practical applications. Here we investigate ammonium salts with different alkyl chain lengths as a surfactant additive to improve perovskite crystal formation. The alignment characteristics were improved by applying the additive to the precursor solution. Bar-coating process enabled the formation of thick perovskite layer (~700 nm), which also enhanced the cell performance.

Keywords : Perovskite Solar Cell; Wide Band-gap; Surface Passivation; Bar-coating

ペロブスカイト太陽電池の実用化に向け、大面積化に適した作製プロセスの確立が求められるが、バーコート法によるペロブスカイト層の形成では大面積化に伴う平滑性の低下に課題が残る。有機無機ハイブリッドペロブスカイト層では界面活性剤の添加による層表面の平滑性向上と、質高いペロブスカイト層の析出形成が報告されている [1]。本研究では、バーコート法を適用した全無機(セシウム鉛ハライド)ペロブスカイトを対象に、アルキル側鎖の異なるアンモニウム塩の界面活性効果を期待し、ペロブスカイト前駆体溶液へ添加、界面活性効果および表面改質効果による光電変換特性の向上を目的とした。また、添加したアルキルアンモニウム塩と同じ側鎖長を持つポリ(3-アルキルチオフェン)をホール輸送層として素子を作製した。

多孔質酸化チタン層上にバーコート法によりアルキル鎖長の異なる各アルキルアンモニウム塩を添加したペロブスカイト前駆体溶液を塗布・製膜、2 段階加熱法により膜厚 700 nm のペロブスカイト層を質高く形成できた(Figure 1)。界面活性剤の添加によりペロブスカイト層のモルフォロジーが向上した。変換効率は約 12%で歩留まりよく平均値が上昇し、ペロブスカイト層/正孔輸送層界面の正孔抽出能も向上した。

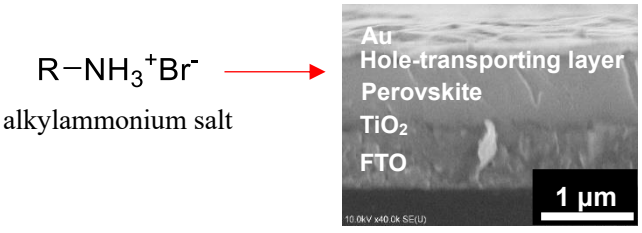


Figure 1 Cross-sectional SEM image of the perovskite solar cell.

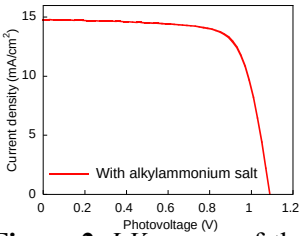


Figure 2 *J-V* curves of the perovskite solar cell.

1) J. Huang *et al.*, *Nature Energy*, **2018**, 560-566.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 21. エネルギーとその関連化学，地球・宇宙化学：口頭A講演

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:10 A1455(14号館 [5階] 1455)

[A1455-4pm] 21. エネルギーとその関連化学，地球・宇宙化学

座長：作田 敦、竹岡 裕子

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1455-4pm-01]
架橋ビスベンゾキノン類の合成と正極活物質としての評価
稲葉 紬[1]、小林 蒼[1]、横地 崇人[1]、八尾 勝[2]、○松原 浩[1] (1. 大阪公立大学、2. 産業技術総合研究所)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1455-4pm-02]
ナフトキノンダイマー類の合成とリチウムイオン二次電池への応用
○稲葉 紬[1]、松原 浩[1]、八尾 勝[2] (1. 大阪公立大学、2. 産業技術総合研究所)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1455-4pm-03]
Li_4SnS_4電解質の水溶液合成とNMC正極複合体への適用
○橋井 貴士[1]、谷垣 隼大[1]、木村 拓哉[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1455-4pm-04]
多硫化ナトリウムを介したNa_5FeS_4正極活物質の合成
○土居 勇太[1]、音野 智哉[1]、本橋 宏太[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[A1455-4pm-05]
熱分解法を用いた非晶質MoS_4の作製と全固体電池用正極への応用
○今井 奎太朗[1]、重冨 竜輝[1]、古川 奉寛[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1455-4pm-06]
メカノケミカル法を用いたLi_2S–P_2S_5–AlF_3系固体電解質の作製
○佐藤 宗太朗[1]、朝倉 大智[1]、小和田 弘枝[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

14:00 ~ 14:10
休憩

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1455-4pm-07]
メカノケミカル法を用いた$NaTaCl_6$-NaCl系固体電解質の作製

© 2024 公益社団法人日本化学会

○古賀 健太[1]、栗岡 英司[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[A1455-4pm-08]
$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ - B_2O_3系複合体のイオン伝導特性

○豊田 真輔[1]、林 侑希[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[A1455-4pm-09]
柔粘性イオン結晶を用いたリチウムイオン伝導体の開発(I) -イオン伝導度に及ぼすLi塩濃度の影響-

○小渕 弘貴[1]、大田原 拓人[1]、赤壁 秀歩[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] (1. 上智大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1455-4pm-10]
柔粘性イオン結晶を用いたNaイオン伝導体の開発(I)　-ピロリジニウム塩/Na塩複合体の特性評価-

○廣津 義史[1]、大田原 拓人[1]、赤壁 秀歩[1]、藤田 正博[1]、陸川 政弘[1]、竹岡 裕子[1] (1. 上智大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1455-4pm-11]
双性イオン型ポリマーを用いたNaイオン伝導体の作製と評価（I）-イオンゲルの作製-

○土合 麗[1]、佐藤 雅也[1]、山口 美那[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1]、竹岡 裕子[1] (1. 上智大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1455-4pm-12]
アニオン導電性高分子電解質膜を用いたスーパーキャパシタの電気化学特性

○猪苗代 優介[1]、内野 貴文[1]、犬飼 潤治[1]、宮武 健治[1]、野原 慎士[1] (1. 山梨大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

架橋ビスベンゾキノン類の合成と正極活物質としての評価

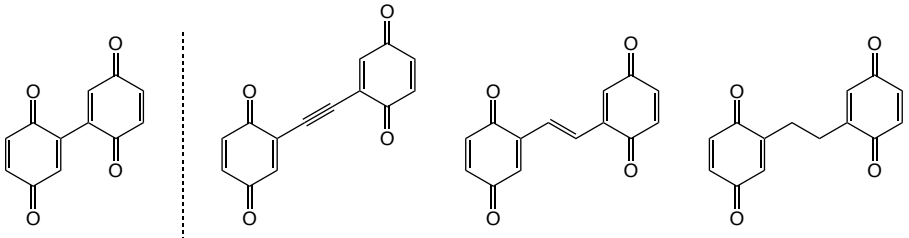
（阪公大院理[1]・産総研[2]）稲葉 紬[1]・小林 蒼[1]・横地 崇人[1]・八尾 勝[2]・○松原 浩[1]
Preparation of crosslinked bis(benzoquinones) and their evaluation as cathode active materials of lithium ion batteries ([1]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*, [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST*) Tsumugi Inaba,[1] Aoi Kobayashi,[1] Takato Yokoji,[1] Masaru Yao,[2] ○Hiroshi Matsubara[1]

As portable information devices and electrical vehicles continue to evolve, rechargeable lithium-ion batteries (LIBs) with high performance are required. Inorganic cathode active materials (CAMs) composed of heavy metals such as $LiCoO_2$ are currently used in LIBs. On the other hand, organic materials consisting of lighter elements have been considers to be attractive as CAM alternatives, because of their high mass energy density, low cost, environmental compatibility, and safety advantages. We have prepared and evaluated benzoquinone derivatives (BQs) as CAMs for use in LIBs, and showed that BQ dimers (BBQs)[1] are particularly interesting CAM candidates.

In this presentation, we report on the preparation of several benzoquinone dimers with various crosslinkers, and evaluation of these compounds as CAMs for use in LIBs. Some of the prepared compounds are shown in the following figure.

Keywords : Lithium Ion Battery; Benzoquinone; Cathode Active Material

携帯端末や EV の急速な発展に伴い、高性能のリチウムイオン二次電池（LIB）が求められている。現在普及している LIB はコバルト酸リチウムなど重金属を正極活物質に用いているが、軽元素から構成される有機化合物が正極活物質の代替候補として注目される。我々は 2 電子授受が可能であるベンゾキノン（BQ）に注目し、その誘導体について LIB 正極活物質として評価を行ってきた。その中で、p-BQ 二量体（BBQ）が正極活物質として優れていることを見出した[1]。今回、エチレンやアセチレンなど種々の架橋鎖で p-BQ を連結した化合物を合成し、正極活物質としての性能を評価した。合成した活物質例を以下に示す。



[1] Y. Yokoji, Y. Kameyama, N. Maruyama, H. Matsubara, "High-capacity organic cathode active materials of 2,2'-bis-p-benzoquinone derivatives for rechargeable batteries", *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5457–5466.

© The Chemical Society of Japan

ナフトキノンダイマー類の合成とリチウムイオン二次電池への応用

（阪公大院理[1]・産総研[2]）○稲葉 紬[1]・八尾 勝[2]・松原 浩[1]
Synthesis of naphthoquinone dimers and their application to lithium-ion batteries ([1]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*, [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST*) ○Tsumugi Inaba,[1] Masaru Yao,[2] Hiroshi Matsubara[1]

Lithium-ion batteries have been widely used in smartphones and laptops. To achieve a higher battery capacity, the use of redox-active organic compounds as cathode active materials (CAMs) is garnering attention because of their advantages in terms of abundant raw materials, high theoretical capacities, and flexible molecular designability. As benzoquinone (BQ) has a high theoretical capacity of 496 mAh/g, BQ is suitable for CAMs. However, because of its high solubility in organic electrolyte solutions, the capacity retention of BQ during cycling is low. Therefore, developing benzoquinone derivatives with low solubility is required.

In this study, we prepared three types of naphthoquinone dimers (Figure 1) and evaluated their battery performance. Among three compounds, orthoquinones exhibited higher discharge voltages than paraquinones. In addition, quinones with more rings exhibited better cycle stabilities.

Keywords : lithium ion battery, naphthoquinone, cathode active material

リチウムイオン二次電池はスマートフォンやノートパソコンなどに利用されており、その需要はますます高まっている。さらなる高容量化に向けて、豊富な原材料、高い理論容量、柔軟な構造設計性などの利点から正極材料として酸化還元活性な有機化合物の利用が注目されている。例えばベンゾキノン（BQ）の理論容量は 496 mAh/g と高容量であるため有用性が期待される一方、電解液への溶出により容量維持率については問題がある。そのため、溶解性が低い BQ 誘導体を合成する必要がある。

我々は BQ より分子量の大きいナフトキノンを二量化した骨格を有する３つの有機化合物を合成し（Figure 1）、これらの活物質を用いてコイン型リチウムイオン電池を作製して性能評価を行った。その結果、オルトキノン類はパラキノンよりも高い出力電位を示した。一方、サイクル特性については、より多環構造であるキノンの方が優れた結果を示した。

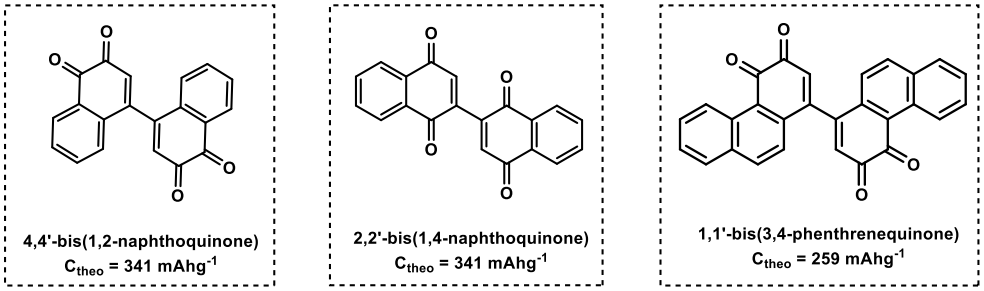


Figure 1

© The Chemical Society of Japan

Li_4SnS_4 電解質の水溶液合成と NMC 正極複合体への適用

（大阪公立大学）○橋井 貴士・谷垣 隼大・木村 拓哉・本橋 宏大・作田 敦・林 晃敏

Aqueous solution synthesis of Li_4SnS_4 electrolyte and its application to NMC composite positive electrode

(*Osaka Metropolitan University*) ○Takashi Hashii, Hayata Tanigaki, Takuya Kimura, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi

All-solid-state batteries with solid electrolytes are expected to be the next-generation batteries for their high safety and high-energy densities. Hexagonal Li_4SnS_4 electrolytes exhibit a conductivity of 1.1×10^{-4} S cm^{-1} at room temperature[1] and form hydrates when exposed to humid atmosphere.[2] Liquid-phase syntheses have attracted attention for large-scale production of solid electrolytes. In this study, the Li_4SnS_4 solid electrolyte was synthesized by liquid-phase reaction using water as a reaction media, and then it was applied to $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC) composite positive electrode. Li_2S, Sn, and S were mixed in de-ionized water and stirred at 80°C for 24 hours. The aqueous solution was dried at 150°C for 3 hours to obtain the powder sample. The composite positive electrode was prepared by mixing the Li_4SnS_4 and $LiNbO_3$-coated NMC powders using a mortar. The all-solid-state cells using the prepared composite electrode exhibited an initial discharge capacity of 134 mAh g^{-1} and operated as a secondary battery.

Keywords : All-solid-state battery; Lithium-ion battery; Solid electrolyte

固体電解質を用いた全固体電池は、高い安全性・エネルギー密度から次世代電池として期待されている。固体電解質として、硫化物系材料は優れたイオン伝導性と成形性を示すことが知られている。中でも、Li_4SnS_4 電解質は、室温で 1.1×10^{-4} S cm^{-1} の導電率を示し[1]、水分を含む大気に曝した際にも水和物を形成して安定化することが報告されている[2]。固体電解質の合成プロセスとしては、量産化に適した液相法が注目されている。

本研究では、水を反応媒に使用した Li_4SnS_4 電解質の液相合成を行い、得られた電解質を $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC) 正極複合体へ適用した。

出発原料である Li_2S と Sn、S を所定の組成比となるように秤量した後、イオン交換水を加え 80℃で 24 時間攪拌した。その後、水溶液を 150℃で 3 時間真空熱乾燥することで粉末試料を作製した。得られた試料と NMC を乳鉢混合することで、正極複合体を作製した。Fig. 1 に、作製した正極複合体を用いた全固体セル (Li-In / Li_3PS_4 / NMC-Li_4SnS_4) の充放電曲線を示す。このセルは 134 mAh g^{-1} の初期放電容量を示し、繰り返し充放電が可能であった。

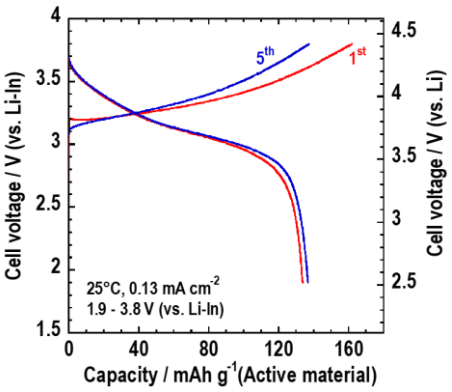


Fig. 1 Charge-discharge curves of an all-solid-state cell using the composite positive electrode composed of the prepared Li_4SnS_4 and NMC.

1) K. Kanazawa *et al.*, *Inorg. Chem.*, **57** (2018) 9925.
2) T. Kimura *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **127** (2023) 1303.

© The Chemical Society of Japan

多硫化ナトリウムを介した Na_5FeS_4 正極活物質の合成

（大阪公立大学）○土居 勇太・音野 智哉・本橋 宏大・作田 敦・林 晃敏

Synthesis of Na_5FeS_4 positive electrode active material via sodium polysulfides (*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Yuta Doi, Tomoya Otono, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi

All-solid-state sodium secondary batteries are promising next-generation batteries because of the high safety and low cost. Sodium iron sulfides, which are inexpensive and have low toxicity, are attracting attention as positive electrode active materials. We have reported that all-solid-state sodium batteries using Na_2FeS_2 as positive electrode active materials stably operated for long cycles. We have found that a variety of sulfide materials can be synthesized by an ambient pressure heat treatment via sodium polysulfides, which have a relatively high boiling point.

In this study, a positive electrode active material of Na_5FeS_4 was prepared by heat treatment of Na_2S, Fe, and S, and subsequent quenching. XRD measurement revealed that Na_5FeS_4 was obtained. All-solid-state cells using Na_5FeS_4 exhibited a high reversible capacity of 480 mAh g^{-1}.

Keywords : All-solid-state sodium battery; Positive electrode active material; Transition metal sulfide

全固体ナトリウム二次電池は、高い安全性と低コスト化が可能な次世代電池として期待されている。その正極材料として安価で毒性の低いナトリウム鉄硫化物が注目されている。我々は、Na_2FeS_2 正極活物質を用いた全固体ナトリウム二次電池が長期間安定に作動することを報告した。[1] また、硫化物の合成において、比較的沸点の高い多硫化ナトリウムを介することで、高温での硫黄の揮発を抑制でき、非密閉系での熱処理により様々なナトリウム含有硫化物材料を合成できることを見出した。[2] 本研究では、充放電容量の増加を期待し、ナトリウムリッチな組成である Na_5FeS_4 に着目し、多硫化ナトリウムを介した手法により合成した。

Na_2S、Fe、S の混合物を、カーボンるつぼを用いて常圧の Ar 雰囲気中で 700 ºC、10 h 溶融し、アイロンプレス急冷することで Na_5FeS_4 正極活物質を作製した。X 線回折測定において、Na_5FeS_4 の回折パターンを確認した。直流分極法により測定した Na_5FeS_4 の電子伝導度及びイオン伝導度はそれぞれ、6.6×10^{-7} S cm^{-1}、1.3×10^{-6} S cm^{-1} であった。Fig. 1 に Na_5FeS_4 正極活物質を用いて作製した全固体電池 (Na-Sn / Na_3PS_4 / Na_5FeS_4) の充放電曲線を示す。作製した電池は、室温において約 480 mAh g^{-1} の高い容量で、繰り返し充放電が可能であった。

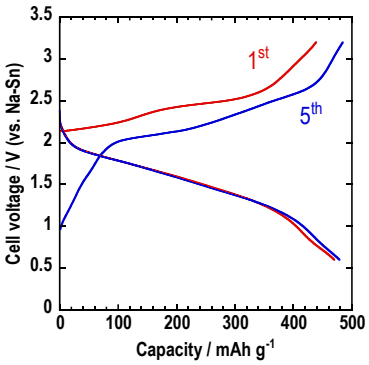


Fig. 1 Charge-discharge curves of all-solid-state cell (Na-Sn / Na_3PS_4 / Na_5FeS_4) at 25 ºC under the current density of 0.13 mA cm^{-2}.

1) A. Nasu *et al.*, *Small*, **18** (2022) 2203383.
2) 音野 智哉ら, 第 63 回電池討論会, 1C03 (2022).

© The Chemical Society of Japan

熱分解法を用いた非晶質 MoS_4 の作製と全固体電池用正極への応用

(大阪公立大学) ○今井 奎太朗・重冨 竜輝・古川 奉寛・本橋 宏大・作田 敦・林 晃敏

Preparation of amorphous MoS_4 through thermal decomposition for positive electrode active materials in all-solid-state batteries

(*Osaka Metropolitan University*) ○Keitaro Imai, Tatsuki Shigedomi, Tomohiro Furukawa, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi

All-solid-state lithium batteries have attracted attention in terms of safety and reliability. High-capacity positive electrodes are required to realize all-solid-state lithium batteries with high-energy densities. Amorphous transition metal polysulfides such as TiS_3[1] and NbS_x[2] are considered as promising positive electrode materials due to their high electronic conductivity and capacity. Among them, amorphous molybdenum trisulfide (a-MoS_3) electrodes exhibited a high specific capacity[3].

In this study, a-MoS_4 samples were prepared by thermal decomposition of $(NH_4)_2[Mo_3S(S_2)_6]\cdot H_2O$ at 340 ºC. Broad XRD peaks with low intensities were observed for a-MoS_4. The electronic conductivities of a-MoS_4 measured by DC polarization were 5.0×10^{-4} S cm^{-1} at room temperature. All-solid-state lithium cells using a-MoS_4 exhibited high reversible capacities of 460 mAh g^{-1} for 150 cycles, and the capacity retention of 99.6%.

Keywords : All-solid-state battery; Lithium battery; Positive electrode active material; Transition metal sulfide; Thermal decomposition

全固体リチウム電池は安全性・信頼性の観点から注目されているが、高エネルギー密度化に向けて、高容量の正極活物質の開発が求められている。TiS_3[1]や NbS_x[2]などの非晶質遷移金属多硫化物は比較的高い導電性に加え、高い硫黄含量のため、高容量かつ高導電性の正極活物質として期待されている。中でも、非晶質 MoS_3 (a-MoS_3) を正極に適用した全固体電池は高容量を示す[3]。

本研究では、より硫黄含有量の多い a-MoS_4 を全固体リチウム電池の正極活物質として評価した。a-MoS_4 は $(NH_4)_2[Mo_3S(S_2)_6]\cdot H_2O$ を 340 ºC で 14 時間、Ar 雰囲気で熱処理することにより作製した。XRD 測定の結果、ハローパターンが観測され、a-MoS_4 は非晶質であることが示された。直流分極法により算出した電子伝導度は 5.0×10^{-4} S cm^{-1} であった。Fig. 1 に a-MoS_4 を正極活物質として用いた全固体リチウム電池 (Li-In / Li_3PS_4 glass / a-MoS_4) のサイクル特性を示す。この電池は、室温で 150 サイクルの間安定に作動し、460 mAh g^{-1} の高い可逆容量と 99.6%の容量維持率を示した。

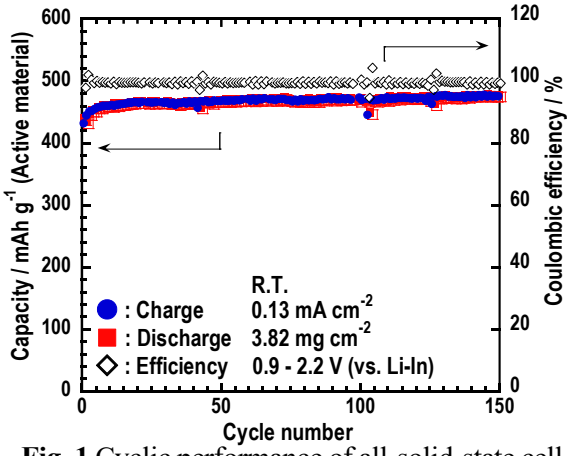


Fig. 1 Cyclic performance of all-solid-state cell (Li-In / Li_3PS_4 glass / a-MoS_4).

1) A. Hayashi *et al.*, *Chem. Lett.*, **41** (2012) 886.

2) A. Sakuda *et al.*, *ECS Electrochem. Lett.*, **3** (2014) A79.

3) T. Matsuyama *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 14142.

© The Chemical Society of Japan

メカノケミカル法を用いた $Li_2S–P_2S_5–AlF_3$ 系固体電解質の作製

（大阪公立大）○佐藤 宗太朗・朝倉 大智・小和田 弘枝・本橋　宏大・作田 敦・林 晃敏

Mechanochemical synthesis of solid electrolytes in the system $Li_2S–P_2S_5–AlF_3$.

(*Osaka Metropolitan University*) ○Sotaro Sato, Taichi Asakura, Hiroe Kowada, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi

All-solid-state batteries are expected to be the next-generation batteries with high safety because of the use of non-flammable inorganic solid electrolytes. Sulfide glass electrolytes in the system $Li_2S–P_2S_5$ have attracted attention due to their high conductivities and excellent formabilities. However, their reduced compounds generated by reacting with Li negative electrode are a problem because it leads to short-circuiting. In this study, we focused on fluorine-doping to sulfide electrolytes. Fluorine-doping has a possibility to improve the reduction tolerance of sulfide electrolytes. The glass electrolytes in the ternary system $Li_2S–P_2S_5–AlF_3$ were prepared and their structures and ionic conductivities were evaluated. The electrolytes were prepared by ball milling at 510 rpm for 20 h using the mixture of Li_2S, P_2S_5, and AlF_3. Halo patterns were observed for the prepared samples. The ionic conductivity of $75Li_2S·25P_2S_5·5AlF_3$ was 2.6×10^{-4} S cm^{-1} at 25 ºC. The Li stripping/plating performance at 100 ºC for the cells (Li / $Li_2S–P_2S_5–AlF_3$ / Li) was evaluated.

Keywords: All-solid-state batteries; Solid electrolyte; Sulfide glass; Fluoride; Lithium-ion conductor

全固体電池は、難燃性の無機固体電解質を用いることから高い安全性を有する次世代電池として期待されている。固体電解質として $Li_2S–P_2S_5$ 系に代表される硫化物ガラス電解質は高い導電率と優れた成形性から注目されている。しかし、Li 金属負極を用いた際に、還元分解されて生じる反応層によって電池が短絡するという課題がある。本研究では、硫化物へのフッ素添加に着目し、耐還元性の向上を目指した。メカノケミカル法を用いて $Li_2S–P_2S_5–AlF_3$ 系電解質を作製し、電解質の構造や導電率を評価した。また、得られた電解質を用いて Li 対称セルを構築し、Li 溶解析出特性を評価した。

出発原料として Li_2S, P_2S_5, AlF_3 を用いて、メカノケミカル法により $75Li_2S·25P_2S_5·5AlF_3$(mol%)を作製した。Fig. 1 に示すように、得られた電解質の XRD パターンは AlF_3 の添加の有無に関わらず、主にハローパターンを示した。また、$75Li_2S·25P_2S_5·5AlF_3$ の 25 ℃での導電率は 2.6×10^{-4} S cm^{-1} であった。Li 溶解析出試験の結果に関しては当日報告する。

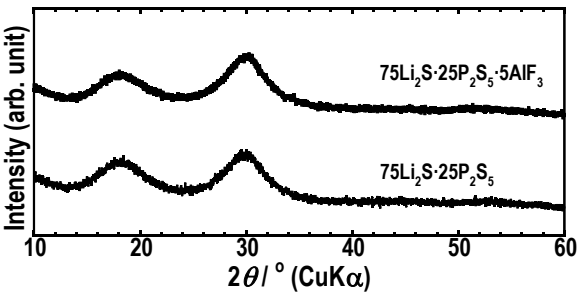


Fig. 1 XRD patterns of $75Li_2S·25P_2S_5·5AlF_3$ and $75Li_2S·25P_2S_5$ electrolytes.

© The Chemical Society of Japan

メカノケミカル法を用いた $NaTaCl_6$–NaCl 系固体電解質の作製

（大阪公立大学）○古賀 健太· 栗岡 英司· 本橋 宏大· 作田 敦· 林 晃敏

Mechanochemical synthesis of solid electrolytes in the system $NaTaCl_6$–NaCl

(*Osaka Metropolitan University*) ○Kenta Koga, Eiji Kurioka, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi

Solid electrolytes with high Na-ion conductivity and oxidation tolerance are essential for all-solid-state sodium batteries. Chloride electrolytes have attracted attention due to their high ionic conductivity and oxidation tolerance. We have reported that the chloride electrolytes $Na_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_6$ showed a high Na-ion conductivity[1]. In this study, chloride electrolytes in the system $NaTaCl_6$－NaCl were prepared by the mechanochemical method. The enhancement of ionic conductivity was observed with an increase in the molar ratio of NaCl to $NaTaCl_6$. The maximum ionic conductivity (4.3×10^{-4} S cm^{-1}) was observed in the sample at the composition $NaTaCl_6$·3NaCl. It showed the XRD patterns attributable to crystalline $NaTaCl_6$ and NaCl.

Keywords: All-solid-state battery; Solid electrolyte; Sodium ion conductor; Chloride; Mechanochemical synthesis

全固体ナトリウム電池の実用化に向けて、高いナトリウムイオン伝導度と耐酸化性を有する固体電解質の探索が不可欠である。塩化物電解質は優れたイオン伝導性と耐酸化性を持つことが知られており、例えば当研究グループではこれまでに、$Na_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_6$ 電解質が高いナトリウムイオン伝導度を示すことを報告している[1]。本研究では $NaTaCl_6$[2]及び、$NaTaCl_6$ へ過剰の NaCl を添加した $NaTaCl_6$–NaCl 系塩化物電解質を、遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法によって作製し、イオン伝導度を測定した。

$NaTaCl_6$ に対する NaCl の添加量を増加させるとイオン伝導度が増加する傾向がみられ、モル比で 3 倍の NaCl を添加した $NaTaCl_6$·3NaCl は最大の室温イオン伝導度(4.3×10^{-4} S cm^{-1})を示した。$NaTaCl_6$·3NaCl の XRD パターンからは $NaTaCl_6$ と NaCl のパターンのみが観測された（Fig. 1)。

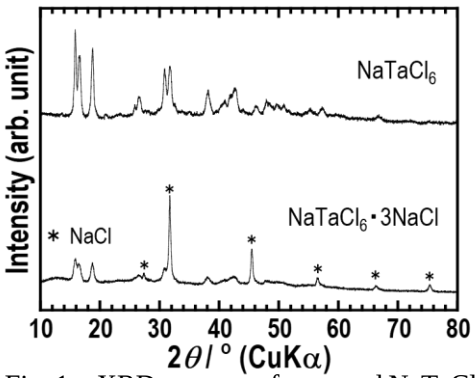


Fig. 1 XRD patterns of prepared $NaTaCl_6$ and $NaTaCl_6$·3NaCl electrolytes.

1) Y. Okada *et al., Electrochemistry* **2023**, 91, 077009.
2) K. Motohashi *et al*., submitted.

© The Chemical Society of Japan

$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ – B_2O_3 系複合体のイオン伝導特性

（大阪公立大学）○豊田 真輔・林 侑希・本橋 宏大・作田 敦・林 晃敏
Ionic conduction properties of $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ – B_2O_3 composite
(*Osaka Metropolitan University*) ○Shinsuke Toyoda, Yuki Hayashi, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi

All-solid-state fluoride-ion batteries are attracted as one of the next-generation batteries because of its high volumetric energy density. For their practical application, solid electrolytes with a high ionic conductivity are required. The single crystalline $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ (LBF) has a high ionic conductivity of 10^{-4} S cm^{-1} at room temperature[1]. However, the conductivity of the polycrystalline LBF is lower than that of single crystalline LBF due to its poor formability and large grain boundary resistance[2], and then, it needs to be sintered at high temperature. To increase the ionic conductivity of the polycrystalline LBF, the composites of LBF and B_2O_3 were prepared. The XRD patterns of the heated samples were attributed to the reported $La_{0.93}Ba_{0.07}F_{2.93}$ pattern. The sintered pellet of the 95LBF·5B_2O_3 sample showed the highest ionic conductivity of 1.3×10^{-5} S cm^{-1} at 25 ºC in the prepared samples.
Keywords : All-solid-state battery; Solid electrolyte; Fluoride-ion conductor

全固体電池は有機電解液の代わりに難燃性の無機固体電解質を用いることから、高い安全性が期待される。その中で、全固体フッ化物イオン電池は高い体積エネルギー密度を有することから、次世代電池として注目されている。その実用化には、イオン伝導性の高い固体電解質が必要である。$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ (LBF) 固体電解質は、単結晶では 10^{-4} S cm^{-1} 程度のフッ化物イオン伝導体の中では高い室温導電率を有する [1]。一方で、成形性が低く、粒界抵抗が高いため、多結晶体では導電率が低下するという課題があり [2]、高温焼結が必要である。本研究では、多結晶体 LBF の導電率の増加を目指し、LBF と低融性酸化物 B_2O_3 の複合体の作製と評価を行った。

出発原料である LaF_3、BaF_2、B_2O_3 を遊星型ボールミル装置によりメカノケミカル処理することで (100－x)LBF·$x$$B_2O_3$ (x = 0, 5, 10, 15 mol%) 試料を得た。これらを 800 ºC で熱処理して得られた試料の X 線回折パターンは、$La_{0.93}Ba_{0.07}F_{2.93}$ に帰属できた。交流インピーダンス法により得られた焼結体の室温導電率は 95LBF·5B_2O_3 で最大の 1.3×10^{-5} S cm^{-1} であった。当日は、LBF – B_2O_3 系複合体のイオン伝導特性と形態の相関について報告する。

1) A. Roos and J. Schoonman *Solid State Ionics*, **13** (1984) 205.
2) C. Rongeat *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014) 2103.

© The Chemical Society of Japan

柔粘性イオン結晶を用いたリチウムイオン伝導体の開発(I)
–イオン伝導度に及ぼす Li 塩濃度の影響–

（上智大理工）○小渕 弘貴・大田原拓人・赤壁 秀歩・竹岡 裕子・陸川 政弘・藤田 正博
Development of Lithium-ion Conductors Using Ionic Plastic Crystals (I) -Effect of Li-salt Concentration on Ionic Conductivity- (*Department of Materials and Life Sciences, Sophia University*,) ○Hiroki Obuchi, Takuto Ootahara, Shuho Akakabe, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, Masahiro Yoshizawa-Fujita.

Lithium-ion batteries, which are currently widely used in cell phones and other devices, have high energy density and excellent charge-discharge properties, but pose the risk of ignition due to liquid leakage. We have been developing ionic plastic crystals (IPCs) as a new solid electrolyte to solve the problem. In this study, two IPCs with the same molecular weight were used to prepare Li-salt composites, and the effects of pyrrolidinium cation and Li-salt concentration on the thermal and electrochemical properties were investigated. The 5% weight loss temperature ($T_{d\text{-}5\%}$) was determined by Thermogravimetry. The $T_{d\text{-}5\%}$ values of [P1i3][FSA] and [P22][FSA] were 310 and 300 ºC, respectively. [P1i3][FSA] exhibited the solid-solid transition temperatures ($T_{s\text{-}s}$) at –30 and 15 ºC, and the melting point (T_m) at 187 ºC . On the other hand, [P22][FSA] exhibited $T_{s\text{-}s}$ at –35 ºC and T_m at 131 ºC .
Keywords : Ionic plastic crystals, Lithium-ion batteries, Solid electrolytes

現行のリチウムイオン二次電池は、可燃性電解液を使用しているため、引火や爆発の危険がある。この問題を解決するために、難燃性・難揮発性の特徴を有する柔粘性イオン結晶(IPC)に着目した。本研究では、分子量が同じである 2 種類のピロリジニウム塩([P1i3][FSA]及び[P22][FSA])に所定量の Li 塩を添加することで複合体を作製し、熱的・電気化学的特性に及ぼすピロリジニウムカチオン及び Li 塩濃度の影響を調査した。図 1 に[P1i3][FSA]、[P22][FSA]及び LiFSA の化学構造を示す。熱重量測定により、5%重量減少温度（$T_{d\text{-}5\%}$）を求めた。[P1i3][FSA]と[P22][FSA]の $T_{d\text{-}5\%}$は、それぞれ 310 と 300 ºC であり、[P1i3][FSA]の方が 10 ºC 高いことがわかった。図 2 に[P1i3][FSA]と[P22][FSA]の DSC 曲線を示す。[P1i3][FSA]は固相間転移温度($T_{s\text{-}s}$)を–30 と 15ºC に示し、融点(T_m)を 187ºC に示した。一方、[P22][FSA]は $T_{s\text{-}s}$ を-35 ºC に示し、T_m を 131ºC に示した。

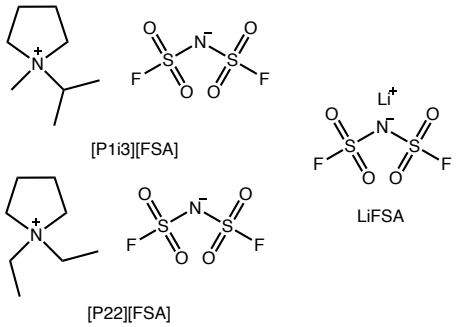


Figure 1. Chemical structures of [P1i3][FSA], [P22][FSA] and LiFSA.

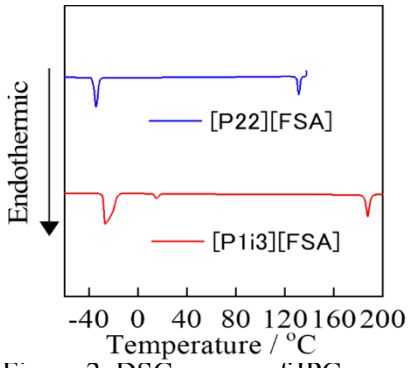


Figure 2. DSC curves of IPCs.

© The Chemical Society of Japan

柔粘性イオン結晶を用いた Na イオン伝導体の開発(I)
−ピロリジニウム塩/Na 塩複合体の特性評価−

（上智大理工）○廣津義史・大田原拓人・赤壁 秀歩・竹岡 裕子・陸川 政弘・藤田 正博

Development of Na-ion Conductors Using Ionic Plastic Crystals (I) -Evaluation of Pyrrolidinium-salt/Na-salt Composites (*Department of Materials and Life Sciences, Sophia University*,) ○Yoshifumi Hirotsu, Takuto Ootahara, Shuho Akakabe, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, Masahiro Yoshizawa-Fujita

Since Li-ion batteries (LIBs) are concerned about resource depletion, Na-ion batteries (NIBs), which have abundant resources, are attracting attention. This research aims to develop electrolytes for NIBs using ionic plastic crystals (IPCs) as a new solid electrolyte. In this study, we investigated the effects of Na-salt addition on the thermal and electrochemical properties of IPC/Na-salt composites. The composites were prepared by adding 10 to 50 mol% of NaFSA to *N*,*N*-diethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([P22][FSA]) and *N*-ethyl-*N*-isopropylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([P2i3][FSA]). [P22][FSA]/NaFSA composite showed the highest ionic conductivity of 2.7×10^{-3} S cm^{-1} at 25ºC, when the NaFSA concentration was 20 mol%. [P2i3][FSA]/NaFSA composite showed the highest ionic conductivity of 2.2×10^{-3} S cm^{-1} at 25ºC, when the NaFSA concentration was 10 mol%.

Keywords : Ionic conductivity; Ionic plastic crystals; Sodium-ion batteries

Li イオン電池は資源枯渇が懸念される電池であることから、資源量が豊富な Na イオン電池(NIB)が注目されている。一方、安全性の観点から、電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池の開発が活発化している。本研究では、新規固体電解質として柔粘性イオン結晶（IPC）を用いた NIB 用電解質の開発を目的とした。今回は、IPC に Na 塩を添加することで、Na 塩が IPC の諸特性に及ぼす影響を調査した。本研究で用いた IPC、Na 塩の化学構造を図 1 に示す。DSC 測定の結果、[P22][FSA]、[P2i3][FSA]は IPC であることが示唆された。それぞれの IPC に NaFSA を 10～50 mol%加えて複合体を作製した。[P22][FSA]に NaFSA を 10 mol%添加した複合体のみが室温で固体であり、その他の複合体では液体となった。図 2 に NaFSA 添加量と 25℃でのイオン伝導度の関係を示す。[P22][FSA]系では、NaFSA 添加量が 20 mol%のときイオン伝導度が最も高く、2.7×10^{-3} S cm^{-1} であった。[P2i3][FSA]系では、NaFSA 添加量が 10 mol%のときにイオン伝導度が 2.2×10^{-3} S cm^{-1} であった。その後、NaFSA 濃度の増加とともに、イオン伝導性は低下した。

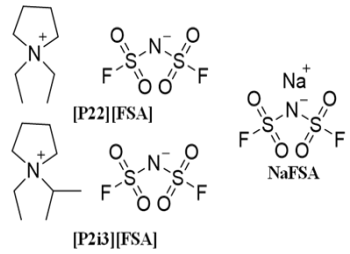


Figure 1. Chemical structure of IPCs and Na salt.

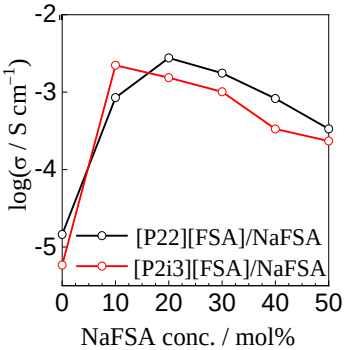


Figure 2. Relationship between ionic conductivities at 25ºC and NaFSA concentration.

© The Chemical Society of Japan

双性イオン型ポリマーを用いた Na イオン伝導体の作製と評価（I）-イオンゲルの作製-

（上智大理工）○土合　麗・山口 美那・佐藤 雅也・竹岡 裕子・陸川 政弘・藤田 正博

Preparation and Evaluation of Na-ion Conductors Using Zwitterionic Polymers (I) -Preparation of Ion Gels-

(*Department of Materials and Life Sciences, Sophia University*) ○Rei Doai, Mina Yamaguchi, Masaya Sato, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, Masahiro Yoshizawa-Fujita

Na-ion batteries are attracting attention as an alternative to Li-ion batteries, which are concerned about resource depletion. We have developed electrolyte materials using ionic liquids (ILs) that are nonflammable and nonvolatile, and zwitterions (Zw) that have high polarity. In this study, we developed gel electrolytes by photopolymerization after adding Zw monomers to IL/Na-salt composites. IL and NaFSA were mixed at the molar ratio of 6.8 : 1.0, and three samples with various zwitterionic polymer contents of 5, 7, and 10 mol% were prepared. All the gels showed almost the same ionic conductivities in the temperature range above their melting points. The ionic conductivity of the ion gels was 1.7×10^{-3} Scm^{-1} at 25°C.

Keywords : Sodium-ion secondary batteries; Ionic liquids; Zwitterions

資源の枯渇が懸念される Li イオン電池の代替として、資源的に豊富な Na イオン電池が注目されている。これまで、難燃性・難揮発性液体であるイオン液体(IL)と高極性である双性イオン(Zw)を用いて電解質の開発を行ってきた。本研究では、IL/Na 塩複合体に Zw モノマーを添加し、光重合によりイオンゲルを作製することで新規ゲル電解質を開発した。IL([P13][FSA])、Na 塩(NaFSA)、Zw モノマーの化学構造を図 1 に示す。[P13][FSA]と NaFSA の物質量比が 6.8 : 1.0 となるように混合した後、Zw モノマーをそれら複合体に 5, 7, 10 mol%となるように添加することで、3 種類の 3 成分系複合体を作製した。イオン伝導度のアレニウスプロットを図 2 に示す。IL/ Na 塩複合体およびイオンゲルのイオン伝導度の温度依存性は上に凸の曲線となり、VFT 型であった。IL/Na 塩複合体のイオン伝導度は、25 ℃において 6.1×10^{-3} S cm^{-1} であった。いずれのゲルも融点以上の温度域でのイオン伝導度は、25 ℃において約 1.7×10^{-3} S cm^{-1} であり、Zw の添加量によらず同等であった。

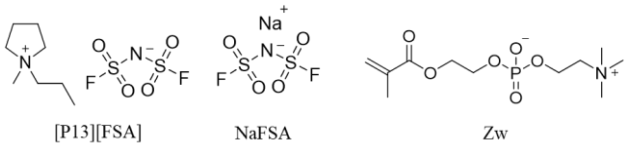


Figure 1. Chemical structure of IL, Na-salt, and Zw.

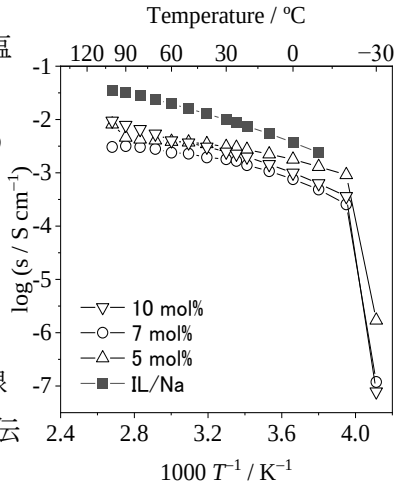


Figure 2. Arrhenius plots of ionic conductivities for IL/Na and ion gels.

© The Chemical Society of Japan

アニオン導電性高分子電解質膜を用いたスーパーキャパシタの電気化学特性

(山梨大院医工農総教[1]・山梨大クリエネ研セ[2]・山梨大工基礎教セ[3]) ○猪苗代優介[1]・内野貴文[1]・犬飼潤治[2]・宮武健治[2]・野原愼士[3]
Electrochemical Characteristics of Supercapacitors Using Anion-Conducting Polymer Electrolyte Membranes ([1]*Integrated Graduate School of Medicine, Engineering, and Agricultural Sciences*, [2]*Clean Energy Research Center,* [3]*Faculty of Engineering, Basic Education Center, University of Yamanashi*) ○Yusuke Inawashiro,[1] Takafumi Uchino,[1] Junji Inukai,[2] Kenji Miyatake,[2] Shinji Nohara[3]

In this study, novel supercapacitors were constructed using anion-conducting polymer electrolyte membranes developed for use in fuel cells, and their electrochemical characteristics were evaluated. As a result, the supercapacitors showed performances superior to those using aqueous solution by optimization of the membrane thickness and/or cell configuration. This clearly indicates good applicability of the polymer electrolyte membrane to supercapacitors.
Keywords : Electric Double Layer Capacitor; Asymmetric Supercapacitor; Anion-Conducting Polymer Electrolyte Membrane; Activated Carbon Electrode; Manganese Oxide

近年、スーパーキャパシタの分野において二次電池と同様に全固体化に関する研究開発が盛んに行われている。本研究では、燃料電池用に開発したアニオン導電性高分子電解質膜（QPAF-4）膜[1)]に電解液を含侵させ、新規な電気二重層キャパシタ（EDLC）および酸化マンガン系非対称キャパシタを構築した。セルの電気化学特性（25℃）について、従来型セパレータ（120 μm）に電解液を含侵したものと比較検討した。

まず、両極に活性炭（AC）を用いた EDLC では、膜厚が 10 および 20 μm の QPAF-4 を用いたセルは従来型（1 M KOH aq.）よりも優れたレート特性を示した（Fig. 1）。優れたイオン伝導性と機械的強度を併せ持つ燃料電池用 QPAF-4 膜は薄膜化により従来型 EDLC の特性を超えるセルを構築できる可能性を強く示唆している。さらに、$Mn_{0.75}Ni_{0.25}O$/C 電極および AC 電極を用いた 2.5 V 級非対称キャパシタ[2)]にも QPAF-4 膜を応用した結果、含侵する LiCl 水溶液濃度とセル構成の最適化により、従来の水溶液型セルより優れた特性を示すことが明らかとなった。

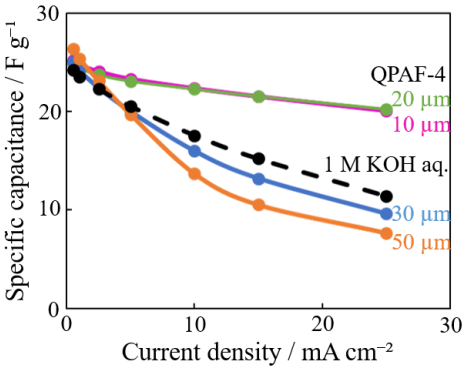


Fig. 1 Rate capability for EDLCs with QPAF-4 membranes and 1 M KOH aqueous solution (separator).

謝辞 本研究は JSPS 科研費（19K05596、22K05189）、文部科学省科学技術試験研究委託事業（JPMXP1122712807）の助成を受けたものである。
1) H. Ono, T. Kimura, A. Takano, K. Asazawa, J. Miyake, J. Inukai, K. Miyatake, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 24804.
2) Y. Niwa, J. Inukai, S. Nohara, *Electrochemistry* **2021**, *89*, 211.

© The Chemical Society of Japan