

2024年3月18日(月)

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

2024年3月18日(月) 10:00 ~ 11:30 ポスター会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)
[P1-1am] 02. 理論化学・情報化学・計算化学

日本語

[P1-1am-01]

担持金属触媒によるセルロースの糖アルコール変換反応の理論的研究

○中田 悠人^{1,2}、佐々木 岳彦¹、志賀 基之² (1. 東大、2. 日本原子力研究開発機構)

日本語

[P1-1am-02]

情報時代の「自律型化学研究」における、大規模生成AIの役割と適用に関する考察

○湯田 浩太郎¹ (1. 株式会社インシリコデータ)

日本語

[P1-1am-03]

SQM-MLモデルによる結合解離自由エネルギーの予測

○金子 未来¹、齋藤 徹¹ (1. 広島市立大学)

英語

[P1-1am-04]

Designing Novel Organoselenium Derivatives as SARS-CoV-2 Main Protease Inhibitors by Integrating QSAR and LB-PaCS-MD Techniques

○Thanyada Rungrotmongkol^{1,4}, Borwornlak Toopradab¹, Wanting Xie², Kowit Hengphasatporn³, Phornphimon Maitarad², Athina Geronikaki⁵ (1. Center of Excellence in Structural and Computational Biology Research Unit, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Bangkok 10330, Thailand, 2. Research Center of Nano Science and Technology, Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China, 3. Center for Computational Sciences, University of Tsukuba, Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, Japan, 4. Program in Bioinformatics and Computational Biology, Graduate School, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, 5. Department of Pharmaceutical Chemistry, School of Pharmacy, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece)

英語

[P1-1am-05]

Improved photocatalytic performance of eosin Y-sensitized anatase by anchoring group modification. A DFT/TDDFT insight

○Juan Shang¹, Aleksandar Staykov¹, Tatsumi Ishihara¹ (1. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research I2CNER, Kyushu University)

日本語

[P1-1am-06]

ケモインフォマティクスによるIDO1阻害剤の結合自由エネルギーの評価

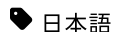
○藤原 竜也¹、齋藤 徹¹ (1. 広島市立大学大学院情報科学研究科)

日本語

[P1-1am-07]

多環式共役系の安定性のトポロジー的解釈

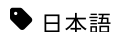
○関根 理香¹、齋藤 慧¹、中村 瑞希¹ (1. 静岡大理)



日本語

[P1-1am-08]

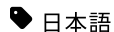
SQM-MLによる芳香族化合物のNMR化学シフトの自動予測

○塩竹 悠人¹、齋藤 徹¹ (1. 広島市立大学 大学院情報科学研究科)

日本語

[P1-1am-09]

配置選択定pH(CS-CpH)法による酸性残基を含むペプチドのpH依存性予測

稲垣 風花¹、○北村 勇吉²、四谷 悠¹、長岡 正隆^{1,3} (1. 名大院情報、2. 静大工、3. 名大価創造研究セ)

日本語

[P1-1am-10]

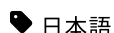
荷電系において溶媒和モデルが記述する溶媒静電ポテンシャルの解析

○金丸 雄基¹、吉田 紀生²、松井 亨¹ (1. 筑波大学、2. 名古屋大学)

日本語

[P1-1am-11]

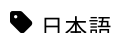
機械学習を応用した分子構造表現の検証、匂い評価の予測

○原田 祐希¹、前田 修一¹、沈 君偉¹、御園生 拓²、堀 裕和²、中村 振一郎¹ (1. 熊本大学、2. 山梨大学)

日本語

[P1-1am-12]

フラグメント分子軌道法と制約密度汎関数理論を組み合わせたFMO-CDFT法の開発

○大崎 象平¹、小林 正人²、武次 徹也²、松井 亨¹ (1. 筑波大、2. 北大)

日本語

[P1-1am-13]

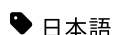
充填率に着目した一般化超球面探索法を適用しての結晶構造予測

○上田 祥輝¹、沖 卓人²、箕土路 祐希²、山門 英雄^{1,2} (1. 和歌山大システム工、2. 和歌山大院システム工)

日本語

[P1-1am-14]

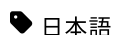
無機化合物組成生成のための多目的条件付き敵対的生成ネットワークの開発

○山本 富也¹、西條 護¹、原嶋 庸介^{1,2}、高須賀 聖五¹、高山 大鑑^{1,2}、澤田 好秀⁴、藤井 幹也^{1,2,3} (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学DSC、3. 奈良先端科学技術大学院大学CMP、4. 愛知産業大学)

日本語

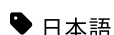
[P1-1am-15]

生体分子の電子状態揺らぎは半経験分子軌道計算どこまで正確に追えるか？ 生体機能解析を志向した高精度法との比較検討

○小澤 二千夏¹、黒木 菜保子^{1,2}、森 寛敏¹ (1. 中央大学、2. JST ACT-X)

日本語

[P1-1am-16]

1,4-ジオキサン溶液中での1,3,5-トリメトキシベンゼンの*N*-メチルマレイミドへの求核付加反応の理論的解析○六車 千鶴¹、古賀 伸明² (1. 中京大学、2. 名古屋大学)

日本語

[P1-1am-17]

PdおよびAgRh合金ナノクラスター中の水素拡散に関する理論的研究

○木村 愛花¹、安藤 耕司¹ (1. 東京女子大学大学院)

◆ 日本語

[P1-1am-18]

味覚受容体タンパク質のリガンド結合ポケット内水分子クラスター構造とダイナミクスの解析

○荒木 貴絵¹、安藤 耕司¹ (1. 東京女子大学大学院)

◆ 日本語

[P1-1am-19]

ナフタルイミド誘導体とカルボン酸クラスターの光物性の解析

○渡邊 夏実¹、金丸 雄基¹、松井 亨¹、隅田 真人²、井澤 浩則³、守橋 健二¹ (1. 筑波大学、2. 理研AIP、3. 宮崎大学)

◆ 英語

[P1-1am-20]

Molecular Dynamics Study of Rhamnose-Conjugated Antimicrobial Cyclotetrapeptides for Developing Novel Antibody Recruiting Molecule

○Jelang Muhammad Dirgantara¹, Regaputra Satria Janitra², Rani Maharani², Ari Hardianto², Yoshiyuki Manabe², Koichi Fukase² (1. Osaka University, 2. Universitas Padjadjaran)

◆ 日本語

[P1-1am-21]

GRRMを用いたフェロセンの構造の検討

○徳田 遥祐¹、上田 祥輝²、山門 英雄^{1,2} (1. 和歌山大院システム工、2. 和歌山大システム工)

◆ 日本語

[P1-1am-22]

S₁電子状態を介した3,5-dimethylisoxazoleの光異性化過程に関する非断熱 *ab initio* 動力学研究○木村 美都稀¹、南部 伸孝¹ (1. 上智大学)

◆ 日本語

[P1-1am-23]

酸性条件下におけるアレン型ゼルンボンの環化反応に関する量子化学的研究

○土田 敦子¹、柏崎 玄伍²、中村 蒼³、北山 隆^{2,3} (1. 埼玉医大、2. 近大院農、3. 近大農)

◆ 日本語

[P1-1am-24]

QM計算とQM/MM-MD計算によるDNA塩基対の二重プロトン移動の機構解析

○ト部 孝幸¹、齋藤 徹¹ (1. 広島市立大学大学院情報科学研究科)

◆ 日本語

[P1-1am-25]

エチレンへの水素付加反応のGRRMを用いた反応経路探索

○清水 宏樹¹、上田 祥輝¹、山門 英雄^{1,2} (1. 和歌山大システム工、2. 和歌山大院システム工)

◆ 日本語

[P1-1am-26]

Chiral ion pairを用いた触媒的プロパルギル位置換反応のエナンチオ選択性に関する理論的研究

○吉川 武司¹、坂田 健¹、中嶋 裕也² (1. 東邦大学、2. ENEOS株式会社)

◆ 日本語

[P1-1am-27]

アミンのCO₂化学吸収能改善を狙った量子化学計算による溶媒効果の検討

○信岡 春香¹、黒木 菜保子¹、森 寛敏¹ (1. 中央大学)

◆ 日本語

[P1-1am-28]

2次速度論的同位体効果を示す化学反応の Beyond-Born-Oppenheimer 量子化学計算： S_N2 反応における求核剤依存性解析を例として

○元木 康平¹、森 寛敏¹ (1. 中央大学)

◆ 日本語

[P1-1am-29]

(-)-エピガロカテキン-3-O-ガレート誘導体と β -シクロデキストリンによる包接複合体形成に関する密度汎関数法を用いた検討

○池田 浩人¹、大波多 友規¹、中島 梨恵¹、堤 広之¹、藤澤 雅夫² (1. 福岡大学、2. 近畿大学)

◆ 日本語

[P1-1am-30]

量子化学計算による2液系自己着火推進剤の初期反応段階における置換基効果の検討

○野上田 光織¹、黒木 菜保子¹、森 寛敏¹ (1. 中央大学)

◆ 日本語

[P1-1am-31]

フラーレンとオリゴエチレングリコール・オリゴプロピレングリコール分子間錯体の量子化学計算

○有馬 颯汰¹、佐藤 信一郎² (1. 北海道大学工学部応用化学コース、2. 北海道大学大学院工学研究院・総合化学院)

◆ 日本語

[P1-1am-32]

ナトリウムイオン及びマグネシウムイオンの水和クラスターにおける配位水-水間の水素結合に関する理論研究

○加藤 立¹、古川 千紗¹、三上 優菜¹、須長 靖博¹、工藤 翔慈¹、松澤 秀則¹ (1. 千葉工業大学)

◆ 英語

[P1-1am-33]

DFT、TD-DFTを用いた、色素増感光触媒中の電子輸送にアンカー基が及ぼす影響の調査。

○嘉陽 安胤¹、Aleksander Staykov²、渡邊 源規² (1. 九州大学 統合新領域学府、2. 九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)

◆ 日本語

[P1-1am-34]

環状高分子のトポロジーがもたらす表面物理吸着ダイナミクスの変化についての分子動力学シミュレーション

○中井 剛志¹、佐藤 信一郎¹ (1. 北大)

◆ 日本語

[P1-1am-35]

細菌感染におけるタンパク質—糖鎖間多価相互作用解析

○能登 香¹ (1. 北里大学)

◆ 日本語

[P1-1am-36]

機械学習を用いたジアリールエテンの開環反応に必要な活性化エネルギーの予測モデルの作成

○山中 康生¹、Staykov Aleksandar¹ (1. 九州大学)

📌 日本語

[P1-1am-37]

クリプタンド [1.1.1]の内部プロトン化機構の再考

○石川 滋¹ (1. 東海大学)

アカデミックプログラム [ポスター] | 06. 分析化学：ポスター

2024年3月18日(月) 15:45 ~ 17:15 ポスター会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P1-1vn] 06. 分析化学

日本語

[P1-1vn-01]

天然琥珀の分析

○宮本 沙知¹、田仲 二朗¹、西本 右子¹ (1. 神奈川大学)

日本語

[P1-1vn-02]

凍結融解過程に注目した環境水中の微量成分濃縮

○村上 樹¹、西本 右子¹ (1. 神奈川大学)

日本語

[P1-1vn-03]

強酸性条件におけるタンタルイオンのシリカゲルへの吸着挙動

○齋藤 文加¹、柳澤 華代¹、松枝 誠¹、高貝 慶隆¹ (1. 福島大)

日本語

[P1-1vn-04]

セルロース系ポリマーの劣化解析－光及び水分の影響－

○阿久津 芳顕¹、大石 不二夫¹、西本 右子¹ (1. 神奈川大学)

日本語

[P1-1vn-05]

Gel-state NMR法を用いた架橋poly(methyl methacrylate)の架橋構造の推定

○高橋 小幸¹、齋藤 靖子²、三苫 好治¹、榊原 圭太² (1. 県立広島大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

日本語

[P1-1vn-06]

極めて多数個の単一分子に対する蛍光イメージの自動解析ツール開発

○栢野 智¹、伊都 将司^{1,2} (1. 大阪大学、2. 大阪公立大学 LAC-SYS研究所)

日本語

[P1-1vn-07]

セシウムイオンを用いたアトムプローブの質量校正

○吉川 兼史¹、谷口 昌宏¹ (1. 金沢工業大学)

日本語

[P1-1vn-08]

赤外光導波路を用いた溶存二酸化炭素の検出の試み

○谷嵐 正之¹、孟 広治¹、中野 竜平²、堀田 弘樹^{1,2,3}、角田 欣一³、紀本 岳志⁴ (1. 神戸大学大学院海事科学研究科、2. 神戸大学海事科学部、3. 神戸大学大学院国際海事研究センター、4. 紀本電子工業)

日本語

[P1-1vn-09]

シリコン表面ナノ溝構造における赤外吸収増強の溝幅依存性

○佐藤 栞¹、島田 透¹ (1. 弘大)

日本語

[P1-1vn-10]

蚕糞抽出液を利用した抗ウイルス性保湿機能をもつマスクの開発と皮膚残留性に関する研究

○渡邊 幸夫¹、澤田 忠信¹、近藤 康人²、赤井 真優¹、梶原 英香¹、伊藤 久夫³、東 直行⁴、吉田 真人⁵ (1. 明星大学、2. 群馬産業技術センター繊維工業試験場、3. 株式会社アート、4. 花小金井ひがし皮ふ科、5. 日本医科大学多摩永山病院)

◆ 日本語

[P1-1vn-11]

ATR-赤外分光法による牛乳の経時変化の測定

○薬師 大耀¹、上土井 幸喜¹、浜辺 裕子¹、二見 能資¹ (1. 熊本高等専門学校)

◆ 日本語

[P1-1vn-12]

アミノアシルtRNA合成酵素を用いるBCAA分析における実サンプル計測評価

○釘宮 章光¹、河村 星¹ (1. 広島市立大学)

◆ 日本語

[P1-1vn-13]

ゲノム編集に向けたフッ化ウラシルの高精度一分子識別法の開発

○岡田 あかり¹、大城 敬人²、小本 祐貴²、谷口 正輝² (1. 大阪教育大学附属高等学校天王寺校舎、2. 大阪大学産業科学研究所)

◆ 日本語

[P1-1vn-14]

「膵がん診断にむけたナノギャップデバイスを用いたがんマーカー分子の高速1分子検出法開発」

○山根 由衣¹、大城 敬人²、小本 祐貴²、今野 雅允³、谷口 正輝² (1. 徳島市立高等学校、2. 大阪大学 産業科学研究所、3. 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P1-1vn-15]

老化原因8-オキソグアノシンの1分子識別法の開発

○國分 亮¹、大城 敬人²、小本 祐貴²、谷口 正輝² (1. 大阪明星学園明星高等学校、2. 大阪大学 産業科学研究所)

◆ 日本語

[P1-1vn-16]

紙基板分析デバイスによる唾液中マルチ成分分析

○浅野 比¹ (1. 公立大学法人山陽小野田市立山口東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-1vn-17]

がん化抑制にかかわるN4-アセチルシトシン(ac4C)の1分子識別法の開発

○中村 美咲¹、大城 敬人²、小本 祐貴²、谷口 正輝² (1. 京都府立洛北高等学校、2. 大阪大学 産業科学研究所)

◆ 日本語

[P1-1vn-18]

双性イオン型蛍光性インジウム(III)錯体におけるアニオン応答

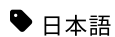
○久保埜 公二¹、石原 有彩¹、柏木 行康²、谷 敬太¹、横井 邦彦¹ (1. 大阪教育大学、2. 大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

[P1-1vn-19]

フローリアクター内の反応温度分布からの速度論と反応熱の同時測定と予測モデルの構築

○小川 潤一¹、眞鍋 優佳¹、中村 亮介¹、小竹 佑磨¹、稲村 一彦¹、久保 大輔¹ (1. 横河電機株式会社)

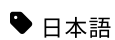


日本語

[P1-1vn-20]

ピレンを有した新規ジオール合成と2-formylphenylboronic acidおよびポリアミン存在下での蛍光挙動の検討

○村上 綺更¹、濱口 尚斗¹、太田 哲男¹、大江 洋平¹ (1. 同志社大学)



日本語

[P1-1vn-21]

アルミニウムイオンと銅イオン濃度測定のための紙製デバイスの開発

○竹内 聡子¹、加登 絢¹、松原 龍一²、澤津橋 徹哉²、蛭田 勇樹¹、チッテリオ ダニエル¹ (1. 慶応義塾大学、2. 三菱重工業株式会社)

アカデミックプログラム [ポスター] | 11. 有機化学—構造有機化学：ポスター

2024年3月18日(月) 10:00 ~ 11:30 ポスター会場2 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P2-1am] 11. 有機化学—構造有機化学

◆ 日本語

[P2-1am-01]

電子供与基をもつアントラセン大環状化合物の合成とフラレンC₆₀との土星形錯体の形成○嶋原 勇希¹、鶴巻 英治¹、豊田 真司¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-02]

ジチアゾロピロロ[3,2-*b*]ピロールの合成と物性○後藤 章浩¹、薄葉 純一²、深澤 愛子² (1. 京大院工、2. 京大WPI-iCeMS)

◆ 日本語

[P2-1am-03]

新規分子バルブとピラー[6]アレーン連結体の合成研究

○野口 桜生¹、片山 知季¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-04]

外周部位を環状アルキル骨格で保護したヘリセン誘導体の合成と光物性

○志村 怜雄¹、劉 之博¹、廣瀬 崇至¹ (1. 京大)

◆ 日本語

[P2-1am-05]

ベンゼンに種々の様式で縮環したカルバゾール二量体の合成と物性

○前田 真輝¹、堂本 悠也¹、中村 洋介¹ (1. 群馬大)

◆ 日本語

[P2-1am-06]

アクリジン骨格を持つ新規アザヘリセンの合成とその物性解析

○中條 萌絵子¹、廣戸 聡¹ (1. 京大)

◆ 英語

[P2-1am-07]

アザボラ[6]ヘリセンの官能基化を基盤とした大環状分子の合成

○江 雨川¹、清水 宗治¹ (1. 九州大学)

◆ 日本語

[P2-1am-08]

キラル側鎖をもつ芳香族スクアルアミドの立体構造解析

○久山 和紗¹、片桐 幸輔²、川幡 正俊³、影近 弘之⁴、棚谷 綾¹ (1. お茶大院理、2. 甲南大理工、3. 昭和薬科大、4. 医科歯科大生材研)

◆ 日本語

[P2-1am-09]

ペンタピリンの効率的合成法の開発

○西村 優輝¹、倉橋 拓也¹ (1. 関学大院理工)

◆ 日本語

[P2-1am-10]

***m*-クォーターフェニル誘導体の温度制御によるキラリティー反転**○金子 祥乃¹、武内 悠花、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-11]

フッ素化キュバンの単分子電子輸送特性の解明○東尾 圭真¹、秋山 みどり¹、山田 亮²、大戸 達彦³、夢田 博一²、今堀 博¹ (1. 京大、2. 阪大、3. 名大)

◆ 日本語

[P2-1am-12]

アゾビフェニル-チオグリコシド連結体を用いたグリコシル化反応における選択性○湧井 秀典¹、池田 茉莉²、篠塚 佑太¹、佐々木 要¹、幅田 陽一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-13]

オキシインドール型磁気異方性試薬によるキラル1級アミンの絶対配置決定○木村 亮介¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工業大)

◆ 日本語

[P2-1am-14]

ブロモプロピニルベンゼン誘導体と3級アルコールの連結反応の検討○松本 将明¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-15]

6-(ジエチルボリル)-1-(4-ピリジル)アズレン：フロー合成とDMAPとの反応○若林 成知¹、檜垣 達也²、脇岡 正幸³、宅見 正浩⁴、中西 ひかり¹、大木 靖弘²、永木 愛一郎⁵ (1. 鈴鹿医療科学大保健衛生、2. 京大化研、3. 相模中研、4. 京大院工、5. 北大院理)

◆ 日本語

[P2-1am-16]

スクアレンを用いたイオン応答性ユニラメラ・ラージベシクルの自己組織化及び会合特性○Ngoc Linh Tran¹、富永 健一^{1,2}、磯田 博子²、市川 創作²、有村 隆志^{1,2} (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 筑波大学)

◆ 英語

[P2-1am-17]

エチニルピリジン置換型カルバゾールを集積した三脚型分子の合成と性質○藤川 雅崇¹、堂本 悠也¹、中村 洋介¹ (1. 群馬大学)

◆ 日本語

[P2-1am-18]

オキシエチレン長の変化が円筒状クリプタンド/銀錯体のアロステリック特性に与える影響○熊谷 春希¹、二瓶 祐太郎¹、加茂 慎治¹、大塚 晃弘¹、藤澤 将暉¹、池田 茉莉²、桑原 俊介¹、幅田 揚一¹ (1. 東邦大学、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-19]

金属試薬を使わないクロスカップリングを用いた六環性縮環分子の合成○野田 理温¹、岩澤 哲郎¹ (1. 龍谷大学大学院)

◆ 日本語

[P2-1am-20]

テトラベンゾクリセンの新しい合成経路

○池永 拓実¹、岩澤 哲郎¹ (1. 龍谷大学)

◆ 日本語

[P2-1am-21]

9-アザジベンゾ[a,f]ペンタレニルカチオンの合成と双性イオンTMM型構造に由来する非対称な環電流効果の発現

○山本 康貴¹、清水 大貴¹、松田 建児^{1,2} (1. 京都大学、2. 京都大学福井謙一記念研究センター)

◆ 日本語

[P2-1am-22]

アントラセン縮合V字形芳香族化合物のScholl反応：分子内環化生成物の構造と性質

○小林 萌²、鶴巻 英治¹、豊田 真司¹ (1. 東工大、2. 北里大)

◆ 日本語

[P2-1am-23]

テトラフェニルヘキサアザアントラセン (TPHA) のメタフェニレン架橋環状三量体の合成研究

○塩見 綜環¹、清水 大貴¹、松田 建児^{1,2} (1. 京大院工、2. 福井謙一記念研究センター)

◆ 日本語

[P2-1am-24]

新規ヘテロ[8]サーキュレンやヘテロ[10]サーキュレンの合成

○中川 蒼¹、松尾 悠佑¹、関 修平¹、田中 隆行¹ (1. 京都大学大学院工学研究科)

◆ 日本語

[P2-1am-25]

アズレノ[1,2-c]ピラン-1-オン類の合成と性質

○庄子 卓¹、笹原 二千花²、関口 龍太³、伊東 俊司³ (1. 日本大学、2. 信州大学大学院、3. 弘前大学大学院)

◆ 日本語

[P2-1am-26]

ジエタノテトラセン部分を組み込んだピンセット型分子の合成

○青木 もえ¹、森 重樹²、竹花 諒介、高瀬 雅祥³、奥島 鉄雄³、宇野 英満³ (1. 愛媛大理学部、2. 愛媛大ADRES、3. 愛媛大院理工)

◆ 日本語

[P2-1am-27]

プロペラキラリティーを有するπ電子系の合成と光学特性

○菅野 優海¹、森 重樹³、奥島 鉄雄²、宇野 英満²、高瀬 雅祥² (1. 愛媛大理、2. 愛媛大院理工、3. 愛媛大ADRES)

◆ 日本語

[P2-1am-28]

チオフェン縮環テトラセンの合成と反応

○百々 佳輝¹、坪井 由衣¹、村田 理尚¹ (1. 大阪工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-29]

インデノ[2,1-a]アズレン類の合成と反応性

○岩渕 正恭¹、庄子 卓¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P2-1am-30]

アリール基が置換したアズレン縮環フェナレノン類の合成研究

○石川 龍之介¹、庄子 卓¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P2-1am-31]

9, 10位にアリール基を有するテトラアリールフェナントレン誘導体の合成と光機能特性

○渡 琢朗¹、川瀬 毅¹、西田 純一¹ (1. 兵庫県立大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 機能有機化学研究室)

◆ 英語

[P2-1am-32]

ビベンゾフランの平面性向上のための内部Bi/Sb/As-O非共有結合相互作用

○王 從煥¹、安達 洋平¹、大下 浄治¹、隅田 滉史²、井本 裕顕²、中 建介² (1. 広島大、2. 京都工繊大)

◆ 日本語

[P2-1am-33]

ジセレニド結合を利用したσ非局在電子系の拡張

○小西 恭輔¹、古川 俊輔¹、斎藤 雅一¹ (1. 埼玉大院理工)

◆ 日本語

[P2-1am-34]

σ非局在電子系を有する分子の単分子電気伝導度

○瀬古 紗弥¹、藤井 慎太郎²、斎藤 雅一¹ (1. 埼玉大院理工、2. 東工大理学院化学系)

◆ 日本語

[P2-1am-35]

水素結合を利用した共鳴の立体禁止によるビラジカルの三重項/一重項基底状態のスイッチング

○石田 尚行¹、芳賀 風斗¹ (1. 電気通信大学)

◆ 日本語

[P2-1am-36]

2, 5, 8-トリブromoフェナレニルラジカルの合成と物性

○岸本 昌也¹、杉田 圭、西内 智彦¹、久保 孝史¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

[P2-1am-37]

ジアルキルアミド基の導入によるトリオキソトリアンギュレン大環状オリゴマーの可溶化

○早崎 真治¹、村田 剛志¹、森田 靖¹ (1. 愛知工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-38]

ガルビノール置換チオフエン化合物の合成・構造とハロクロミズム

○若林 勇希¹、秋田 素子¹ (1. 城西大院理)

◆ 日本語

[P2-1am-39]

テトラセンイミドとローソン試薬との反応に関する研究

○平井 慎剛¹、伊藤 巧夢¹、村田 理尚¹ (1. 大阪工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-40]

ジチエノチアボリン骨格含有非フラーレンアクセプターの開発

○木村 誠¹、鈴木 航¹、吾郷 友宏¹、梅山 有和¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 英語

[P2-1am-41]

特異な三次元構造をもつ有機ホウ素化合物の開発

○中野 賢信¹、小野 克彦¹ (1. 名古屋工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-42]

C₆₀断片メテリケン骨格の量的供給経路の開発○植田 友規¹、岩澤 哲郎¹ (1. 龍谷大学)

◆ 日本語

[P2-1am-43]

πクラスター分子をメカノフォアとしたメカノポリマーの合成検討

○長谷川 翔一¹、西内 智彦¹、久保 孝史¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

[P2-1am-44]

光学活性体とラセミ体で異なる発光色を示すピリジニウム塩連結型フェナントロイミダゾール

○グエン クアン ユイ¹ (1. 大阪教育大学)

◆ 日本語

[P2-1am-45]

菌頭クロスカップリング反応を用いたカルバゾロファン誘導体の合成とその光物性

○千原 大明¹、正木 深雪¹、堀 一繁¹、久保 埜 公二¹、種田 将嗣¹、坂東 正佳²、中野 環²、原田 拓典³、黄瀬 雄司⁴、辻井 敬亘⁴、谷 敬太¹ (1. 阪教育大、2. 北大触媒研、3. 大分大理工、4. 京大化研)

◆ 日本語

[P2-1am-46]

2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン誘導体の固体中での分子配列とその光物性

○植田 一正¹、林 稜也¹、木下 実咲¹、髙原 綱吉²、鈴木 健之² (1. 静大、2. 阪大)

◆ 日本語

[P2-1am-47]

【講演取り下げ】柔粘性を有するアダマンタン誘導体の合成

○楠本 もえ¹ (1. 関西学院大学)

◆ 英語

[P2-1am-48]

[2+2]付加環化反応によって機能化されたドナーアクセプター分子の太陽光蒸気発生特性

○林 佳揚¹、道信 剛志¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-49]

D-π-A構造を持つイミダゾジアザボロール誘導体の合成と蛍光特性

三浦 洋平¹、○築本 涼花¹、毛利 匡佑¹、吉岡 直樹¹ (1. 慶応義塾大学)

◆ 日本語

[P2-1am-50]

ナフトキノンを末端基とした非縮環型非フラーレンアクセプターの開発

○押谷 花衣¹、鈴木 航¹、西田 純一¹、川瀬 毅¹、梅山 有和¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

[P2-1am-51]

構造類似性ホスト・ゲスト系における近赤外リン光の発光増強

○仲矢 美涼¹、松本 泰昌²、石井 努¹ (1. 久留米高専、2. 九大先導研)

◆ 日本語

[P2-1am-52]

ベンゾチアジアゾール発光色素における蛍光・リン光制御

○平田 衣麗¹、石井 努¹ (1. 久留米高専)

◆ 日本語

[P2-1am-53]

キラルアミンの絶対配置決定を目指した新規クマリンプローブの合成

○後藤 優歌¹、荒木 玲人¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-54]

スピロ骨格をもつ新規分子スイッチの合成と光異性化反応

○野竹 萌加¹、中西 佳里奈¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-55]

シロイヌナズナの側根伸長を阻害する蛍光発光性分子の開発

○柴崎 光陽¹、山田 健、荒井 一輝、酒井 一樹、岡本 専太郎¹ (1. 神奈川大学)

◆ 日本語

[P2-1am-56]

円偏光発光を示す水溶性ヘリセンの静水圧効果および細胞導入

○岡村 伊織¹、中川 圭一²、豊田 真司¹、福原 学¹ (1. 東工大理、2. 東大院工)

◆ 日本語

[P2-1am-57]

ペンタセン二量体の一重項分裂におけるアルカリ金属イオン添加による動的制御

○桑原 知也¹、福原 学¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-58]

2-ベンゾイルイミダゾール誘導体を配位子とした有機ホウ素錯体のカップリング反応を用いた化学修飾と蛍光特性

三浦 洋平¹、○加藤 幹太¹、安藤 直行¹、毛利 匡佑¹、吉岡 直樹¹ (1. 慶應義塾大学)

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

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 14:30 会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P1-1pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

◆ 英語

[P1-1pm-01]

カンファースルホン酸—塩化ビスマスを用いるNXSによる芳香族のハロゲン化反応

○種村 潔¹ (1. 日本歯科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-02]

フェノール類とケタールからのアリールエノールエーテル合成法の開発

○小林 貴範¹、小野澤 俊也¹、増田 光一郎¹ (1. 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P1-1pm-03]

キラルセレン触媒ラクタム化反応を利用したDiaporisoindole Aの合成研究

○山本 大貴^{1,2}、橋本 卓也^{1,2} (1. 千葉大、2. 理研)

◆ 日本語

[P1-1pm-04]

対称位にジメトキシ基を有する[7]ヘリセンの合成とその特性評価

○矢田 聖斗¹、宮坂 誠¹ (1. 東京電機大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-05]

2-ヨードベンゾイル基の保護基としての利用

中村 仁¹、森 祐太²、尾田 達哉²、増原 拓海²、山田 侑那²、○窪木 厚人^{1,2}、原村 昌幸^{1,2} (1. 岡山理科大学大学院、2. 岡山理科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-06]

金触媒によるインデンのシクロプロパン化反応を経る2-ビニル置換ナフタレン誘導体の合成

○中川 翔太¹、堀野 良和¹ (1. 公立千歳科技大)

◆ 日本語

[P1-1pm-07]

オオキンケイギク花卉中に含まれるフェニルプロパノイドの簡便合成

○松永 拓磨¹、岡田 芳治¹ (1. 近畿大院)

◆ 日本語

[P1-1pm-08]

コランニュレンの還元的多重プロパルギル化

○西 海輝¹、青柳 忍¹、三輪 和平²、雨夜 徹¹、笹森 貴裕³、黒木 堯⁴、依光 英樹⁴ (1. 名古屋市立大学、2. 名古屋大学、3. 筑波大学、4. 京都大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-09]

イリジウム触媒によるベンジル位ホウ素化反応：基質と多座配位子に関する検討

○香川 滉¹、野中 達也¹、堀越 竜翔¹、内藤 夏海¹、鈴木 教之¹ (1. 上智大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-10]

イリジウム触媒によるベンジル位C-Hホウ素化反応；触媒種に関する検討

○笠井 健太郎¹、荒木 啓次¹、櫻井 啓吾¹、鈴木 教之¹ (1. 上智大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-11]

Bis(1-indanyl)amine四級アンモニウム塩の合成とその相間移動触媒機能

○杉山 蒼¹、鹿又 宣弘¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-12]

N-スルホニル-1,2,3-トリアゾールとβ-ジケトン類の反応

○小泉 拓也¹、藪内 祐人¹、酒井 優希¹、藤本 汰伽¹、井谷 瞭斗¹、道平 尚樹¹、神尾 拓斗¹ (1. 神戸市立工業高等専門学校)

◆ 英語

[P1-1pm-13]

[2+2]環化付加-再電解環化反応により合成した異なる複素環ドナー部位を有するプッシュプル発色団

○陳 旭¹、道信 剛志¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-14]

ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体のにおい物質による色彩変化

○山下 怜子¹ (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

[P1-1pm-15]

強塩基を必要としない 3,5-ジメチルイソオキサゾールとアルデヒドの位置選択的縮合反応

○田中 亜希¹、杉原 匡祐¹、阿部 仁¹ (1. 富山大院理工)

◆ 日本語

[P1-1pm-16]

マロン酸ジエチル誘導体のジアルキニルケトンへの共役付加反応を用いた4-アルキニル-2-ピロン合成とその応用

平野 航太郎¹、○櫻井 康佑¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-17]

3-アミノ-2-ピリドンの分子内C-H アミノ化反応によるβ-カルボリン-1-オンの合成

佐々木 陸斗¹、○松尾 明彦¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-18]

3-アミノ-2-ピリドンのC-H/N-H環化反応を鍵反応とする4-エトキシカルボニル-β-カルボリン-1-オンの合成

森 保乃華¹、○森村 真帆¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-19]

四ヨウ化チタンを用いたβ-シアノカルボニル化合物の分子内環化反応によるピロールの合成

栃木 駿哉¹、○上村 太一¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-20]

C4N4化合物の蛍光発光における分子内水素結合の影響

○新村 万緒¹、公平 実希¹、堤 亮祐¹、熊谷 直哉^{1,2} (1. 慶大院薬、2. 微化研)

◆ 日本語

[P1-1pm-21]

銅触媒によるカップリング反応を利用した含フッ素イソクマリンの合成

○坂上 晴紀¹、坪内 彰¹、齊藤 亜紀夫¹ (1. 東農工大院工)

◆ 日本語

[P1-1pm-22]

6,9-ビス（ジフェニルアミノビフェニル）置換フェナントロイミダゾールの合成と物性

○谷口 莉玖¹、水城 圭司¹、八田 泰三¹ (1. 崇城大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-23]

ヘキサアザトリナフチレン還元体合成の反応機構

○大島 貴宏¹、若松 寛¹、藤澤 清史²、東村 秀之¹ (1. 岡山理大院理工、2. 茨城大理)

◆ 日本語

[P1-1pm-24]

環拡大型キノリン3量体 Enlarged TriQuinoline の創製

○山下 舞¹、堤 亮祐¹、熊谷 直哉^{1,2} (1. 慶大院薬、2. 微化研)

◆ 日本語

[P1-1pm-25]

生体触媒反応での展開を志向するアルカロイド骨格の合成研究

○安達 悠之介¹、稲葉 浩晃¹、内田 郁之¹、井坂 圭汰¹、富宿 賢一¹ (1. 明星大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-26]

NaHSO₄/SiO₂存在下2-(1-ヒドロキシアルキル)フェノール類を用いたクロマン類のワンポット合成○黒澤 恵里¹、早川 麻美子¹、古川 拓哉¹、青山 忠¹ (1. 日本大学 理工学部)

◆ 日本語

[P1-1pm-27]

イソプロピル基を有するアミノアルコールから誘導したイソチオシアネートを用いるベンゾセレノテトラミソールの合成

○齋藤 梨花¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-28]

Bismuth triflate触媒を用いた2-naphtol類 とallyl alcoholの反応によるdibenzoxanthene誘導体合成

○皆川 真規¹、佐藤 秀哉 (1. 山形大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-29]

ヨウ素を用いるプロピオール酸4-ピラゾリルエステルの環化反応

○佐藤 礼菜¹、古家 康明²、市川 隼人¹ (1. 日本大学、2. 長崎大学大学院)

◆ 日本語

[P1-1pm-30]

第三級ピリジルアルコール触媒の不斉シクロプロパン化反応における溶媒効果

○清水 成巳¹、鎌田 祐輝¹、鹿又 宣弘¹ (1. 早大先進理工)

◆ 日本語

[P1-1pm-31]

尿素骨格を有する各種ジセレニドの合成および過酸化水素を用いたBaeyer-Villiger酸化

○町山 快¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-32]

アズレンエステル誘導体の合成とその薬理活性

○古市 飛雄人¹、三浦 航¹、坂上 宏²、若林 英嗣¹ (1. 城西大学、2. 明海大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-33]

Hantzschエステルアニオンによる青色光照射下での炭素－硫黄結合切断

○松根 康樹¹、霜鳥 拓磨¹、菊池 渚¹、土方 陽登²、仙石 哲也¹ (1. 静岡大学大学院総合科学技術研究科、2. 静岡大学工学部化学バイオ工学科)

◆ 日本語

[P1-1pm-34]

 α -アミドマロン酸ハーフエステルを用いたイサチンへの不斉脱炭酸型アルドール反応の開発○藤田 和樹¹、熊澤 尉吹¹、横井 淳平¹、阿部 一貴¹、安川 直樹¹、中村 修一¹ (1. 名古屋工業大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-35]

末端アルキニルイミンへのケテンシリルアセタールの共役付加反応の開発

酒井 亮¹、○西村 仁志¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 英語

[P1-1pm-36]

Multicomponent Synthesis of 4-Iminoimidazolidines and their Bioactivities

○Komoreng Oriel Hlokoane¹, Raku Irie¹, Masato Oikawa¹ (1. Yokohama City University)

◆ 日本語

[P1-1pm-37]

らせん型キノン誘導体から誘導される種々の含酸素ヘテロ環誘導体への転位反応

○上見 怜¹、木村 なゝ実¹、刈込 道徳¹ (1. 宇都宮大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-38]

トリフルオロメトキシ基を持つジセレニドと過酸化水素を組み合わせた環境調和型Baeyer-Villiger酸化

○坂本 吏駒¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-39]

新規二環性ピペコリン酸誘導体の合成研究

○田村 友¹、山本 雅彦¹、野田 毅¹ (1. 神奈川工科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-40]

超原子価ヨウ素反応剤を用いたサリチルアミド誘導体からのメタルフリージベンゾオキサゼピノン誘導体合成

○宮本 直樹¹、笠井 彩理純¹、菊嶋 孝太郎¹、土肥 寿文¹ (1. 立命館大学院)

◆ 日本語

[P1-1pm-41]

【講演取り下げ】 α -イソシアノアセトニトリルのケトン類への反応によるキラルオキサゾリン合成

○加藤 達也¹、中村 修一¹、安川 直樹¹ (1. 名古屋工業大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-42]

2環性ヒダントイン構築を指向した環化反応

○藤澤 侑輝¹、片倉 友弥、山口 淳一¹ (1. 神奈川工科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-43]

アゾベンゼンユニットを有するキラル環状化合物の設計・合成および光応答性の評価

○大瀧 正太郎¹、芝内 涼太¹、東條 敏史¹、棚田 法男³、景山 義之³、青木 伸^{1,2} (1. 東京理大院薬、2. 東京理大総合院、3. 北大院理)

◆ 日本語

[P1-1pm-44]

次亜塩素酸ナトリウム五水和物を用いた求電子的塩素化反応の研究

○嶋田 玲雄¹、岩岡 道夫¹ (1. 東海大)

◆ 日本語

[P1-1pm-45]

分子内にリン配位部位を有するビス（フェロセニル）ブロモスチビンの合成と、その脱臭化物イオン反応の検討

○川元 慎也¹、正田 浩一朗²、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-46]

2-シアノピリジンを用いる臭化ニッケル-DBU触媒によるジオール類と二酸化炭素からの環状カーボネート類の合成

○三原 正稔¹、江崎 嘉宣²、兵藤 憲吾²、中尾 秀一¹、中井 猛夫¹、伊藤 貴敏¹ (1. 大阪技術研、2. 近畿大理工)

◆ 日本語

[P1-1pm-47]

N-(9-アントリル)チアゾリウム塩の合成と反応

○西川 堯秀¹、内山 洋介^{1,2}、松沢 英世¹、Anthony Arduengo III^{2,3} (1. 北里大学、2. アラバマ大学、3. ジョージア工科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-48]

フェニル基を有する新規なケイ素カゴ状化合物の合成検討

○佐藤 弘一¹、笹森 貴裕¹ (1. 筑波大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-49]

分子内にセレン配位部位を有する新規なかさ高いフェロセニル基の合成

○浜野 竜成¹、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大理工、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-50]

ビスシリルカルベノイドの発生と三塩化リンとの反応

○野元 彬弘¹、菅又 功²、笹森 貴裕³ (1. 筑波大理工、2. 立教大理、3. 筑波大数理物質・TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-51]

メルカプトウンデカヒドロドデカボレート/フコース複合体の合成

○藤田 泰河¹、森原 聡²、田嶋 智之³ (1. 岡山大学、2. 岡山大院環境生命自然科学、3. 岡山大学術研究院環境生命自然科学)

◆ 日本語

[P1-1pm-52]

単層カーボンナノチューブ内包を指向したジフェロセニルジメチルスタンナンの合成

○神谷 泰地¹、近藤 佑亮²、田嶋 智之³ (1. 岡山大環境理工、2. 岡山大院環境生命自然科学、3. 岡山大学術研究院環境生命自然科学)

◆ 日本語

[P1-1pm-53]

ビナフチル置換シリレンの合成検討

○金岡 優¹、森迫 祥吾²、笹森 貴裕² (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-54]

ビフェニル架橋環状ホスフィンアランの合成検討

○岩崎 貴紀¹、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-55]

トリフェニルアミン骨格をドナー部とするD-A型縮合多環化合物の合成と性質

○西山 勝貴¹、舘 祥光¹、小寺 正敏¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-56]

9,10-ジスチバアントラセンの合成に向けた、かさ高い置換基を有する*o*-ジブロモベンゼン誘導体の合成

○大辻 駿介¹、正田 浩一朗²、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大理工学群化学類、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-57]

かさ高いフェロセニル基を有するクロロゲルミレンのジハロアルカンへの挿入反応の検討

○千田 裕斗¹、笹森 貴裕² (1. 筑波大学理工学群化学類、2. 筑波大学数理物質系化学域)

◆ 日本語

[P1-1pm-58]

α-ヨードトルエン構造を鍵とする炭素-炭素不飽和結合の還元反応の開発とその応用範囲の検討

○石角 知佳¹、天本 翔大¹、川谷 瑠泉¹、古藤田 信博¹、小川 昭弥²、川口 真一¹ (1. 佐賀大学、2. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-59]

シンコナルカロイドアミド/亜鉛(II)触媒による α -ケチミノエステルへの不斉チオール付加反応の開発

○小幡 航希¹、飯塚 夕夏¹、中村 修一¹ (1. 名古屋工業大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-60]

スルフィドとスルホニウム部位を有するベンゼン及びナフタレン誘導体の合成と性質

○平林 一徳¹、高橋 蓮¹、北村 尚也¹、清水 敏夫¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-61]

α -ジフルオロメチルアミノ酸の共通合成前駆体の調製に関する研究

○白石 聖弥¹、片桐 利真¹、平松 信志² (1. 東京工科大学、2. 岡山大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-62]

かさ高い置換基を有するビスホスフィド配位子の合成

○加藤 莉子¹、笹森 貴裕² (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-63]

セラニルスルファニルイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン誘導体を配位子とした錯体の合成検討

○田中 陽登¹、饒村 修¹ (1. 中部大)

◆ 日本語

[P1-1pm-64]

フリーなイミノ窒素を持つビスイミノスルファンカーボン(0)を配位子とした6核銀錯体([Ag₆(f-BiSC)₄](TfO)₂)の合成とその構造

○野口 桂子¹、藤井 孝宜¹ (1. 日大生産工)

◆ 日本語

[P1-1pm-65]

かさ高いフェロセニル基を有するシラン誘導体の合成とアリールリチウムとの反応性

○岩崎 龍樹¹、正田 浩一朗²、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大院数理物質、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-66]

1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の合成検討

○中村 土竜¹、笹森 貴裕² (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-67]

2,3-ジゲルマ-1,4-ジヒドロナフタレンの発生

○川井 美羽子¹、笹森 貴裕² (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-68]

ジベンゾバレレン骨格に組み込まれたセレンまたはテルルを含む1,6-ジ-*t*-ブチル置換1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成と光物性

○大島 光生¹、内藤 潤²、中田 憲男²、石井 昭彦² (1. 埼玉大理、2. 埼玉大院理工)

◆ 日本語

[P1-1pm-69]

トリス[1-(ジフェニルホスフィノ)イソキノリン-3-イル]ホスフィン配位子の合成と応用

○狩野 竜輝¹、太田 英俊¹、林 実¹ (1. 愛媛大院理工)

◆ 日本語

[P1-1pm-70]

多置換イソインドロ[2,1-a]キノリン誘導体の設計・合成：5位、11位の置換基効果について

○下栗 玲慈¹、石井 宏和²、佐古 真¹、村井 健一¹、根本 知己²、有澤 光弘¹ (1. 大阪大学、2. 生理学研究所)

◆ 日本語

[P1-1pm-71]

4つのフェニルエチニル基を有する14族化合物の合成と性質

○小林 潤司¹、渡部 梨花¹ (1. 国際基督教大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-72]

2,2'-メチレンジフェノールから誘導されるジオキシテトリレン二量体の合成、構造およびCH...O水素結合

杉原 明日香²、下垣内 理世¹、石井 洋一²、○桑原 拓也¹ (1. お茶大、2. 中大)

◆ 日本語

[P1-1pm-73]

アザアズレン-2-イル基を有するヒドラジン誘導体の合成と性質

○大西 裕也¹、山口 淳一¹ (1. 神奈川工科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-74]

2,6-ジアズレニルピリジンの合成と色の変化

○渡辺 比呂¹、佐藤 里奈¹、大西 裕也¹、山口 淳一¹ (1. 神奈川工科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-75]

キノリンアミドオリゴマーの構造と機能評価

○武田 彩海¹、シュ ウエイ¹、熊谷 直哉^{1,2} (1. 慶大院薬、2. 微化研)

◆ 日本語

[P1-1pm-76]

キラリリン酸触媒を用いた4置換不斉炭素を有する2,3-ジヒドロ-4-キノロンの合成

○寺島 悠人¹、川村 稜於¹、松田 陽一朗、安川 直樹¹、中村 修一¹ (1. 名古屋工業大学)

アカデミックプログラム [ポスター] | 23. CIPポスター：ポスター

📅 2024年3月18日(月) 15:45 ~ 17:15 🏢 ポスター会場2 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P2-1vn] 23. CIPポスター

🇯🇵 日本語 🇯🇵 P1. エネルギー

[P2-1vn-01]

放射光X線と中性子の相補利用による燃料電池内部の液水挙動観察

○吉宗 航¹、樋口 雄紀¹、加藤 晃彦¹、日比 章五¹、山口 聡¹、松本 吉弘²、林田 洋寿²、野崎 洋¹、篠原 武尚³、加藤 悟¹ (1. 株式会社 豊田中央研究所、2. 一般財団法人 総合科学研究機構、3. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構)

🇯🇵 日本語 🇯🇵 P1. エネルギー

[P2-1vn-02]

プロトン伝導性共有結合性有機構造体(COF)膜の配向評価

○藤生 浩綺¹、金 甫根¹、西尾 隆宏¹、渡辺 弘紀¹、田部 博康²、篠崎 良太¹、堀毛 悟史²、岡本 拓巳¹ (1. 株式会社デンソー、2. 京大)

🇯🇵 日本語 🇯🇵 P1. エネルギー

[P2-1vn-03]

硫黄系材料SPANの開発および電池創造による世界最軽量二次電池の実現と長時間ドローンフライトの実証

○攪上 健二¹、齊藤 俊介²、攪上 将規³、矢野 亨¹ (1. 株式会社A D E K A、2. うるたま株式会社、3. 群馬大学)

🇯🇵 日本語 🇯🇵 P1. エネルギー

[P2-1vn-04]

有機硫黄化合物を使用した全固体電池用の高容量正極材料開発

○清水 剛志¹、篠田 和希¹、野田 悠成¹、那和 洸星¹、谷藤 尚貴¹、吉川 浩史²、山本 真理³、加藤 敦隆³、高橋 雅也³ (1. 米子工業高等専門学校、2. 関西学院大学、3. 大阪府立産業技術総合研究所)

🇯🇵 日本語 🇯🇵 P1. エネルギー

[P2-1vn-05]

太陽光水分解システムにおけるヘマタイト光電極性能の改善

○隈部 佳孝¹、立川 貴士^{1,2} (1. 神戸大分子フォト、2. 神戸大院理)

🇯🇵 日本語 🇯🇵 P1. エネルギー

[P2-1vn-06]

超弱励起光で駆動する高効率可視-紫外アップコンバージョン

○水上 輝輝¹、渡辺 侑哉¹、楊 旻朗¹、楊井 伸浩^{1,2}、安田 琢磨^{1,3}、君塚 信夫^{1,2} (1. 九大院工、2. 九大CMS、3. 九大高等研)

🇯🇵 日本語 🇯🇵 P1. エネルギー

[P2-1vn-07]

フェムト秒時間分解赤外分光法による非フラーレン型アクセプター分子の電荷分離過程の解明

○安達 麟太郎¹、梅山 有和²、今堀 博³、山方 啓¹ (1. 岡山大学、2. 兵庫県立大学、3. 京都大学)

🇯🇵 日本語 🇯🇵 P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-08]

Mn錯体およびβ-FeOOH触媒とSi太陽電池を用いた高効率太陽光CO₂電解還元

○関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、坂本 直柔¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-09]

マイクロスケールCSTR®による連続フロー合成／酸化および還元事例

○中山 伸之¹、小谷 功²、小谷 研太郎²、土師 浩²、中務 定義² (1. 合同会社理楽工房、2. マックエンジニアリング株式会社)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-10]

CO₂-to-C₃H₇OH変換2核Cu分子触媒の反応機構解明

○坂本 直柔¹、関澤 佳太¹、白井 聡一¹、野中 敬正¹、荒井 健男¹、佐藤 俊介¹、森川 健志¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-11]

温度応答性高分子PNIPAMの相分離現象を用いるマイクロビーズの濃縮法の開発

○山下 ゆい¹、間中 淳^{1,2}、荏原 充宏² (1. 富山高専専門学校、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-12]

水蒸気薄膜蒸留による鯨油中の微量PCB低減法

○岩田 在博¹、小川 友樹¹、猪野 陽佳¹、宮本 美里¹、岸本 充弘²、吉田 幸治³、吉田 貴宏³、安永 玄太⁴、藤瀬 良弘⁴ (1. 山口県産技セ、2. 下関市立大経、3. 吉田総合テクノ、4. 日鯨研)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-13]

アルカリ試薬を添加した亜臨界水を用いたフルオロエラストマーの完全脱フッ素化

○濱浦 尋¹、堀 久男¹、迎 弘文²、藤島 綾音² (1. 神奈川大学、2. ダイキン工業 (株))

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-14]

カルボン酸触媒によるジケトピペラジン類を用いたペプチド合成反応

○今 利真¹、山本 尚¹ (1. 中部大学ペプチド研究センター)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-15]

NO_x吸着剤としてのPd/CHA-Pd担持方法がNO_x脱離温度に与える影響

○大津 岳士¹、鷲山 祥平¹、宇佐美 智也¹、津野地 直²、織田 晃¹、薩摩 篤¹ (1. 名古屋大学大学院、2. 広島大学大学院)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-16]

単層CNTを担体とした金ナノ粒子電極触媒の作成とアルコールの空気酸化反応への応用

○植竹 裕太^{1,2,3}、中村 帆花¹、矢吹 滯斗¹、清水 太陽³、小久保 研³、櫻井 英博^{1,2} (1. 大阪大学、2. 阪大ICS-OTRI、3. 産業技術総合研究所)

◆ 英語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-17]

Introduction to the Chemical Substances Control Act in South Korea

○YOON JIN CHO¹, YOUNGWOO CHON¹ (1. The Univ. of Inha)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-18]

生分解性プラスチックへの多環式芳香族炭化水素の吸着と生分解性に及ぼす影響

○日野 彰大¹、山野 尚子¹、川崎 典起¹、中山 敦好¹ (1. 産総研)

◆ 日本語 ◆ P6. 本年度のハイライト分野「バイオマス関連技術」

[P2-1vn-19]

メタクリレートを出発原料に用いた側鎖にエステル基を有する脂肪族ポリエステルの合成

○西村 慎之介¹、金井 亮介¹、古賀 智之¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語 ◆ P6. 本年度のハイライト分野「バイオマス関連技術」

[P2-1vn-20]

Hagfish中間径フィラメントタンパク質のLLPSを介したバイオインスパイアードヒドロゲルの作成

○小林 龍輝¹、近藤 俊輔²、宮 瑾²、並河 英紀¹ (1. 山形大学理学部、2. 山形大学大学院有機材料システム研究科有機材料システム専攻)

◆ 日本語 ◆ P6. 本年度のハイライト分野「バイオマス関連技術」

[P2-1vn-21]

GlcN-GlcNAc間グリコシド結合形成を触媒するキトサナーゼ活性部位の*in silico*設計

○小島 摩利子¹、Mehdi Davari²、小野田 晃¹ (1. 北海道大学、2. Leibniz Institute of Plant Biochemistry)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-22]

ソフトロボティクスへの応用に向けての高速有機結晶フォトアクチュエータの開発

○萩原 佑紀¹、長谷部 翔大¹、朝日 透¹、小島 秀子¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-23]

樹脂中における微量のCWO粒子の解析

○藤本 宰平¹、小野 勝史¹、矢野 正樹¹、森本 健寿¹、橋本 直樹¹ (1. 住友金属鉱山株式会社)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-24]

Auアノード溶解反応における電解質の影響

○小澤 真一郎¹、北郷 萌¹、山川 莉輝¹、岡本 庸一¹ (1. 防衛大学校)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-25]

ピリジン残基を有するポリマーへのカチオン性クロロフィル誘導体の修飾とその物性

○小笠原 伸¹、丸本 洋明¹、民秋 均¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-26]

高分子修飾を指向した半導体光触媒と水による炭素-水素結合の官能基化反応

○酒井 裕司¹、森 彰吾²、内山 峰人³、上垣外 正己³、斎藤 進^{2,4} (1. 名大理、2. 名大IRCCS、3. 名大院工、4. 名大院理)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-27]

液晶性有機半導体薄膜の結晶成長にポストアニールが及ぼす影響

○岡 昂徹¹、塩谷 暢貴¹、森 泰蔵¹、長谷川 健¹ (1. 京大 化研)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-28]

電子求引性トリアジン誘導体の開発と近赤外2光子応答性TADF発光材料への応用

○千歳 洋平^{1,2,3}、土屋 陽一³、安達 千波矢^{1,3,4} (1. 九大院工、2. 九大CMS、3. 九大OPERA、4. WPI-I2CNER)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-29]

サステナブル材料としての新規エチレン系熱可塑性エラストマー

○高野 重永¹、黒岩 智佳子¹、石上 淳一¹、鎌田 智子¹、会田 昭二郎¹ (1. 株式会社ブリヂストン)

◆ 英語 ◆ P4. DX関連

[P2-1vn-30]

Verification of required ventilation amount for evaporated gas after inflammable liquid leakage through CFD program

○YOUN HO LEE¹, Youngwoo Chon¹ (1. The Univ. of Inha)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-31]

ムール貝模倣温度応答性可変接着ハイドロゲル

○阿部 博弥¹、吉原 大智¹、照月 大悟¹、西澤 松彦¹ (1. 東北大学)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-32]

植物性多糖類の皮膚バリア機能への作用

○杉田 愛¹、竹内 祐希¹ (1. 協和ファーマケミカル株式会社)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-33]

低分子化合物に結合するRNAアプタマーを用いた動物細胞機能の制御

○福永 圭佑^{1,3}、Dhamodharan Venugopal¹、宮平 奈央¹、野村 陽子¹、Kamila Mustafina^{1,4}、大住 康晃²、高山 耕輔²、金井 章²、横林 洋平¹ (1. 沖縄科学技術大学院大学、2. アステラス製薬、3. 東京工業大学、4. マサチューセッツ工科大学)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-34]

水界面における星形ポリマーの分子構造と生体適合性

○戸谷 匡康^{1,2}、網代 広治²、門川 淳一¹、安藤 剛²、谷原 正夫² (1. 鹿児島大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-35]

ウイルスなどの巨大生体高分子の高効率封入・無毒化を可能にする膜変形リポソーム

○内田 紀之¹、笠 勇之助¹、松原 輝彦²、佐藤 智典²、安楽 泰孝³、村岡 貴博^{1,4} (1. 東京農工大学、2. 慶大理工、3. 東工大院工、4. 神奈川県立産業技術総合研究所)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-36]

体液応答性即時固化液および専用多孔質スポンジの設計と合成：シンプルながら高性能な止血材の実現

○鎌田 宏幸¹、石川 昇平¹、藤澤 彩乃¹、吉川 祐紀¹、松原 和英²、保科 克行²、酒井 崇匡¹ (1. 東大院工、2. 東大院医)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-37]

Amyloid-β40と42の共存下でのアミロイド線維形成に対してガングリオシドGM1が与える影響

○深瀬 貴代¹、並河 英紀² (1. 山形大学大学院理工学研究科、2. 山形大学理学部)

📌 日本語 📌 P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-38]

コレステロール/ラノステロールがDOPC膜物性およびアミロイド β 凝集に与える影響

○秋保 恭平¹、英紀 並河² (1. 山形大学理工学研究科理学専攻、2. 山形大学理学部)

📌 英語 📌 P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-39]

男性肌上の皮脂や汗の状態が外観や感触に及ぼす影響

○張 嵩潔¹、菊池 麻実子¹、寺井 愛¹、章 驥成¹、生垣 信一¹、内藤 智¹ (1. 花王株式会社)

📌 日本語 📌 P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-40]

生体組織の立体培養と回収を可能にする高強度と選択的分解性を兼ね備えた超分子ペプチドゲルの開発

○矢口 敦也¹、味岡 逸樹^{2,3}、村岡 貴博^{1,3} (1. 東京農工大学、2. 東京医科歯科大学、3. 神奈川県立産業技術総合研究所)

📌 日本語 📌 P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-41]

多糖を複合化した光架橋ゼラチンハイドロゲル細胞足場の開発

○宮島 浩樹¹、小野寺 晃大¹、八田 裕貴¹、小島 加帆里¹、向井 理¹、丸尾 昭二¹、飯島 一智¹ (1. 横浜国立大学)

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

📅 2024年3月18日(月) 10:00 ~ 11:30 🏢 ポスター会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P1-1am] 02. 理論化学・情報化学・計算化学

🇯🇵 日本語

[P1-1am-01]

担持金属触媒によるセルロースの糖アルコール変換反応の理論的研究

○中田 悠人^{1,2}、佐々木 岳彦¹、志賀 基之² (1. 東大、2. 日本原子力研究開発機構)

🇯🇵 日本語

[P1-1am-02]

情報時代の「自律型化学研究」における、大規模生成AIの役割と適用に関する考察

○湯田 浩太郎¹ (1. 株式会社インシリコデータ)

🇯🇵 日本語

[P1-1am-03]

SQM-MLモデルによる結合解離自由エネルギーの予測

○金子 未来¹、齋藤 徹¹ (1. 広島市立大学)

🇬🇧 英語

[P1-1am-04]

Designing Novel Organoselenium Derivatives as SARS-CoV-2 Main Protease Inhibitors by Integrating QSAR and LB-PaCS-MD Techniques

○Thanyada Rungrotmongkol^{1,4}, Borwornlak Toopradab¹, Wanting Xie², Kowit Hengphasatporn³, Phornphimon Maitarad², Athina Geronikaki⁵ (1. Center of Excellence in Structural and Computational Biology Research Unit, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Bangkok 10330, Thailand, 2. Research Center of Nano Science and Technology, Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China, 3. Center for Computational Sciences, University of Tsukuba, Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, Japan, 4. Program in Bioinformatics and Computational Biology, Graduate School, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, 5. Department of Pharmaceutical Chemistry, School of Pharmacy, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece)

🇬🇧 英語

[P1-1am-05]

Improved photocatalytic performance of eosin Y-sensitized anatase by anchoring group modification. A DFT/TDDFT insight

○Juan Shang¹, Aleksandar Staykov¹, Tatsumi Ishihara¹ (1. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research I2CNER, Kyushu University)

🇯🇵 日本語

[P1-1am-06]

ケモインフォマティクスによるIDO1阻害剤の結合自由エネルギーの評価

○藤原 竜也¹、齋藤 徹¹ (1. 広島市立大学大学院情報科学研究科)

🇯🇵 日本語

[P1-1am-07]

多環式共役系の安定性のトポロジー的解釈

○関根 理香¹、齋藤 慧¹、中村 瑞希¹ (1. 静岡大理)

◆ 日本語

[P1-1am-08]

SQM-MLによる芳香族化合物のNMR化学シフトの自動予測

○塩竹 悠人¹、齋藤 徹¹ (1. 広島市立大学 大学院情報科学研究科)

◆ 日本語

[P1-1am-09]

配置選択定pH(CS-CpH)法による酸性残基を含むペプチドのpH依存性予測

稲垣 風花¹、○北村 勇吉²、四谷 悠¹、長岡 正隆^{1,3} (1. 名大院情報、2. 静大工、3. 名大価創造研究セ)

◆ 日本語

[P1-1am-10]

荷電系において溶媒和モデルが記述する溶媒静電ポテンシャルの解析

○金丸 雄基¹、吉田 紀生²、松井 亨¹ (1. 筑波大学、2. 名古屋大学)

◆ 日本語

[P1-1am-11]

機械学習を応用した分子構造表現の検証、匂い評価の予測

○原田 祐希¹、前田 修一¹、沈 君偉¹、御園生 拓²、堀 裕和²、中村 振一郎¹ (1. 熊本大学、2. 山梨大学)

◆ 日本語

[P1-1am-12]

フラグメント分子軌道法と制約密度汎関数理論を組み合わせたFMO-CDFT法の開発

○大崎 象平¹、小林 正人²、武次 徹也²、松井 亨¹ (1. 筑波大、2. 北大)

◆ 日本語

[P1-1am-13]

充填率に着目した一般化超球面探索法を適用しての結晶構造予測

○上田 祥輝¹、沖 卓人²、箕土路 祐希²、山門 英雄^{1,2} (1. 和歌山大システム工、2. 和歌山大院システム工)

◆ 日本語

[P1-1am-14]

無機化合物組成生成のための多目的条件付き敵対的生成ネットワークの開発

○山本 富也¹、西條 護¹、原嶋 庸介^{1,2}、高須賀 聖五¹、高山 大鑑^{1,2}、澤田 好秀⁴、藤井 幹也^{1,2,3} (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学DSC、3. 奈良先端科学技術大学院大学CMP、4. 愛知産業大学)

◆ 日本語

[P1-1am-15]

生体分子の電子状態揺らぎは半経験分子軌道計算どこまで正確に追えるか？ 生体機能解析を志向した高精度法との比較検討

○小澤 二千夏¹、黒木 菜保子^{1,2}、森 寛敏¹ (1. 中央大学、2. JST ACT-X)

◆ 日本語

[P1-1am-16]

1,4-ジオキサン溶液中での1,3,5-トリメトキシベンゼンのN-メチルマレイミドへの求核付加反応の理論的解析

○六車 千鶴¹、古賀 伸明² (1. 中京大学、2. 名古屋大学)

◆ 日本語

[P1-1am-17]

PdおよびAgRh合金ナノクラスター中の水素拡散に関する理論的研究

○木村 愛花¹、安藤 耕司¹ (1. 東京女子大学大学院)

◆ 日本語

[P1-1am-18]

味覚受容体タンパク質のリガンド結合ポケット内水分子クラスター構造とダイナミクスの解析

○荒木 貴絵¹、安藤 耕司¹ (1. 東京女子大学大学院)

◆ 日本語

[P1-1am-19]

ナフタルイミド誘導体とカルボン酸クラスターの光物性の解析

○渡邊 夏実¹、金丸 雄基¹、松井 亨¹、隅田 真人²、井澤 浩則³、守橋 健二¹ (1. 筑波大学、2. 理研AIP、3. 宮崎大学)

◆ 英語

[P1-1am-20]

Molecular Dynamics Study of Rhamnose-Conjugated Antimicrobial Cyclotetrapeptides for Developing Novel Antibody Recruiting Molecule

○Jelang Muhammad Dirgantara¹, Regaputra Satria Janitra², Rani Maharani², Ari Hardianto², Yoshiyuki Manabe², Koichi Fukase² (1. Osaka University, 2. Universitas Padjadjaran)

◆ 日本語

[P1-1am-21]

GRRMを用いたフェロセンの構造の検討

○徳田 遥祐¹、上田 祥輝²、山門 英雄^{1,2} (1. 和歌山大院システム工、2. 和歌山大システム工)

◆ 日本語

[P1-1am-22]

S₁電子状態を介した3,5-dimethylisoxazoleの光異性化過程に関する非断熱 *ab initio* 動力学研究○木村 美都稀¹、南部 伸孝¹ (1. 上智大学)

◆ 日本語

[P1-1am-23]

酸性条件下におけるアレン型ゼルンボンの環化反応に関する量子化学的研究

○土田 敦子¹、柏崎 玄伍²、中村 蒼³、北山 隆^{2,3} (1. 埼玉医大、2. 近大院農、3. 近大農)

◆ 日本語

[P1-1am-24]

QM計算とQM/MM-MD計算によるDNA塩基対の二重プロトン移動の機構解析

○ト部 孝幸¹、齋藤 徹¹ (1. 広島市立大学大学院情報科学研究科)

◆ 日本語

[P1-1am-25]

エチレンへの水素付加反応のGRRMを用いた反応経路探索

○清水 宏樹¹、上田 祥輝¹、山門 英雄^{1,2} (1. 和歌山大システム工、2. 和歌山大院システム工)

◆ 日本語

[P1-1am-26]

Chiral ion pairを用いた触媒的プロパルギル位置換反応のエナンチオ選択性に関する理論的研究

○吉川 武司¹、坂田 健¹、中嶋 裕也² (1. 東邦大学、2. ENEOS株式会社)

◆ 日本語

[P1-1am-27]

アミンのCO₂化学吸収能改善を狙った量子化学計算による溶媒効果の検討○信岡 春香¹、黒木 菜保子¹、森 寛敏¹ (1. 中央大学)

◆ 日本語

[P1-1am-28]

2次速度論的同位体効果を示す化学反応の Beyond-Born-Oppenheimer 量子化学計算：S_N2 反応における求核剤依存性解析を例として○元木 康平¹、森 寛敏¹ (1. 中央大学)

◆ 日本語

[P1-1am-29]

(-)-エピガロカテキン-3-O-ガラート誘導体とβ-シクロデキストリンによる包接複合体形成に関する密度汎関数法を用いた検討

○池田 浩人¹、大波多 友規¹、中島 梨恵¹、堤 広之¹、藤澤 雅夫² (1. 福岡大学、2. 近畿大学)

◆ 日本語

[P1-1am-30]

量子化学計算による2液系自己着火推進剤の初期反応段階における置換基効果の検討

○野上田 光織¹、黒木 菜保子¹、森 寛敏¹ (1. 中央大学)

◆ 日本語

[P1-1am-31]

フラレンとオリゴエチレングリコール・オリゴプロピレングリコール分子間錯体の量子化学計算

○有馬 颯汰¹、佐藤 信一郎² (1. 北海道大学工学部応用化学コース、2. 北海道大学大学院工学研究院・総合化学院)

◆ 日本語

[P1-1am-32]

ナトリウムイオン及びマグネシウムイオンの水和クラスターにおける配位水-水間の水素結合に関する理論研究

○加藤 立¹、古川 千紗¹、三上 優菜¹、須長 靖博¹、工藤 翔慈¹、松澤 秀則¹ (1. 千葉工業大学)

◆ 英語

[P1-1am-33]

DFT、TD-DFTを用いた、色素増感光触媒中の電子輸送にアンカー基が及ぼす影響の調査。

○嘉陽 安胤¹、Aleksander Staykov²、渡邊 源規² (1. 九州大学 統合新領域学府、2. 九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)

◆ 日本語

[P1-1am-34]

環状高分子のトポロジーがもたらす表面物理吸着ダイナミクスの変化についての分子動力学シミュレーション

○中井 剛志¹、佐藤 信一郎¹ (1. 北大)

◆ 日本語

[P1-1am-35]

細菌感染におけるタンパク質-糖鎖間多価相互作用解析

○能登 香¹ (1. 北里大学)

◆ 日本語

[P1-1am-36]

機械学習を用いたジアリールエテンの開環反応に必要な活性化エネルギーの予測モデルの作成

○山中 康生¹、Staykov Aleksandar¹ (1. 九州大学)

◆ 日本語

[P1-1am-37]

クリプタンド [1.1.1]の内部プロトン化機構の再考

○石川 滋¹ (1. 東海大学)

担持金属触媒によるセルロースの糖アルコール変換反応の理論的研究

(東大院新領域創成科学研究科¹・日本原子力研究開発機構²) ○中田 悠人^{1,2}・佐々木 岳彦¹・志賀 基之²

Theoretical Study of Metal-Supported Catalyst Conversion of Cellulose of Sugar Alcohols (¹Graduate School of Frontier Sciences, Tokyo University, ²Japan Atomic Energy Agency)

○Yuto Nakata,^{1,2} Takehiko Sasaki,¹ Motoyuki Shiga,²

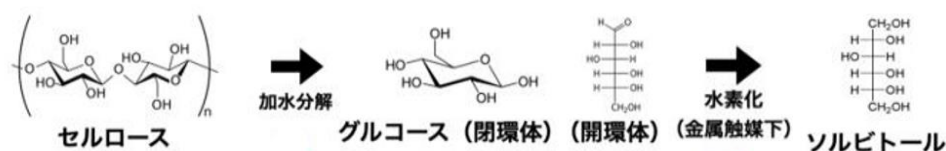
The reuse of cellulose, which is disposed of in large quantities as non-food biomass in green chemistry, is an important issue. Experimental studies have been conducted on routes to hydrolyze and hydrogenate cellulose using metal catalysts in high-temperature aqueous solutions and convert it into sugar alcohols that can be used as raw materials for fuels and chemicals. In this study, first-principles calculations using a water continuum model and metadynamics calculations explicitly including water were performed for the conversion of cellobiose to sorbitol, as a typical example, to evaluate the free energy barriers in the hydrolysis and hydrogenation processes.

The calculations show that the cellobiose hydrolysis reaction can occur by hydrogen addition over a metal catalyst, but the addition of spillover atomic hydrogen to the supported metal is more likely to occur. In addition, platinum was found to have a larger adsorption energy and a lower reaction barrier than palladium in the hydrogenation reaction.

Keywords : First-principles Calculations; Metadynamics Calculation; Green Chemistry

グリーンケミストリーにおいて非食料バイオマスとして大量に廃棄されるセルロースの再利用が重要課題である。高温水溶液中で金属触媒を用いてセルロースを加水分解・水素化し、燃料・化学品原料となる糖アルコールへの変換ルートに関して、実験的研究がおこなわれてきた。本研究では、その典型例であるセロビオースからソルビトールへの変換について、水を連続体モデルとした第一原理計算と、水を明示的に含めたメタダイナミクス計算を行い、その加水分解・水素化過程における自由エネルギー障壁を評価した。

計算の結果、セロビオース加水分解反応は金属触媒中の水素付加で起こりうるが、担持金属触媒へスピルオーバーした原子状水素の付加はさらに起こりやすいことが分かった。また、水素化反応では白金がパラジウムに比べて吸着エネルギーが大きく、反応障壁が低いことが分かった。



1) A. Fukuoka, P. L. Dhepe, Angew. Chem. Int. Ed. 45, 5161 (2006).

情報時代の「自律型化学研究」における、 大規模生成 AI の役割と適用に関する考察

(インシリコ データ) ○湯田 浩太郎

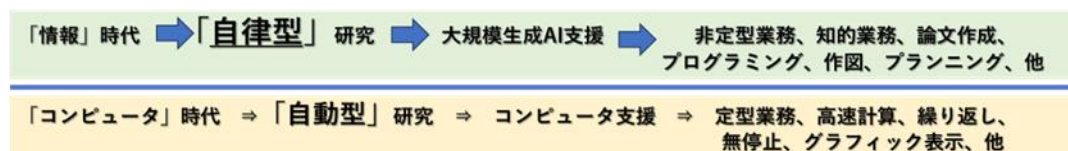
Considering the role and application of large-scale generative AI
in promoting "Autonomous Chemical Research" in the information age
(In Silico Data, Ltd.) ○Kohtaro Yuta

Research work is classified into "automatic research" and "autonomous research." The former focuses on computer functions, and is characterized by fixed forms, repetition, and high-speed calculations. The latter was work that involved intellectual content such as atypical, irregular, creative work, various judgments, and planning, and was the exclusive domain of researchers. Recently deployed large-scale generative AI can directly support "autonomous chemical research". We considered the possibility of making conventional chemical research work and research methods more sophisticated and intelligent.

Keywords : Large-scale generative AI; Information age; Autonomous chemical research; Artificial Intelligence

1. はじめに

時代は常に進歩し、時代ごとに基本となる技術は変化する。本発表では現在から未来への時代の移行に伴って変化する化学関連研究の内容や形式について論じる。同時に、新時代の化学研究の基本技術となる大規模生成 AI の関与について議論する。



2. 研究業務の「自動型化学研究」と「自律型化学研究」について

湯田は、研究業務はその内容的に「自動型研究」と「自律型研究」の二種類に分類されると提唱(1)した。自動型研究は、定形、繰り返し、高速計算等が特徴でコンピュータの機能が中心の研究業務となる。自律型研究は、非定型、不規則、創造、種々判断、プランニング等の知的な内容を伴う業務である。自動型研究業務の実施や支援はコンピュータが行う。しかし、自律型研究のような知的活動を支援できる手段は存在しなかったため、自律型研究事項は研究者の専任事項となっていた。

3. 「自律型化学研究」を実施、支援する大規模生成 AI

自動型と異なり自律型は非定型、且つより高度な知的、複雑な業務が中心であり、このような業務を支援する技術は存在しなかった。大規模生成 AI は人間の知的業務の殆どを実施可能である。この技術は「自律型化学研究」を直接支援可能であり、従来の化学研究業務や研究手段を、より高度なものとする可能性を秘めている。

1) Proposal and Outline of the "Autonomous Chemistry" Research. K.Yuta, Chem-Bio Informatics Society(CBI) Annual Meeting 2022, P03-11.

SQM-ML モデルによる結合解離自由エネルギーの予測

(広市大情報) ○金子 未来・齋藤 徹

Prediction of bond dissociation free energy using SQM-ML model (¹*Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University*) ○Miki Kaneko¹, Toru Saito¹

C-H bond activation reactions are an important process involved in drug metabolism and lipid oxidation, and their likelihood can be quantitatively evaluated by means of the bond dissociation free energy (BDFE) of a target site. Since BDFEs are difficult to be observed experimentally except for small compounds, we proposed a combined semiempirical quantum mechanical (SQM) and machine learning (ML) model, referred to as SQM-ML. The descriptors used are (i) the calculated BDE, (ii) HOMO energy, and (iii) the type of a C-H bond (e.g., saturated or unsaturated). We adopted the support vector regression (SVR) model implemented in scikit-learn with the features (i)–(iii). The rPM6 and GFN2-xTB methods were used for SQM calculations and density functional theory (DFT) calculations were also performed for comparison. Tests on 50 molecules (Figure 1) revealed that the BDFEs obtained from the GFN2-xTB/ML model show a strong correlation ($R^2 = 0.90$ and MAE=1.14 kcal/mol) with those from the high accurate (RO)CBS-QB3 approach. In particular, the contribution of (i) and (iii) was found to be remarkable.

Keywords : Machine Learning; Oxidation reaction; Chemoinformatics

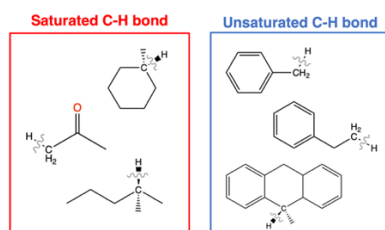


Figure 1. Part of 50 compounds used in this study

薬物代謝や脂質酸化などの酸化反応において C-H 活性化は重要な反応過程であり、その起こりやすさは結合解離自由エネルギー(BDFE)に対応している。BDFE を実験的に決定することは小分子を除いて困難である。本研究では、半経験的量子化学計算と機械学習を組み合わせた SQM-ML 法に基づく BDFE 予測モデルの構築を目的とした。SQM により得られる(i) BDE、(ii) HOMO のエネルギー、および(iii)C-H 結合の種類(飽和 or 不飽和)を説明変数とし、サポートベクター回帰を行った。SQM には rPM6 と GFN2-xTB を用いた。密度汎関数理論(DFT)による計算も比較のため実施した。50 個の分子(Figure 1)に対して本手法を適用したところ、GFN2-xTB/ML モデルが高精度計算手法である(RO)CBS-QB3 の結果と非常に良い一致 ($R^2 = 0.90$, MAE = 1.14 kcal/mol) を示した。特に、(i)と(iii)の寄与率が高いことが分かった。

- 1) L. J. J. Laarhoven et al. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 342.
- 2) M. Salamone et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 11759.

Designing Novel Organoselenium Derivatives as SARS-CoV-2 Main Protease Inhibitors by Integrating QSAR and LB-PaCS-MD Techniques

(¹*Center of Excellence in Structural and Computational Biology Research Unit, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Bangkok 10330, Thailand,* ²*Research Center of Nano Science and Technology, Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China,* ³*Center for Computational Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8577, Japan,* ⁴*Program in Bioinformatics and Computational Biology, Graduate School, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand,* ⁵*Department of Pharmaceutical Chemistry, School of Pharmacy, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece*) ○ Thanyada Rungrotmongkol^{1,4}, Borwornlak Toopradab¹, Wanting Xie², Kowit Hengphasatporn³, Phornphimon Maitarad², Athina Geronikaki⁵

Keywords: Organoselenium; SARS-CoV-2; Main Protease; QSAR; LB-PaCS-MD

The occurrence of COVID-19 pandemic caused by the SARS-CoV-2 virus; this virus had a severe negative impact on the respiratory system. We have targeted the Main protease (Mpro) in this study to design SARS-CoV-2 inhibitors. Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) was used to find out the relationship between the structural properties of Organoselenium derivatives and the inhibitory activity of the Mpro enzyme using the genetic function approximation (GFA), random forest (RF), and artificial neural network (ANN). The ANN model shows results in good statistical values; the R² of training set is above 0.9 and RMSE test was 0.209. We have determined all the possible paths and conformations of E01 (ebselen) at the Mpro catalytic site via Ligand binding path sampling based on parallel cascade selection molecular dynamics (LB-PaCS-MD). Ebselen is predicted to bind in close proximity to His41 and Cys145 of catalytic dyad, with the benzoisoselenazole ring forming π - π T-shaped and π -Sulfur with His41 and Cys145, respectively. From the ANN model and the LB-PaCS-MD technique led to the design of new compounds based on the primary structure. The structures with good predictive pIC₅₀ (Cpd. T13, T29, T35 and T41) were designed so that the Ar position; C1 was added, and the halogen/OH group was added to the ring at the ortho/meta (or both ortho and meta) positions, the part of R1 filled with halogen/OH. Moreover, these compounds were predicted ADMET properties, the server predicts that Cpd. T29 and T35 do not cause any toxicity.

Improved photocatalytic performance of eosin Y-sensitized anatase by anchoring group modification. A DFT/TDDFT insight

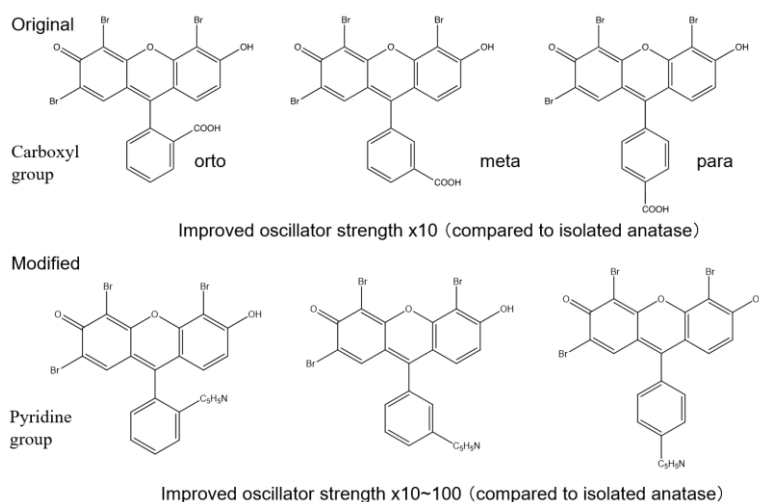
(¹International Institute for Carbon Neutral Energy Research I2CNER, Kyushu University)

○ Juan Shang,¹ Aleksandar Staykov,¹ Tatsumi Ishihara¹

Keywords: Photocatalysis; Visible light; Anatase; Eosin Y; Anchoring group

A great number of attempts on H₂ production from water using photocatalyst have been made to construct solar energy conversion systems to chemical energy. Eosin Y-sensitized anatase has been identified as an efficient photocatalyst because of its activity in visible light.¹ However, the hydrogen evolution rate was not stable over long-time irradiation.² Though eosin Y having carboxyl groups could be fixed by ester-like linkage on anatase in the organic solvent, the linkage was not stable in water because of hydrolysis.³ In order to overcome the unstableness of the eosin Y-sensitized anatase in water, we attempted a strong chemical fixation of dye on anatase particles. We proposed the use of a pyridine ring as an anchoring group in place of a conventional carboxyl group.

Comparative study on the hybrid interface of anatase and eosin Y with the different anchoring groups were performed by density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TDDFT) calculations. The geometries, binding interaction between dye and anatase, electronic structures and transfer as well as the effect of isomers (orto-, meta, para-) on the dye-anatase systems were investigated and discussed. Theoretical results indicated that eosin Y with carboxyl and pyridine anchors had visible adsorption and electron transfer from the dye to the particle. Eosin Y with pyridine anchor had weaker binding but higher oscillator strength. The oscillator strength of para-pyridine is highest (0.20×10^{-2}), which was 10 times higher than that of carboxyl anchors.



1) T. Sreethawong, *J. Power Sources*. **2009**, 190,513. 2) M. Hiroaki, *Chem. Lett.* **1983**, 12, 1021. 3) R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. A*. **2000**, 137, 63.

ケモインフォマティクスによる IDO1 阻害剤の結合自由エネルギーの評価

(広島大院情報) ○藤原 竜也・齋藤 徹

Chemoinformatics Study on the Evaluation of Binding Free Energies of IDO1 Inhibitors

(¹ Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University) ○Tatsuya Fujiwara,¹ Toru Saito¹

Indoleamine-2,3-dioxygenase (IDO1) is the rate-limiting enzyme that metabolizes L-Trp to Kynurenine, causing immune tolerance and the development of cancer cells. Röhrig et al. found that triazole-based heterocyclic compounds exhibit high 50% inhibitory concentration (IC_{50}) values ranging from mM to nM. In this study, we proposed an AI model that can predict the IC_{50} value of a series of heterocyclic compounds. The objective variables were the available experimental IC_{50} values were converted to the corresponding binding free energies based on the following relation: $\Delta G = RT \ln(IC_{50})$. Quantum chemical descriptors including Mulliken charge and frontier molecular orbital energies and structural descriptors of a ligand were used. PBE0/def2-SVP model was exploited to collect quantum chemical descriptors, while the Lasso regression model was used for multiple regression analysis. Our proposed model showed good performance, providing the R^2 value of 0.94.

Keywords : IDO1; Inhibitor design; Machine Learning

インドールアミン-2,3-ジオキシゲナーゼ(IDO1)は、L-Trp を Kynurenine に代謝する酵素であり、免疫寛容を引き起こし、がん細胞を発現させる。Röhrig らは、トリアゾール系の複素環式化合物が mM から nM オーダーの 50%阻害濃度(IC_{50})、すなわち IDO1 阻害活性を有することを見出した(図 1)。本研究では、阻害剤候補物質の IC_{50} を予測する AI モデルを提案した。実験から得られた阻害剤化合物の IC_{50} を $\Delta G = RT \ln(IC_{50})$ によって結合自由エネルギーに変換したものを目的変数とした。Mulliken 電荷やフロンティア分子軌道エネルギーなどの計算値と分子構造の情報を記述子とした。量子化学計算には PBE0/def2-SVP モデルを用い、重回帰分析には Lasso 回帰モデルを使用した。提案モデルの決定係数は $R^2 = 0.94$ と良好な値を示した。

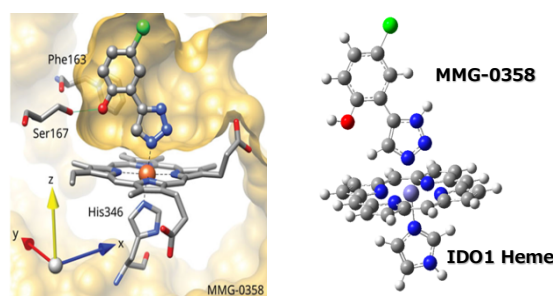


図 1: IDO1-MMG-0358複合体のX線結晶構造(左図)と活性部位モデル-MMG-0358複合体(右図)

- 1) U. F. Röhrig et al. *J. Med. Chem.*, **64**, 2205 (2021).
- 2) U. F. Röhrig et al. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **37**, 1773 (2022).

多環式共役系の安定性のトポロジー的解釈

(静岡大理¹) ○関根 理香¹・齊藤 慧¹・中村 瑞希¹

Topological Interpretation of the Stability of Polycyclic Conjugated Systems (¹*Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Rika Sekine,¹ Kei Saito,¹ Mizuki Nakamura¹

The Hückel Molecular Orbital method, a graph theory-based technique, evaluates molecular stability by determining eigenvalues from graphs' adjacency matrices, indicative of stability through Hückel Energy. This study explores the relationship between ring sizes in polycyclic molecules and eigenvalue distribution, with findings displayed in Fig. 1. Eigenvalues showed symmetric distribution in structures with repeating even-membered rings [(a) and (b)], a pattern persisting in less symmetric cases. Contrarily, graphs comprising odd-membered rings (c) or a mix lacked this symmetry. These properties apply to both planar structures and non-planar configurations like hexagonal close packing.

Keywords : *Graph Theory, Hückel Method, Eigenvalues, Topological Indices*

Hückel 分子軌道(HMO)法はグラフ理論に基づいて分子の安定性を評価する代表的な手法である。HMO 法によりグラフの隣接行列から MO 準位に対応する固有値を求め、分子の安定性の指標となる Hückel エネルギー(HE)を計算することができる。ここで HE や固有値の分布をトポロジカルインデックスとしてとらえることもできる。

本研究では、様々な多環式分子構造をグラフ理論的に取り扱って固有値を調べることにより、環の員数と固有値の分布に関連があることを発見した。いくつかの多環グラフを Fig. 1 に示す。固有値(Eigenvalues)は(a) 2.48, 2, 1.17, 0.689, 0, 0, -0.689, -1.17, -2, -2.48, (b) 2.68, 2.21, 2.21, 1.68, 1.68, 1.54, 1.21, 1, 1, 1, 0.539, 0.539, -0.539, -0.539, -1, -1, -1, -1.21, -1.54, -1.68, -1.68, -2.21, -2.21, -2.68, (c) 4.11, 2.30, 1.41, 0.196, 0, -1.14, -1.30, -1.41, -2, -2.17 であった。(a)及び(b)のグラフは偶数員環の繰り返し構造となっており、この場合の固有値は正負対称的に分布することが分かった。Fig.1 に示したような構造よりも対称性が低い場合でも成立した。一方で、奇数員環から構成されるグラフ(c)やフラーレンのように偶数員環と奇数員環の両方が含まれるグラフでは固有値の分布に対

称性はみられなかった。以上の性質は、Fig.1 に示したような平面構造(平面グラフ)だけではなく、六方最密構造(hcp)のような立体構造(非平面グラフ)においても成り立つことが確かめられた。

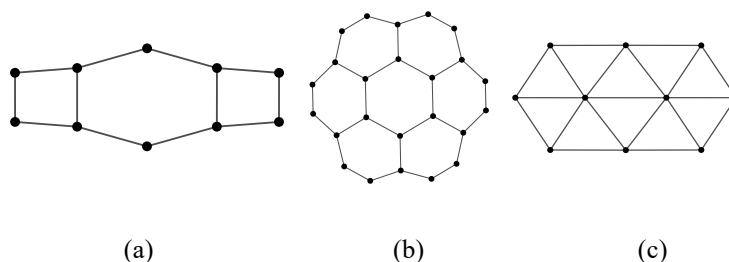


Fig. 1: Illustrative Graph featuring (a) an alternating pattern of four-membered and six-membered rings, (b) a planar structure composed exclusively of six-membered rings, resembling coronene, and (c) an arrangement of three-membered rings.

SQM-ML による芳香族化合物の NMR 化学シフトの自動予測

(広島大院情報¹⁾) ○塩竹 悠人¹・齋藤 徹¹

Automated Prediction of NMR Chemical Shift of Aromatic Compounds Using SQM-ML Approach (¹ Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University)

¹○Yuto Shiotake,¹ Toru Saito

Drug metabolism by Aldehyde Oxidase and its inhibition development have recently been of great importance in pharmaceutical area. The previous study by Montefiori and co-workers revealed that their proposed method based on ChemDraw-calculated ¹³C-NMR chemical shifts can be useful for the prediction of site of metabolism. Despite its simplicity, drawing chemical structures and outputting chemical shifts cannot be automated. Instead, we have developed a fast, accurate, and fully automated prediction of chemical shifts quantitatively by combining semi-empirical quantum mechanical and machine learning methods. In logistic regression analysis, the cutoff value of ChemDraw-estimated chemical shifts was set to 140.0 ppm. The descriptors were five physico-chemical parameters that can be easily obtained, and descriptors were computed at the PM7 and GFN-xTB2 (xTB2) levels of theory using the Gaussian 16 and ORCA program packages. The Acc values listed in Table 1 (0.96–0.98) corroborate the high applicability of both the xTB2- and PM7-based models.

Keywords : *Semiempirical Quantum Mechanical Method; Chemoinformatics; Drug Metabolism*

アルデヒドオキシダーゼによる薬物代謝とその阻害剤の開発は医薬分野において重要視されている。Montefiori らによる先行研究では、ChemDraw で計算された ¹³C-NMR 化学シフトに基づく代謝部位予測法の有効性が明らかにされた。この方法は非常に簡便であるが、描画と操作の自動化を行うことが困難という問題があった。¹⁾ そこで我々は、半経験的手法と機械学習を組み合わせ、化学シフトを定量的に高速・高精度・全自動で予測する手法を開発した。機械学習にはロジスティック回帰分析を使用し、記述子は簡便に求まる 5 つの物理化学パラメータを用いた。Gaussian16 と ORCA プログラムを使用して PM7 と GFN-xTB2 (xTB2) 計算により記述子を算出した。Table 1 に示す混同行列に基づく解析により、PM7、xTB2 とともに 0.96–0.98 と高い Acc 値を示すことがわかった。²⁾したがって、本提案手法の有用性が示された。

Table 1. xTB2, PM7 に基づく Aldehyde Oxidase 代謝部位予測モデルの比較

		TP	FP	FN	Sens	Spec	Prec	Acc
case A	DFT	159	10	10	0.941	0.987	0.941	0.979
	ChemDraw	159	10	10	0.941	0.987	0.941	0.979
	xTB2-ER	158	11	11	0.935	0.986	0.935	0.977
	PM7-ER	155	14	14	0.923	0.979	0.901	0.968
case B	xTB2-ER	160	15	9	0.947	0.981	0.914	0.975
	PM7-ER	157	22	12	0.929	0.972	0.877	0.964

1) M. Montefiori *et al. Comput. Struct. Biotechnol. J.* **2019**, 17, 345-351.

2) Y. Shiotake *et al. Chem. Phys. Lett.* **2023**, 833, 140942.

配置選択定 pH(CS-CpH)法による酸性残基を含むペプチドの pH 依存性予測

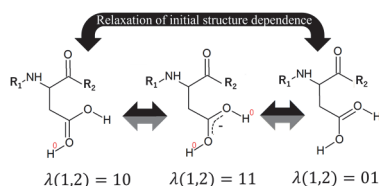
(名大院情報¹・静大工²・名大価値創造研究センター³) 稲垣風花¹, ○北村勇吉², 四谷悠¹, 長岡正隆^{1,3}

Prediction of pH dependence of peptides containing acidic residues by the configuration-selection constant pH (CS-CpH) method (¹*Graduate School of Informatics, Nagoya University*, ²*Faculty of Engineering, Shizuoka University*, ³*FVC Research Center, Nagoya University*) Fuka Inagaki,¹ ○Yukichi Kitamura,² Haruka Yotsuya,¹ Masataka Nagaoka^{1,3}

Certain peptides containing acidic residues (aspartic acid and glutamic acid) are known to self-assemble and form pores that penetrate lipid membranes even under low concentration conditions under certain pH conditions. This property is expected to be applied to drug delivery technology (DDS), in which drugs such as anticancer agents are transported directly to cancer cells. In the present study, we have developed a constant pH (CpH) method (CS-CpH method)^{1,2)} that incorporates our previously developed configuration selection (CS) scheme to study the pK_a reproducibility of small peptides consisting of acidic residues in transmembrane peptides. The study investigated the behavior of the solvent structure and conformational changes associated with changes in the protonation state (PS) of small peptides consisting of acidic residues in transmembrane peptides. We proposed a PS transition protocol that considers the equivalence of the oxygen in the COOH group (carboxy group) to improve the accuracy of the conventional method¹⁾.

Keywords : Configuration-selection Constant pH (CS-CpH) method; peptide; protonation state (PS) transition model; aspartic acid; Molecular Dynamics (MD) simulation

酸性残基(アスパラギン酸・グルタミン酸)を含むある種のペプチドは、特定の pH 条件下で低濃度条件下においても自己集合して脂質膜を貫通する細孔を形成することが知られている。この性質を利用して、抗がん剤などの薬剤をがん細胞に直接輸送する薬物送達技術(DDS)への展開が期待されている。本研究では、これまでに我々が開発してきた配置選択(CS)スキームを導入した定 pH (CpH) 法 (CS-CpH 法)^{1,2)}を用いて、膜貫通ペプチドに含まれる酸性残基から成る小ペプチドの pK_a の再現性を調査した。本研究では、従来法¹⁾の高精度化を目指し、COOH 基(カルボキシ基)に含まれる酸素の等価性を考慮したプロトン化状態遷移プロトコルを提案した。



- 1) Y. Kitamura, M. Nagaoka, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, 17, 1030.
- 2) C. Bistafa, Y. Kitamura, M. Nagaoka, *Chem. Phys. Lett.*, **2022**, 798, 139624.

荷電系において溶媒和モデルが記述する溶媒静電ポテンシャルの解析

(筑波大院数理¹・名大院情²) ○金丸 雄基¹・吉田 紀生²・松井 亨¹

Analysis of solvent electrostatic potential described by solvation models in charged systems
(¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, ²Graduate School of Informatics, Nagoya University) ○Yuki Kanamaru,¹ Norio Yoshida,² Toru Matsui¹

Conductor-like polarizable continuum model (C-PCM) is one of low-cost solvation models used in quantum chemical calculations. However, many studies have pointed out that the C-PCM overestimates solvation energy of a charged organic molecule. We considered that main cause of the overestimation is a solute-solvent electrostatic interaction, and focused on reaction field, i.e., electrostatic potential which solvent molecules form around a solute. Figure 1 shows the reaction fields around a phenol cation in water solvent, described by C-PCM, molecular dynamics (MD) and 3D-RISM. Although the overall trends are similar, the peak around the OH group are significantly gradual in C-PCM.

Keywords : Solvation Model; Polarizable Continuum Model; 3D-RISM; Molecular Dynamics

量子化学計算に用いられる代表的な溶媒和モデルの一つとして C-PCM が存在する。C-PCM は溶媒を連続体近似するために非常に軽量である。一方でカチオンの溶媒和エネルギーを 7 kcal/mol ほど過大評価する¹。従前の改善研究では、実験値との差を埋めるためにパラメータを大量に追加して一旦の解決を図っており、物理・化学的な議論は乏しかった。我々はこの誤差要因として溶質溶媒間の静電相互作用を適切に記述できていない可能性を検討した。そこで他の溶媒和モデルと反応場を比較し、C-PCM の静電相互作用の記述に対して必要な修正を示すことを図った。

Fig. 1 に各溶媒和モデルが記述する、フェノールカチオン周りに水溶媒が形成する反応場分布を示した。この図からヒドロキシ基周りでは反応場分布が負のピークをもつなど互いに似た傾向を示すものの、MD、3D-RISM-SCF、C-PCM の順にピークが緩やかであることが分かる。溶質中央付近の反応場は上から -4.2 V、-3.9 V、-7.2 V 程度であり、3D-RISM のみ著しく外れている。この原因については現在調査中である。

他の溶質や溶媒等の結果については当日追加で報告する。

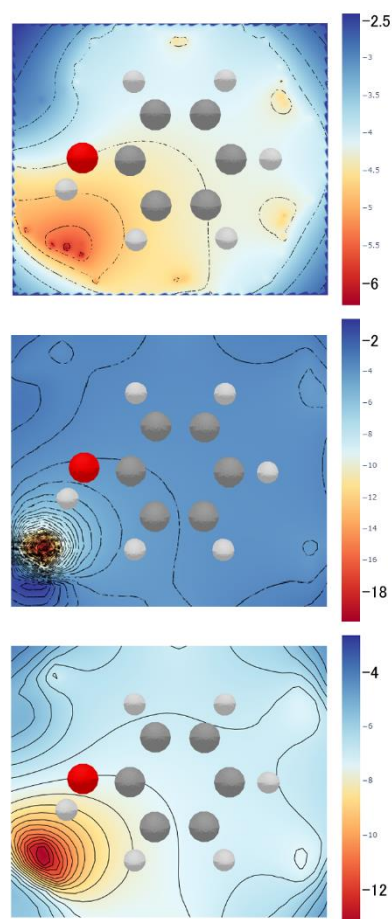
[1] Y. Kanamaru, T. Matsui, *J. Comput. Chem.* **2022**, 43, 1504.

[2] N. Yoshida, F. Hirata, *J. Comput. Chem.* **2006**,

27, 453. [3] N. Yoshida, Y. Kiyota, F.

Hirata, *J. Mol. Liq.* **2011**, 159, 83.

Fig. 1 フェノールカチオン周りの水溶媒による反応場分布。上から C-PCM, MD, 3D-RISM-SCF。単位は V。



機械学習を応用した分子構造表現の検証、匂い評価の予測

(熊本大学¹、山梨大学²) ○原田 祐希¹、前田 修一¹、沈 君偉¹、御園生 拓²、堀 裕和²、中村 振一郎¹

A regression study for odor character prediction based on molecular structural representation by machine learning (Kumamoto University¹, University of Yamanashi²) ○Yuki Harada¹, Shuichi Maeda¹, Junwei Shen¹, Taku Misonou², Hirokazu Hori², Shinichiro Nakamura¹

The molecular representation is essential for the explanatory variables in the molecular property prediction. The chemical space potentially has an enormous amount of information. There are many ways to measure, vectorize and/or embed for molecular structure in recent studies. Some of these progress were accelerated by the machine learning. Chemical VAE is a promising approach proposed recently. This machine learning provides molecular generation from smiles input. It also provides vector representation which enable to explore chemical space.

In this study, we discuss the regression study between the odor descriptor and representation of molecular structure based on machine learning. The performance of molecular representation was evaluated by iterative cross-validation of the regression model for each odor descriptor. The further machine learning, such as CNN, GNN etc, were recently applied to pattern recognition, social networks analysis, recommendation systems, and semantic analysis. Thus, we also discuss their possibility for this problem.

Keywords : Odor, Regression, Machine learning, odor sensing space

分子の記述子は物性予測の問題において、分子構造に基づく説明変数となる可能性を持つ。分子構造から潜在的に得られる情報は大規模であり、機械学習の充実を背景に新しい分子記述子が提案されている。Chemical VAE は RNN および VAE から構成される化学情報の機械学習である。分子構造を SMILES 文字列として入力しオートエンコーダーを経て SMILES 様の文字列の出力、同時にオートエンコーダーの内部では分子構造の圧縮された表現を連続的な数値情報として、圧縮された分子表現をもとした物性予測が、この機械学習により可能である¹。

本検討では 700 種類の単品ケミカルについて 196 の評価用語による官能評価が収載されている公開データをもとに、学習済みの Chemical-VAE を使用して得た分子構造に基づくベクトル表現と各匂い記述について回帰分析を行った。トレーニングに用いなかった化合物が匂い記述子に該当するかを予測し、汎用フィンガープリントの予測能と比較しながら、本手法の有用性を評価した。加えて本報告では、分子科学計算の結果ないし線形表記方法以外の機械学習を適用したケミカルスペース解析の有効性について考察した。

1) ACS omega 7.10 (2022): 8581-8590

フラグメント分子軌道法と制約密度汎関数理論を組み合わせた FMO-CDFT 法の開発

(筑波大院数物¹・北大院理²・北大 WPI-ICReDD³) ○大崎 象平¹・小林 正人^{2,3}・武次 徹也^{2,3}・松井 亨¹

Development of FMO-CDFT method by Integrating FMO method and Constrained Density Functional Theory (¹*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, ²*Faculty of Science, Hokkaido University*, ³*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Shohei Osaki,¹ Masato Kobayashi,^{2,3} Tetsuya Taketsugu,^{2,3} Toru Matsui¹

Constrained density functional theory (CDFT) is used to calculate charge-separated states because it can compute charge-localized states at a computational cost of ordinary DFT. However, due to its high computational cost, CDFT is difficult to apply directly to large-scale systems, such as solutions and amorphous systems, as well as ordinary DFT.

In this study, we focused on the fragment molecular orbital (FMO) method, one of the large-scale quantum chemistry calculation approaches. We developed FMO-CDFT by integrating the FMO method and CDFT. The developed FMO-CDFT was assessed for its accuracy through calculations on decamers of naphthalene and anthracene. Constraints based on Mulliken and Löwdin populations are applied to each decamer in four different schemes. Table 1 shows the error in total energy for FMO-CDFT with respect to conventional CDFT. The results indicate that FMO-CDFT reproduces the total energies with an error of approximately 3 mHartree.

Keywords : *Constrained Density Functional Theory; Fragment Molecular Orbital Theory*

制約密度汎関数理論(CDFT)は通常の DFT と同程度の計算コストで電荷が局在化した状態を計算できることから、電荷分離状態の計算に利用されている。しかし、CDFT はその計算コストのため、通常の DFT と同様に溶液やアモルファスなどの大規模系に直接適用するのは困難である。そこで本研究では、大規模系の量子化学計算手法の一つであるフラグメント分子軌道法(FMO 法)に注目した。我々は FMO 法に CDFT を組み込むことだ FMO-CDFT を開発し、GAMESS に実装してその精度の検証を行った。

計算対象にはナフタレン及びアントラセンのそれぞれの十量体を使用した。制約には Mulliken 電荷及び Löwdin 電荷を使用し、各十量体に対して 4 通りの制約をかけた。表 1 に、通常の CDFT を参照にした FMO-CDFT の全エネルギーの誤差を示す。これより、FMO-CDFT は全エネルギーを 3 mHartree 程度の誤差で全エネルギーを再現することが確認できた。

表 1 それぞれの制約における CDFT と FMO-CDFT の全エネルギーの誤差 (mHartree)

	MSE	MAE	RMSE
Mulliken	-2.96	2.96	3.04
Löwdin	-2.62	2.62	2.81

充填率に着目した一般化超球面探索法を適用しての結晶構造予測

(和歌山大システム工¹・和歌山大院システム工²) ○上田 祥輝¹・沖 卓人²・箕土路 祐希²・山門 英雄^{1,2}

Crystal structure prediction using generalized scaled hypersphere search method focusing on packing fraction (¹*Faculty of Systems Engineering, Wakayama University*, ²*Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University*) ○Yoshiki Ueda,¹ Takuto Oki,² Yuuki Midoro,² Hideo Yamakado^{1,2}

In crystal structure prediction, it is important to quickly find an initial structure for structural refinement using quantum chemical calculations. Although the Scaled Hypersphere Search method is a useful method, the quantum chemical calculations required to construct the potential energy surface are computationally expensive and a full search takes time. Therefore, we focused on the fact that in the nature, atoms and molecules are often arranged in such a way that the crystal packing fraction is high. We attempted to search for initial structure candidates at highspeed using the Generalized Scaled Hypersphere Search (GSHS) method by using the packing fraction as the objective function used in the search. This time, we searched for several 2-atom/unit ionic crystals.

Keywords : *crystal structure prediction; packing fraction; Scaled Hypersphere Search method*

結晶構造予測において量子化学計算による構造精密化の初期構造を迅速に探し出す事は重要である。超球面探索法¹⁾は有用な方法であるが、ポテンシャルエネルギー面の構築のために必要な量子化学計算は計算コストが高く全面探索に時間がかかる。そこで、自然界では結晶の充填率が高くなるように原子や分子が配列される場合が多い事に着目し、充填率を探索に用いる目的関数にする事で初期構造候補を一般化超球面探索法(GSHS 法)²⁾により高速で探索する事を試みている³⁾。

今回はいくつかの2原子/unitのイオン結晶において探索を行った。NaClではランダムに発生させた構造から充填率関数を用いて最適化を行い、求まった構造から出発して一般化超球面探索法により探索を行った。探索で見つかった構造についてSpglib⁴⁾を用いて空間群を分析した所、Fig.1のように5種類の空間群に分類された。また、CsClで探索を行い分子においても探索を始めているため、詳しくはポスターにて発表する。

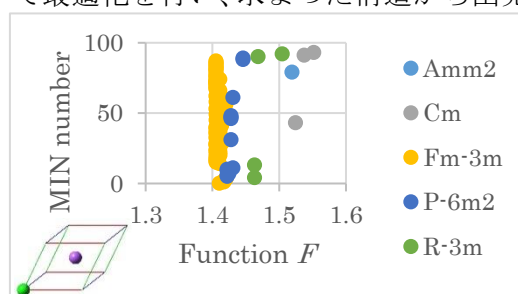


Fig.1 Distribution trend for minima value of objective function and a searched minimum structure of NaCl(Fm $\bar{3}$ m) by using the GSHS method.

- 1) K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 2004, 384, 277-282.
- 2) 大野公一, 長田有人, 前田理, 分子科学討論会, 1E15 (2010); K. Ohno, Chem. Rec. 2016, 16, 2198-2218.
- 3) Y. Midoro, T. Oki, Y. Kodaya and H. Yamakado, Chem. Lett. 2021, Vol.50, No.8, 1559-1561.
- 4) <https://spglib.readthedocs.io/en/latest/index.html>

無機化合物組成生成のための多目的条件付き敵対的生成ネットワークの開発

(奈良先端大¹・奈良先端大 DSC²・奈良先端大 CMP³・愛知産大⁴) ○山本 富也¹・西條 護¹・原嶋 庸介^{1,2}・高須賀 聖五¹・高山大鑑^{1,2}・澤田 好秀⁴・藤井 幹也^{1,2,3}
Multi-Objective Generative Adversarial Network for Inorganic Chemical Compositions (¹Nara Institute of Science and Technology, ²DSC, Nara Institute of Science and Technology, ³CMP, Nara Institute of Science and Technology, ⁴Aichi Sangyo University) ○Tomiya Yamamoto¹, Mamoru Nishijo¹, Yosuke Harashima^{1,2}, Shogo Takasuka¹, Tomoaki Takayama^{1,2}, Yoshihide Sawada⁴, Mikiya Fujii^{1,2,3}

In general, solving the inverse problem of developing materials with desired physical properties is a challenging and time-consuming task. However, applying machine learning (ML) can facilitate efficient exploration. In practical material development, proposing materials that have multiple desired properties is essential. Therefore, this study aims to propose novel inorganic chemical compositions that satisfy multiple desired properties by developing a multi-objective conditional Generative Adversarial Network (GAN).

Conventional GAN consists of two components: a generator that creates the target object from random vector (noise) and a discriminator that determines whether the generated object is real. In this research, we enhanced the conventional GAN by incorporating multiple desired properties along with noise as inputs to the generator and adding a predictor that predicts the multiple properties of the generated composition. This modification enabled the generation of novel inorganic compositions that satisfy multiple desired properties. To verify the accuracy of the generation process, we utilized an ML model called CrystaLLM, which can predict crystal structures from compositions, to obtain the crystal structures. By conducting Density Functional Theory (DFT) calculations, we computed the properties of the generated compositions.

Keywords : *Materials Informatics, Machine Learning, Inorganic Materials, Multi-Objective GAN*

一般的に所望物性を持つ材料を開発する逆問題の解決は難しく、機械学習による効率的な探索が期待されている。また、実際の材料開発においては、複数の物性値を満たす材料提案が必要不可欠である。そのため、本研究では複数の所望物性を満たす新規無機材料の組成を提案することを目的とし、多目的条件付き敵対的生成ネットワーク(Generative Adversarial Network, GAN)の開発を行った。

従来の GAN はランダムなベクトル(ノイズ)から対象物を生成する生成器と、生成器が生成したものが本物かどうか判別する識別器の2つの学習器から構成される生成モデルである[1]。本研究では従来の GAN に対し、生成器の入力をノイズと複数の物性値とし、生成した組成の複数の物性値を予測する予測器を追加することにより複数の所望物性を満たす新規無機材料の生成を可能にした。生成精度を検証するために、組成から結晶構造を予測することができる機械学習モデルである CrystaLLM を用いて結晶構造を取得し、DFT 計算を行うことにより生成組成の物性を計算した。

[1] Y. Sawada, K. Morikawa and M. Fujii, *Chem. Lett.* **50**, 623(2021); arXiv:1910.11499

生体分子の電子状態揺らぎは半経験分子軌道計算でどこまで正確に追えるか？ 生体機能解析を志向した高精度法との比較検討

(中央大学¹・JST ACT-X²) ○小澤 二千夏¹・黒木 菜保子^{1,2}・森 寛敏¹

How Precisely Can Semiempirical Molecular Orbital Calculations Reproduce Electronic State Fluctuations of Biomolecules? Comparison with High-precision Methods toward Bio-system Analysis (¹*Chuo University*, ²*JST ACT-X*) ○Nichika Ozawa,¹ Nahoko Kuroki,^{1,2} Hirotooshi Mori¹

A physicochemical understanding of intermolecular interactions is essential for controlling biological functions and drug discovery. Accurately evaluating electronic state fluctuations requires calculating the whole system with quantum chemical calculations while considering structural changes and cooperative effects in dilute aqueous solutions. However, due to the high computational costs, only solutes have been evaluated by quantum chemical methods, while implicit solvent models or classical force fields have been applied to the surrounding water and ions. Toward establishing a fast analytical method for electronic state fluctuations in biological systems, this study examined the accuracy of describing semi-empirical molecular orbital methods for hydrated ion clusters.

Keywords : *Semi-empirical Molecular Orbital Calculations; Intermolecular Interactions; Biomolecules; Electronic State Fluctuations; Assessment*

生体機能制御や新薬開発には、分子間相互作用の理解が不可欠である。生体（希薄イオン水溶液）内で生じる構造揺らぎやシナジー効果を加味した正確な電子状態評価には、系全体をバランス良く記述可能な量子力学的手法を適用することが求められる。だが従来、計算コストの観点から、薬とタンパク質のみが量子力学で、水やイオンは陰溶媒または古典力場で評価されてきた。生体内電子状態揺らぎを高速に解析可能な手法の確立を目指して、本研究では、水分子および水和イオンクラスターを対象に半経験的分子軌道法（DFTB, PM6-D3H4, PM7 等）の記述精度を検討した。

まず、気相中における水分子の幾何構造・電荷分布を、MP2/Sapporo-dzp の結果と比較した（表 1）。検討した半経験法はいずれも、実測および MP2 レベルの結合長を化学精度で再現した。一方、結合角・双極子モーメントについては、実測を過大評価することがわかった。当日は、構造形成イオンである Na⁺ の水和クラスターをはじめとして、単原子イオンに対する水和構造変化が、系の電子状態揺らぎに与える影響の定量評価結果も報告する。

表 1. 各手法で算出した H₂O の分子構造パラメーターと双極子モーメント

	Exp.	MP2	DFTB	PM6-D3H4	PM7
<i>r</i> (O-H) [Å]	0.957	0.964	0.957	0.963	0.955
∠(H-O-H) [°]	104.5	102.3	110.5	111.5	105.3
<i>μ</i> [Debye]	1.85	1.95	2.04	2.05	2.13

1,4-ジオキサン溶液中での 1,3,5-トリメトキシベンゼンの *N*-メチルマレイミドへの求核付加反応の理論的解析

(中京大教養教育研究院¹・名大院情報²) ○六車千鶴¹・古賀伸明²

Theoretical analysis of nucleophilic addition reaction of 1,3,5-trimethoxybenzene to *N*-methylmaleimide in 1,4-dioxane (¹ Faculty of Liberal Arts and Sciences, Chukyo University, ² Graduate School of Informatics, Nagoya University) Chizuru Muguruma,¹ Nobuaki Koga²

As one of synthetic methods of 3-aryl succinimide, 1,4-addition of maleimide catalyzed by Brønsted acid has been reported by Hor et al. We previously reported with the density functional theory (DFT) method calculations that 1,4-addition of 1,3,5-trimethoxybenzene (**R1**) to *N*-methylmaleimide (**R2**) consists of three elementary reactions such as nucleophilic attack of **R1** to protonated **R2** (**R2H**), deprotonation from the nucleophilic adduct, and keto-enol tautomerization. In the present research, possible reaction pathways were investigated for nucleophilic addition of **R1** to **R2H** in 1,4-dioxane. Geometry optimization of reactant, intermediates, possible transition states, and nucleophilic adducts was carried out by using DFT method at the B3LYP+D3/6-31+G(d,p) level, taking into account the solvent effects with the PCM method. The structures obtained were characterized by vibrational frequency calculations as well as IRC calculations. We did not consider reactions of **R1** and **R2** since the contribution must be small. The most favorable reaction pathways and experimental conditions will be discussed in detail based on the calculated results.

Keywords : 1,3,5-trimethoxybenzene; *N*-methylmaleimide; nucleophilic addition; density functional theory method; PCM method

Horらによりブレンステッド酸を触媒としたマレイミドへの1,4-付加が3-アリールスクシンイミドの合成法の1つとして報告されている¹⁾。前回、我々は密度汎関数法(DFT)計算により、1,3,5-トリメトキシベンゼン(**R1**)の*N*-メチルマレイミド(**R2**)への1,4-付加が、**R1**のプロトン化された**R2(R2H)**への求核攻撃、求核付加体からの脱プロトン化、keto-enol互変異性化の3つの素反応からなることを報告した²⁾。今回は、1,4-ジオキサン溶液中での**R1**と**R2H**の求核付加の可能な反応経路を、溶媒効果をPCM法により考慮したB3LYP+D3/6-31+G(d,p)レベルのDFT計算を行い調べた。寄与が小さいと予想される**R1**と**R2**の反応は考慮しなかった。反応物、中間体、可能な遷移状態、求核付加体の構造を求め、反応経路はIRC計算により確認した。当日は、得られた計算結果をもとに最も起こりやすい反応経路とより適した実験条件について検討した結果を報告する。

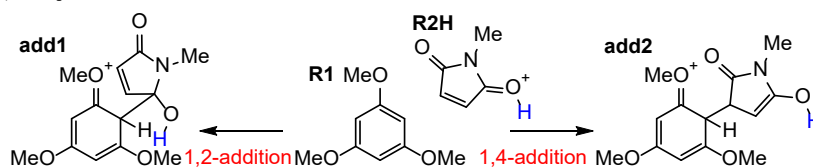


Fig. 1 Nucleophilic addition of 1,3,5-trimethoxybenzene to protonated *N*-methylmaleimide

1) S. Hor, K.-I. Oyama, N. Koga, M. Tsukamoto, *Tetrahedron Lett.* **2021**, 74, 153100.

2) 六車千鶴、古賀伸明 日本化学会第 103 春季年会、2023、P1-2am-23.

Pd および AgRh 合金ナノクラスター中の水素拡散に関する理論的研究

(東女大院理¹⁾) ○木村 愛花¹・安藤 耕司¹

Theoretical study of hydrogen diffusion in Pd and AgRh nanoclusters (¹Graduate School, Tokyo Woman's Christian University) ○Manaka Kimura,¹ Koji Ando¹

Pd has the property of absorbing hydrogen. Although Rh and Ag, which are next to Pd on the periodic table, do not absorb hydrogen, they have been experimentally found to absorb hydrogen when they become alloy nanoparticles, suggesting that AgRh alloy nanoparticles have an electronic structure similar to that of Pd nanoparticles¹⁾. The purpose of this study is to perform molecular dynamics simulation analysis of hydrogen diffusion in Pd clusters and AgRh alloy clusters using the semiquantum time-dependent Hartree method²⁾. In this study, relativistic quantum chemical calculations were performed to determine a potential function that effectively incorporates many-body effects, and molecular dynamics simulations were performed to analyze hydrogen diffusion in Pd and AgRh alloy nanoclusters. Double-well potential energy curves describing hydrogen tunneling were obtained for Pd₃H, AgRh₂H, and Ag₂RhH, and the interatomic effective interaction potential functions for Pd-H, Rh-H, and Ag-H were determined from these curves. The binding energies were -119.9 kJ/mol, -104.2 kJ/mol, and -52.1 kJ/mol for Pd-H, Rh-H, and Ag-H. The results of the molecular dynamics simulation will be presented on the day.

Keywords : Molecular Dynamics Simulation; Hydrogen Diffusion; Metal Nanocluster

Pd は水素を吸蔵する能力を持っている。周期表中で Pd の両隣にある Rh と Ag は、ともに水素を吸蔵しないが、合金ナノ粒子になると水素を吸蔵することが実験的に見出され、AgRh 合金ナノ粒子は Pd ナノ粒子に類似した電子状態を持つことが示唆されている¹⁾。本研究では、Pd クラスターおよび AgRh 合金クラスター中の水素拡散について、準量子的時間依存ハートリー法による分子動力学シミュレーション²⁾を実行・解析することを目的とする。今回は多体効果を有効的に取り入れたポテンシャル関数を決定するために相対論的量子化学計算を実行し、Pd および AgRh 合金ナノクラスター中の水素拡散について分子動力学シミュレーションによる解析を行なった。Pd₃H、AgRh₂H、Ag₂RhH について、水素トンネリングを記述する二重井戸ポテンシャルエネルギー曲線を求め、その結果から Pd-H、Rh-H、Ag-H の原子間有効相互作用ポテンシャル関数を決定した。結合エネルギーは Pd-H、Rh-H、Ag-H の順で-119.9 kJ/mol、-104.2 kJ/mol、-52.1 kJ/mol となった。分子動力学シミュレーションの結果は当日発表する。

- 1) K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, and Y. Kubota, Hydrogen-Storage Properties of Solid-Solution Alloys of Immiscible Neighboring Elements with Pd, J. Am. Chem. Soc. 132, 15896–15898 (2010).
- 2) J. Ono, K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Semiquantum Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Bond Dynamics in Water, Int. J. Quant. Chem. 113, 356-365 (2013).

味覚受容体タンパク質のリガンド結合ポケット内水分子クラスター構造とダイナミクスの解析

(東女大院理¹⁾) ○荒木 貴絵¹・安藤 耕司¹

Structure and dynamics of water molecular clusters in the ligand binding pocket of taste receptor proteins (¹*Graduate School, Tokyo Woman's Christian University*) ○Kie Araki,¹ Koji Ando¹

The T1r family of taste receptor proteins are class C G protein-coupled receptors that form two heterodimers, T1r1-T1r3 and T1r2-T1r3. The former is known as a receptor for umami substances and the latter as a receptor for sweet-tasting substances, but the process of taste recognition is still largely unknown. In this study, molecular dynamics simulations were performed on the medaka fish taste receptor proteins T1r2a-T1r3 and the four ligands L-glutamine, L-glutamic acid, L-alanine, and glycine, whose structures are already known. The structure and dynamics of water molecules in the ligand binding pocket were then analyzed. Glutamine and alanine, which are considered to have high affinity to the ligand, showed similar results in the O-atom distance and angular distributions of water molecule clusters. On the other hand, glutamic acid and glycine, which are considered to have low affinity, showed different results. The time correlation function of the number of hydrogen bonds also showed results suggesting a relationship with the ligand affinity.

Keywords : *Molecular Dynamics Simulation, Taste Receptor, Water Molecule Cluster*

味覚受容体タンパク質 T1r ファミリーはクラス C 型 G タンパク質共役型受容体であり、T1r1-T1r3 と T1r2-T1r3 という 2 つのヘテロ二量体を形成する。前者はうま味物質の受容体、後者は甘味物質の受容体として知られているが、その味認識の過程には未だ不明なことが多い。本研究では、既に構造がわかっているメダカの味覚受容体タンパク質 T1r2a-T1r3¹⁾と 4 種のリガンド L-グルタミン・L-グルタミン酸・L-アラニン・グリシンに関して、分子動力学シミュレーションを行った。続いて、リガンドポケット内の水分子を取り出し、構造とダイナミクスについて解析を行った。

リガンドとの親和性が高いとされるグルタミンとアラニンは、水分子クラスターの O 原子間距離分布や角度分布で、似た結果を示した。一方、親和性が低いとされるグルタミン酸とグリシンは異なる結果を示した。また、水素結合数の時間相関関数でも、リガンド親和性との関連を示唆する結果が得られた。

1) Nuemket, N., Yasui, N., Kusakabe, Y. *et al.* Structural basis for perception of diverse chemical substances by T1r taste receptors. *Nat Commun* 8, 15530 (2017).

ナフタルイミド誘導体とカルボン酸クラスターの光物性の解析

(筑波大理工¹・筑波大院数理物質²・理研 AIP³・宮崎大院工⁴) ○渡邊 夏実¹・金丸 雄基²・松井 亨²・隅田 真人³・井澤 浩則⁴・守橋 健二²

Analysis of photophysical properties of naphthalimide derivatives and carboxylic acid clusters (¹*School of Science and Engineering, University of Tsukuba*, ²*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, ³*RIKEN AIP*, ⁴*Faculty of Engineering, University of Miyazaki*) ○Natsumi Watanabe,¹ Yuki Kanamaru,² Toru Matsui,² Masato Sumita,³ Hironori Izawa,⁴ Kenji Morihashi²

N-[2-(trimethylammonium)ethyl]-1,8-naphthalimide (TENI) is an effective anion sensor because of changes in fluorescence intensity and chromism depending on carboxylic anions. In this study, we investigated the fluorescence and chromism of TENI depending on carboxylic anion species through the computational analysis of TENI interacting with three distinct carboxylic acids (acetate ion, benzoate ion, phenylacetate anion). We determined the structure of the clusters of TENI interacting the several carboxylic acids, counting the structures obtained by molecular dynamics of TENI/carboxylic acids in explicit water. According to our computation, the structures depend on the density of the clusters, and various cluster structures that would not be found through the manual search were found. At higher solution concentrations, clusters comprising multiple acids and TENI were observed. Computational ultraviolet-visible spectra using time-dependent density functional theory were compared with experimental spectra. These computations were also performed assuming that both TENI and the carboxylic acid are in the excited state. The details will be presented in the poster session.

Keywords : *Molecular Dynamics, Naphthalimide Derivatives, Photophysical Properties*

N-[2-(trimethylammonium)ethyl]-1,8-naphthalimide (TENI)はアニオンの種類によって蛍光強度や呈色反応の有無が変わる為、アニオンの検出が可能なアニオンセンサーとして機能する¹⁾。本研究では計算化学の観点から、TENIと3種類のカルボン酸(酢酸イオン、安息香酸イオン、フェニル酢酸イオン)が作るクラスターによる蛍光及び呈色反応について解析を行った。本研究ではまず Amber 20 を用いて分子動力学計算を実行し、TENIと酸が作るクラスターの構造を計算し、クラスターの数数を数えることでクラスター形成の頻度を調べた。また、水分子の数を変えて計算することで形成頻度の濃度依存性を調べた。その結果、単純な量子化学計算では得られない様々な配座のクラスターが得られた。加えて、溶液の濃度が高いと複数の酸と TENI からなるクラスターが形成することが分かった。次に Gaussian 16 で時間依存密度汎関数理論による計算を実行し、得られた紫外可視吸収スペクトルを実験値と比較した。この一連の計算を、TENI及びカルボン酸が励起状態である場合を想定した計算も行った。なお、研究結果の発表は当日行う予定である。

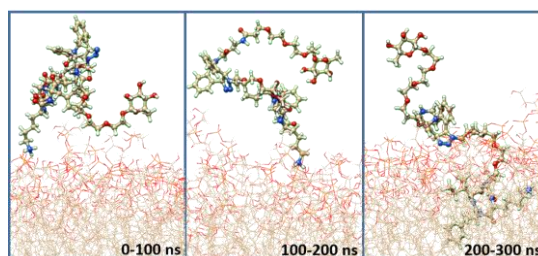
1) Hironori Izawa, Fumika Yasufuku, Toshiki Nokami, Shinsuke Ifuku, Hiroyuki Saimoto, Toru Matsui, Kenji Morihashi, and Masato Sumita, *ACS. Omega*. **2021**, 6, 13456.

Molecular Dynamics Study of Rhamnose-Conjugated Antimicrobial Cyclotetrapeptides for Developing Novel Antibody Recruiting Molecule

(¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan, ²Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Padjadajran, Jalan Raya Bandung-Sumedang KM21, Jatinangor, Kabupaten Sumedang, West Java 45363, Indonesia) ○ Jelang Muhammad Dirgantara,¹ Regaputra Satria Janitra,² Rani Maharani,² Ari Hardianto,² Yoshiyuki Manabe,¹ Koichi Fukase,¹

Keywords: Antimicrobial peptides; Antibody-recruiting molecules; molecular dynamics

This study presents a novel antibacterial strategy that synergistically combines the mechanism of action of Antimicrobial Peptides (AMPs) with the immune-recruiting potential of rhamnose (Rha). AMPs, known for their ability to disrupt bacterial cell membranes, form the foundation of our approach, aiming to enhance bacterial susceptibility. Furthermore, by introducing Rhamnose as a labeling agent, we exploit its capacity to recruit antibodies specifically targeting Rha. The confluence of these mechanisms is investigated through comprehensive molecular dynamics (MD) simulations, exploring the cooperative action of AMP-induced membrane disruption and the immune response triggered by Rhamnose-mediated antibody recruitment. This integrated strategy holds promise as a multifaceted approach for precise and potent antibacterial interventions, tapping into both the direct antimicrobial effect of AMPs and the immune-mediated bacterial elimination facilitated by Rhamnose. In this study, we conducted MD simulations of six rhamnose-conjugated molecules with PEG length variations, based on previously reported AMPs, c-PKAI and c-PKFI, with bacterial-mimicking membrane, palmitoyl-oleoyl-phosphatidylglycerol (POPG). The aim is to find the molecules that can disrupt the POPG membrane, while still presenting the rhamnose part in the water environment. We found that **5-6**, the molecule with based on c-PKFI, with the proline as the conjugation site are the best candidates for applying this novel antimicrobial strategy.



GRRM を用いたフェロセンの構造の検討

(和歌山大院システム工¹・和歌山大システム工²) ○徳田 遥祐¹・上田 祥輝²・山門 英雄^{1,2}

Study of the structure of ferrocene using the GRRM (¹Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ., ²Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.) ○Yosuke Tokuda,¹ Yoshiki Ueda,² Hideo Yamakado^{1,2}

Ferrocene is an organometallic compound with a structure in which two cyclopentadienyl rings sandwich an iron atom. Ferrocene is experimentally known to have an eclipsed structure with D5h symmetry in the gas phase and several crystalline polymorphs, including a staggered structure with D5d symmetry in the solid phase. In this study, we study the difference between the equilibrium structure of ferrocene in the gas phase and in the solid phase using GRRM. An automatic search using GRRM has resulted in the D5d and D5h symmetries of ferrocene as the equilibrium structure optimized by the structure optimization. The monoclinic crystal with D5d symmetry and the triclinic crystal with D5h symmetry of ferrocene in the cell were also structure-optimized by solid-state calculations using Quantum Espresso and Gaussian09.

Keywords : ferrocene; GRRM; rotational isomer; gas phase; solid phase

フェロセンは、シクロペンタジエニル環 2 つが鉄原子を挟んだ構造の有機金属化合物である。シクロペンタジエニル環の中央部が鉄に配位しており、特殊な結合をもつ。フェロセンは、気相中では D5h 対称である重なり型、固相中では D5d 対称であるねじれ型の構造のものを含む複数の結晶多形をとることが実験的に知られている¹⁾。室温で安定な結晶は monoclinic の結晶であり、セル内のフェロセンは D5d 対称である。一方低温域では、164K 以下で準安定な triclinic の結晶²⁾と 242K 以下で安定な orthorhombic の結晶³⁾が実験的に発見されており、orthorhombic の結晶のセル内ではフェロセンは D5h 対称であることが知られている。

本研究では、GRRM⁴⁾を用いて気相中と固相中の平衡構造との差異について検討する。Gaussian09 によるエネルギー計算を用いた GRRM による自動探索で、フェロセンの D5d 対称と D5h 対称が平衡構造として構造最適化された(Fig.1)。また、Quantum Espresso と Gaussian09 による固体計算によって、セル内のフェロセンが D5d 対称な monoclinic の結晶(Fig.2)と、D5h 対称な triclinic の結晶に構造最適化された。



Fig.1 Ferrocene, D5d and D5h symmetry. Fig.2 Monoclinic ferrocene crystal.

- 1) J. D. Dunitz, L. E. Orgel and A. Rich, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 373-375.
- 2) K. Ogasahara, M. Sorai and H. Suga, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, Vol. 68, Issues 2-3, 457-460.
- 3) P. Seiler and J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 2020-2032.
- 4) S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 3683-3701.

S_1 電子状態を介した 3,5-dimethylisoxazole の光異性化過程に関する非断熱 *ab initio* 動力学研究

(上智大院理工¹・上智大理工²) ○木村 美都稀¹・南部 伸孝²

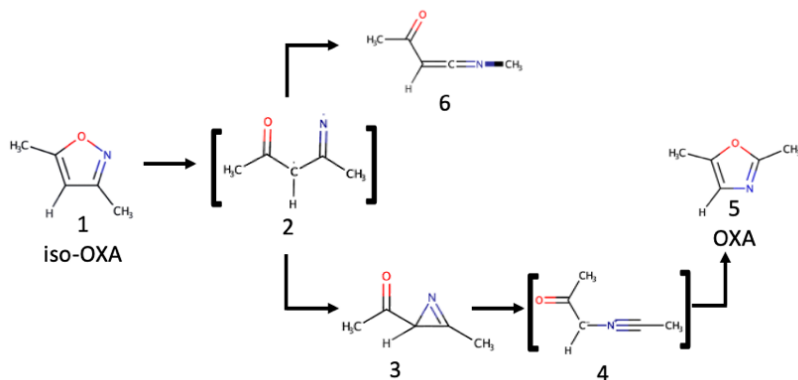
Nonadiabatic *ab initio* Dynamics for the Photoisomerization process of 3,5-dimethylisoxazole via the S_1 Electronic state (¹Graduate School of Science and technology, Sophia University, ²Faculty of Science and Technology, Sophia University) ○Mizuki Kimura¹, Shinkoh Nanbu²

To explore the photoisomerization pathway of isoxazole (iso-OXA) to oxazole (OXA), a non-adiabatic *ab initio* molecular dynamics (MD) simulation was performed; we focused on the first excited state (S_1) of 3,5-dimethylisoxazole which could produce 2,5-dimethyloxazole. However, since three electronic excited states (S_1, S_2, S_3) were found to be lying closely together around Franck-Condon region, totally 4 electronic states were considered to simulate the photoisomerization. The VDZ + *sp* gaussian functions were used as the basis-set and the 12-electron, 11-orbital CAS-PT2 method and CAS-SCF method were employed. The *sp* functions are extracted from Dunning's aug-cc-pVDZ function. The potential energy and its gradient at each time-step were obtained with this *ab initio* CAS-PT2/CAS-SCF calculation following time-evolution of the classical trajectory, and if the two electronic states were lying closely to each other, the surface-hopping judgment between these two states was performed by the anteaater-procedure based on the Zhu-Nakamura formula.

Keywords : Isoxazole; Photoisomerization; Nonadiabatic *ab initio* Dynamics

isoxazole は 5 員環からなる分子であり、製薬、農芸化学、防錆剤などの分野で応用されている。isoxazole は光により異性化することが知られている。Nunes ら[1]は, Ar matrix 上で 3,5-dimethylisoxazole への光照射実験を行った。彼らの提案した反応機構を Fig.1 に示す。化合物 1 に光を照射すると、化合物 3, 5, 6 が観測された。本研究では非断熱遷移を考慮した全自由度 *ab initio* 分子動力学計算により、3,5-dimethylisoxazole の S_1 状態への光励起による異性化反応を解明することを目的とした。

基底関数を VDZ + *sp* を使い、12 電子 11 軌道の CAS-PT2 法を 52 軌道, CAS-SCF 法を 200 軌道, 500 fs 間計算を実施した。結果、化合物 3 に異性化する収率はそれぞれ、0.54, 0.48 であった。さらに、CASPT 2 では化合物 4, 5 への異性化も確認された。



1) C.M. Nunes *et al.* *J.Org. Chem.* **78**, 10657-10665 (2013)

酸性条件下におけるアレン型ゼルンボンの環化反応に関する量子化学的研究

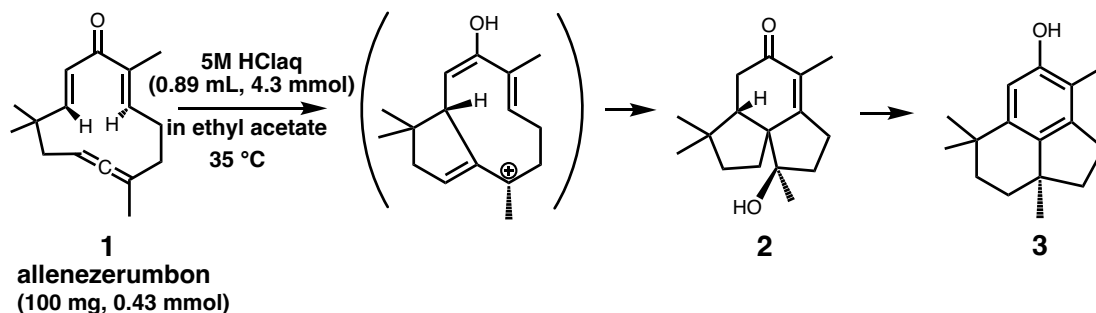
(埼玉医大¹・近大院農²・近大農³) ○土田 敦子¹・柏崎 玄伍²・中村蒼³・北山 隆^{2,3}

Theoretical study on the cyclization reaction of allene type zerumbone under acidic condition (¹Saitama Med. Univ., ²Graduate School of Agriculture, Kindai Univ., ³Faculty of Agriculture, Kindai Univ.) ○Noriko Tsuchida,¹ Gengo Kashiwazaki², Aoi Nakamura³ and Takashi Kitayama^{2,3}

The sesquiterpene zerumbone, obtained from wild ginger, has a unique structure and is expected to be a lead compound producing a variety of carbon skeletons.¹⁾ We have succeeded in synthesizing several new compounds from allene-type zerumbone in ethyl acetate under hydrochloric acidic conditions by one-step process. However, the carbon skeleton changes from reactant to products are significant, and the reaction mechanisms have not yet been elucidated in detail. In this study, DFT (B3LYP/6-311G* SCRF=ethyl acetate) calculations were performed for the synthetic route of the tricyclic compound **3**. It was found that Brønsted acidic proton play a crucial role in the formation of CC bonds.

Keywords: DFT, allene type zerumbone, polycyclic compound, synthesis pathway, acidic condition

南洋ハナショウガから得られるゼルンボンはユニークな構造をもち、多彩な炭素骨格を生み出すリード化合物として期待されている。塩酸酸性条件下において、アレン型ゼルンボンからワンステップで数種類の三環式化合物が生成される。元の構造から劇的に骨格が変化するため、反応機構の詳細はわかっていない。三環式化合物 **3** の生成経路について、HCl のほか、水分子を頭に加え DFT 計算を用いて追跡を行った。アレン型ゼルンボン **1** から化合物 **3** へ至るまでに複数回の CC 結合の組み換えが生じる。その全てにおいて HCl の存在が重要な役割を担うことを明らかにした。当日、前回発表の水分子を含まない経路との比較も報告する。



1) Y. Utaka et al., *J. Org. Chem.*, **2020**, 85, 8371.

QM 計算と QM/MM-MD 計算による DNA 塩基対の二重プロトン移動の機構解析

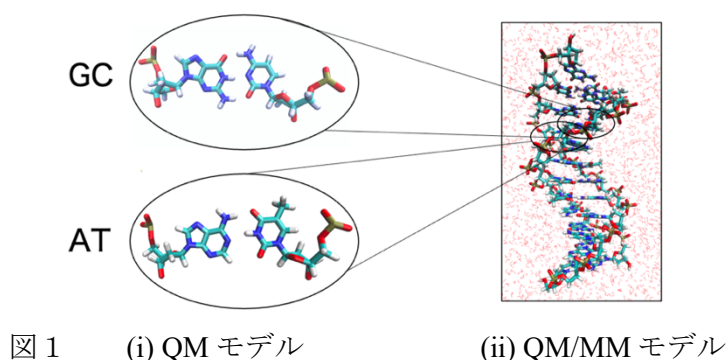
(広島大院情報) ○ト部 孝幸・齋藤 徹

Mechanistic analysis of double proton transfer in DNA base pairs by QM and QM/MM-MD
(Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University) ○Takayuki Urabe,
Toru Saito

Double proton transfer tautomerization between GC and AT base pairs in DNA can lead to errors in genetic information and can thus be used to treat cancers. Since there have been no theoretical studies that have systematically investigated these tautomerization processes, in this study, we constructed a QM-cluster model consisting of only GC and AT pairs and a QM/MM model including the B-DNA environment and bulk water molecules. Calculated results show that the B-DNA environment contributes to the formation of charge-separating intermediates and plays a role in preventing tautomerization. Details of the calculated results will be presented in the poster.

Keywords: DNA; DFT; QM/MM-MD

GC および AT 塩基対の互変異性化は遺伝情報のエラーを引き起こしうするため、がん治療に活用できる可能性がある。DNA 中の GC、AT ペアの二重プロトン移動を系統的に調べた理論研究はないため[1, 2]、本研究では、図 1 に示すように(i)GC、AT ペアのみからなる QM クラスターモデル、および(ii)B-DNA 環境とバルクの水分子を考慮した QM/MM モデルを構築した。両者を比較することで、DNA 環境が互変異性化反応に及ぼす影響を調べた。モデル(i), (ii)ともに QM 計算には半経験的手法の GFN2-xTB と密度汎関数理論 (B3LYP/def2-SVP) を使い、モデル(ii)には QM/MM メタダイナミクス計算を実施した。計算結果から、DNA 環境が電荷分離中間体の生成に寄与しており、互変異性化を防ぐ役割を果たしていることがわかった。計算結果の詳細は当日発表する。



[1] D. Soler-Polo et al., *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, 15, 6984-6991.

[2] K. Odai et al., *J. Phys. Chem. B.* **2020**, 124, 9, 1715-1722.

エチレンへの水素付加反応の GRRM を用いた反応経路探索

(和歌山大システム工¹・和歌山大院システム工²)

○清水 宏樹¹・上田 祥輝¹・山門 英雄^{1,2} Exploration of reaction pathways for hydrogen addition to ethylene using Global Reaction Route Mapping (GRRM).(¹Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, ²Graduate School of Systems)○Hiroki Shimizu¹, Yoshiki Ueda¹, Hideo Yamakado^{1,2}

Ethylene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) hydrogenation is fundamental in organic chemistry and industrial processes. Understanding its mechanism is vital for developing efficient catalysts and processes. This study used GRRM17¹⁾ to investigate ethylene's hydrogen addition pathways, employing Artificial Force Induced Reaction (AFIR) and Anharmonic Downward Distortion Following (ADDF) within the GRRM framework. ADDF results revealed decomposition pathways (DDC0, DDC1) (see Fig.1) consistent with previous studies²⁾. Prior research³⁾ discusses the reaction from ethane to ethylene, starting with C-C bond homolysis, forming methyl radicals, and involving steps like hydrogen abstraction and transfer. Our findings align with these studies. *Keywords* : Reaction route search; GRRM; AFIR; ADDF

エチレン($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)の水素化は、有機化学および工業プロセスにおける基本的な反応である。この反応のメカニズムの詳細を理解することは、より効率的な触媒やプロセスの開発に不可欠である。本研究では、GRRM17¹⁾を利用して、エチレンへの水素付加反応の経路を調査した。GRRM の枠組み内で Artificial Force Induced Reaction(AFIR)法と Anharmonic Downward Distortion Following(ADDF)法を用いた。ADDF 計算結果から明らかになった解離経路(DDC0(Downward Dissociation Channel0)、DDC1) (Fig.1 参照)は先行研究²⁾と同様の内容を示した。また、先行研究³⁾によるとエタンからエチレンへの反応は、C-C 結合のホモリシスによって開始

され、メチルラジカルの形成を引き起こし、水素引き抜き、水素移動といったステップを含む複雑な過程であると議論されている。本研究で得られた結果も、この先行研究の内容と整合している。

H6C2 B3LYP/6-31G EQ<800 kJ/mol TS<800 kJ/mol DC<800 kJ/mol

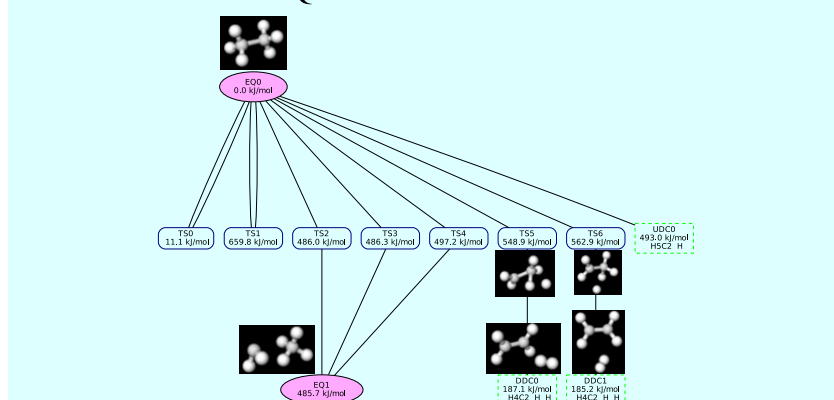


Fig.1: Reaction Routes of H6C2 to H4C2

1) S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Sumiya, M. Takagi, K. Suzuki, M. Hatanaka, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, K. Ohno, GRRM17, see http://iqce.jp/GRRM/index_e.shtml (accessed date 3 March, 2020).

2) <https://iqce.jp/GRRM/GDSP/H6C2/GDSP.HTM> (accessed date 8 Jan, 2024).

3) Hikaru Saito and Yasushi Sekine, RSC Adv. , 2020, 10, 21427-21453.

Chiral ion pair を用いた触媒的プロパルギル位置換反応のエナント選択性に関する理論的研究

(東邦大薬¹・ENEOS 株式会社²) ○吉川 武司¹・坂田 健¹・中嶋 裕也²

Theoretical study on enantioselectivity of catalytic propargyl substitution reaction using chiral ion pair (¹*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University*, ²ENEOS Corporation)

○Takeshi Yoshikawa,¹ Ken Sakata,¹ Yuya Nakajima²

A catalytic asymmetric propargylic substitution reaction of propargylic alcohols or their derivatives is an efficient tool for constructing a stereocenter at the propargylic position. Since Nishibayashi et al. reported the asymmetric propargylic alkylation reaction of propargylic alcohols with acetone in the presence of an optically active thiolate-bridged diruthenium complex, transition metal-catalyzed enantioselective propargylic substitution reactions have been gradually developed. In our previous study, we performed DFT calculations to clarify the origin of the enantioselectivity in the reaction based on the optically active ligands. On the other hand, efficient asymmetric synthesis has been developed by using ion pairs, that is relatively easy to synthesize, with noncovalent interactions instead of the optically active ligands. Recently, Jacobsen et al. have succeeded in the synthesis of asymmetric propargylic substitution reaction using chiral ion pairs. In this presentation, we used quantum chemical calculations to elucidate the asymmetric mechanism.

Keywords : Chiral ion pair; Asymmetric propargyl substitution reaction; Sulfur-bridged diruthenium catalyst; Density functional theory; Matlantis

遷移金属錯体を用いた触媒的プロパルギル位置換反応は、反応中間体の制御が困難なことからその開発が遅れており、比較的最近まで一般性の高い触媒系は報告されていなかった。西林らは、硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒として用いることで、様々な求核剤による触媒的プロパルギル位置換反応を達成した[1]。さらに、配位子の硫黄架橋部位に光学活性置換基を導入することで、不斉反応への展開もしている[2]。本研究室では、量子化学計算を用いて不斉化発現機構の解明を行ってきた[3, 4]。一方、光学活性配位子の代わりに、イオン対を用いることで、一般性の高い不斉合成反応の開発も行われており[5]、最近では、Jacobsen らが光学活性なイオン対を作成することで、プロパルギル位置換反応の不斉化[6]に成功しているものの、その反応メカニズムはいまだ詳細には解明されていない。本研究では、量子化学計算を用いて不斉発現メカニズム解明を行った。不斉イオン対の構造は複雑であり、平衡構造が多数考えられたため、汎用原子レベルシミュレータ Matlantis[7]を用いて考慮すべき安定な構造を選別した。その後、密度汎関数理論を用いて、反応機構の検証を行った。

[1] Y. Nishibayashi, I. Wakiji, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11019-11020 (2000). [2] Y. Inada, Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7715-7717 (2005). [3] K. Sakata, Y. Goto, T. Yoshikawa, Y. Nishibayashi, *Chem. An Asian. J.*, **16**, 3760-3766 (2021). [4] K. Sakata, Y. Uehara, S. Kohara, T. Yoshikawa, Y. Nishibayashi, *ACS Omega*, **41**, 36634-36642 (2022). [5] S. Satake, T. Kurihara, K. Nishikawa, T. Mochizuki, M. Hatano, K. Ishihara, T. Yoshino, S. Matsunaga, *Nature Cat.*, **1**, 585-591 (2018). [6] J. M. Ovian, P. Vojáčková, E. N. Jacobsen, *Nature*, **616**, 84-89 (2023). [7] Matlantis (<https://matlantis.com/>), software as a service style material discovery tool.

アミンの CO₂ 化学吸収能改善を狙った量子化学計算による 溶媒効果の検討

(中央大理工¹・JST ACT-X²) ○信岡 春香¹・黒木 菜保子^{1,2}・森 寛敏¹
Quantum Chemical Solvent Effects Evaluation for Improving Amine-based CO₂ Chemical
Absorbents (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*JST ACT-X*)
○Haruka Nobuoka,¹ Nahoko Kuroki,^{1,2} Hirotooshi Mori¹

Aqueous amine absorbents to capture atmospheric CO₂ have been proposed to achieve carbon neutrality. However, aqueous amine solutions have the drawback that the carbamate ion obtained as a product of CO₂ capture is excessively stable, resulting in a high energy cost for regeneration of the absorbent solution. This study performed a set of quantum chemical calculations of non-aqueous amine solutions as more realistic amine-based CO₂ chemical absorbents, targeting ten types of primary and secondary amines with systematically varied substituents. Correlation of the amine structures and the solvents' dielectric constants to $\Delta_r G$ of the CO₂ absorption reaction was investigated by B3LYP-D3/6-31G(d'). It was found that $\Delta_r G$ well correlates with the number of occupied N-atom lone electron pairs determined by NBO analysis for the primary amines, regardless of the solvent (Figure 1).

Keywords ;CO₂ chemical absorption, Carbamate reaction ; Solvent effect

カーボンニュートラル実現に向けて、大気中の CO₂ を分離回収するアミン水溶液による化学吸収を用いる方法が提案されている。しかし、アミン水溶液を用いた場合、CO₂ の固定生成物として得られるカルバメートイオンが過度に安定であるため、吸収液の再生エネルギーコストが大きい。そこで、より現実的なアミン系 CO₂ 化学吸収液として、非水アミン溶液の量子化学的設計に取り組んだ。置換基を系統的に変化させたアミンを対象とし、CO₂ 吸収反応の反応ギブズエネルギー ($\Delta_r G$) について、溶媒の誘電率との相関を、B3LYP-D3/6-31G(d') で調査した。その結果、1 級アミンにおいて、NBO 解析で求めた N 原子孤立電子対の占有数と $\Delta_r G$ は溶媒によらず相関を持つことが示された (図 1)。

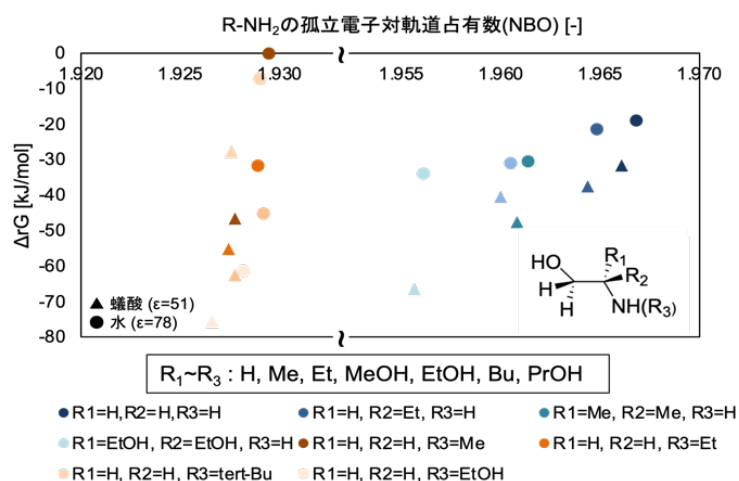


図 1. 反応 $2\text{R-NH}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{R-NH-COO}^- + \text{R-NH}_3^+$ のギブズエネルギーと R-NH₂ の
孤立電子対軌道占有数 (NBO) の関係

2 次速度論的同位体効果を示す化学反応の Beyond-Born-Oppenheimer 量子化学計算 : S_N2 反応における求核剤依存性解析を例として

(中央大理工) ○元木 康平・森 寛敏

Beyond-Born-Oppenheimer analysis of chemical reactions exhibiting
secondary kinetic isotope effects: nucleophile dependence of S_N2 reactions

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University)

○Kohei Motoki・Hiroto Mori

Deuterium science has recently attracted research interests in drug and material discovery.¹⁻
³⁾ With the background, this study focuses on simple S_N2 reactions, including deuterium,
(CH₃Cl/CD₃Cl + X⁻ → Cl⁻ + CH₃X/CD₃X; X={F, Cl}) for evaluating kinetic isotope effects as
rate constant ratios (k_H/k_D). The ratios evaluated by cNEO (Constrained Nuclear-Electronic
Orbital), ⁴⁾ a beyond Born-Oppenheimer calculation, qualitatively reproduced the experimental
trends (Table 1).

Keywords : Nuclear-Electronic Orbital; Deuterium; Chemical Reactions;

Kinetic Isotope Effect; Density Functional Theory

重水素 (D) 置換による微小な構造と電子状態の変化を利用した分子設計が、創薬・
材料開発分野で求められている。¹⁻³⁾ 当該分野では、D 置換が物性に与える影響は勿
論、化学反応に与える影響も興味の対象となる。本研究では、シンプルな S_N2 反応
に注目し、Beyond-Born-Oppenheimer 量子化学計算 (cNEO-CAM-B3LYP(noepc)/aug-cc-
pVDZ:PB4-D) ⁴⁾ で、D 置換が反応速度に与える影響を評価した。

表 1 に、求電子剤及び求核剤として CH₃Cl/CD₃Cl と F⁻/Cl⁻ を用いた S_N2 反応の
速度定数比 (k_H/k_D) を示す。我々の計算値は実験値の傾向を定性的に再現した。一般
に D 置換は、ゼロ点振動エネルギーを減少させるため、反応の活性化障壁は上昇し、
反応速度定数は低くなる。一方で、非調和性により CD₃ 基の嵩高さが減少し、求電
子剤が CD₃Cl の場合の方が CH₃Cl の場合に比べて僅かに求核剤は近付くことが可
能になる。そのため、活性化障壁に至るまでの反応経路が短く活性化障壁が小さくな
る効果があることが分かった。これにより求核剤が F⁻ の場合、D 置換が反応速度を
向上させる結果に繋がると説明される。

表 1 重水素化前後の速度定数比 と 反応物の構造パラメータ

求電子剤+求核剤 (X ⁻)	CH ₃ Cl + F ⁻	CD ₃ Cl + F ⁻	CH ₃ Cl + Cl ⁻	CD ₃ Cl + Cl ⁻
k _H /k _D (cNEO)	0.56		1.08	
k _H /k _D (Exp.)	0.90±0.02 ⁵⁾		1.2±0.1 ⁶⁾	
C...X ⁻ [Å]	2.494	2.486	3.182	3.180
C-H or C-D [Å]	1.107	1.101	1.110	1.104

1) R. M. C. D. Martion *et al.*, *Nat. Rev. Drug Discov.*, **2023**, 22, 562-584., 2) H. J. Bae *et al.*, *Adv. Optical Mater.*, **2021**, 9, 16, 1-10., 3) K. Motoki, H. Mori, *ChemRxiv.*, **2023**, 10.26434/chemrxiv-2023-g81ew., 4) X. Xu *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **2020**, 152, 1-8., 5) R. A. J. O'Hair *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3609-3610., 6) V. F. DeTuri *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 34, 5969-5986.

(-)-エピガロカテキン-3-*O*-ガレート誘導体と β -シクロデキストリンによる包接複合体形成に関する密度汎関数法を用いた検討

(福岡大薬¹・近畿大生物理工²) ○池田 浩人¹・大波多 友規¹・中島 梨恵¹・堤 広之¹・藤澤 雅夫²

Density functional theory study on the formation of inclusion complexes of (-)-epigallocatechin-3-*O*-gallate derivatives with β -cyclodextrin

(¹Faculty of Pharmaceutical Sciences, Fukuoka University, ²Faculty of Biology-Oriented Science and Technology, Kindai University) ○Hirohito Ikeda,¹ Tomonori Ohata,¹

Rie Nakashima,¹ Hiroyuki Tsutsumi,¹ Masao Fujisawa²

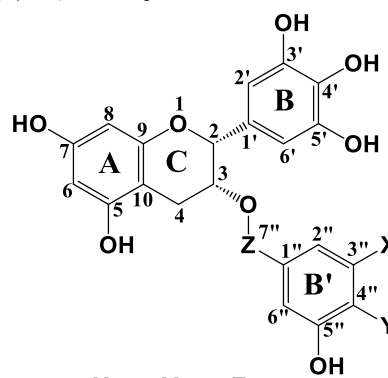
In the inclusion complexation of (-)-epigallocatechin-3-*O*-gallate (EGCg) with β -cyclodextrin (β CD) in water, the B' ring of EGCg is deeply encapsulated into the cavity of β CD, forming an energetically stable complex. To confirm the role of the hydroxy group of the B' ring and the carbonyl oxygen of EGCg, which are thought to be important in the formation of this inclusion complex, the formation of inclusion complex between each derivatives of EGCg, in which the hydroxyl group at position 3'' or 4'' of the B' ring is changed to hydrogen or the carbonyl group of EGCg to a methylene group, and β CD in water was investigated using density functional theory.

Keywords : Density Functional Theory; Green Tea Catechin; Inclusion Complex; Cyclodextrin

【目的】 (-)-エピガロカテキン-3-*O*-ガレート(図 ; EGCg)の β -シクロデキストリン(β CD)による水中での包接化において、EGCg の B'環が β CD の空洞内に深く包接された複合体がエネルギー的に最も有利に生成することを既に報告した。上記複合体形成において、重要と考えられる EGCg の B'環の水酸基およびカルボニル酸素の役割を確認するため、密度汎関数法(B3PW91/cc-pVDZ)による検討を行った。

【方法】 EGCg の B'環の 3''位または 4''位の水酸基を水素に、あるいはカルボニル基をメチレン基に変更した EGCg の各誘導体(図 ; EGCgD1~D3)の水中(PCM 法)における最安定構造を求めた。得られた各誘導体の最安定構造について、誘導体の各環に設定した基準原子と β CD の空洞内に設定した分子平面との距離を 100 pm 毎に接近させた初期構造を作成した。作成した各初期構造を水中で最適化し、各誘導体と β CD による複合体の構造ならびに全エネルギーを求めた。複合体形成エネルギー(ΔE)を(複合体の全エネルギー)-(各誘導体の全エネルギー+ β CD の全エネルギー)から算出し、最も小さな ΔE を示す複合体を選び出した。

【結果・考察】 EGCgD1 の各環は、いずれも β CD の空洞内に包接されにくく、EGCgD2 も同様であった。一方、EGCgD3 の B 環または B'環は、 β CD の空洞内に深く包接されることが分かった。以上の結果より、EGCg の β CD による包接化における B'環の 3''位または 4''位の水酸基の重要性が示唆された。



EGCg (X:OH, Y:OH, Z:C=O)

EGCgD1 (X: H, Y: OH, Z: C=O)

EGCgD2 (X: OH, Y: H, Z: C=O)

EGCgD3 (X: OH, Y: OH, Z: CH₂)

図 EGCg および各誘導体の化学構造

量子化学計算による 2 液系自己着火推進剤の初期反応段階における置換基効果の検討

(中大院理工¹・JST ACT-X²) ○野上田 光織¹・黒木 菜保子^{1,2}・森 寛敏¹

Quantum chemical investigation of substituent effects in the initial reaction step of Hypergolic Bipropellant (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*JST ACT-X*)

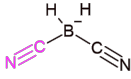
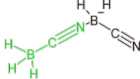
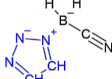
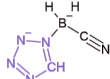
○Miori Nogamida,¹ Nahoko Kuroki,^{1,2} Hirotoshi Mori²

N₂H₄, which generates massive heat upon contact with an oxidizer, has been used as a hypergolic bipropellant for rockets. However, N₂H₄ is highly volatile and toxic. Therefore, non-volatile and designable ionic liquids are attracting attention as new fuels¹⁾. With the background, we have studied reactions of X(CN)₂⁻ {X=N,B} including ionic liquids and HNO₃ as an oxidizer²⁾. Here, we discuss substituent effects on reactions between R-BH₂CN⁻ (Table 1) and HNO₃, of which ignition time are short³⁾. With UB3LYP/6-31G(d) level quantum chemical calculations, the first step of the reaction was confirmed to be proton transfer from HNO₃ to the terminal N of X(CN)₂⁻. It was found that introducing electron-withdrawing substituents can control the amount of exotherm in the first step of the reaction (Table 1).

Keywords : Hypergolic Ionic Liquids; Chemical Reaction; Energy density analysis; Natural Bond Orbital; Natural Resonance Theory Analysis

ロケットの 2 液系自己着火推進剤には、燃料と酸化剤の接触後、直ちに発熱し、着火までの時間が短い N₂H₄ が用いられている。だが、N₂H₄ は高い揮発毒性を持つ。そこで新燃料に、不揮発性でデザイン性のあるイオン液体が注目されている¹⁾。この背景下、我々は、アニオン種として X(CN)₂⁻ {X=N,B} をもつイオン液体と HNO₃ の反応を対象として、X の違いが、初期反応経路を変化させることを示してきた²⁾。本研究では、着火時間短縮の実例がある R-BH₂CN⁻ (表 1) と HNO₃ の初期反応について、置換基効果の解析を行った³⁾。UB3LYP/6-31G(d) レベルの量子化学計算から、反応第一段階は、全ての場合において、末端 N へのプロトン移動と予測された。この際の ΔH と末端 CN 基の N 原子電荷の関係を表 1 に示す。電子吸引性置換基の導入で、反応初期の発熱量を制御可能だとわかった。更なる詳細については当日議論する。

表 1. R-BH₂CN⁻ + HNO₃ → R-BH₂CNH + NO₃⁻ の反応エンタルピー ΔH と末端 CN 基の N 原子電荷の関係

アニオン					
charge	-0.60	-0.48	-0.45	-0.47	-0.46
ΔH [kcal/mol]	-28.2	-23.1	-20.6	-22.6	-21.6

1) S. Schneider, *et al*, *Energy Fuels* **2008**, 22, 2871. 2) 野上田光織, 黒木菜保子, 森寛敏, 第 61 回燃焼シンポジウム, **2023**, C315. 3) Z. Zhang, *et al*, *Green Energy & Environment* **2021**, 6, 794.

フラーレンとオリゴエチレングリコール・オリゴプロピレングリコール分子間錯体の量子化学計算

(北大工¹・北大院工²) ○有馬 颯汰¹・佐藤信一郎²

Quantum Chemical Calculations of Intermolecular Complexes of Fullerene and Oligoethylene Glycol (*Hokkaido University Graduate School of Engineering Course of Applied Chemistry*¹, *Hokkaido University Faculty of Engineering*²) ○Sota Arima¹, Shin-ichiro Sato²

Fullerenes are spherically bonded molecules of carbon atoms, and are expected to find applications in the medical and materials fields. Fullerenes are highly electron-accepting and form charge-transfer complexes. In this study, we investigated the structure and properties of two types of complexes, fullerene-oligoethylene glycol (OEG) and fullerene-oligopropylene glycol (OPG), using DFT calculations. Intermolecular distances were calculated from structural optimization. IR spectra were obtained from DFT calculations. A peak that was not seen for the molecule alone appeared at 1500 cm⁻¹ for the complex. Similar peaks were observed for the radical cations of OEG and OPG, respectively, confirming intermolecular interactions by charge transfer. In the complexes, the sum of the charges of each molecule was calculated, which also confirmed the charge transfer. OEG showed a larger charge transfer than OPG, suggesting a stronger interaction.

Keywords : Fullerene; Polyethylene glycol; Polypropylene glycol; Charge-transfer complex; Quantum chemical calculations

フラーレンは炭素原子が球状に結合した分子であり、医療分野や材料分野への応用が期待されている。フラーレンは電子受容性に優れており、電荷移動錯体を形成する。今回は DFT 計算を用いて、フラーレン-オリゴエチレングリコール(OEG)、フラーレン-オリゴプロピレングリコール(OPG)の2種類の錯体の構造と物性を調べた。最適化構造(図1、図2)から分子間距離をそれぞれ算出した。基準振動計算からIRスペクトルを得た。分子単体では見られなかったピークが、錯体では 1500 cm⁻¹ に現れた。同様のピークは OEG、OPG それぞれのラジカルカチオンでも見られ、電荷移動による分子間の相互作用が確認された。また錯体において、それぞれの分子の電荷の総和を算出し、ここからも電荷の移動を確認した。OEGの方がOPGよりも大きく電荷が移動しており、より強く相互作用をしていると考えられた。

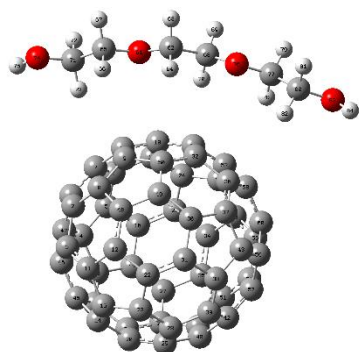


図1: C₆₀-OEG 錯体の最適化構造

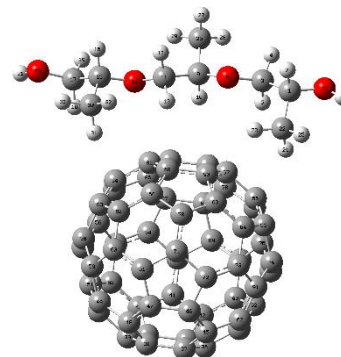


図2: C₆₀-OPG 錯体の最適化構造

ナトリウムイオン及びマグネシウムイオンの水和クラスターにおける配位水-水間の水素結合に関する理論研究

(千葉工大院工) ○加藤 立・古川 千紗・三上 優菜・須長 靖博・工藤 翔慈・松澤 秀則

Theoretical Study on the Hydrogen Bond Between Ligand Water and Water in the Hydrated Sodium and Magnesium Ion Clusters (*Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Ryu Kato, Chisa Furukawa, Yuuna Mikami, Yasuhiro Sunaga, Shoji Kudo, Hidenori Matsuzawa

The hydrogen bond between ligand water and water in the hydrated sodium and magnesium ion clusters were examined using the Local Projection Molecular Orbital-based Perturbation Expansion Theory (LPMO PT) method. The hydrogen bond strength of the water-water is related with the CT term between hydrogen donor and acceptor. We examined the effects of the CT term between cation (M^{n+}) and ligand water (L), and between first adjacent water (W_1) and second adjacent water (W_2) on the hydrogen bond between L and W_1 ($L \rightarrow W_1$). As a result, there are few relationships between the CT term of $L \rightarrow W_1$ and that of $M^{n+}-L$. In the many cases, the large correlation between the CT term of $L \rightarrow W_1$ and that of W_1-W_2 is found.

Keywords : Hydrogen Bond ; Cation Water Cluster ; Ab Initio Calculation

我々は局所射影分子軌道法(LPMO PT)¹⁾を用いて、イオン-水クラスター内の水素結合(HB)1本1本の結合の強さを決める要因が電荷移動(CT)項であることを見いだした。水素供与体を d、水素受容体を a とする $d \rightarrow a$ の水素結合は、相対的に d が電子不足、a が電子過剰のとき、水素移動にともなう a から d への電子移動量が増え、CT 項が大きくなり、水素結合が強くなる。今回は Fig.1 のような陽イオン (M^{n+} ; Na^+ , Mg^+ , Mg^{2+})の配位水(L)と第一隣接水(W_1)の水素結合 $L \rightarrow W_1$ の CT 項に対する、 $M^{n+}-L$ と W_1-W_2 (第二隣接水)の CT 項の影響を調べた。Table 1 の HB type の []内の数値は、 $L-W_1$ 以外の [水素供与数, 水素受容数, イオン配位数]を示し、表は L が M^{n+} とのみ相互作用する [0,0,1]の例であり、 $L \rightarrow W_1$ の CT 項はタイプによって、-6.56 ~ -25.02 kJ/mol の値をとる。各 HB type の $M^{n+}-L$ では、負の値が L から M^{n+} への電子移動を示し、 Na^+ は Mg^+ や Mg^{2+} の約 1/10 の CT 項で、同一イオン種の中では、タイプごとの差は小さく、 $L \rightarrow W_1$ の CT 項との相関も小さい。一方 W_1-W_2 の CT 項は正の場合、 W_1 が電子過剰であり、その値が大きいと、 $L \rightarrow W_1$ の CT 項も大きくなる傾向にある。また L が[0,0,1]以外のケースでも、同様の傾向が見られており、 $M^{n+}-L$ の CT 項よりも W_1-W_2 の CT 項の方が、 $L \rightarrow W_1$ の水素結合の強さに対する影響が大きいことがわかった。

1) S.Iwata *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**,18, 19746.

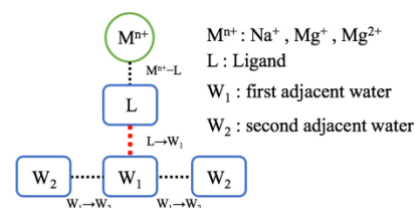


Fig.1 HB and interactions in cation-water cluster.

Table 1 CT terms [kJ/mol] for the bond types in each L- W_1 HB type.

L- W_1 HB type	Bond type	Mg^+	Mg^{2+}	Na^+
[0,0,1]→[0,0,0]	$M^{n+}-L$	-4.83	-3.85	-0.63
	$L-W_1$	-12.50	-22.45	-8.63
[0,0,1]→[0,1,0]	$M^{n+}-L$	-5.23	-3.90	-0.58
	$L-W_1$	-6.56	-10.49	-4.97
	W_1-W_2	-5.75	-7.73	-4.33
[0,0,1]→[1,0,0]	$M^{n+}-L$	-5.04		-0.63
	$L-W_1$	-15.85		-8.78
	W_1-W_2	5.01		5.16
[0,0,1]→[1,1,0]	$M^{n+}-L$	-5.74	-4.79	-0.64
	$L-W_1$	-10.50	-16.20	-6.42
	W_1-W_2	3.03	3.76	1.91
[0,0,1]→[2,0,0]	$M^{n+}-L$	-7.56		
	$L-W_1$	-25.02		
	W_1-W_2	10.92		
[0,0,1]→[2,1,0]	$M^{n+}-L$	-6.51		-0.69
	$L-W_1$	-14.40		-8.49
	W_1-W_2	6.20		5.03

DFT、TD-DFT を用いた、色素増感光触媒中の電子輸送にアンカー基が及ぼす影響の調査

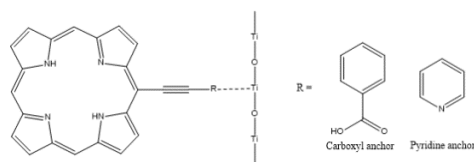
(九州大学 統合新領域学府¹・九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所²) ○嘉陽 安胤¹・Aleksandar Staykov²・渡邊 源規²

Effect of anchoring group on electron transfer in hybrid dye-sensitized photocatalyst. DFT and TD-DFT study. (¹Graduate School of Integrated Frontier Sciences, Kyushu University, ²International Institute for carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University) ○Yasuhiro Kayo¹, Aleksandar Staykov², Motonori Watanabe^{1,2}

To curb CO₂ emissions into the atmosphere, green hydrogen, produced by a CO₂ emission-free production method, is attracting attention as a new energy carrier that can replace electricity derived from fossil fuels. Water splitting is considered the ideal method to produce hydrogen without CO₂ emissions. TiO₂ has been investigated as a photocatalyst to improve the photoexcitation efficiency in water splitting, and dye-sensitized TiO₂ is one of them. Previous studies of dye-sensitized TiO₂ have shown that the anchoring group between the chromophore and the semiconductor affects the photoexcitation efficiency.¹ In this study, we investigate how the anchor group that binds the porphyrin to the TiO₂ anatase nanoparticle model affects the photocatalytic photoconversion efficiency using density functional theory (DFT) and time dependent (TD)-DFT computational methods. After obtaining the optimized structure of dye-sensitized TiO₂ with pyridine and carboxyl groups as anchor groups, we found through UV calculations that the pyridine group has a stronger absorption wavelength peak than the carboxyl group.

Keywords : Computational Chemistry; Anchoring group; Dye-sensitized photocatalyst; Density functional theory.

大気への CO₂ 排出を抑制するため、原油由来の電気に代わる新たなエネルギーキャリアとして、CO₂ を排出しない製造方法によるグリーン水素が注目されているが、その方法の一つが水分解による水素製造である。TiO₂ は水分解における光励起効率を向上させる光触媒として研究されており、色素増感 TiO₂ もその 1 つである。色素増感 TiO₂ のこれまでの研究では、発色団と半導体の間のアンカー基が光励起効率に影響を与えることが示されている。¹ 本研究では、ポルフィリンと酸化チタンアナターゼ微粒子モデルを結合するアンカー基が光触媒の光変換効率にどのような影響を与えるのか、DFT、TD-DFT の計算手法を用いて調査した。アンカー基としてピリジル基、カルボキシ基を持つ色素増感 TiO₂ の最適化構造を得たのち、UV 計算を通して、ピリジル基がカルボキシ基より強い吸収波長ピークを持つことが分かった。



1) Y. Ooyama, T. Nagano, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita, and Y. Harima. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14842.

環状高分子のトポロジーがもたらす表面物理吸着ダイナミクスの変化についての分子動力学シミュレーション

(北大院総合化学¹・北大院工²)○中井 剛志¹、佐藤 信一郎²

Molecular dynamics simulation of topology-induced changes in surface physisorption dynamics of cyclic polymers (¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ²Graduate School of Engineering, Hokkaido University) ○Tsuyoshi Nakai¹, Shin-ichiro Sato²

It was recently reported that modification of the surface of gold nanoparticles with cyclized polyethylene glycol (PEG) exhibits excellent dispersion stability. In this study, molecular dynamics simulations were used to investigate the physisorption dynamics. In particular, we focus on the free energy change during the adsorption process.

Simulations were performed on all atoms, and the CHARMM36m force field and the BAR (Bennett Acceptance Ratio) method were used to derive the free energy. The free energy changes during the adsorption process were -146 kJ/mol (cyclic PEG) and -105 kJ/mol (linear PEG), indicating cyclic PEG is energetically favorable. The main reason for this difference is expected to be the solvated water molecules released during adsorption.

Keywords : Molecular Dynamics, Cyclic Polymer, Free Energy, Adsorption

環化したポリエチレングリコール (PEG) で金ナノ粒子の表面を修飾すると、優れた分散安定性を示すことが近年報告された。本研究ではこの物理吸着ダイナミクスを検討するため、分子動力学シミュレーションを用いた。特に吸着過程の自由エネルギー変化に注目する。

シミュレーションは全原子で行い、力場には CHARMM36m、自由エネルギーの導出には BAR (Bennett Acceptance Ratio) 法を用いた。吸着過程の自由エネルギー変化は -146 kJ/mol (環状 PEG)、-105 kJ/mol (直鎖状 PEG) となり環状優位であった。この差異の主要因は、吸着過程で放出される溶媒和水分子であると予想している。

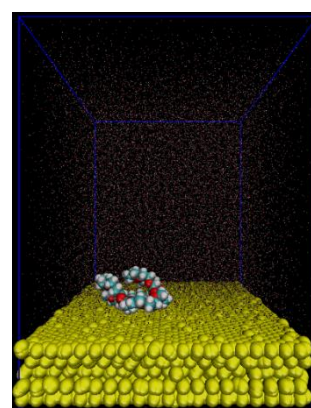


図 1) 自由エネルギー計算の初期構造 (環状 PEG)

細菌感染におけるタンパク質—糖鎖間多価相互作用解析

(北里大一般教育) ○能登 香

Analyses of protein-glycan multivalent interaction in bacterial infection (*College of Liberal Arts and Sciences, Kitasato University*) ○Kaori Ueno-Noto

Multivalent binding of glycans to proteins plays a central role in many important biological events, including the early stages of infection by verotoxins, such as Shiga toxin (STEC). STEC produced by enterohemorrhagic *Escherichia coli* specifically binds to glycosphingolipids on the surface of target cells via its B-subunit pentamer. To elucidate the mechanisms underlying the multivalent interaction between glycans and proteins, the interaction between the B-subunit pentamer of STEC and multiple glycans were analyzed in detail by MD simulations and quantum chemical calculations. Significant differences were observed between the monomer and the pentamer of STEC in structural stability and glycan-protein interactions. Interaction analyses by QM calculations showed several cooperative glycan-protein interactions, suggesting a role in protein-glycan multivalent recognition. **Keywords:** Glycan recognition, Multivalent interaction, Molecular Dynamics, Quantum chemical calculation, Bacterial infection

ウィルスや細菌等の感染初段階では、生体内糖鎖とタンパク質間の結合が宿主免疫応答調節等の役割を担う。しかし、糖鎖とタンパク質間の親和性自体は強くない。腸管出血性大腸菌によって産生されるベロ毒素(志賀毒素)による感染の初段階では、ベロ毒素のBサブユニット五量体と、標的細胞表面のスフィンゴ糖脂質が、特異的かつ多価で結合することで、その親和性を高めていることが示唆されている。本研究は、タンパク質と糖鎖間の多価相互作用におけるメカニズムの解明を目的として、ベロ毒素と糖鎖間の相互作用を計算化学の手法によって解析した。

ベロ毒素のBサブユニット五量体に、複数のグロボトリオシルセラミド (Gb3) の糖鎖部分 ($\text{Gal}\alpha 1-4\text{Gal}\beta 1-4\text{Glc}$) が多重結合する結晶構造が報告されており、単量体あたり三個の糖鎖と結合している (Fig. 1)。これを出発構造として、分子動力学シミュレーションを行い、複合体構造のダイナミクスや溶媒分布の変化を解析した。単量体で複数の糖鎖を認識する場合と、五量体全体で複数の糖鎖を認識する場合では、構造安定性および相互作用に大きな違いが見られた。シミュレーションのスナップショット構造におけるベロ毒素と糖鎖間の相互作用エネルギーを、溶媒効果を考慮した量子化学計算により算出した。各単量体間にまたがる糖鎖—タンパク質相互作用が存在し、タンパク質—糖鎖多価認識において協同的に相互作用していることが明らかになった。結果の詳細は当日報告する。

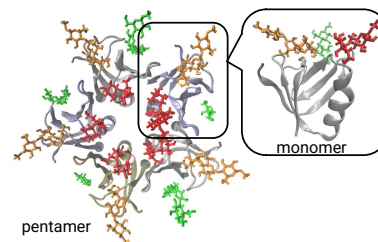


Fig.1 The crystal structure of a B-subunit pentamer bound to multiple Gb3 glycans (PDB ID: 1bos).

ジアリールエテンの開環反応に要する活性化エネルギーの値の予測モデルの作成

(九大院工) ○山中 康生・Aleksandar Staykov

Designing a ML predictive model for activation barriers of diarylethenes cycloreversion
(Graduate School of Engineering, Kyushu-u University) ○Kousei Yamanaka, Aleksandar Staykov,

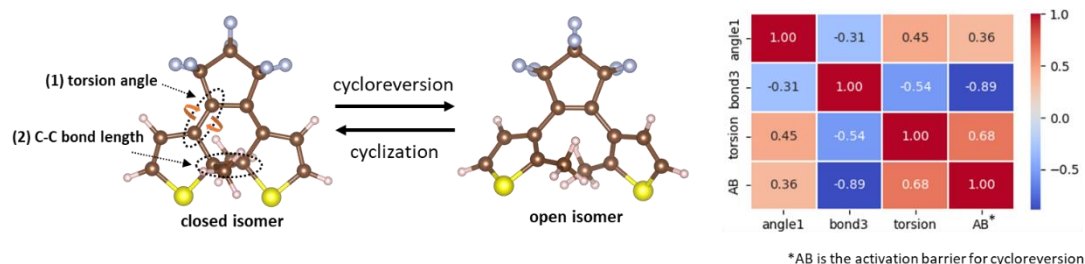
Diarylethene, known as a photochromic molecules, isomerize photochemically and electrochemically. While it is important to know the activation barriers for isomerization to evaluate the reaction rate and stability of the molecules, it is unclear which diarylethenes would have large activation barriers in ground or electrochemically and photochemically excited states. We perform theoretical calculations based on DFT to investigate the activation barriers, and apply Machine Learning to our study to design a predictive model which evaluates the activation barriers.

We have performed geometry optimizations and PES (potential energy surface) scans for 40 diarylethene derivatives. We investigated the Pearson correlation between the activation barriers and bond lengths or torsion angles in diarylethenes and it was found that in anion (1) torsion angle and (2) bond length between two carbon atoms showed relatively stronger correlation to the activation barriers for isomerization.

Keyword : *Diarylethene; Electrochemical Switching; Frontier Orbital; Machine Learning*

フォトクロミック分子として知られるジアリールエテンは、光化学的、電気化学的に異性化を起こす。異性化の反応速度・安定性を評価するために、異性化に要する活性化エネルギーの値を知ることは重要であるが、どのような構造を持つジアリールエテンがどの程度の活性化エネルギーを持つのか明らかにされていない。本研究では、DFT に基づいた理論化学計算によって、ジアリールエテン誘導体らの異性化に必要な活性化エネルギーについて調べ、機械学習を用いて異性化に必要な活性化エネルギーの値を予測する「予測モデル」を作成する。

これまでに、約 40 種のジアリールエテン誘導体に対し構造最適化、PES (ポテンシャルエネルギー曲線) scans を行った。結合長や二面角の大きさ、活性化エネルギーの値に対しピアソンの相関係数を調べたところ、アニオンにおいて、(1)二面角の大きさ、(2)炭素原子間距離が、活性化エネルギーに対し比較的強い相関を示していることが分かった。



Reconsideration of the Internal Protonation Mechanism of the [1.1.1] Cryptand

(¹*School of Science, Tokai University*) ○Shigeru Ishikawa¹

Keywords: [1.1.1] Cryptand; Internal Protonation; Nitrogen Inversion; Direct Protonation

The [1.1.1] cryptand $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ is a bicyclic molecule consisting of two amines bridged by three diethyl ether groups. Each amine can direct its lone pair toward the inside (*i*) or outside (*o*) of the cryptand by the umbrella inversion, resulting an internally or externally protonated cryptand with one or two protons in acidic solution. The rate constant of the internal protonation ($k_{\text{AP}}^{\text{obs}}$) of the cryptand (*ii*) was determined by assuming an apparent first-order reaction with respect to [*ii*].¹ A plausible mechanism of the internal protonation is a unimolecular process called nitrogen inversion (NI).^{1,2} The NI generates an internally monoprotonated cryptand (*i⁺i*) via an externally monoprotonated cryptand (*io⁺*) under weakly acidic conditions and via an externally diprotonated cryptand (*o⁺o⁺*) under strongly acidic conditions. The disadvantage of this mechanism that the rate of the former is less than 1/5 of that of the latter, even though they proceed through the same mechanism.

Another mechanism of the internal protonation is a bimolecular process called direct protonation (DP), in which a proton carrier (a^+) directly protonates the inside of *ii* via the intermediate (*ia⁺i*) that places a^+ between the two amines. This study revisits the DP mechanism. The DP under weakly and strongly acidic conditions are denoted by DP_w and DP_s , respectively. We assume that *io⁺* and H_3O^+ function as the proton carriers for DP_w and DP_s , respectively. The apparent DP rate constant is given by $k_{\text{AP}}^{\text{DP}} = k_{\text{AP}}^{\text{DP}_w} + k_{\text{AP}}^{\text{DP}_s}$. Since DP_w is second order with respect to [*ii*], we fitted $k_{\text{AP}}^{\text{DP}}$ to $k_{\text{AP}}^{\text{obs}}$ by replacing [*ii*] in $k_{\text{AP}}^{\text{DP}_w}$ by the averaged value of [*ii*] over the reaction time. Fig.1 shows the fitted curves by the least-squares method. The $k_{\text{AP}}^{\text{DP}}$ reproduced $k_{\text{AP}}^{\text{obs}}$. The height of $k_{\text{AP}}^{\text{DP}_w}$ is lower than that of $k_{\text{AP}}^{\text{DP}_s}$ because DP_w is originally a second-order reaction with respect to [*ii*], or autocatalytic process. Molecular orbital calculations revealed that DP_w and DP_s have almost the same activation energy.

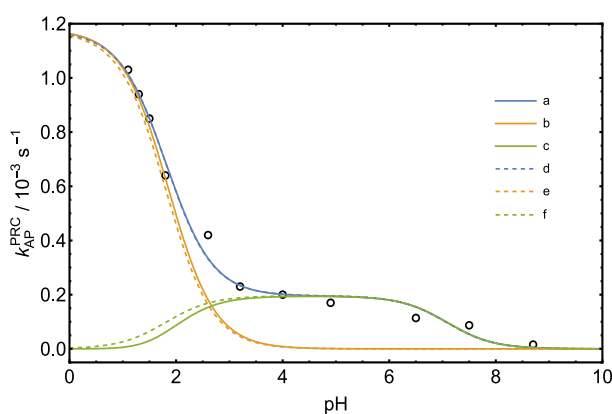


Fig.1 Rate constant for $ii + a^+ \rightarrow i^+i + a$: open circles, $k_{\text{AP}}^{\text{obs}}$; **a**, $k_{\text{AP}}^{\text{DP}}$; **b**, $k_{\text{AP}}^{\text{DP}_s}$; **c**, $k_{\text{AP}}^{\text{DP}_w}$; **d**, $k_{\text{AP}}^{\text{NI}}$; **e**, $k_{\text{AP}}^{\text{NI}_s}$; **f**, $k_{\text{AP}}^{\text{NI}_w}$.

1) P. B. Smith, J. L. Dye, J. Cheney J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6044–6048. 2) G. Alibrandi, D. G. Lister, C. L. Vecchioa, M. Maeder, *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 561-567.

アカデミックプログラム [ポスター] | 06. 分析化学：ポスター

2024年3月18日(月) 15:45 ~ 17:15 会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P1-1vn] 06. 分析化学

日本語

[P1-1vn-01]

天然琥珀の分析

○宮本 沙知¹、田仲 二朗¹、西本 右子¹ (1. 神奈川大学)

日本語

[P1-1vn-02]

凍結融解過程に注目した環境水中の微量成分濃縮

○村上 樹¹、西本 右子¹ (1. 神奈川大学)

日本語

[P1-1vn-03]

強酸性条件におけるタンタルイオンのシリカゲルへの吸着挙動

○齋藤 文加¹、柳澤 華代¹、松枝 誠¹、高貝 慶隆¹ (1. 福島大)

日本語

[P1-1vn-04]

セルロース系ポリマーの劣化解析—光及び水分の影響—

○阿久津 芳顕¹、大石 不二夫¹、西本 右子¹ (1. 神奈川大学)

日本語

[P1-1vn-05]

Gel-state NMR法を用いた架橋poly(methyl methacrylate)の架橋構造の推定

○高橋 小幸¹、齋藤 靖子²、三苫 好治¹、榊原 圭太² (1. 県立広島大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

日本語

[P1-1vn-06]

極めて多数個の単一分子に対する蛍光イメージの自動解析ツール開発

○栢野 智¹、伊都 将司^{1,2} (1. 大阪大学、2. 大阪公立大学 LAC-SYS研究所)

日本語

[P1-1vn-07]

セシウムイオンを用いたアトムプローブの質量校正

○吉川 兼史¹、谷口 昌宏¹ (1. 金沢工業大学)

日本語

[P1-1vn-08]

赤外光導波路を用いた溶存二酸化炭素の検出の試み

○谷嵐 正之¹、孟 広治¹、中野 竜平²、堀田 弘樹^{1,2,3}、角田 欣一³、紀本 岳志⁴ (1. 神戸大学大学院海事科学研究科、2. 神戸大学海事科学部、3. 神戸大学大学院国際海事研究センター、4. 紀本電子工業)

日本語

[P1-1vn-09]

シリコン表面ナノ溝構造における赤外吸収増強の溝幅依存性

○佐藤 栞¹、島田 透¹ (1. 弘大)

◆ 日本語

[P1-1vn-10]

蚕糞抽出液を利用した抗ウイルス性保湿機能をもつマスクの開発と皮膚残留性に関する研究

○渡邊 幸夫¹、澤田 忠信¹、近藤 康人²、赤井 真優¹、梶原 英香¹、伊藤 久夫³、東 直行⁴、吉田 真人⁵
(1. 明星大学、2. 群馬産業技術センター繊維工業試験場、3. 株式会社アート、4. 花小金井ひがし皮ふ科、5. 日本医科大学多摩永山病院)

◆ 日本語

[P1-1vn-11]

ATR-赤外分光法による牛乳の経時変化の測定

○薬師 大輝¹、上土井 幸喜¹、浜辺 裕子¹、二見 能資¹ (1. 熊本高等専門学校)

◆ 日本語

[P1-1vn-12]

アミノアシルtRNA合成酵素を用いるBCAA分析における実サンプル計測評価

○釘宮 章光¹、河村 星¹ (1. 広島市立大学)

◆ 日本語

[P1-1vn-13]

ゲノム編集に向けたフッ化ウラシルの高精度一分子識別法の開発

○岡田 あかり¹、大城 敬人²、小本 祐貴²、谷口 正輝² (1. 大阪教育大学附属高等学校天王寺校舎、2. 大阪大学産業科学研究所)

◆ 日本語

[P1-1vn-14]

「膵がん診断にむけたナノギャップデバイスを用いたがんマーカー分子の高速1分子検出法開発」

○山根 由衣¹、大城 敬人²、小本 祐貴²、今野 雅允³、谷口 正輝² (1. 徳島市立高等学校、2. 大阪大学産業科学研究所、3. 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P1-1vn-15]

老化原因8-オキソグアノシンの1分子識別法の開発

○國分 亮¹、大城 敬人²、小本 祐貴²、谷口 正輝² (1. 大阪明星学園明星高等学校、2. 大阪大学産業科学研究所)

◆ 日本語

[P1-1vn-16]

紙基板分析デバイスによる唾液中マルチ成分分析

○浅野 比¹ (1. 公立大学法人山陽小野田市立山口東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-1vn-17]

がん化抑制にかかわるN4-アセチルシトシン(ac4C)の1分子識別法の開発

○中村 美咲¹、大城 敬人²、小本 祐貴²、谷口 正輝² (1. 京都府立洛北高等学校、2. 大阪大学産業科学研究所)

◆ 日本語

[P1-1vn-18]

双性イオン型蛍光性インジウム(III)錯体におけるアニオン応答

○久保埜 公二¹、石原 有彩¹、柏木 行康²、谷 敬太¹、横井 邦彦¹ (1. 大阪教育大学、2. 大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

[P1-1vn-19]

フローリアクター内の反応温度分布からの速度論と反応熱の同時測定と予測モデルの構築

○小川 潤一¹、眞鍋 優佳¹、中村 亮介¹、小竹 佑磨¹、稲村 一彦¹、久保 大輔¹ (1. 横河電機株式会社)

◆ 日本語

[P1-1vn-20]

ピレンを有した新規ジオール合成と2-formylphenylboronic acidおよびポリアミン存在下での蛍光挙動の検討

○村上 綺更¹、濱口 尚斗¹、太田 哲男¹、大江 洋平¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

[P1-1vn-21]

アルミニウムイオンと銅イオン濃度測定のための紙製デバイスの開発

○竹内 聡子¹、加登 絢¹、松原 龍一²、澤津橋 徹哉²、蛭田 勇樹¹、チッテリオ ダニエル¹ (1. 慶応義塾大学、2. 三菱重工業株式会社)

天然琥珀の分析

(神奈川大理¹、総理研²) 宮本沙知¹、田仲二郎²、西本右子^{1, 2}
Analysis of natural Amber (¹ Faculty of Science, ² Research Institute for Integrated Science, Kanagawa Univ.) ○Sachi Miyamoto¹, Jiro Tanaka², Yuko Nishimoto^{1, 2}

Natural amber has been used as jewelry since ancient times, and many artifacts have been excavated from ruins. The main production area for amber in Japan is the Kuji region of Iwate Prefecture, and scientific analysis is also conducted. Natural amber is mainly yellow to red, and the color of amber is affected by the oxygen, pressure, and temperature that the sap receives as it moves underground, as well as the components contained in the sap and the surrounding environment. As a result, even amber mined from the same rock layer can have completely different colors, making it difficult to identify the source through color analysis. In this study, we mainly focused on the color and origin of amber, and measured it mainly through component analysis and thermal analysis, and compared amber from Kuji with amber from the Baltic Sea coast and amber from Lithuania.

Keywords : Natural amber; Elemental analysis; Thermal analysis; FT-IR, SEM

天然琥珀は古代から装身具として用いられ、遺跡出土物も多い。我が国の琥珀の産地は岩手県久慈地方が主流であり、科学分析も行われている。天然琥珀は主に黄～赤色が多く、琥珀の色は、樹液が地中を移動する間に受けた酸素、圧力、温度の影響及び樹液に含まれる成分、周辺の環境の影響を受ける。そのため、同じ岩層から採石した琥珀でも全く異なる色を示す場合もあり、色彩分析からの産地同定は困難である。本研究では主に琥珀の色及び産地に注目し、成分分析及び熱分析を中心に測定を行い、久慈産の琥珀とバルト海沿岸産の琥珀、リトアニア産の琥珀を比較した。

検討した琥珀には微量元素として、Al, Si, S, Fe, Ni が含まれるが、黄色の琥珀と比較すると、久慈産の琥珀はSの含有量がバルト海産に比べて多く、黒色の琥珀でも同様であった。リトアニア産のグリーン琥珀ではSの含有量が低く、あらかじめ加熱処理された可能性が示された。

またTG測定から、熱分解開始温度は黄色、黒色共に久慈産の方が低く、TG測定から得られた熱分解の活性化エネルギーも久慈産の方が低くなった。

ヘッドスペースGC-MS及びSEM観察の結果についても報告する。

凍結融解過程に注目した環境水中の微量成分濃縮

(神奈川大理¹⁾ 村上 樹¹、西本右子¹

Concentration of trace components in environmental water by freezing and melting

(¹ Faculty of Science, Kanagawa Univ.)

○Itsuki Murakami¹, Yuko Nishimoto¹

An aqueous alkali halide solution forms a salt-water eutectic at low temperatures. By maintaining the temperature at around 0 to -20°C, where only the eutectic of salt and water melts, trace components in water can be concentrated in the eutectic mixture. In the temperature range above the eutectic point and below the melting point of ice, only the eutectic mixture exists as a liquid phase, so we believe that a new separation and concentration method at low temperatures can be constructed. So far, we have focused on boron in river water and hot spring water, and have conducted experiments with the aim of constructing and optimizing an experimental system. As a result, it was found that boron was concentrated in the early stages of thawing of frozen samples. In this study, we focused on organic components in environmental water, using amino acids as a model system and comparing the results with boron.

Keywords : Eutectic mixture; Freezing and melting; Environmental water;

ハロゲン化アルカリ水溶液は低温で塩と水の共晶を形成する。0～-20°C付近に保持することで、共融混合物中に水中の微量成分を濃縮することができる。低温域での新しい分離濃縮法が構築できる。河川水や温泉水中のホウ素に着目し、実験系の構築と最適化を目指して実験してきた。凍結試料の融解初期にホウ素が濃縮することが分かった。本研究では環境水中の有機成分に着目し、モデル系としてアミノ酸を取り上げ、結果を比較した。

共存塩 (NaCl) 濃度 100mmol/L 以下では L-Thr、L-Ala、L-Met では塩濃度によらず融解初期に濃縮するが、L-Ser では塩濃度に伴って融解初期の回収率が低下すること、L-His では逆に塩濃度に伴って融解初期の回収率が上昇した。L-Ser 及び L-His の分別の可能性が示された。他のアミノ酸についても検討を進めている。

1) 荒井健, 西本右子, *分析化学*, **69**, 673-678, 2020

強酸性条件におけるタンタルイオンのシリカゲルへの吸着挙動

(福島大¹) ○齋藤 文加¹・柳澤 華代¹・松枝 誠¹・高貝 慶隆¹

Adsorption Behavior of Tantalum Ions on Silica Gel Under Strong Acidic Condition (¹*Fukushima University*) ○Ayaka Saito¹, Kayo Yanagisawa¹, Makoto Matsueda¹, Yoshitaka Takagai¹

Tantalum (Ta) has unique chemical properties such as high dielectric constant, excellent corrosion resistance and ductility, and low toxicity to the human body; therefore, it is suitable for many applications to industrial materials such as capacitors device, aircraft engine blades, and artificial tooth roots. Particularly, the recovery systems of Ta are attracting attention, because Ta is essential element using in information communication apparatus and it is also disposed of in large quantities of waste. This presentation shows various type of silica gels work as unique absorbent of Ta in the presence of 68 element in strong acidic solutions. Regardless of the type of strong acid, high adsorption percentages were shown with 100% in the concentration range from 0.01 to 8 M (HCl: 5.7 mg/g, HNO₃: 5.8 mg/g, H₂SO₄: 5.8 mg/g). Almost completes adsorption was reached in only a few minute ($98.7 \pm 0.5\%$). Kinetic analysis was investigated; thus, it was a quasi-secondary reaction. In addition, Raman spectroscopic measurements were also conducted to elucidate the state of adsorption between silica gel and Ta. This study has elucidated that kinetics and adsorption mechanisms with optimum conditions of adsorption.

Keywords : tantalum ion, adsorption, silica gel, strong acidic condition

タンタル(Ta)は誘電率が高く、耐食性および展延性に優れ、人体に無害な特徴から、電子機器のコンデンサーや航空機のエンジンプレード、人工歯根など幅広い用途で利用されている。また、情報通信機器に欠かせない元素であるがその廃棄量も多いため、電気電子廃棄物からの回収が注目を浴びている。本研究では、シリカゲルを利用して強酸性条件下における Ta の吸着を検討した。様々な種類のシリカゲルに強酸性条件下で 68 元素を作用させると、Ta およびいくつかの元素が酸性条件下で高い吸着率を示すことがわかった。強酸の種類に関わらず高い吸着率を示し、0.01~8 M の濃度範囲において吸着率 100%を示した(HCl: 5.7 mg/g, HNO₃: 5.8 mg/g, H₂SO₄: 5.8 mg/g)。また、わずかな時間で高い吸着率($98.7 \pm 0.5\%$)を示した。反応速度論的な解析を行い、擬二次反応であることを確認した。また、吸着状態を明らかにするためラマン分光による測定を行った。

セルロース系ポリマーの劣化解析－光及び水分の影響－

(神奈川大理¹、総研研²) 阿久津芳顕¹、大石不二夫²、西本右子^{1, 2}

Degradation analysis of cellulose polymers - Effects of light and moisture

(¹ Faculty of Science, ² Research Institute for Integrated Science, Kanagawa Univ.)

○Yoshiaki Akutsu¹, Fujio Ohishi², Yuko Nishimoto^{1, 2}

As basic research on the durability of celluloid, we investigated the effects of UV irradiation using FT-IR and TG/DTA, and compared the results with cellulose acetate and ethyl cellulose. A decrease in the thermal decomposition onset temperature was observed for celluloid, and an increase in the thermal decomposition onset temperature for cellulose acetate. Information regarding the deterioration of the sample surface was obtained from the thermal decomposition onset temperature of the surface and the IR spectrum, and information regarding the deterioration of the entire sample was obtained from the DTG peak temperature. We will also report on the effects of humidity.

Keywords : Degradation analysis; Celluloid; Cellulose Polymer; Thermal analysis; FT-IR

セルロイドの耐久性の基礎研究として、紫外線照射の影響を FT-IR および TG/DTA によって検討し、結果を酢酸セルロース及びエチルセルロースと比較した。熱分解開始温度及び表面の IR スペクトルから試料表面の劣化が、DTG のピーク温度から試料全体の劣化の情報が得られた。

セルロイド試料では 254 nm の照射（光源からの距離 5 cm で 1013 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）では、照射によって熱分解開始温度が低下するが、12 時間以上ではほぼ一定となった。365 nm の照射（光源からの距離 5 cm で 1407 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）では同じく照射によって低下するが、低下の程度はゆるやかで、24 時間以上ではほぼ一定となった。一方酢酸セルロースでは 2 段目の熱分解開始温度が 254 nm の照射に伴って上昇したが、365 nm では 48 時間までの照射では目立った変化は見られなかった。セルロイド試料は 254nm, 365 nm 共に影響が観測されることがわかった。

劣化試料への水分の影響についても報告する。

1) 大城てつや、青柳佑希、山田絵里加、大石不二夫、西本右子, 分析化学, **71**, 523-527 (2022).

謝辞 本研究の一部はセルロイドハウス横濱館の研究助成によって実施した。深謝いたします

Gel-state NMR 法を用いた架橋 poly(methyl methacrylate)の架橋構造の推定

(県立広島大学¹・国立研究開発法人産業技術総合研究所²) ○高橋小幸¹・齋藤靖子²・三苫好治¹・榊原圭太²

Study of the cross-linked structure of bridged poly(methyl methacrylate) using gel-state NMR spectroscopy (¹*Prefectural University of Hiroshima*, ²*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) Koyuki Takahashi,¹ Yasuko Saito,² Yoshiharu Mitoma,¹ Keita Sakakibara²

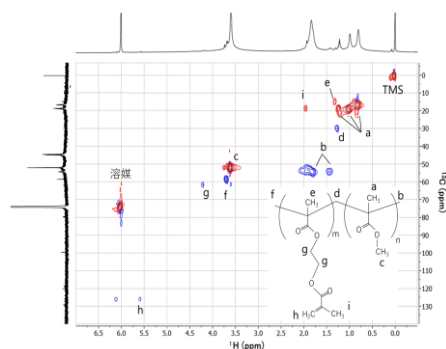
In recent years, the investigation for the chemical structure-function relationships has been important in the development of synthetic resins. However, the analysis of cross-linked polymers is currently limited due to their poor solubility in common solvents. In such a context, solution-state NMR is vital for precise structural analysis, but incomplete sample dissolution reduces spectrum sensitivity and resolution. On the other hand, Gel-state NMR spectroscopy achieved precise analysis of insoluble plant samples. In this study, we apply gel-state NMR spectroscopy for the first time to investigate the precise chemical structure of bridged poly(methyl methacrylate) (PMMA). We conducted emulsion polymerization using 36.00 mmol of methyl MMA and 2.02 mmol of ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) as an initiator, and succeeded in attributing EGDM, which exists in a small proportion (Fig.1). In this poster presentation, we will report on sample preparation conditions and future efforts.

Keywords : Gel-state NMR; crosslinked polymer; Structure analysis

高機能性樹脂の開発のためには構造-機能相関の解明が重要であるが、架橋高分子は汎用溶媒に対して難溶であるために分析手法が限られている。そのようななか、Gel-state NMR 法は不溶性試料の高分解能のスペクトル取得を達成する手法として期待されている。この方法は元来、植物の細胞壁を分析する方法として提唱されたものであるが、サンプルの調製方法と測定条件を工夫することで精密構造解析を可能にした¹⁾。しかしながら、その活用事例はセルロース試料に限られていた。そこで本研究

では、Gel-state NMR 法の合成高分子への応用を試みた。ペルオキソ二硫酸カリウムを開始剤にメタクリル酸メチル (MMA) 36.00 mmol とエチレングリコールジメタクリレート (EGDM) 2.02 mmol を乳化重合し、存在割合が少ない EGDM ユニットの帰属に成功した (Fig.1)。本ポスター発表では、試料の調製条件とその解析結果について報告する。

1) Role of moisture in esterification of wood and stability of ulstathin lignocellulose nanofibers. S. Iwamoto, Y. Saito, Yagishita, T, Kumagai, A, T. Endo, *Cellulose*, **2019**, *26*, 4721.



**Fig.1 PMMA-EGDM (18:1) 共重合体の
HSQC-NMR スペクトル**
(In CD₂Cl₂, 600MHz)

極めて多数個の一分子に対する蛍光イメージの自動解析ツール開発

(大阪大学¹・大阪公立大学 LAC-SYS 研究所²) ○栢野 智¹・伊都 将司^{1,2}

Development of auto-analyzing tool for huge numbers of single-molecule fluorescence images.
(¹Osaka University, ²RILACS, Osaka Metropolitan University) ○Satoshi Kayano,¹ Syoji Ito,^{1,2}

Single molecule tracking (SMT) enables to track the lateral diffusion of molecules with a high accuracy (< 10 nm). Detailed tracking of guest molecules in host materials and successive analysis provide the information on the internal structure of the host materials and the spatial distribution of translational diffusion coefficient. In this material evaluation, the increase in the number of observed molecules leads to the improvement of the spatial accuracy of evaluation. Recently, we have developed a SMT method using fluorescence-switchable dyes and successfully observed > 10000 of single molecules for several hours¹⁾. We applied this approach to a polymer alloy and, visualized the microscopic phase-separation structure and translational diffusion coefficient distributions²⁾. To advance this method as a widely applicable evaluation technique, reducing the time for data analysis is a key challenge. In this study, we addressed this challenge by developing a Python-based analysis code. This code automates the determination of molecular positions in each frame of a fluorescence movie and tracks their temporal evolutions. Our approach includes a molecule discriminant method taking into account the variations molecule by molecule in signal-to-noise ratio, size, and shape of fluorescence spot, ensuring highly accurate molecule detection. Additionally, we improved processing speed through parallelization and optimization of calls for image-processing libraries.

Keywords : *single-molecule fluorescence image, auto-analysis, single-molecule tracking*

単一分子追跡法は、高精度 (< 10 nm) に分子追跡が可能な手法であり、材料中の蛍光分子の追跡から、材料のナノ構造や、材料中の並進拡散係数の空間分布などの情報取得が可能である。この材料評価において、観測分子数の増加は構造・物性評価の空間精度向上につながるため非常に重要である。近年我々は、蛍光スイッチング分子を用いて数千～数万個以上の単一分子を顕微鏡視野内で数時間にわたり観察することに成功し¹⁾、それを応用し高分子固体のミクロ相分離構造と相界面に特異的な並進拡散係数分布の超解像可視化に成功した²⁾。この手法を一般的な評価手法にする上で、データ解析時間の短縮が重要な課題である。そこで本研究では、蛍光動画の各フレーム中の分子位置決定とその経時変化追跡の自動化を主眼に Python を用いた解析コードを開発した。蛍光の SN 比や形状・サイズ等、分子ごとに異なる蛍光強度の空間分布を考慮した判別手法を構築し精度の高い分子検出を実現し、さらに並列化、画像処理呼出の適切化により速度向上に成功した。

1) Arai, Y. et al, Chem. Commun. 2017, 53, 4066.

2) Ito, S. et al, Polym. Chem. 2022, 13, 736.

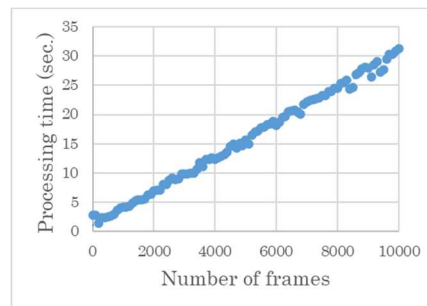


Fig. 1. Processing time as a function of the number of video frames analyzed.

セシウムイオンを用いたアトムプローブの質量校正

(金工大院工¹・金工大²) ○吉川 兼史¹・谷口 昌宏²

Utilization of cesium ion for the mass axis calibration of atom probe (¹Graduate School of Engineering, Kanazawa Inst Technol., ²Kanazawa Inst Technol.) ○ Kenji Yoshikawa¹ Masahiro Taniguchi²

The atom probe utilizes the strong electric field around the sample tip's apex to emit the sample material's surface ion by field evaporation. There has been a problem that there are no reasonable metallic materials available as mass markers in the region of mass-to-charge ratio larger than 100 Da.¹⁾ This study investigated a sample preparation method for obtaining cesium ions (Cs^+) as mass markers. Three alkali metal ions were successfully obtained from the mixture of three carbonates (Cs_2CO_3 , Na_2CO_3 , and K_2CO_3) and polyethylene glycol 1000 (PEG) matrix together with fragment ions of PEG. The calibration was performed based on these results and is reported here.

Keywords : Atom Probe, Mass Spectrometry, Mass Calibration, Cesium

アトムプローブ (Atom Probe : AP) とは先鋭に加工した試料に電圧を印加して先端付近に強力な電界を生じさせ、電界蒸発したイオンを飛行時間法で逐一分析する装置である。AP において金属の標準試料を用いると質量価数比が 100 以上の領域のマーカがないことが問題であった。本研究ではセシウムイオン (Cs^+) を質量マーカーとして用いるための試料作製方法を先行研究¹⁾とは異なる手法で検討した。Figure 1 に示すように、3 種類の炭酸塩 (Cs_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3) とポリエチレングリコール 1000 (PEG) の混合試料からセシウムを含む 3 種類の金属イオンおよび PEG のフラグメントイオンが検出することができた。この結果をもとに校正を行ったので報告する。

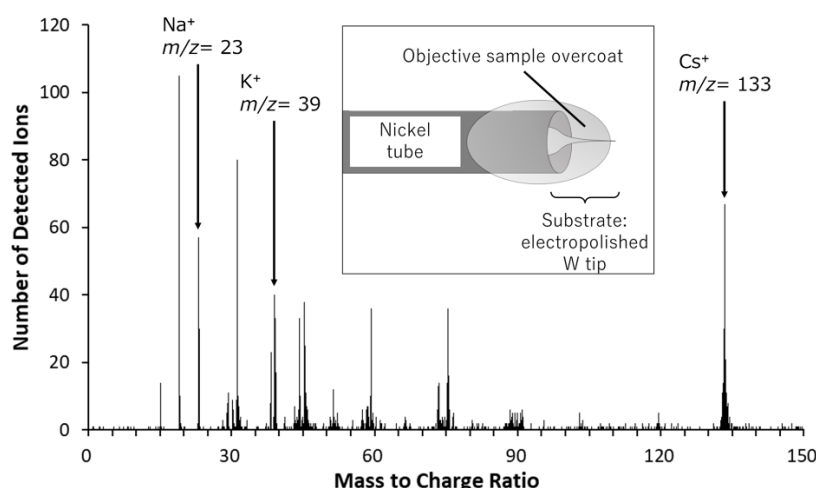


Fig.1 Mass spectrum of carbonates—PEG1000 /W and Schematic drawing of the W tip carrying the sample

1) “Mass axis calibration procedure of atom probe” M. Taniguchi, SISS-18, P-7 (2016).

赤外光導波路を用いた溶存二酸化炭素の検出の試み

(神戸大院海事¹・神戸大海事²・神戸大院国際海事セ³・紀本電子工業⁴) ○谷嵐 正之¹・孟 広治¹・中野 竜平²・堀田 弘樹^{1,2,3}・角田 欣一³・紀本 岳志⁴

Study on Dissolved Carbon Dioxide Detection Using Infrared Optical Waveguide (¹Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University, ²Faculty of Maritime Sciences, Kobe University, ³International Maritime Research Center, Kobe University, ⁴Kimoto Electric Co., Ltd.) ○Masayuki Taniarashi¹, Guangzhi Meng¹, Ryuhei Nakano², Hiroki Hotta^{1,2,3}, Kin-ichi Tsunoda³, Takashi Kimoto⁴

Infrared absorption measurements of aqueous solution samples are difficult due to the high absorption by water. Generally, the concentration of dissolved carbon dioxide in an aqueous solution is calculated theoretically after measuring total carbon dioxide using non-dispersive infrared spectroscopy. We have realized an infrared absorption measurement of dissolved carbon dioxide in water by a multiple total reflection method (infrared optical waveguide) using a sapphire rod in the optical path. A hydrophobic porous polymer film on the sapphire rod surface reduced the effect of background absorption by water to a negligible extent¹⁾. Dissolved carbon dioxide in the sample penetrated into the hydrophobic polymer membrane and absorbed infrared light propagating through the optical path, making direct measurement of dissolved carbon dioxide possible. Furthermore, since the substance permeating into the membrane was the object of measurement, it was possible to quantify not only gas components but also organic substances such as ethanol and acetonitrile dissolved in water. The feature of this method is that it is possible to measure such aqueous samples without pretreatment.

Keyword: Infrared Optical Waveguide; Dissolved Carbon Dioxide; Porous Polymer Membrane; Evanescent Wave; Lambert-Beer's Law

水溶液試料の赤外吸収測定は水による吸収が大きいため困難である。一般的に、水溶液中の溶存二酸化炭素濃度は、平衡器を用いた非分散型赤外分光法により測定された全炭酸から理論計算により求められる。我々は光路にサファイアロッドを用いた多重全反射法（赤外光導波路）により、水中の溶存二酸化炭素の赤外吸収測定を実現した。サファイアロッド表面に疎水性の多孔質高分子膜を張ることで、水によるバックグラウンド吸収の影響が無視できる程度に緩和された¹⁾。それにより試料中の溶存二酸化炭素が疎水性の高分子膜に浸透し、光路を伝播する赤外光を吸収するため、直接的な溶存二酸化炭素の測定が可能であった。さらに、膜内に浸透している物質が測定対象となるため、ガス成分のみならず、水中に溶解したエタノールやアセトニトリルなどの有機物質の定量も可能であった。これらの水溶液試料を前処理を行わずに測定可能であることが本法の特徴である。

1) H. Hotta, Y. Miki, Y. Kawaguchi, K. Tsunoda, A. Nakaoka, S. Ko, T. Kimoto, *Anal. Sci.*, 2017, 33, 477.

シリコン表面ナノ溝構造における赤外吸収増強の溝幅依存性

(弘大教育) ○佐藤栞・島田透

Line space dependence of infrared absorption enhancement on line and space nanostructures of silicon (*Faculty of Education, Hirosaki University*) ○Shiori Sato, Toru Shimada

A recent study has revealed that surface enhanced infrared absorption (SEIRA), which has been thought to occur on metal nanostructured surfaces, also occurs on non-metallic nanostructured surfaces¹⁾. However, the reason why surface enhanced infrared absorption occurs on non-metallic nanostructures has not been elucidated yet. The objective of this study is to clarify the relationship between the enhancement factor of the phenomenon and nonmetallic nanostructures. Infrared absorption spectroscopy was performed on line and space (L/S) structures with line spaces of 75 nm, 100 nm, 125 nm, 150 nm, 200 nm, 250 nm, and 300 nm and with a line width of 500 nm. Polyacrylic acid (PAA) thin films were fabricated on these substrates at various film thicknesses, and their spectra were measured using p-polarized multi-angle incidence resolved spectroscopy (pMAIRS). Infrared absorption was enhanced in all seven types of substrates with different line spaces of the L/S nonmetallic nano structures. Narrower line space gives larger enhancement factor.

Keywords : *Surface Enhancement Infrared Absorption; Polyacrylic acid; Nanostructure*

近年の研究により、金属ナノ構造表面で起こると考えられてきた表面増強赤外吸収 (SEIRA) が、非金属ナノ構造表面においても起こることが明らかとなった¹⁾。しかし、この現象とナノ構造にどのような関係があるかはまだ解明されていない。本研究の目的は、非金属ナノ構造表面で起こる赤外吸収の増強度の溝幅による違いを明らかにすることである。シリコン基板上にさまざまな溝幅のナノ溝構造を作製し、増強度の見積もりを行った。作製したナノ構造の溝幅は 75 nm、100 nm、125 nm、150 nm、200 nm、250 nm、300 nm の 7 種類であり、溝間隔は 500 nm に固定した。これらの基板にポリアクリル酸 (PAA) 薄膜をさまざまな膜厚で作成し、p 偏光多角入射分解分光法 (pMAIRS) によりスペクトルを測定した。解析の結果、非金属ナノ溝構造をもつ 7 種類の基板の全てで赤外吸収の増強が起き、増強度は溝幅が狭いときに大きくなることが明らかとなった。

- 1) What is the Key Structural Parameter for Infrared Absorption Enhancement. T. Shimada, H. Nagashima, Y. Kumagai, Y. Ishigo, M. Tsushima, A. Ikari, Y. Suzuki, *J. Phys. Chem.* **2016**, *120*, 534.

蚕糞抽出液を利用した抗ウイルス性保湿機能をもつマスクの開発と皮膚残留性に関する研究

明星大学¹・群馬産業技術センター繊維工業試験場²・株式会社アート(群馬)³・花小金井ひがし皮膚科⁴・日本医科大学多摩永山病院⁵ ○渡邊幸夫¹・澤田忠信¹・近藤康人²・赤井真優¹・梶原英香¹・伊藤久夫³・東 直行⁴・吉田真人⁵

Study on skin persistence of nonwoven fabric of face mask containing silkworm droppings extract(SDE) (¹Meisei University, ²Gunma Industrial Technology Center Textile Research Institute of Gunma, ³Art Co. Ltd., ⁴Hanakoganei Higashi Skin Clinic, ⁵Nippon Medical School Tama Nagayama Hospital)○Yukio Watanabe¹, Tadanobu Sawada¹, Yasuhito Kondo², Mayu Akai¹, Hanaka, Kajiwarai¹, Hisao Ito³, Naoyuki Higashi⁴ and Masato Yoshida⁵

Keywords: Silkworm droppings extract; Faces mask(non-woven fabric);Skin Persistence; Antiviral, Antiallergic and Skin moisturizing ingredients

In a pandemic society, using face masks effectively prevents coronavirus and influenza infections caused by human droplets. However, if you use it for a long time, the temperature inside the mask will reach 28°C and the humidity will reach over 60% due to body temperature changes by exhalation and skin blood flow, then there is concern that sweat accumulates, worsening acne, seborrheic dermatitis, etc. due to the harmful effects of sebum, and causing itching and rough skin. This scientific research focused on the application of silkworm feces extract to a new face mask, which is rich in antiviral, antiallergic, and skin moisturizing ingredients. First, 1.0 g of silkworm feces was extracted into 50 mL of water, and 10, 50, 100, 150 and 200 µL of the silkworm feces extract component solution was added to a nonwoven fabric (30 mm²), and ATR measurements were performed by placing this in close contact with the upper arm. We investigated the optimal amount of silkworm feces extract component solution that would not adhere to the skin on the nonwoven fabric in the face mask. Difference spectrum analysis of ATR measurements revealed that the optimal amount of nonwoven fabric (30 mm²) to add was below 10 µL.

【背景・目的】 パンデミック社会の中において人の飛沫からコロナウイルス・インフルエンザ等の感染を未然に防ぐためにフェイスマスクの使用は有効であり不可欠である¹⁻³⁾。しかし長時間使用していると、呼吸や皮膚血流による体温変化の影響によりフェイスマスク内の温湿度は 28°C、60%以上にも達し、口腔内の乾きがさらにウイルスの感染を増長し、皮脂の悪影響によりニキビや脂漏性皮膚炎等の悪化が認められ、肌荒れの発症が懸念される。本研究は抗ウイルス性・皮膚保湿性成分等が豊富に含まれている蚕糞の抽出成分に注目し、これをフェイスマスクの不織布に添加することにより蚕糞抽出成分液が皮膚に付着(残留)しない最適添加量について皮膚残留性試験法⁴⁾より検証した。

【実験】 蚕糞 1.0g を水 50mL に高压高温(120°C)下で抽出した蚕糞抽出成分液を 5, 10, 50, 100, 150, 200µL それぞれ不織布(30 mm×30 mm)シート上に添加し、これを 10 分間保持させた後、上腕部皮膚に 2 分間貼布させ、0, 5, 10, 15, 20 分毎に ATR 測定を行った。ATR 測定は Jasco(FTIR-4200)製&新潟県素材応用技術支援センターの Perkin Elmer(Spectrum Two)製測定装置をそれぞれ使用した。

【結果】 ATR 測定による差スペクトル解析の結果、不織布(30 mm×30 mm)に蚕糞抽出成分液を 50,100, 150µL それぞれ添加した場合、定量バンド 1400cm⁻¹ 付近の吸光度(Abs)値は直線的に上昇し、200µL では不織布から抽出液が流出し、Abs 値は減少した。次に 5~10µL の場合、抽出成分の皮膚残留性は拮抗し、抽出液の最適添加量は 10µL 以下であることがわかった。また、皮膚保湿度が貼布 0 分後、5 分後で著しく上昇することから、蚕糞抽出液の皮膚保湿性効果は期待できると考えられる。

(1) C. Hayashi et al., *International Archives of Occupational and Environmental Health*, **2004**, 77, 73-78; Mingqian Li, et al., *Evid.-Based Complement. Alternat. Med.*, **2021**, 29:8819538. (2) Dae Woon Choia, et al., *Bioscience, Biotechnology Biochemistry*, **2018**, 82, 1531-1538. (3) Sun Young Jung, et al., *J. Sci. Food. Agric.*, **2019**, 99, 7008-7015. (4) Yukio Watanabe, et al., *66th J. Silk Sci. Tech. Jpn.*, **2019**, O-009; *Pacificchem2021*, Poster,#3412981, #3413456, #3575291, Dec. 20, **2021**.

ATR-赤外分光法による牛乳の経時変化の測定

(熊本高等専門学校¹) ○薬師 大耀¹・上土井 幸喜¹・浜辺 裕子¹・二見 能資¹

Measurement of deteriorate over time in milk using ATR - infrared spectroscopy (¹National Institute of Technology, Kumamoto College) ○Taiyo Yakushi,¹ Kouki Jodoi,¹ Yuko Hamabe,¹ Yoshisuke Futami¹

Milk has high nutritional value, so it is difficult to store it at home for a long time. Many products have a best-before date of about two weeks. Because milk is highly nutritious, it is known that bacteria can easily grow there. So-called fermentation causes changes in the constituent components. Milk stored under various temperature conditions was used to measure changes in its constituent components over time using ATR-infrared spectroscopy. Fig. 1 shows the time course of the infrared absorption spectrum of milk stored at 20 °C. Absorption attributed to fat was confirmed at approximately 1748 cm⁻¹, protein at approximately 1545 cm⁻¹, and lactose at approximately 1053 cm⁻¹. Fig. 2 shows the changes in absorbance over time. Each component tends to decrease with time. However, the decreasing trend was not uniform. It is expected that acid coagulation accompanying fermentation is the main cause of changes in milk components, however this is uncertain.

Keywords : Milk; Infrared Spectroscopy; ATR

牛乳は、栄養価が高い反面、一般家庭での長期保存が難しい食品である。多くの製品の賞味期限には、2週間程度が表示されている。牛乳は、その栄養価の高さもあり、細菌が増殖しやすいことが知られている。いわゆる、牛乳の発酵過程を含めて、保存状況によって成分に変化が生じる。本研究では、ATR-赤外分光法によって、様々な温度条件下で保存された牛乳の構成成分の経時変化を計測した。Fig.1に、20 °Cで保存された牛乳の赤外吸収スペクトルの経時変化を示した。約 1748 cm⁻¹に脂肪、約 1545 cm⁻¹に蛋白質、約 1053 cm⁻¹には乳糖に帰属される吸収が確認された。これらの吸光度の経時変化を、Fig.2に示した。各成分は経時変化に伴い減少傾向である。しかしながら、その減少傾向は一様ではなかった。牛乳の構成成分の変化は、発酵に伴う酸凝固が主要因であると予想されるが不確かである。他の保存条件とも比較して、食品の品質と安定性について検討中である。

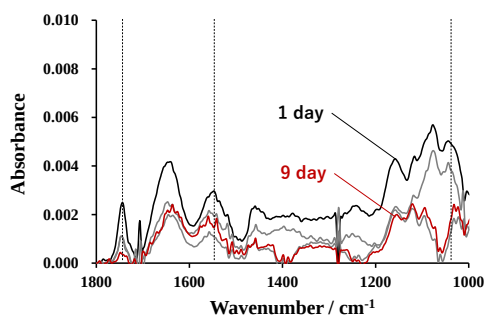


Fig.1 ATR-IR spectra of milk.

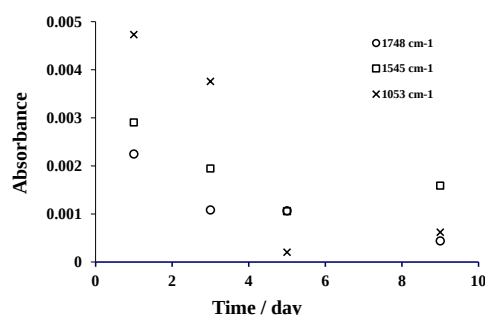


Fig.2 Time change in absorbance of milk.

アミノアシル tRNA 合成酵素を用いる BCAA 分析における 実サンプル計測評価

(広島市大院情報) ○釘宮 章光・河村 星

Evaluation of real sample measurements in BCAA analysis using aminoacyl-tRNA synthetases
(Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University) ○Akimitsu Kugimiya,
Akari Kawamura

A novel enzymatic analysis method for each valine, leucine, and isoleucine was developed using valyl-tRNA synthetase, leucyl-tRNA synthetase, and isoleucyl-tRNA synthetase, respectively and binding abilities and specificities of each enzyme were evaluated. The analysis of each valine, leucine, and isoleucine concentration in real food sample was also examined with the aim of demonstrating the reliability of the system. The absorbances at 560 nm changes with varying initial valine, leucine, and isoleucine concentrations and the absorbance increased in proportion to the corresponding amino acid concentration, and a linear relationship was obtained from 2 to 75 μM each amino acid selectively.

Keywords : Amino acid; Aminoacyl-tRNA synthetase; BCAA; Biosensing

血液中の 20 種類のアミノ酸濃度を計測することで各種病態の診断が可能なが知られている [1]。我々は 20 種類の各アミノ酸濃度を、アミノアシル tRNA 合成酵素 (aaRS) を分子認識材料に用いて検出する方法について研究を行っている [2, 3]。本研究では分岐鎖アミノ酸のバリン、ロイシン、イソロイシンそれぞれを aaRS 酵素を用いて選択的に計測する方法について検討し、また実サンプルを用いる評価についても行った。

大腸菌由来のバリン結合性 aaRS である ValRS、0~200 μM バリン、2 mM アデノシン三リン酸、2 mM 塩化マグネシウムを 200 mM HEPES 緩衝液 (pH 8.0) に溶解し、40°C で 30 分間反応させた。この反応液にトリンダー試薬を添加して呈色反応させ、マイクロプレートリーダーで 560 nm の吸光度を測定することで反応性の評価を行った。大腸菌由来のロイシン結合性 aaRS、イソロイシン結合性 aaRS についても同様に評価を行った。

その結果、2~75 μM バリン、2~50 μM ロイシン、1~150 μM イソロイシンに対してそれぞれ選択的に定量可能であることを示した。これにより、これまで酵素法では困難であった BCAA それぞれの選択的な濃度の計測が aaRS 酵素を用いることで可能であることを示した。また、実サンプルを用いる評価についても行い、夾雑物質の影響を受けることなく目的の BCAA が計測可能であることを示した。

[1] Y. Miyagi et al., *PLoS ONE*, **2011**, 6, 1.

[2] A. Kugimiya et al., *Sci. Rep.*, **2022**, 12:3427.

[3] A. Kugimiya et al., *Biomed. Mater. Dev.*, **2023**, 10th, Apr.

ゲノム編集に向けたフッ化ウラシルの高精度一分子識別法の開発

(大阪教育大学附属高等学校天王寺校舎¹, 大阪大学²) ○岡田あかり¹, 大城 敬人², 小本 祐貴², 谷口 正輝²

Development of a High-Precision Single-Molecule Identification Method for Fluorouracil for Genome Editing (¹Osaka Kyoiku University Tennoji High School, ² Osaka University, ISIR) ○Akari, Okada¹, Takahito Ohshiro², Yuki Komoto², Masateru Taniguchi²

This study developed a new method for identifying 2'-fluorouracil (2'FU) and modified RNA molecules, potential editing sites in genome editing, at the single-molecule level. Experiments involved identifying RNA molecules containing the modified nucleotide 2'FU using a nano-gap device. The single-molecule signals obtained were analyzed using machine learning, achieving high discrimination ability with an F-measure over 0.9 between 2'FU and unmodified uracil. This advancement is expected to enhance the precision of gene therapies and reduce side effects.

Keywords : *Single-Molecule Detection; Nucleotide; Epigenetic modification; Nano-device*

遺伝子導入は、生物の中に新しい遺伝子を入れることで、その生物に新しい能力や特性を持たすことができる技術である。この際、遺伝子導入を正確に行い、正しく評価する手法が望まれている。本研究では、1分子検出法によるゲノム編集の評価法を提案する。これまで、ナノギャップ電極デバイスによる高速電気計測技術を利用し、核酸塩基・アミノ酸などの生体分子の1分子識別に成功している¹⁾⁴⁾。一分子検出法は個別の分子を検出できるため、オフターゲット効果や予期せぬ変異を検出可能で、ゲノム編集の精度や特異性を高く評価することが可能である。また、低頻度で発生する変異や編集イベントを高い感度で検出することも可能で、従来の解析では見逃されるような希少な変異も捉えることができる。

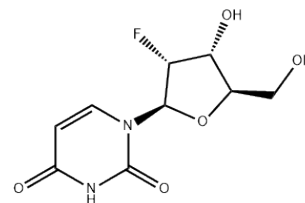


Fig.1 Structure of 2'FU

本研究では、具体的にはゲノム編集の編集点候補である 2'フッ化ウラシル (2'FU : 図) に着目し、修飾 RNA の識別方法を確立することを試みた。ナノギャップ電極を用いて、2'FU と未修飾のウラシル (U) 分子の高速電気計測技術を行った。実験は以下のようにして行った。まず、測定溶液として、2'FU および対照分子である U の水溶液に対して、ナノギャップ電極を用いた高速電流計測を行った。その結果、1分子ごとの電流シグナルを得ることに成功した。これらのシグナルから特徴量を抽出し、機械学習による1分子の識別を試みた。2'FU と U のシグナルデータの八割をもちいて学習した分類器を、残りのデータでテストし、F1 値で評価した。その結果 精度 0.9 以上で識別することに成功した。この技術は遺伝子治療の精度向上と副作用減少に寄与する可能性がある。

引用: 1) Sci. Rep. 2021, 11, 19304, 2) Sci.Rep., 2019, 9, 3886, 3) Nat. Nanotech. 2014, 9,835-840 4) J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 15867-15873

膵がん診断にむけたナノギャップデバイスを用いたがんマーカー分子の高速 1 分子検出法開発

(徳島市高¹・阪大産研²・産総研³) ○山根 由衣¹・大城 敬人²・小本 祐貴²・今野 雅允³・谷口 正輝²

Development of a Rapid Single-Molecule Detection Method for Cancer Marker Molecules Using Nano-Gap Devices Towards Diagnosis of Pancreatic Cancer (¹Tokushima Municipal High School, ²Osaka University, SANKEN, ³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Yui Yamane,¹ Takahito Ohshiro,² Yuki Komoto,² Masamitsu Konno,³ Masateru Taniguchi²

Pancreatic cancer is the poorest prognosis cancer, with a 5-year survival rate of about 5%. It is desirable to develop a quick, low-cost, and minimally invasive detection method for the early detection of pancreatic cancer. In this study, we aimed to develop a detection method for hydroxymethyladenosine (AOMe), a chemically modified nucleotide of adenosine (AMP), which increases with the incidence of pancreatic cancer. We focused on the Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) method, which measures the conductance of a single molecule using a metal nanogap electrodes.¹⁾

The MCBJ measurement reveals AOMe has higher single-molecule conductance than AMP. Furthermore, we utilized machine learning to discriminate AOMe. The discrimination results are shown in Fig. 1. The discrimination accuracy was 0.70. We succeeded in detecting and identifying AOMe with MCBJ method. This study suggests the possibility of minimally invasive detection of pancreatic cancer markers in bio-samples.

Keywords : Single-Molecule Detection; Nucleotide; Epigenetic modification; Nano-device

最も予後の悪い癌が膵癌であり、5年生存率は5%程度である。膵癌の早期発見のための、短時間、低コスト、低侵襲性の検出手法の開発が望まれる。そこで、本研究では、膵癌の罹患に伴い増加するアデノシン(AMP)の後天的修飾分子のヒドロキシメチルアデノシン(AOMe)の検出手法の開発を目的とした。検出手法として、Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ)法に着目した。MCBJ法は金属ナノギャップ電極により、単一分子の伝導度を計測する手法であり、修飾塩基の検出にも適用可能である。¹⁾

それぞれの核酸塩基を計測した結果、AOMeはAMPよりも電気伝導度が高いことを見出した。さらにシグナルの波形全体の特徴を学習する機械学習を活用して識別を行った。識別結果を図1に示す。識別精度は0.70であり、膵癌診断に重要なAOMeの1分子検出と識別に成功した。本研究はバイオ試料中の癌マーカーを低侵襲に検出できる可能性を示し、膵癌早期発見手法の開発に寄与することが期待される。

1) Single-molecule RNA sequencing for simultaneous detection of m6A and 5mC. T. Ohshiro *et al.*, 2021, *Sci. Rep.*, 11, 19304

True Sample	Predicted Class	
	AOMe	AMP
AOMe	0.72 ±0.03	0.28 ±0.03
AMP	0.32 ±0.02	0.68 ±0.02

図1 AOMe と AMP の識別結果

老化原因 8-オキシグアノシンの 1 分子識別法の開発

(明星高等学校¹, 大阪大学²) ○國分亮¹, 大城敬人², 小本祐貴², 谷口正輝²
 Development of a Single-Molecule Identification Method for 8-Oxoguanosine, a Marker of Aging (¹ Meisei High School, ² Osaka University, ISIR) ○Ryo Kokubu¹, Takahito Ohshiro², Yuki Komoto², Masateru Taniguchi²

This study developed a highly sensitive and rapid detection method for 8-oxoguanosine(8-oxoG), an oxidative DNA damage marker. Produced by oxidative stress and a key factor in carcinogenesis, 8-oxoG's quantification faced sensitivity challenges. Using a nano-gap electrode device, we electrically detected 8-oxoG in DNA and distinguished it from unoxidized guanosine using machine learning, enabling significant discrimination. This technique promises efficient monitoring of 8-oxoG in pathological cells, offering potential as a biomarker for oxidative stress in cancer and aging.

Keywords : *Single-Molecule Detection; Nucleotide; Epigenetic modification; Nano-device*

超高齢化社会に突入した日本において、老化の影響をおさえて健康寿命を延ばすことは喫緊の課題である。そのため、分子レベルで老化を理解することは重要であり、老化の原因や指標となるマーカー分子の高感度で簡便な識別法の確立も重要である。これまで老化の原因の一つは、生体分子の酸化にあり、遺伝子の本体である DNA で最も酸化されやすいグアノシンは、8-オキシグアノシン(oxoG)となることが知られている(Fig.1).

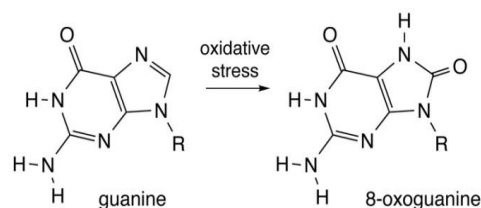


Fig.1 scheme of oxidization of guanine

本研究では DNA のグアノシンの酸化状態をモニタリングできる oxoG に注目し、この修飾分子の検出法として 1 分子検出法を用いることとした。これまで、ナノギャップ電極デバイスによる高感度・高速の電気計測技術を利用し、核酸塩基・アミノ酸などの生体分子の 1 分子識別に成功している¹⁾⁴⁾。測定溶液として、8-オキシグアノシン(oxoG)および対照分子であるグアニンの水溶液を濃度 1 μ M に調製しこれを用いた。この溶液を、ナノギャップ電極により高速電流計測を行った。その結果、1 分子ごとの電流シグナルを得ることに成功した。このシグナルから特徴量を抽出し、機械学習による 1 分子の識別を試みた。その結果、グアニンと oxoG との識別能が F1 値としては 0.8 以上とする学習器を作成することに成功した。この技術は病態細胞内の 8-oxoG の迅速なモニタリングと癌や加齢に伴う酸化ストレス評価の新たなバイオマーカーとしての応用が期待される。

引用: 1) Sci. Rep. 2021, 11, 19304, 2) Sci.Rep., 2019, 9, 3886, 3) Nat. Nanotech. 2014, 9,835-840 4) J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 15867–15873

紙基板分析デバイスによる唾液中マルチ成分分析

(公立大学法人山陽小野田市立山口東京理科大学) ○浅野 比
Multi-component analysis in saliva using a paper-based analytical device (Sanyo-Onoda City Univ.)○Hitoshi Asano

Point-of-care testing (POCT) in health management is extremely important for early detection and prevention of diseases. When conducting such tests on an individual basis, it would be extremely useful if they could be carried out simply and inexpensively without the need for experts or the use of analytical equipment. Paper-based analytical devices, or PADs, are one tool that enables these objectives. In this study, we investigated the analysis of saliva components using a paper-based analysis device.

Keywords : Paper-based Analytical Device; saliva; nitrite; uric acid; pH

健康管理における臨床現場即時検査 (POCT) は、病気の早期発見や病気を未然に防ぐ上で極めて重要である。このような検査を個人で行う場合、専門家を必要とせず、分析装置を使用することなく、簡便で安価に実施できれば非常に有用である。紙を基板とした分析デバイス (Paper-based Analytical Device)、すなわち PAD は、これらの目的を可能にするツールの一つである。本研究では紙基板分析デバイスによる唾液中の成分分析について検討した。

ここでは PAD を用い、発がんとの関連が指摘されている亜硝酸塩、痛風などの原因となる尿酸、基本機能をチェックする pH をターゲットとした。亜硝酸塩の定量には、スルファニルアミドと *N*-(1-ナフチル)エチレンジアミンとのジアゾカップリング反応を利用した比色法を採用した。尿酸の測定には、Cu(I)-2,2'-ビキノリン-4,4'-ジカルボン酸複合体の形成反応を用いた。pH 測定には、チモールブルー、メチルレッド、ブロモチモールブルー、フェノールフタレインの指示薬を混合したものを使用した。Fig. 1 に多成分 (亜硝酸塩、尿酸、pH) 分析用の PAD の一例を示す。

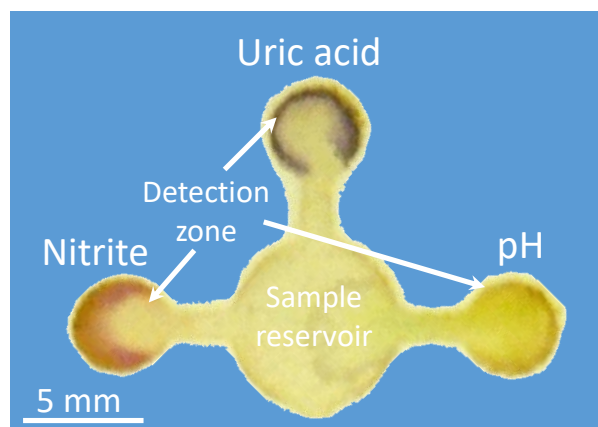


Fig. 1 PAD for analysis of nitrite, uric acid, and pH.

1. Sample wicks into the detection zones. 2. A digital camera digitizes the results. 3. An image editing software analyzes images.

がん化抑制にかかわる N4-アセチルシトシン(ac4C)の 1 分子識別法の開発

(京都府立洛北高等学校¹, 大阪大学²) ○中村美咲¹, 大城 敬人², 小本 祐貴², 谷口 正輝²

Development of a Single-Molecule Identification Method for N4-Acetylcytosine (ac4C) in Cancer Suppression (¹ *Kyoto Prefectural Rakuhoku High School*, ² *Osaka University*) ○ Misaki Nakamura¹, Takahito Ohshiro², Yuki Komoto², Masateru Taniguchi²

We developed a method to identify N4-acetylcytosine (ac4C) in RNA, a modification critical for cancer suppression, at the single-molecule level. Utilizing a nano-gap device crafted through precision microfabrication, we measured the electrical conductivity changes of individual molecules. The technique revealed a high discrimination ability between ac4C and unmodified cytosine, offering insights into the epigenetic changes and potential in cancer mechanism elucidation and therapeutic development. This advancement in single-molecule detection paves the way for deeper understanding of RNA modifications and their roles in cancer biology.

Keywords : RNA; Single-Molecule Detection; Tunnel-Current; Epigenetics

N4-アセチルシトシン (Fig.1) のアセチル化は、染色体を構造緩和させることで、遺伝子のオン状態の維持に関与することが知られており、遺伝子発現において重要な役割を果たしている。本研究では N4-アセチルシトシンを検出する方法に注目した。これまでに、質量分析法、NMR、HPLC を用いてアセチル基を反応して別の塩基に変換してシーケンシングする方法があるが、この方法では酵素反応を 100%させる必要がある。

本研究では、N4 アセチルシトシン(ac4C)を 1 分子量子計測法¹⁻⁴⁾により、高感度検出を目指した。実験は以下のようにして行った。まず、測定溶液として、ac4C および対照分子である C の水溶液を濃度 1 μ M に調製した。この溶液を、ナノギャップ電極により高速電流計測を行った。その結果、ac4C と C の 1 分子ごとの電流シグナルを得ることに成功した。これらのシグナルを、機械学習を用いて 1 分子の識別を試みた。ac4C と C のシグナルデータを学習し、テストデータの識別結果を F1 値で評価した。その結果 F1 値 0.8 以上の学習器を作成することに成功した。この技術は N4-アセチルシトシンの変化を調べることで、疾患の発生や進行に関与するエピジェネティックなメカニズムを解明し、新たな治療法や予防法の開発に寄与することが期待される。

引用: 1) Sci. Rep. 2021, 11, 19304, 2) Sci.Rep., 2019, 9, 3886, 3) Nat. Nanotech. 2014, 9,835-840 4) J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 15867–15873

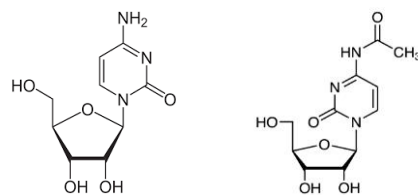


Fig.1 Molecular structures of cytosine (left) and N4 acetylcytidine (right)

双性イオン型蛍光性インジウム(III)錯体におけるアニオン応答

(阪教大¹・阪技術研²) ○久保 埜 公二¹・石原 有彩¹・柏木 行康²・谷 敬太¹・横井 邦彦¹

Anion Response of a Fluorescent Probe Based on Zwitterionic Indium(III) Complex
(¹Osaka Kyoiku University, ² Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)
○Koji Kubono¹, Arisa Ishihara¹, Yukiyasu Kashiwagi², Keita Tani¹, Kunihiko Yokoi¹

A newly fluorescent probe based on zwitterionic indium(III) complex with 8-quinolinol derivative has been characterized by UV-Vis and fluorescence spectroscopy to research anion response of the complex. The probe solution of zwitterionic indium(III) complex in water/methanol displayed fluorescence. In the addition of diphosphate to the probe solution, fluorescence spectra showed selective decrease of emission intensity. The probe complex was more sensitive than other previously reported probe ones. The mechanism of the turn-off sensing in the probe complex was discussed from the changes of absorption spectra in the titration of diphosphate.

Keywords : Fluorescent Probe; Anion Response; Quinolinol Derivative; Indium Complex; Zwitterion

アニオンは環境水中や生体内に微量ながら存在しており、生命活動において重要な役割を果たしている。当研究室ではアニオン分析試薬を合成し、蛍光分析法による微量定量の開発を行っており、これまで 8-キノリノール類にジピコジルアミンを導入した配位子と亜鉛(II)やインジウム(III)との金属錯体型蛍光アニオンプローブについて検討を行ってきた。しかし、これまでのプローブ錯体は水への溶解度がそれほど高くないものや、水溶液中での蛍光強度が低いものがある。そこで、水溶性で且つ蛍光強度の高い配位子 NaHL を開発し、この配位子と塩化インジウム(III)との錯体結晶を合成・単離した。X 線構造解析の結果、この錯体結晶は HL⁻と 2 つの塩化物イオンが配位し、5 分子の結晶水を含む $\text{InCl}_2(\text{HL}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であった。なお、配位子のキノリノールの OH プロトンは解離しているが、窒素原子に付加していることから、この錯体は双性イオン型であった。このプローブ錯体の水/メタノール溶液を調整して各種アニオン応答について調べたところ、二リン酸イオン (PPi) に対して高選択的な蛍光強度の減少が見られた(図 1)。PPi 添加した溶液の吸収スペクトルが配位子のみの溶液のスペクトルへと戻らないことから、水/メタノール溶液中ではこの錯体分子は少なくとも 1 つの塩化物イオンが解離し、これに PPi が配位することによって消光していると考えられる。

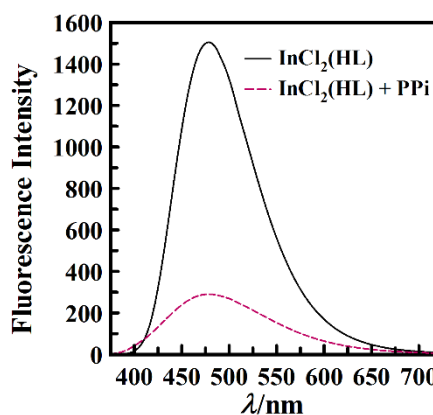


図 1. 蛍光スペクトル

フローリアクター内の反応温度分布からの速度論と反応熱の同時測定と予測モデルの構築

(横河電機株式会社) ○小川 潤一・眞鍋 優佳・中村 亮介・小竹 佑磨・稲村 一彦・久保 大輔

Simultaneous Characterization and Prediction Modeling of Reaction Kinetics and Enthalpy from Spatially Resolved Temperature Profiles in a Flow Reactor (*Yokogawa Electric Corporation*) ○Jun-ichi Ogawa, Yuuka Manabe, Ryosuke Nakamura, Yuma Otake, Kazuhiko Inamura, Daisuke Kubo

In process development, a quantitative understanding of reaction kinetics and reaction heat is important for optimal operation under safe conditions. Kinetics can be measured using methods based on the rate equation, and reaction heat can be measured using reaction calorimeters. However, the measurement of reaction rate constants involves laborious operations such as the preparation and the quantification of calibration curves. Therefore, we proposed a high-throughput measurement method to simultaneously determine the activation free energy ($\Delta G^\ddagger$) as a kinetic parameter and the reaction heat (ΔH) by using a flow reactor to measure temperature distribution in a flow channel¹⁾. In this study, we utilized this simultaneous measurement method to measure $\Delta G^\ddagger$ with multiple substrate combinations, taking the amidation reaction in peptide synthesis, and discussed the effect of substrate on the reaction rate. We also constructed a prediction model of $\Delta G^\ddagger$ based on the measured data using materials informatics, and demonstrated its potential for predicting the reaction rate with unknown substrate combinations.

Keywords : *Kinetics, Heat of Reaction, Flow Reactor, Materials Informatics*

プロセス開発において、反応の速度論と反応熱を定量的に理解することは、安全な条件下での最適操業に有用である。速度論は速度式に基づいた手法、反応熱は反応熱量計を用いることで測定できる。しかし速度論解析としての反応速度定数の測定では、検量線の作成と定量といった煩雑な操作が伴う。そこで、フローリアクターを用いて流路内の温度分布を測定することにより、反応速度定数を決定づける活性化自由エネルギー ($\Delta G^\ddagger$) と反応熱 (ΔH) を同時に求めるハイスループットな測定法を提案している¹⁾。本研究では、この同時測定法を活用し、ペプチド合成におけるアミド化反応を例に、 $\Delta G^\ddagger$ を複数の基質の組合せで測定し、基質が反応速度に与える影響について考察した。また、測定されたデータからマテリアルズインフォマティクスを活用し、 $\Delta G^\ddagger$ の予測モデルを構築し、未知の基質の組み合わせに対する反応速度予測の可能性を示した。

- 1) Imamura, Y.; Ogawa, J.; Otake, Y.; Itoh, H. Simultaneous Characterization of Reaction Kinetics and Enthalpy by Calorimetry Based on Spatially Resolved Temperature Profile in Flow Reactors. *Org. Process Res. Dev.* **2023**, 27 (3), 470.

謝辞：測定データのモデル化には、MI-6 株式会社への業務委託契約による成果を含みます。ここに感謝の意を表します。

ピレンを有した新規ジオール合成と 2-formylphenylboronic acid およびポリアミン存在下での蛍光挙動の検討

(同志社大学¹) ○村上 綺更¹・濱口 尚斗¹・太田 哲男¹・大江 洋平¹

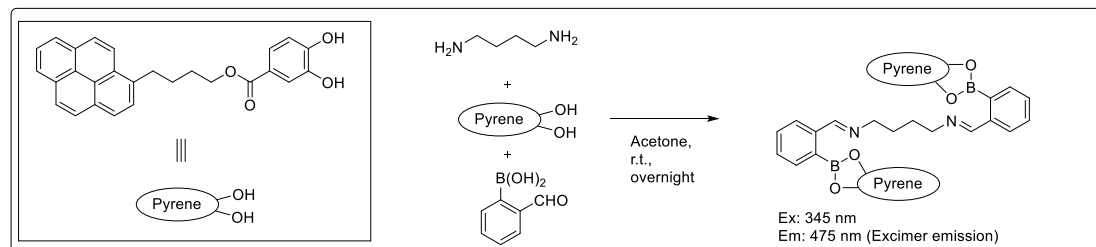
Synthesis of a novel diol having pyrene moiety and its fluorescence behavior in the presence of 2-formylphenylboronic acid and polyamine (¹*Doshisha University*) ○Kisara Murakami,¹ Naoto Hamaguchi,¹ Tetsuo Ohta,¹ Yohei Oe¹

Synthesis of a novel diol having pyrene moiety and its fluorescence behavior in the presence of 2-formylphenylboronic acid and polyamine were investigated. Thus, pyrene-tethered diol was prepared by the condensation reaction of 1-pyrenebutanol with 3,4-dihydroxybenzoic acid. 1,4-Diaminobutane was treated with the prepared diol and 2-formylphenylboronic acid in acetone to form the complex, which showed the expected excimer fluorescence at 475 nm.

Keywords : Fluorescence; Polyamine; Excimer; Pyrene

ポリアミン類の検出法として、ピレン誘導体によるエキシマー蛍光を利用した手法がある。蛍光体の一種であるピレンは、分子が互いに近接しても二量体を形成しないが、ピレン分子が光を吸収し励起状態となると、近接する他の基底状態のピレン分子と会合してエキシマーを形成する。このエキシマーからの発光現象をエキシマー蛍光と呼ぶ。このエキシマーの蛍光極大波長は 475 nm 付近であり、ピレンのモノマーが発する蛍光波長の 375 nm から大きく長波長にシフトする。本研究では、1-pyrenebutanol を基とした化合物と 2-formylphenylboronic acid、ポリアミンの三成分を用いた系において、蛍光波長が長波長シフトすることを明らかにした。

すなわち、1-pyrenebutanol と 3,4-dihydroxybenzoic acid の縮合反応にて、ピレンを有した新規ジオールを合成した。この化合物それ自体は 378 nm、398 nm の蛍光を示した。アセトン溶媒中、この化合物と 2-formylphenylboronic acid および 1,4-diaminobutane 存在下、室温で一晩攪拌した溶液は 475 nm の蛍光を示し、蛍光波長のシフトが確認された。この挙動は 1,5-diaminopentane、1,8-octanediamine、diethylenetriamine でも同様に観測された。



アルミニウムイオンと銅イオン濃度測定のための紙製デバイスの開発

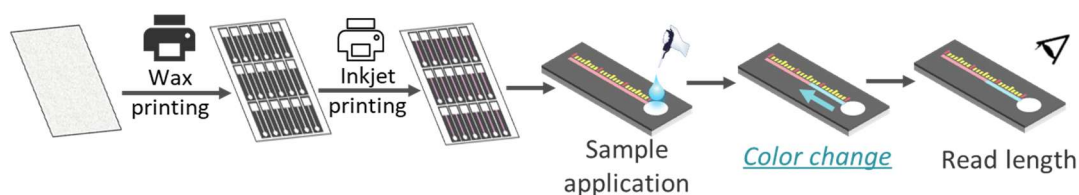
(慶応義塾大学¹・三菱重工業株式会社²) ○竹内 聡子¹、加登 絢¹、松原 龍一²、澤津橋 徹哉²、蛭田 勇樹¹、チッテリオ ダニエル¹

Paper-based analytical devices for semi-quantitative analysis of copper and aluminum ions (¹Keio University, ²Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.) ○Satoko Takeuchi¹, Aya Katoh¹, Ryuichi Matsubara², Tetsuya Sawatsubashi², Yuki Hiruta¹, Daniel Citterio¹

Currently, stationary analytical instruments are used to detect heavy metal concentrations. However, this method takes several days to obtain the results, because samples must be transported from the sampling site to the laboratory. In order to achieve rapid in-situ analysis, a distance-based analytical device was developed using paper, which has the advantage of being inexpensive and easy to obtain and transport. Hydrophobic channels were formed on filter paper using a wax printer for the devices. Indicators were then placed in the flow paths using an inkjet printer to enable semiquantitative copper and aluminum ion detection. We selected Zincon for copper ion detection and a mixture of CAS and CTAB for aluminium ion detection as the indicators. The concentration response was successfully obtained by actually printing these indicators on paper, applying the sample solution and reading the color-changed length.

Keywords : Colorimetric analysis, Microfluidic paper-based analytical device , heavy metals

現在、重金属の濃度測定には定置型の大型分析機器が広く用いられている。しかし、この方法は金属イオンのサンプリング場所から分析場所にサンプルを輸送する必要がある、コストと時間を要する点が課題である。そこで、迅速なその場分析を達成するため、安価で入手が容易、かつ運搬がしやすいという利点がある紙を基板として用いた距離型の分析デバイスを開発した。本デバイスには、濾紙にワックスプリンターを用いて疎水性の流路を形成した。その後、流路上に指示薬をインクジェットプリンターで印刷し、配置した。ターゲットイオンと指示薬との反応により、色変化した距離を測定することで半定量的な銅イオン及びアルミニウムイオンの検出を可能にした。指示薬は、銅イオンの検出には、Zincon 溶液を、アルミニウムイオンの検出には CAS と CTAB の混合溶液を用いた。実際に紙上にこれらの指示薬を印刷し、ターゲットを滴下し、変色長を読み取ることで濃度応答を得ることに成功した。



アカデミックプログラム [ポスター] | 11. 有機化学—構造有機化学：ポスター

2024年3月18日(月) 10:00 ~ 11:30 Poster会場2 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P2-1am] 11. 有機化学—構造有機化学

◆ 日本語

[P2-1am-01]

電子供与基をもつアントラセン大環状化合物の合成とフラーレンC₆₀との土星形錯体の形成○嶋原 勇希¹、鶴巻 英治¹、豊田 真司¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-02]

ジチアゾロピロロ[3,2-*b*]ピロールの合成と物性○後藤 章浩¹、薄葉 純一²、深澤 愛子² (1. 京大院工、2. 京大WPI-iCeMS)

◆ 日本語

[P2-1am-03]

新規分子バルブとピラー[6]アレーン連結体の合成研究

○野口 桜生¹、片山 知季¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-04]

外周部位を環状アルキル骨格で保護したヘリセン誘導体の合成と光物性

○志村 怜雄¹、劉 之博¹、廣瀬 崇至¹ (1. 京大)

◆ 日本語

[P2-1am-05]

ベンゼンに種々の様式で縮環したカルバゾール二量体の合成と物性

○前田 真輝¹、堂本 悠也¹、中村 洋介¹ (1. 群馬大)

◆ 日本語

[P2-1am-06]

アクリジン骨格を持つ新規アザヘリセンの合成とその物性解析

○中條 萌絵子¹、廣戸 聡¹ (1. 京大)

◆ 英語

[P2-1am-07]

アザボラ[6]ヘリセンの官能基化を基盤とした大環状分子の合成

○江 雨川¹、清水 宗治¹ (1. 九州大学)

◆ 日本語

[P2-1am-08]

キラル側鎖をもつ芳香族スクアルアミドの立体構造解析

○久山 和紗¹、片桐 幸輔²、川幡 正俊³、影近 弘之⁴、棚谷 綾¹ (1. お茶大院理、2. 甲南大理工、3. 昭和薬科大、4. 医科歯科大生材研)

◆ 日本語

[P2-1am-09]

ペンタピリンの効率的合成法の開発

○西村 優輝¹、倉橋 拓也¹ (1. 関学大院理工)

◆ 日本語

[P2-1am-10]

m-クォーターフェニル誘導体の温度制御によるキラリティー反転○金子 祥乃¹、武内 悠花、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-11]

フッ素化キュバンの単分子電子輸送特性の解明

○東尾 圭真¹、秋山 みどり¹、山田 亮²、大戸 達彦³、夢田 博一²、今堀 博¹ (1. 京大、2. 阪大、3. 名大)

◆ 日本語

[P2-1am-12]

アゾビフェニル-チオグリコシド連結体を用いたグリコシル化反応における選択性

○湧井 秀典¹、池田 茉莉²、篠塚 佑太¹、佐々木 要¹、幅田 陽一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-13]

オキシインドール型磁気異方性試薬によるキラル1級アミンの絶対配置決定

○木村 亮介¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工業大)

◆ 日本語

[P2-1am-14]

ブロモプロピニルベンゼン誘導体と3級アルコールの連結反応の検討

○松本 将明¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-15]

6-(ジエチルボリル)-1-(4-ピリジル)アズレン：フロー合成とDMAPとの反応

○若林 成知¹、檜垣 達也²、脇岡 正幸³、宅見 正浩⁴、中西 ひかり¹、大木 靖弘²、永木 愛一郎⁵ (1. 鈴鹿医療科学大保健衛生、2. 京大化研、3. 相模中研、4. 京大院工、5. 北大院理)

◆ 日本語

[P2-1am-16]

スクアレンを用いたイオン応答性ユニラメラ・ラージベシクルの自己組織化及び会合特性

○Ngoc Linh Tran¹、富永 健一^{1,2}、磯田 博子²、市川 創作²、有村 隆志^{1,2} (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 筑波大学)

◆ 英語

[P2-1am-17]

エチニルピリジン置換型カルバゾールを集積した三脚型分子の合成と性質

○藤川 雅崇¹、堂本 悠也¹、中村 洋介¹ (1. 群馬大学)

◆ 日本語

[P2-1am-18]

オキシエチレン長の変化が円筒状クリプタンド/銀錯体のアロステリック特性に与える影響

○熊谷 春希¹、二瓶 祐太郎¹、加茂 慎治¹、大塚 晃弘¹、藤澤 将暉¹、池田 茉莉²、桑原 俊介¹、幅田 揚一¹ (1. 東邦大学、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-19]

金属試薬を使わないクロスカップリングを用いた六環性縮環分子の合成

○野田 理温¹、岩澤 哲郎¹ (1. 龍谷大学大学院)

◆ 日本語

[P2-1am-20]

テトラベンゾクリセンの新しい合成経路

○池永 拓実¹、岩澤 哲郎¹ (1. 龍谷大学)

◆ 日本語

[P2-1am-21]

9-アザジベンゾ[a,f]ペンタレニルカチオンの合成と双性イオンTMM型構造に由来する非対称な環電流効果の発現

○山本 康貴¹、清水 大貴¹、松田 建児^{1,2} (1. 京都大学、2. 京都大学福井謙一記念研究センター)

◆ 日本語

[P2-1am-22]

アントラセン縮合V字形芳香族化合物のScholl反応：分子内環化生成物の構造と性質

○小林 萌²、鶴巻 英治¹、豊田 真司¹ (1. 東工大、2. 北里大)

◆ 日本語

[P2-1am-23]

テトラフェニルヘキサアザアントラセン (TPHA) のメタフェニレン架橋環状三量体の合成研究

○塩見 綜環¹、清水 大貴¹、松田 建児^{1,2} (1. 京大院工、2. 福井謙一記念研究センター)

◆ 日本語

[P2-1am-24]

新規ヘテロ[8]サーキュレンやヘテロ[10]サーキュレンの合成

○中川 蒼¹、松尾 悠佑¹、関 修平¹、田中 隆行¹ (1. 京都大学大学院工学研究科)

◆ 日本語

[P2-1am-25]

アズレノ[1,2-c]ピラン-1-オン類の合成と性質

○庄子 卓¹、笹原 二千花²、関口 龍太³、伊東 俊司³ (1. 日本大学、2. 信州大学大学院、3. 弘前大学大学院)

◆ 日本語

[P2-1am-26]

ジエタノテトラセン部分を組み込んだピンセット型分子の合成

○青木 もえ¹、森 重樹²、竹花 諒介、高瀬 雅祥³、奥島 鉄雄³、宇野 英満³ (1. 愛媛大理学部、2. 愛媛大ADRES、3. 愛媛大院理工)

◆ 日本語

[P2-1am-27]

プロペラキラリティーを有するπ電子系の合成と光学特性

○菅野 優海¹、森 重樹³、奥島 鉄雄²、宇野 英満²、高瀬 雅祥² (1. 愛媛大理、2. 愛媛大院理工、3. 愛媛大ADRES)

◆ 日本語

[P2-1am-28]

チオフェン縮環テトラセンの合成と反応

○百々 佳輝¹、坪井 由衣¹、村田 理尚¹ (1. 大阪工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-29]

インデノ[2,1-a]アズレン類の合成と反応性

○岩渕 正恭¹、庄子 卓¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P2-1am-30]

アリール基が置換したアズレン縮環フェナレノン類の合成研究

○石川 龍之介¹、庄子 卓¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P2-1am-31]

9, 10位にアリール基を有するテトラアリールフェナントレン誘導体の合成と光機能特性

○渡 琢朗¹、川瀬 毅¹、西田 純一¹ (1. 兵庫県立大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 機能有機化学研究室)

◆ 英語

[P2-1am-32]

ビベンゾフランの平面性向上のための内部Bi/Sb/As-O非共有結合相互作用

○王 從煥¹、安達 洋平¹、大下 浄治¹、隅田 滉史²、井本 裕顕²、中 建介² (1. 広島大、2. 京都工繊大)

◆ 日本語

[P2-1am-33]

ジセレニド結合を利用した σ 非局在電子系の拡張○小西 恭輔¹、古川 俊輔¹、斎藤 雅一¹ (1. 埼玉大院理工)

◆ 日本語

[P2-1am-34]

 σ 非局在電子系を有する分子の単分子電気伝導度○瀬古 紗弥¹、藤井 慎太郎²、斎藤 雅一¹ (1. 埼玉大院理工、2. 東工大理学院化学系)

◆ 日本語

[P2-1am-35]

水素結合を利用した共鳴の立体禁止によるビラジカルの三重項/一重項基底状態のスイッチング

○石田 尚行¹、芳賀 凧斗¹ (1. 電気通信大学)

◆ 日本語

[P2-1am-36]

2, 5, 8-トリブロモフェナレニルラジカルの合成と物性

○岸本 昌也¹、杉田 圭、西内 智彦¹、久保 孝史¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

[P2-1am-37]

ジアルキルアミド基の導入によるトリオキソトリアンギュレン大環状オリゴマーの可溶化

○早崎 真治¹、村田 剛志¹、森田 靖¹ (1. 愛知工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-38]

ガルビノール置換チオフエン化合物の合成・構造とハロクロミズム

○若林 勇希¹、秋田 素子¹ (1. 城西大院理)

◆ 日本語

[P2-1am-39]

テトラセンイミドとローソン試薬との反応に関する研究

○平井 慎剛¹、伊藤 巧夢¹、村田 理尚¹ (1. 大阪工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-40]

ジチエノチアボリン骨格含有非フラレンアクセプターの開発

○木村 誠¹、鈴木 航¹、吾郷 友宏¹、梅山 有和¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 英語

[P2-1am-41]

特異な三次元構造をもつ有機ホウ素化合物の開発

○中野 賢信¹、小野 克彦¹ (1. 名古屋工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-42]

C₆₀断片メテリケン骨格の量的供給経路の開発○植田 友規¹、岩澤 哲郎¹ (1. 龍谷大学)

◆ 日本語

[P2-1am-43]

πクラスター分子をメカノフォアとしたメカノポリマーの合成検討

○長谷川 翔一¹、西内 智彦¹、久保 孝史¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

[P2-1am-44]

光学活性体とラセミ体で異なる発光色を示すピリジニウム塩連結型フェナントロイミダゾール

○グエン クアン ユイ¹ (1. 大阪教育大学)

◆ 日本語

[P2-1am-45]

菌頭クロスカップリング反応を用いたカルバゾロファン誘導体の合成とその光物性

○千原 大明¹、正木 深雪¹、堀 一繁¹、久保埜 公二¹、種田 将嗣¹、坂東 正佳²、中野 環²、原田 拓典³、黄瀬 雄司⁴、辻井 敬亘⁴、谷 敬太¹ (1. 阪教育大、2. 北大触媒研、3. 大分大理工、4. 京大化研)

◆ 日本語

[P2-1am-46]

2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン誘導体の固体中での分子配列とその光物性

○植田 一正¹、林 稜也¹、木下 実咲¹、嵩原 綱吉²、鈴木 健之² (1. 静大、2. 阪大)

◆ 日本語

[P2-1am-47]

【講演取り下げ】柔粘性を有するアダマンタン誘導体の合成

○楠本 もえ¹ (1. 関西学院大学)

◆ 英語

[P2-1am-48]

[2+2]付加環化反応によって機能化されたドナーアクセプター分子の太陽光蒸気発生特性

○林 佳揚¹、道信 剛志¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-49]

D- π -A構造を持つイミダゾジアザボロール誘導体の合成と蛍光特性三浦 洋平¹、○築本 涼花¹、毛利 匡佑¹、吉岡 直樹¹ (1. 慶応義塾大学)

◆ 日本語

[P2-1am-50]

ナフトキノンを末端基とした非縮環型非フラレーンアクセプターの開発

○押谷 花衣¹、鈴木 航¹、西田 純一¹、川瀬 毅¹、梅山 有和¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

[P2-1am-51]

構造類似性ホスト・ゲスト系における近赤外リン光の発光増強

○仲矢 美涼¹、松本 泰昌²、石井 努¹ (1. 久留米高専、2. 九大先導研)

◆ 日本語

[P2-1am-52]

ベンゾチアジアゾール発光色素における蛍光・リン光制御

○平田 衣麗¹、石井 努¹ (1. 久留米高専)

◆ 日本語

[P2-1am-53]

キラルアミンの絶対配置決定を目指した新規クマリンプローブの合成

○後藤 優歌¹、荒木 玲人¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-54]

スピロ骨格をもつ新規分子スイッチの合成と光異性化反応

○野竹 萌加¹、中西 佳里奈¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-55]

シロイヌナズナの側根伸長を阻害する蛍光発光性分子の開発

○柴崎 光陽¹、山田 健、荒井 一輝、酒井 一樹、岡本 専太郎¹ (1. 神奈川大学)

◆ 日本語

[P2-1am-56]

円偏光発光を示す水溶性ヘリセンの静水圧効果および細胞導入

○岡村 伊織¹、中川 圭一²、豊田 真司¹、福原 学¹ (1. 東工大理、2. 東大院工)

◆ 日本語

[P2-1am-57]

ペンタセン二量体の一重項分裂におけるアルカリ金属イオン添加による動的制御

○桑原 知也¹、福原 学¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-58]

2-ベンゾイルイミダゾール誘導体を配位子とした有機ホウ素錯体のカップリング反応を用いた化学修飾と蛍光特性

三浦 洋平¹、○加藤 幹太¹、安藤 直行¹、毛利 匡佑¹、吉岡 直樹¹ (1. 慶應義塾大学)

電子供与基をもつアントラセン大環状化合物の合成とフラーレン C₆₀ との土星形錯体の形成

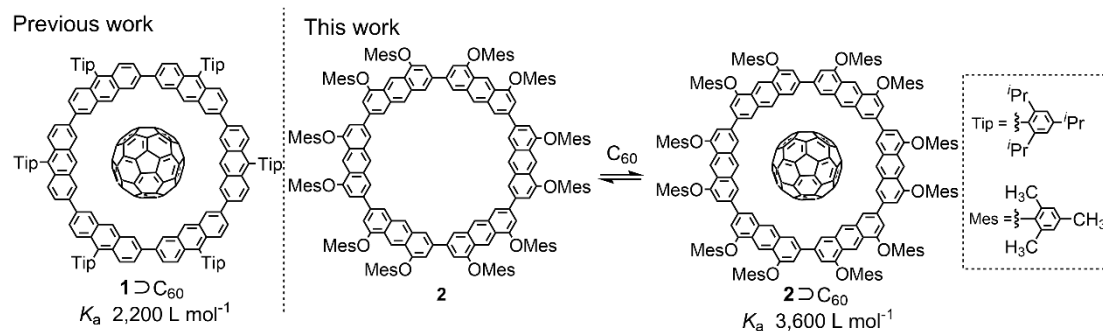
(東工大理) ○嶋原 勇希・鶴巻 英治・豊田 真司

Synthesis of Macrocyclic Compounds of Anthracenes with Electron-donating Substituents and Formation of Saturn-shaped Complex with C₆₀ (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuki Shigihara, Eiji Tsurumaki, Shinji Toyota

We reported the synthesis of 2,7-anthrylene cyclic hexamer **1** and its formation of Saturn-shaped complex with fullerene C₆₀ stabilized by multipoint C-H... π interactions^[1]. We here synthesized cyclic hexamer **2** with two electron-donating mesityloxy groups in each anthracene unit to investigate the substituent effect. Cyclic hexamer **2** was synthesized by Yamamoto coupling of the corresponding 2,7-dibromoanthracene in 16% yield. Formation of a Saturn-shaped complex with C₆₀ was confirmed by ¹H NMR and fluorescence quenching titration experiments. The association constant K_a was determined to be 3,600 L mol⁻¹ in toluene at 296 K, which was larger than that of **1**. This result suggests that the electron-donating substituents enhance the association with the guest molecules. The association constants were also determined for C₇₀ and other guests.

Keywords: Macrocyclic compounds; Yamamoto coupling; Saturn-shaped complex; Anthracenes; Fullerene

我々は、10 位に 2,4,6-トリイソプロピルフェニル基 (Tip 基) を持つアントラセンユニットを 2,7 位で直接連結した大環状六量体 **1** が、多点 C-H... π 相互作用によりフラーレン C₆₀ を包接した土星形錯体を形成することを報告した^[1]。本研究では、ホスト分子の電子状態が錯形成に及ぼす影響を調べる目的で、電子供与性のメシチルオキシ基 (OMes 基) を 4,5 位に導入したアントラセンユニットを用いて大環状化合物を合成し、C₆₀ 錯体の形成を調べた。目的の環状六量体 **2** は、対応する 2,7-ジブロモアントラセン誘導体の Yamamoto カップリングにより、収率 16% で合成した。¹H NMR および蛍光消光滴定により、**2** と C₆₀ の錯体形成を確認し、トルエン中 296 K での会合定数を K_a 3,600 L mol⁻¹ と決定した。この値は、**1** の場合比べて大きく、電子供与性の置換基が錯形成を促進することが示唆された。また、C₇₀ など他のゲストとの錯体についても会合定数を決定し、結果を比較した。



[1] Y. Yamamoto, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *57*, 8199.

ジチアゾロピロロ[3,2-*b*]ピロールの合成と物性

(京大院工¹・京大 WPI-iCeMS²) ○後藤 章浩¹, 薄葉 純一², 深澤 愛子²
 Synthesis and Properties of Dithiazolopyrrolo[3,2-*b*]pyrrole (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS), Kyoto University*) ○Akihiro Goto,¹ Junichi Usuba,² Aiko Fukazawa²

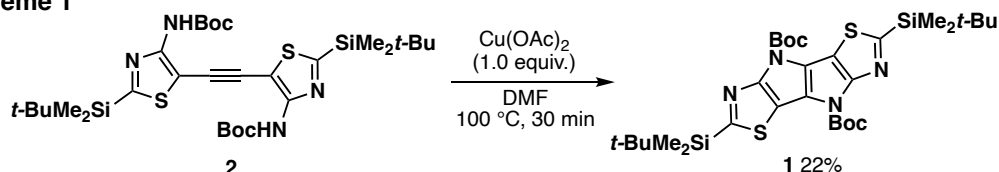
In this study, we successfully synthesized dithiazolopyrrolo[3,2-*b*]pyrrole **1**, an A–D–A type π -conjugated system with a fully fused structure, during our studies on the synthesis of novel nitrogen-containing antiaromatic π -conjugated systems. Quadrupolar-type π -conjugated systems in which electron donors (D) and acceptors (A) are linked in an A–D–A fashion are valuable as fundamental structures for various types of applications such as highly luminescent dyes, narrow-bandgap polymers, and non-fullerene acceptors, with various basic frameworks being investigated. However, it remains challenging to incorporate an A–D–A structure into a fully fused system. Based on the previously reported synthesis of indoloindole,¹ we thoroughly investigated the conditions for the intramolecular oxidative cyclization of di(4-amino-5-thiazolyl)acetylene **2** as a substrate leading to the successful synthesis of **1** in a moderate yield. The synthesis and properties of dithiazolopyrrolo[3,2-*b*]pyrrole derivatives with various substituents at both ends will also be reported.

Keywords : double cyclization, thiazole, pyrrole, polycyclic π -conjugated skeleton

電子供与体 (D) と電子受容体 (A) が A–D–A 型に連結した四重極子型の拡張 π 共役系は、高発光性色素や狭バンドギャップ半導体ポリマー、非フラーレンアクセプター材料の基本構造として有用であり、多様な基本骨格の組み合わせが研究されている。しかしながら、A–D–A 型構造を完全に縮環した構造の中に組み込むことは依然として容易ではない。このような背景のもと本研究では、新奇な含窒素反芳香族 π 共役系の合成研究の過程で、完全縮環構造をもつ A–D–A 型 π 共役系であるジチアゾロピロロ[3,2-*b*]ピロール **1** の合成に成功した。

既報のインドロインドールの合成反応¹を参考に、ジ(4-アミノ-5-チアゾリル)アセチレン **2** を基質とする分子内酸化的環化反応の条件を徹底的に検討した結果、ジチアゾロピロロ[3,2-*b*]ピロール **1** を中程度の収率で得ることに成功し (Scheme 1), **1** が青色の蛍光発光を示すことを明らかにした (λ_{em} = 403 nm, Φ_F = 0.20 in CH₂Cl₂)。本発表では、両端に種々の置換基をもつ誘導体の合成および物性についても報告する。

Scheme 1



1) J. Yu, Du. Zhang-Negrerie, Y. Du, *Org. Lett.* **2016**, 18, 3322.

新規分子バルブとピラー[6]アレーン連結体の合成研究

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○野口 桜生¹・片山 知季¹・池田 茉莉³・幅田 揚一^{1,2}・桑原 俊介^{1,2}

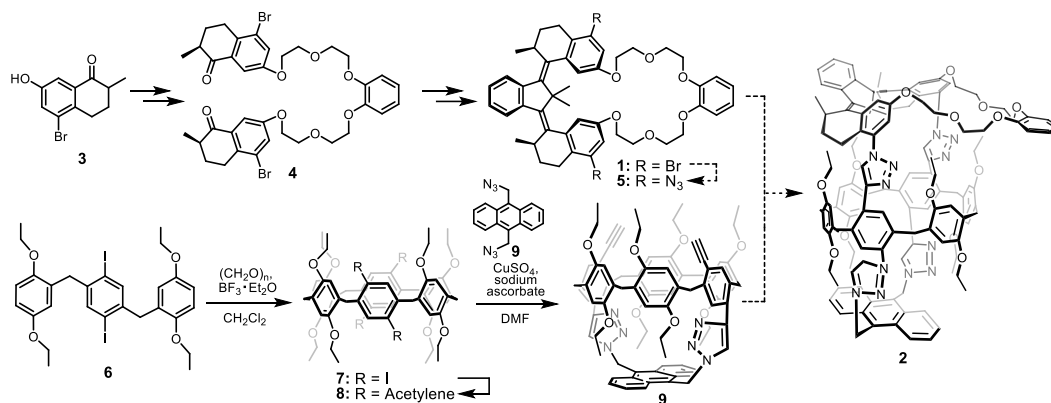
Synthetic study of molecular valve-pillar[6]arene conjugates (¹Department of Chemistry and ²Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, ³Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology) ○Oubu Noguchi,¹ Tomoki Katayama,¹ Mari Ikeda,³ Shunsuke Kuwahara,^{1,2} Yoichi Habata^{1,2}

Recently several groups have demonstrated artificial molecular machines, showing switches, gears, brakes, shuttles, and motors. We have reported a new molecular valve (**1**), which are expected to work as the one-directional molecular transport system by photo-irradiation. In this study, we designed a new molecular valve (**2**) in which the pillar[6]arene derivative is linked as a pocket. Since **2** can rotate the valve part in one direction by light, it is expected to transport the cationic molecule at the crown ether site to pillar[6]arene site by photo-irradiation. Here we will report the synthesis of pillar[6]arene derivative (**9**). Pillar[6]arene derivative (**7**) was synthesized from iodobenzene (**6**) with paraformaldehyde and BF₃. After introducing acetylenes into **7**, **9** was obtained by Huisgen cyclization using one equivalent of diazide **9**.

Keywords: Molecular machine; Pillar[6]arene; Molecular valve; Huisgen cycloaddition

近年、熱や光などの外部刺激に応答して機械的な動作を行う分子マシンの開発が行われている。われわれはこれまでに光照射によって中心のインダン部位が一方向に回転する分子バルブ **1** を報告した。本研究では、**1** とピラーアレーン誘導体との連結体 **2** を設計した。クラウンエーテル部位にカチオン分子を配位させた後、光照射によってインダン部位を回転させ、カチオン分子をピラーアレーン部位へ移動させることができるのではないかと考えた。

ヨードベンゼン誘導体(**6**)にパラホルムアルデヒドと BF₃ を作用させ、ピラー[6]アレーン誘導体(**7**)を得た。**7** に 4 つのアセチレンを導入した後、1 等量のジアジド **9** を用いた Huisgen 環化によりピラー[6]アレーン-アントラセン連結体(**9**)を得た。現在、**1** をアジド化した **5** と **9** の連結反応を検討中である。



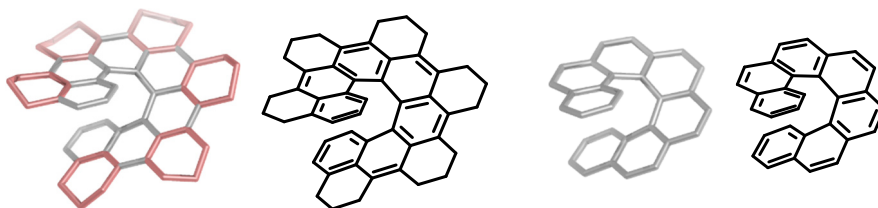
外周部位を環状アルキル骨格で保護したヘリセン誘導体の合成と光物性

(京大化研¹・JST さきがけ²) ○志村 怜雄¹・劉 之博¹・廣瀬 崇至^{1,2}
 Peripheral Protection of [7]Helicene and its effects on the Photophysical Properties (¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, ²*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*)
 ○Reo Shimura,¹ Zhibo Liu,¹ Takashi Hirose^{1,2}

Helical polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAHs) are expected to exhibit strong circular dichroism (CD) and circularly polarized luminescence (CPL) because of their helically-twisted electronic structures.¹ In terms of the application of chiral emitters, chemically stable chiral luminophores are required to create circularly-polarized organic light-emitting devices (CP-OLEDs).² In order to develop the molecular structure of chiral emitters that exhibit good luminescence properties in the solid state, it is necessary to elucidate the excited state dynamics in the solid state and their electronic interactions between the chiral emitter and the solid matrix. In this work, we focused on a [7]helicene derivative with partially saturated six-membered rings consisting of propylene group fused to the outer moiety of the helically twisted π -conjugated core, which was prepared according to the previously reported synthetic method.³ In this presentation, the effect of protecting the helical π -conjugated core with a cyclic alkyl skeleton on the luminescence properties will be discussed in detail.

Keywords : *Emission Properties; Chirality; Cyclic Alkyl Framework; Helicenes*

らせん状の歪みを持つ多環芳香族炭化水素 (HPAHs) は、らせん状に捻じれた分子軌道に由来して、良好な円二色性 (CD) および円偏光発光 (CPL) 特性を示すことが期待される^{1,2)}。固体状態で良好な発光特性を示すキラル発光体の分子構造を開拓するためには、固体状態におけるキラル発光色素の電子状態と励起状態ダイナミクスを解明する必要がある。本研究では、外周部位に部分的に飽和した六員環を縮環した[7]ヘリセン誘導体 (**1**) のユニークな分子構造に着目し³⁾、その光物性を調査することを目的とした。本発表では、らせん状の π 共役コアを環状アルキル骨格で保護した場合の発光特性への影響について量子化学計算の結果を踏まえて詳細に議論する。



1) Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1463. 2) D.-W. Zhang, M. Li, C.-F. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 1331. 3) Y. Nakakuki, T. Hirose, H. Sotome, H. Miyasaka, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4317.

ベンゼンに種々の様式で縮環したカルバゾール二量体の合成と物性

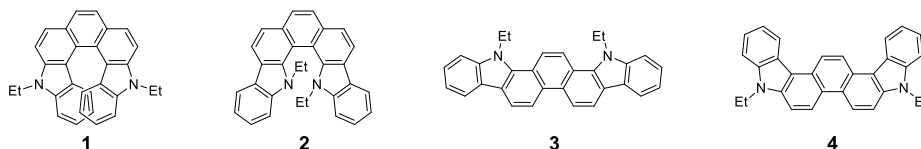
(群馬大院理工) ○前田 真輝・堂本 悠也・中村 洋介

Synthesis and Properties of Carbazole Dimers Annulated with a Benzene in Various Manners
(Graduate School of Science and Engineering, Gunma University) ○Masaki Maeda, Yuya Domoto, Yosuke Nakamura

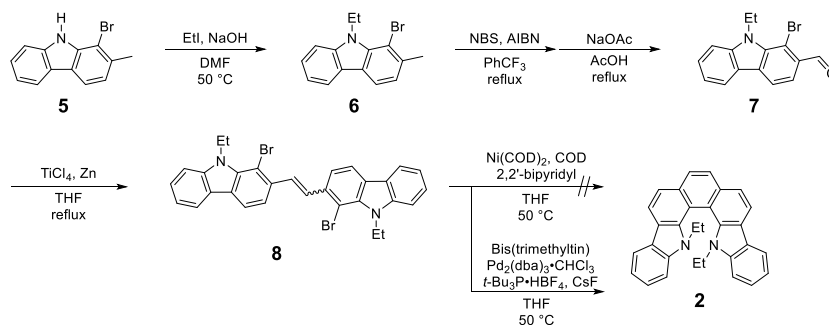
Carbazole dimer **2** with helical structure in which two carbazole moieties are annulated with a benzene was synthesized by Migita–Kosugi–Stille coupling using dibromide **8** and bis(trimethyltin), in order to compare its photophysical and electrochemical properties with those of **1** and clarify the effects of difference in the annulation manners on their properties.

Keywords : Carbazole, Fused Polycyclic Aromatic Compound, Photophysical Properties, Electrochemical Properties, Chiroptical properties

最近、当研究室ではベンゼン環に 2 つのカルバゾールが縮環し、らせん構造を有する **1** を合成し、光物理的特性、キロプティカル特性や電気化学的特性を明らかにした。本研究では、**1** と同様にらせん構造を有し、カルバゾールとベンゼン環の縮環様式が異なる化合物 **2** を合成し、縮環様式の違いが諸物性に及ぼす効果を明らかにすることとした。さらに、縮環様式の異なる **3, 4** についても合成することとした。



まず、**2** の合成に着手した (Scheme 1)。文献に従って合成した **5** のエチル化により **6** とした後、種々の酸化剤を用いてホルミル体 **7** の合成を試みたが、**7** は得られなかった。そこで NBS と AIBN を用いて **6** のメチル基をジブロモメチル基に変換した後、加水分解を行ったところ、**7** を得ることに成功した。**7** の McMurry 反応により **8** を得た後、**8** の Ni(COD)₂ を用いた Ullmann 反応によって **2** の合成を検討したが、**2** は得られなかった。次に **8** とビス (トリメチルスズ) との Migita–Kosugi–Stille 反応を検討したところ、¹H NMR と GC-MS により **2** の生成が示唆された。現在 **2** の単離を検討している。



Scheme 1

アクリジン骨格を持つ新規アザヘリセンの合成とその物性解析

(京大院人環¹⁾ ○中條 萌絵子¹・廣戸 聡¹

Synthesis and properties of novel aza[5]helicene with acridine backbone (¹*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*) ○Moeko Chujo,¹ Satoru Hiroto¹

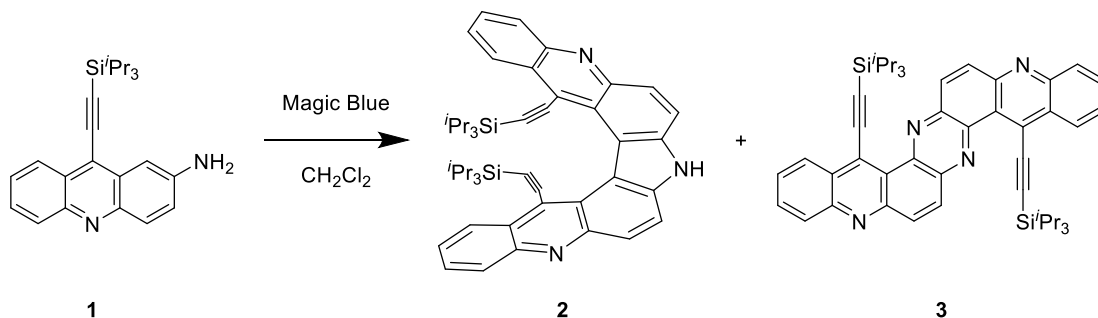
Helicenes are widely investigated π -conjugated molecules that have helical structures and excellent optical properties. Previously, we found a simple method for synthesizing π -extended azahelicenes with oligoacene backbone that exhibit excellent luminescence and chiral luminescence properties. Dye emitting and absorbing in the near-infrared region has been actively studied as a bioprobe, but there are few reports on helicene-based near-infrared dyes.

In this study, we synthesized novel helicene **2** with pyridine-type nitrogen for the purpose of exhibiting bathochromic shift, adding water solubility, and increasing molecular stability. Acridine **1** with an amino group and a triisopropylsilyl ethynyl group was prepared. In the oxidation of compound **1**, target compound **2** and compound **3** were successfully synthesized by using Magic Blue which is stronger oxidizing reagent than DDQ. Both compounds showed luminescence, and the luminescence showed interesting behavior in methylene chloride, changing upon addition of acid or light irradiation.

Keywords : Azahelicene; Acridine; Photochromism

ヘリセンは螺旋構造をもつ π 共役化合物であり、近年様々な類縁体が合成されている。当研究室ではこれまでにオリゴアセンを骨格とした π 拡張アザヘリセンの簡便な合成法を見出し、優れた発光およびキラル発光特性を示すことを報告している¹⁾。また、近赤外領域に発光および吸収を示す色素は、生体プローブとして盛んに研究されているが、ヘリセンをベースとした近赤外色素の報告は限られている。

本研究では長波長領域への吸収・発光の発現や水溶性の付与、化合物の安定性の増大を目的としてピリジン型の窒素原子を導入した新規ヘリセン **2** の合成を行った。具体的には、まず2位にアミノ基、9位にトリイソプロピルシリルエチニル基を持つアクリジン **1** を合成した。化合物 **1** を DDQ で酸化したところ目的化合物は得られず、より酸化力の強い Magic Blue を用いることで目的化合物 **2** および化合物 **3** の合成に成功した(Scheme 1)。化合物 **2** および **3** は発光を示し、その発光は塩化メチレン中で酸の添加や光照射によって変化するという興味深い挙動を示した。



Scheme 1. Oxidation of 2-amino-9-TIPSethynylacridine with Magic Blue.

1) Hiroto, S. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10333.

Synthesis of Large Macrocycles based on the Functionalization of Azabora[6]helicene

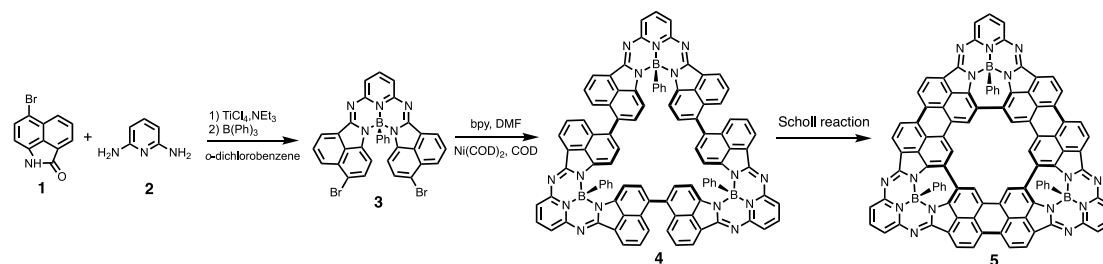
(Graduate School of Engineering, Kyushu University) ○Yuchuan Jiang, Soji Shimizu

Keywords: Helicene; Polyaromatic Hydrocarbon; Helicity; Macrocycle

Recently, heterohelicenes have attracted much attention because of their prominent chiroptical properties. In our previous study, a new synthetic method of heterohelicene was developed based on a Schiff base forming reaction.¹ Azabora[6]helicenes was successfully synthesized from commercially available 2,6-diaminopyridine and 6-bromobenzo[*c,d*]indole-2(1*H*)-one. Although its helical structure was elucidated by single-crystal X-ray diffraction analysis, we failed the chiral resolution due to the fast helical inversion in solution.

In this study, to further extend the synthetic chemistry of azabora[6]helicene, its peripheral functionalization and macrocyclization were investigated. The precursory azabora[6]helicene bearing bromine substituents was synthesized from 6-bromobenzo[*cd*]indol-2(1*H*)-one **1** and 2,6-diaminopyridine **2** under similar reaction conditions using *o*-dichlorobenzene as a solvent instead of toluene in the previous study. As a boron reagent, BPh₃•PPh₃ was used, and the target dibromo-substituted azabora[6]helicene (**3**) was obtained as an axially-phenyl-substituted form. Trimerization of **3** was conducted by Yamamoto coupling reaction using Ni(COD)₂ as a catalyst. The MALDI-TOF mass analysis revealed the formation of the trimer species (**4**). The compound was purified by silica gel and gel permeation chromatography for further characterization. Preliminarily, the ¹H NMR spectrum of **4** showed several signals probably due to the presence of structural isomers. Currently, the final Scholl reaction of **4** to obtain **5** is undertaken.

In this poster presentation, the synthesis and characterization of **3** and **4** and the progress in synthesizing **5** will be reported.



1) S. Shimizu, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 8722.

キラル側鎖をもつ芳香族スクアルアミドの立体構造解析

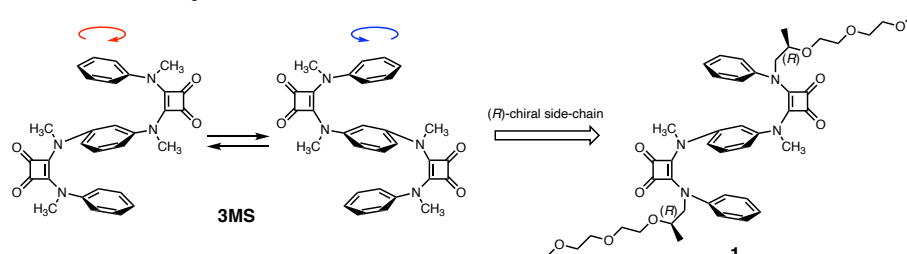
(お茶大院理¹・甲南大理工²・昭和薬科大³・医科歯科大生材研⁴) ○久山 和紗¹・片桐 幸輔²・川幡 正俊³・影近 弘之⁴・棚谷 綾¹

Structural property of aromatic squaramides with chiral side chains (¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University, ²Department of Chemistry of Functional Molecules, Faculty of Science and Engineering, Konan University, ³Faculty of Pharmaceutical Science, Showa Pharmaceutical University, ⁴Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University) ○Kazusa Kuyama¹, Kousuke Katagiri², Masatoshi Kawahata³, Hiroyuki Kagechika⁴, Aya Tanatani¹

Squaramide is a diamino derivative of squaric acid, a four-membered cyclic dibasic acid, and has cis/trans isomer depending on the partial double-bond character of the C–N bond. *N,N'*-Diphenylsquaramide exists in (trans, trans) form, while its *N,N'*-dimethylated compound existed in (cis, cis) form, in which two benzene rings locate at face-to-face position. Previously, we reported that an aromatic squaramide **3MS** consisting of three benzene rings linked by *N,N'*-dimethylsquaramide formed the helical and aromatic layered structure. In this study, to clarify the helical properties of aromatic squaramide, we synthesized compound **1** with optically active *N*-substituents. ¹H NMR study indicated that compound **1** has the aromatic layered structure in solution. CD spectra of **1** showed cotton effect and molecular ellipticity decreased as temperature rose in various solvents, which indicated that compound **1** adopt a dynamic helical structure with one-handed helical bias.

Keywords : Squaramide; Aromatic layers; Dynamic helical structure

スクアルアミドは、四員環構造を有するスクアリン酸のジアミノ誘導体であり、C–N 結合の部分二重結合性により cis, trans 異性体が存在する。*N,N'*-ジフェニルスクアルアミドは(trans, trans)型で存在し、*N,N'*-ジメチル化によって、2つの芳香環が向かい合った(cis, cis)型へと立体転換する¹⁾。演者らは、本性質を利用して、3つのベンゼン環を *N,N'*-ジメチルスクアルアミドで連結した化合物 **3MS** がらせん状の芳香族層状構造を形成することを報告した²⁾。本研究では、本化合物のらせん分子としての性質を明らかにすることを目的に、光学活性なエチレングリコール鎖を導入した化合物 **1** を合成し、立体構造および不斉誘導の有無を解析した。¹H NMR スペクトル測定より、**1** は溶液中で芳香族層状構造をとることがわかった。また、UV/CD スペクトル測定より、種々の溶媒中でコットン効果が見られ、**1** が一方向巻きに偏った動的らせん構造をとることが示された。



1) Muthyala, R. S. et al. *Org. Lett.* **2004**, 6, 4663-4665.

2) Arimura, M. et al. *ChemPlusChem.* **2021**, 86, 198-205.

ペントピリンの効率的合成法の開発

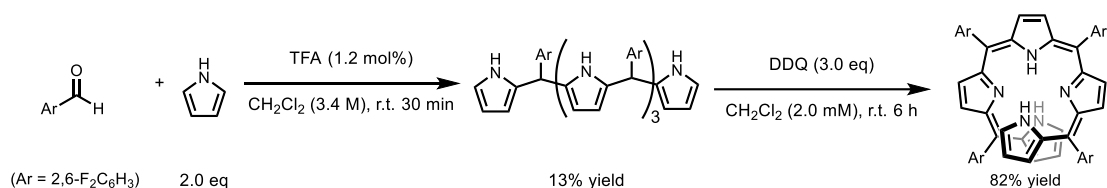
(関西学院大院理工) ○西村 優輝・倉橋 拓也

Development of efficient synthesis method of Pentapyrrins (*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin*) ○Yuki Nishimura, Takuya Kurahashi

meso-substituted oligopyrromethanes are important precursors for the synthesis of substituent-converted and isomeric porphyrins. And the oxidized oligopyrromethane is known as oligopyrrins. Recently, the synthesis of a double helical structure using tripyrrin has reported, but there are only a few synthetic examples of pentapyrrin, the smallest helical construct as a single oligopyrrin. The synthesis of pentapyrrin has been reported by the solvent-free and catalyst-free condensation reaction of pyrrole with pentafluorobenzaldehyde, followed by oxidation with DDQ, but this reaction does not proceed with any aldehyde other than pentafluorobenzaldehyde. This reaction does not proceed with aldehydes other than pentafluorobenzaldehyde.²⁾ In this study, I attempted to develop a precise and efficient synthetic method of π -conjugated helical pentapyrrins. I achieved the synthesis of pentapyrrins in high yield and stable reproducibility.

Keywords : Helical structure; Oligopyrrin; Pyrrole; Oligomer; Multimer

meso-置換オリゴピロメタンは、置換基の変換や異性化ポルフィリンを合成するための重要な前駆体である。そして、オリゴピロメタンが酸化したものはオリゴピリンとして知られている。近年、トリピリンを用いた二重らせん構造体の合成が報告されているが、単一オリゴピリンとしての最小らせん構築体である、ペントピリンについての合成例は数少ない¹⁾。ピロールとペンタフルオロベンズアルデヒドの無溶媒・無触媒下縮合反応、続く DDQ による酸化によるペントピリンの合成が報告されているが、この反応はペンタフルオロベンズアルデヒド以外のアルデヒドでは進行しない²⁾。そこで本研究では、ペントピリンの精密かつ効率的合成法の開発を検討し、高い収率および安定した再現性を示すことを新たに見出した。



1) Y. Fukuda, Y. Akamatsu, M. Umetani, K. Kise, K. Kato, A. Osuka, T. Tanaka, *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, *21*, 1158-1162. K. Ueta, M. Umetani, A. Osuka, G. Dan Pantos, T. Tanaka *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 2617-2620.

2) Z. Gross, N. Galili, L. Simkhovich, I. Saltsman, M. Botoshansky, D. Bläser, R. Boese, I. Goldberg *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 599-602.

m-クォーターフェニル誘導体の温度制御によるキラリティー反転

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○金子 祥乃¹・武内 悠花¹・池田 茉莉³・幅田 揚一^{1,2}・桑原 俊介^{1,2}

Temperature-tunable inversion of chirality in *m*-quarterphenyl derivatives (¹*Faculty of Science and* ²*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* ³*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Yoshino Kaneko,¹ Yuka Takeuchi,¹ Mari Ikeda,³ Yoichi Habata,^{1,2} Shunsuke Kuwahara^{1,2}

Recently, research on controlling the chirality of molecules using external stimuli, such as light and heat, has attracted attention. We have previously reported a quaterphenyl derivative (**1**) to determine the absolute configurations of acyclic primary amines^[1]. We also reported the chirality inversion of (1*R*,2*R*)-**2** depending on the solvents.

We report here that the similar chirality inversion of (1*R*,2*R*)-**2** can be controlled by changing the temperature of the solvents. The CD spectra of (1*R*,2*R*)-**2** in 1,1,1,3-tetrachloropropane/1-propanol (99/1) at 323 K exhibits Cotton effects due to the exciton coupling between the two biphenyl chromophores; $\lambda = 300$ nm ($\Delta\epsilon = +3.0$) and $\lambda = 270$ nm ($\Delta\epsilon = -5.5$). The positive exciton chirality indicates that the two long axes in the biphenyl chromophores constitute an *P* twist. The CD intensity decreased as the measurement temperature was lowered, and the sign of the Cotton effects reversed below 273 K (Fig. 1).

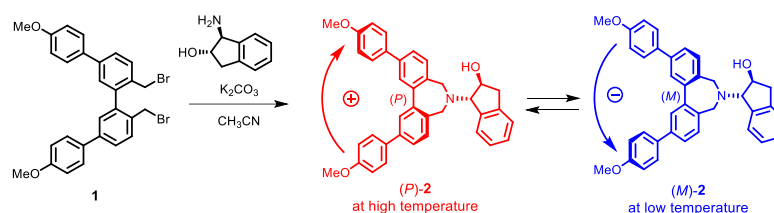
Keywords : Chirality inversion; Chiral Amine; CD Spectrum; *m*-Quarterphenyl derivative

近年、光や熱などの外部刺激により分子のキラリティーを制御する研究が盛んに行われている。

我々はこれまでにキ

ラル1級アミンの絶対配置決定に有効な *m*-クォーターフェニル誘導体 **1** を報告した^[1]。また、**1** と(1*R*,2*R*)-1-アミノ-2-インダノールを反応させた連結体(1*R*,2*R*)-**2** は、溶媒の種類によって2つのビフェニル発色団間のねじれが反転することを報告した。今回、測定温度を変えるだけでねじれが反転する現象を見出したので報告する。(1*R*,2*R*)-**2** を1,1,1,3-テトラクロロプロパン/1-プロパノール (=99/1) 混合溶媒に溶解させ 323 K で CD スペクトルを測定した結果、300 nm に正、270 nm に負の励起子型の Cotton の効果が観測された。測定温度を下げていくに従い CD の強度は減少し、273 K 以下で正負の符号が逆転した。このねじれの反転挙動の詳細について報告する予定である。

[1] Kuwahara, S.; Nakamura, M.; Yamaguchi, A.; Ikeda, M.; Habata, Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5738–5741.



Scheme 1

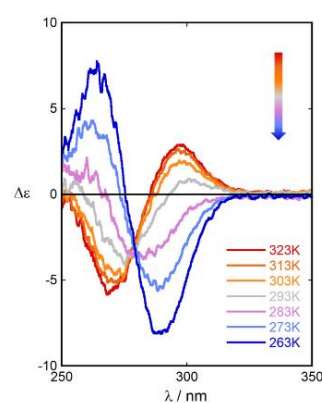


Fig.1. CD spectra of (1*R*,2*R*)-**2**. [**2**] = 2×10^{-4} M in 1,1,1,3-tetrachloropropane and 1-propanol (99/1).

フッ素化キューバンの単分子電子輸送特性の解明

(京大院工¹・阪大院基礎工²・名大院工³・京大 iCeMS⁴・京大 ILAS⁵) ○東尾 圭真¹・秋山 みどり¹・山田 亮²・大戸 達彦³・夢田 博一²・今堀 博^{1,4,5}

Single-molecule electron transfer properties of fluorinated cubanes(¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ³*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, ⁴*iCeMS, Kyoto University*, ⁵*ILAS, Kyoto University*) ○Keima Higashio,¹ Midori Akiyama,¹ Ryo Yamada,² Tatsuhiko Ohto,³ Hirokazu Tada,² Hiroshi Imahori^{1,4,5}

We investigate the electrical conductance (G) of fluorinated cubanes, with a particular focus on the potential contribution of the LUMO within the cube to electrical conduction.¹ We employed the scanning tunneling microscopy-break junction (STM-BJ) method to measure the G of individual molecules. The conductivities of both fluorinated cubane derivatives (**CubF**) and their non-fluorinated counterparts (**CubH**) were measured using the STM-BJ method, yielding the results of $10^{-3.1} G_0$ and $10^{-4.1} G_0$, respectively (where $G_0 = e^2/h$ represents quantized conductance). These results clearly demonstrated the impact of fluorination on G . In the presentation, the conduction mechanism will also be discussed.

Keywords : Fluorine; Cubane; Single-Molecule; Electron Transfer; STM-BJ

2022年に全フッ素化キューバン(C₈F₈)が合成され、その電子受容性が証明された^[1]。C₈F₈では、フッ素原子の高い電気陰性度と立方体型構造のために、8本のC-F結合の σ^* 軌道が骨格内部で効果的に重なる。生成した低エネルギー準位のLUMOを利用して、立方体内部に電子を受容できる。今回我々は、このLUMOを介した電気伝導に着目した。立方体骨格内部に局在したLUMOは三次元井戸型ポテンシャルと類似しており、この軌道を介した電荷輸送のメカニズムは特異なものとなると考えた。

単分子電気伝導度は走査型トンネル顕微鏡ブレークジャンクション(STM-BJ)法を用いて測定した。この方法では、一定電圧を印加したAuの探針と基板の間に分子を架橋させた際に流れる電流を測定することで電気伝導度を測定する^[2]。Auへの配位部位としてシアノ基を導入した1,4-ジシアノ-2,3,5,6,7,8-ヘキサフルオロキューバン(**CubF**)を設計した。**CubF**と1,4-ジシアノキューバン(**CubH**)の単分子電気伝導度を測定し、比較した。**CubF**は $10^{-3.1} G_0$ ($G_0 = e^2/h$ は量子化コンダクタンスという定数)、**CubH**は $10^{-4.1} G_0$ の電気伝導度を示し、キューバン骨格をフッ素化すると電気伝導度が1桁向上することが分かった。発表では、伝導機構についても論じる。

[1] M. Sugiyama, M. Akiyama, Y. Yonezawa, K. Komaguchi, M. Higashi, K. Nozaki, T. Okazoe, *Science* **2022**, 377, 756

[2] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 4318

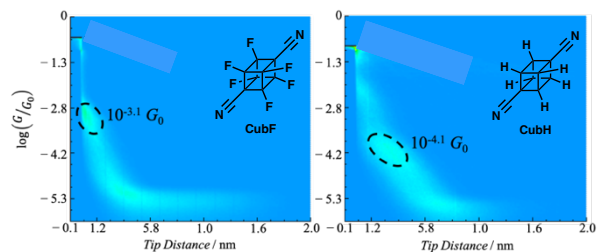


Figure 1. Two-dimensional conductance vs distance histograms for **CubF** (left) and **CubH** (right).

アゾビフェニル-チオグリコシド連結体を用いたグリコシル化反応における選択性

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大³) ○湧井秀典¹・篠塚裕太¹・池田茉莉³・佐々木要¹・幅田揚一^{1,2}・桑原俊介^{1,2}

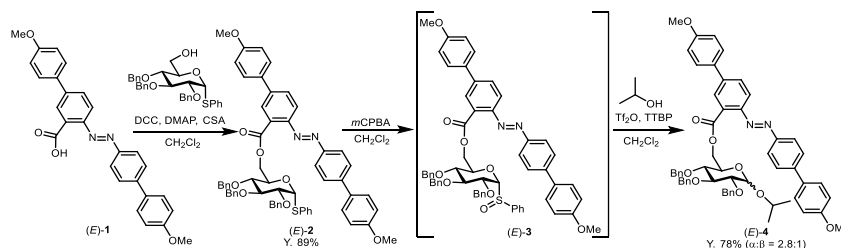
Synthesis and Conformational Analysis of Azobiphenyl-glycoside Conjugates (¹*Faculty of Science and* ²*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* ³*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*)○Hidenori Wakui,¹ Yuta Shinozuka¹, Mari Ikeda³, Kaname Sasaki¹, Yoichi Habata^{1,2}, Shunsuke Kuwahara^{1,2}

Glycoside side chain conformation is an important factor in the control of the reactivity at the anomeric center. we designed a new azobiphenyl derivative (*E*)-**1** to control the side chain conformation in the glycosides by *E-Z* photoisomerization of the azobenzene unit. Previously, we synthesized an azobiphenyl-glycoside linkage and reported that the conformation of the 6-position of the glycoside changed before and after *E-Z* photoisomerization. Here, we report the synthesis and the glycosylation of azobiphenyl-thioglycoside linkage (*E*)-**2**. (*E*)-**1** was condensed with thioglycosides using DCC, DMAP, and CSA to obtain (*E*)-**2** in 89% yield. After oxidation of (*E*)-**2** by *m*CPBA, (*E*)-**4** was obtained in 89% yield ($\alpha:\beta = 2.8:1$) by glycosylation with isopropanol. We will also report the α/β stereoselectivity in the glycosylation using (*Z*)-**2**.

Keywords : Azobiphenyl; Photoisomerization; Glycosylation; Conformational analysis

近年、グリコシド側鎖の配座を制御することで、アノマー位におけるグリコシル化反応の反応性を制御する研究が行われている。我々は、アゾベンゼン部位の *E-Z* 光異性化によりグリコシドのヒドロキシメチル基側鎖の配座を制御することを目的として、アゾビフェニル誘導体(**1**)を設計した。これまでにアゾビフェニル-グリコシド連結体を合成し、光異性化前後でグリコシドの 6 位部分の立体配座が変化したことを報告した。今回、チオグリコシドと **1** を連結し、*E-Z* 光異性化によるグリコシル化反応の立体選択性の検討を行った。**1** とチオグリコシドを DCC, DMAP, CSA 条件下で縮合し、アゾビフェニル-チオグリコシド連結体(*E*)-**2** を 89%の収率で得た。*m*CPBA を用いて(*E*)-**2** のスルフィドを酸化した後、イソプロパノールを糖受容体としてグリコシル化反応を行った結果、

$\alpha:\beta = 2.8:1$ の選択性で(*E*)-**4** が得られた。*(Z)*-**4** のグリコシル化反応についても報告する予定である。



Scheme 1

オキシインドール型磁気異方性試薬によるキラル 1 級アミンの絶対配置決定

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○木村 亮介¹・池田 茉莉³・幅田 揚一^{1,2}・桑原 俊介^{1,2}

Oxindole-type chiral derivatizing reagents for stereochemical assignments of primary amines (¹Department of Chemistry and ²Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, ³Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology)
○Ryosuke Kimura,¹ Mari Ikeda,³ Yoichi Habata^{1,2}, Shunsuke Kuwahara^{1,2}

A convenient method for determining the absolute configuration of chiral alcohols is to use a chiral derivatizing agent (CDA)¹⁾. Usually, a chiral alcohol is converted into diastereomers by the CDA, and the differences in the chemical shifts ($\Delta\delta_{RS}$) of the diastereomers in ¹H NMR are compared. However, when this method is applied to chiral amines, the $\Delta\delta_{RS}$ value becomes small due to the presence of conformers, and the absolute configuration determination may become a problem. Recently, we designed new oxyindole derivatives, (*S*)- and (*R*)-**1**, for the absolute configuration determination of chiral amines. (*S*)- and (*R*)-**1** were connected with (*R*)-**2** to yield the conjugates (*S,R*)-**3** and (*R,R*)-**3** in quantitative yield, respectively. ¹H NMR measurements of (*S,R*)-**3** and (*R,R*)-**3** showed that the ethyl group in (*R,R*)-**3** and the methyl group in (*S,R*)-**3** were high field shifted due to anisotropy effects by the indole ring. Application to various primary amines will also be reported.

Keywords : Chiral derivatizing agent; Determination of the absolute configuration; Chiral primary amine; Oxindole

キラルアルコールの簡便な絶対配置の決定法として、磁気異方性試薬を用いる方法がある¹⁾。これはアルコールに磁気異方性試薬を連結させ、生成した2種類のジアステレオマーの¹H NMR スペクトルを解析することにより絶対配置を決定する方法である。しかしこの方法をキラルアミンに適用した場合、配座異性体の存在により化学シフト差が小さくなり、絶対配置決定の問題になることがある。本研究ではキラルアミンの簡便な絶対配置決定を目指し、新規オキシインドール誘導体(*S*)-、(*R*)-**1**を合成した(図1)。キラルアミン(*R*)-**2**と(*S*)-**1**および(*R*)-**1**を炭酸カリウム存在下 THF 中で混合し、連結体(*S,R*)-**3**と(*R,R*)-**3**を定量的に得た。¹H NMR を測定したところ、インドール環に由来する磁気異方性効果で(*R,R*)-**3**ではエチル基が、(*S,R*)-**3**ではメチル基が大きく高磁場シフトした。種々のキラル1級アミンへの適用も報告する。

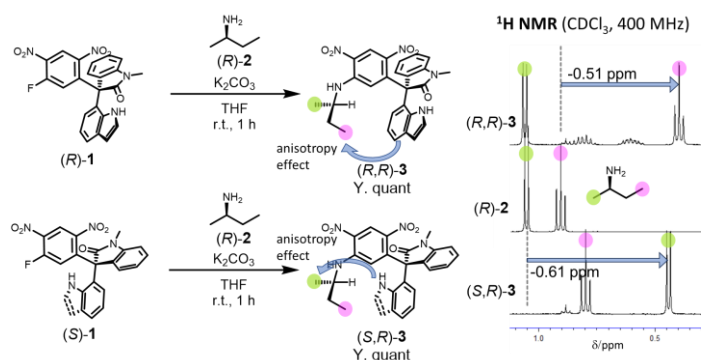


図1. オキシインドール誘導体(**1**)によるキラルアミン類の絶対配置決定

1) Seco, J. M.; Quinoa, E.; Riguera, R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 17.

ブロモプロピニルベンゼン誘導体と 3 級アルコールの連結反応の検討

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○松本 将明¹・堀田 拓希¹・池田 茉莉³・幅田 揚一^{1,2}・桑原 俊介^{1,2}

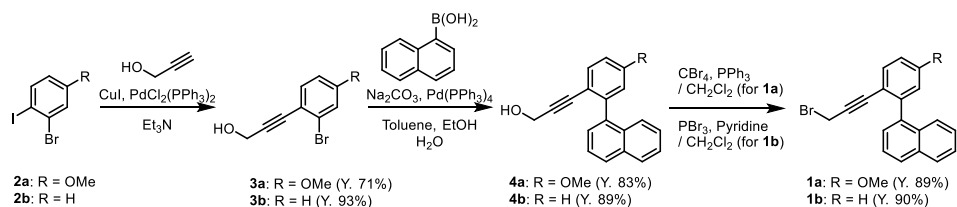
Coupling reaction between bromopropynylbenzene derivatives and tertiary alcohols
(¹Department of Chemistry and ²Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, ³Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology)
○Masaaki Matsumoto,¹ Hiroki Horita,¹ Mari Ikeda,³ Shunsuke Kuwahara,^{1,2} Yoichi Habata^{1,2}

The development of practical methods to determine the absolute configuration of chiral compounds is important in the fields of chemistry and pharmacology. In some cases, derivatization methods may be employed for this purpose. However, tertiary alcohols often pose a significant challenge for the derivatization due to their steric hindrance.

We design a novel bromopropynylbenzene derivative (**1a**). We expected that (i) **1a** would couple readily with chiral tertiary alcohols, (ii) information on the absolute configurations of the alcohols would be transcribed into a spatial arrangement of propynylbenzene and naphthalene units which is detected directly by the CD method. We synthesized **1a** from methoxybenzene derivative (**2a**). The coupling reaction of **1a** with tertiary alcohols will also be reported.

Keywords : Chiral tertiary alcohols; Determination of absolute configuration; CD spectrum

三級アルコールは立体障害が大きいので、絶対配置決定のための誘導体化が困難である場合が多い。例えば、キラル二級アルコールの絶対配置決定で汎用される絶対配置決定試薬をキラル三級アルコールへ適用した報告があるが、連結反応の収率が 10%程度と低いことに課題が残っている^[1]。そこで本研究ではキラル三級アルコールと容易に反応すると考えられる新規ブロモプロピニルベンゼン誘導体 (**1a**) を設計した。**1a** を三級アルコールに連結することにより、キラリティーの情報がオルト位のナフチル基のねじれに伝播する。そのねじれを CD スペクトルで検出することで絶対配置を決定できると考えた。**1a** の合成はスキーム 1 に従って行った。メトキシベンゼン誘導体 (**2a**) とプロパルギルアルコールの菌頭カップリングの後、1-ナフチルボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応によりアルコール (**4a**) を合成した。**4a** の構造は X 線結晶構造解析から確認した。**4a** を臭素化し、目的の **1a** を合成した。**1a** および同様の方法で合成した **1b** と三級アルコールとの連結反応についても報告する。



スキーム 1.

[1] Takahashi, H.; Kato, N.; Iwashima, M.; Iguchi, K. *Chem. Lett.*, **1999**, 28, 1181-1182.

6-(ジエチルボリル)-1-(4-ピリジル)アズレン: フロー合成と DMAP との反応

(鈴鹿医療科学大保健衛生¹・京大化研²・相模中研³・京大院工⁴・北大院理⁵)

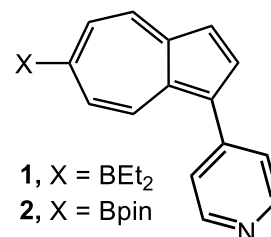
○若林 成知¹・檜垣 達也²・脇岡 正幸³・宅見 正浩⁴・中西 ひかり¹・大木 靖弘²・永木 愛一郎⁵

6-(Diethylboryl)-1-(4-pyridyl)azulene: Flow Synthesis and Reaction with DMAP (¹Faculty of Health Science, Suzuka University of Medical Science, ²Institute for Chemical Research, Kyoto University, ³Sagami Chemical Research Institute, ⁴Graduate School of Engineering, Kyoto University, ⁵Graduate School of Science, Hokkaido University) ○ Shigeharu Wakabayashi,¹ Tatsuya Higaki,² Masayuki Wakioka,³ Masahiro Takumi,⁴ Hikari Nakanishi,¹ Yasuhiro Ohki,² Aiichiro Nagaki⁵

The title compound is of great interest from the viewpoint of the chirality and solvatochromism in the self-assembled oligomer. The flow microreactor systems improved the synthesis significantly and we clarified the formation of the cyclic trimer. Addition of DMAP to the solution of **1** in chloroform produced the color change from red to violet. The color change due to self-assembly and DMAP complexation are supported by DFT calculations.

Keywords: Borylpyridine; Azulene; Flow Synthesis; Color Change; DFT Calculation

表題化合物**1**が形成する会合体は、キラリティーやソルバトクロミズムなどの観点から興味もたれる。合成は相当する臭素体、*n*-ブチルリチウムとジエチルメトキシボランをフローマイクロ法により反応させ行った。得られた**1**は¹¹B NMR、ESIMSスペクトルなどから、環状3量体を形成していると考えられる。吸収波長は532 nm (赤色)で、非会合性のピナコラトボリル体**2** (λ_{max}: 588 nm, 青色)に比べ、約50 nm短波長に観測された。



1のクロロホルム溶液に DMAP のクロロホルム濃厚溶液を加えると、吸収波長は 549 nm (紫色)と長波長シフトし、等吸収点が 587 nm に観測された (**Figure 1**)。得られた生成物の NMR、ESIMS スペクトルから、環状 3 量体は崩れ **1**・DMAP 錯体が生じたと考えられる。**1**の自己集合による短波長シフトおよび DMAP 配位による長波長シフトは、DFT 計算によっても支持された。

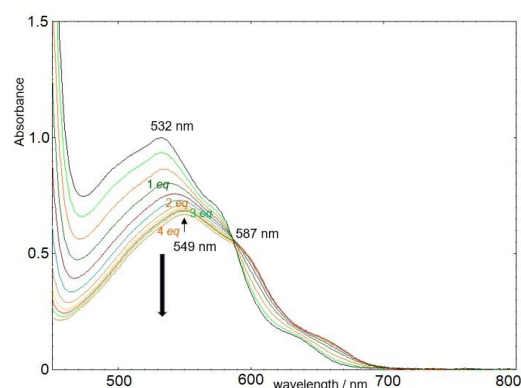


Figure 1 Color Change of **1** upon the addition of DMAP.

スクアレンを用いたイオン応答性ユニラメラ・ラージベシクルの自己組織化及び会合特性

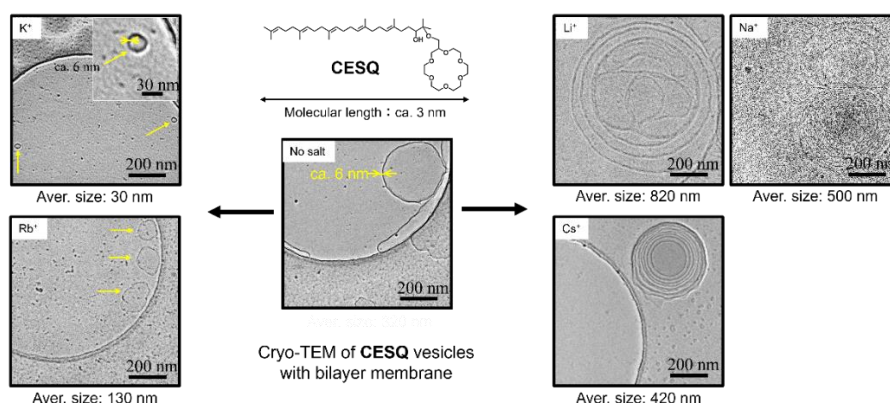
(産業技術総合研究所¹・筑波大学²) ○Ngoc Linh Tran¹・富永 健一^{1,2}・磯田 博子²・市川 創作²・有村 隆志^{1,2}

Self-organization and aggregation properties of ion-responsive unilamellar large vesicles derived from squalene (¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ²University of Tsukuba) ○Linh Ngoc Tran,¹ Kenichi Tominaga,^{1,2} Hiroko Isoda,² Sosaku Ichikawa,² Takashi Arimura^{1,2}

Squalene is an edible triterpene that is highly hydrophobic and insoluble in water. We have successfully introduced 18-crown-6, which exhibits ion recognition ability, into squalene (**CESQ**). Association constants ($\log K_a$) of **CESQ** towards alkali metal cations in acetonitrile were in order of $K^+ (6.10) > Rb^+ (5.52) > Cs^+ (4.94) > Na^+ (4.86) > Li^+ (3.16)$. **CESQ** formed unilamellar vesicles with a diameter of ca. 320 nm and a membrane thickness of ca. 6 nm. The vesicles selectively changed size and showed metal ion responsiveness, reflecting the association constant with alkali metal ions. When the association constant was small, the vesicles became multi lamellar and showed size-increasing behavior. When the association constant was large, the vesicles remained unilamellar but showed size-decreasing behavior.

Keywords : Squalene; crown ether; unilamellar vesicle; large vesicle; self-organization

スクアレンは可食のトリテルペンであり、疎水性が強く、水に不溶である。イオン認識能を示す 18-クラウン-6-エーテルをスクアレン (**CESQ**) に導入することに成功した¹⁾。**CESQ** は、アルカリ金属イオンに対して 1:1 で会合し、会合定数 ($\log K_a$) は $K^+ (6.10) > Rb^+ (5.52) > Cs^+ (4.94) > Na^+ (4.86) > Li^+ (3.16)$ の順であった。**CESQ** が、水中で、ミセルではなくユニラメラベシクル (直径: 約 320 nm、膜厚: 約 6 nm) を形成することを Cryo-TEM で確認した。このベシクルはアルカリ金属イオンとの会合定数の大きさを反映して、選択的にサイズが変化し金属イオン応答性を示した。会合定数が小さい場合、マルチラメラベシクルとなりサイズが大きくなり、会合定数が大きい場合、ユニラメラベシクルの構造を保ったまま、サイズが小さくなる挙動を示した。



1) N. L. Tran; T. Arimura; K. Tominaga; H. Isoda; M. Kawasaki; N. Adachi, *ACS Omega* **2023**, 8, 11583.

エチニルピリジン置換型カルバゾールを集積した三脚型分子の合成と性質

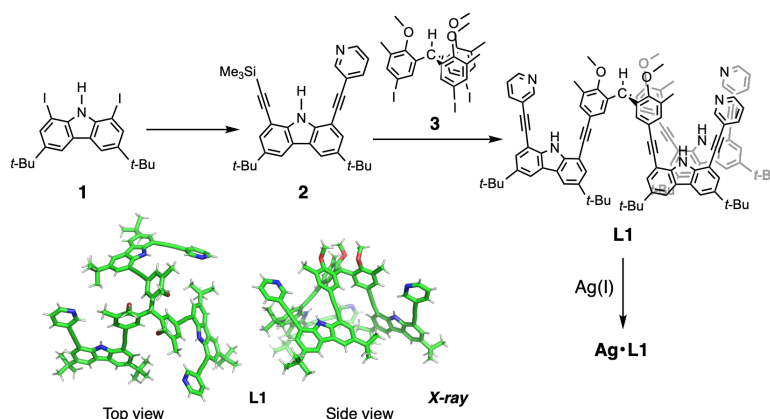
(群馬大理工¹・群馬大院理工²) ○藤川 雅崇¹・堂本 悠也²・中村 洋介²

Synthesis and Properties of Tripodal Molecules Integrating Carbazoles Substituted with Ethynyl-Pyridine Groups (¹*School of Science and Technology, Gunma University*, ²*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○ Masamune Fujikawa,¹ Yuya Domoto,² Yosuke Nakamura²

We have investigated the syntheses of molecules composed of more than two carbazole rings via bond connection or annulation. Recently, we have also started to explore the spatial integration of carbazoles. We will present our recent results of the synthesis of triarylmethanes equipped with three carbazole units bearing pyridyl-ethynyl group, and their coordination self-assembly with Ag(I) ion.

Keywords : Carbazole; Supramolecule; Self-assembly; Heterocyclic compound

我々はこれまで、複数のカルバゾールを連結¹⁾や縮環により結合経由で集積した分子群を合成してきた。一方で最近、カルバゾール環を空間的に多数集積する試みについても検討している。一義的な 3 次元構造において特異な集積配置を実現できれば、カルバゾールの光学特性や電子的性質を活かした分子マテリアルの構築が可能となると期待される。本研究ではまず、三脚型トリアリアルメタンの 3 つの腕に配位性の 3-ピリジルエチニル基で修飾したカルバゾール環を導入した配位子 **L1** を合成した。この際、アセチレン協働配位²⁾に基づく 3 次元構造構築を期待し、アセチレンスパーサーによりカルバゾールを連結することとした。1,8-ジヨードカルバゾール **1** の両端に 3-ピリジルエチニル基およびトリメチルシリルエチニル基をそれぞれ導入した **2** を合成し、さらにトリヨードトリアリアルメタン **3** との 3 点菌頭カップリング反応を行うことで **L1** を得た。**L1** は単結晶 X 線解析より、プロペラ型構造をとることが確認された。配位子 **L1** に対して適当な溶媒中、銀(I)塩を作用させ錯形成を行ったところ、¹H NMR による観察から錯形成の進行が示唆された。配位部位を 4-ピリジルに置換した配位子 **L2** についても検討を行っており、併せて議論する。



- 1) S.-i. Kato, H. Noguchi, A. Kobayashi, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 9120.
- 2) Y. Domoto, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 466, 214605.

オキシエチレン長の変化が円筒状クリプタンド/銀錯体のアロステリック特性に与える影響

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○熊谷 春希¹・二瓶 祐太郎¹・加茂 慎治¹・大塚 晃弘¹・藤澤 将暉¹・池田 茉莉³・桑原 俊介^{1,2}・幅田 揚一^{1,2}

Influence of Varying Oxyethylene Chain Length on the Allosteric Properties of Cylindrical Cryptand/Silver Complexes (¹*Department of Chemistry and* ²*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* ³*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*) ○Haruki Kumagai,¹ Yutaro Nihei,¹ Shinji Kamo,¹ Akihiro Otsuka,¹ Masaki Fujisawa,¹ Mari Ikeda,³ Shunsuke Kuwahara,^{1,2} Yoichi Habata^{1,2}

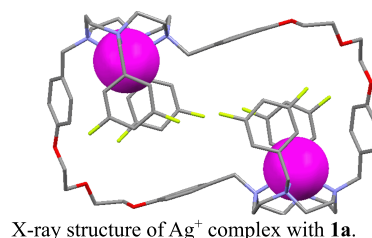
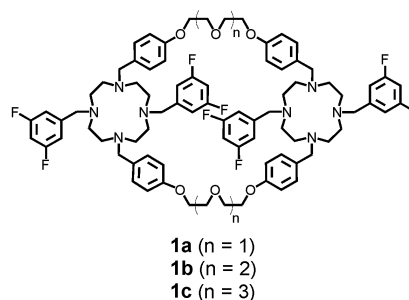
When tetra-armed cyclens with aromatic side arms form complexes with Ag⁺ ions, the aromatic side arms envelop the Ag⁺ ions. In this study, two tetra-armed cyclens were interconnected by oxyethylene chains to create molecules with allosteric properties, where the formation of an Ag⁺ complex in the first cyclen promotes the formation of a silver complex in the second cyclen. Cylindrical cryptands (**1a–1c**), bridging two cyclens with oxyethylene chains of varying lengths (n=1–3), were prepared and evaluated for allosteric properties using UV-vis spectra. All ligands were synthesized in 12 steps, respectively. UV-vis titration of each ligand with silver ions revealed an increase in absorption around 252 nm for all ligands, but only **1a** (n=1) exhibited a sigmoidal titration curve. As indicated by the Hill plot, it was revealed that only **1a** possesses allosteric properties.

Keywords : Cyclen; Silver(I) complex; Allosteric effect; Cryptand; Ag-π interaction

サイクレンに芳香環側鎖を結合させたテトラアームドサイクレンは、Ag⁺との錯形成時に芳香環側鎖が銀イオンを包み込むように立ち上がる [1]。本研究では、オキシエチレン鎖で架橋された2つのテトラアームドサイクレンから成る円筒状クリプタンド (**1a–1c**; n = 1–3) を合成し、それらのAg⁺イオンとの錯形成挙動を検討した。

合成はそれぞれ12段階で行った。これらの合成物にAg⁺を添加し、¹H-NMR, cold ESI-MS, およびUV-vis スペクトルを用いて滴定実験を行った。それらの結果、**1a–1c**は最初に1:1の錯体（配位子:Ag⁺）を形成し、その後に1:2の錯体（配位子:Ag⁺）を形成することが確認され、また芳香環側鎖がAg⁺を包み込んでいることも示唆された。UV-Vis滴定実験において、**1a**のみが滴定曲線がS字曲線となる特異な挙動を示しました。Hillプロットから、**1a**がAg⁺との錯体形成時に、1:1錯体を形成した後に急速に1:2錯体が形成されるアロステリック効果が示唆された。

[1] Y. Habata *et al. Org. Lett.*, **2012**, *14*, 4576–4579.



金属試薬を使わないクロスカップリングを用いた六環性縮環分子の合成

(龍大院理工) ○野田 理温・岩澤 哲郎

Cross-Coupling of Fluorenones for Metal-Free Polyarene Synthesis (*Graduate School of Science and Technology, Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*) ○Rion Noda, Tetsuo Iwasawa

Dibenzo[*g,p*]chrysene (DBC, C₂₆H₁₆) is known as one of the polyaromatic hydrocarbons that are attracting attention. Herein we present *cross*-dimerization reactions that employ nonequivalent 9-fluorenones have been accomplished for selective synthesis of spiroketones. Two different 9-fluorenones are predominantly *cross*-coupled, and the corresponding spiroketones are singly formed with suppression of *homo*-adducts. The *cross*-adducts are followed by conventional reduction and migration reactions, which enables high-yielding transformation into a dibenzo[*g,p*]chrysene core bearing two *tert*-butyl groups and two halogen atoms. The resulting hexa-cycle fused-rings are so processable in organic solvents that the two bromines readily undertake substitution reactions. Thus, this solution-compatible process is operationally simple and productively efficient for general access to non-planar polyarenes from the viewpoint of diversity-oriented synthesis. **Keywords** : Dibenzo[*g,p*]chrysene; Metal-free cross-coupling; Selective synthesis; Polyarenes; Solution-phase synthesis

ジベンゾ[*g,p*]クリセン (DBC, C₂₆H₁₆) は六環性のコンパクトな形状の多環芳香族炭化水素である。元来高い屈折率を有するため、その類縁体も含めて、企業研究者を中心に注目を集めている。当研究室では過去、フルオレノンの同種二量化を礎とした DBC 合成を報告してきた。今回、異なる 2 種類のフルオレノンの反応性の違いを利用した交差二量化を礎とした DBC 合成を見出した (Figure 1)¹⁾。この方法は金属試薬等を用いることなく、反応溶媒中加熱するだけで進行する。誘導される DBC は液相下での多様性指向型合成に適しており、高屈折率素材として期待される。

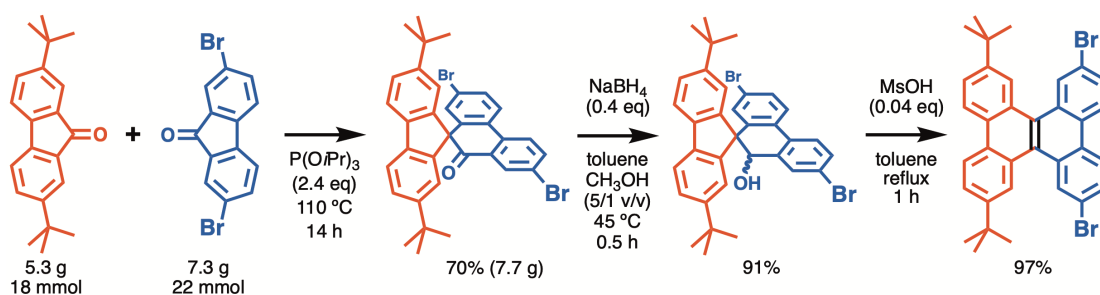


Figure 1. Metal-free cross-coupling to synthesize a dibenzo[*g,p*]chrysene core.

- 1) N. Yoshida, R. Akasaka, Y. Yamaoka, T. Yashima, Y. Tokunaga, T. Iwasawa, *Tetrahedron* **2023**, *143*, 133549. Doi: 10.1016/j.tet.2023.133549

テトラベンゾクリセンの新しい合成経路

(龍大先端理工) ○池永 拓実・岩澤 哲郎

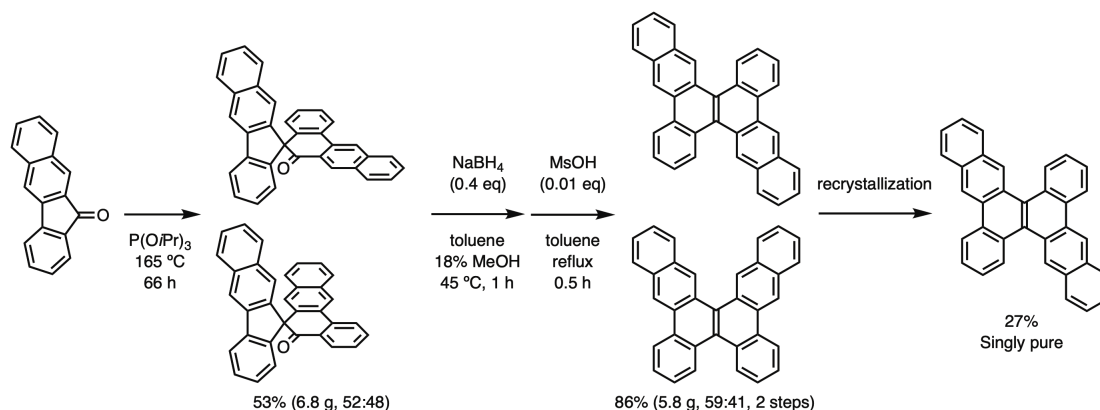
A New Synthetic Route to Tetrabenzo[*b,g,k,p*]chrysene (*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*) ○Takumi Ikenaga, Tetsuo Iwasawa

Polyaromatic hydrocarbons are attractive compounds, because they are promising materials that underpin future technologies. From the industrial point of view, their productive methods are strongly demanded. So far, the predominant ways involved the use of transition metals and reactive oxidants: Undoubtedly, such reagents have been at the forefront of polyarene synthesis. However, they provide us continuing challenges wherein the reagents require sensitive conditions and remain in the products. Thus, alternative methodology for increasing rings in polyarenes is preferable. Herein we present metal-free three-step-synthesis of tetrabenzo[*b,g,k,p*]chrysene (TBC) that has been underrepresented despite the expectation of highly refractive index: Structural search in SciFinder disclosed only 14 hits (Oct./2023).

Keywords : Tetrabenzochrysene; Dibenzo[*g,p*]chrysene; Polycycles; Pi-extension; Functional organic materials

多環芳香族炭化水素は材料化学の観点から注目を集め、未来の科学技術を下支えすると期待されている。量的供給を要するため、製造に耐え得るプロセス化学を満足する高生産性スキームが求められる¹⁾。一方、これまでの合成においては、Scholl 反応や金属試薬を用いた手法が主流となってきた。しかし、製造段階でこれらの方法を多用して増環すると、繊細な反応条件や残留金属の問題が無視できなくなる。

今回我々は、SciFinder の構造検索において僅少な例数しかないテトラベンゾクリセンの合成に臨んだ (Scheme 1)。市販のケトンを用いて、同種二量化・還元反応・転位反応の三工程を行い、八環性の多環芳香族炭化水素の単離を達成した。



Scheme 1. Synthetic outline of tetrabenzochrysenes.

- 1) Y. Fujii, Y. Taguchi, S. Tokai, Y. Matsumoto, N. Yoshida, T. Iwasawa, *Tetrahedron* **2021**, 95, 132353. Doi: 10.1016/j.tet.2021.132353

9-アザジベンゾ[a,f]ペンタレニルカチオンの合成と双性イオン TMM 型構造に由来する非対称な環電流効果の発現

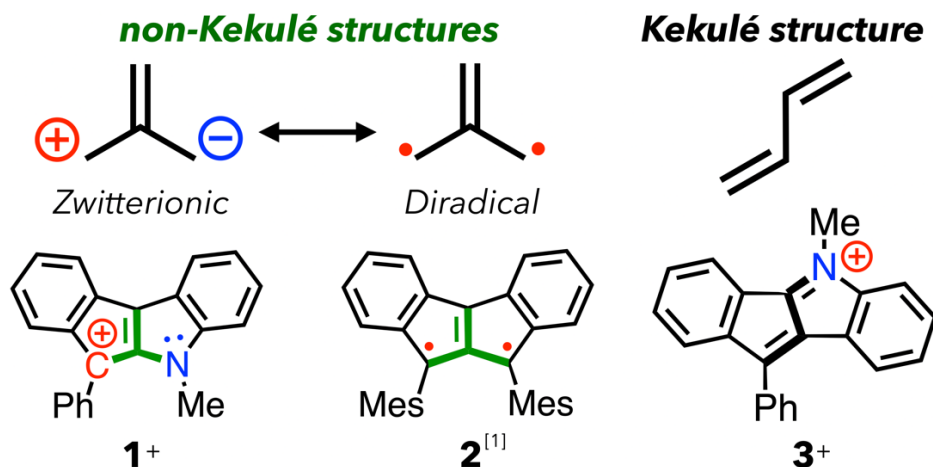
(京大院工) ○山本 康貴・清水 大貴・松田建児

Synthesis and properties of azadibenzo[a,f]pentalenes towards TMM derivatives with mesoionic electronic structure (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Koki Yamamoto, Daiki Shimizu, Kenji Matsuda

π -Conjugated hydrocarbons exhibit unique properties depending on their Kekulé/non-Kekulé-type structural topology. Non-Kekulé molecules can be classified into those with diradical electronic structure and those with zwitterionic electronic structure. Non-Kekulé molecules with zwitterionic electronic structures have not been explored well. To investigate the influence of zwitterionic non-Kekulé structure on π -conjugated systems, we designed and synthesized 9-azadibenzo[a,f]pentalenyl cation 1^+ containing an isoelectronic structure of zwitterionic trimethylenemethane (TMM). Compared to 2^+ containing a diradical TMM structure and Kekulé-type isomer 3^+ , 1^+ exhibited a larger paratropic ring current effect at the five-membered ring containing cationic carbon, as well as a suppressed diatropic ring current effect at the indole moiety.

Keywords: open-shell character; non-Kekulé molecule; isoelectronic species; mesoionic compounds; heteroaromatic compounds

π 共役系炭化水素はケクレ/非ケクレ型の構造トポロジーに由来して大きく異なる物性を示すことが知られている。非 Kekulé 分子はジラジカル型の電子構造を持つものと双性イオン型の電子構造を持つものに分類することができるが、このうち双性イオン型電子構造を持つ分子についてはその構造トポロジーと物性の相関は未開拓である。本研究では双性イオン型非 Kekulé 構造が π 共役系に与える影響を調査するため、代表的な非 Kekulé 分子であるトリメチレンメタン(TMM)の双性イオン型等電子構造を有する 9-アザジベンゾ[a,f]ペンタレニルカチオン 1^+ を設計・合成した。得られた 1^+ は、ジラジカル型等電子体である $2^{[1]}$ および Kekulé 型異性体である 3^+ と比較して、カチオンを含む 5 員環に強い常磁性環電流効果が見られたほか、インドール部分の芳香族性も大きく低下していることが分かった。



1. A. Konishi, M. Yasuda *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15284.

アントラセン縮合 V 字形芳香族化合物の Scholl 反応：分子内環化生成物の構造と性質

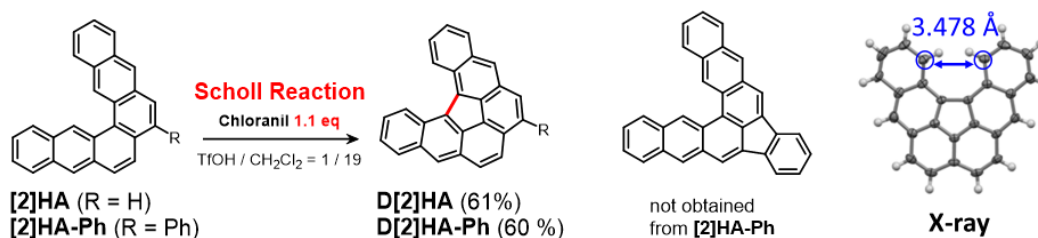
(東工大理¹・北里大理²) ○小林萌²・鶴巻 英治¹・豊田 真司¹

Scholl reaction of V-shaped aromatic compounds with fused anthracene: structure and properties of intramolecular cyclization products (¹*School of Science, Tokyo Institute of Technology*, ²*School of Science, Kitasato University*)○Moe Kobayashi,² Eiji Tsurumaki,¹ Shinji Toyota¹

We reported the synthesis of π -expanded helicenes **[n]HA** consisting of helically fused multiple anthracenes. In this work, we performed the Scholl reaction of **[2]HA** and its derivative to investigate reactivities of the π -expanded helicenes. The reaction of **[2]HA** with 1.1 equiv. of *p*-chloranil in the presence of trifluoromethanesulfonic acid gave cyclized product **D[2]HA** as a red solid in good yield. The single crystal X-ray analysis revealed a highly planar structure despite the closely contacting H atoms. Phenyl derivative **[2]HA-Ph** similarly gave a cyclized product without affecting the Ph group. Structures and properties of these products will be discussed based on spectroscopic data and DFT calculations.

Keywords : Anthracene; Scholl reaction; Intramolecular oxidative cyclization; Aromatic compound

我々はこれまでに、複数のアントラセンをらせん形に縮合した π 拡張ヘリセン **[n]HA** の合成を報告した。本研究では、 π 拡張ヘリセンの研究の一環として、2つのアントラセンが縮合した**[2]HA** および誘導体に対して Scholl 反応を行い、生成物の構造と性質を明らかにした。**[2]HA** に対して 1.1 当量の *p*-クロラニルをトリフルオロメタンスルホン酸存在下で作用させると、らせん内部で酸化的環化が進行したデヒドロ環化体 **D[2]HA** が赤色固体として収率 61%で得られた。この生成物の構造は単結晶 X 線解析で確認し、非常に接近した水素原子があるにも関わらず平面性の高い構造をもつことが明らかになった。周辺部にフェニル基をもつ**[2]HA-Ph** でも同様の環化生成物が得られ、Ph 基の縮合は進行しなかった。これらの生成物の構造と性質を、分光学的データおよび量子化学計算の結果から考察する。



1) K. Fujise, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 4548.

2) K. Fujise, E. Tsurumaki, G. Fukuhara, N. Hara, Y. Imai, S. Toyota, *Chem. Asian J.* **2020**, 15, 2456.

テトラフェニルヘキサアザアントラセン (TPHA) のメタフェニレン架橋環状三量体の合成研究

(¹京大院工,²京大福井セ) ○塩見 綜環¹・清水 大貴¹・松田 建児^{1,2}

Synthetic study of a *meta*-phenylene-bridged trimer of tetraphenylhexaazaanthracene (TPHA)

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²FIFC, Kyoto University)

Sokan Shiomi,¹ Daiki Shimizu,¹ Kenji Matsuda^{1,2}

Tetraphenylhexaazaanthracene (TPHA) is a biscyanine-type zwitterionic compound in which a cationic 6π -conjugated system and an anionic 10π -conjugated system coexist, and the whole conjugated system shows 16π anti-aromaticity. A dimer of TPHA (DI-TPHA) has been reported as a non-luminescent species, presumably due to efficient singlet fission occurring in the excited state. In this study, we have designed a metaphenylene-bridged cyclic trimer of TPHA with a cationic outer side and an anionic inner side for exploring its photophysical properties and host-guest chemistry. We report the details of our synthetic efforts towards the trimer.

Keywords: Zwitterion, Macrocyclic Compound, Stable Radical, Anti-Aromatic, Singlet Ground State

Tetraphenylhexaazaanthracene (TPHA) はカチオン性 6π 共役系とアニオン性 10π 共役系が共存したビスシアニン型の双性イオンであり、共役系全体としては 16π 反芳香族性を示す。^[1] TPHA の基底状態は閉殻一重項であり効率的な蛍光を示す一方、その二量体 (DI-TPHA) は非発光性であることが知られており、励起状態で効率的な一重項分裂の進行が示唆されている。^[2] 本研究では励起状態挙動やホスト-ゲスト化学に興味を持ち、外側がカチオン性、内側がアニオン性を有する TPHA のメタフェニレン架橋環状三量体 (TRI-TPHA) を設計した。本発表では具体的な合成への取り組みについて報告する。

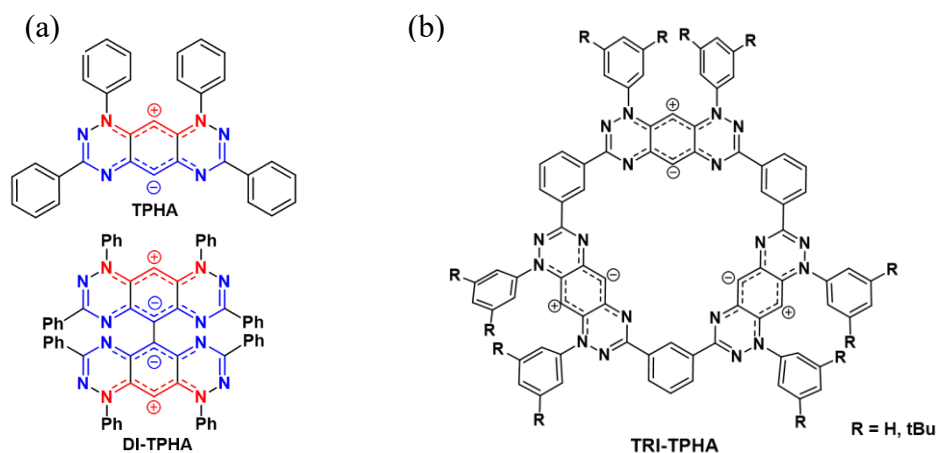


Figure 1. a) Structures of TPHA and DI-TPHA. b) Structures of the target TRI-TPHA.

[1] C. P. Constantinides, P. A. Koutentis, *et al.*, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4026–4029.

[2] G. A. Zissimou, P. A. Koutentis, *et al.*, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1116–1119.

新規ヘテロ[8]サーキュレンやヘテロ[10]サーキュレンの合成

(京大院工¹) ○中川 蒼¹・松尾 悠佑¹・関 修平¹・田中 隆行¹

Synthesis of novel hetero[8]circulenes and hetero[10]circulenes

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Aoi Nakagawa,¹ Yusuke Matsuo,¹ Shu Seki¹, Takayuki Tanaka¹

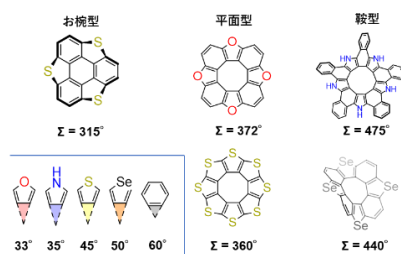
Heterocirculenes, which consist of circularly fused aromatic and/or heteroaromatic rings, have attracted much attention as heteroatom-doped nanographenes due to their optical and electronic properties. The structure of heterocirculene varies in bowl-, planar- and saddle-shaped depending on the sum of wedge angles (Σ) of the aromatic rings. We are challenging to synthesize new planar heterocirculenes, for example, tetraaza[8]circulene (**1**) and pentaioxapentaaza[10]circulene (**2**). The former is expected to be applied for organic electronics due to the electron rich nature originating from the four pyrrole units and highly symmetric structure. The latter consists of pyrrole and furan, whose wedge angles are small, and thereby is expected to be planar by DFT calculation. The aromaticity of the central ten-membered ring is of particular interest. Albeit their expected planar structures, these circulenes should be soluble in THF by hydrogen bond between solvent molecules and NH site of pyrrole rings.

Keywords : Circulene; Hetero-nanographene

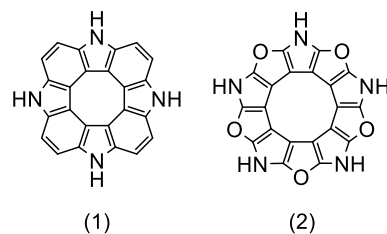
ヘテロールを含む複数の芳香環が環状に縮環した化合物はヘテロサーキュレンと呼ばれ、ヘテロ元素特有の性質を付与したナノグラフェン化合物として注目を集めている。その構造は構成する芳香環のくさび角の総和 (Σ) によってお椀型、平面型、鞍型といった多様な形状へと変化する。我々は新たな平面型サーキュレンとしてテトラアザ[8]サーキュレン (**1**)とペンタオキサペンタアザ[10]サーキュレン (**2**) の合成を試みている。

テトラアザ[8]サーキュレンは、4つのピロール環によって電子豊富な化合物であり、対称性と平面性が高いことから、有機エレクトロニクス of 優秀な素材となることが期待できる。

ペンタオキサペンタアザ[10]サーキュレンは、くさび角の小さいピロールとフランから構成されており、中心に十員環を持っているにもかかわらず平面構造をとると DFT 計算から予想され、平面十員環の芳香族性に関する実験的な検証が可能となる。また、外周部を向いた NH サイトが溶媒分子と水素結合することにより溶解性の向上が見込まれる。これらの目的分子の合成検討の結果について報告する。



既知のヘテロサーキュレンと構造



目的のヘテロサーキュレン

左) テトラアザ[8]サーキュレン(**1**)

右) ペンタオキサペンタアザ[10]サーキュレン(**2**)

アズレノ[1,2-*c*]ピラン-1-オン類の合成と性質

(日大工¹・信州大院総合理工²・弘前大院理工³) ○庄子 卓¹・笹原 二千花²・関口 龍太³・伊東 俊司³

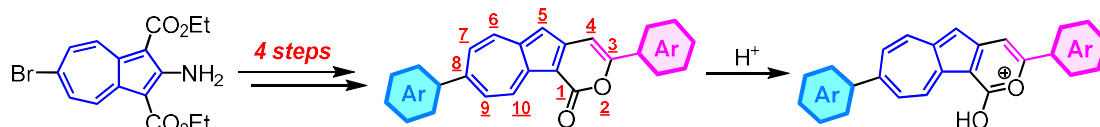
Synthesis and Properties of Azuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones (¹ College of Engineering, Nihon University, ² Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ³ Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University) ○Taku Shoji,¹ Nichika Sasahara,² Ryuta Sekiguchi,³ Shunji Ito³

Pyrones and their aromatic ring-fused derivatives have attracted considerable attention due to their biological activities and potential as advanced organic materials. However, effective synthesis of pyrone-fused azulene derivatives has not been reported. Recently, we have reported an efficient method for the preparation of pyrone-fused azulenes, i.e., azuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones, by Brønsted acid-mediated intramolecular cyclization of 2-(arylethynyl)azulenes. The optical properties of azuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones were investigated to find that azuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones show remarkable spectral changes and fluorescence under acidic conditions, although they do not exhibit luminescence in neutral medium. We have developed a new synthetic method for azuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones having aryl groups at the both 3- and 8-positions, as well as their optical properties.

Keywords : Azulene; Pyrone; Intramolecular cyclization; Cross-coupling; Fluorescence

ピロンやその芳香環縮合誘導体は、その多様な生物活性や先端有機材料の基礎骨格としての可能性から、大きな注目を集めている。しかしながら、アズレン環にピロンが縮環した誘導体の効率的合成法は報告されていなかった。近年、我々は Brønsted 酸をもちいた 2-(アリアルエチニル)アズレン類の分子内環化反応によるピロン縮環アズレン類、すなわちアズレノ[1,2-*c*]ピラン-1-オン類の効率的な合成法を報告した。さらにアズレノ[1,2-*c*]ピラン-1-オン類の光学的性質を検討したところ、中性溶液中では発光を示さないにもかかわらず、酸性条件下では顕著なスペクトルの変化と発光を示すことを明らかにした。¹

アズレノ[1,2-*c*]ピラン-1-オン類の 3 位および 8 位にアリアル基を有するアズレノ[1,2-*c*]ピラン-1-オン類の合成法を新たに開発し、それらの光学特性について検討した結果、興味ある知見が得られたため報告する。



Scheme. Synthesis of 3,8-Diarylazuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones.

¹ T. Shoji, N. Sasahara, A. Hamasaki, S. Mori, T. Okujima, R. Sekiguchi, S. Ito, *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 15739–15749.

ジエタノテトラセン部分を組み込んだピンセット型分子の合成

(愛媛大理¹・愛媛大 ADRES²・愛媛大院理工³) ○青木 もえ¹・竹花 諒介¹・森 重樹²・高瀬 雅祥³・奥島 鉄雄³・宇野 英満³

Synthesis of molecular tweezers bridged with diethanotetracene moiety (¹*Faculty of Science, Ehime University*,²*Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University*,³*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Moe Aoki,¹ Ryosuke Takehana¹, Shigeki Mori,² Masayoshi Takase,³ Tetsuo Okujima,³ Hidemitsu Uno³

Molecular recognition is an ability to recognize specific molecule(s) through non-covalent interaction between host and guest molecule(s). It has been applied to solubilization and separation of poorly soluble molecules such as fullerenes and carbon nanotubes, and their optical resolution, and so on.

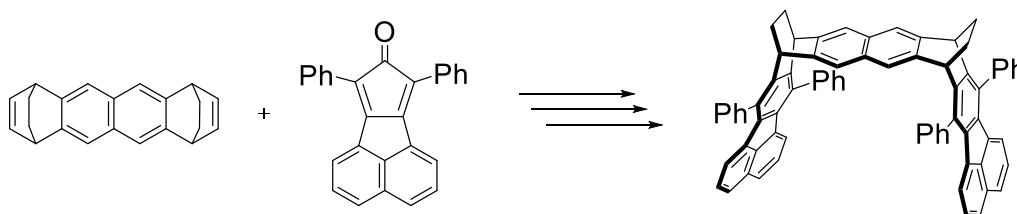
In our laboratory, we have developed π -conjugated compounds with bicyclo[2.2.2]octadiene (BCOD) moieties. Diporphyrins connected with two BCOD units were synthesized and their complexation behavior toward C₆₀ and C₇₀ were investigated.[1] The purpose of this study is to examine the effect of different angles formed by the bicyclic skeleton of tweezers-type molecules on their inclusion behavior. In this study, Diels-Alder reaction between diethanotetracene and cyclopentadienone compounds was carried out to construct molecule tweezers with BCOD moieties. Details of the synthesis will be presented.

Key Words : molecular tweezers , molecular recognition, Diels-Alder reaction

分子認識とは、ホスト分子とゲスト分子の間で、非共有結合的な相互作用が働くことによってある特定の分子を認識する機能のことである。フラーレンやカーボンナノチューブなどの溶解性が低い分子の可溶化や分離、光学分割などに応用されている。

当研究室では、これまでビシクロ[2.2.2]オクタジエン(BCOD)部位を持つ二環性化合物の合成および物性調査を行ってきた。2つの BCOD ユニットをスペーサーとして連結したポルフィリン二量体の合成を報告しており、フラーレン類(C₆₀,C₇₀)と 1:1 で錯形成することを明らかにしている。[1] 本研究では二環性骨格の成す角度の違いによる包摂化挙動への影響を調査することを目的とした。今回は BCOD 骨格を組み込んだピンセット型分子を構築するため、ジエタノテトラセンとシクロペンタジエノン化合物との Diels-Alder 反応を行った。当日は合成の詳細を発表する。

[1] (a) H. Uno *et al.*, *J. Porphyrin. Phthalocyanine.*, **2011**, *15*, 951-963. (b) S. Mori, N. Kawamoto, H. Uno, *ChemPlusChem*, **2019**, *84*, 686-693.



プロペラキラリティーを有する π 電子系の合成と光学特性

(愛媛大理¹・愛媛大院理工²・愛媛大 ADRES³) ○菅野優海¹・森 重樹³・奥島鉄雄²・宇野英満²・高瀬雅祥²

Synthesis and optical properties of π -electron systems with propeller chirality (¹*Faculty of Science*, ²*Graduate School of Science and Engineering*, ³*Advanced Research Support Center (ADRES)*, Ehime University) ○Yumi Sugano,¹ Shigeki Mori,³ Tetsuo Okujima,² Hidemitsu Uno,² and Masayoshi Takase²

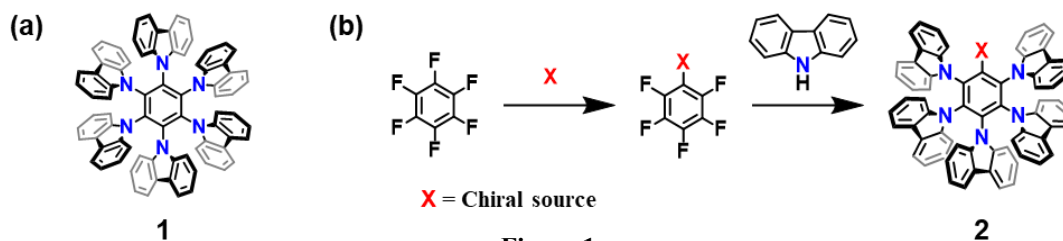
Due to the applications in 3D displays, optical communications, etc., synthesis of circularly polarized luminescent (CPL) molecules with high luminescence and high anisotropy has been explored. Hexacarbazoylbenzene **1** (Figure 1a), composed of luminescent carbazoles, has a propeller structure but does not exhibit propeller chirality due to equilibrium between right-handed and left-handed conformation.^[1,2] In this study, we synthesized carbazole oligomers with point or plane chiral sources and evaluated their chiral optical properties.

Synthesis of the target compounds **2** was performed using a stepwise aromatic nucleophilic substitution (S_NAr) reaction for hexafluorobenzene (Figure 1b). The synthesized **2** gave circular dichroism (CD) and circular polarized luminescence (CPL) with reversed positive and negative values depending on the chirality introduced.

Keywords : Hexaarylbenzene; Propeller chirality; S_NAr reaction; Circular dichroism; Circularly polarized luminescence

3D ディスプレイ、光通信などへの応用が期待されることから、高発光かつ高異性を示す円偏光発光 (CPL) 物質が模索されている。発光性のカルバゾールから構成されるヘキサカルバゾリルベンゼン **1** (Figure 1a) は、プロペラ構造を有するが、右巻きと左巻きの平衡状態にあるため、プロペラキラリティーを示さない^[1,2]。そこで本研究では、点不斉ならびに面不斉源を導入したカルバゾールオリゴマーを合成し、そのキラル光学特性について評価した。

目的化合物 **2** の合成は、ヘキサフルオロベンゼンに対する段階的な芳香族求核置換 (S_NAr) 反応を用いて行った。まず不斉源を有する置換基を導入し、その後カルバゾールを導入した (Figure 1b)。合成した **2** は不斉源のキラリティーに応じて正負が逆転した円二色性 (CD) ならびに円偏光発光 (CPL) を与えた。発表では **2** の合成、キラル光学特性について報告する。



[1] J. J. Piet *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 289, 13-18.

[2] T. Kosaka *et al.*, *J. Phys. Chem. A.*, **2018**, 122, 7455-7463.

チオフェン縮環テトラセンの合成と反応

(阪工大工) ○百々 佳輝・坪井 由衣・村田 理尚

Synthesis and Reaction of Thiophene-fused Tetracene (*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Dodo Yoshiki, Yui Tsuboi, Michihisa Murata

We have recently reported that a polycyclic aromatic hydrocarbon, which contains fully unsaturated five-membered rings, possesses high electron affinity and was found to undergo addition reaction with *n*-butyllithium. This reaction led to the formation of 1,4-addition compound with strong emission behavior attributable to the excimer in the solid state. We have also reported that a domino Scholl reaction occurs between tetracene and six molecules of benzene in one pot to furnish an aromatic compound with a curved π -system. Herein, we studied concise synthesis of the curved π -systems with thiophene or biphenyl moieties and examined their photophysical properties in the solid-state.

Keywords : Tetracene, Scholl Reaction, Dehydrogenative Coupling, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, Direct Functionalization

5 員環を含む多環芳香族炭化水素は、高い電子受容性に基づく特異な反応を示し、湾曲した π 共役系をもつ固体発光性分子に変換することができる^{1,4)}。化合物

1 はエキシマー形成に基づ

く高効率な黄色の固体発光を示すことを先に報告した¹⁾。本研究では固体発光特性に関するさらなる知見を得るために、**1** のベンゼン環部位をチオフェン環またはビフェニル構造に変換した化合物 **2** および **3** をそれぞれ合成し、蛍光特性を検討した。

得られた化合物 **2** および **3** はトルエン溶液中において青色の類似した蛍光を示したのに対し、固体状態ではそれぞれ橙色および青色の異なる蛍光を示した。この結果は、**3** が粉末状態において主としてモノマーからの発光を示すことを示唆している。さらに、粉末状態の **3** の蛍光はボールミルを使用した機械的刺激により黄色に変化することを見出した。

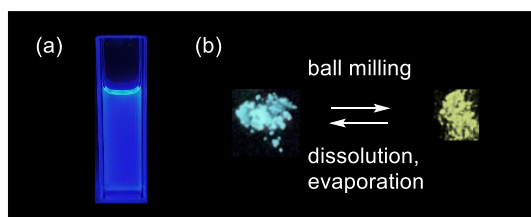
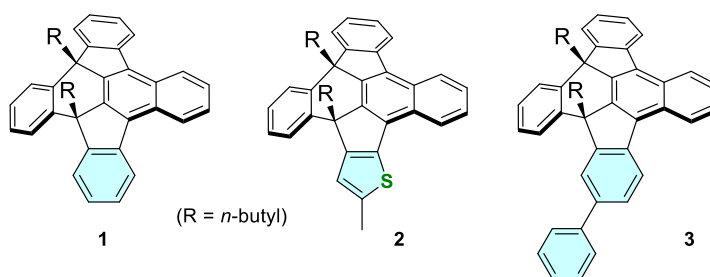


Figure 1. The pictures of (a) the toluene solution and (b) powders of **3** with irradiation at 365 nm before and after the ball milling.

- 1) Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9308.
- 2) M. Murata, M. Togo, D. Mishima, A. Harada, M. Muraoka, *Org. Lett.* **2020**, 22, 4162.
- 3) 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.
- 4) K. Ueda, H. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Murata, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2022**, 80, 930.

アズレノ[2,1-a]アズレン類の合成と反応性

(日大工) ○岩渕 正恭・庄子 卓

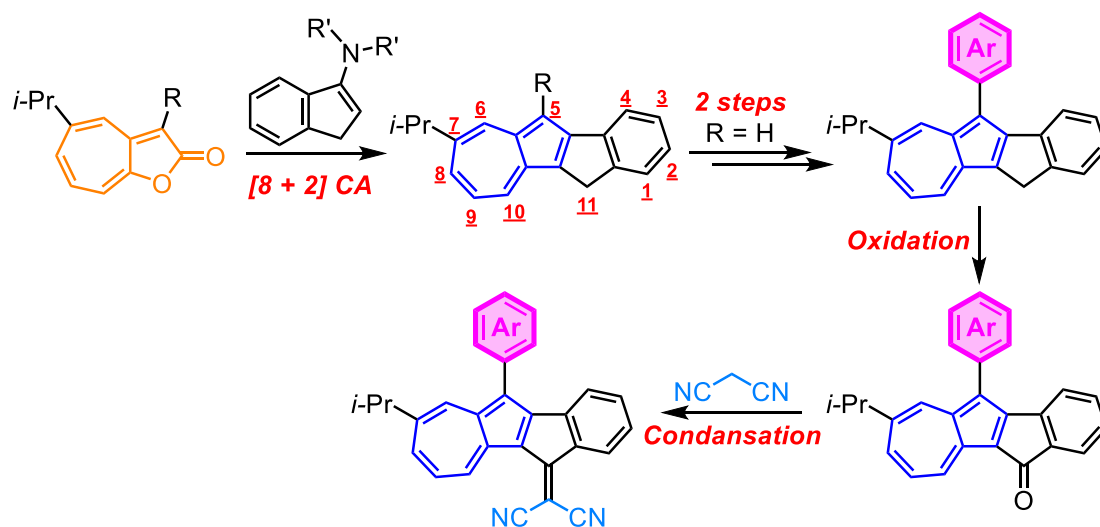
Synthesis and reactivity of indeno[2,1-a] azulenes (*College of Engineering, Nihon University*)

○ Masayuki Iwabuchi, Taku Shoji

Indenes, fluorenes, and their derivatives have attracted much attention as advanced organic materials. In this study, we have accomplished the synthesis of novel fused azulenes, in which indene and indenone are fused to the azulene ring. Indeno[2,1-a]azulenes were prepared by [8 + 2] cycloaddition reaction of 2*H*-cyclohepta[*b*]furan-2-ones with enamines prepared from 1-indenone. Various aryl groups were introduced into the 5-position of these derivatives, and then the 11-position was oxidized to obtain indenone-fused azulene derivatives. These were converted to dicyanofulvene derivatives by condensation reaction with malononitrile. The optical and electrochemical properties of these novel compounds were also evaluated.

Keywords : Azulene; Indene; Fluorenes; Fulvene; Electrochemistry

インデンやフルオレンおよびそれらの誘導体は、先端有機材料の骨格として大きな注目を集めている。本研究では、アズレン環にインデン、インデノン、ジシアノフルベンが縮環した新規な縮環アズレン類を合成し、それらの反応性、光学特性および電気化学特性について検討を行った。2*H*-シクロヘプタ[*b*]フラン-2-オン類と 1-インデノンから調製したエナミンとの[8 + 2]環化付加反応 ([8 + 2] CA)により、インデノ[2,1-*a*]アズレン類を合成した。さらに 2 段階を経て 5 位へ種々のアリール基を導入したのち、11 位を酸化することでインデノン縮環アズレン誘導体を得た。これらはマロノニトリルとの縮合反応によってジシアノフルベン誘導体に変換することができた。これらの新規化合物について光学特性および電気化学特性の評価を行った結果、興味ある地検が得られたため報告する。



Scheme. Synthesis and Reactivity of Indeno[2,1-a]azulenes.

アリール基が置換したアズレン縮環フェナレノン類の合成研究

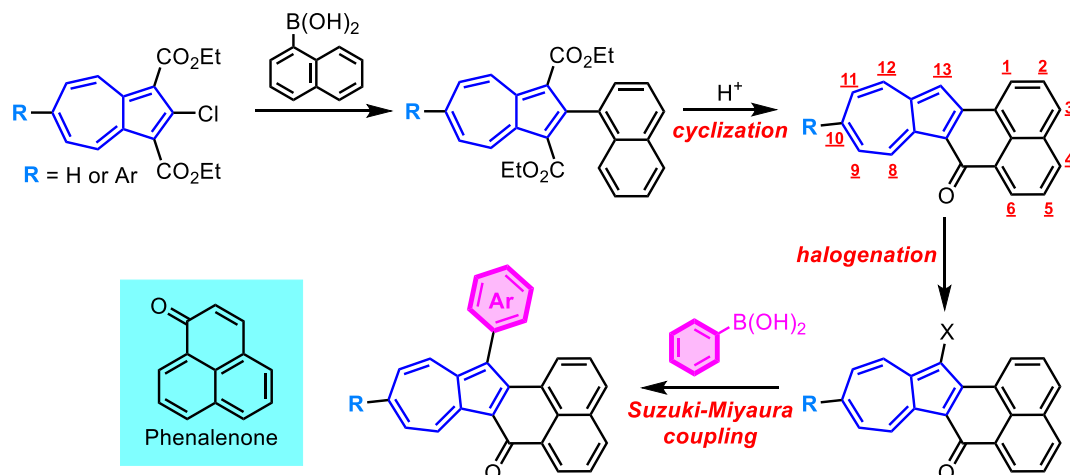
(日大工) ○石川 龍之介・庄子 卓

Synthetic study of azulene-fused phenalenones bearing the aryl substituent (College of Engineering, Nihon University) ○Ryunosuke Ishikawa, Taku Shoji

Polycyclic aromatic compounds (PAHs) have attracted much attention as the advanced organic materials. In this study, synthesis of azulene-fused phenalenones with an aryl group were investigated, as well as their reactivity, optical and electrochemical properties. 2-Naphthylazulene derivatives were prepared by Suzuki-Miyaura coupling reaction of 2-chloroazulene derivatives bearing two ester functions with 1-naphthaleneboronic acid. Intramolecular cyclization reactions of these derivatives with Brønsted acids gave azulene-fused phenalenones. Furthermore, these halogenation reactions of the compounds at the 13-position, followed by Suzuki-Miyaura coupling reactions with various arylboronic acids, afforded corresponding coupling products. Azulene-fused phenalenones with an aryl group at the 10-position were also synthesized. The optical and electrochemical properties of these novel compounds were investigated.

Keywords : Azulene; Phenalenone; Fluorescence; Electrochemistry

多環式芳香族化合物 (PAHs)は、先端有機材料の骨格として大きな注目を集めている。本研究では、アリール基を有するアズレン環にフェナレノンが縮環した新奇な縮環アズレン類を合成し、それらの反応性、光学特性および電気化学特性について検討を行った。エステル基を有する 2-クロロアズレン誘導体と 1-ナフタレンボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応により、2-ナフチルアズレン誘導体を合成した。これらのブレンステッド酸を用いた分子内環化反応により、アズレン縮環フェナレノン類を得た。さらにハロゲン化反応と続く種々のアリールボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応により 13 位のアリール化を行った。10 位にアリール基を有するアズレン縮環フェナレノン類についても同様に合成した。これらの新奇化合物について光学特性および電気化学特性の評価を行った結果、興味ある知見が得られたため報告する。



9, 10 位にアリール基を有するテトラアリールフェナントレン誘導体の合成と光機能特性

(兵庫県立大院工) ○渡 琢朗・川瀬 毅・西田 純一

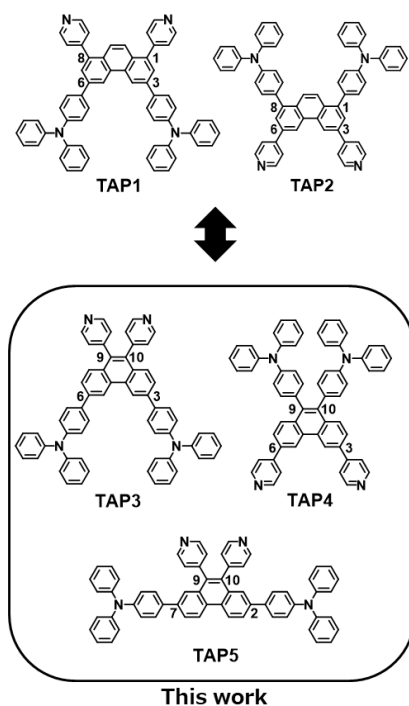
Synthesis and photo-functional properties of tetraarylphenanthrene derivatives having aryl groups at 9,10-positions (*Graduate School Of Engineering, University of Hyogo*) ○Takuro Wataru, Takeshi Kawase, Jun-ichi Nishida

Phenanthrene is a π -conjugated unit having two different environments on its concave and convex sides, and it can be converted into various compounds for using in organic electronics. So far, we have prepared phenanthrene derivatives with bromo and chloro groups at 1,3,6,8-positions, and synthesized tetraarylphenanthrene (TAP) derivatives (**TAP1** and **TAP2**) by stepwise introduction of aminophenyl or pyridyl groups.¹⁾ In this study, at first, we prepared phenanthrene derivatives with aryl groups at the 9,10-positions, and then introduced next aryl groups at 3,6- or 2,7- positions to give TAP derivatives (**TAP3**, **TAP4**, and **TAP5**). We have investigated the difference of their photoluminescent and electrochemical properties depending on the different aryl substitution patterns.

Keywords: *phenanthrene; fluorescence molecule; donor-acceptor compound; mechanochromic luminescence; electrochromism*

フェナントレンは、凹側と凸側で異なる環境を持つ π 電子ユニットであり、 π 拡張させることで有機エレクトロニクスに利用可能な様々な化合物に変換できる。これまでに1,3,6,8位にブロモ基やクロロ基を導入したフェナントレンを基に、アミノフェニル系電子ドナー基やピリジル基を段階的に導入したテトラアリールフェナントレン (TAP) 誘導体 (**TAP1**, **TAP2**) を得ている。¹⁾ 本研究では、9,10 位にアリール基を最初に導入し、続けて3,6 位や2,7 位を修飾した化合物 (**TAP3**, **TAP4**, **TAP5**) の合成を行った。導入するアリール基の違いや置換位置の違いにより、それぞれの化合物が示す発光特性、電気化学的特性について比較検討を行った。

1) *Asian J. Org. Chem.*, **2022**, *11*, e202100789.



Intramolecular Bi/Sb/As-O Noncovalent Interaction for Enhanced Planarity of Bibenzofurans

(¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, ² Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology) ○Cong-Huan Wang,¹ Akifumi Sumida,² Yohei Adachi,¹ Hiroaki Imoto,² Kensuke Naka,² Joji Ohshita¹

Keywords: Bismuth; Noncovalent Interaction; Conformational Lock

Intramolecular noncovalent interactions are of interest as a convenient method to enhance the molecular planarity via conformational locks, which can readily reduce the band gaps. Recently, it was demonstrated that a P-substituted bibenzofuran showed enhanced planarity via noncovalent P $\cdots$ O interactions.¹ However, the introduction of heavier elements may result in stronger noncovalent interactions.

In this presentation, we report the synthesis of Bi-, Sb-, and As-substituted bibenzofurans. The single crystal X-ray diffraction study revealed the presence of attractive intramolecular noncovalent Bi $\cdots$ O, Sb $\cdots$ O, and As $\cdots$ O interactions, which enhanced the self-planarization and rigidification of the π -conjugated systems. Computer simulation was also performed to support the noncovalent interactions. The experimental data and the DFT calculations revealed the stronger noncovalent interactions of bismuth- and antimony-substituted bibenzofurans than those reported previously for BFP. In addition, the absorption spectra were red-shifted as a result of enhanced conjugation due to the higher planarity owing to these interactions. It is noteworthy that bismuth, antimony, and arsenic atoms may provide both intermolecular and intramolecular interactions in the solid state, likely leading to, ultimately, improved device performance. In contrast, no evident interactions were observed in the bibenzothiophene congeners

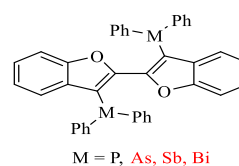


Figure 1 Structure of Group 15 element substituted bibenzofurans.

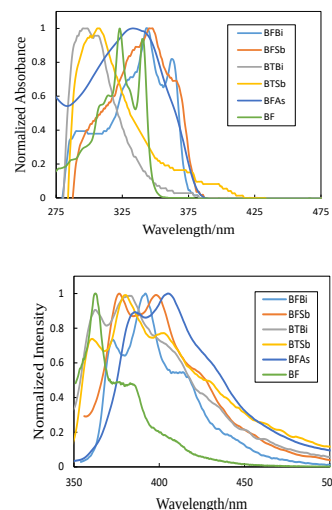


Figure 2 Absorption (top) and PL spectra (bottom) of Group 15 element substituted bibenzofurans and bibenzothiophenes in dichloromethane. Ref.2. Copyright © 2023, American Chemical Society

1) C. Wang, Z. Gao, W. Sun, X. Guo, F. Zhang, *Dyes and Pigments*. **2021**, 184, 108820. 2) C. Wang, A. Sumida, Y. Adachi, H. Imoto, K. Naka, J. Ohshita, *Organometallics*. **2023**, 42, 3397.

ジセレニド結合を利用した σ 非局在電子系の拡張

(埼玉大院理工¹⁾) ○小西 恭輔¹・古川 俊輔¹・斎藤 雅一¹

Expansion of a σ -Delocalized System Using a Diselenide Bond (¹*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University,*) ○Kyosuke Konishi,¹ Shunsuke Furukawa,¹ Masaichi Saito¹

Electron delocalization is one of the most important fundamental phenomena in chemistry, and π -delocalization, in which electrons are delocalized on a bond axis, has mainly been studied. On the other hand, the use of σ -symmetry orbitals enables electronic delocalization (σ -delocalization) between non-bonded atoms. We have found that six selenyl groups on the periphery of a benzene ring produce σ -symmetric delocalized orbitals (Figure 1).¹⁾ Considering the history of the expansion of π -delocalization, expansion of σ -delocalization is of considerable importance. In this work, we have designed and synthesized compound **2** bearing two σ -delocalized systems connected by a diselenide bond (Scheme 1). Further expansion of the σ -delocalization in compound **2** is also reported.

Keywords : σ delocalization; π delocalization; diselenide; chalcogen

電子の非局在化は化学において重要な現象の一つであり、これまで主に結合軸上で電子が非局在化する π 非局在化が研究されてきた。一方、結合をもたない原子上で可能になる電子の非局在化 (σ 非局在化) に関する研究例は限られている。当研究室は、ベンゼン環周縁部に 6 個のセレン基を有する化合物 **1** において結合をもたないセレン原子上に σ 対称性の軌道が広がり、 σ 非局在化が可能であることを見いだしている (Figure 1)¹⁾。 π 非局在系を拡張する研究に対応して、 σ 非局在系を拡張する試みは基礎化学的に重要である。そこで本研究では、6 個のセレン基を有するベンゼンどうしをジセレニド結合で連結させた分子 **2** を設計・合成した (Scheme 1)。また化合物 **2** を鍵分子としてさらなる σ 非局在電子系の拡張を検討したので、併せて報告する。

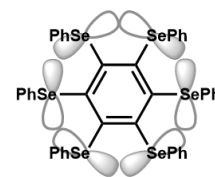
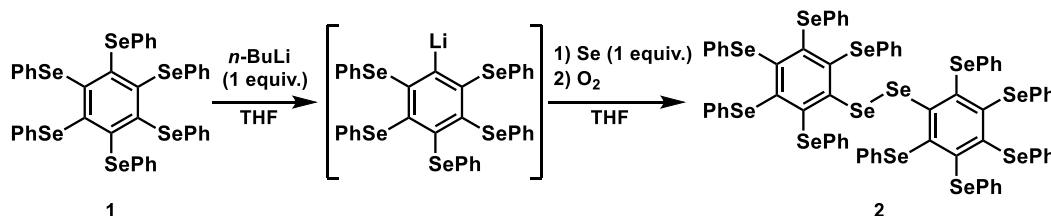


Figure 1 σ -Delocalized system developed by our group.

Scheme 1 Synthesis of expanded σ -delocalized diselenide **2**.



1) (a) Saito, M.; Kanatomi, Y. *J. Sulfur Chem.* **2009**, 30, 469; (b) Hatanaka, M.; Saito, M.; Fujita, M.; Morokuma, K. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2640; (c) Furukawa, S.; Fujita, M.; Kanatomi, Y.; Minoura, M.; Hatanaka, M.; Morokuma, K.; Ishimura, K.; Saito, M. *Commun. Chem.* **2018**, 1, 60; (d) Saito, M.; Suzuki, T.; Takahashi, K.; Seko, S.; Furukawa, S.; Ishimura, K. *Chem. Lett.* **2023**, 52, 97.

σ非局在電子系を有する分子の単分子電気伝導度

(埼玉大院理工¹・東工大理学院²) ○瀬古 紗弥¹・藤井 慎太郎²・斎藤 雅一¹

Single-Molecule Conductances of Compounds Bearing σ-Delocalized Systems
(¹Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, ²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Saya Seko,¹ Shintaro Fujii,² Masaichi Saito¹

We have fabricated a single-molecule junction composed of a benzene derivative, the carbon atoms of which are substituted by selenium functionalities, and succeeded for the first time in the measurement of a single-molecule conductance arising from a conduction path composed of σ-delocalized orbitals on non-bonded selenium atoms.

Keywords : σ-delocalized system; selenium; single-molecule conductance; benzene skeleton

金属電極間を一分子で架橋した単分子接合は、その架橋分子の電子状態に応じて電流が変化する究極に小さい電子デバイスとして興味深い。これまで架橋分子としては、主に結合軸方向に広がるπ非局在電子系が用いられているが、結合のない原子間上に広がるσ非局在電子系を用いた例はなく、その効果を評価することは基礎化学的に興味深い。これまで当研究室は、ベンゼン環に6個のセレン原子官能基が導入された化合物がベンゼン環周縁部にσ非局在電子系を有することを明らかにしている (Fig. 1)。そこで今回、結合をもたないセレン原子どうしの相互作用によって構築されるσ非局在軌道による電気伝導パスを評価する目的で、この分子を架橋分子とする単分子接合を作製し、その電気伝導度を測定した (Fig. 2)。

まず、セレン上の置換基がPh基の化合物 **1** を架橋分子とすることを試みたところ、セレン原子は電極に接合せず、代わりにフェニル基が接合した。セレン原子が電極に接合しなかったのはフェニル基の立体障害のためであると考えられる。そこで、置換基をメチル基に換えた化合物 **2** を架橋分子としたところ電極とセレン原子が観測され、そのコンダクタンスは $1.4 \times 10^{-2} G_0$ ($G_0 = 2e^2/h$) であった。一方参照化合物としてσ非局在電子系をもたないPhSe二置換ベンゼンのコンダクタンスを測定したところ、パラ置換体 **3** では $7 \times 10^{-3} G_0$ 、メタ置換体 **4** では $2 \times 10^{-3} G_0$ であった。つまりσ非局在軌道を電気伝導パスとすることにより、分子の電気伝導度が向上することを明らかにした。

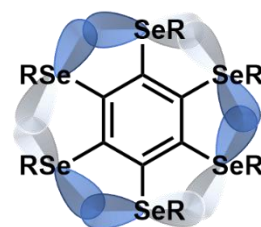


Figure 1. Compounds bearing σ delocalized systems (R = Ph (**1**); Me (**2**)).

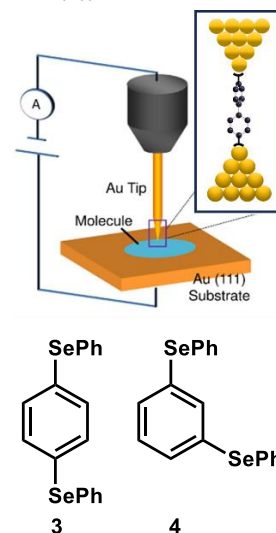


Figure 2. Single-molecule junction between Au electrodes and reference compounds **3** and **4**.

水素結合を利用した共鳴の立体禁止によるビラジカルの三重項/一重項基底状態のスイッチング

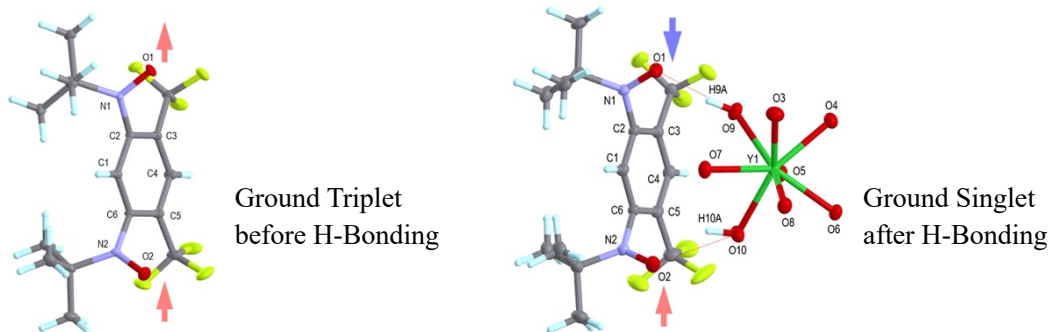
(電通大¹⁾) ○石田 尚行¹・芳賀 風斗¹

A triplet/singlet ground-state switch due to π -conjugation prohibition triggered by hydrogen bonding (¹*The University of Electro-Communications*) ○Takayuki Ishida,¹ Nagito Haga¹

Ground triplet 4,6-bis(trifluoromethyl)-1,3-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide) (TF2PBN) reacted with $[Y(hfac)_3(H_2O)_2]$, affording a doubly hydrogen-bonded adduct $[Y(hfac)_3(H_2O)_2 \cdot (TF2PBN)]$. Crystallographic analysis clarified that the torsion angle between the benzene ring and nitroxide groups was 79.9° in the adduct, which is larger than that of intact TF2PBN (59.3°). Susceptometry of the adduct indicated a ground singlet state with $2J/k_B = -128(2)$ K. DFT calculations (UB3LYP/6-311+G(2d,p)) gave $2J/k_B = -162.3$ K for the adduct and $+87.2$ K for intact TF2PBN. The relationship between the ground spin state and torsion angle will be discussed after comparison among a few known *m*-phenylene bisnitroxides.

Keywords: diradical; singlet-triplet equilibrium; aminoxyl; π conjugation; exchange interaction

基底三重項の 4,6-bis(trifluoromethyl)-1,3-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide) (TF2PBN; 下図左) と反磁性の $[Y(hfac)_3(H_2O)_2]$ から、ラジカル酸素原子と配位水が水素結合した $[Y(hfac)_3(H_2O)_2 \cdot (TF2PBN)]$ を得た (下図右)。エタノールを用いた再結晶によりこの付加体から TF2PBN を回収できた。結晶構造解析によると TF2PBN のベンゼン環とニトロキシド基間のねじれ角 ($|\theta| \leq 90^\circ$) は、水素結合後では平均 79.9° であり、未反応の TF2PBN の 59.3° よりも大きく、非平面性が顕著になっていた。2つの水素結合による変形が π 共役性を低下させている。磁気解析は水素結合後の TF2PBN が $2J/k_B = -128(2)$ K の基底一重項であることを示した。この傾向は Rajca らの先行研究と定性的に一致している¹⁾。付加体の DFT 計算 (UB3LYP/6-311+G(2d,p)) は $2J/k_B = -162.3$ K を与えたが、対応する未反応 TF2PBN の計算結果は $2J/k_B = +87.2$ K であった。いくつかの既知の化合物と比較した結果、 $2J$ とねじれ角 $|\theta|$ の間に相関が見られ、強磁性/反強磁性的相互作用を決する臨界角は $65(3)^\circ$ と見積もられた。TF2PBN では J に対する強磁性的と反強磁性的な相互作用の寄与が均衡しており、水素結合のような小さな構造摂動によって基底状態のスイッチングが可能になったと考えられる²⁾。



1) Rajca, A. et al. *Polyhedron* **2001**, 20, 1669. 2) Haga, N. et al. *Molecules* **2024**, 29, 70.

2, 5, 8-トリブロモフェナレニルラジカル合成と物性

(阪大院理) ○岸本昌也・杉田圭・西内智彦・久保孝史

Synthesis and Properties of 2, 5, 8-tribromophenalenyl radical

(Graduate School of Science, Department of Chemistry, Osaka University,) ○Masaya Kishimoto, Kei Sugita, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo

One-dimensional chains of organic radical species have been theoretically predicted and studied to exhibit metallic behavior due to the appearance of half-filled bands. In this study, we designed Br-PLY, in which a polarizing substituent, bromo group, is introduced into the phenalenyl (PLY) skeleton to construct a one-dimensional organic radical aggregate (Figure 1). The aim is to achieve infinite stacking of molecules (Figure 2). Halogen-halogen interactions of Br groups between different one-dimensional chains may also contribute to control the integrated structure (Figure 2). X-ray crystallography of black crystals obtained by recrystallization from toluene-benzene solution showed that Br-PLY has a π -dimer structure, but no interaction between one-dimensional chains or Br groups was confirmed.

We are currently investigating recrystallization methods and attempting to obtain crystals of one-dimensional chains.

Keywords : radical, phenalenyl skeleton, 1D-chain, spin-spin interaction

有機ラジカル種が一次元的に積層した集積体は、半充填バンドの出現により金属的な挙動を示すことが理論的に予測され、研究されてきた。本研究では、有機ラジカル一次元集積体構築を目的として、フェナレニル(PLY)骨格に分極性の置換基であるブロモ基を導入した **Br-PLY** を設計し、目的分子とした(図 1)。Br 基が負に、PLY 環上の水素が正に帯電し、 π ダイマー間に静電引力が生じることを利用して分子を無限積層させることを狙いとした(図 2)。また、異なる一次元鎖間における Br 基同士のハロゲン—ハロゲン相互作用により、集積化構造の制御に寄与することが考えられる(図 2)。既知化合物であるフェナラノンを出発物質として 4 ステップの合成経路を経て **Br-PLY** の合成及び単離に成功し、ESR 測定によってラジカル種であることが確認できた。トルエン-ベンゼン溶液から再結晶することで得た黒色の結晶の X 線結晶構造解析によって **Br-PLY** は π ダイマーの構造をとっていたことがわかった。

現在、再結晶の方法について検討を行い、一次元鎖の結晶を得ることを試みている。

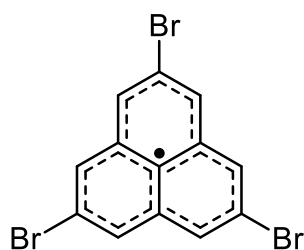


図 1.Br-PLY

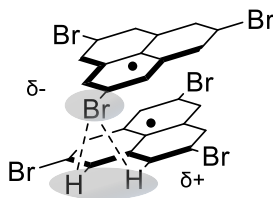
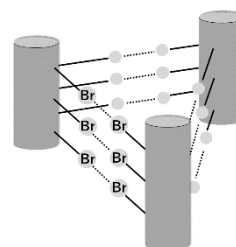


図 2.静電相互作用を利用した **Br-PLY** の重なりとハロゲン—ハロゲン相互作用による集積化



ジアルキルアミド基の導入によるトリオキソトリアンギュレン大環状オリゴマーの可溶化

(愛工大院工¹・愛工大工²) ○早崎 真治¹・村田 剛志²・森田 靖²

Solubilization of Trioxotriangulene Macrocyclic Oligomer by Dialkylamido Groups
(¹Graduate School of Engineering, Aichi Institute of Technology, ²Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology) ○Shinji Hayasaki,¹ Tsuyoshi Murata,² Yasushi Morita²

Trioxotriangulene (TOT) neutral radical is a fused polycyclic air-stable neutral radical, having a highly delocalized electronic-spin structure on the 25 π -electronic system. Recently we synthesized π -conjugated macrocyclic oligomers of TOT having a large cavity. However, these compounds have a poor solubility toward common organic solvents. In order to improve their solubility, we have newly designed and synthesized macrocyclic TOT oligomer having dialkylamido groups and succeeded in improvement of the solubility. Here, we will report on the solution-state physical properties of the dialkylamino-substituted macrocyclic TOT pentamer pentaanion.

トリオキソトリアンギュレン (TOT, 図1) は、我々が独自に開発した縮合多環型の安定有機中性ラジカルであり、25 π 電子系に広く非局在化した電子スピン構造を有している^[1]。我々はこれまでに TOT 骨格を直接連結した巨大空孔をもつ π 共役型大環状オリゴマーを合成した^[2]。しかし、この化合物は難溶性であり溶液状態での物性測定が困難であった。そこで本研究では、TOT 大環状オリゴマー周辺にアルキル側鎖を導入することで可溶化させる手法を考えた。今回は、骨格周辺部にジアルキルアミド基で修飾した TOT 大環状五量体のペンタアニオン体 (図2) について各種溶液物性を調べたので報告する。

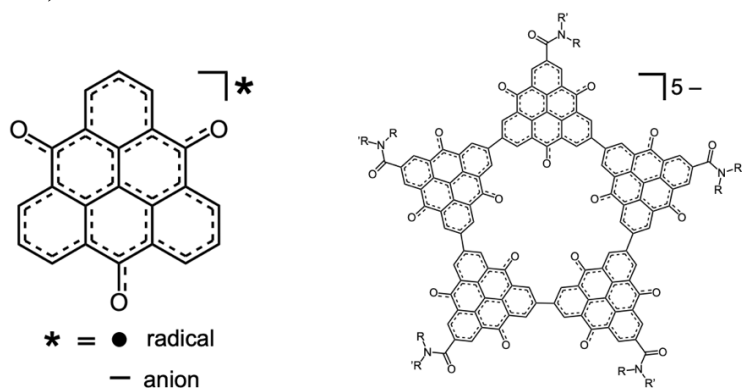


図1. トリオキソトリアンギュレン (TOT)

図2. ジアルキルアミド基を導入した TOT 環状五量体ペンタアニオン体

[1] Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, 91, 922, 他

[2] a) 鵜飼修作・村田剛志・森田 靖, 第49回中部化学関連学協会支部連合秋季大会, 2018年, b) 村田剛志・鵜飼修作・奥田裕貴・森田 靖, 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2021年, c) 早崎真治・村田 剛志・森田 靖, 第33回基礎有機化学討論会, 2023年

ガルビノール置換チオフエン化合物の合成・構造とハロクロミズム

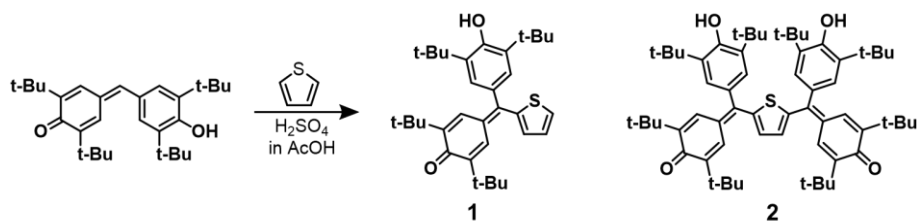
(城西大院理) 若林 勇希・秋田 素子

Synthesis, Structure and Halochromism of Galvinol-Substituted Thiophene Compounds
(Graduate School of Science, Josai University) Yuki Wakabayashi and Motoko Akita

Stable organic radicals are of great interest in not only fundamental chemistry but also material science. The highly reversible redox properties of organic radicals are due to the formation of closed-shell species when they are oxidized or reduced. As compared with closed-shell molecules, longer-wavelength absorptions and emissions based on SOMO/HOMO or LUMO/SOMO transition are also typical properties of organic radicals. For these reasons, organic radicals are candidates for fundamental materials for electronic devices. We present here the synthesis, structure and halochromism of new galvinol derivatives that serve as precursors for the generation of galvinoxyl radicals. Reaction of galvinol and thiophene in acetic acid with catalytic amount of sulfuric acid gave five components. Three compounds were identified by MS and/or NMR spectra in which the 2 or 2,5- or 2,3,5- positions of the thiophene ring were substituted with galvinol. The structure of mono and di substituted compounds were also determined by single crystal X-ray structure analysis. Halochromism of **1** and **2** was confirmed.

Keywords : Galvinol, Thiophene, Precursors of Galvinoxyl, Halochromism

有機ラジカルは酸化・還元において比較的安定な一重項閉殻種であるカチオンやアニオンを生成するため、酸化還元の可逆性が高い。また、吸収・発光に伴う電子遷移は LUMO-SOMO/SOMO-HOMO 遷移であるため吸収・発光波長は閉殻種に比べ超波長にシフトする。これらの特徴を活かし二次電池や半導体、有機 EL 素子、有機太陽電池などの材料に有機ラジカルを活用する研究が近年盛んに行われている。本研究ではラジカルの前駆体であるガルビノールをチオフエンに複数置換させた化合物を合成し、その構造、物性を検討した。酢酸中硫酸触媒を用いてガルビノールとチオフエンと縮合させることにより一置換体 **1**、二置換体 **2** が得られた。これらの構造を MS, NMR スペクトル及び単結晶 X 線構造解析により決定した。中性及び塩基性条件下での UV-Vis 測定により、**1**, **2** のハロクロミズムを示すこと確認した。



Scheme 1

テトラセンイミドとローソン試薬との反応に関する研究

(阪工大工) ○平井 慎剛・伊藤 巧夢・村田 理尚

Studies on the Reaction between Tetracene Imide with Lawesson's Reagent (¹Osaka Institute of Technology) ○Shingo Hirai, Takumu Ito, Michihisa Murata

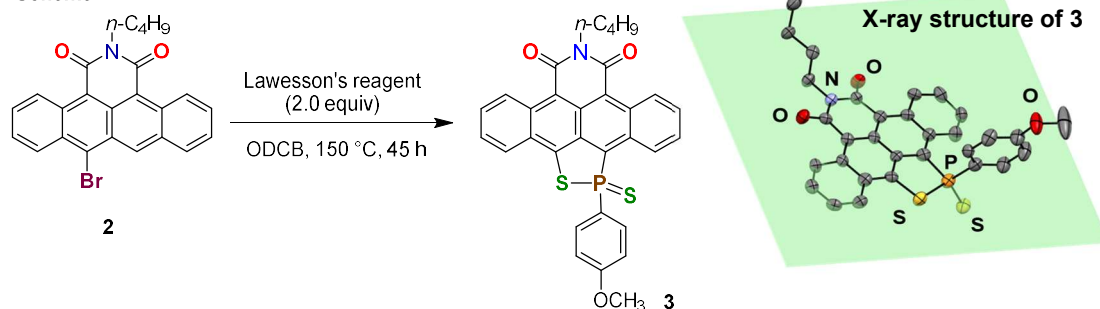
Perylene bisimides (PBIs) have been extensively investigated in the past several decades as fascinating dyes with great potentials for various applications. We have previously synthesized electron deficient π -systems based on the dimerization of tetracene imide derivatives. In this work, the reaction of a tetracene imide derivative with Lawesson's reagent was studied. The structure of the obtained product was unambiguously characterized by single crystal X-ray analysis. The mechanism of the reaction as well as the electronic structure of the product will be discussed.

Keywords : Perylene Bisimide; *n*-Type Semiconductor; Tetracene; Lawesson's Reagent; X-ray Analysis

ペリレンビスイミド (PBI) は、優れた電子受容性を示す平面 π 共役化合物であり、*n* 型有機半導体材料として知られている。PBI に二つのベンゾ縮環構造を導入してテトラセン骨格を構築した化合物 **1** は、長波長領域に吸収帯を示すことが報告されている¹。また、PBI やその類縁体のカルボニル基をチオカルボニル基に変換することにより、優れた電子受容性や長波長領域の吸収特性を示すことが報告されている²。本研究では、テトラセンイミドとローソン試薬との反応を検討し、得られた化合物の構造と性質を明らかにした。

まず、以前に報告された手法¹を用いてテトラセンイミドのブロモ体 **2** を合成した。次に、**2** とローソン試薬との反応を検討したところ、加熱条件下において、化合物 **3** が生成することを見出し、チオカルボニル化された生成物は観測されなかった。化合物 **3** の構造は単結晶 X 線構造解析により確認した。UV-vis スペクトル測定の結果、化合物 **3** の吸収帯 ($\lambda_{\text{abs}} = 668 \text{ nm}$) はテトラセンイミド ($\lambda_{\text{abs}} = 613 \text{ nm}$) と比較して 55 nm レッドシフトしていることがわかった。反応のメカニズムについても発表する。

Scheme 1



1. Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 3136.
2. C. P. Yu, A. Yamamoto, S. Kumagai, J. Takeya, T. Okamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202206417.

ジチエノチアボリン骨格含有非フラーレンアクセプターの開発

(兵庫県大院工¹・兵庫県大院理²) ○木村 誠¹・鈴木 航¹・吾郷 友宏²・梅山 有和¹

Development of Non-Fullerene Acceptors Containing Dithienothiaborin (¹Graduate School of Engineering, University of Hyogo, ²Graduate School of Science, University of Hyogo)

○Makoto Kimura,¹ Wataru Suzuki,¹ Tomohiro Agou,² Tomokazu Umeyama¹

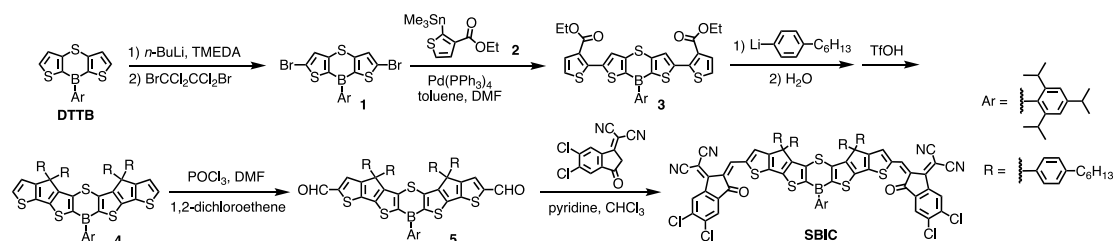
As a novel acceptor-donor-acceptor'-donor-acceptor (A-D-A'-D-A) type non-fullerene acceptor (NFA), we synthesized a novel NFA, SBIC, which has a dithienothiaborin (DTTB) as the central A' unit, thiophene units as the D units, and dichlorinated 1,1-dicyanomethylene-3-indanone as the terminal A units. The absorption and photoluminescence (PL) spectra of SBIC in chloroform showed peaks at 650 and 677 nm, respectively. The SBIC film exhibited red-shifted absorption and PL maxima at 688 and 790 nm, respectively. The optical bandgap estimated from the intersection of normalized absorption and PL spectra of the SBIC film was 1.74 eV. The LUMO energy level estimated by the differential pulse voltammetry measurement of the SBIC in chloroform was -3.91 eV.

Keywords : Nonfullerene Acceptor; Dithienothiaborin; Organic Photovoltaics; Conjugated Polymers

新規アクセプター(A)-ドナー(D)-アクセプター(A')-ドナー(D)-アクセプター(A)型非フラーレンアクセプターとして、A'骨格としてホウ素上にトリピル基を導入したジチエノチアボリン (DTTB) ユニット¹、D 骨格にチオフェンユニット、A 骨格に塩素置換 1,1-ジシアノメチレン-3-インダノン (IC-Cl) を有する SBIC を設計し、合成を行った (Scheme 1)。まず DTTB をジブロモ化した化合物 **1** と化合物 **2** との Stille カップリングにより化合物 **3** を合成し、**4**-ヘキシルフェニルリチウムの求核付加反応と脱水縮環により化合物 **4** を合成した。さらに、Vilsmeier-Haack 反応によるビスホルミル化と、Knoevenagel 縮合による IC-Cl の導入により、SBIC を得た。

SBIC の希薄クロロホルム溶液の吸収および発光の極大波長は 650 nm および 677 nm であったが、薄膜化するとそれぞれ 688 nm および 790 nm まで長波長シフトした。薄膜での吸収と発光スペクトルの交点から見積もられるバンドギャップは 1.74 eV となった。また、微分パルスボルタンメトリー測定から見積もられた SBIC クロロホルム溶液中の LUMO 準位は -3.91 eV であった。

Scheme 1. Synthetic route for SBIC.



- 1) Yan, Y.; Sun, Z.; Li, C.; Zhang, J.; Lv, L.; Liu, X. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, 6, 496.

Synthesis of Three-Dimensional Organic Boron Compounds with Unique Structure

(Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○ Kenshin Nakano, Katsuhiko Ono

Keywords: Organoboron Compound; β -Diketone; Three-Dimensional Structure; J-Aggregation; Organic Photovoltaics

Organoboron compounds have attracted attention as semiconductor materials that can be applied to organic photovoltaics (OPV) because of their excellent light absorption and electron transport capabilities. While semiconductor materials with planar structures have been extensively studied, there have been few studies on semiconductor materials with three-dimensional (3D) structures. In this study, we synthesized two types of 3D organoboron compounds, **3CB-ph** and **3CB-carph**, in which three boron β -diketonate moieties are bonded to a triphenylene moiety. Their photophysical and electrochemical properties were investigated in comparison to those of simple boron β -diketonate compounds.¹

The UV/Vis spectra of **3CB-ph** and **3CB-carph** are shown in Fig. 1. The maximum absorption wavelength and molar absorption coefficient in solution were 610 nm and 298,000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ for **3CB-ph** and 523 nm and 184,000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ for **3CB-carph**, respectively. For both compounds, the corresponding absorption bands were redshifted in the thin films, suggesting the formation of J-aggregate films. Compared to the simple boron compounds, the absorption coefficients were about three times higher, and the redshifts were larger. The HOMO/LUMO energies determined by cyclic voltammetry were $-5.40/-3.95$ eV for **3CB-ph** and $-5.63/-3.88$ eV for **3CB-carph**. These values were lower than those of the simple boron compounds, with particularly large decreases at the LUMO levels (0.35 eV for **3CB-ph**, 0.17 eV for **3CB-carph**). In the presentation, the OPV properties of **3CB-ph** and **3CB-carph** will be reported.

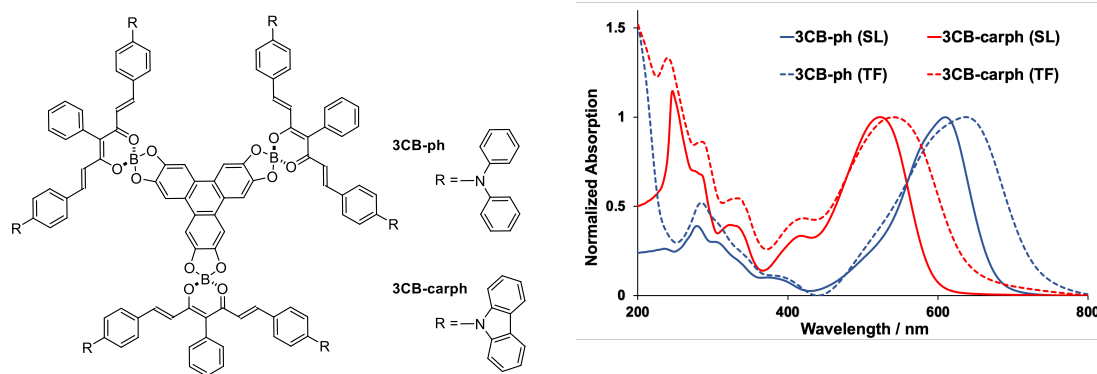


Fig. 1. UV/Vis spectra in solution and thin films.

1) H. Kobayashi, S. Izawa, C. Kitamura, M. Hiramoto, K. Ono, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *12*, e202300377.

C₆₀ 断片メテリケン骨格の量的供給経路の開発

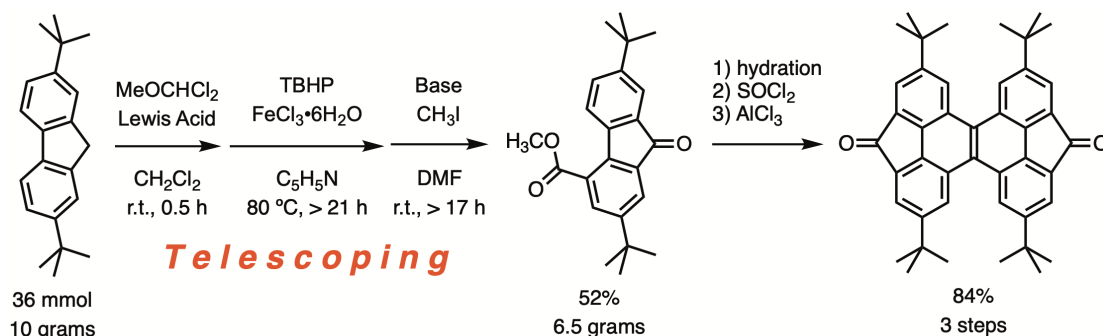
(龍大先端理工) ○植田 友規・岩澤 哲郎

Productive Synthesis of a C₆₀ Fragmentary Octacycle, Metelykene (*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*) ○Yuki Ueda, Tetsuo Iwasawa

In 1985, Kroto *et al.* reported the C₆₀ molecule, sparking significant interest across scientific disciplines. Organic chemistry research on C₆₀ has expanded structural possibilities, particularly focusing on its fragment that allows for various cutting approaches. However, synthesis of these fragments faced inherent challenges in carbon-rich molecules: low solubility prevents us from synthesizing them productively in solution-phase. Herein we report development of productive scheme for *metelykene* that is a C₆₀ fragmentary octacycle of C₂₈H₁₆ we achieved the first time¹⁾. The key to success locates on scalable synthesis of methyl 2,7-di-*tert*-butyl-9-oxo-9*H*-fluorene-4-carboxylate, that has not been reported heretofore (**Scheme 1**).

Keywords : *Metelykene; C₆₀ fragments; Buckybowls; Buckminsterfullerene; Polycycles*

1985年にクロトーらがC₆₀分子を発見し、現在までC₆₀は幅広い学問分野で研究されている。有機化学分野においては、新たな立体化学の可能性が拓かれ、C₆₀断片構造に焦点が当てられてきた。断片体には新機能が宿るのではないかと目されたからである。しかし、炭素密度が高いため溶媒に溶けにくく、そもそも合成が難しい。これに対し当研究室は、新規な八環性C₆₀断片であるメテリケン(C₂₈H₁₆)の液相合成を達成し報告した¹⁾。ただし、画期的な材料へ進展させるためには、初報で示した経路よりも桁違いに生産性の高いスキームが求められる。今回我々は、メテリケン合成をプロセス化学に見合う形で作ることを目指し、フルオレノンの4位にメチルエステルを導入した化合物の新規合成を達成した (**Scheme 1**)。



Scheme 1. Synthesis of methyl 2,7-di-*tert*-butyl-9-oxo-9*H*-fluorene-4-carboxylate for manufacturing *metelykenone* that has skeletal octacycle *metelykene*.

- 1) N. Yoshida, R. Akasaka, T. Imai, M. P. Schramm, Y. Yamaoka, T. Amaya, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, 26, e202300407. Doi: 10.1002/ejoc.202300407

πクラスター分子をメカノフォアとしたメカノポリマーの合成検討

(阪大理¹・阪大院理²) ○長谷川 翔一¹・西内 智彦²・久保 孝史²

Synthetic investigation of mechanopolymers using π -cluster as a mechanophore

(¹*School of science, Osaka University*, ²*Graduate School of Science, Osaka University*)

○Shoichi Hasegawa¹, Tomohiko Nishiuchi², Takashi Kubo²

Various mechanopolymers have been synthesized by incorporating mechanophores into the polymer chain, in which the absorption and emission colors change significantly due to changes in molecular structure and the breaking of chemical bonds in response to mechanical stimuli.

In this study, we used dianthrylbenzene **1** as a mechanophore. Dianthrylbenzene can form excimer between intramolecular anthracene in the excited state. Therefore, we aimed to create mechanopolymers that can control excimer formation between anthracenes in the excited state, i.e., localization and delocalization of excitons, by changing the distance between anthracenes through polymer stretching.

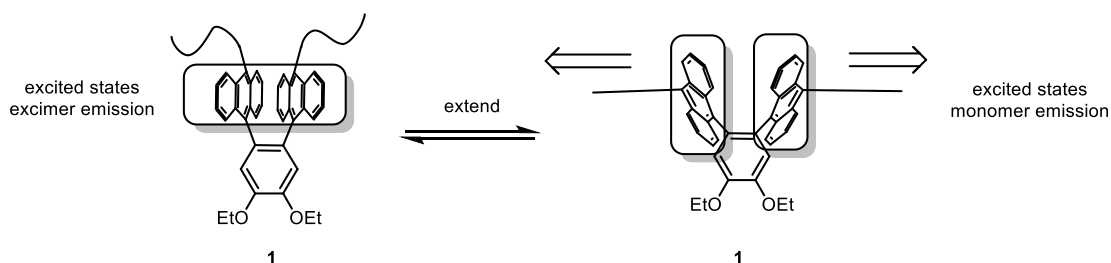
In the presentation, the synthesis, structure and properties of the mechanopolymers will be reported.

Keywords : *mechanophore, π - π interaction, mechanopolymer*

機械的刺激に応答して分子構造の変化や化学結合の切断が生じることで吸収・発光色が大きく変化する分子をメカノフォアとしてポリマー鎖に組み込むことで、様々なメカノポリマーが合成されている¹⁾。

本研究では、メカノフォアとして以下に示すようなジアントリルベンゼン **1** を利用した。ジアントリルベンゼンは光励起状態において分子内のアントラセン間でエキシマーを形成することができる。そこで、アントラセン間の距離をポリマーの延伸により変化させることで、光励起状態におけるアントラセン間のエキシマー形成、すなわち励起子の局在化・非局在化をコントロールできるメカノポリマーの創出を目的とした。

発表ではこのメカノポリマー**1**の合成、構造と物性について報告する。



- 1) Keiichi Imato et al., *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4, 1307-1311

光学活性体とラセミ体で異なる発光色を示すピリジニウム塩連結型フェナントロイミダゾール

(阪教育大) ○グエン クアン ユイ・掛村 直樹・堀 一繁・谷 敬太

Different emission colors of optical active and racemic pyridinium salt-linked phenanthroimidazoles (*Osaka-Kyoiku University*) ○Nguyen Quang Duy, Naoki Kakemura, Kazushige Hori, Keita Tani

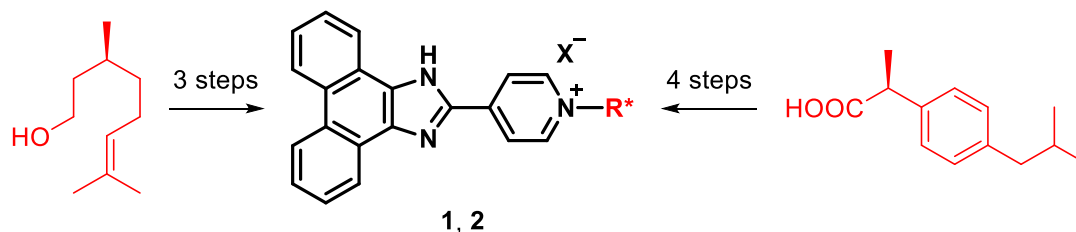
Many donor-acceptor linked molecules (D-A molecules) have been reported to exhibit mechanofluorochromism (MFC), which is phenomenon of fluorescence wavelength change in response to external mechanical stimuli such as grinding in a solid-state. For the control of MFC behavior and emission color between chiral and racemic D-A molecules, we have investigated chiral pyridinium salt-linked phenanthroimidazoles derived from commercially available β -citronellol and ibuprofen.

As a result, it was found that ibuprofen derived chiral phenanthroimidazole **2** with PF_6^- anion exhibited the maximum emission wavelength of 549 nm before grinding, while the racemic **2** showed the emission wavelength of 540 nm. After grinding, both their chiral and racemate showed the same orange emission with maximum emission wavelength of approximately 565 nm.

Keywords : Pyridinium salt; Phenanthroimidazole; Optically active form; Solid emission

ドナー・アクセプター連結型分子には、摩擦など外部からの機械的刺激に応答し、蛍光波長が変化するメカノフルオロクロミズム (MFC) を示す分子が多く報告されている。我々は MFC が分子配列の変化によるものであることから、MFC を示すドナー・アクセプター連結型分子であるピリジニウム塩連結型フェナントロイミダゾールに光学活性置換基を導入することで、分子間パッキングを調節し MFC 挙動や発光色を制御できないかと考え、光学活性化合物として入手が容易な β -シトロネロールやイブプロフェン由来のピリジニウム塩連結型フェナントロイミダゾール **1, 2** を合成した。

その結果、アニオンに PF_6^- を持つイブプロフェン由来の **2**・ PF_6 は、摩砕前、光学活性体は極大発光波長が 549 nm、ラセミ体は 540 nm で、光学活性体とラセミ体で異なる発光波長を示すことが分かった。しかし、摩砕後の光学活性体とラセミ体の極大蛍光波長は、いずれも約 565 nm の橙色蛍光を示した。



菌頭クロスカップリング反応を用いたカルバゾロファン誘導体の合成とその光物性

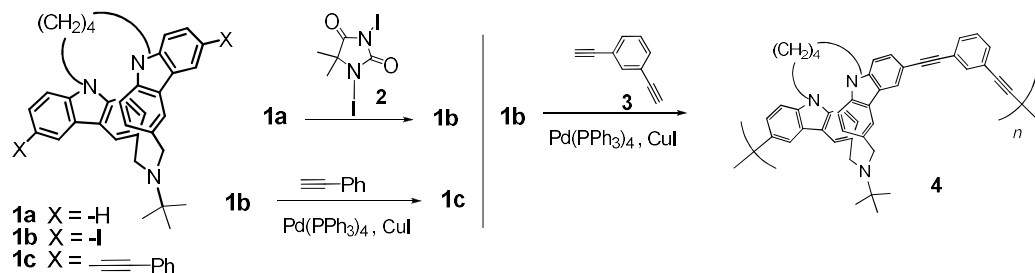
(阪教育大¹・北大触媒研²・大分大理工³・京大化研⁴) ○千原 大明¹・正木 深雪¹・堀 一繁¹・久保埜 公二¹・種田 将嗣¹・坂東 正佳²・中野 環²・原田 拓典³・黄瀬 雄司⁴・辻井 敬亘⁴・谷 敬太¹

Synthesis and Photophysical Properties of Carbazolophane Derivatives by Sonogashira Cross Coupling Reaction (¹Osaka Kyoiku University, ²ICAT, Hokkaido University, ³Faculty of Science and Engineering, Oita University, ⁴ICR, Kyoto University.) ○Hiroaki Chihara¹, Miyuki Masaki¹, Kazushige Hori¹, Koji Kubono¹, Masatsugu Taneda¹, Masayoshi Bando², Tamaki Nakano², Takunori Harada³, Yuji Kinose⁴, Yoshinobu Tsujii⁴, Keita Tani¹

Various carbazolophane derivatives have been synthesized as model compounds for the excimer in poly(*N*-vinylcarbazole). Among these, partially overlapped (PO) carbazolophanes, in which two carbazole moieties are helically stacked, possess planar chiral. We found out that the *g* value of carbazolophanes in circularly polarized luminescence (CPL) were as large as the order of 10^{-2} . In order to investigate the correlation between CPL properties and molecular structure, we plan to synthesize macrocyclic compounds and/or polymers containing carbazolophane units. In this study, 6,6'-diiodocarbazolophane derivatives **1b** is prepared from **1a** and is supplied to Sonogashira cross-coupling reaction to give **1c**. Sonogashira reaction between **1b** and **3** is in progress.

Keywords : Carbazole; Cyclophane; Circularly Polarized Luminescence; *g* valu; Sonogashira cross-coupling reaction

当研究室では、ポリ (*N*-ビニルカルバゾール) 中のエキシマー構造のモデル化合物として種々のカルバゾロファン誘導体を合成してきた。このうちカルバゾール環部位がらせん状に重なった部分重なり型(PO)カルバゾロファンは、面不斉を有しており、円偏光発光(CPL)における異方性因子 *g* 値が 10^{-2} オーダーと大きな値を示すことを報告した。そこで CPL 特性と分子構造との相関を調べるために、カルバゾロファン単位を含む大環状化合物ならびにポリマー体の合成を計画した。ラセミ体の[3.4]系 PO 型カルバゾロファン **1a** をヨード体 **1b** に導き、フェニルアセチレンとの菌頭クロスカップリング反応により **1b** が合成できることがわかった。今後、**1b** と **3** との菌頭反応により、ポリマー体 **4** や大環状化合物の合成を行う予定である。



2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン誘導体の固体中での分子配列とその光物性

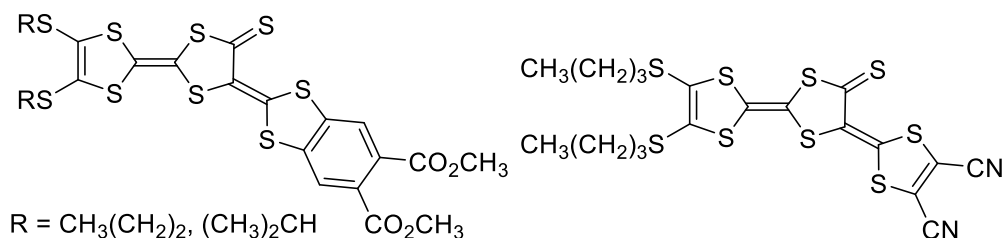
(静大工¹・阪大産研²) ○植田 一正¹・林 稜也¹・木下 実咲¹・嵩原 綱吉²・鈴木 健之²

2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives (¹Faculty of Engineering, Shizuoka University, ²SANKEN, Osaka University) ○Kazumasa Ueda,¹ Ryoya Hayashi,¹ Misaki Kinoshita,¹ Tsunayoshi Takehara,² Takeyuki Suzuki²

Tuning of solid-state colors of redox active molecules is one of the current issues for an application of functional dyes to the light absorbing system. We have synthesized methyl phthalate and phthalonitrile fused 2,5-di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione derivatives and investigated their optical properties. Recently we succeeded in molecular structure analyses of the phthalonitrile fused derivatives and the nitrile substituted derivative, and examined correlation their molecular arrangements in solid state and the optical properties. Single crystal X-ray structure analyses revealed that molecules are stacked one dimensionally in crystals. Furthermore, the derivatives which absorb almost all near-infrared region light are stacked in the same orientation in the columns. On the other hand, the derivatives which merely absorb near-infrared region light are alternatively stacked in opposite orientation in the columns. We will also discuss some details on the inter columnar arrangements.

Keywords : Functional Dyes; Molecular Arrangement; Optical Properties

酸化還元能を有する分子の希薄溶液中および固体状態での色調制御法の確立は、機能性色素の光吸収材料への応用の際の重要な要素技術の一つである。これまでに、フタル酸ジメチルやフタルニトリルの縮環した表題の π 共役骨格の誘導体の末端のアルキル基の長さを変えることによる、固体の光吸収を検討してきた。今回、フタル酸ジメチルの縮環した誘導体とニトリルの置換した誘導体の分子配列と光物性の相関を検討した。単結晶 X 線構造解析に成功した誘導体は、1 次元カラム構造を形成していることが明らかとなった。近赤外光領域に大きな吸収を持つ誘導体は、カラム内で、並進対称性を保ちながら積層していた。一方、近赤外光領域に吸収をほとんど持たない誘導体は、カラム内で、反転対称性を保ちながら積層していた。隣接カラム間の位置関係の詳細な説明は発表当日に行う。



柔粘性を有するアダマンタン誘導体の合成

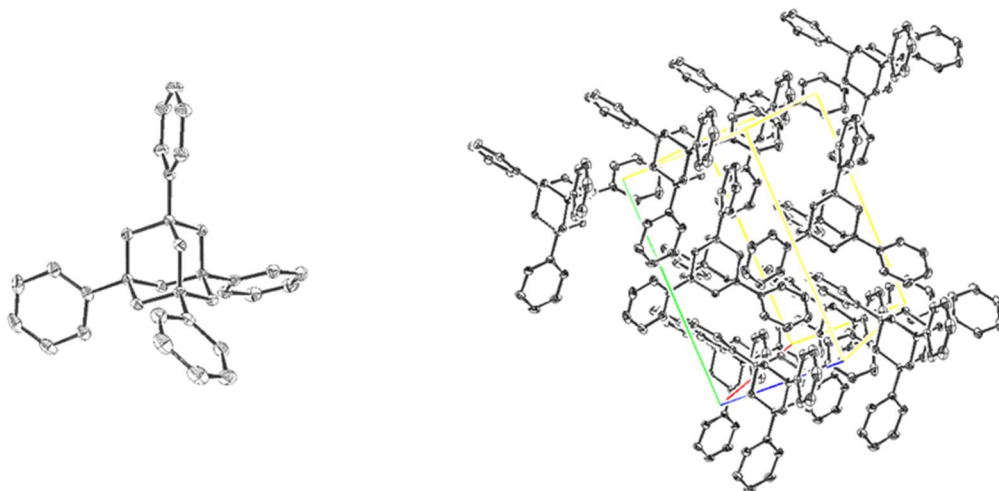
(関西学院大院理工) ○楠本もえ

Synthesis of Adamantane Derivatives with Plasticity (*Graduate School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Moe Kusumoto

Adamantane is known to form plastic crystals. In general crystals, the position and orientation of the particles are regularly aligned, but in the case of a plastic crystal, the position of the particles remains regular because melting occurs first with respect to the orientation from the crystalline state. In this study, we synthesized adamantane derivatives and investigated the effects on thermophysical properties when substituents are introduced into the adamantane skeleton. We investigated the use of machine learning to determine the correlation between thermophysical properties measured by differential scanning calorimetry (DSC) and dipole moments calculated by quantum chemical calculations for various substituted adamantane derivatives as an index for designing substituents.

Keywords : Adamantane derivative; Plastic crystal; Glass transition temperature

アダマンタンは柔粘性結晶を形成することが知られている。一般的な結晶では粒子の位置と配向が規則的に並んでいるが、結晶状態から配向について先に融解が起こって位置は規則的なままである状態のことを柔粘性結晶と呼ぶ。本研究ではアダマンタン誘導体を合成し、アダマンタン骨格に置換基を導入した場合の熱物性への影響を調べた。種々の置換アダマンタン誘導体の示差走査熱量 (DSC) 測定などによる熱物性測定値と量子化学計算によって求めた双極子モーメントなどの相関関係を機械学習により求めて、置換基設計の指標に活用することを検討した。また、単結晶X線構造解析を行い、置換基ならびに原子間の距離を測ることで、置換基による結晶性ならびに融点の差異を調査した。



[2+2]付加環化反応によって機能化されたドナーアクセプター分子の太陽光蒸気発生特性

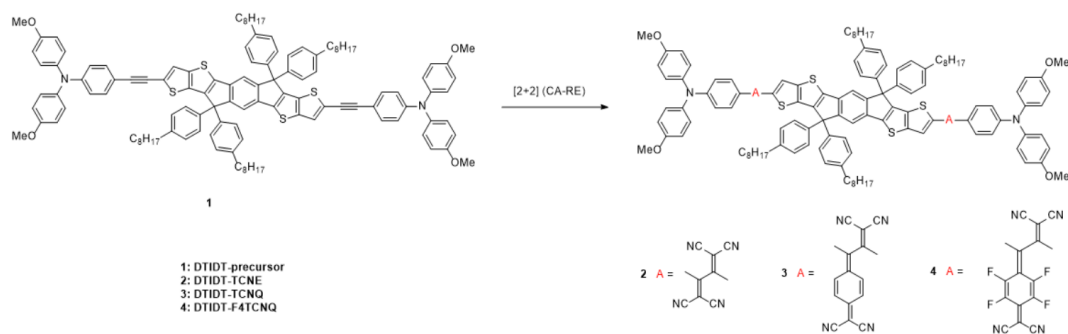
(東工大物質理工¹⁾) ○林 佳揚¹・道信 剛志¹

Solar-driven steam generation properties of donor-acceptor molecules functionalized by [2+2] cycloaddition-retroelectrocyclization reactions (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Chia-Yang Lin¹, Tsuyoshi Michinobu¹

With the rapid development of the world economy, global water shortages are occurring. Solar steam generation (SSG) technology is a promising approach to solve water shortages while minimizing the environmental impact.¹ The purpose of this study is to synthesize donor-acceptor molecules by applying the [2+2] cycloaddition-retroelectrocyclization (CA-RE) click reaction and to develop highly efficient photothermal materials (PTMs). By tuning the building block structures and band gaps, solar absorption and light-to-heat conversion efficiency can be altered. In this research, several PTMs were synthesized by the [2+2] CA-RE reactions between the alkyne-containing DTIDT precursor molecule and different olefinic acceptors. The resulting PTMs were loaded on filter paper by casting the chloroform solutions. Temperature changes of the PTMs under simulated sunlight were evaluated by thermal images of an infrared camera. In addition, the evaporation efficiency exceeded 70%.

Keywords : [2+2] Cycloaddition, Donor-Acceptor Molecules, Photothermal Materials, Solar Steam Generation

太陽光蒸気発生技術は、環境への影響を最小限に抑えつつ水不足を解決する有望な手段である。本研究の目的は、[2+2]付加環化 (CA-RE) クリック反応を適用してドナーアクセプター分子を合成し、高効率な光熱変換材料を創製することである。DTIDT 前駆体と異なるオレフィン受容体の[2+2] CA-RE 反応によりドナーアクセプター分子を合成した。ろ紙の上にドナーアクセプター分子のクロロホルム溶液をキャストした後、疑似太陽光を照射した。表面の温度変化は、赤外線カメラの熱画像によって評価し、化学構造と光熱変換効率の相関を明らかにした。さらに、疑似太陽光を用いて効率よく蒸気発生できることを実証した。



1) C.-Y. Lin, T. Michinobu, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2023**, *14*, 454.

D- π -A 構造を持つイミダゾジアザボロール誘導体の合成と蛍光特性

(慶大理工) 三浦 洋平、○築本 涼花、毛利 匡佑、吉岡 直樹

Syntheses and Fluorescence Properties of Imidazodiazaborole Derivatives with D- π -A Structure (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) Youhei Miura, ○Ryoka Tsukimoto, Kosuke Mohri, Naoki Yoshioka

Fluorescent molecules generally have a wide π -conjugated system and exhibit self-quenching due to π -stacking in the solid state. We have reported that imidazo[1,5-*c*][1,3,2]diazaborole skeleton can be chemically modified by cross coupling reactions and exhibits excellent fluorescent properties in both solution and solid states. In this study, we have synthesized three derivatives (**1a-c**) with electron-donor/accepter at appropriate positions to investigated the effect of the D- π -A structure on the fluorescent properties of imidazodiazaborole skeleton. We obtained **1a-c** in good yields by the Sonogashira/Suzuki-Miyaura coupling reaction, and all showed fluorescence both in solution and solid states. Also, **1a-c** had a larger Stokes shift more than 100 nm (**1a**:127 nm in MeCN). These were clearly larger than those of the derivatives without the CF₃ group (82 nm). the detailed optical properties will be discussed in connection with their structures.

Keywords : Imidazole; D- π -A structure; Organic fluorescence molecule; Mechanofluorochromism

蛍光分子は一般的に広い π 共役系を持つため、固体状態ではスタッキングし自己消光する傾向がある。我々は、溶液のみならず固体状態においても良好な蛍光特性を示す分子の設計・開発を目指している。具体的には、イミダゾ[1,5-*c*][1,3,2]ジアザボロール骨格がカップリング反応による化学修飾が可能で、溶液/固体状態で良好な蛍光特性を示すことを報告している。本研究では、イミダゾジアザボロール骨格に対するD- π -A構造の効果を検討するため、適切な位置に電子供与/求引性置換基を導入した3種の誘導体(**1a-c**, **Scheme 1**)を合成し、その蛍光特性について報告する。

誘導体 **1a-c** は菌頭/鈴木-宮浦カップリング反応を用いることで良好な収率で得られ、いずれも溶液/固体状態で蛍光を示した。また UV-Vis・蛍光測定(**Fig. 1**)より、**1a-c** は 100 nm を超すストークスシフトを示し(**1a**:127nm, MeCN 中)、これは CF₃ 基のない誘導体(82 nm) に比べ明らかに大きい。当日は詳しい光学特性をその構造と交えて議論する。

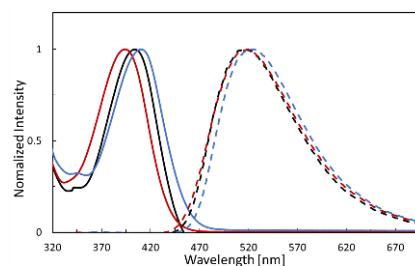
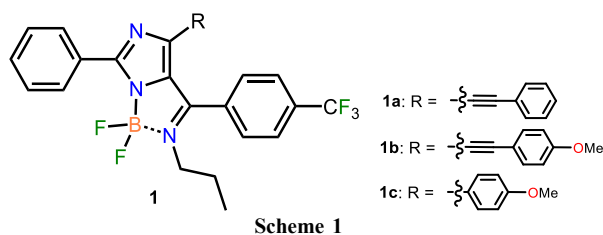


Fig. 1 UV-Vis (solid line) and fluorescence (dashed line) spectra of **1a** in selected solvents (red: MeCN, black: DCM, blue: toluene).

ナフトキノンを末端基とした非縮環型非フラーレンアクセプターの開発

(兵庫県大院工) ○押谷 花衣・鈴木 航・西田 純一・川瀬 毅・梅山 有和
 Development of Non-Fused Non-Fullerene Acceptors with 1,4-Naphthoquinone Units as Terminal Groups (*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*)
 ○Kae Oshitani, Wataru Suzuki, Jun-ichi Nishida, Takeshi Kawase, Tomokazu Umeyama

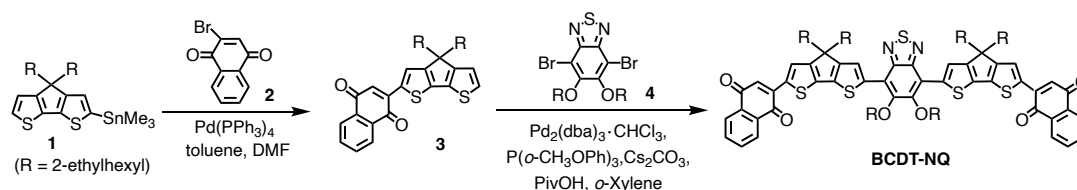
As a novel acceptor-donor-acceptor'-donor-acceptor (A-D-A'-D-A) type non-fused non-fullerene acceptor (NFA), we synthesized BCDT-NQ, which has 1,4-naphthoquinone as the terminal A units, dithienocyclopentadiene as the D units, and 2,1,3-benzothiadiazole as the central A' unit. The structure of BCDT-NQ was characterized by ^1H NMR spectrum and mass spectrometry. The chloroform solution of BCDT-NQ showed broad absorption bands in the visible and near infrared regions with a peak at 691 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 3.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The BCDT-NQ film exhibited a red-shifted absorption maximum at 768 nm. The HOMO and LUMO energy levels estimated by the cyclic voltammetry measurement of the BCDT-NQ solution in dichloromethane were -5.13 and -3.73 eV, respectively.

Keywords : *Nonfullerene Acceptor; 1,4-Naphthoquinone; Organic Photovoltaics; Conjugated Polymers; Non-fused*

末端アクセプター (A) ユニットにナフトキノンを初めて用い、ドナー (D) ユニットにジチエノシクロペンタジエン、中心アクセプター (A') ユニットに 2,1,3-ベンゾチアジアゾールを有する新規 A-D-A'-D-A 型非縮環非フラーレンアクセプター BCDT-NQ を設計し、合成を行った (Scheme 1)。まず、 α 位がモノスタニル化されたジチエノシクロペンタジエン **1** と 2-ブロモ-1,4-ナフトキノンの Stille カップリング反応により中間化合物 **3** を合成し、それを用いてジブロモ化されたベンゾチアジアゾール **4** の直接アリール化を行うことで BCDT-NQ を得た。BCDT-NQ の構造は、 ^1H NMR やマスマスペクトルにより確認した。

BCDT-NQ のクロロホルム溶液は、可視から近赤外領域に強く幅広い吸収帯を示し、吸収極大波長は 691 nm、モル吸光係数は $3.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。また、BCDT-NQ を薄膜化すると吸収極大は 768 nm まで長波長シフトした。さらに、サイクリックボルタンメトリー測定により、ジクロロメタン中での BCDT-NQ の HOMO および LUMO のエネルギー準位を見積もると、それぞれ -5.13 eV および -3.73 eV であり、HOMO-LUMO ギャップは 1.40 eV であった。

Scheme 1. Synthetic route for BCDT-NQ.



構造類似性ホスト・ゲスト系における近赤外リン光の発光増強

(久留米高専¹・九大先導研²) ○仲矢 美涼¹・松本 泰昌²・石井 努¹

Emission Enhancement of Near-infrared Phosphorescence Found in Structurally Similar Host-Guest System (¹National Institute of Technology, Kurume College, ²Institute for Materials and Chemistry and Engineering, Kyushu University) ○Misuzu Nakaya,¹ Taisuke Matsumoto,² Tsutomu Ishi-i¹

An emission enhancement of near-infrared phosphorescence was studied in a host-guest doped system with structural similarity. An efficient energy-transfer was proceeded from red-emitting benzothiadiazole dye host to near-infrared-emitting benzoselenodiazole dye guest, resulting in the enhancement of near-infrared phosphorescence.

Keywords : Phosphorescence; Near-infrared Emission; Host-guest; Benzoselenodiazoles; Energy-transfer

リン光は長寿命特性より、生体イメージングの分野で注目されている。特に赤色～近赤外領域のリン光は組織透過性の観点より重要性が高い。先に当研究室では、ベンゾチアジアゾール色素 **1** が赤色リン光を示すことを見出している¹。更に最近、**1** の硫黄原子をセレン原子に置換したベンゾセレンジアゾール色素 **2** が類似の結晶構造を維持したまま長波長側の近赤外リン光を与えることを見出したが、量子収率は顕著な低下を示した。本研究では、結晶構造類似性に着目し、赤色リン光色素 **1** をホスト、近赤外リン光色素 **2** をゲストとする二成分系に展開することで、エネルギー移動による近赤外リン光の発光増強を目的とした。

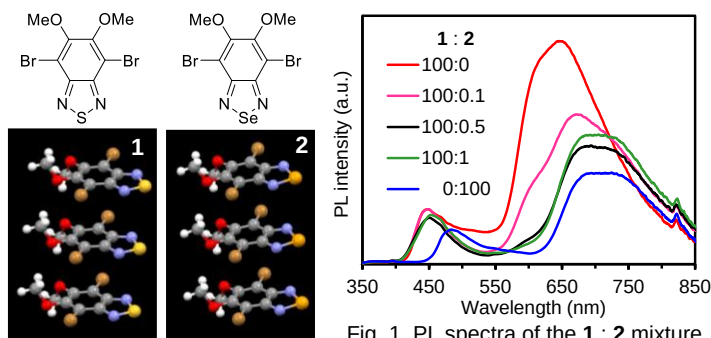


Fig. 1. PL spectra of the 1 : 2 mixture.

ホスト **1** 中にゲスト **2** を混合した系で、650 nm 付近の **1** の赤色リン光が消光し、720 nm 付近の **2** の近赤外リン光が発現した (Fig. 1)。その強度は **2** 単体より向上し、モル比から算出すると 200 倍以上のリン光強度の増強が認められた。本二成分系の結晶構造がホスト **1** と一致した知見より、**1** の結晶構造内への **2** の取込みが示された。秩序性の高い結晶構造内で **1** から **2** への効率的なエネルギー移動が進行することで、近赤外リン光が与えられている。本エネルギー移動は、励起スペクトル及びリン光寿命からも支持される。本二成分系で **1** 由来の蛍光のみが認められた知見より、本エネルギー移動がホスト **1** とゲスト **2** の励起三重項間の Dexter 型で進行していることが示唆された。以上の結果より、結晶構造類似性の二成分系で効率的なエネルギー移動が進行することで、近赤外リン光の発光増強に成功した。

1) T. Ishi-i, R. Kichise, I. S. Park, T. Yasuda, T. Matsumoto, *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*, 3003.

ベンゾチアジアゾール発光色素における蛍光・リン光制御

(久留米高専¹) ○平田 衣麗¹・石井 努¹

Regulation of Fluorescence and Phosphorescence Emission in Benzothiadiazole-based Dyes
(¹National Institute of Technology, Kurume College) ○Eri Hirata,¹ Tsutomu Ishi-i¹

A regulation of fluorescence and phosphorescence emission was studied in a series of benzothiadiazole-based dyes in the solid state. The inherent phosphorescence was maintained by introducing elector-accepting substituents into the parent dye. In contrast, the introducing of elector-donating substituents resulted in the phosphorescence quenching together with the fluorescence enhancement.

Keywords : Fluorescence, Phosphorescence, Benzothiadiazole, Solid Emission

近年、発光材料が生体イメージング等のバイオ分野や有機電界発光素子などの材料分野への応用で注目されている。当研究室では、ベンゾチアジアゾール色素を基盤とした蛍光発光の研究を遂行してきた。最近、本色素への2個の臭素原子とメトキシ基の導入によりリン光が出現することを見出している¹。本研究では、色素 1 に対し1個の臭素原子を芳香環で置換した 2-5 を設計・合成し、リン光及び蛍光発光特性に与える置換基効果について検討した。

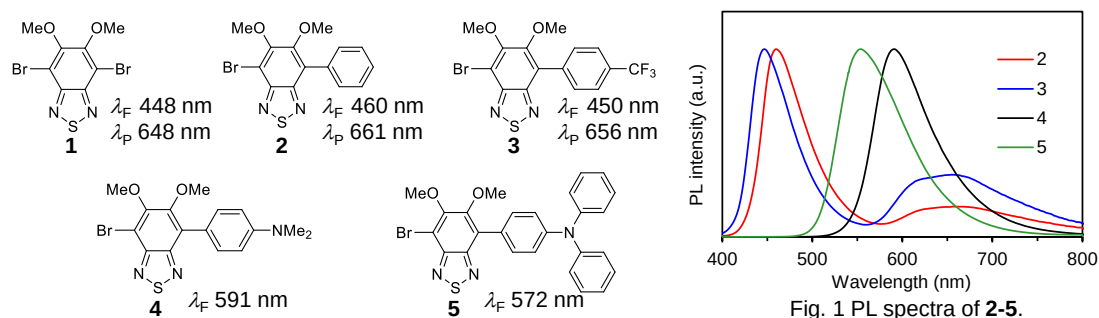


Fig. 1 PL spectra of 2-5.

フェニル体 2 は、固体状態で 660 nm にリン光を与えたが、母体色素 1 と比較してリン光量子収率は 6.9% から 1.9% へ低下した。フェニル基上に電子吸引性トリフルオロメチル基を導入した 3 でも 656 nm に低強度のリン光が認められた。一方、電子供与性ジメチルアミノ基を導入した 4 では、リン光が消光すると共に、長波長側の 591 nm に強蛍光が認められた (Fig. 1)。蛍光量子収率は 37% であり 1 と比較して著しく向上した。ジフェニルアミノ体 5 では蛍光特性が更に向上し、蛍光量子収率は 50% に達した。色素 4 及び 5 が 77 K の極低温条件下でもリン光不活性のため、項間交差が進行していないと判断できる。

以上の結果より、1個の臭素原子をフェニル基で置換しても、低強度ではあるがリン光特性を維持できることが判明した。一方、フェニル基上への電子供与性置換基の導入により、リン光性から強蛍光性に発光変換できる知見を見出すことができた。

1) T. Ishi-i, R. Kichise, I. S. Park, T. Yasuda, T. Matsumoto, *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*, 3003.

キラルアミンの絶対配置決定を目指した新規クマリンプロープの合成

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○後藤 優歌¹・荒木 玲人¹・池田 茉莉³・幅田 揚一^{1,2}・桑原 俊介^{1,2}

Synthesis of new coumarin probes for determination of the absolute configuration of chiral amines (¹Department of Chemistry and ²Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, ³Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology) ○ Yuuka Gotoh,¹ Ryoto Araki,¹ Mari Ikeda,³ Yoichi Habata,^{1,2} Shunsuke Kuwahara^{1,2}

The development of simple absolute configuration determination methods for chiral compounds is important in chemistry and pharmacology. Wolf et al. developed a coumarin probe that reacts with chiral amines, and succeeded in amplifying the chirality of amines by CD spectroscopy. In this study, we designed novel coumarin probes (**1**, **2**). **1** and **2** will be easily coupled with chiral amines by Michael reaction. The chirality of the amine controls the twist of the two coumarin chromophores, and the twist is detected by the exciton-splitting Cotton effect of CD.

Carboxylic acid **6** was synthesized from malonic acid **5**. After converting **5** to the acid chloride, it was reacted with amines **7** and **8** to obtain **1** and **2** in 80% and 69% yields, respectively. Coupling reaction of **1** and **2** with chiral amines are also reported.

Keywords : chiral sensing, chiral amine, CD spectrum, coumarin, determination of absolute configuration

キラル化合物の簡便な絶対配置決定法の開発は化学や薬学の分野において重要である。Wolf らはクマリン型マイケル受容体とキラルアミンを連結することでキラリティー増幅に成功しているが、絶対配置決定には至っていない¹⁾。本研究では、2つのクマリン発色団を連結した新規プローブ (**1**, **2**) を設計した。**1** または **2** とキラルアミンを連結することで2つのクマリン発色団間にねじれが生じ、そのねじれをCDスペクトルで検出することによってキラルアミンの絶対配置を決定できると考えた(図1)。

マロン酸 **3** から4段階の反応でカルボン酸 **6** を得た。**6** を酸塩化物に変換後、アミン **7** および **8** と反応させ、**1** および **2** をそれぞれ80%および69%の収率で得た(スキーム1)。**1** および **2** とキラルアミンとの連結反応についても併せて報告する。

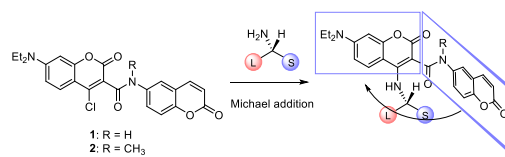
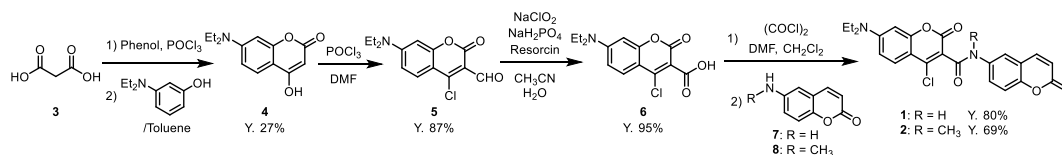


図1. 新規クマリンプローブのねじれ配座



スキーム1

1) Thanzeel, F. Y.; Balaraman, K.; Wolf, C. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 5323.

スピロ骨格をもつ新規分子スイッチの合成と光異性化反応

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○野竹 萌加¹・中西 佳里奈¹・池田 茉莉³・幅田 揚一^{1,2}・桑原 俊介^{1,2}

Synthesis and photoisomerization of a new molecular switch with spiro skeleton (¹Department of Chemistry and ²Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, ³Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology) ○Moeka Notake,¹ Karina Nakanishi,¹ Mari Ikeda,³ Yoichi Habata,^{1,2} Shunsuke Kuwahara^{1,2}

Photoresponsive crown ethers have attracted much attention as a part of molecular machines since the pioneering research on azobenzene-based photoresponsive crown ethers by Shinkai et al. 1) We have previously reported a new molecular switch *trans*-**1** with a spiro skeleton. When *trans*-**1** was irradiated at 338 nm light, photocyclization product **2** was obtained instead of isomer *cis*-**1**.

In this study, we designed new molecular switches *trans*-**4** and *cis*-**4** with fluorine to prevent the formation of cyclized products. *trans*-**4** and *cis*-**4** were synthesized by McMurry coupling of spiro ketone **9**. The structures of *trans*-**4** and *cis*-**4** were determined by X-ray crystallography. We also report on the photoisomerization of *trans*-**4** and *trans*-**3**.

Keywords : molecular switch; spiro skeleton; photoisomerization; photocyclization

新海らによる先駆的な研究に代表される光応答性クラウンエーテルは、分子マシンとしての応用が期待され、注目を集めている。我々はこれまでに、光異性化によるカチオン分子の選択的な包接を期待し、剛直なスピロ骨格にクラウンエーテルを導入した分子スイッチ *trans*-**1** を合成したが、異性化させた際に望まない環化体 **2** が生成してしまうことに問題があった (Figure 1)。

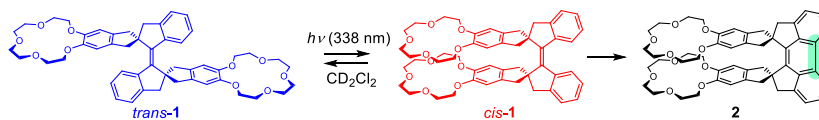


Figure 1. Photoisomerization of **1** and byproduct **2**.

本研究では、環化反応を防ぐためフッ素を導入した誘導体 *trans*-**4** および *cis*-**4** を設計した。*trans*-**4** および *cis*-**4** はスピロケトン **9** の McMurry 反応により合成し、その構造は X 線結晶構造解析により決定した。同様に合成した *trans*-**3** と *trans*-**4** の光異性化挙動の詳細についても報告する予定である。

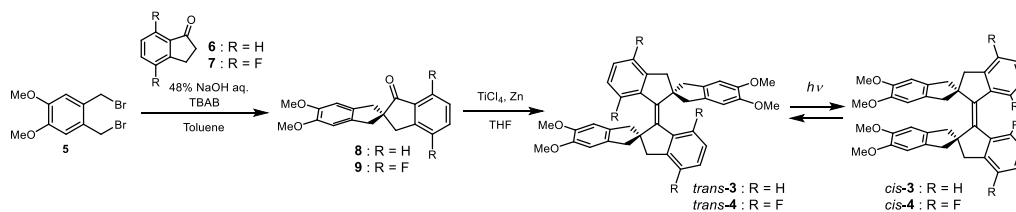


Figure 2. Synthesis of *trans*-**3** and *trans*-**4**.

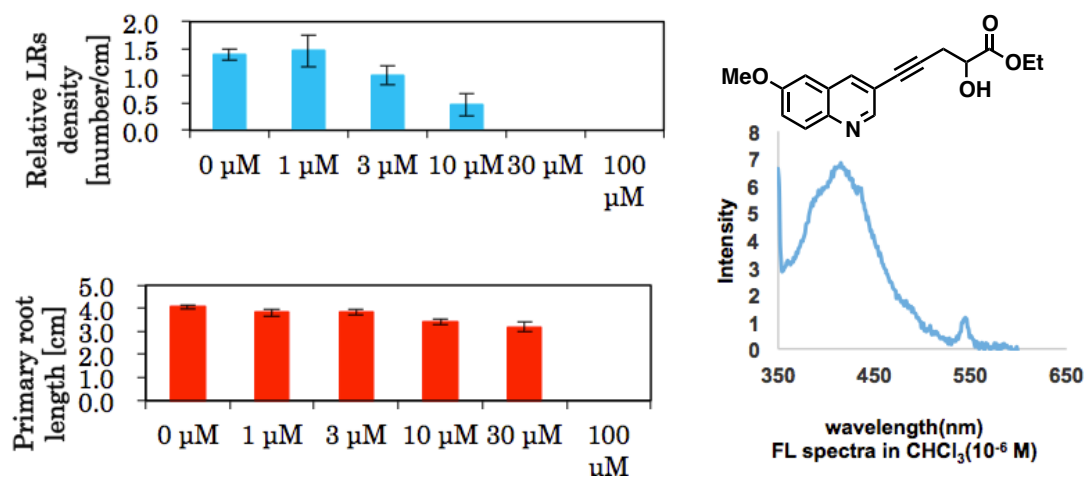
シロイヌナズナの側根伸長を阻害する蛍光発光性分子の開発

(神奈川大院工¹) ○柴崎光陽¹・酒井一樹¹・荒井一輝¹・山田健¹・岡本専太郎¹
Development of Fluorescent Agent Inhibiting Lateral Root Growth in Arabidopsis
 (¹Graduate School of Engineering, Kanagawa University)
 ○Koyo Shibasaki,¹ Kazuki Sakai,¹ Kazuki Arai,¹ Takeshi Yamada,¹ and Sentaro Okamoto¹

We have discovered a series of IBA derivatives that selectively inhibit lateral root elongation in *Arabidopsis*. However, mechanism of the inhibition is still unclear. Among these derivatives, those having a quinoline skeleton exhibit high activity and high selectivity for inhibiting lateral root growth. In this study, we designed a derivative having 6-methoxy quinoline structure that can show the inhibition activity and emits itself fluorescence under UV. The synthesized derivative showed selective inhibition of lateral root elongation in *Arabidopsis* under agar culture conditions and emitted the visible light under UV irradiation. We will also report on the development of molecular probes with additional functional tags. In the future, we will proceed with imaging using these derivatives and identifying proteins to be evaluated.

Keywords : inhibition of lateral root growth ; IBA derivatives ; fluorescence emission

当研究室では、シロイヌナズナの側根伸長を選択的に阻害する IBA 誘導体群を見いだしている。しかしながら、これら誘導体の作用機序は未だ不明である。これらの誘導体の中でキノリン骨格を有する誘導体は、活性強度、選択性が高い。そこで、本研究では、このキノリン型誘導体の 6 位にメトキシ基を導入し、阻害剤それ自身が可視光領域で蛍光発光を示す誘導体の開発を企画した。合成した誘導体のシロイヌナズナでの根成長阻害活性を行った結果、寒天培地育成条件下、側根伸長阻害を示した。この誘導体は UV 照射下、可視光領域で発光した。また、さらなる機能性タグを付与した分子プローブの開発について報告する。今後、これら誘導体を用いるイメージングや評価タンパクの特定を進めて行く。



円偏光発光を示す水溶性ヘリセンの静水圧効果および細胞導入

(東工大理¹・東大院工²) ○岡村 伊織¹・中川 桂一²・豊田 真司¹・福原 学¹
 A Water-Soluble Helicene: Hydrostatic Pressure Effects and Cellular Uptake (¹*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*, ²*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○
 Iori Okamura,¹ Keiichi Nakagawa,² Shinji Toyota,¹ Gaku Fukuhara¹

Mechanical properties in living systems have attracted much attention as a biomarker. In the present study, to develop a new pressure-responsive chemosensor that emits circularly polarized luminescence, we focused on an anthracene-fused helicene skeleton as a fluorophore that was further modified by hydrophilic side chains. In this presentation, the cellular uptake experiments of the hydrophobic helicene counterparts and the (chir)optical properties of the newly synthesized hydrophilic helicene in aqueous solutions under hydrostatic pressure.

Keywords : Chemosensor; Helicene; Circularly Polarized Luminescence; Hydrostatic Pressure

がん細胞のヤング率は正常細胞よりも小さいことから、細胞の力学的性質はバイオマーカーとして利用できる¹。当研究室では、溶液中における静水圧下のコンフォメーション変化や発色団の分子間相互作用の変化に着目し、感圧化学センサーの開発を行ってきた²。このような背景のもと、本研究では円偏光発光を用いた新たな感圧化学センサーの構築を目的として、アントラセンがらせん状に縮合した構造をもつヘリセンに着目し、ヘリセン骨格の末端に親水基として Triethylene glycol (TEG) を有する親水性ヘリセン(**Fig.1**)を設計した。はじめに細胞内のリアルタイムな圧力(動圧や衝撃波)伝播イメージングに向けて、親水基のないヘリセン(R=Ph)を細胞に導入できるか、またその細胞毒性を調査した。本発表では、細胞導入可能と考えられる水溶性ヘリセンの合成を行ったので報告する。

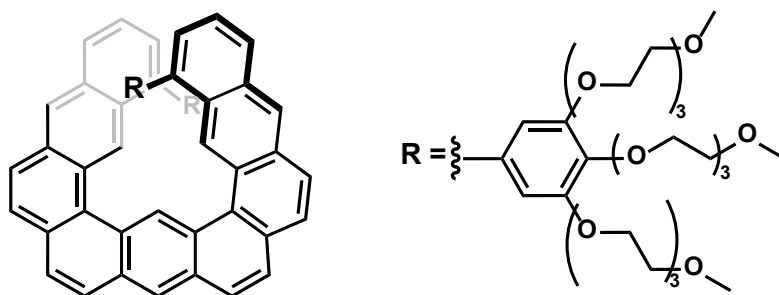


Fig.1 Chemical structure of [3]HA(C₆H₂TEG₃)₂.

- 1) Cross, S. E.; Jin, Y. S.; Rao, J.; Gimzewski, J. K. *Nat. Nanotech.* **2007**, 2, 780–783.
- 2) Mizuno, H.; Fukuhara, G. *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 1748–1762.

ペンタセン二量体の一重項分裂におけるアルカリ金属イオン添加による動的制御

(東工大理¹) ○桑原 知也¹・福原 学¹

Singlet Fission in Pentacene Dimers Controlled by Addition of Alkali Metal Ions (¹*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Tomoya Kuwabara,¹ Gaku Fukuhara¹

In this study, a series of pentacene dimers through oxyethylene linkers were synthesized for dynamically controlling singlet fission (SF) by the addition of alkali metal ions. In this presentation, we report the photophysical properties of the dimers in the absence and presence of alkali metal ions and the factors that control the SF properties upon the addition of the ions and also upon hydrostatic pressurization as an external stimulus.

Keywords : *Singlet Fission ; Pentacene ; Hydrostatic Pressure*

クラウンエーテルを足場としたペンタセン二量体(Figure. 1 (a))において、アルカリ金属イオン添加により、一重項分裂 (SF) 速度と三重項量子収率の上昇が報告された¹⁾。

本研究では、オキシエチレン鎖をリンカーとしたペンタセン二量体におけるアルカリ金属イオン添加による分子内 SF の制御を目的とした。溶液中での分子内 SF の速度は、発色団間の距離が短いほど高速になることが知られている²⁾。アルカリ金属イオン添加により、この発色団間の距離を制御することを目的に、オキシエチレン鎖をリンカー構造にもつ複数のペンタセン二量体 (Figure 1. (b)) を合成した。本発表では、アルカリ金属イオン非添加・添加時の分光特性の差異について報告する。

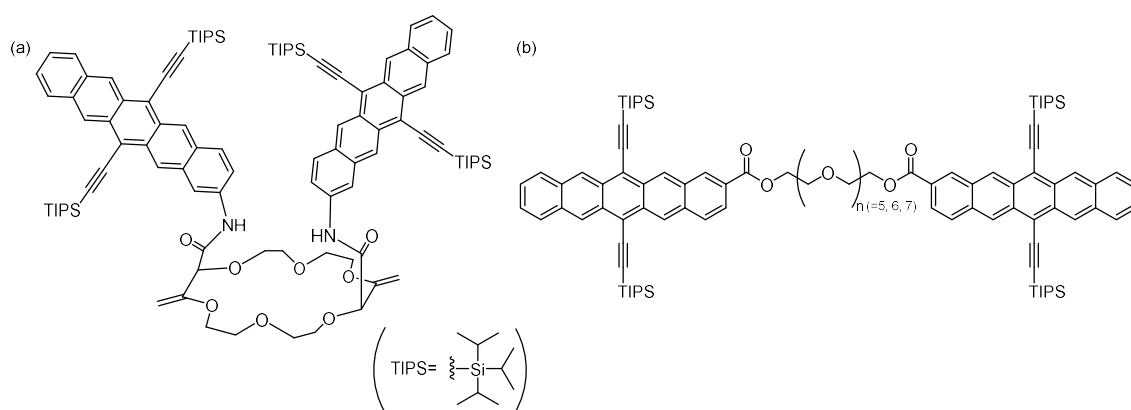


Figure 1. Chemical structures of pentacene dimers linked with (a) crown ether and (b) oxyethylenes.

(1) Aster, A.; Zinna, F.; Rumble, C.; Lacour, J.; Vauthey, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2361.

(2) Hasobe, T.; Nakamura, S.; Tkachenko, N. V.; Kobori, Y. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 390.

2-ベンゾイルイミダゾール誘導体を配位子とした有機ホウ素錯体のカップリング反応を用いた化学修飾と蛍光特性

(慶大理工) 三浦洋平、○加藤幹太、安藤直行、毛利匡佑、吉岡直樹

Chemical Modification Using Coupling Reaction of 2-Benzoylimidazole Based Organoboron Complexes and Emission Property (*Faculty of Science and Technology, Keio University*)
 Youhei Miura, ○Kanta Kato, Naoyuki Ando, Kohsuke Mohri, Naoki Yoshioka

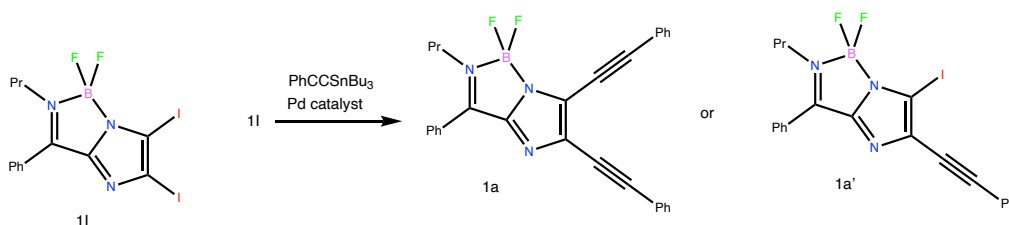
We have reported that imidazo[1,2-*c*][1,3,2]diazaborole-based organoboron complexes have fluorescent properties regardless of the state, such as solution, solid, and glass, because of their rigid and non-planar twisted moieties in the molecular structure. However, there are restrictions on the molecular structure due to synthetic routes that include severe basic and acidic conditions. In this study, we report the synthesis of the organoboron complexes having substituent groups that are difficult to be introduced by previous procedures using coupling reactions to **1I**.

When **1I** was subjected to the conditions of the Sonogashira coupling, the decomposition reaction proceeded by the organic base. After optimization of the reaction condition, the coupling reaction proceeded under the Stille coupling, in which the reaction proceeds under neutral conditions.

Keywords : *Mechanofluorochromism; Organic fluorescent molecules; Imidazole; Boron Complex*

我々は、イミダゾ[1,2-*c*][1,3,2]ジアザボロール骨格を持つ有機ホウ素錯体が、骨格の剛直性とアリアル基同士の立体反発による立体的に特異な構造を有するため、溶液、固体、ガラスなど状態を問わない優れた蛍光特性を持つことを報告している。しかし、合成段階で厳しい反応条件を必要とするため、導入できる置換基の種類が大きく制約されるなど解消すべき問題点がある。本研究では、これまで導入が困難であった置換基の導入を目指し、**1I** に対する温和な条件で進行するカップリング反応について条件検討を行った。

化合物 **1I** を菌頭カップリングの条件に付すと、有機塩基による分解反応が確認された。そこで中性条件で反応が進行する Stille カップリングの条件を用いて反応を行ったところ、カップリング反応の進行が確認された。(Scheme 1) 当日はカップリング反応の条件や光学特性について議論する。



Scheme 1. Molecular structure and synthetic procedure of **1a** and **1a'**.

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

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 14:30 会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P1-1pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

◆ 英語

[P1-1pm-01]

カンファースルホン酸一塩化ビスマスを用いるNXSによる芳香族のハロゲン化反応

○種村 潔¹ (1. 日本歯科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-02]

フェノール類とケタールからのアリールエノールエーテル合成法の開発

○小林 貴範¹、小野澤 俊也¹、増田 光一郎¹ (1. 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P1-1pm-03]

キラルセレン触媒ラクタム化反応を利用したDiaporisoindole Aの合成研究

○山本 大貴^{1,2}、橋本 卓也^{1,2} (1. 千葉大、2. 理研)

◆ 日本語

[P1-1pm-04]

対称位にジメトキシ基を有する[7]ヘリセンの合成とその特性評価

○矢田 聖斗¹、宮坂 誠¹ (1. 東京電機大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-05]

2-ヨードベンゾイル基の保護基としての利用

中村 仁¹、森 祐太²、尾田 達哉²、増原 拓海²、山田 侑那²、○窪木 厚人^{1,2}、原村 昌幸^{1,2} (1. 岡山理科大学大学院、2. 岡山理科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-06]

金触媒によるインデンのシクロプロパン化反応を経る2-ビニル置換ナフタレン誘導体の合成

○中川 翔太¹、堀野 良和¹ (1. 公立千歳科技大)

◆ 日本語

[P1-1pm-07]

オオキンケイギク花弁中に含まれるフェニルプロパノイドの簡便合成

○松永 拓磨¹、岡田 芳治¹ (1. 近畿大院)

◆ 日本語

[P1-1pm-08]

コランニュレンの還元的多重プロパルギル化

○西 海輝¹、青柳 忍¹、三輪 和平²、雨夜 徹¹、笹森 貴裕³、黒木 堯⁴、依光 英樹⁴ (1. 名古屋市立大学、2. 名古屋大学、3. 筑波大学、4. 京都大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-09]

イリジウム触媒によるベンジル位ホウ素化反応：基質と多座配位子に関する検討

○香川 滉¹、野中 達也¹、堀越 竜翔¹、内藤 夏海¹、鈴木 教之¹ (1. 上智大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-10]

イリジウム触媒によるベンジル位C-Hホウ素化反応；触媒種に関する検討

○笠井 健太郎¹、荒木 啓次¹、櫻井 啓吾¹、鈴木 教之¹ (1. 上智大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-11]

Bis(1-indanyl)amine四級アンモニウム塩の合成とその相間移動触媒機能

○杉山 蒼¹、鹿又 宣弘¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-12]

N-スルホニル-1,2,3-トリアゾールとβ-ジケトン類の反応

○小泉 拓也¹、藪内 祐人¹、酒井 優希¹、藤本 汰伽¹、井谷 瞭斗¹、道平 尚樹¹、神尾 拓斗¹ (1. 神戸市立工業高等専門学校)

◆ 英語

[P1-1pm-13]

[2+2]環化付加-再電解環化反応により合成した異なる複素環ドナー部位を有するプッシュプル発色団

○陳 旭¹、道信 剛志¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-14]

ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体のにおい物質による色彩変化

○山下 怜子¹ (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

[P1-1pm-15]

強塩基を必要としない 3,5-ジメチルイソオキサゾールとアルデヒドの位置選択的縮合反応

○田中 亜希¹、杉原 匡祐¹、阿部 仁¹ (1. 富山大院理工)

◆ 日本語

[P1-1pm-16]

マロン酸ジエチル誘導体のジアルキニルケトンへの共役付加反応を用いた4-アルキニル-2-ピロン合成とその応用

平野 航太郎¹、○櫻井 康佑¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-17]

3-アミノ-2-ピリドンの分子内C-H アミノ化反応によるβ-カルボリン-1-オンの合成

佐々木 陸斗¹、○松尾 明彦¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-18]

3-アミノ-2-ピリドンのC-H/N-H環化反応を鍵反応とする4-エトキシカルボニル-β-カルボリン-1-オンの合成

森 保乃華¹、○森村 真帆¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-19]

四ヨウ化チタンを用いた β -シアノカルボニル化合物の分子内環化反応によるピロールの合成栃木 駿哉¹、○上村 太一¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-20]

C4N4化合物の蛍光発光における分子内水素結合の影響

○新村 万緒¹、公平 実希¹、堤 亮祐¹、熊谷 直哉^{1,2} (1. 慶大院薬、2. 微化研)

◆ 日本語

[P1-1pm-21]

銅触媒によるカップリング反応を利用した含フッ素イソクマリンの合成

○坂上 晴紀¹、坪内 彰¹、齊藤 亜紀夫¹ (1. 東農工大院工)

◆ 日本語

[P1-1pm-22]

6,9-ビス (ジフェニルアミノビフェニル) 置換フェナントロイミダゾールの合成と物性

○谷口 莉玖¹、水城 圭司¹、八田 泰三¹ (1. 崇城大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-23]

ヘキサザトリナフチレン還元体合成の反応機構

○大島 貴宏¹、若松 寛¹、藤澤 清史²、東村 秀之¹ (1. 岡山理大院理工、2. 茨城大理)

◆ 日本語

[P1-1pm-24]

環拡大型キノリン3量体 Enlarged TriQuinoline の創製

○山下 舞¹、堤 亮祐¹、熊谷 直哉^{1,2} (1. 慶大院薬、2. 微化研)

◆ 日本語

[P1-1pm-25]

生体触媒反応での展開を志向するアルカロイド骨格の合成研究

○安達 悠之介¹、稲葉 浩晃¹、内田 郁之¹、井坂 圭汰¹、富宿 賢一¹ (1. 明星大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-26]

NaHSO₄/SiO₂存在下2-(1-ヒドロキシアルキル)フェノール類を用いたクロマン類のワンポット合成○黒澤 恵里¹、早川 麻美子¹、古川 拓哉¹、青山 忠¹ (1. 日本大学 理工学部)

◆ 日本語

[P1-1pm-27]

イソプロピル基を有するアミノアルコールから誘導したイソチオシアネートを用いるベンゾセレノテトラミソールの合成

○齋藤 梨花¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-28]

Bismuth triflate触媒を用いた2-naphthol類 とallyl alcoholの反応によるdibenzoxanthene誘導体合成

○皆川 真規¹、佐藤 秀哉 (1. 山形大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-29]

ヨウ素を用いるプロピオール酸4-ピラゾリルエステルの環化反応

○佐藤 礼菜¹、古家 康明²、市川 隼人¹ (1. 日本大学、2. 長崎大学大学院)

◆ 日本語

[P1-1pm-30]

第三級ピリジアルカノール触媒の不斉シクロプロパン化反応における溶媒効果

○清水 成巳¹、鎌田 祐輝¹、鹿又 宣弘¹ (1. 早大先進理工)

◆ 日本語

[P1-1pm-31]

尿素骨格を有する各種ジセレニドの合成および過酸化水素を用いたBaeyer-Villiger酸化

○町山 快¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-32]

アズレンエステル誘導体の合成とその薬理活性

○古市 飛雄人¹、三浦 航¹、坂上 宏²、若林 英嗣¹ (1. 城西大学、2. 明海大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-33]

Hantzschエステルアニオンによる青色光照射下での炭素－硫黄結合切断

○松根 康樹¹、霜鳥 拓磨¹、菊池 渚¹、土方 陽登²、仙石 哲也¹ (1. 静岡大学大学院総合科学技術研究科、2. 静岡大学工学部化学バイオ工学科)

◆ 日本語

[P1-1pm-34]

α-アミドマロン酸ハーフエステルを用いたイサチンへの不斉脱炭酸型アルドール反応の開発

○藤田 和樹¹、熊澤 尉吹¹、横井 淳平¹、阿部 一貴¹、安川 直樹¹、中村 修一¹ (1. 名古屋工業大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-35]

末端アルキニルイミンへのケテンシリルアセタールの共役付加反応の開発

酒井 亮¹、○西村 仁志¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 英語

[P1-1pm-36]

Multicomponent Synthesis of 4-Iminoimidazolidines and their Bioactivities

○Komoreng Oriel Hlokoane¹, Raku Irie¹, Masato Oikawa¹ (1. Yokohama City University)

◆ 日本語

[P1-1pm-37]

らせん型キノン誘導体から誘導される種々の含酸素ヘテロ環誘導体への転位反応

○上見 怜¹、木村 なゝ実¹、刈込 道德¹ (1. 宇都宮大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-38]

トリフルオロメトキシ基を持つジセレニドと過酸化水素を組み合わせた環境調和型Baeyer-Villiger酸化

○坂本 吏駒¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-39]

新規二環性ピペコリン酸誘導体の合成研究

○田村 友¹、山本 雅彦¹、野田 毅¹ (1. 神奈川工科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-40]

超原子価ヨウ素反応剤を用いたサリチルアミド誘導体からのメタルフリージベンゾオキサゼピノン誘導体合成

○宮本 直樹¹、笠井 彩理純¹、菊嶋 孝太郎¹、土肥 寿文¹ (1. 立命館大院薬)

◆ 日本語

[P1-1pm-41]

【講演取り下げ】 α -イソシアノアセトニトリルのケトン類への反応によるキラルオキサゾリン合成○加藤 達也¹、中村 修一¹、安川 直樹¹ (1. 名古屋工業大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-42]

2環性ヒダントイン構築を指向した環化反応

○藤澤 侑輝¹、片倉 友弥、山口 淳一¹ (1. 神奈川工科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-43]

アゾベンゼンユニットを有するキラル環状化合物の設計・合成および光応答性の評価

○大瀧 正太郎¹、芝内 涼太¹、東條 敏史¹、棚田 法男³、景山 義之³、青木 伸^{1,2} (1. 東京理大院薬、2. 東京理大総合院、3. 北大院理)

◆ 日本語

[P1-1pm-44]

次亜塩素酸ナトリウム五水和物を用いた求電子的塩素化反応の研究

○嶋田 玲雄¹、岩岡 道夫¹ (1. 東海大)

◆ 日本語

[P1-1pm-45]

分子内にリン配位部位を有するビス（フェロセニル）ブロモスチビンの合成と、その脱臭化物イオン反応の検討

○川元 慎也¹、正田 浩一朗²、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-46]

2-シアノピリジンを用いる臭化ニッケル-DBU触媒によるジオール類と二酸化炭素からの環状カーボネート類の合成

○三原 正稔¹、江崎 嘉宣²、兵藤 憲吾²、中尾 秀一¹、中井 猛夫¹、伊藤 貴敏¹ (1. 大阪技術研、2. 近畿大理工)

◆ 日本語

[P1-1pm-47]

N-(9-アントリル)チアゾリウム塩の合成と反応

○西川 堯秀¹、内山 洋介^{1,2}、松沢 英世¹、Anthony Arduengo III^{2,3} (1. 北里大学、2. アラバマ大学、3. ジョージア工科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-48]

フェニル基を有する新規なケイ素カゴ状化合物の合成検討

○佐藤 弘一¹、笹森 貴裕¹ (1. 筑波大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-49]

分子内にセレン配位部位を有する新規なかさ高いフェロセニル基の合成

○浜野 竜成¹、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大理工、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-50]

ビスシリルカルベノイドの発生と三塩化リンとの反応

○野元 彬弘¹、菅又 功²、笹森 貴裕³ (1. 筑波大理工、2. 立教大理、3. 筑波大数理物質・TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-51]

メルカプトウンデカヒドロドデカボレート/フコース複合体の合成

○藤田 泰河¹、森原 聡²、田嶋 智之³ (1. 岡山大学、2. 岡山大院環境生命自然科学、3. 岡山大学術研究院環境生命自然科学)

◆ 日本語

[P1-1pm-52]

単層カーボンナノチューブ内包を指向したジフェロセニルジメチルスタンナンの合成

○神谷 泰地¹、近藤 佑亮²、田嶋 智之³ (1. 岡山大環境理工、2. 岡山大院環境生命自然科学、3. 岡山大学術研究院環境生命自然科学)

◆ 日本語

[P1-1pm-53]

ビナフチル置換シリレンの合成検討

○金岡 優¹、森迫 祥吾²、笹森 貴裕² (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-54]

ビフェニル架橋環状ホスフィンアランの合成検討

○岩崎 貴紀¹、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-55]

トリフェニルアミン骨格をドナー部とするD-A型縮合多環化合物の合成と性質

○西山 勝貴¹、舘 祥光¹、小寄 正敏¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-56]

9,10-ジスチバアントラセンの合成に向けた、かさ高い置換基を有する*o*-ジブロモベンゼン誘導体の合成○大辻 駿介¹、正田 浩一朗²、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大理工学群化学類、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-57]

かさ高いフェロセニル基を有するクロロゲルミレンのジハロアルカンへの挿入反応の検討

○千田 裕斗¹、笹森 貴裕² (1. 筑波大学理工学群化学類、2. 筑波大学数理物質系化学域)

◆ 日本語

[P1-1pm-58]

α -ヨードトルエン構造を鍵とする炭素-炭素不飽和結合の還元反応の開発とその応用範囲の検討

○石角 知佳¹、天本 翔大¹、川谷 瑠泉¹、古藤田 信博¹、小川 昭弥²、川口 真一¹ (1. 佐賀大学、2. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-59]

シンコナルカロイドアミド/亜鉛(II)触媒による α -ケチミノエステルへの不斉チオール付加反応の開発

○小幡 航希¹、飯塚 夕夏¹、中村 修一¹ (1. 名古屋工業大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-60]

スルフィドとスルホニウム部位を有するベンゼン及びナフタレン誘導体の合成と性質

○平林 一徳¹、高橋 蓮¹、北村 尚也¹、清水 敏夫¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-61]

α -ジフルオロメチルアミノ酸の共通合成前駆体の調製に関する研究

○白石 聖弥¹、片桐 利真¹、平松 信志² (1. 東京工科大学、2. 岡山大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-62]

かさ高い置換基を有するビスホスフィド配位子の合成

○加藤 莉子¹、笹森 貴裕² (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-63]

セラニルスルファニルイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン誘導体を配位子とした錯体の合成検討

○田中 陽登¹、饒村 修¹ (1. 中部大)

◆ 日本語

[P1-1pm-64]

フリーなイミノ窒素を持つビスイミノスルファンカーボン(0)を配位子とした6核銀錯体 ([Ag₆(f-BiSC)₄](TfO)₂)の合成とその構造

○野口 桂子¹、藤井 孝宜¹ (1. 日大生産工)

◆ 日本語

[P1-1pm-65]

かさ高いフェロセニル基を有するシラン誘導体の合成とアリアルリチウムとの反応性

○岩崎 龍樹¹、正田 浩一朗²、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大院数理物質、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-66]

1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の合成検討

○中村 士竜¹、笹森 貴裕² (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-67]

2,3-ジゲルマ-1,4-ジヒドロナフタレンの発生

○川井 美羽子¹、笹森 貴裕² (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

◆ 日本語

[P1-1pm-68]

ジベンゾバレレン骨格に組み込まれたセレンまたはテルルを含む1,6-ジ-*t*-ブチル置換1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成と光物性

○大島 光生¹、内藤 潤²、中田 憲男²、石井 昭彦² (1. 埼玉大理、2. 埼玉大院理工)

◆ 日本語

[P1-1pm-69]

トリス[1-(ジフェニルホスフィノ)イソキノリン-3-イル]ホスフィン配位子の合成と応用

○狩野 竜輝¹、太田 英俊¹、林 実¹ (1. 愛媛大院理工)

◆ 日本語

[P1-1pm-70]

多置換イソインドロ[2,1-*a*]キノリン誘導体の設計・合成：5位、11位の置換基効果について

○下栗 玲慈¹、石井 宏和²、佐古 真¹、村井 健一¹、根本 知己²、有澤 光弘¹ (1. 大阪大学、2. 生理学研究所)

◆ 日本語

[P1-1pm-71]

4つのフェニルエチニル基を有する14族化合物の合成と性質

○小林 潤司¹、渡部 梨花¹ (1. 国際基督教大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-72]

2,2'-メチレンジフェノールから誘導されるジオキシテトリレン二量体の合成、構造およびCH...O水素結合

杉原 明日香²、下垣内 理世¹、石井 洋一²、○桑原 拓也¹ (1. お茶大、2. 中大)

◆ 日本語

[P1-1pm-73]

アザアズレン-2-イル基を有するヒドラジン誘導体の合成と性質

○大西 裕也¹、山口 淳一¹ (1. 神奈川工科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-74]

2,6-ジアズレニルピリジンの合成と色の变化

○渡辺 比呂¹、佐藤 里奈¹、大西 裕也¹、山口 淳一¹ (1. 神奈川工科大学)

◆ 日本語

[P1-1pm-75]

キノリンアミドオリゴマーの構造と機能評価

○武田 彩海¹、シュ ウエイ¹、熊谷 直哉^{1,2} (1. 慶大院薬、2. 微化研)

◆ 日本語

[P1-1pm-76]

キラリリン酸触媒を用いた4置換不斉炭素を有する2,3-ジヒドロ-4-キノロンの合成

○寺島 悠人¹、川村 稜於¹、松田 陽一朗、安川 直樹¹、中村 修一¹ (1. 名古屋工業大学)

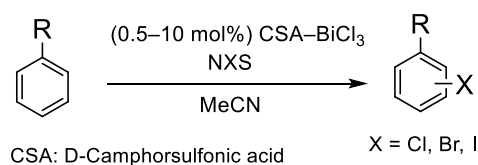
Halogenation of aromatic compounds catalyzed by camphorsulfonic acid-BiCl₃

(School of Life Dentistry at Niigata, The Nippon Dental University) ○Kiyoshi Tanemura

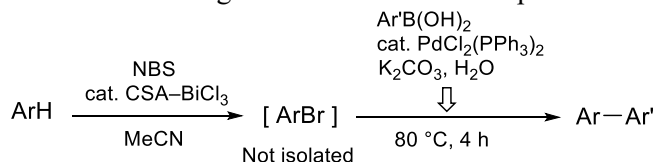
Keywords: Halogenation; Aromatic Compounds; BiCl₃; NBS; Suzuki-Miyaura Cross-Coupling

Halogenation of aromatic compounds is one of the widely used reactions in organic chemistry. Aromatic halides are important intermediates which were employed in metal-catalyzed cross-coupling reactions such as Suzuki-Miyaura cross-coupling, Grignard reactions, substitution reactions, the preparation of natural products, pharmaceuticals, and materials science. *N*-Bromo-, *N*-chloro-, and *N*-iodosuccinimides (NBS, NCS, and NIS, respectively) are superior halogenating reagents in terms of ease of handling. We have previously reported that FeCl₃ is an efficient catalyst for the halogenation of aromatic compounds with NBS, NCS, and NIS in MeCN.¹ However, this method required large amounts (10-100 mol%) of FeCl₃. In this report, we describe the efficient and practical procedure for the halogenation of aromatic compounds with NXS catalyzed by 0.5-10 mol% of D-camphorsulfonic acid (CSA)-BiCl₃ in MeCN. CSA and BiCl₃ are not expensive reagents. The reactions can be conducted under an atmosphere of air. Furthermore, we report one-pot bromination followed by Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions.

Aromatic bromination catalyzed by 0.5–10 mol% of D-camphorsulfonic acid-BiCl₃ with *N*-bromosuccinimides (NBS) was carried out in MeCN under air conditions. The procedure was extended to the reactions with *N*-chlorosuccinimides (NCS) and *N*-iodosuccinimides (NIS). In all cases, the corresponding halides were obtained in good to excellent yields. One-pot bromination / Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions were achieved without the removal of the solvent.



Scheme 1. Halogenation of aromatic compounds.



Scheme 2. One-pot bromination / Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions.

- 1) K. Tanemura, T. Suzuki, Y. Nishida, K. Satsumabayashi, T. Horaguchi, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 932.

フェノール類とケタールからのアリールエノールエーテル合成法の開発

(産総研) ○小林 貴範・小野澤 俊也・増田 光一郎

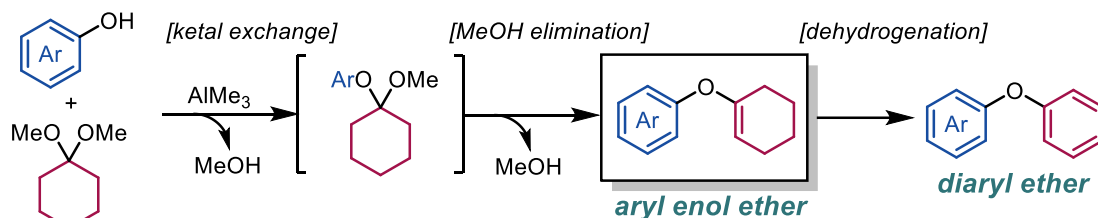
Synthesis of Aryl Enol Ethers from Phenols and Ketals (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Kwihwan Kobayashi, Shun-ya Onozawa, Koichirio Masuda

Aryl enol ethers are used as organic synthesis and polymer chemistry intermediates are less explored to them because of its synthetic difficulty. Synthetic methods for aryl enol ethers from phenols are limited to Buchwald-Hartwig alkoxylation and Ullmann-type etherification with vinyl halides or vinyl triflates, which are required halogenated substrates, transition metals, and equimolar bases. We developed a halogen- and transition metal-free synthetic method of aryl enol ethers from phenols and ketals via an acid-catalyzed ketal-exchange and methanol elimination step. Aryl enol ether was obtained from 2-naphthol and cyclohexanone dimethyl ketals with trimethylaluminum as a pre-catalyst in 86% yield. Obtained aryl enol ether was also transformed into diaryl ether via dehydrogenation.

Keywords : Aryl enol ether; Phenol; Ketal; Aluminum

アリールエノールエーテルは、有機合成やポリマー合成の中間体として用いられるが、その合成の難しさから研究例は少ない。フェノール類を原料としたアリールエノールエーテルの合成法としては、Buchwald-Hartwig アルコキシ化や Ullmann タイプのエーテル化があるが、いずれもビニルハライドまたはビニルトリフレートのカップリングパートナーとする必要があるだけでなく、遷移金属や過剰量の塩基を用いる必要があった。今回我々は、フェノール類とケタール類を原料としたアリールエノールエーテルの合成法を確立し、これは酸触媒によるケタール交換反応と脱メタノール反応を経由することで達成される。

実際に 2-ナフトールとシクロヘキサノンジメチルケタールを原料とし、トリメチルアルミニウムを触媒として反応させることで、目的のアリールエノールエーテルを 86% の収率で得ることができた。さらに、得られたアリールエノールエーテルは脱水素反応を経由することで、任意のジアリールエーテルへと変換できる



ref) *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 8259–8262.

キラルセレン触媒ラクタム化反応を利用した Diaporisoindole A の合成研究

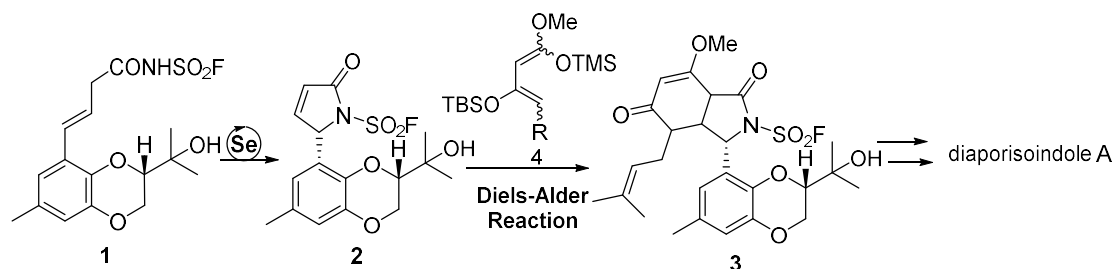
(千葉大¹・理研²) ○山本 大貴^{1,2}・橋本 卓也^{1,2}

A Synthetic Study of Diaporisoindole A Using Chiral Selenium-catalyzed Lactamization
(¹Chiba University, ²RIKEN) ○Daiki Yamamoto,^{1,2} Takuya Hashimoto,^{1,2}

In our research group, successful enantioselective lactamization reactions of N-fluorosulfonyl- β,γ -unsaturated amides using selenium catalysts have been achieved. In this presentation, we report on the asymmetric total synthesis of diaporisoindole A, a novel isoprenylisoindole alkaloid derived from mangrove endophytic fungi, employing selenium-catalyzed lactamization as a key step, followed by a Diels-Alder reaction utilizing the electron-deficient alkene moiety of the subsequent lactam. Initially, *p*-cresol was employed as the starting material, and through multiple steps, lactamization precursor **1** was synthesized. Subsequently, lactam **2** was synthesized through a lactamization reaction using a chiral selenium catalyst. For the subsequent Diels-Alder reaction, diene **4**, synthesized in three steps from methyl acetoacetate, was employed to generate compound **3**. Ongoing investigations focus on the de-fluorosulfonylation and aromatization steps.

Keywords : Selenium, Lactam, Alkaloid, Diaporisoindole A

当研究室では、セレン触媒を用いた N-フルオロスルホニル- β,γ -不飽和アミドのエナント選択的ラクタム化反応に成功している¹⁾。本発表では、マングローブ内生菌由来の新規イソプレニルイソインドールアルカロイドである diaporisoindole A のセレン触媒ラクタム化反応と、続くラクタムの電子不足性アルケン部位を利用した Diels-Alder 反応を鍵反応とする不斉全合成研究について報告する²⁾。まず、出発物質として *p*-クレゾールを用い、複数の段階を経てラクタム化反応前駆体 **1** を合成した。その後、キラルセレン触媒を用いたラクタム化反応によりラクタム **2** を合成した。続く Diels-Alder 反応ではアセト酢酸メチルから3段階で合成されるジエン **4** を用いて **3** を合成した。その後の脱フルオロスルホニル化、芳香族化については引き続き検討を行っている。



1) 山本 大貴、山崎 駿、橋本 卓也 日本化学会第 103 回春季年会 K703-3am-04

2) H. Cui, Y. Lin, M. Luo, Y. Lu, X. Huang, Z. She, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 20, 5621–5624.

対称位にジメトキシ基を有する[7]ヘリセンの合成とその特性評価

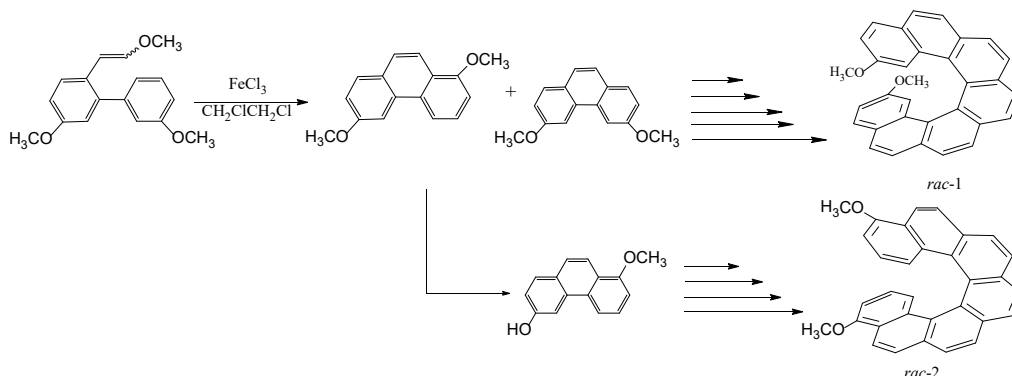
(東電大工) ○矢田 聖斗・宮坂 誠

Synthesis and characterization of [7] helicenes with a dimethoxy group at the symmetry position (¹Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University)○Masato Yada, Makoto Miyasaka

Helicenes, polycyclic aromatic hydrocarbons with a nonplanar helical structure formed by ortho-fused aromatic rings such as benzene, have no chiral carbon but exist as right-handed (*P*-form) and left-handed (*M*-form) mirror-image isomers¹⁾. These compounds have a helical delocalized π -electron system and are characterized by semiconductivity, photoconductivity, conformational stability, circularly polarized emission properties, and optical absorption in the visible range²⁾. Carbohelicenes without substituents have the problem of low fluorescence quantum yields, and the introduction of substituents has been reported as a method to improve fluorescence quantum yields. In our laboratory, we have reported the synthesis of unsubstituted or halogen-substituted [7]helicenes. In this study, we report the synthesis of chiral helicene derivatives in which methoxy groups are introduced at 2,17- and 4,15-positions, which are the terminal symmetry positions of the [7]helicene skeleton.

Keywords : *Helicene; Chiral; Circular polarized luminescence*

ベンゼンなどの芳香環がオルト縮合してできた非平面の螺旋構造を有する多環芳香族炭化水素のヘリセンは、不斉炭素を持たないが右巻き (*P* 体) と左巻き (*M* 体) の鏡像異性体が存在する¹⁾。これらの化合物は、らせん状の非局在 π 電子系を持ち、半導電性、光伝導性、配座安定性、円偏光発光特性、可視域での光吸収などの特徴を持つ²⁾。置換基を持たないカルボヘリセンには蛍光量子収率が低いという問題点があり、蛍光量子収率を改善する方法として置換基の導入が報告されている。当研究室では、今までに無置換またはハロゲン置換[7]ヘリセンの合成を報告してきた。本研究では、[7]ヘリセン骨格の末端側の対称位である 2,17-位および 4,15-位にメトキシ基を導入したキラルヘリセン誘導体の合成を報告する。



1) C. Chen, *et al.*, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1463-1535.

2) S. Raouafi, *et al.*, *J. Mol. Struct.* **2022**, 1268, 133680

2-ヨードベンゾイル基の保護基としての利用

(岡山理大院理¹・岡山理大理²) 中村 仁¹・森 祐太²・尾田 達哉²・増原 拓海²・山田 侑那²・窪木 厚人^{1,2}・原村 昌幸^{1,2}

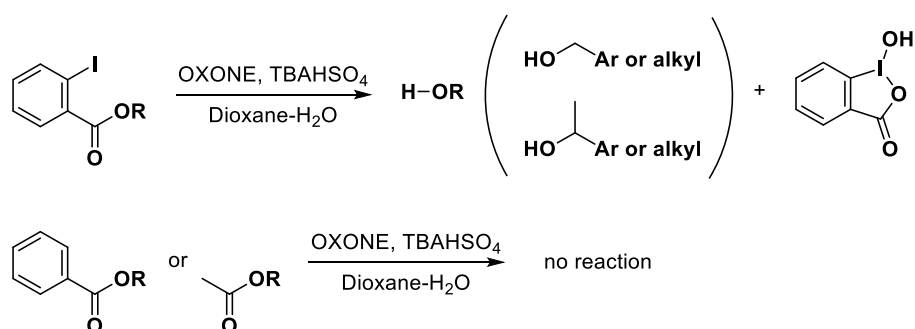
2-Iodobenzoyl Group as a Protecting Group for Alcohols Deprotected Under Mild Oxidation Conditions (¹*Graduate School of Science, Okayama University of Science*, ²*Faculty of Science, Okayama University of Science*) Jin Nakamura¹, Yuta Mori², Tatsuya Oda², Takumi Masuhara², Yuna Yamada², ○Atsuhito Kuboki^{1,2}, Masayuki Haramura^{1,2}

Acyl protecting groups are generally stable under oxidative conditions. 2-Iodobenzoyl group has been reported as an acyl protecting group deprotected under oxidative conditions, however, there is concern about side reactions caused by highly reactive oxidizing agent and saponification of other acyl groups. We would describe an improved deprotection procedure of 2-iodobenzoyl group to afford various alcohols using OXONE as a weak oxidizing agent and TBAHSO₄ as an additive under neutral conditions. Other acyl protecting groups such as acetyl and benzoyl groups were stable under the conditions.

Keywords : *Acyl Protecting Group; Deprotection; 2-Iodobenzoyl Group*

アシル系保護基は一般に酸性条件下や酸化に安定であり、その脱保護は塩基性条件下や還元によって行われる。したがって、酸化によって脱保護可能なアシル基があれば、有機合成の経路に新たな選択肢を与えることができる。そのような保護基として、2-ヨードベンゾイル基が報告されている¹が、脱保護に用いる高反応性の酸化剤による副反応、塩基性条件による他のアシル基のけん化の併発が実用上の問題となる。そこで本研究では、弱い酸化剤を中性～弱酸性で作用させる反応条件による、2-ヨードベンゾイル基の脱保護について検討した。

検討の結果、酸化剤として OXONE を、添加剤として TBAHSO₄ を 1,4-ジオキサン-水の溶媒系中で作用させることによって、1 級および 2 級のベンジルアルコールまたはアルキルアルコールの 2-ヨードベンゾイル保護体の脱保護が円滑に進行することを見出した。また、この条件では対応するベンゾイル保護体およびアセチル保護体は反応しなかった。



1) R. A. Moss, P. Scrimin, S. Bhattacharya, S. Chatterjee, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 5005.

金触媒によるインデンのシクロプロパン化反応を経る 2-ビニル置換ナフタレン誘導体の合成

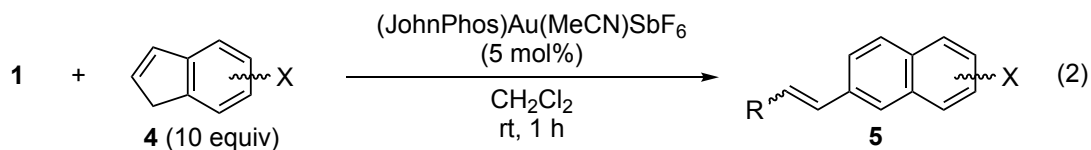
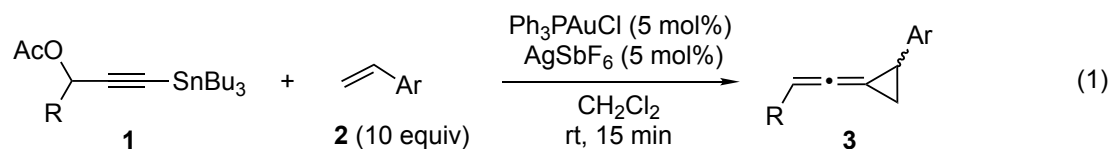
(公立千歳科技大¹) ○中川 翔太¹・堀野 良和¹

Synthesis of 2-Vinylnaphthalenes via Gold(I)-Catalyzed Cyclopropanation of Indenes
(¹*Department of Applied Chemistry and Bioscience, Chitose Institute of Science and Technology*) ○Shota Nakagawa¹ and Yoshikazu Horino¹

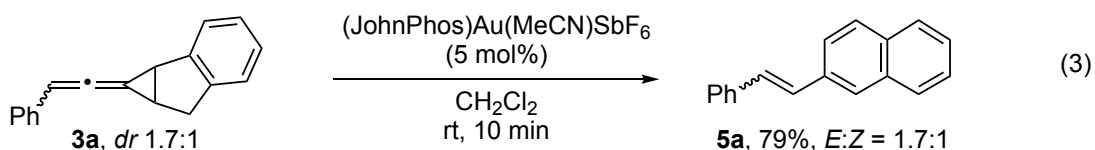
We previously developed a mild and general method for the synthesis of vinylidenecyclopropanes (VDCPs) via gold(I)-coordinated allenylidene species (eqn 1). VDCPs are synthetically valuable molecules due to their extraordinary properties. In this study, we found that the reaction of indene **4** with tributylstannylated propargylic acetates **1** in the presence of gold(I) catalyst yielded 2-vinyl-substituted naphthalene derivatives **5** (eqn 2). This reaction is considered to proceed via a rarely reported allenylidene-gold(I)-mediated cyclopropanation and ring-expansion reaction. Interestingly, the tandem reaction proceeded when JohnPhos or IPr ligands were used. On the other hand, the use of phosphine ligands other than JohnPhos or IPr provided cyclopropanation reaction products.

Keywords : Gold; Cyclopropanation; Ring Expansion; Indene; Naphthalene

当研究室では、一価のカチオン性金触媒存在下、トリブチルスタンニル基が置換したプロパルギルアセテート **1** とスチレン誘導体 **2** との反応を行うと、ビニリデンシクロプロパン誘導体 **3** が得られることを見出した (式 1)。ビニリデンシクロプロパン誘導体 **3** は、反応性の高いアレン結合部位と環歪みを有するシクロプロパン環部位を併せ持つため多様な反応性を示す高反応性活性種として興味深い。今回、(JohnPhos)Au(MeCN)SbF₆ 触媒存在下、**1** とインデン誘導体 **4** との反応を行うと、2-ビニル置換ナフタレン誘導体 **5** が得られることを見出した (式 2)。



本反応がビニリデンシクロプロパン誘導体 **3** を経由して進行しているのかを確認する目的で **3a** の環拡大反応を検討したところ、**5a** が 79%の収率で得られた (式 3)。



Synthesis of Phenylpropanoids in *Coreopsis lanceolata* L. Petals

(Graduate school of systems engineering, Kinki University) ○Matsunaga Takuma, Okada Yoshiharu

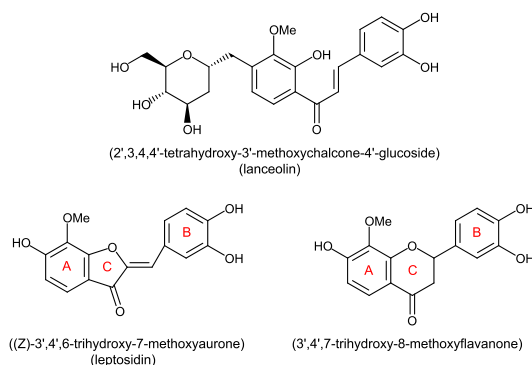
Keyword: *Coreopsis lanceolata* L.; Phenylpropanoid; β -Keto Phosphonate; Antioxidant

Previously, we have reported the isolation of 7,3',4'-trihydroxy-8-methoxy-flavanone, 2',3,4,4'-tetrahydroxy-3'-methoxychalcone-4'-glucoside, (Z)-3',4',6-trihydroxy-7-methoxyaurone from *Coreopsis lanceolata* L. petals and the synthesis of their analogues.

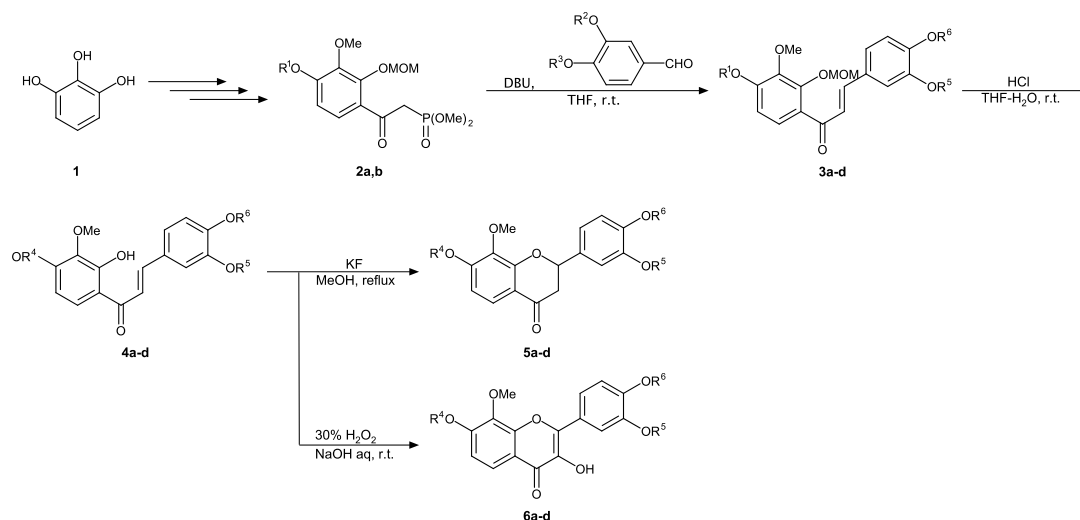
We reported herein the synthesis flavanones and flavonols from chalcones prepared with β -Keto phosphonates and aromatic aldehydes.

α -(dimethylphosphono)-2-methoxy-3-

methylacetophenones were readily prepared from pyrogallol in 7-26% yields with four steps. Reaction of the acetophenones with aromatic aldehydes in THF included DBU as base gave the corresponding chalcones in 85-98% yields. Treatment of the chalcones in boiling methanol with potassium fluoride gave flavanones in 22-51% yields. On the other hand, treatment of the chalcones with hydrogen peroxide in sodium oxide solution gave flavonols in 34-43% yields.



Scheme 1. synthesis of chalcones **4a-d**, flavanone **5a-d**, and flavonol **6a-d**.



コランニュレンの還元的多重プロパルギル化

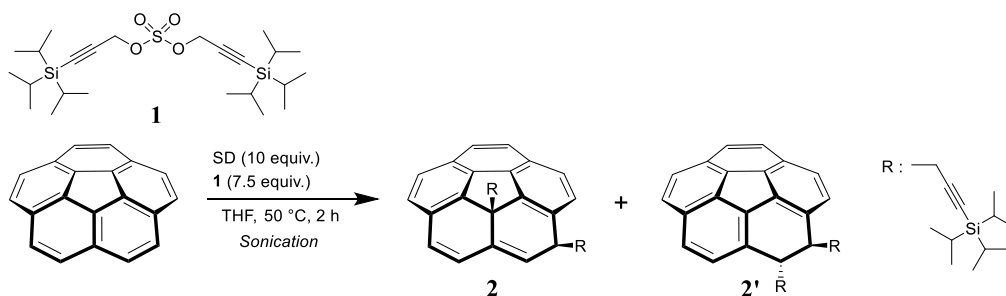
(名市大理¹・名大院工²・筑波大院理³・京大院理⁴) ○西 海輝¹・青柳 忍¹・三輪 和平²・雨夜 徹¹・笹森 貴裕³・黒木 堯⁴・依光 英樹⁴

Reductive multiple propargylation of corannulene (¹*School of Biology and Integrated Sciences, Nagoya City University*, ²*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University*, ³*Division of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences and Tsukuba Research Center for Energy Materials Sciences (TREMS), University of Tsukuba*, ⁴*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University*)

○Kaiki Nishi,¹ Shinobu Aoyagi,¹ Kazuhira Miwa,² Toru Amaya,¹ Takahiro Sasamori,³ Takashi Kurogi,⁴ Hideki Yorimitsu⁴

We had achieved multiple propylation of C₆₀¹⁾, multiple methylation²⁾ and allylation³⁾ of corannulene (C₂₀H₁₀) using reduction with sodium dispersion (SD) and the following electrophilic reaction with dialkyl sulfate. To apply this reaction to multiple propargylation of C₆₀ and corannulene, we have designed and synthesized a novel reduction-resistant electrophile **1** with propargylic groups protected with triisopropylsilyl (TIPS) groups. We reacted **1** with corannulene in the presence of excess SD in THF at 50 °C for 2 h under sonication, and consequently obtained two kinds of bis-TIPS propargylic corannulenes **2** and **2'**. The differences in positions of TIPS propargylic groups between **2** and **2'** were revealed using NMR and X-ray crystallography. This reaction would be potentially applicable to multiple propargylation of C₆₀ and to advanced functionalization using Huisgen cycloaddition reaction. **Keyword:** Corannulene; Sodium Dispersion; Propargylation

これまでに我々はナトリウム分散体 (SD) による還元と硫酸ジアルキルによる求電子反応を用いることでC₆₀の多重プロピル化¹⁾とコランニュレン (C₂₀H₁₀) の多重メチル化²⁾および多重アリル化³⁾を達成してきた。この反応をC₆₀とコランニュレンの多重プロパルギル化に応用するために、本研究ではトリイソプロピルシリル (TIPS) 基で保護されたプロパルギル基を持つ耐還元性求電子剤 **1** を新規に設計・合成した。得られた **1** を過剰の SD 存在下でコランニュレンと THF 中、超音波照射下で 50 °C で 2 時間反応させた結果、2 種類のビス TIPS プロパルギルコランニュレン **2** および **2'** を得た。NMR と X 線結晶構造解析により、両者の TIPS プロパルギル基の付加位置の違いを明らかにした。この反応は、C₆₀ の多重プロパルギル化と、ヒュスゲン環化付加反応を利用した高度官能基化への応用展開が期待できる。



- 1) K. Miwa, S. Aoyagi, T. Sasamori, S. Morisako, H. Ueno, Y. Matsuo, H. Yorimitsu, *Molecules*. **2022**, 27, 450.
- 2) K. Miwa, S. Aoyagi, T. Amaya, T. Sasamori, S. Morisako, T. Kurogi, H. Yorimitsu, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202301557.
- 3) K. Ohtake, K. Miwa, S. Aoyagi, S. Morisako, T. Sasamori, H. Yorimitsu, The 103rd CSJ Annual Meeting (2023) [P3-2vn-06]

イリジウム触媒によるベンジル位 C-H ホウ素化反応；基質と多座配位子に関する検討

(上智大理工) ○香川 滉・野中 達也・堀越 竜翔・内藤 夏海・鈴木 教之

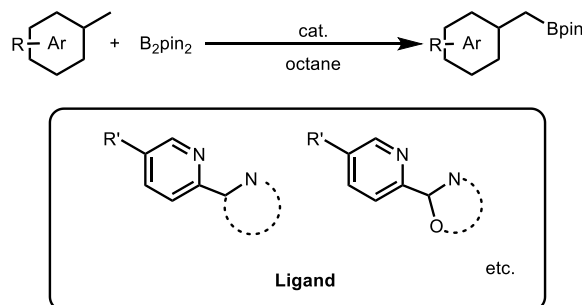
Ir-Catalyzed C-H borylation of benzyl position; substrate scope and effects of multidentate ligands (*Sophia University*) ○Kou Kagawa, Tatsuya Nonaka, Ryuto Horikoshi, Natsumi Naito, Noriyuki Suzuki

There have been many reports on metal-catalyzed site-selective C-H borylation reactions, while examples of selective borylation of the benzyl position are still rare.¹⁾ We recently reported Ir-catalyzed borylation of a benzyl position using N,N-multidentate ligands.²⁾ In this study, we investigated scope of substrates, as well as steric and electronic effects of ligands. Borylation reaction of 4-methylbenzoate ester using iridium complex and bidentate ligands as a catalyst system revealed that pyridyl-triazole ligands gave the benzyl-borylated product in good yield and selectivity. Attempts with varied substrates indicated that toluene derivatives bearing electron-withdrawing groups on para-position prone to afford the benzyl-borylated products.

Keywords : Borylation, C-H Activation, Iridium, N,N-Bidentate ligand

触媒による C-H 活性化による選択的なホウ素化は多く報告されているが、ベンジル位への選択的なホウ素化は報告例が少ない¹⁾。当研究室では、二つの窒素原子を配位部位に持つ多座配位子を用いたイリジウム触媒によるベンジル位への位置選択的な C-H ホウ素化反応を報告した²⁾。本研究では、ベンジル位ホウ素化反応における基質適用範囲と多座配位子の立体・電子的効果について検討を行った。

合成した配位子とイリジウム触媒を用いて、オクタン溶媒中で 4-メチル安息香酸エチルを基質としてホウ素化反応を行ったところ、ピリジル部位とトリアゾール部位を併せ持つ配位子が良好な収率で、ベンジル位ホウ素化体を優先的に与えることが分かった。次に様々な基質を用いてホウ素化反応を試みたところ、メチル基のパラ位に電子吸引基を有する基質において特にベンジル位ホウ素化が進行しやすいことが分かった。



1) M. A. Larsen, C. V. Wilson, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8633.

2) M. Asoma, N. Suzuki et al. 日本化学会第 103 春季年会 P1-1am-97 (2023).

イリジウム触媒によるベンジル位 C-H ホウ素化反応；触媒種に関する検討

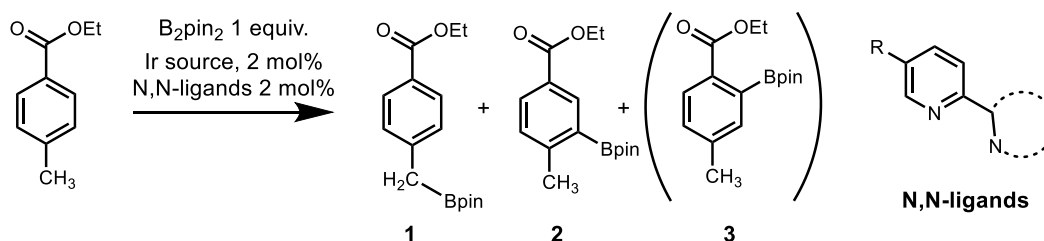
(上智大理工) ○笠井 健太郎・荒木 啓次・櫻井 啓吾・鈴木 教之

Ir-Catalyzed C-H borylation of benzyl position; study on catalytically active species (*Sophia University*) ○Kentarō Kasai, Hiroshi Araki, Keigo Sakurai, Noriyuki Suzuki

Iridium-catalyzed aromatic C-H borylation has attracted much attention. Reports on borylation of benzyl position, on the other hand, has been still rare.¹⁾ In this study, we employed a few N,N-bidentate ligands for Ir-catalyzed borylation. Various N,N-ligands and $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{cod})]_2$ were used for borylation of ethyl 4-methylbenzoate with an equimolar amount of B_2pin_2 . Product **1** was obtained selectively, of which the benzyl position was borylated. Reactions with substituted ligands resulted in similar yields and selectivity, indicating that no significant electronic effects of the ligands. The ligand bearing bulky substituents gave **1** with higher selectivity. The attempt with a ligand bearing oxazole gave an ortho-borylated product **3** selectively. Kinetic isotope effects of the selective formation of **1** and **3** were investigated; $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ were 1.11 and 1.95, respectively.

Keywords: Borylation, C-H Activation, Iridium, N,N-bidentate ligand

近年イリジウム錯体触媒を用いた芳香環上の位置選択的な C-H ホウ素化反応は注目を集めている。一方、ベンジル位のホウ素化反応については報告例が少ない¹⁾。本研究では数種の N,N-二座配位子を用いて Ir 触媒による C-H ホウ素化反応を試み、反応における触媒種について検討した。ピリジル基をもつ N,N-二座配位子と $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{cod})]_2$ から触媒種を調製し、等量のピナコラートジボロン(B_2pin_2)を用いて 4-メチル安息香酸エチルのホウ素化を行ったところ、ベンジル位がホウ素化された生成物 **1** が優先的に得られた。配位子の電子的効果を調べるために様々な置換基 R を有する配位子で反応を試みたが著しい差異は見られなかった。嵩高い置換基を持つを用いたところ **1** が高い選択性で得られた。またオキサゾリン部位を持つ配位子を用いたところ選択的にオルト位で反応が進行した **3** が優先的に得られた。**1** と **3** の選択的な生成について速度論的同位体効果を観測したところ、 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ がそれぞれ 1.11 と 1.95 であった。



1) M. A. Larsen, C. V. Wilson, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8633.

Bis(1-indanyl)amine 四級アンモニウム塩の合成とその相間移動触媒機能

(早大先進理工) ○杉山 蒼・鹿又 宣弘

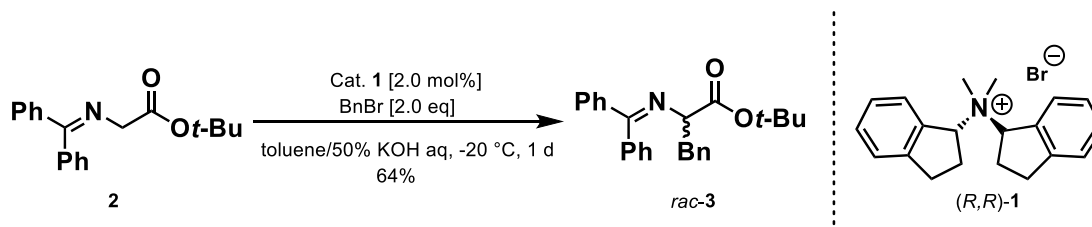
Synthesis of Bis(1-indanyl)amine Quaternary Ammonium Salts and Their Phase Transfer Catalysis (*Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University*) ○Aoi Sugiyama, Nobuhiro Kanomata

We have developed chiral pyridinophane-based phase-transfer catalysts (PTCs) and evaluated their catalytic functionality in asymmetric alkylation, achieving high enantioselectivities in C-C bond formation. However, the lengthy syntheses of these catalysts lead to difficulty in their availability. In this study, we designed a novel, more accessible quaternary ammonium salt **1**, synthesized via reductive amination of 1-indanone with (1*R*)-aminoindane followed by methylation of the resulting bis(1*R*-indanyl)amine. Their PTC activities in the asymmetric benzylation of glycine derivatives were also evaluated. An asymmetric benzylation reaction was performed using PTC **1** in toluene/50% KOH solution to give the desired but racemic product *rac*-**3** in 64% yield. Although PTC **1** demonstrated the catalytic activity, no significant enantioselectivity was observed in such reactions.

Keywords : Phase-transfer catalysis; Quaternary ammonium salts; C-C bond formation; Bis(1-indanyl)amine

我々はこれまでに面不斉ピリジノファン部位を有する相間移動触媒を合成し、不斉アルキル化反応の機能評価を行ってきた。所望の生成物が良好な化学収率および不斉収率で得られる一方、触媒合成には長い工程を必要とするため触媒調達の点で課題であった。そこで本研究では、より簡便に合成可能なインダン骨格を有する第四級アンモニウム塩を設計・合成し、グリシン誘導体の不斉ベンジル化¹⁾における相間移動触媒活性を評価した。

触媒として用いる N,N-dimethyl-bis(1*R*-indanyl)amine **1** は、1-indanone と (1*R*)-aminoindane の還元的アミノ化で得られる bis(1*R*-indanyl)amine をジメチル化して合成した。得られた触媒 **1** を用いてトルエン/50% KOH 水溶液の混合溶媒中、glycine 誘導体 **2** の不斉ベンジル化反応を行った。その結果、**1** は相間移動触媒としての活性を示して所望の phenylalanine 誘導体 **3** を収率 64% で与えたものの、**3** はラセミ体であり、顕著なエナンチオ選択性は確認されなかった。詳細については本発表にて報告する。



1) O'Donnell, M. J.; Benett, W. D.; Wu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2353-2355.

Reaction of *N*-Sulfonyl-1,2,3-Triazole with β -Diketone

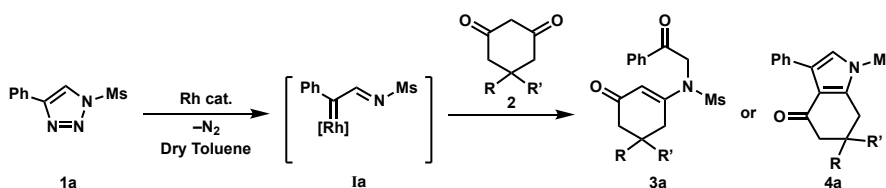
(¹*Department of Applied Chemistry, Kobe City College of Technology*, ²*Advanced Course of Applied Chemistry, Kobe City College of Technology*) ○Takuya Koizumi,¹ Yuto Yabuuchi,² Yuki Sakai,¹ Taiga Fujimoto,¹ Ryoto Itani,¹ Naoki Michihira¹ and Takuto Kamio¹

Keywords: *N*-Sulfonyl-1,2,3-Triazole; Imino Carbenoid; 1,3-Diketone; Ligand Effect

Imino carbenoids **I** derived from *N*-sulfonyl-1,2,3-triazoles **1** can undergo useful tandem reactions, because they have a nucleophilic imino group in addition to an electrophilic carbenoid moiety.^{1,2} In the present study, we investigated that Rh(II)-catalyzed reaction of *N*-mesyl-1,2,3-triazole (**1a**) with cyclic β -diketones **2**.

Enaminones **3a** were formed as a major product by the 2 mol% Rh₂(piv)₄-catalyzed reactions of **1a** with 3 equiv. of **2a–c** (Scheme 1, Table 1, Entries 1, 2, and 4). Furthermore, 2,3-fused pyrrole **4ac** was obtained in moderate yield by the 2 mol% Rh(II)-catalyzed reactions of **1a** with 3 equiv. of dimedone (**2c**) (Table 1, Entries 3, and 4).

On the other hand, in the case of the 2 mol% Rh(II)-catalyzed reactions of **1a** with 3 equiv. of 5-phenyl-1,3-cyclohexanedione (**2d**), the imino carbenoid **Ia**-participated products **3ad** and **4ad** were not observed, and the triazole skeleton-remained products **5ad** and **6ad** were obtained as a major product (Scheme 2).

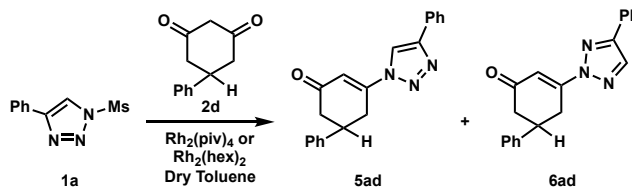


Scheme 1

Table 1. Reaction of triazole **1a** with cyclic β -diketones **2** under various conditions^a

Entry	2	R	R'	Rh cat.	Temp.	Yield ^b (%)	
						3a	4a
1	2a	H	H	Rh ₂ (piv) ₄	100 °C	42	–
2	2b	CH ₃	H	Rh ₂ (piv) ₄	100 °C	58	–
3	2c	CH ₃	CH ₃	Rh ₂ (hex) ₄	100 °C	23	22
4	2c	CH ₃	CH ₃	Rh ₂ (piv) ₄	100 °C	33	12

^aConditions: **1** (1.0 mmol), **2** (3.0 mmol), **4 A MS** (400 mg), and Rh(II) catalyst (2 mol%) were combined in solvent (5 ml) and stirred under an argon atmosphere. ^bIsolated yield.



Scheme 2

1) a) Davies, H. M. L.; Alford, J. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *143*, 5151. b) Gevorgyan, V.; Chattopadhyay, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 862. 2) a) Cheng, W.; Tang, Y.; Xu, Z.-F.; Li, C.-Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6168. b) Mi, P.; Yuan, H.; Wang, H.; Liao, P.; Zhang, J.; Bi, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1289.

Push-pull chromophores with different heterocyclic donor moieties synthesized by [2+2] cycloaddition-retroelectrocyclization reaction

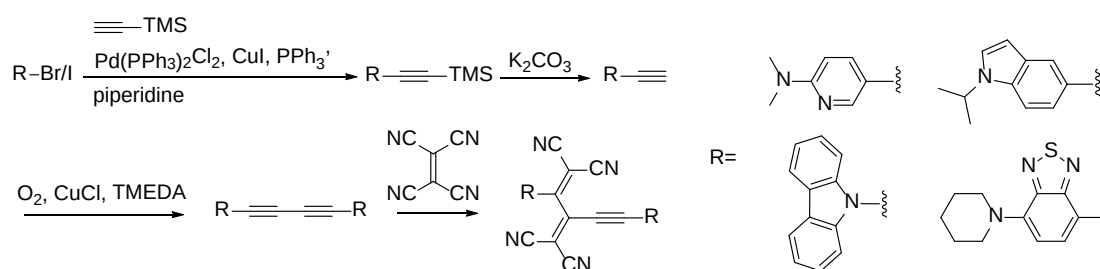
(¹School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology)

○ Xu Chen,¹ Tsuyoshi Michinobu¹

Keywords: Push-Pull Chromophores; Heterocyclic Donors; Nonplanar Structure; [2+2] Cycloaddition-Retroelectrocyclization Reaction

The [2+2] cycloaddition-retroelectrocyclization (CA-RE) reaction is an effective method for synthesizing push-pull chromophores with the advantages of the click reaction.¹ 2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-3-([4(dimethylamino)phenyl]-ethynyl)-buta-1,3-diene-1,1,4,4-tetracarbonitrile (DDMEBT), obtained by the [2+2] CA-RE reaction, is a promising nonlinear optical (NLO) material.² DDMEBT can form a homogenous film with high-optical quality due to the nonplanar structure, leading to further advanced applications in all-optical switching.³

NLO properties of organic molecules can be tuned by molecular design. In this study, we designed and synthesized various donor-substituted 1,1,4,4-tetracyanobutadienes (TCBDs), in which the donor moiety is substituted with different heterocyclic substituents, including pyridine, carbazole, indole, and benzothiadiazole, referring to the structure of DDMEBT. These new TCBDs were characterized by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, and MALDI-TOF MS. Optical properties, electrochemical properties, and thermal stability of these chromophores were investigated by UV-Vis spectroscopy, cyclic voltammetry, TGA and DSC. Single crystal XRD data were employed to estimate the bond length alternation of the donor cyclic unit, which is a good indication of the efficiency of intramolecular charge transfer from donor to acceptor moieties.



- 1) T. Michinobu, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3552. 2) T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lin, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2005**, 737. 3) a) B. Esembeson, M. L. Scimeca, T. Michinobu, F. Diederich, I. Biaggio, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4584. b) L. Dallachiesa, I. Biaggio, *Opt. Lett.* **2022**, 47, 1924.

ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体のにおい物質による色彩変化

(大阪技術研) ○山下 怜子

Color Changes of Naphthalenetetracarboxylic Acid Diimide Derivatives by Odor Substances
(Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Reiko Yamashita

Naphthalenetetracarboxylic acid diimide derivatives with different functional groups were synthesized as pigments that allow easy visual recognition for the presence of odor substances in living spaces. In this presentation, we will report the synthesis of the derivatives and the color changes of derivatives obtained by exposing these derivatives to various odor substances such as acetaldehyde, hydrogen sulfide, and acetic acid.

Keywords : *Odor Substances; Naphthalenetetracarboxylic Acid Derivatives; Color Change*

生活空間におけるにおい物質（臭気ガス）の存在を、視覚で簡便に認識するための色素として、これまでに複数のナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体 (NTADD) を合成してきた¹⁾。本研究では、従来とは異なる 2 種類の置換基を導入した NTADD-c および NTADD-d (Fig. 1) を合成した。合成した NTADD-c と NTADD-d は、異なる色を示した。さらに NTADD-c と NTADD-d は、アセトアルデヒドおよび硫化水素の各臭気ガスとの接触に伴い色彩が変化した (Table 1)。一方、酢酸ガスに接触させても、NTADD-c および NTADD-d に色彩変化は認められなかった。

ポスターでは、NTADD-c および NTADD-d の合成経路、それらを臭気ガスに曝した際の吸光度の経時変化についても報告する。

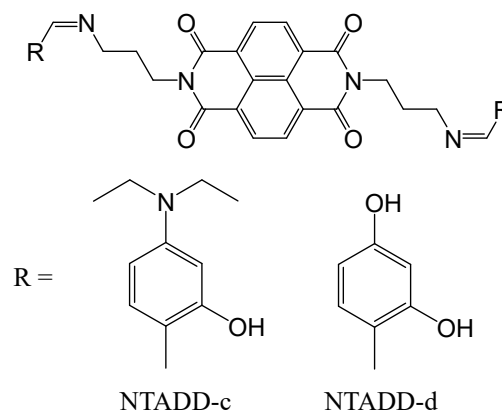


Fig. 1 NTADDs-c および NTADDs-d

		Gas	CH ₃ CHO	H ₂ S	CH ₃ COOH
NTADD-c					
NTADD-d					

Table 1 NTADD-c および NTADD-d のニオイ物質に対する色彩変化

1) 山下怜子, 喜多幸司: 日本化学会第 96 春季年会(2016)講演予稿集, 公益社団法人日本化学会, 2016, 2PA-162

強塩基を必要としない 3,5-ジメチルイソオキサゾールとアルデヒドの位置選択的縮合反応

(富山大院理工¹⁾) ○田中 亜希¹・杉原 匡祐¹・阿部 仁¹

Regioselective condensation of 3,5-dimethylisoxazole with aldehydes not using strong bases
(¹Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama) ○Aki Tanaka,¹
Kiyosuke Sugihara,¹ Hitoshi Abe¹

The α -proton which is adjacent to two carbonyl groups in β -diketone, referred as to active methylene, has high acidity, and can be easily deprotonated by weak bases. Then, the resulting anion reacts with electrophiles affording α -substituted products. On the other hand, the γ -proton of β -diketones is less acidic, therefore, when two equivalents of a strong base such as LDA are used, the dianion species will be formed and reacts with electrophiles only at the γ -position. However, this method is not suitable for industrial use because of employing the strong base. In this study, we converted acetylacetone into isoxazole followed by condensation with various aldehydes. Then, the condensation product was reductively transformed into β -diketone. Consequently, we obtained γ -substituted β -diketone using milder reaction conditions than the conventional method.

Keywords : 3,5-dimethylisoxazole, aldehyde, condensation, regioselective, milder condition

β -ジケトン化合物の α 位のプロトンは酸性度が高く、比較的弱い塩基で容易に脱プロトン化が進行する。この際、生じたエノラートが求電子剤と反応することで α 位へ置換基導入が行える。一方、LDA などの強塩基を 2 等量用いるとジアニオンを形成し、 γ 位へ置換基導入を行うことができる¹⁾。しかしながら強塩基を用いるこの方法は低温条件を必要とするなど工業利用には適していない。そこで我々は、強塩基を必要としない温和な条件下で γ 位に置換基が導入された β -ジケトン化合物の合成を試みた。

本研究ではアセチルアセトンから容易に誘導できるイソオキサゾールに対してアルドール型反応を検討した。その結果、強塩基を用いることなく様々なアルデヒドとの脱水縮合反応が位置選択的に進行した。その後、再びイソオキサゾール部を還元的に開裂することで最終的に γ 位に置換基が導入された β -ジケトン化合物が得られた (Figure 1)。

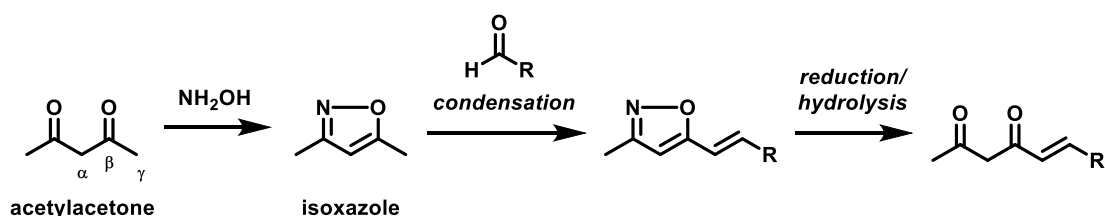


Figure 1. Regioselective condensation of β -diketones

1) Kel'in, A. V.; Mioli, A. *Curr. Chem. Org.* **2003**, 7, 1855.

マロン酸ジエチル誘導体のジアルキニルケトンへの共役付加反応を用いた 4-アルキニル-2-ピロン合成とその応用

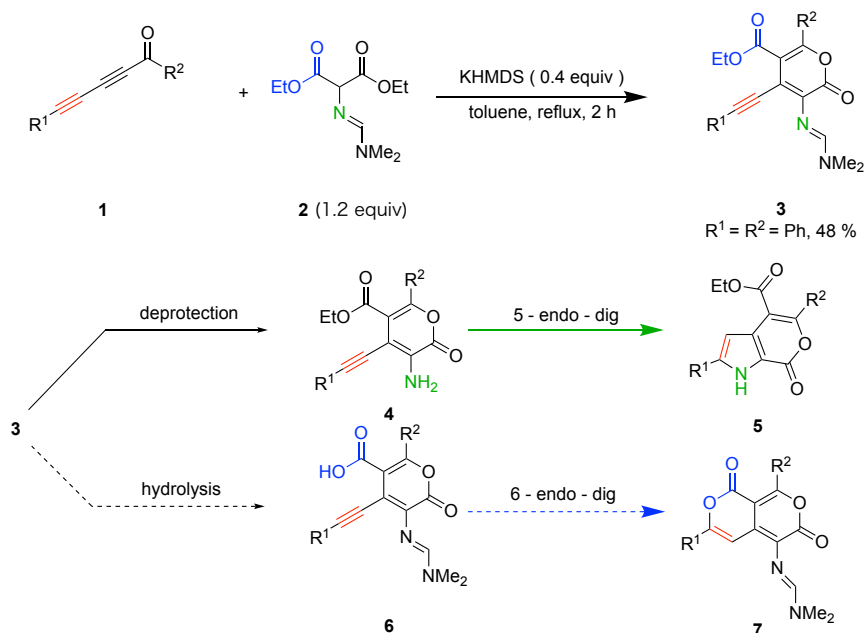
(三重大院工) 平野 航太郎・〇櫻井康佑・八谷 巖

Synthesis of 4-Alkynyl-2-pyrones using Conjugate Addition Reaction of Diethyl Malonate Derivatives to Dialkynyl Ketones and Its Application (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Kotaro Hirano, 〇Kosuke Sakurai, Iwao Hachiya

The pyrone skeleton is an important structure found in many natural products. Recently, we have reported the synthesis of pyranoindoles via intramolecular amination of 3-amino-2-pyrones.¹⁾ In this study, we have succeeded in synthesizing 4-Alkynyl-2-pyrones **3** with multisubstituted groups such as internal alkynes, ethoxycarbonyl and amino groups by conjugate addition of 2-aminomalonnate **2** to dialkynyl ketones **1**. In this poster presentation, we report on the substrate scope and synthetic study of pyranopyrrol-7-one **5** and pyranopyran-1,6-dione **7** by subsequent functional group transformations.

Keywords : Alkynyl Ketone; Conjugate Addition Reaction; 2-Pyrone

ピロン骨格は多くの天然物に見られる重要な骨格である。近年当研究室では、3-アミノ-2-ピロンの分子内アミノ化反応によるピラノインドール合成を報告している。¹⁾今回、ジアルキニルケトン **1** と 2-アミノマロン酸ジエチル **2** の共役付加反応により、内部アルキン・エトキシカルボニル基・アミノ基といった官能基を有する多置換 4-アルキニル-2-ピロン **3** の合成を達成した。本ポスター発表では、基質適用範囲とその後の官能基変換によるピラノピロール-7-オン **5** およびピラノピラン-1,6-ジオン **7** の合成を検討したので報告する。



- 1) K. Fukuoka, K. Imai, K. Hirano, S. Goto, R. Miura, I. Hachiya, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, 2e202200110.

3-アミノ-2-ピリドンの分子内 C-H アミノ化反応による β -カルボリン-1-オンの合成

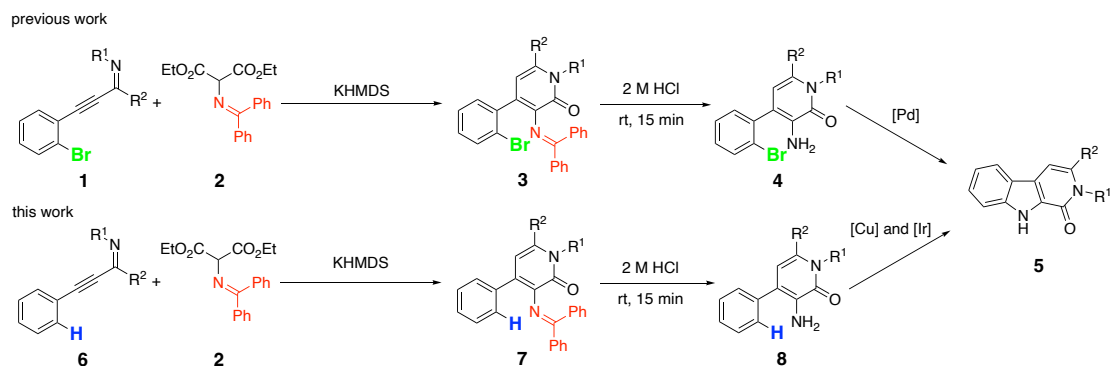
(三重大院工) 佐々木 陸斗・○松尾 明彦・八谷 巖

Synthesis of β -Carboline-1-one by Intramolecular C-H Amination of 3-Amino-2-pyridone
(Graduate School of Engineering, Mie University) Rikuto Sasaki, ○Akihiko Matsuo, Iwao Hachiya

Synthesis of 2,3-disubstituted β -carboline-1-ones is disclosed using copper and iridium-catalyzed intramolecular amination of 3-amino-4-phenyl-2-pyridones prepared by the conjugate addition reaction of diethyl 2-aminomalonate having a bulkier ketimine moiety to alkynyl imines. The transformation of the synthesized 3-amino-4-phenyl-2-pyridones using copper and iridium-catalyzed intramolecular amination produced 2,3-disubstituted β -carboline-1-ones in good yields.

Keywords : C-H Amination; 2-Pyridone; β -Carboline-1-one

β -カルボリン-1-オン骨格を有する化合物は、医薬品としての効果が期待されている。最近我々は、2-アミノマロン酸ジエチル **2** のアルキニルイミン **1** への共役付加反応および脱保護により合成した 3-アミノ-2-ピリドン **4** の Pd 触媒を用いた分子内アミノ化による基質適用範囲の広い、2,3-二置換- β -カルボリン-1-オン **5** の新規合成法を報告している。¹⁾しかし、この合成法では、分子内アミノ化を適用するためにカップリングの手がかりとなるブロモ基を事前に導入しておく必要があるため、出発物質のアルキニルイミンの合成ステップ数が多い欠点がある。そこで今回我々は、ブロモ基を有さないアルキニルイミン **6** への 2-アミノマロン酸ジエチルの共役付加反応および脱保護により合成した 3-アミノ-2-ピリドン **8** を銅およびイリジウム触媒を用いた分子内 C-H アミノ化反応により、2,3-二置換- β -カルボリン-1-オン **5** を合成できることを見出した。本ポスター発表では、反応条件および基質適用範囲について報告する。



1) Masuda, H.; Morishita, H.; Sasaki, R.; Takahata, K.; Uemura, K.; Hachiya, I. *ChemistrySelect*, **2022**, 7, e202201737.

3-アミノ-2-ピリドンの C-H/N-H 環化反応を鍵反応とする 4-エトキシカルボニル-β-カルボリン-1-オンの合成

(三重大院工) 森 保乃華・○森村 真帆・八谷 巖

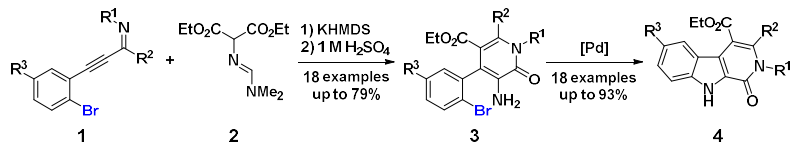
Synthesis of 4-Ethoxycarbonyl-β-carbolin-1-ones via C-H/N-H Cyclization of 3-Amino-2-pyridones as a Key Reaction (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Honoka Mori, ○Maho Morimura, Iwao Hachiya

β-Carbolin-1-ones are found in various alkaloids, and in particular, substrates with a carbonyl group at the 4-position are known to possess biological activity. We have previously reported the synthesis of 4-ethoxycarbonyl-β-carbolin-1-ones **4** by intramolecular Buchwald-Hartwig amination of 3-amino-4-(2-bromophenyl)-2-pyridones **3**, which was synthesized by conjugate addition of diethyl 2-aminomalonate to alkynylimines having a bromo group.¹⁾ However, this method requires the prior introduction of a bromo group as a coupling clue, which is a disadvantage in terms of the large number of steps and atom economy. In this work, we have found that 4-ethoxycarbonyl β-carbolin-1-ones **4** can be synthesized by intramolecular C-H amination of 3-amino-2-pyridones **7** via iridium-catalyzed carbon-hydrogen bond activation. In this presentation, we report on the scope of substrate and reaction conditions.

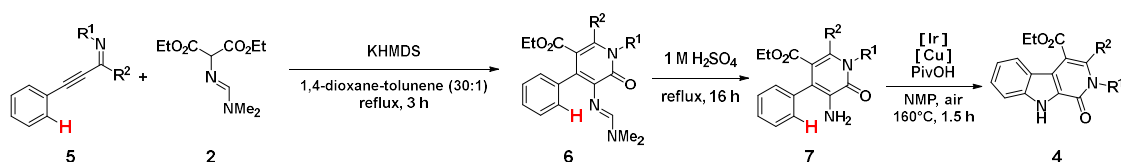
Keywords : Intramolecular C-H Amination; 2-Pyridone; β-Carbolin-1-one

β-カルボリン-1-オンは、様々なアルカロイドに含まれており、特に4位にカルボニル基を有する基質は生物活性を有することで知られている。当研究室は過去にブロモ基を持つアルキニルイミン **1** への 2-アミノマロン酸ジエチル **2** の共役付加反応によって合成した 3-アミノ-4-(2-ブロモフェニル)-2-ピリドン **3** の、分子内 Buchwald-Hartwig アミノ化反応による 4-エトキシカルボニル-β-カルボリン-1-オン **4** の合成法を報告した。¹⁾ しかし、この合成法において、カップリングの手がかりとなるブロモ基を事前に導入しておく必要があり、ステップ数が多いことや、アトムエコノミーの観点において欠点がある。今回、我々はブロモ基を有さない 3-アミノ-2-ピリドン **7** の、イリジウム触媒を用いた炭素-水素結合活性化を経る分子内 C-H アミノ化反応により、4-エトキシカルボニル-β-カルボリン-1-オン **4** を合成できることを見出した。本ポスター発表では基質適用範囲および反応条件について報告する。

previous work



this work



1) Miura, R.; Goto, S.; Hashimoto, T.; Hachiya, I. *ACS Omega*. **2020**, *5*, 15631.

四ヨウ化チタンを用いた β -シアノカルボニル化合物の分子内環化によるピロールの合成

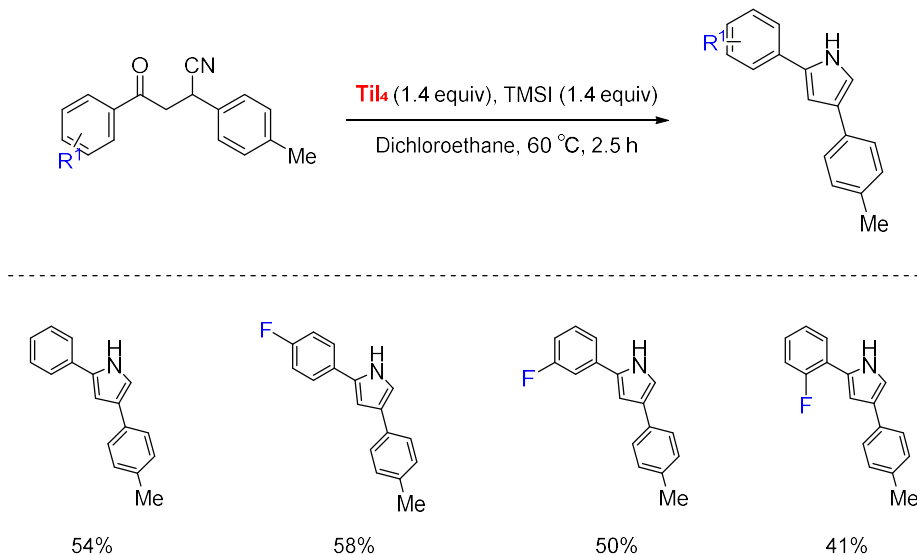
(三重大院工) 栃木 駿哉・○上村 太一・八谷 巖

Synthesis of Pyrroles by Intramolecular Cyclization of β -Cyanocarbonyl Compounds Using Titanium Tetraiodide (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Shunya Tochigi, ○Taichi Uemura, Iwao Hachiya

Pyrrole, a nitrogen-containing hetero 5-membered ring compound, is often found in natural products and bioactive substances, and the development of efficient synthetic methods is highly desired. The intramolecular cyclization of β -cyanocarbonyl compounds using titanium tetraiodide proceeded to produce pyrroles. In the presentation, we report on the scope of substrate in detail.

Keywords : Titanium Tetraiodide; Pyrrole; Intramolecular cyclization;

ピロール構造は、生理活性物質に多く含まれる含窒素ヘテロ環化合物の一つであり、効率的な合成法の開発が望まれている。当研究室では、四ヨウ化チタンの中程度のルイス酸性、ヨウ素化能力、還元能力および環化能力を活用した合成反応を報告している。¹⁾ ヨウ素化-環化反応の例として、2-ヨードピリジン、ヨードイソキノリン、2-アリール-4-ヨードキナゾリンの合成法を見出し報告している。²⁻⁴⁾ 今回、 β -シアノカルボニル化合物の四ヨウ化チタンを用いた分子内環化反応により、ピロールを合成できることを見出した。本発表では、基質適用範囲について詳細を述べる。



1) I. Hachiya, M. Shimizu, *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 2781. 2) I. Hachiya, Y. Minami, M. Shimizu, *Heterocycles* **2009**, 79, 365. 3) K. Yashiro, K. Sakata, I. Hachiya, M. Shimizu, *Heterocycles* **2016**, 92, 2032. 4) I. Hachiya, S. Nagoshi, M. Shimizu, *ACS Omega* **2019**, 4, 10463.

C4N4 化合物の蛍光発光における分子内水素結合の影響

(慶應院薬¹・微化研²) ○新村 万緒¹・公平 実希¹・堤 亮祐¹・熊谷 直哉^{1,2}

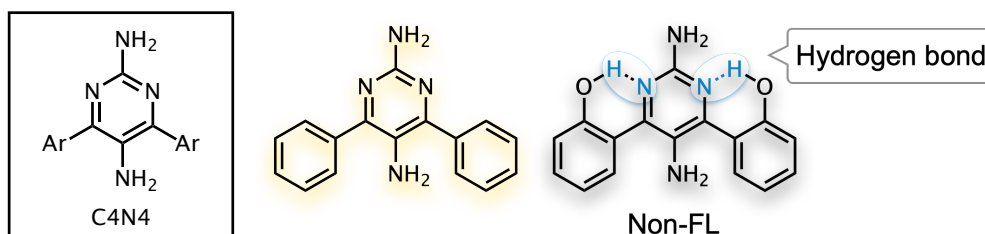
The effect of intramolecular hydrogen bond on fluorescence of C4N4 (¹Graduate School of Pharmaceutical Science, Keio University, ²Institute of Microbial Chemistry) ○Mao Niimura,¹ Miki Kohei,¹ Ryosuke Tsutsumi,¹ Naoya Kumagai^{1,2}

C4N4, a new scaffold for fluorescent material based on a 2,5-diaminopyrimidine core, features a single-step modular synthesis, high quantum yield, and large Stokes shift, anticipating a broad range of fluorometric applications. Recently, we found that the C4N4 compounds with a hydrogen-bonding functional group proximal to the central pyrimidine core prefer non-radiative decay. In this study, we performed systematic investigation to elucidate the effect of steric and electronic properties of neighboring hydrogen-bonding units on the physicochemical behavior of C4N4. C4N4 compounds with various substituents bearing hydroxy and amino groups were examined. Most of the C4N4 compounds capable to form intramolecular hydrogen bonds were non-fluorescent, while some compounds bearing specific functional groups (e.g. amide groups) retained fluorescence.

Keywords : C4N4; Fluorescence; Probe; Quenching

当研究室は、2,5-ジアミノピリミジンを母骨格とする C4N4 化合物が強蛍光性を示すことを見出し、報告している¹⁾。C4N4 化合物は市販試薬より 1 工程で合成可能で、一般に高い量子収率と大きなストークスシフトを示し、汎用型蛍光化合物としての応用が期待される。今回、4,6 位アリール基のオルト位にピリミジン窒素と水素結合を形成可能な官能基を導入することで、蛍光性が消失することを見出した。本研究では、水素結合供与能や構造的特徴の異なる様々な置換基を導入し、分子内水素結合による蛍光性への影響を系統的に精査した。

ヒドロキシ基およびアミノ基を基軸とする種々の水素結合性官能基を導入した C4N4 化合物を合成し、蛍光特性を調査した。分子内水素結合を形成し得るほとんどの化合物は無蛍光性であったが、アミド基などを有する一部の C4N4 化合物は、蛍光性を維持した。



- 1) H. Noda, Y. Asada, T. Maruyama, Takizawa, Naoki, N. Noda, M. Shibasaki, N. Kumagai, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 4299–4304.

銅触媒によるカップリング反応を利用した含フッ素イソクマリンの合成

(東農工大院工¹⁾) ○坂上晴紀¹・坪内 彰¹・齊藤亜紀夫¹

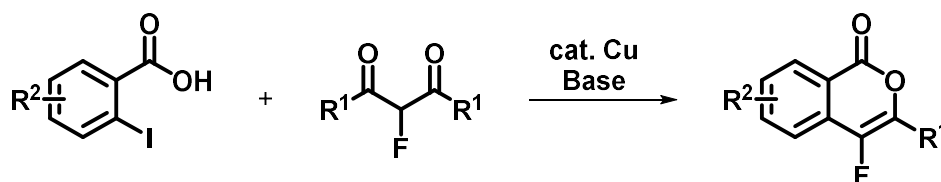
Synthesis of Fluorinated Isocoumarins by Copper-Catalyzed Coupling Reaction (¹*Grad. Sch. Eng., Tokyo Univ. Agric. Tech.*) ○Haruki Sakagami,¹ Akira Tsubouchi,¹ Akio Saito¹

Since organofluorine compounds have been widely applied in the fields of medicinal, agrochemical, and material chemistry due to their unique properties, the development of their synthetic methods is an important research theme. However, synthetic methods of fluorinated isocoumarins are limited to methods based on intramolecular cyclization and carbon monoxide insertion reactions and the number and positions of fluorine substitutions are restricted. Therefore, on the basis of Xi's isocoumarin synthesis, we investigated the synthesis of fluorinated isocoumarins by tandem coupling-cyclization-deacylation reaction of 2-halobenzoic acids and 2-fluoro-1,3-diketones. As a result, it was found that the desired 4-fluoroisocoumarins were obtained in good yield from 2-iodobenzoic acids and 2-fluoro-1,3-diketones using a copper catalyst and a base. The synthesized 4-fluoroisocoumarin is also useful as a synthetic intermediate and can be derived into other organofluorine compounds.

Keywords : Fluorinated Heterocycles; Isocoumarins; Copper; Coupling Reaction

有機フッ素化合物はユニークな性質を有することから、医農薬化学や材料科学の分野で幅広く応用されているため、その合成法の開発は重要な研究課題である。しかし、含フッ素イソクマリンの合成法は、分子内環化反応や一酸化炭素挿入反応を基盤とする手法に限られており、フッ素の置換位置や数は制限されている¹⁾。そこで我々は、Xi らによるカップリング反応を基盤とするイソクマリン合成法²⁾の知見を基に、2-ハロ安息香酸と 2-フルオロ-1,3-ジケトンのカップリングー環化ー脱アシル化反応による含フッ素イソクマリンの合成について検討した。

その結果、2-ヨード安息香酸と 2-フルオロ-1,3-ジケトンとの混合物を、銅触媒存在下、塩基で処理することで、目的の 4-フルオロイソクマリンが良好な収率で得られることが明らかとなった。また、合成した 4-フルオロイソクマリンは合成中間体としても有用であり、他の有機フッ素化合物に誘導できた。詳細な検討結果については本年会で述べる。



1) (a) Y. V. Zonov, V. M. Karpov, T. V. Mezhenkova, *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, 55, 1103; (b) T. Yata, Y. Nishimoto, K. Chiba, M. Yasuda, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 8288; (c) 坂上晴紀, 坪内 彰, 齊藤亜紀夫, 第 46 回フッ素化学討論会, **2023**, O-12.

2) S. Cai, F. Wang, C. Xi, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 2331.

6,9-ビス（ジフェニルアミノビフェニル）置換フェナントロイミダゾールの合成と物性

(崇城大院工¹⁾) ○谷口 莉玖¹・水城 圭司¹・八田 泰三¹

Synthesis and properties of 6,9-bis(diphenylaminobiphenyl)-substituted phenanthroimidazoles (¹Graduate School of Engineering, Sojo University) ○Riku Taniguchi,¹ Keiji Mizuki,¹ Taizo Hatta¹

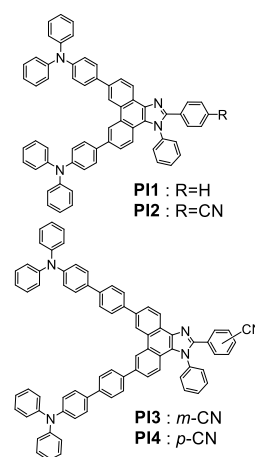
Organic light-emitting diodes (OLEDs) are attracting much attention as a light source for the next generation flat panel displays and flat plane lightings. In general, practical OLEDs have complicated multi-layered structures, which have increased the cost of OLED devices and have hindered their widespread use. In recent years, solution-coatable bipolar non-doped emitters have attracted attention as materials that can reduce the cost of OLED devices.¹⁾ We have previously synthesized 6,9-disubstituted phenanthroimidazoles **PI1** and **PI2** with triphenylamino groups and have found them to be solution-coatable bipolar materials with strong deep blue fluorescence²⁾.

In this study, 6,9-disubstituted phenanthroimidazole derivatives **PI3** and **PI4** having diphenylaminobiphenyl groups were synthesized to improve luminescent properties of **PI1** and **PI2**. It was revealed that both **PI3** and **PI4** were solution-coatable bipolar deep blue fluorescent materials, and showed higher thermal stability and fluorescence intensity, and better carrier balance compared to **PI1** and **PI2**.

Keywords : Organic light-emitting diodes; Phenanthroimidazole; Deep blue fluorescent material; Bipolar property; Solution-coatable property

次世代フラットパネルディスプレイ・平面照明の光源として、Organic light-emitting diodes (OLEDs) が注目されている。しかし、実用的な OLED は、一般的に複雑な多層構造をしているためデバイスのコストが高く、普及の妨げとなっている。近年、OLED デバイスの低コスト化を可能とする材料として、溶液塗布可能なバイポーラ性ノンドープエミッターに関心がもたれている¹⁾。先に我々は、トリフェニルアミノ基を持つ 6,9-ジ置換フェナントロイミダゾール **PI1**, **PI2** を合成し、これらが溶液塗布可能なバイポーラ性深青色強蛍光材料であり、ノンドープエミッターとしての期待が持たれることを明らかにした²⁾。

本研究では、**PI1**, **PI2** の発光特性の向上を目指してジフェニルアミノビフェニル基を持つ 6,9-ジ置換フェナントロイミダゾール誘導体 **PI3**, **PI4** を合成した。**PI3**, **PI4** はいずれも溶液塗布可能なバイポーラ性深青色強蛍光材料であり、**PI1**, **PI2** と比較して熱安定性および蛍光強度、キャリアバランスの向上がみられた。



1) J. D. Girase, S. R. Nayak, J. Tagare, Shahnawaz, M. R. Nagar, J.-H. Jou, S. Vaidyanathan, *J. Information Display*, **2022**, 23, 53–67.

2) T. Hatta, M. Fujimoto, Y. Shimada, K. Mizuki, *The 103th CSJ Annual Meeting*, **2023**.

ヘキサアザトリナフチレン還元体合成の反応機構

(岡理大院理工¹・茨城大理²) ○大島 貴宏¹・若松 寛¹・藤澤 清史²・東村 秀之¹
 Reaction Mechanism of Hexaazatrinaphthylene Reductant Synthesis (¹*Graduate School of Science and Engineering, Okayama University of Science*, ²*College of Science, Ibaraki University*) ○ Takahiro Oshima,¹ Kan Wakamatsu,¹ Kiyoshi Fujisawa,² Hideyuki Higashimura¹

Although hexaazatrinaphthylene (HATN) was obtained by the reaction of hexaketocyclohexane (HKC) with 1,2-phenylenediamine (PDA), we have found that the HATN reductant (HATN-H₂) with long wavelength absorption can be synthesized by the reaction at a higher temperature.¹⁾ In this report, we examined the reaction mechanism by experiment and calculation.

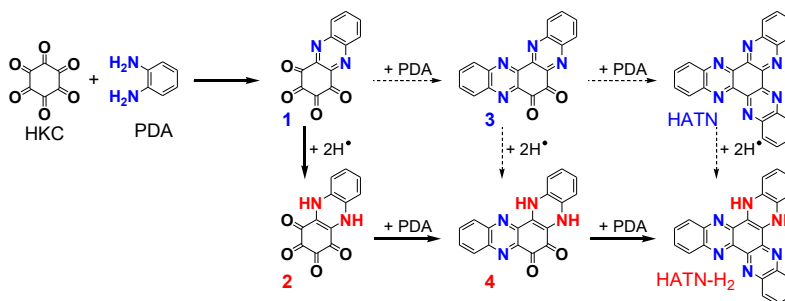
First, the reaction of HKC with PDA only gave HATN-H₂, showing that the reducing agent was PDA. In addition, no reduction of HATN occurred even with excess PDA, indicating that the reaction intermediate was reduced by PDA. Next, the LUMO and electronic energy of each compound in the following scheme were calculated by DFT method. The LUMO levels were in the order of HATN > **3** > **1**, meaning that **1** is the easiest to reduce. The energy changes in reduction steps of **1** → **2**, **3** → **4**, and HATN → HATN-H₂ were compared, and hence, **1** → **2** was the most favorable. From these results, the most likely pathway could be the formation of **1** from HKC and PDA, followed by reduction by PDA to form **2**, which reacts with two molecules of PDA to produce HATN-H₂.

Keywords Hexaazatrinaphthylene Reductant; Hexaketocyclohexane; 1,2-Phenylenediamine; Long wavelength absorption; DFT calculation

ヘキサアザトリナフチレン (HATN) はヘキサケトシクロヘキサン (HKC) と 1,2-フェニレンジアミン (PDA) の反応で得られていたが、当研究室では本反応をより高温で行うことで HATN 還元体 (HATN-H₂) を合成できることを見出している。4 つのイミノ基と 2 つのアミノ基が集積されることで 667 nm の長波長吸収を持つことが特徴である¹⁾。この反応機構の解明のため、実験と計算の両面から検討を行った。

まず、HKCとPDAのみで反応してもHATN-H₂が得られたことから、還元剤はPDAと考えられる。またHATNに過剰のPDAを反応させても、還元体は全く得られなかったことから、反応中間体が還元されていると思われる。

次に、下式に示す **1**、**3**、HATN の LUMO 準位と電子エネルギーを DFT 計算で求めた。LUMO 準位は HATN > **3** > **1** の順に低くなり、**1** が最も還元されやすくなることが分かった。また **1** → **2**、**3** → **4**、HATN → HATN-H₂ のエネルギー変化を比較したところ、**1** → **2** が最も有利なことが判明した。以上から、HKC と PDA から **1** を形成し、PDA で還元されて **2** が得られ、PDA と反応して **4** そして HATN-H₂ が生成する経路が最も有力であると考えられる。



- 1) 大島貴宏、若松寛、藤澤清史、東村秀之、日本化学会第 102 春季年会, P3-2vn-49 (2023).

環拡大型キノリン 3 量体 Enlarged TriQuinoline の創製

(慶大院薬¹・微化研²) ○山下 舞¹・堤 亮祐¹・熊谷 直哉^{1,2}

Design and Synthesis of Enlarged TriQuinoline (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University, ²Institute of Microbial Chemistry) ○Mai Yamashita,¹ Ryosuke Tsutsumi,¹ Naoya Kumagai^{1,2}

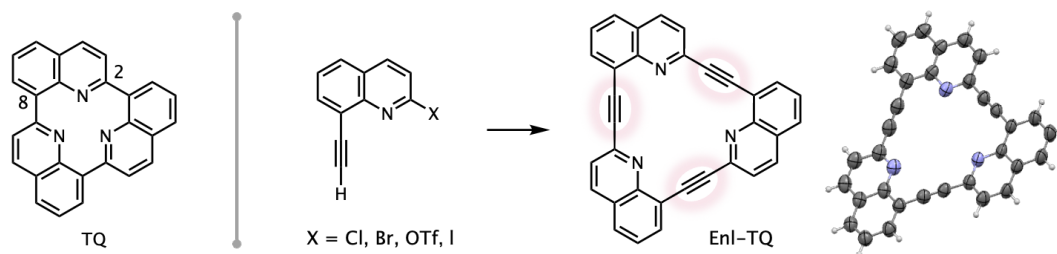
TriQuinoline (TQ), a quinoline trimer concatenated at the 2- and 8-positions in a head-to-tail fashion, strongly binds a proton in the central atomic-sized cavity and exhibits various unique physicochemical properties. We newly designed a ring-expanded congener, Enlarged TriQuinoline (Enl-TQ), by inserting three acetylene linkers between the quinoline units. Enl-TQ is expected to accommodate larger guests other than a proton in the central enlarged cavity surrounded by three sp^2 -hybridized N atoms and acetylene π orbitals.

Herein, we report the synthesis of Enl-TQ via a single step trimerization of 8-ethynyl-2-haloquinoline as the precursor. While Sonogashira coupling reactions were unsuccessful in obtaining cyclized products, the desired Enl-TQ was synthesized under Castro–Stephens coupling conditions utilizing copper(I) acetylide prepared from 8-ethynyl-2-iodoquinoline in refluxing pyridine.

Keywords : Quinoline; Acetylene; Macrocyclic; Supramolecular Chemistry

キノリン 3 分子が 2,8 位で逐次環状連結した TriQuinoline (TQ) は、中心に位置する 1 原子サイズの空隙に強固にプロトンを包摂し、水溶性や超分子会合等の様々な特異物性を発現する¹⁾。本研究では、TQ の環拡大型類縁体として、キノリン連結部位に直線型トポロジーを有するアセチレンユニットを挿入した Enlarged TriQuinoline (Enl-TQ) をデザインした。本新奇分子はそれぞれ 3 つの窒素 sp^2 軌道・配位性 π 軌道を同一平面内に擁する特異な中心空隙を有しており、プロトン以外のゲストの捕捉が期待される。

8-エチニル-2-ハロキノリンを環化前駆体とした一挙 3 量化による合成を試みた。合成した環化前駆体を菌頭カップリング反応に付したところ、Enl-TQ は全く得られなかった。一方、8-エチニル-2-ヨードキノリンから化学量論量の銅アセチリドを調製しピリジン中で加熱還流する Castro–Stephens カップリング反応を用いたところ、Enl-TQ の合成に成功した。



1) S. Adachi, M. Shibasaki, and N. Kumagai, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3820

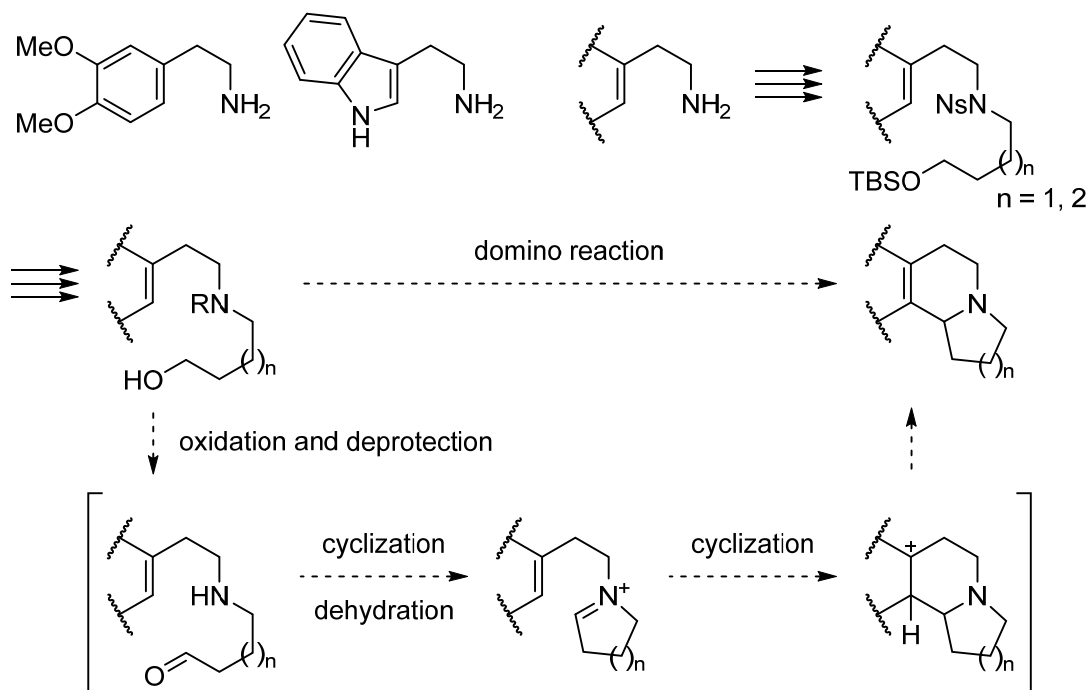
生体触媒反応での展開を志向するアルカロイド骨格の合成研究

(明星大理工) ○安達 悠之介・稲葉 浩晃・内田 郁之・井坂 圭汰・富宿 賢一
 Synthetic Studies of Alkaloid Skeletons for Development in Biocatalytic Reactions
 (Department of Interdisciplinary Science and Engineering, Meisei University) ○Yunosuke
 Adachi, Hiroaki Inaba, Fumiyuki Uchida, Keita Isaka, Ken-ichi Fuhshuku

Domino-type reactions that progress continuously from functional group transformations such as hydrolysis or oxidation-reduction were investigated. The reactions are those in which bond formation or skeletal construction proceed continuously from the intermediates produced by functional group transformation to construct the skeletons of isoquinoline alkaloids and indole alkaloids. We believe that these reactions can be developed into biocatalytic reactions and used as asymmetric synthesis. Starting from commercially available amines, the corresponding amino alcohol derivatives were synthesized, and various functional group transformations were investigated.

Keywords : Alkaloid; Domino Reaction; Hydrolysis; Oxidation-Reduction; Intramolecular Cyclization

加水分解や酸化還元による官能基変換から連続的に進行するドミノ型合成反応の研究を進めている。官能基変換により生じる中間体から連続的に結合形成や骨格構築が進行し、イソキノリンアルカロイドやインドールアルカロイドの基本骨格を構築する反応である。生体触媒反応に展開し、不斉合成として利用することができると考えている。市販のアミンから対応するアミノアルコール誘導体に変換後、各種の官能基変換を検討している。



NaHSO₄/SiO₂ 存在下 2-(1-ヒドロキシアルキル)フェノール類を用いたクロマン類のワンポット合成

(日大理工) ○黒澤 恵里・早川 麻美子・古川 拓哉・青山 忠

One-pot Synthesis of Chromans in the presence of NaHSO₄/SiO₂ using 2-(1-hydroxyalkyl)phenols (*College of Science and Technology, Nihon University*) Eri Kurosawa, Mamiko Hayakawa, Takuya Furukawa, Tadashi Aoyama

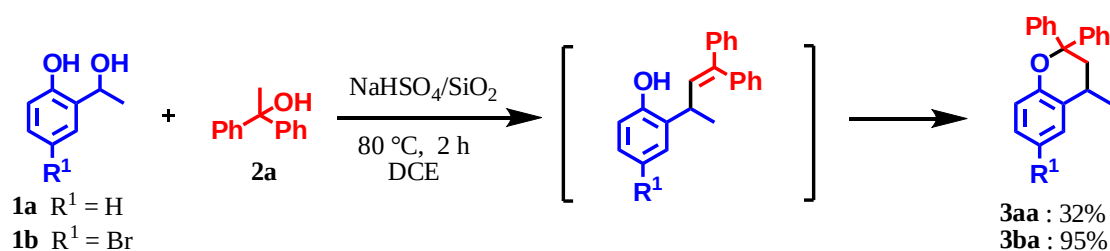
We have previously developed a simple one-pot method for the synthesis of chromans from two alcohols in the presence of NaHSO₄/SiO₂. It is attempts to synthesize 4-alkylchromanes using 2-(1-hydroxyethyl)phenol (**1a**) and 1,1-diphenylethanol (**2a**). However, the desired products could only be obtained 32% yields ¹⁾. Whereas a similar reaction was performed using 2-(1-hydroxyethyl)4-bromophenol(**1b**) instead of **1a** in the presence of NaHSO₄/SiO₂ (2.1mmol/g), and the corresponding chroman was obtained with a yield of 95% (**Scheme**).

In this study, we investigated the synthesis of 4-alkylchromanes using various 2-(1-hydroxyalkyl)4-bromophenol, which was difficult by the previous method.

Keywords : Chroman, One-pot Synthesis, supported reagents, Copling

先に我々は NaHSO₄/SiO₂ 存在下、2 種のアアルコールからクロマン類をワンポットで合成する簡便な手法を開発した。しかし、2-(1-ヒドロキシエチル)フェノール (**1a**)と 1,1-ジフェニルエタノール(**2a**)を用いて、4-アルキルクロマン類の合成を試みたが、目的物は 32%の収率でしか得られなかった ¹⁾。一方、**1a** の代わりに 2-(1-ヒドロキシエチル)4-ブロモフェノール(**1b**)を用いて反応を行ったところ、**3ba** は 95%の収率で得られた(**Scheme**)。

本研究では種々の 2-(1-ヒドロキシアルキル)4-ブロモフェノール類を用いて、先の手法では困難であった 4-アルキルクロマン類の合成の検討を行った。



1) T. Aoyama, *et al.*, *Synlett*, **2015**, 1875

イソプロピル基を有するアミノアルコールから誘導したイソチオシアネートを用いるベンゾセレンテトラミソールの合成

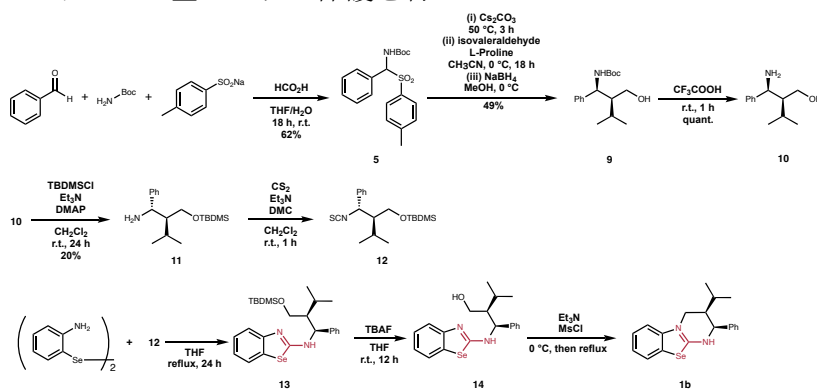
(日大生産工¹) ○齋藤 梨花¹・市川 隼人¹

Synthesis of benzoselenotetramisole using isothiocyanates derived from amino alcohols with an isopropyl group. (¹College of Industrial Technology, Nihon University.) ○Rika Saito,¹ Hayato Ichikawa¹

Isothiourea compounds containing sulphur, are Lewis bases and have been actively investigated as organocatalysts. However, there are a few reports on isoselenourea catalysts, which is the homologue of selenium. Among these reports, isoselenourea-catalyzed kinetic resolution of tertiary alcohols showed reactivity comparable to or better than that of isothiurea catalysts¹. On the other hand, we have previously synthesised 2-amino-1,3-benzoselenazoles without transition metal elements, using diselenides and commercial amino alcohols as starting materials². Using that method, we investigated the synthesis of chiral benzoselenotetramisoles from isothiocyanates derived from the synthesised amino alcohols³ with an isopropyl group.

Keywords : Selenium; Isoselenourea catalyst; Benzoselenotetramisole

イソチオ尿素化合物はルイス塩基であり、有機触媒として盛んに研究されている。一方で、同族元素であるセレンを含むイソセレン尿素触媒に関する報告は非常に少ない。この報告の中で、イソセレン尿素触媒を用いた第3級アルコールの速度論的光学分割では、イソチオ尿素触媒を用いた場合と比較して同等またはそれ以上の反応性を示したことが報告された¹。この報告例から、イソセレン尿素が別の不斉合成反応においても高い反応性を示すことが期待できる。当研究室では、過去にジセレンドと市販のアミノアルコールを出発原料とした 2-アミノ-1,3-ベンゾセレンアゾールの合成法を報告した²。そこで本研究では、はじめにイソプロピル基を有するアミノアルコールを合成^{3,4}し、環化反応の原料であるイソチオシアネートに官能基変換するための前段階としてヒドロキシ基のシリル保護を行った。



1) McLaughlin, C.; Smith, A. D. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1533-1555.

2) Ichikawa, H.; Miyashi, N.; Ishigaki, Y.; Mitsuhashi, M. *Heterocycles*, **2020**, *101*, 444.

3) Yang, J. W.; Pan, S. C.; List, B. *Org. Synth.* **2009**, *86*, 11.

4) Caputo, C.; Basso, A.; Moni, L.; Riva, R.; Rocca, V.; Banfi, L. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 139-143.

Bismuth Triflate 触媒を用いた 2-Naphthol 類と Allyl Alcohol の反応による Dibenzoxanthene 誘導体合成

(山形大院理工) ○皆川 真規・佐藤 秀哉

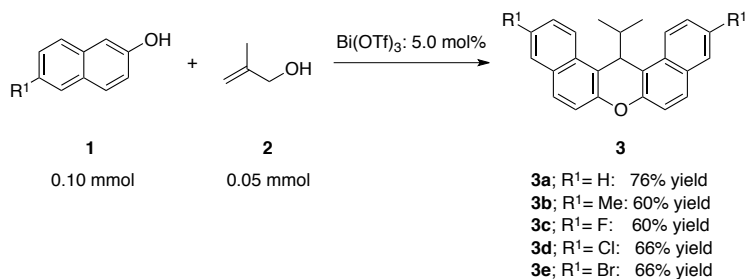
Preparation of Dibenzoxanthene Derivatives from 2-Naphthols and an Allylic Alcohol by Bismuth Triflate Catalyst (*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*)

○Maki Minakawa, Syuya Sato

O-Containing heterocyclic compounds are significant chemical structures due to their biological activities and photochromic properties. Previously, we described the bismuth triflate-catalyzed intermolecular cyclization of phenols with diols¹ and the bismuth triflate-catalyzed intermolecular cyclization of phenols with allylic alcohols.² This time, a bismuth triflate-catalyzed reaction of 2-naphthols (**1a–e**) with an allylic alcohol **2** to give the corresponding dibenzoxanthene derivatives **3a–e** is reported. The reaction of 2-naphthol (**1a**: 0.10 mmol) with 2-methylprop-2-en-1-ol (**2**: 0.05 mmol) in the presence of bismuth triflate (5.0 mol% based on **1a**) as a catalyst in toluene at 60 °C for 17 hours afforded dibenzoxanthene **3a** ($R^1=H$) in 76% isolated yield. Under similar reaction conditions, dibenzoxanthene derivatives **3b–e** were obtained in 60–66% isolated yield.

Keywords : Bismuth Triflate; Catalyst; Dibenzoxanthene; Allylic Alcohol

含酸素ヘテロ環化合物は、生体活性や光機能性特性を有する必要な化学構造である。当研究室では、ビスマストリフレート触媒を用い、フェノール類とジオールを原料とした含酸素ヘテロ環骨格の構築,¹ およびフェノール類とアリルアルコールを原料とした含酸素ヘテロ環化合物の合成を達成した。² 今回、ビスマストリフレート触媒を用いた 2-ナフトール類 **1a–e** とアリルアルコール **2** を原料とした dibenzoxanthene **3a–e** の合成を報告する。すなわち、2-naphthol (**1a**: 0.10 mmol)と 2-methylprop-2-en-1-ol (**2**: 0.05 mmol) をビスマストリフレート(5.0 mol% based on **1a**) 存在下, toluene 溶媒中, 60 °C, 17 時間で加熱攪拌した場合, dibenzoxanthene **3a** ($R^1=H$)を 76%収率で得た (Scheme 1)。同様の触媒反応条件下, dibenzoxanthene 誘導体 **3b–e** を 60–66%の収率で得ることができた。



Scheme 1. 2-Naphthol 類 とアリルアルコールからの dibenzoxanthene 合成

- 1) Minakawa, M.; Sakurai, Y. *Synlett*, **2022**, 33, 694–698.
- 2) Minakawa, M.; Sato, S. *Asian J. Org. Chem.* **2023**, e202300446.

ヨウ素を用いるプロピオール酸 4-ピラゾリルエステルの環化反応

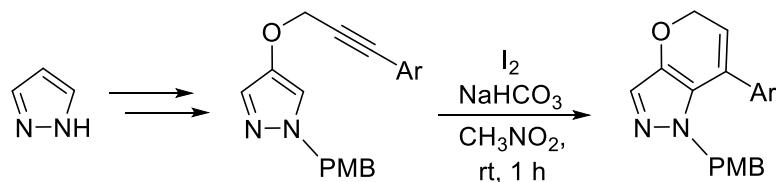
(日大生産工¹・長崎大院水産環境²) ○佐藤 礼菜¹・古家 康明²・市川 隼人¹

Cyclization of 4-pyrazolyl esters of propiolate with iodine (¹*Graduate School of Industrial Technology, Nihon University*, ²*Graduate School of Aquatic Environment, Nagasaki University*) ○Ayana Sato,¹ Yasukaki Furuya², Hayato Ichikawa,¹

Many pyrazole derivatives exhibit biological activity. Therefore, the development of synthetic methods for new pyrazole derivatives has attracted huge attention¹⁾. Pyranopyrazole, a fused six-membered ring ether with an oxygen atom at the 4 position of pyrazole, has attracted huge attention as an M4-positive allosteric modifier, but there are few synthetic reports. In our laboratory, to form the ring structure, 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl) imidazol-2-ylenediene (acetonitrile) gold(I) tetrafluoroborate was added to propargyloxy pyrazoles at 12 mol% and heated in an oil bath dissolved in chlorobenzene at 60 °C for 6 to 24 hours. As a result, the cyclized product was obtained in excellent yields. Herein, we report the synthesis of new pyrazole derivatives by cyclization reaction using iodine instead of gold catalyst²⁾. Iodine sodium bicarbonate and substrates were dissolved in nitromethane, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. The target product, 6-iodo-7-aryldihydropyrano[3,2-*c*]pyrazole, was synthesized in 42% yield.

Keywords : Iodine, Pyrazole, Cyclization

ピラゾールから誘導される多くの物質は生理活性を示す。そのため、新規ピラゾール誘導体の合成方法の開発が盛んに行われている¹⁾。ピラゾールの 4 位の炭素に酸素原子を持つ 6 員環エーテルが縮環したピラノピラゾールは、M4 陽性アロステリック修飾薬として注目されているが合成報告がほとんどない。当研究室では、環構造を形成するために、プロパルギルオキシピラゾールに 1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イルジエン(アセトニトリル)金(I)テトラフルオロボレートを加え、クロロベンゼン中、60 °Cで 6~24 時間加熱することで反応させた。その結果、90%以上の非常に良い収率で環化体を得た。そこで今回は、金触媒の代わりにヨウ素を用いて環化反応を行い²⁾、新規ピラゾール誘導体の合成を検討したため報告する。原料にヨウ素と炭酸水素ナトリウムをニトロメタンに溶解させ、室温で 1 時間反応させたところ、42%の収率で目的物である 6-ヨード-7-アリアルジヒドロピラノ[3,2-*c*]ピラゾールを合成した。



1) H. Ichikawa,; H. Takashima,; S. Shimizu, *Heterocycles*, **2021**, 103, 980.

2) N. Mukherjee, *et.al. Green Chemistry*, **2022**, 24, 7029.

第三級ピリジルアルカノール触媒の不斉シクロプロパン化反応における溶媒効果

(早大先進理工) ○清水 成巳・鎌田 祐輝・鹿又 宣弘

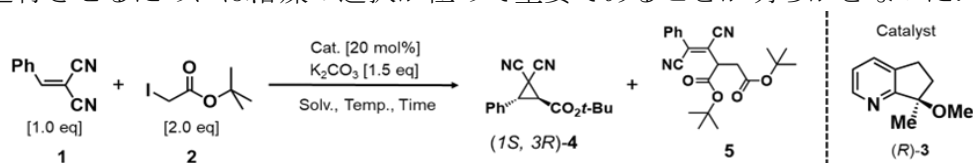
Solvent effects on asymmetric cyclopropanation with tertiary pyridylalkanol catalysis
(Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University) ○Narumi Shimizu, Yuki Kamata, Nobuhiro Kanomata

We previously reported asymmetric cyclopropanation reactions employing tertiary pyridylalkanols as organocatalysts, yielding *trans*-cyclopropane derivatives with good enantioselectivity (83% *ee*)¹⁾. In this study, our focus was on optimizing various reaction parameters, including the base and solvent particularly using (*R*)-**3** as the catalyst. Notably, the solvent plays a crucial role in reactivity: the use of polar aprotic solvents resulted in a significant decrease in the yield of cyclopropane **3**, leading to the formation of **5** characterized by a rearrangement of the CN groups and the addition of two equivalent of iodoacetate **2** with malononitrile **1**. However, employing DCE as the solvent led to an improved chemical yield of **3** (85%). This outcome underscores the substantial impact of solvent choice on chemical reactivity in such cyclopropanation reactions.

Keywords : Pyridylalkanol; Asymmetric cyclopropanation; Organocatalysis; Pyridinium ylide; Solvent effects

我々は第三級ピリジルアルカノール触媒を用いたイリド型不斉シクロプロパン化反応において、*trans*-シクロプロパン誘導体を良好なエナンチオ選択性（83% *ee*）で与えることを報告している¹⁾。今回、触媒に(*R*)-**3**を用いて新たに塩基や溶媒等の反応条件を詳細に検討した。

溶媒として THF や 1,4-Dioxane, DMF などの非プロトン性極性溶媒を用いた場合、シアノ基の転位を伴い、マロノニトリル **1** とヨード酢酸エステル **2** が 1 : 2 で付加した **5** の生成が確認され、シクロプロパン **4** の収率は大幅に低下した。一方、DCE 溶媒では良好な収率（85%）で **4** が得られたことから、本シクロプロパン化反応を選択的に進行させるためには溶媒の選択が極めて重要であることが明らかとなった。



Entry	Solv.	Temp. [°C]	Time [h]	Yield of 4 ^{a)} [%]	Ee of 4 [% ee]	Yield of 5 [%]
1	DCE	reflux	43	85	83	0
2	THF	reflux	51	41	85	7
3	1,4-Dioxane	85	20	11	82	21
4	DMF	85	3	0	-	11

a) ¹H NMR yield after chromatography separation (1,3,5-trimethoxybenzene used as an internal standard).

1) 清水成巳, 鎌田祐樹, 鹿又宣弘, 日本化学会第103回春季年会, 2023, K702-3pn-12.

尿素骨格を有する各種ジセレニドの合成および過酸化水素を用いた Baeyer-Villiger 酸化

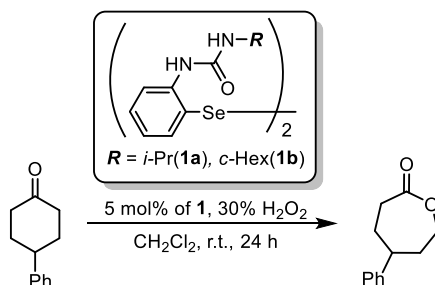
(日大生産工¹⁾) ○町山 快¹・市川 隼人¹

Synthesis of various diselenides with urea skeleton and Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide (¹College of Industrial Technology, Nihon University)○Kai Machiyama,¹ Hayato Ichikawa¹

Baeyer-Villiger (BV) oxidation with hydrogen peroxide has attracted attention as an environmentally friendly oxidant, but its oxidising power is lower than that of organic peroxides, and a development of the catalysts is actively progressing. Our laboratory has reported the synthesis and reaction of diselenide as a homogeneous catalyst for BV oxidation. However, there are few reports on the use of diselenides as catalysts, and the development of new diselenide catalysts is required to elucidate the more detailed catalytic chemistry of selenium. Based on the finding that organocatalysts with a urea moiety activate the reaction substrates via hydrogen bonding, in this study, new diselenide compounds with isopropyl and cyclohexyl groups were synthesised and investigated for catalysis of BV oxidation with hydrogen peroxide.

Keywords : Catalyst ; Selenium ; Baeyer-Villiger oxidation ; Urea

Baeyer-Villiger (BV) 酸化は医薬品の合成中間体に使われるラク톤の合成に有効な反応として工業的利用が期待されている¹⁾。近年環境に優しい酸化として過酸化水素を利用する BV 酸化が注目されており、その触媒の開発が盛んに行われている。当研究室では BV 酸化の均一性触媒としてジセレニドの合成および反応を報告している²⁾。しかし触媒にジセレニドを用いた報告例は少なく、セレンのより詳細な触媒化学の解明を目指して、新規ジセレニド触媒の開発が求められている。本研究では尿素骨格を持つ有機分子触媒が水素結合を介して反応基質を活性化するという知見から、各種イソシアネートとビス(2-アミノフェニル)ジセレニドとの反応により尿素骨格を持つジセレニド化合物の合成と触媒への活用を目的とする。現在はイソプロピル基およびシクロヘキシル基を有する新規なジセレニド化合物を合成し、過酸化水素を用いた BV 酸化に用いたところ、わずかに酸化が進行した。



1) A. Baeyer, V. Villiger, *Chem. Ber.* **1899**, 32, 3625-3633.

2) H. Ichikawa, Y. Usami, M. Arimoto, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8665-8668.

アズレンエステルの合成とその薬理活性

(城西大学¹・明海大学²) ○古市 飛雄人¹・三浦 航¹・坂上 宏²・若林 英嗣¹
Synthesis of Azulene Ester Derivatives and Their Pharmacological Activities (¹Josai University,
²Meikai University) ○Hiyuto Furuichi,¹ Wataru Miura,¹ Hiroshi Sakagami,² Hidetugu
Wakabayashi¹

Our recent work is on azulene, a structural isomer of naphthalene. Azulene is very interesting because of its unique structure. We are conducting basic research on the synthesis of azulene and its applications.¹⁾ I have synthesized azulene ester derivatives, which are novel compounds with an ester bond at the 1-position of azulene. Furthermore, I observed the antitumor activity of azulene ester derivatives against oral cancer cells and normal oral cells. As a result, we found azulene ester derivatives that exhibit certain antitumor activity. However, a comparison of the anti-tumor activity of azulene ester derivatives with anti-cancer drugs used in actual medical practice showed that azulene ester derivatives do not show such excellent values.

Keywords : Non-benzenoid aromatic compounds; Synthesis of azulene ester derivatives; Pharmacological activity of azulenes; Antitumor activity **[4 words]**

当研究室では近年、ナフタレンの構造異性体であるアズレンの構造の特異性に着目し、基礎研究の一端としてアズレンの合成法やその応用研究¹⁾を行っている。本実験ではアズレンの1位にエステル結合を介した全16種類の新規化合物であるアズレンエステル誘導体の合成を行い、口腔癌細胞と口腔正常細胞に対する抗腫瘍活性を評価した。アズレンエステル誘導体は一定の抗腫瘍活性を示したものもあったが、実際の抗がん剤と比較した結果それほど強い値は出ていないことが分かった。

	CC ₅₀ (μM)											
	Oral squamous carcinoma			Normal oral cells			Neuronal cells			TS	NT	TS/NT
	Ca9-22	HSC-2	mean (A)	HGF	HPC	mean (B)	PC-12	SH-SY5Y	mean (C)	(B/A)	(B/C)	(C/A)
1	>1600	427.1	>1014	1506.7	>1600	>1553	360.8	354.0	357	><1.53	>4.35	0.35
2	357.8	478.4	418	1592.1	1444.5	1518	295.9	441.2	369	3.63	4.12	0.88
3	260.5	224.9	243	1163.2	1144.9	1154	241.4	288.5	265	4.75	4.36	1.09
4	243.5	198.0	221	1506.0	1552.9	1529	233.0	291.1	262	6.93	5.84	1.19
5	304.3	276.1	290	>1600	>1600	>1600	196.8	337.0	267	> 5.51	>5.99	0.92
6	667.3	614.5	641	>1600	1285.7	>1443	553.9	661.5	608	>2.25	>2.37	0.95
7	621.7	662.1	642	1245.6	1411.6	1329	592.5	589.4	591	2.07	2.25	0.92
8	389.5	513.1	451	1263.9	1332.0	1298	351.7	554.2	453	2.88	2.87	1.00
9	275.2	320.0	298	>1600	>1600	>1600	162.2	215.9	189	> 5.38	>8.46	0.64
10	47.1	103.9	75	298.9	300.7	300	10.1	31.1	21	3.97	14.54	0.27
11	45.8	104.3	75	371.0	196.1	284	55.6	42.8	49	3.78	5.76	0.66
12	125.1	171.9	148	647.8	384.4	516	86.0	143.6	115	3.48	4.49	0.77
13	107.4	109.7	109	570.9	342.7	457	24.8	55.9	40	4.21	11.33	0.37
14	98.2	132.3	115	570.0	365.1	468	16.1	108.2	62	4.06	7.52	0.54
15	16.1	71.3	44	>400	201.3	>301	40.5	4.7	23	> 6.88	>13.3	0.52
16	29.6	58.5	44	79.5	127.8	104	27.2	6.3	17	2.35	6.19	0.38
DOX	44.1	14.0	29	>1600	>1601	>1600	<12.5	<12.5	<12.5	>55.0	>128	0.43
5-FU	12.4	44.1	28	>400	>400	>400	3.1	4.4	3.79	>14.1	>105.7	0.13
CDDP	326.9	>1600	>963	>400	>400	>400	60.8	118.8	89.79	><0.4	>4.45	0.09

1) T. Wada, R. Maruyama, Y. Irie, M. Hashimoto, H. Wakabayashi *et al. in vivo.* **2018**, 32, 479-486.

Hantzsch エステルアニオンによる青色光照射下での炭素－硫黄結合切断

(静大院総合科学技術¹・静大工²) ○松根 康樹¹・霜鳥 拓磨¹・菊池 渚¹・土方 陽登²・仙石 哲也¹

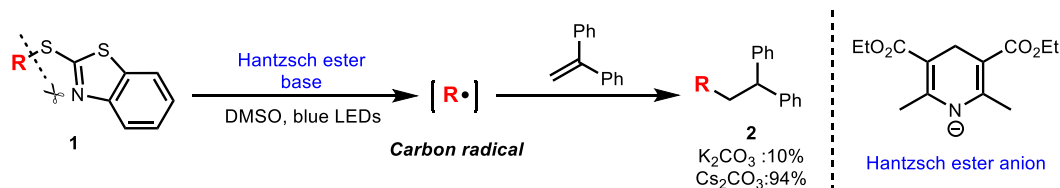
Carbon-sulfur bond cleavage with Hantzsch ester anion under blue-light irradiation (¹*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*, ²*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) ○Koki Matsune,¹ Takuma Shimotori,¹ Nagisa Kikuchi,¹ Haruto Hijikata,² Tetsuya Sengoku¹

Carbon-radical generation from alkyl heteroaryl sulfides is reported. The reaction of benzothiazolyl sulfides and 1,1-diphenylethylene in the presence of Hantzsch ester and inorganic base additives under blue-light irradiation afforded the corresponding adducts in moderate to good yields. The desired product was also obtained when the reaction was carried out with Hantzsch ester anions prepared in situ.

Keywords : Sulfide; Hantzsch ester; Carbon-sulfur bond; Blue LEDs

我々は、青色 LED 光照射下でアルキルベンゾチアゾリルスルホンの炭素－硫黄結合切断を伴うアルキルラジカル発生法を見出している¹⁾。この手法は、炭酸カリウムと Hantzsch エステルから僅かに生じる Hantzsch エステルアニオンの光励起によるものであった。本研究では本法の拡張を目的とし、スルフィドへの適用を検討した。

スルホンの炭素－硫黄結合を実現した Hantzsch エステルと炭酸カリウムを共存させて青色 LED 光を照射する反応条件においては、ベンゾチアゾリルスルフィド (**1**) と 1,1-ジフェニルエチレンからは、わずか 10% の付加体 **2** が得られるのみであった。一方、より多くの Hantzsch エステルアニオンが発生する²⁾ とされる炭酸セシウムを用いたところ、劇的に反応性が向上することが明らかとなった (収率 94%)。また、本反応は Hantzsch エステルと強塩基から調製した Hantzsch エステルアニオンを用いても進行し、30~83% で付加体を与えた。



- (a) Sengoku, T.; Ogawa, D.; Iwama, H.; Inuzuka, T.; Yoda, H. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 9858; (b) Sengoku, T.; Iwama, H.; Shimotori, T.; Fujimoto, K.; Inuzuka, T.; Matsune, K.; Yoda, H. *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 12776.
- (a) Guerra, W. D.; Barolo, S. M.; Fornasier, S. J.; Rossi, R. A.; Budén, M. E. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 13481; (b) Zhu, D. L.; Wu, Q.; Li, H. Y.; Li, H. X.; Lang, P. J. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 3484.

α -アミドマロン酸ハーフエステルを用いたイサチンへの不斉脱炭酸型アルドール反応の開発

(名工大院工) ○藤田 和樹・熊澤 尉吹・横井 淳平・阿部 一貴・安川 直樹・中村 修一

Development of Stereoselective Decarboxylative Aldol Reaction of α -Amido Malonic Acid Half Esters to Isatins (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*)

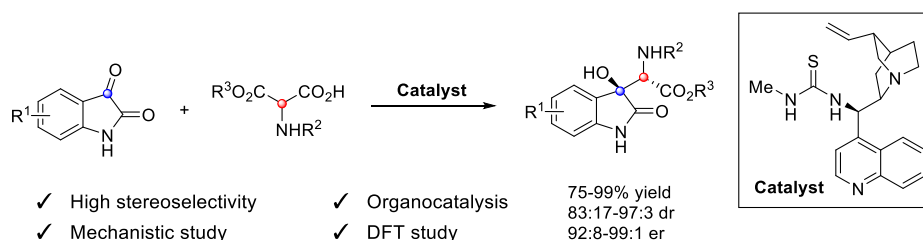
○Kazuki Fujita, Ibuki Kumazawa, Jyunpei Yokoi, Kazuki Abe, Naoki Yasukawa, Shuichi Nakamura

α -Amino acids bearing consecutive chiral carbon centers are ubiquitous structural motifs in biologically active compounds. One of the efficient methods for the synthesis of these compounds is a stereoselective reaction of α -amido malonic acid half esters (α -amido-MAHOs). However, the reaction of α -amido-MAHOs was limited to highly reactive electrophiles such as aldehydes and aldimines. Herein, we developed the stereoselective decarboxylative aldol reaction of α -amido-MAHOs with isatins as ketones to synthesize α -amino acid derivatives bearing consecutive chiral carbon centers. A cinchona alkaloid thiourea catalyst gave products in high yields with high diastereo- and enantioselectivities. Density functional theory (DFT) calculations were conducted to clarify the origin of stereoselectivities.

Keywords: *Asymmetric Synthesis; β -Hydroxy- α -Amino Acids; Consecutive Chiral Carbon Centers; α -Amido Malonic Acid Half Esters; Organocatalysis*

連続不斉炭素を有する α -アミノ酸は多くの生物活性物質の部分構造に見られる重要な骨格である。この化合物を合成する手法の一つとして、分子内にアミノ酸構造を有する α -アミドマロン酸ハーフエステルを用いた不斉反応が報告されているが、アルデヒドやアルジミン等の反応性の高い基質への反応に限られていた¹⁾。そこで我々は、ケトンであるイサチンを用いた α -アミドマロン酸ハーフエステルの不斉アルドール反応の開発を行った。

種々の検討の結果、シンコナアルカロイド由来のチオウレア触媒を用いることで、目的の連続不斉炭素を有する化合物が、高収率・高立体選択性で得られた。また、DFT 計算による立体選択性発現機構の解明も行った²⁾。



- 1) a) T. March, A. Murata, Y. Kobayashi, Y. Takemoto, *Synlett* **2017**, 28, 1295; b) Y. Singjunla, M. Pigeaux, R. Laporte, J. Baudoux, J. Rouden, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 29, 4319.
- 2) K. Fujita, I. Kumazawa, J. Yokoi, K. Abe, T. Takehara, T. Suzuki, N. Yasukawa, S. Nakamura, *Adv. Synth. Catal.* in press (doi.org/10.1002/adsc.202301100)

末端アルキニルイミンへのケテンシリルアセタールの共役付加反応の開発

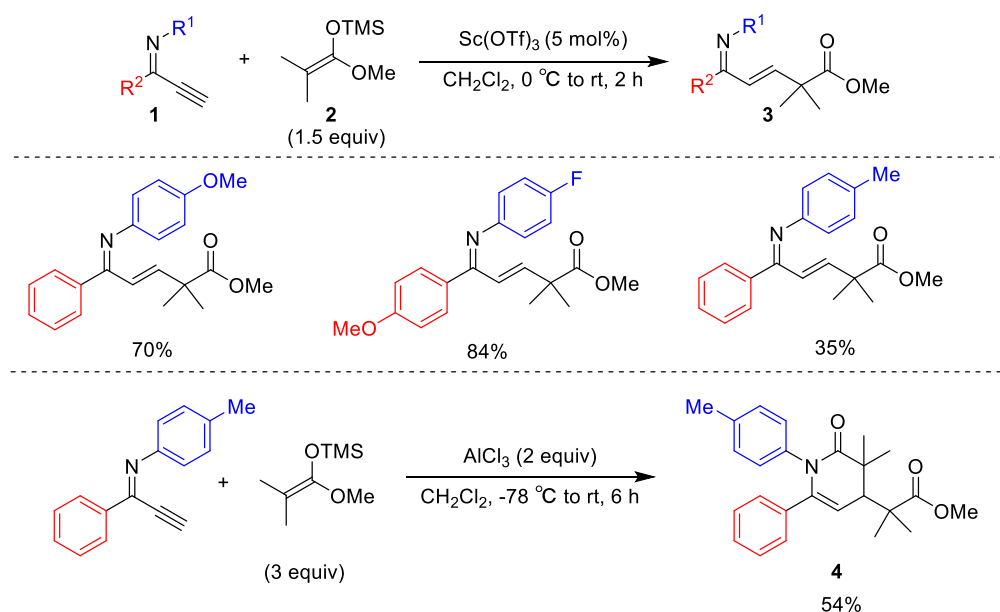
(三重大院工) 酒井 亮・○西村 仁志・八谷 巖

Development of Conjugate Addition Reactions of Ketene Silyl Acetals to Terminal Alkynyl Imines (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Ryo Sakai, ○Hitoshi Nishimura, Iwao Hachiya

We have already reported that scandium triflate promoted domino 1,4- and 1,4-addition reactions of silyl thioacetals to dialkynyl imines to give a variety of alkynyl alkylthio- δ -lactams in moderate to good yields.¹⁾ We next examined Lewis acid promoted conjugate addition reactions of ketene silyl acetals **2** to terminal alkynyl imines **1**. In this presentation, we report on syntheses of δ -imino ester **3** using scandium triflate and δ -lactams **4** using aluminum chloride.

Keywords : *Conjugate Addition; δ -Imino Ester*

イミンは、様々な天然物や生理活性化合物の実用的な前駆体であり、天然物合成、医薬研究において注目される含窒素化合物の1つである。一方で、 δ -ラクタムは抗腫瘍作用、抗不安作用などを示す生物活性化合物に含まれる骨格である。今回、スカンジウムトリフレート存在下、末端アルキニルイミン **1** に対して、求核剤としてケテンシリルアセタール **2** を作用させることにより、共役付加反応が進行し、 δ -イミノエステル **3** が得られることを見出した。また、ルイス酸および求核剤の当量を変えることにより δ -ラクタム **4** が得られることを見出した。



1) Watanabe, Y.; Isaka, K.; Sato, K.; Kokado, S.; Mizutani, A.; Hachiya, I. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202100672.

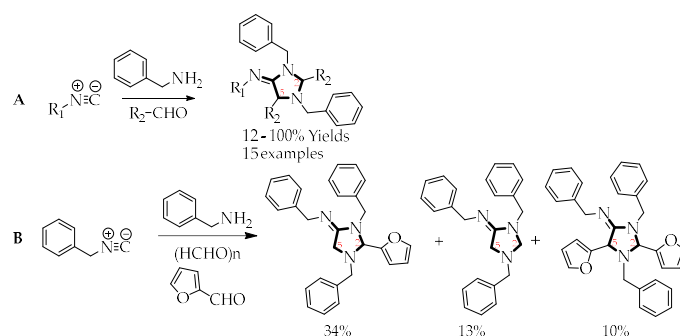
Multicomponent Synthesis of 4-Iminoimidazolidines and their Bioactivities

(Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University) ○Komoreng Oriel Hlokoane, Raku Irie, Masato Oikawa

Keywords: 4-iminoimidazolidine; multicomponent reaction; diversity-oriented synthesis; structure-activity relationship; cytotoxicity

The construction of 4-iminoimidazolidine ring was previously achieved by the reaction of alkyl isocyanide with alkyl benzimine.¹ The conventional method involved the use of commercially unavailable imines which must be pre-designed prior to the reaction, thus, limiting the scope of the transformation due to the difficulty in synthesizing imine precursors. On the other hand, the 4-iminoimidazolidines had been often isolated as side products in the multicomponent Ugi-type of reactions.² Taking these findings into account, we envisioned a direct one-step synthesis of 4-iminoimidazolidines from commercially available three components, namely, amine, aldehyde, and isocyanide.

Under the optimized conditions of cerium (III) chloride heptahydrate ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) at room temperature, the reaction was found to proceed smoothly in 24 h to afford 4-iminoimidazolidines (Scheme A). The method gave us easy access to 15 structurally diversified compounds. Furthermore, the antiproliferative activity of a series of synthesized compounds was evaluated. Compounds that were substituted at both C-2 and C-5 exhibited micromolar cytotoxicity, whereas compounds lacking substituents at the above-mentioned positions did not show cytotoxicity. Finally, to study the structure-activity relationships and the reaction mechanism, the reaction with the equimolar mixture of two different aldehydes (paraformaldehyde and furfural) was conducted to give the corresponding 4-iminoimidazolidine products with high selectivity for an analog substituted only at C-2 (Scheme B).



1) T. Saegusa, N. Takaishi, I. Tamura, H. Fujii, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1145.

2) a) R. Scheffelaar, R.A.K. Nijenhuis, M. Paravidino, M. Lutz, A.L. Spek, A.W. Ehlers, F.J.J. de Kanter, M.B. Groen, R.V.A. Orru, E. Ruijter, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 660. b) R. Scheffelaar, M. Paravidino, D. Muilwijk, M. Lutz, A.L. Spek, F.J.J. de Kanter, R.V.A. Orru, E. Ruijter, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 125. c) P. Golubev, N. Guranova, M. Krasavin, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 4517.

らせん型キノン誘導体から誘導される種々の含酸素ヘテロ環誘導体への転位反応

(宇都宮大院工) ○上見 怜・木村なゝ実・刈込 道德

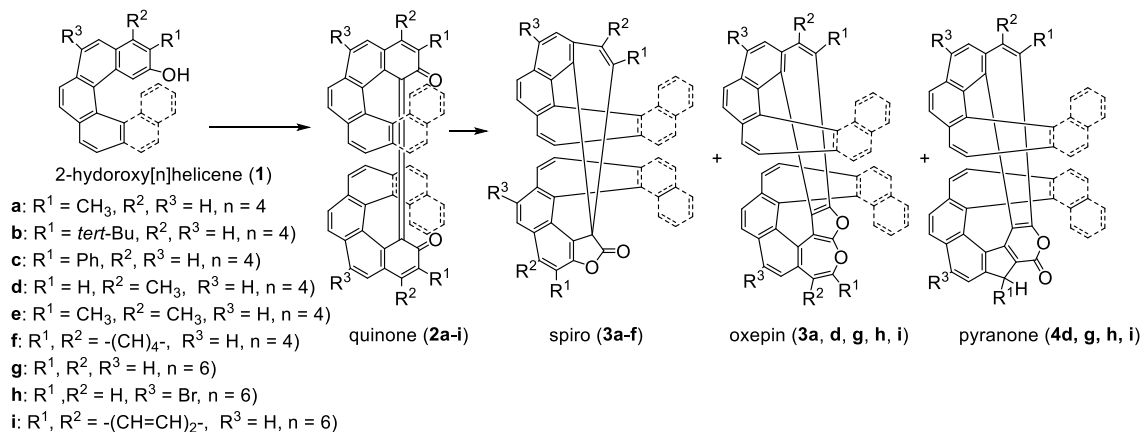
Rearrangement Reactions of Helical Quinone Derivatives to Various Oxygen-Containing Heterocyclic Derivatives (*Graduate School of Engineering, Utsunomiya University*)

○Satoshi Joken, Nanami Kimura, Michinori Karikomi

Helical shaped quinone derivatives were synthesized via oxidative coupling reactions of benzo[*c*]phenanthrene bearing a hydroxy group at the 2-position. Upon heating these compounds, they underwent rearrangement forming oxygen-containing heterocycles. These including spiro-type compounds of cyclopentadiene and δ -lactone, fused compounds of furan and oxepine, and fused compounds of cyclopentadiene and pyranone. Introducing various substituents into the quinone derivatives revealed the effects of these substituents on the rearrangement reactions. Furthermore, similar rearrangement reactions were carried out for helical quinone derivatives synthesized from [6]helicene derivatives.

Keywords : *Helicene; Rearrangement; Heterocycles; Quinone; Substituent effects*

2 位にヒドロキシ基を有するベンゾ[*c*]フェナントレン誘導体の酸化的カップリング反応により、種々の置換基を導入したらせん型のキノン誘導体を合成した¹⁾。この化合物を加熱すると、シクロペンタジエンと δ -ラクトンのスピロ型の化合物、フラン環とオキセピンの縮環化合物、シクロペンタジエン環とピラノン環の縮環化合物などの三種類のらせん型の含酸素複素環誘導体に転位した²⁾。置換基の種類や位置によってこの転位反応における置換基効果を明らかにした。さらにらせん長の長い[6]ヘリセン誘導体から合成したらせん型キノン誘導体についても同様の反応を行った。



- 1) Synthesis of Helical Quinone Derivatives by Oxidative Coupling of Substituted 2-Hydroxybenzo[*c*]phenanthrenes. M. Shahabuddin, A. Akutsu, T. Kimura, M. Karikomi, *SYNTHESIS* **2017**, 49, 1547. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 7644.
- 2) Synthesis of poly condensed oxygen-containing helical heterocycles via rearrangement of benzofused-2,2'-diphenoquinone derivatives, H. M. Sharif, S. Inoue, M. Shahabuddin, T. Kimura, M. Karikomi, *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 1682

トリフルオロメトキシ基を持つジセレンイドと過酸化水素を組み合わせた
環境調和型 Baeyer-Villiger 酸化

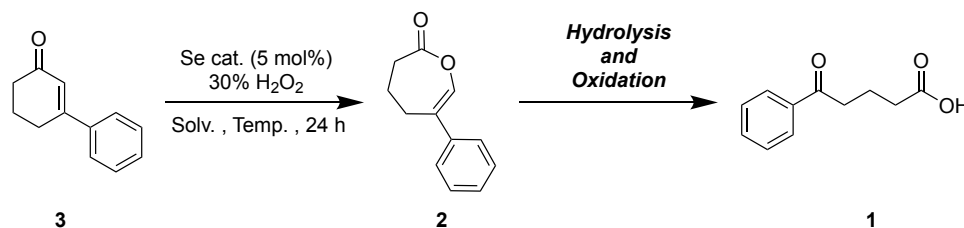
(日大生産工) ○坂本 吏駒・市川 隼人

Baeyer-Villiger Oxidation with the Diselenide Bearing Trifluoromethoxy group and Hydrogen Peroxide (*College of Industrial Technology, Nihon University*) ○Riku Sakamoto・Hayato Ichikawa

Baeyer-Villiger oxidation is used to convert ketones which are readily available compounds, into more valuable esters and lactones in synthesis of natural product. Peracids used in Baeyer-Villiger oxidation is highly active, but they are explosive and requires neutralization of the corresponding carboxylic acid byproduct after the reaction. Therefore, in recent years, hydrogen peroxide, has attracted attention as a safe and an inexpensive oxidant that can replace per acids. In 2001, Sheldon *et al.* reported that diselenides with trifluoromethyl groups at 3 and 5 positions were used as catalysts for BV oxidation with hydrogen peroxide and showed high catalytic activity. In this study, BV oxidation of α , β -unsaturated cyclohexenones was performed using hydrogen peroxide in combination with a diaryldiselenide with a trifluoromethoxy group at the ortho position as a catalyst, and δ -ketocarboxylic acid was obtained in good yield on a substrate containing a phenyl group (Scheme 1).

Keywords : Baeyer-Villiger Oxidation ; Hydrogenperoxide ; Diaryldiselenide

Baeyer-Villiger (BV) 酸化はカルボニル基の炭素の隣に酸素を原子挿入する反応であり、ケトンをより価値のある、エステルやラクトンに変換するために天然物合成にも使われている反応である。BV 酸化で用いる過酸は高い活性を持つ反面、爆発の危険を有しており、反応後に副生するカルボン酸の後処理が必要である。そこで近年は過酸に代わる酸化剤として酸素含有量が高く、安全で安価である過酸化水素の使用が注目されている。2001 年, Sheldon らは 3,5 位にトリフルオロメチル基が導入されたジセレンイドを過酸化水素を用いた BV 酸化の触媒に用い、高い触媒活性が得られたことを報告した。本研究では過酸化水素と触媒としてオルト位にトリフルオロメトキシ基を導入したジアリールジセレンイドを組み合わせて、 α , β -不飽和シクロヘキセノンに対する BV 酸化を行ったところ、フェニル基を有する基質において δ -ケトカルボン酸が良好な収率で得られたので報告する (Scheme 1)。



Scheme1 Bayer-Villiger oxidation using hydrogen peroxide and diselenide catalyst

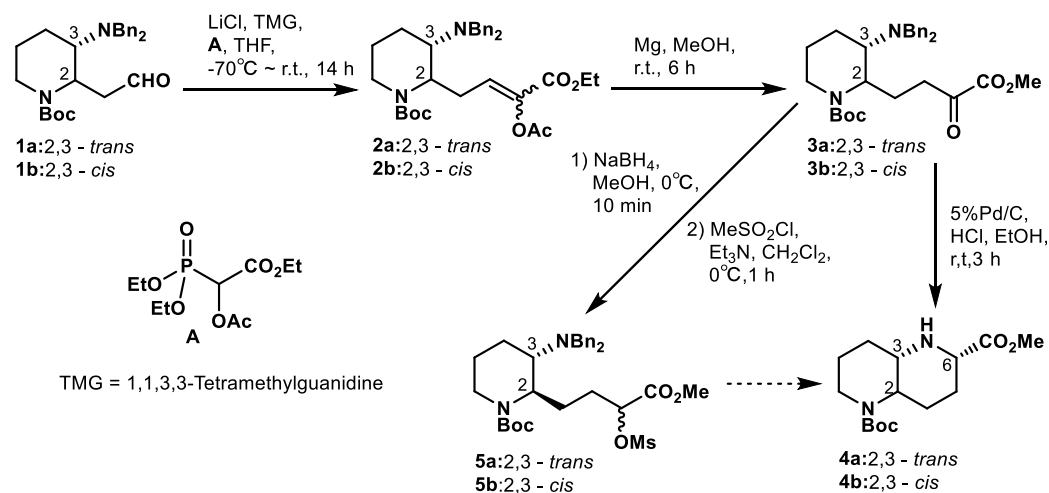
新規二環性ピペコリン酸誘導体の合成研究

(神奈川工大応用バイオ¹・神奈川工大院工²) ○田村 友¹・山本 雅彦²・野田 毅¹
 Synthetic Studies of New Bicyclic Pipecolic Acid Derivatives (¹*Faculty of Applied Bioscience, Kanagawa Institute of Technology*, ²*Graduate school of Engineering, Kanagawa Institute of Technology*) ○Yuu Tamura¹, Masahiko Yamamoto², Takesi Noda¹

Peptides composed of multiple amino acids are attracting attention as a new drug discovery modality, and further development of unnatural amino acids is required. The aim of this study is to synthesize novel bicyclic pipecolinic acid derivatives. Starting from two 2-substituted 3-aminopiperidine isomers **1a** and **1b**, the α,β -unsaturated esters **2a** and **2b** were synthesized by the Horner-Wadsworth-Emmons reaction using **A**. Deacetylation of **2a** and **2b** gave the ketones **3a** and **3b**. Deprotection of benzyl group of **3a** and **3b** by dehydrogenation followed by cyclization gave **4a** and **4b** as single compound respectively. The alternative synthetic route study via mesylates **5a** and **5b** in progress.

Keywords : Pipecolic acid; Piperidine; Horner-Wadsworth-Emmons reaction

新規創薬モダリティとして複数のアミノ酸から構成されるペプチドが注目され、さらなる非天然型アミノ酸の開発が求められる。本研究は新規二環性ピペコリン酸誘導体の合成を目的としている。当研究室で開発された方法に基づき合成された2つの2-置換 3-アミノピペリジンの異性体 **1a**, **1b** から出発し **A** を用いた Horner-Wadsworth-Emmons 反応を経由して **2a**, **2b** を合成した。**2a**, **2b** を脱アセチル化しケトン **3a**, **3b** へと導いた。水素添加による脱ベンジル化すると、環化も進行し、**4a**, **4b** を合成することができた。2,3-*trans* 体及び 2,3-*cis* 体はいずれもほぼ単一化合物として得られた。構造決定と異性体比を明らかにするためメシレート **5a**, **5b** を経由するルートでの **4a**, **4b** 合成を検討中である。



超原子価ヨウ素反応剤を用いたサリチルアミド誘導体からのメタルフリージベンゾオキサゼピノン誘導体合成

(立命館大院薬) ○宮本 直樹・笠井 彩理純・菊畠 孝太郎・土肥 寿文

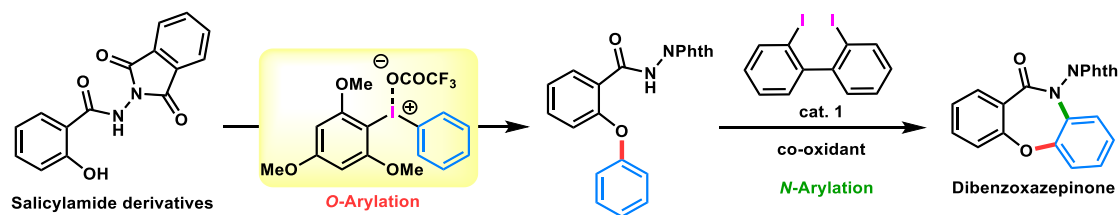
Metal-free dibenzoxazepinone synthesis from salicylamides mediated by hypervalent iodine reagent (*College of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan University*) ○Naoki Miyamoto, Arisu Kasai, Kotaro Kikushima, Toshifumi Dohi

Hypervalent iodine reagents are easily accessible, non-toxic organic compounds showing unique reactivities. Recently, our group reported several catalytic C-N coupling reactions using μ -oxo hypervalent iodine(III) reagent, and *O* or *N*-arylation of phenols and *N*-alkoxyamides using aryl(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium(III) salts.

Herein, we have developed a more efficient synthetic method of dibenzoxazepinone derivatives from salicylamides by hypervalent iodine-mediated successive phenol *O*-arylation and aromatic amination process. The success key of this new synthesis is the introduction of phthalimide group into salicylamide nitrogen to enable selective phenol *O*-arylation reaction.
Keywords : *Dibenzoxazepinone; Hypervalent iodine(III) reagents; Phenol O-arylation; Aromatic amination*

超原子価ヨウ素反応剤は合成が簡便で、毒性が低いことから、多くの酸化反応やアリール化反応に用いられている¹⁾。当研究室ではこれまでに、酸化反応として芳香環の酸化的 C-H アミノ化反応を報告しており^{2a)}、最近ではベンゾラクタム^{2b)}やジベンゾオキサゼピノン^{2c)}などの複素環化合物の合成へと展開している。また、アリール化反応として、フェノール^{3a)}や*N*-アルコキシアミド類^{3c)}の*O*-アリール化反応や*N*-アルコキシアミド類^{3b)}の*N*-アリール化反応を報告している。

今回、超原子価ヨウ素反応剤を用いたサリチルアミド誘導体のフェノール性水酸基の選択的な*O*-アリール化反応と、続く芳香環アミノ化反応によるジベンゾオキサゼピノン合成を検討した。アミドの窒素原子にフタルイミド基を導入することにより、アリール化反応をフェノール性水酸基選択的に行うことで、本合成が可能となった。



- 1) A. Yoshimura, V. V. Zhdankin *Chem. Rev.* **2016**, 116, 3328.
- 2) (a) T. Dohi, Y. Kita *et al. Chem. Commun.* **2010**, 46, 7697; (b) *Chem. Pharm. Bull.* **2022**, 70, 106; (c) *Chemistry* **2023**, 5, 2155.
- 3) (a) K. Kikushima, N. Miyamoto, T. Dohi *et al. Org. Lett.* **2022**, 24, 1924; (b) *Synthesis* **2022**, 54, 5192. (c) K. Kikushima, T. Dohi *et al. Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 2703.

α -イソシアノアセトニトリルによるケトン類への反応によるキラルオキサゾリン合成

(名工大院工) ○加藤 達也・安川 直樹・中村 修一

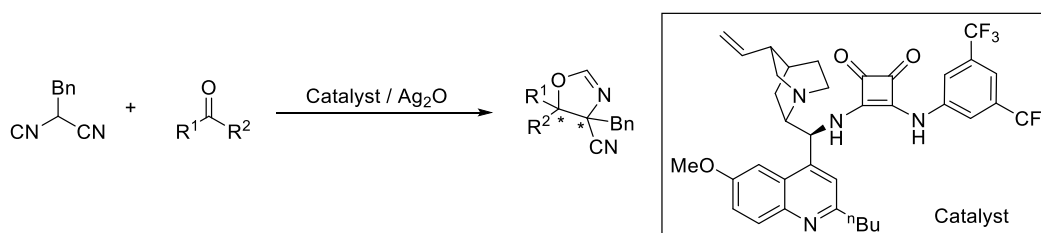
Synthesis of chiral oxazolines from the reaction of α -isocyanoacetone nitriles with ketones (¹Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○Tatsuya Kato, Naoki Yasukawa, Shuichi Nakamura

Chiral oxazolines have been recognized as an important backbone in various natural products. Recently various synthetic methods for chiral oxazolines using isocyanides have been developed, however, the reaction using non-activated ketones is limited. Herein we report a high yield and high enantioselective synthesis of chiral oxazolines with consecutive tetrasubstituted chiral carbons with ketones using chiral squaramide catalysts derived from cinchona alkaloids. The reaction of α -benzylisocyanoacetone nitrile with acetophenone using catalyst (10 mol%) and Ag₂O (5 mol%) in *p*-xylene at 25 °C afforded corresponding oxazolines in 95% yield with 86:14 dr, 92:8 er. This catalytic system applies to the reaction using various ketones.

Keywords: *Asymmetric synthesis; Chiral oxazoline; Non-activated ketones; α -Isocyanoacetone nitrile*

キラルオキサゾリンは様々な天然物に含まれる重要な構造である。近年、イソシアニドを用いたキラルオキサゾリンの合成手法は精力的に研究されているが、不活性なケトンを用いた反応では、利用可能な求核剤に制限があったり。本研究では、シンコナアルカロイド由来のスクアラミド触媒を用いることで、ケトン類に対する連続四置換不斉炭素を有するキラルオキサゾリンを高収率・高立体選択的に合成することに成功した。

実際に、 α -ベンジルイソシアノアセトニトリルとアセトフェノンの反応を、*p*-キシレン中、触媒 10 mol%、酸化銀 5 mol%存在下で行った場合、目的のオキサゾリンが 95%収率、86:14 dr、92:8 er で得られた。



- 1) a) R. de la Campa, I. Ortín, D. J. Dixon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4895; b) P. Martínez-Pardo, G. Blay, M. C. Muñoz, J. R. Pedro, A. Sanz-Marco, C. Vila, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2862.

2 環性ヒダントイン構築を指向した環化反応

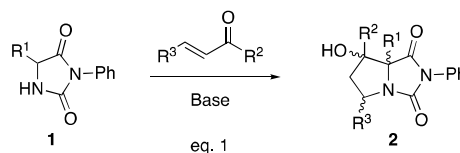
(神工大) ○藤澤 侑輝・片倉 友弥・山口 淳一

Cyclization for construction of bicyclic hydantoin derivatives (*Department of Applied Chemistry, Kanagawa Institute of Technology*)○Yuki Fujisawa, Tomoya Katakura, Jun-ichi Yamaguchi

We reported that forming bicyclic hydantoin resulted in derivative amine-catalyzed conjugate addition-cyclization of hydantoin derivative with unsaturated aldehyde. Using crotonaldehyde, 4 kinds of diastereomers would be given and their ratio was clarified by ^1H NMR spectra. When the same conjugate addition-cyclization using unsaturated ketone instead of aldehyde was examined. While conjugate addition proceeded, cyclization is less likely to occur. It was revealed that their reactivities were different.

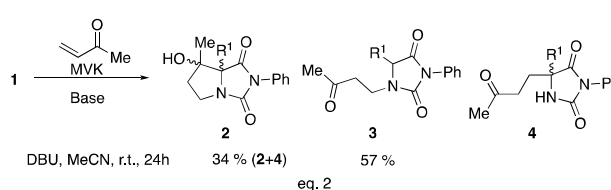
Keywords : Hydantoin; Cyclization; Bicyclic Heterocycle

有機アミン触媒下ヒダントイン誘導体 **1** に不飽和アルデヒド($\text{R}^2=\text{H}$)を作用すると、共役付加に続いて環化が進行し 2 環性ヒダントイン誘導体 **2** を与える事を見いだしている (eq. 1)。クロトンアルデヒド($\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{Me}$)を用いると 4 種のジアステレオマーが生成がすると考えられ、今回それらの生成比を ^1H NMR に

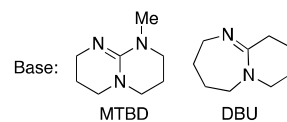


より明らかにすることが出来た。本反応における 4 種類のジアステレオマー比は反応温度に依存しており、室温で行った場合 2 のジアステレオマー比はほぼ同じであることが分かり、一方、 50°C で反応を行うと 2 のジアステレオマー比は、ある 1 つの異性体に偏ることが分かった。相対的立体配置については現在解析中である。

さらに、不飽和ケトンであるメチルビニルケトン($\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=\text{H}$)についても同様の検討をした。その結果、共役付加は進行するものの環化は起きにくく、アルデヒドとは異なる反応性を示した(eq.2)。すなわち、クロトンアルデヒド使用時と同様な反応条件で行ったところ、2 環性ヒダントイン **2** の収率は低く、共役付加のみ進行した **3** を主生成物として与えた。副生成物として **4** も確認された。目的物 **2** は副生成物 **4** とシリカゲルのクロマトグラフィーで分離しがたく、分離は NaBH_4 で **4** のみを変換した後に行った。単離した **2** はジアステレオマーの混合物であり、 ^1H NMR スペクトルよりいずれかの立体に偏っていることが示唆された。触媒としてグアニジン系アミン(MTBD)、アミジン系



(DBU)は反応の進行は確認できた一方、アミン系(Et_3N)は進行しないことから、本反応はアミンの塩基性度に依存することが分かった。続いて、付加体 **3** の環化反応を検討したところ、環化も進行するものの **4** も生成することがわかった。**1** らは **2** への変換反応は **3** を経由して進行すると考えられるが、有機アミンを触媒とする本反応条件下では、**1** から **3** への共役付加反応は平衡反応である事が分かった。



アゾベンゼンユニットを有するキラル環状化合物の設計・合成および光応答性の評価

(東京理大院薬¹・東京理大総合院²・北大院理³) ○大瀧 正太郎¹・芝内 涼太¹・東條 敏史¹・棚田 法男³・景山 義之³・青木 伸^{1,2}

Design, synthesis and evaluation of photoresponsive properties of chiral cyclic macro compounds containing azobenzene-unit. (¹*Graduate School of Pharmaceutical Science, Tokyo University of Science*, ²*Research Institute for Science & Technology, Tokyo University of Science*, ³*Graduate School of Science, Hokkaido University*) ○Shotaro Otaki,¹ Ryota Shibauchi,¹ Toshifumi Tojo,¹ Norio Tanada,³ Yoshiyuki Kageyama,³ Shin Aoki^{1,2}.

In recent years, many molecular machines whose structure is changed by redox, heat, light, and other external stimuli. However, there are few examples of molecular machines whose rotation is controlled in a one-directional manner. We focused on azobenzene, which is known to undergo reversible isomerization between *cis*- and *trans*-forms upon irradiation with UV and visible light. In this study, we design and synthesize chiral cyclic compounds with azobenzene moieties to control the direction of the rotational motion of photo- and thermal isomerization by intramolecular chirality.

The chiral cyclic compounds consisting of an azobenzene unit were synthesized and their structural change upon UV and visible light irradiation was observed using NMR, UV-Vis absorption and circular dichroism (CD) spectra in organic solvents. Furthermore, the relationship between the structure and CD spectra of these compounds was studied by TD-DFT (time-dependent density functional theory). In this paper, these results will be reported.

Keywords : *Molecular machine; Azobenzene; Photoisomerization; Chiral macrocycles*

近年、酸化還元・熱・光などによって構造制御される分子機械が数多く報告されている。しかし、単一方向に回転を制御した分子機械の例は少ないのが現状である。我々は、紫外線および可視光線の照射により、*cis* 型と *trans* 型の間で可逆的な異性化が起こることが知られているアゾベンゼンに着目した。本研究では、アゾベンゼン骨格を有するキラル環状化合物を設計・合成し、光および熱異性化の回転運動を分子内キラリティーによって制御することを目指した。

目的のキラル環状化合物を合成し、有機溶媒中での紫外線照射と可視光照射による化合物の挙動を NMR、UV-Vis 吸収スペクトル、円二色性 (CD) スペクトルを用いて観測した。さらに、TD-DFT (時間依存的密度汎関数) により、化合物の構造と CD スペクトルの関係を検討した。本発表では、これらの結果について発表する予定である。

次亜塩素酸ナトリウム五水和物を用いた求電子的塩素化反応の研究

(東海大¹⁾) ○嶋田玲雄¹・岩岡道夫¹

Study of electrophilic chlorination reactions using sodium hypochlorite pentahydrate

(1. Tokai University) ○Reo Shimada¹, Michio Iwaoka¹

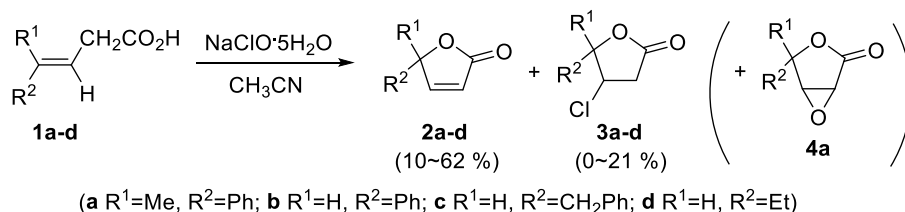
Sodium hypochlorite is widely used as a disinfectant and bleaching agent. However, its applications to organic synthetic reactions are limited in the number of cases, such as epoxidation of alkenes. In this study, we report a unique reaction, in which sodium hypochlorite pentahydrate ($\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) acts as an electrophilic chlorinating agent.

When two equivalents of $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was reacted in acetonitrile with (*E*)-5-phenylpent-3-enoic acid (**1a**) as a substrate, α,β -unsaturated lactone **2a** was obtained in 62% yield with a trace amount of chloride **3a**. When the amounts of $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were increased to 3 equivalents, epoxide **4a** was obtained. Similar reaction products, i.e., unsaturated lactones **2b-d** and chlorides **3b-d**, were obtained when other substrates (**1b-d**) were employed. The reaction mechanism was proposed as follows. ClOH is liberated from $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ by the reaction with substrate acid **1**. The generated ClOH adds to the alkene to produce a chloronium ion intermediate, which is then cyclized to afford chloride **3**. Finally, HCl is eliminated from **3** to yield unsaturated lactone **2**.

Keywords : unsaturated carboxylic acids, electrophilic addition, cyclization, green chemistry, tandem reaction, chloronium ion intermediate

次亜塩素酸ナトリウムは、殺菌剤・漂白剤として広く用いられている。しかし、これを有機合成反応へ応用した例は、アルケンのエポキシ化など、ごく限られた反応が報告されているのみである[1]。本研究では、次亜塩素酸ナトリウム五水和物 $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が求電子的塩素化剤として作用する興味深い反応を見出したので報告する。

基質として(*E*)-5-phenylpent-3-enoic acid (**1a**)を用い、アセトニトリル中で2当量の $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を加えて攪拌したところ、 α,β -不飽和ラクトン **2a** が収率62%で得られ、ごく少量の塩化物 **3a** の生成も確認された。用いる $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を3当量にしたところ、エポキシド **4a** が得られた。同様な反応は、別の基質(**1b-d**)を用いたときにも進行し、主として不飽和ラクトン **2b-d** と塩化物 **3b-d** が得られた。反応機構は、 $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ から遊離した ClOH がアルケンに求電子付加し、次いで分子内環化することで塩化物 **3** となり、これから HCl が脱離することで不飽和ラクトン **2** が生じるものと考えられる。



[1] 桐原正之 他, 有合成, **2020**, 78(1), 11-27.

分子内にリン配位部位を有するビス（フェロセニル）ブロモスチビンの合成と、その脱臭化物イオン反応の検討

(筑波大院数理¹・筑波大数理物質²・TREMS³)

○川元 慎也¹・正田 浩一朗²・笹森貴裕^{2,3}

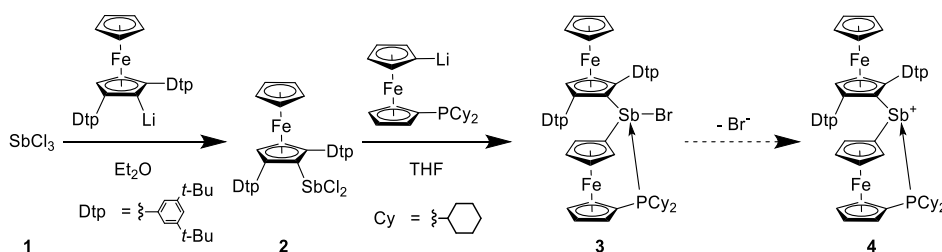
Synthesis of a Bis(ferrocenyl)bromostibine Bearing an Intramolecularly Coordinating Phosphine Moiety and Its Attempted Debromination Reaction (¹Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, ²Institute of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, ³TREMS, Univ. of Tsukuba) ○Shin-ya Kawamoto,¹ Koichiro Masada,² Takahiro Sasamori^{2,3}

Dicoordinated cationic species of heavier group 15 elements, such as phosphenium and stibenium ions,^[1] exhibit isoelectronic structures as a silylene or a stannylene, and thus are regarded as heavier carbene analogs. They show ambiphilic reactivity due to their lone pair and vacant p-orbital as well as carbenes, which can be used for small molecule activation. However, their lability due to their extremely high electrophilicity as cationic characters should make their synthesis and isolation difficult. Recently, our group reported a phosphenium with an intramolecularly coordinating phosphine moiety.^[2] Here, we will report the attempted synthesis of bis(ferrocenyl)sibenium **4** with an intramolecularly coordinating phosphine moiety. Bis(ferrocenyl)bromostibine **3** was synthesized as a precursor of the stibenium by two steps from SbCl₃, followed by the attempts for the debromination reaction.

Keywords : Stibenium; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)bromostibine; Antimony; Intramolecular coordination

ホスフェニウムやスチベニウム^[1]などの高周期 15 族元素の 3 価二配位カチオン種は、シリレンやスタンニレンと等電子構造を有し、カルベンの高周期元素類縁体とみなすことができる。カルベンと同様、非共有電子対と空の p 軌道を有するため求核性と求電子性を併せ持ち、小分子活性化に用いることができる。しかし、そのカチオン性に由来する高い求電子性ゆえ、その合成・単離は困難である。近年、我々は分子内にフレキシブルに配位可能なホスフィン部位を有するホスフェニウムを報告した^[2]。

今回我々は、分子内に配位可能なホスフィン部位を有するビス(フェロセニル)スチベニウム **4** の合成について検討した。前駆体としてビス(フェロセニル)ブロモスチビン **3** を SbCl₃ から 2 段階で合成することに成功した。続くその脱臭素反応についても報告する。



[1] a) M. Olaru, D. Duvinage, E. Lork, S. Mebs, J. Beckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10080–10084. b) M. Olaru, S. Mebs, J. Beckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 19133–19138.

[2] T. Zhang, V. Y. Lee, S. Morisako, S. Aoyagi, T. Sasamori, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 3988–3991.

2-シアノピリジンを用いる臭化ニッケル-DBU 触媒によるジオール類と二酸化炭素からの環状カーボネート類の合成

(大阪技術研¹・近畿大理工²) ○三原 正稔¹・江崎 嘉宣²・兵藤 憲吾²・中尾 秀一¹・中井 猛夫¹・伊藤 貴敏¹

Nickel Bromide-DBU-Catalyzed Synthesis of Cyclic Carbonates from Diols and CO₂ Using 2-Cyanopyridine (¹*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*, ²*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Masatoshi Mihara,¹ Yoshinobu Esaki,² Kengo Hyodo,² Shuichi Nakao,¹ Takeo Nakai,¹ Takatoshi Ito¹

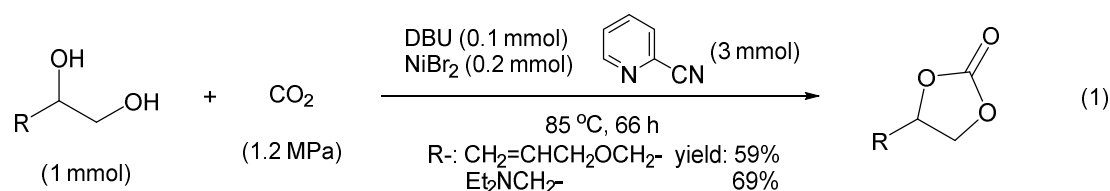
The method for synthesizing cyclic carbonates from diols and CO₂ is known to be one of the effective transformations using CO₂ as a starting material because of the by-production of only water. Although a useful method using 2-cyanopyridine and cerium oxide has already been reported,¹ we have also reported that styrene carbonate could be prepared from styrene glycol and CO₂ in a good yield by using 2-cyanopyridine, NiBr₂ and DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene) under relatively mild conditions.²

Herein, we describe the application of our method to other diols bearing an olefin group or a diethylamino group to give the corresponding carbonates. In addition, we report the role of 2-cyanopyridine on the present reaction through the NMR and IR spectra of the reaction mixture.

Keywords : Carbon Dioxide; Carbonates; Diols

ジオール類と二酸化炭素から環状カーボネート類を合成する方法は、水だけを副生するため、二酸化炭素を原料として用いる有効な変換法の一つとして知られている。既に 2-シアノピリジンと酸化セリウムを用いる有用な方法が報告されているが¹、我々も、2-シアノピリジンと臭化ニッケルと DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene) を用いることにより、比較的温和な条件下で、スチレングリコールと二酸化炭素からスチレンカーボネートが、良好な収率で合成できることを報告している²。

ここでは、本法をオレフィン基やジエチルアミノ基を有するジオール類へ適用し、対応するカーボネート類へ誘導できることを述べる (式 1)。また、反応混合物の NMR や IR スペクトルから、本反応での 2-シアノピリジンの役割についても報告する。



1) M. Honda, M. Tamura, K. Nakao, K. Suzuki, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1893.

2) M. Mihara, T. Arai, K. Hyodo, S. Nakao, T. Nakai, T. Ito, *The 103th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan*, **2023**, P3-2vn-37.

N-(9-アントリル)チアゾリウム塩の合成と反応

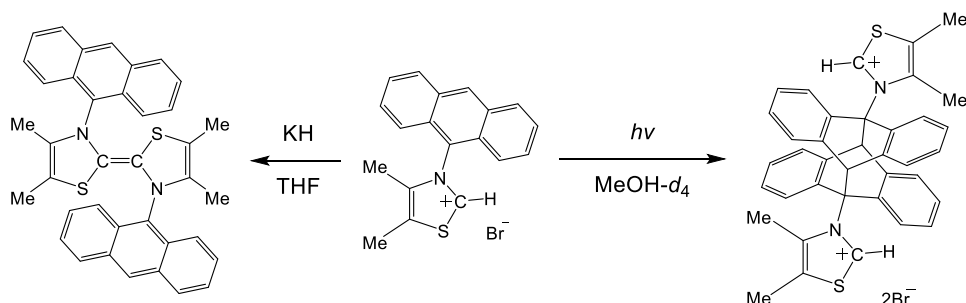
(北里大学¹・アラバマ大学²・ジョージア工科大学³) ○西川 堯秀¹・内山 洋介^{1,2}・松沢 英世¹・アンソニー アルジェンゴ^{2,3}

Synthesis and Reactivities of *N*-(9-Anthryl)thiazolium Salts (¹*School of Science, Kitasato University*, ²*The University of Alabama*, ³*Georgia Institute of Technology*) ○ Takahide Nishikawa,¹ Yosuke Uchiyama,^{1,2} Hideyo Matsuzawa,¹ Anthony J. Arduengo III^{2,3}

N-(9-Anthryl)thiazolium bromide was synthesized by the reaction of 9-anthrylthioformamide with 3-bromobutan-2-one. The deprotonation of the thiazolium bromide with KH gave the corresponding thiazolium carbene dimer (**Scheme 1**). On the other hand, the corresponding thioketone and selenoketone were obtained in the deprotonation in the presence of sulfur and selenium, respectively, indicating the generation of a thiazolium carbene. To prevent dimerization of the carbene, the photodimerization of 9-anthryl moiety was investigated. The UV light irradiation to *N*-(9-anthryl)thiazolium bromide, provided a new compound, which dimerized at the anthryl moiety and it showed the aromatic proton signals at somewhat higher field than those of anthracene in ¹H NMR spectrum (**Scheme 1**). In order to confirm its structure, we have investigated the synthesis of bisthiazolium bromide *via* an anthracene photodimer as a different route.

Keywords : Carbene dimer; Crystal structure; Deprotonation; Steric protection; Anthracene photodimer

N-(9-アントリル)チアゾリウムブロミドをチオホルムアミド体と3-ブromo-2-ブタノンから合成した。THF 中 KH による脱プロトン化では、相当するカルベンの二量体が、硫黄およびセレン存在下では、それぞれ相当するチオケトン体およびセレンケトン体が得られ、チアゾリウムカルベンの発生が示唆された (**Scheme 1**)。チアゾリウムカルベンの二量化を防ぐ目的で、9-アントリル部位の光二量化を検討した。重メタノール中、*N*-(9-アントリル)チアゾリウムブロミドに紫外光を照射したところ、¹H NMR でアントリル部位の光二量体と思われる芳香族プロトンのシグナルが、アントラセンよりも高磁場に観測された (**Scheme 1**)。この化合物の生成を確かめるため、9-アミノアントラセンの光二量体からビスチアゾリウムブロミドの合成を検討したので、併せて報告する。



Scheme 1: Dimerization of *N*-(9-anthryl)thiazolium carbene and photodimerization of *N*-(9-anthryl)thiazolium bromide

フェニル基を有する新規なケイ素カゴ状化合物の合成検討

(筑波大学^{1,2}) ○佐藤 弘一¹・笹森 貴裕²

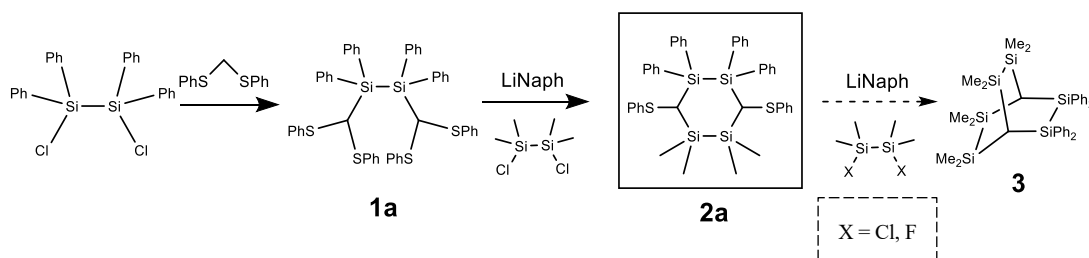
Attempted Synthesis of a Novel Oligosila-cage Compound bearing Phenyl Groups

(¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, Japan, ²Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, and Tsukuba Research Center for Energy Materials Sciences (TREMS), University of Tsukuba, Japan)

○Koichi Sato,¹ Takahiro Sasamori,²

Since silicon–silicon σ/σ^* -orbitals have relatively higher/lower energy level relative to those of carbon–carbon bonds, oligosilanes should exhibit unique property due to the σ -conjugations through the silicon–silicon linkages. Three-dimensional cage-like σ conjugated systems with σ bonds including silicon atoms as a skeleton are expected to be applied to organic materials and are being vigorously studied. Oligosila-cage compounds crosslinked with tetramethyldisilene chains have already been reported, and their properties have been clarified.¹ In this study, we aimed to construct a new three-dimensional silicon conjugated system of an oligosila cage compound bearing phenyl groups for further molecular-functionalization of this oligosila cage compound. We report here the synthesis of 1,2,4,5-tetrasilacyclohexane derivatives as a precursor, and the attempted synthesis of the targeted oligosila cage compound using the precursors.

ケイ素間結合の σ/σ^* 軌道準位は、炭素-炭素結合のそれらに比べて比較的高い/低い
ため、オリゴシラン誘導体はケイ素-ケイ素結合の σ 共役により特異な性質を示す。
それゆえ、ケイ素を含む σ 結合を骨格とする3次元カゴ状 σ 共役系は、有機材料への
応用が期待され、精力的に研究されている。既に、すべてテトラメチルジシレン鎖で
架橋されたケイ素カゴ状化合物が報告され、その性質が明らかとされている¹。そこ
で今回我々は、このケイ素カゴ状化合物の分子修飾を可能とする目的で、ジシレン鎖
の一部に複数のフェニル基を導入した新たな3次元ケイ素 σ 共役系の構築を目指し
た。二つのジシレン鎖から成るテトラシラシクロヘキサンを合成し、これを前駆体と
して目的とするカゴ状化合物の合成を検討したので報告する。



1) M. Shimizu, T. Hiyama, T. Matsubara, T. Yamabe, *Organometallic. Chem.* 2000, 611, 12-19.

分子内にセレン配位部位を有する新規なかさ高いフェロセニル基の合成

(筑波大理工¹・筑波大数理物質²・TREMS³) ○浜野 竜成¹・笹森 貴裕^{2,3}

Synthesis of a new bulky ferrocenyl group bearing an intramolecularly coordinating selenium moiety. (¹*School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba*, ²*Institute of Pure and Applied Science, Univ. of Tsukuba*, ³*TREMS, Univ. of Tsukuba*)

○Ryusei Hamano,¹ Takahiro Sasamori^{2,3}

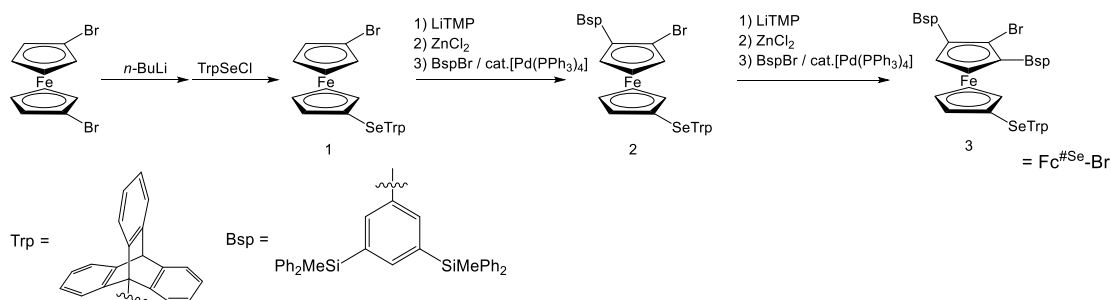
Low-coordinated species of heavier group 14 element such as silicon, e.g. a silylene, are unique chemical species that possess both extremely high electrophilicity and nucleophilicity due to their empty p orbitals and lone electron pairs, making them promising small molecule activation molecules. Conversely, since they are very reactive, their synthesis and isolation should require kinetic or thermodynamic stabilizations, by a sterically demanding substituent or a donor coordination, respectively.

We have previously developed a bulky ferrocenyl group as a redox-active steric protection group. In this study, we report the synthesis of a new bulky ferrocenyl group, compound 3, which exhibits both a kinetic and thermodynamic stabilizing effects with an intramolecular selenium-coordination moiety.

Keywords : Ferrocene; Selenium; Intramolecular coordination; Low-coordinate Organosilicon Compound

ケイ素二価化学種シリレンに代表される高周期 14 族元素低配位化合物は、空の p 軌道と孤立電子対により、極めて高い求電子性に加え、孤立電子対による求核性を併せ持つ特異な化学種であるため、小分子活性化分子として期待できる。一方、これらは非常に反応活性であるため、それらの合成・単離には、立体保護による速度論的安定化あるいはドナーの配位による熱力学的安定化が必要である。

これまで我々は、酸化還元活性な立体保護基として、かさ高いフェロセニル基を開発している¹⁾。今回、立体保護による速度論的安定化効果に加え、分子内にセレン配位部位を有することで、熱力学的な安定化効果も併せ持つ、新たなかさ高いフェロセニル基として、化合物 3 を合成することに成功したので報告する。



1) . T. Sasamori, Y. Suzuki, N. Tokitoh, *Organometallics* **2014**, 33, 6696.

ビス(シリル)カルベノイドの発生と三塩化リンとの反応

(筑波大理工¹・立教大理²・筑波大数理物質・TREMS³)

○野元 彬弘¹・菅又 功²・笹森 貴裕³

Generation of a bis(silyl)carbenoid and its reaction with phosphine trichloride

(¹School of Science and Engineering, University of Tsukuba, ²Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University, ³Institute of Pure and Applied Sciences, and TREMS, University of Tsukuba) ○Akihiro Nomoto,¹ Koh Sugamata,² Takahiro Sasamori³

Bis(silyl)carbene is a divalent carbon species bearing silyl groups, and should be of great interest due to its expected high reactivity. For example, we have reported the generation of a carbenoid bearing bulky silyl groups and its reactions with elemental sulfur to give the corresponding chalcogen-centered allene-type molecules.¹ Thus we are interested in the reaction of the carbenoid with phosphorus source in the expectation of generating several types of unsaturated species including phosphalkenes, phosphallenes,² etc. In this study, we will report the reactions of the bis(silyl)carbenoid with phosphorus trichloride to give the corresponding low-coordinated phosphorus compounds.

Keywords : carbenoid; bulky silyl group; heteroallene; phosphorus trichloride

ケイ素置換のカルベンは、ケイ素置換基の電子的影響によりユニークな反応性を示すことが期待され、興味深い化学種である。既に我々は、かさ高いシリル基を有するカルベノイドの発生と、その硫黄、セレン、テルルとの反応により、16族元素を中心とする新規なヘテロアレン類が得られると報告している¹。そこで、このシリル置換カルベノイドとリン化合物の反応により、ホスファアルケンやホスファアレン²などの種々の低配位リン化合物を与えると考えた。今回我々は、かさ高いシリル基を有するカルベノイドと、三塩化リンとの反応を行ったところ、低配位リン化合物 **1** が生成していることが判った。他の低配位リン化合物の合成検討も行ったので併せて報告する。

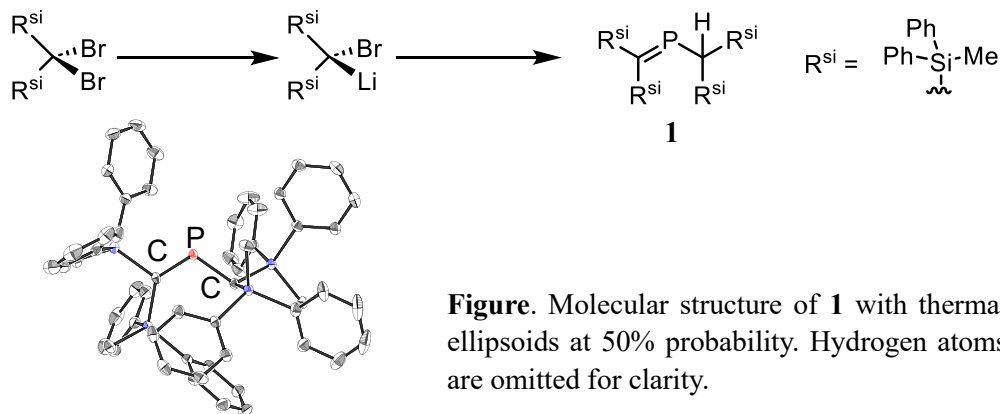


Figure. Molecular structure of **1** with thermal ellipsoids at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

1) K. Sugamata, D. Hashizume, Y. Suzuki, T. Sasamori, S. Ishii, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6922–6926.

2) R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1982**, *21*, 80–81.

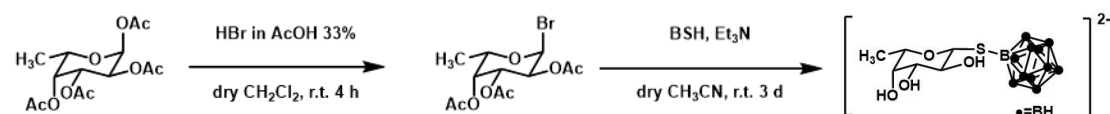
メルカプトウンデカヒドロドデカボレート/フコース複合体の合成

(岡山大環境理工¹・岡山大環境生命自然科学²・岡山大学術研究院環境生命自然科学³) ○藤田 泰河¹・森原 聡²・田嶋 智之³

Synthesis of Mercaptoundecahydrododecaborate/Fucose Conjugate (¹*Faculty of environmental science and technology, Okayama University,* ^{2,3}*Graduate school of environmental, life, natural science and technology, Okayama University,*) ○Taiga Fujita,¹ Akira Morihara,² Tomoyuki Tajima³

Mercaptoundecahydrododecaborate (BSH: $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$) have been attracted much attentions from the viewpoint of boron neutron capture therapy. In order to apply the agent to tumor, intracellular uptake and tumor selectivity are required. However, BSH does not penetrate the cell membrane directly. Therefore, various derivatives of BSH have been developed by conjugation with peptides, amino acids, or sugar. In this study, we synthesized mercaptoundecahydrododecaborate/fucose conjugate.

Keywords: Boron neutron capture therapy, Boron cluster, Fucose, Thiol



メルカプトウンデカハイドロデカボレート (BSH) は、ホウ素中性子補足療法の薬剤として注目されている。腫瘍治療へ適応するためには細胞内導入能や腫瘍細胞への選択性が重要となる。しかし、BSH は細胞膜を通過することができないため、ペプチド¹⁾、アミノ酸²⁾、糖など細胞認識部位を導入した BSH 複合体が合成されている。本研究では、BSH に細胞認識部位としてフコースを連結させた BSH/フコース複合体の合成をした。

- 1). I. Nakase, Y. Hattori, M. Kirihata, et al. *ACS Omega* **2020**, 5, 36, 22731–22738
- 2). Y. Hattori, et al. *J. Med. Chem.* **2012**, 55, 15, 6980–6984

単層カーボンナノチューブ内包を指向したジフェロセニルジメチルスタンナンの合成

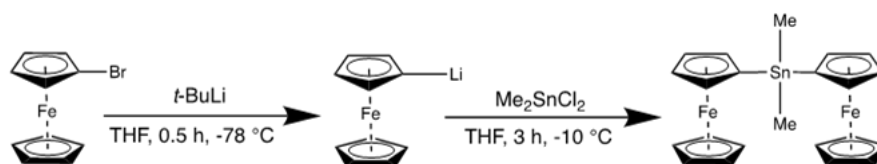
(岡山大学環境理工¹・岡山大学環境生命自然科学²・岡山大学学術研究院環境生命自然科学³) ○神谷 泰地¹・近藤佑亮²・田嶋 智之³

Synthesis of Diferrocenyldimethylstannane for Encapsulation in Single-walled Carbon Nanotubes (Faculty of environmental science and technology, Okayama University, ^{2,3}Graduate school of environmental, life, natural science and technology, Okayama University)○Taichi Kamiya¹, Yusuke Kondo², Tomoyuki Tajima³

The physical properties of inside and outside of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) are known to be different. NMR spectroscopy is useful to investigate the local electronic structure and environment, and the behavior of small molecules such as water and solvents inside and outside SWCNTs has been investigated by NMR. In this study, we report the synthesis of diferrocenyldimethylstannane to investigate the environment of inside-SWCNT by the measurement of ¹¹⁹Sn NMR spectroscopy.

Keywords : Single-walled carbon nanotubes; Ferrocenyl group; Tin; NMR spectroscopy

単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) の物理化学的性質は、内外で異なることが知られている。NMR 分光法は、局所的な電子構造や環境を調べるのに有用で、SWCNTs の内外における水や溶媒などの小分子の挙動が NMR で調べられている¹。本研究では、SWCNT 内の性質を ¹¹⁹Sn NMR で調べるため、SWCNT のガイドとして有用なフェロセニル基²を導入したジフェロセニルジメチルスタンナンを検討した。



- 1) J. K. Holt and Y. Wu et. al. *Nano Lett.* **2008**, 8, 7.
- 2) Y. Takaguchi et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 3821.

ビナフチル置換シリレンの合成検討

(筑波大院数理¹・筑波大数理物質²) ○金岡優¹・森迫祥吾²・笹森貴裕²

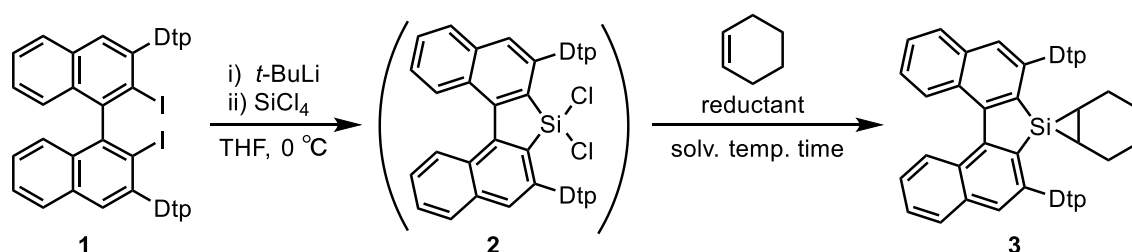
Generation of a Binaphthalene-Substituted Germylene (¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, ²Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, and Tsukuba Research Center for Energy Materials Sciences (TREMS),

○Masaru Kanaoka,¹ Shogo Morisako,² Takahiro Sasamori²

The divalent two-coordinate silicon species, a silylene, has both nucleophilic and electrophilic properties derived from the lone-pair electrons and vacant orbital on the Si atom. Silylenes show various reactivity depending on the substituents on the Si atom. For example, carbon-substituted silylenes with small electronic perturbations to the silicon center have been revealed to be highly reactive and known that it exhibits an insertion reaction for Si-H bonds. In this study, we aimed to develop a new carbon-substituted silylene with tunable electronic structure. Herein, we report the attempted synthesis of a binaphthyl substituted silylene, bearing 2,4,6-tri-*t*-butyl phenyl groups as bulky substituents on the binaphthyl scaffold.

Keywords : Silylene; Silicon; Binaphthalene; Metallylene

二価二配位ケイ素化学種であるシリレンは、ケイ素上の孤立電子対と空軌道に由来する求核性と求電子性を合わせ持ち、ケイ素上の置換基により多様な反応性を示す¹⁾。例えば、ケイ素中心への電子的摂動が小さな炭素置換シリレンは高い反応性をもち、Si-H結合に対する挿入反応を示すことが分かっている²⁾。しかし、一般に炭素置換シリレンはその高い反応性から自己多量化や分解反応を起こしやすく、これまでに単離・構造解析された例は限られている¹⁾。そこで我々は、電子状態の制御が可能な新規炭素置換シリレンの開発を目的とした。本研究では、堅固な炭素骨格であるビナフチル骨格にかさ高い置換基である 2,4,6-tri-*t*-butylphenyl 基が置換した、ビナフチル置換シリレンの合成検討を行った。具体的には、ジヨード体 **1** のジリチオ化とそれに次ぐ SiCl₄ との反応によってジクロロシリラン **2** の生成が示唆された。過剰量のシクロヘキセン存在下で **2** の還元反応により対応するシリレンの発生・捕捉を検討したので併せて報告する。



- 1) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511. 2) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 243–253.

ビフェニル架橋環状ホスフィンアランの合成検討

(筑波大院数理¹・筑波大数理物質²・TREMS³)○岩崎貴紀¹・笹森貴裕^{2,3}

Attempted Synthesis of Cyclic Phosphine-Alane bridged by a biphenyl unit

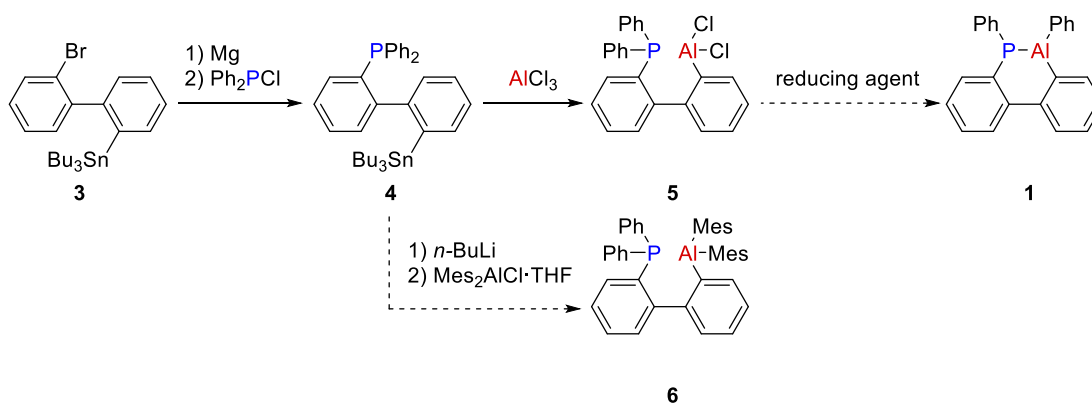
(Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, Institute of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, TREMS, Univ. of Tsukuba)○Takanori Iwasaki, Takahiro Sasamori

A phosphinealane, a complex of trivalent-tricoordinate phosphine and tricoordinate aluminum compound should be interesting species as a donor-acceptor complex which is expected to be small-molecule activatable FLP.¹⁾ In this study, we will report the attempted synthesis of a biphenyl-bridged phosphanylaluminum with the intramolecular flexible phosphorus-aluminum coordination in the molecule. Reaction of bromobiphenylstannane derivative **3** with Mg and Ph₂PCl in THF afforded the compound **4**. We also report the attempted synthesis of phosphinealane **5**, which is the precursor of phosphanylaluminum **1**, and phosphinealane **6** with mesityl groups.

Keywords : Phosphinealane; FLP; Biphenyl; Phosphine; Aluminum

ホスフィンアランは、三価三配位ホスフィンが三配位アルミニウム化合物に配位した錯体であり、小分子活性化可能な FLP として期待されるドナー・アクセプター錯体である¹⁾。今回我々は、分子内にフレキシブルなリン-アルミニウム配位部を持つ FLP として、ビフェニル架橋ホスファニルアルマン **1** を設計し、その合成について検討を行った。

ブロモビフェニルスタンナン誘導体 **3** を THF 中、Mg と反応させ Grignard 試薬とし、次いでクロロジフェニルホスフィンと反応させたところ、化合物 **4** が収率 9% で得られた。また、得られた化合物 **4** を用いて、ホスファニルアルマン **1** の前駆体となるホスフィンアラン **5** と、メシチル基をもつホスフィンアラン **6** の合成について検討を行ったので、併せて報告する。



- 1) a) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 20002. (b) T. Yanagisawa, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 11273.

トリフェニルアミン骨格をドナー部とする D-A 型縮合多環化合物の合成と性質

(阪公大院理) ○西山 勝貴・舘 祥光・小寄 正敏

Syntheses and properties of donor-acceptor type fused polycyclic compounds with a triphenylamine skeleton as a donor unit (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Katsutaka Nishiyama, Yoshimitsu Tachi, Masatoshi Kozaki

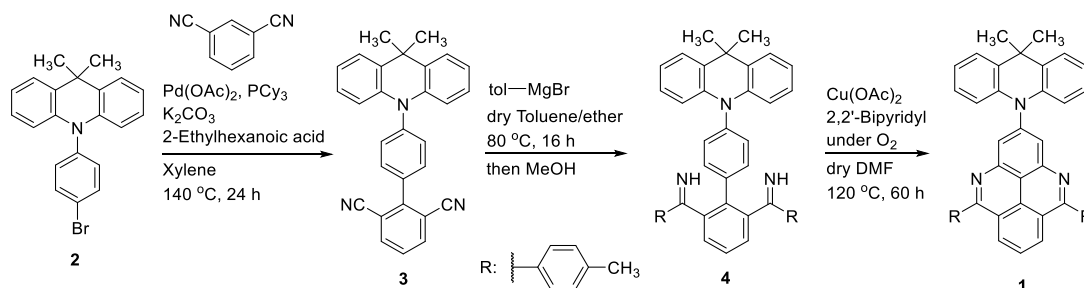
9,10-Dihydro-9,9-dimethylacridine (DDA) derivatives have attracted considerable attention due to their superior electron-donating properties and have been applied in the fabrication of organic electronic devices. In this study, we connected a 4,10-diazapyrene skeleton as an electron-accepting unit at the 10-position of the DDA unit to create a donor-acceptor type fused polycyclic compound. The 4,10-diazapyrene skeleton was synthesized in three steps with 43% yield from 10-(4-bromophenyl)-9,10-dihydro-9,9-dimethylacridine using the synthetic method established by our laboratory¹⁾. The UV/Vis absorption spectrum of the product was measured in CH₂Cl₂, and absorption peaks were observed at maximum wavelengths of 232, 246, 290, and 352 nm. The structure and physical properties of the compound will be discussed.

Keywords : Triphenylamine; Azapyrene; Electron donor; Electron acceptor; Heterocyclic compound

9,10-ジヒドロ-9,9-ジメチルアクリジン (DDA) 誘導体は、良好な電子ドナー性をもつことから高い注目を集めており、有機発光素子を始めとする有機エレクトロニクス材料として応用されている。本研究では、電子アクセプター部として 4,10-ジアザピレン骨格を DDA 骨格の 10 位に導入することで、ドナー-アクセプター型縮合多環化合物 **1** を合成しその性質を評価した。

当研究室が開発した手法を応用して 4,10-ジアザピレン骨格を構築することで、化合物 **2** から 3 段階、収率 43%で目的化合物 **1** を合成した (Scheme 1)¹⁾。得られた化合物のジクロロメタン溶液を用いて紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、極大波長 232, 246, 290, 352 nm をもつ一連の吸収が観測された。講演では、化合物の構造と物性を詳細に述べる。

Scheme 1



1) Y. Omura, Y. Tachi, K. Okada, M. Kozaki, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 4, 2032–2038.

9,10-ジスチバアントラセンの合成に向けた、かさ高い置換基を有する *o*-ジブロモベンゼン誘導体の合成

(筑波大理工¹・筑波大数理物質²・TREMS³) ○大辻 駿介¹・正田 浩一朗²・笹森 貴裕^{2,3}

Synthesis of an *o*-Dibromobenzene Derivative toward the Synthesis of a 9,10-Distibanthracene, (¹School of Science and Technology, University of Tsukuba, ²Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ³TREMS, University of Tsukuba)

○Shunsuke Otsuji¹, Koichiro Masada², Takahiro Sasamori^{2,3}

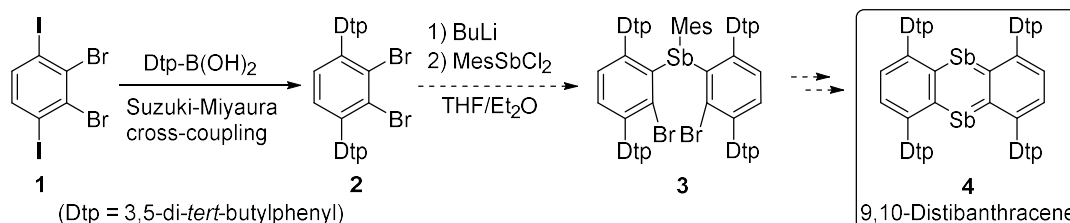
9,10-Distibanthracene is a heavier-element analog of 9,10-diazaanthracene, which contains low-coordinated antimony atoms. This compound is expected to exhibit biradical character, redox activity, and small molecule activation reactions derived from the low-coordinated heavy main-group elements. However, its synthesis has yet to be reported probably due to its high lability.^{1,2} In this study, we aim to synthesize 9,10-distibanthracene **4**, where the antimony centers are protected by bulky 3,5-di-*tert*-butylphenyl (Dtp) groups.

The precursor, *o*-dibromobenzene derivative **2**, was successfully synthesized via the Suzuki-Miyaura coupling of compound **1** and the corresponding boronic acid. In addition, the conditions for introducing an antimony atom via lithiation of **2** were investigated.

Keywords: 9,10-Distibanthracene; Bulky substituent; Aromatic compound with main-group element; Antimony

低配位アンチモン原子をアントラセン環に組み込んだ 9,10-ジスチバアントラセンは、高周期典型元素部分に由来するビラジカル性、酸化還元活性、小分子活性化反応が期待できる一方、その不安定さから現在までこれの合成は報告されていない^{1,2}。本研究ではかさ高い 3,5-ジ-*tert*-ブチルフェニル(Dtp)基でアンチモン中心を保護した 9,10-ジスチバアントラセン **4** の合成に向けた検討を行った。

化合物 **1** と対応するボロン酸との鈴木-宮浦カップリングにより、かさ高い置換基を持つアンチモン上の配位子である *o*-ジブロモベンゼン誘導体 **2** を合成した。続いて **2** のリチオ化によりアンチモン原子を導入する過程について条件検討を行ったので、その結果について併せて報告する。



1) Related study on a distiba-aromatic compound: Steffenfauseweh, H.; Rottschäfer, D.; Vishnevskiy, Y. V.; Neumann, B.; Stammer, H. G.; Szczepanik, D. W.; Ghadwal, R. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62 (19), e202216003.

2) Synthesis of a 9,10-dihydrodistibanthracene derivative: Uchiyama, Y. *Heteroat. Chem.* **2011**, 22, (3–4), 377–387.

かさ高いフェロセニル基を有するクロロゲルミレンのジハロアルカンへの挿入反応の検討

(筑波大理工¹・筑波大数理物質²・TREMS³) ○千田 裕斗¹・笹森 貴裕^{2,3}

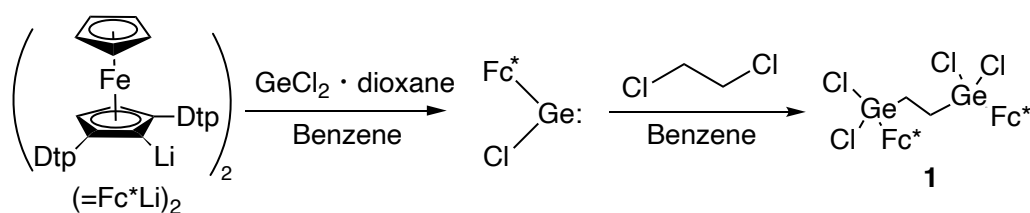
Insertion reaction of chlorogermylene bearing a bulky ferrocenyl group into dihaloalkanes (¹*School of Science and Engineering Univ. of Tsukuba*, ²*Institute of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba*, ³*TREMS, Univ. of Tsukuba*)

○Hiroto Chida¹, Takahiro Sasamori^{2,3}

A cyclic-digermene is expected to exhibit unique reactivity due to its expected both character of a digermene and bis-germylenes. Thus, it can be expected to work as a small molecule activation catalyst, and its chemical and physical properties are of great interest.¹ Although it is difficult to isolate such reactive low-coordinated germanium species, there are some examples of stable cyclic-digermenes bearing sterically demanding substituents. We will report here the synthesis of compound 1 as a promising precursor for the corresponding 1,2-digermacyclobutene by the insertion reaction of the chlorogermylene with a bulky ferrocenyl group² into a dihaloalkane.

Keywords : *Organic Chemistry, Organic Elemental Chemistry, Germanium, 1,2-digermacyclobutadiene*

かさ高い置換基を持つ環状ジゲルメンは、ゲルマニウム間 π 結合、それが解離した二つのゲルマニウム二価化学種（ゲルミレン）がもつ高い反応性に興味を持たれ、特に小分子活性化触媒としての機能発現が期待できる。しかし、その高い反応性から、単離は極めて困難であり、かさ高い置換基による速度論的安定化を施して、いくつかの単離例が報告されているのみである¹。今回我々は、対応する1,2-ジゲルマシクロブテンの合成前駆体として期待できる化合物1の合成について、かさ高いフェロセニル基を有するクロロゲルミレン²のジハロアルカンへの挿入反応によって検討を行ったので報告する。



- 1) Sugahara, T.; Guo, J.-D.; Sasamori, T.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Chem. Commun.* 2018, 54, 519-522; Sasamori, T.; Sugahara, T.; Agou, T.; Sugamata, K.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Chem. Sci.* 2015, 6, 5526-5530.
- 2) Suzuki, Y.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 13784-13788.

α -ヨードトルエン構造を鍵とする炭素-炭素不飽和結合の還元反応の開発とその応用範囲の検討

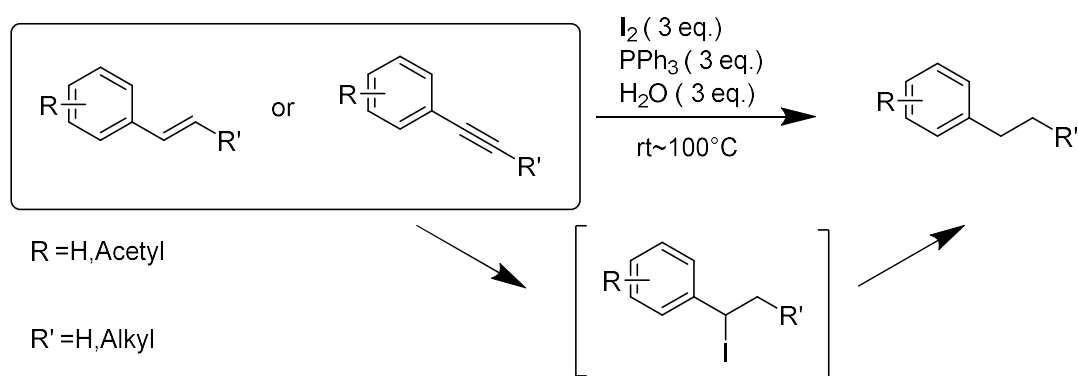
(佐賀大学¹・大阪公立大学²)○石角知佳¹・天本翔大¹・川谷瑠泉¹・古藤田信博¹・小川昭弥²・川口真一¹

Development and application of reduction reaction of unsaturated carbon- carbon bond via α -iodotoluene structure (¹Saga University, ²Osaka Metropolitan University) ○Chika Ishizumi¹, Shota Amamoto¹, Rumi Kawatani¹, Nobuhiro Kotoda¹, Akiya Ogawa², Shin-ichi Kawaguchi¹

Our research group has previously reported the hydroiodination of unsaturated carbon-carbon bonds using $I_2/PPh_3/H_2O$.^{1,2} As a result of our investigation of the conditions, we have found a hydrogenation reaction for styrene and phenylacetylene derivatives (**Scheme 1**). In most hydrogenation reactions of carbon-carbon unsaturated bonds, the carbonyl group is also reduced, but under the present conditions, the carbonyl group is not reduced, and the hydrogenation proceeds selectively to the carbon-carbon unsaturated bond. Using this selective reaction, the synthetic method of derivatives of a natural product that are expected to have bioactivity was also investigated.

Keywords : Hydrogenation, Reduction reaction, Hydroiodination, Unsaturated bond, Styrenes

当研究グループではこれまで $I_2/PPh_3/H_2O$ を用いた、炭素-炭素不飽和結合へのヒドロヨウ素化反応を報告してきた^{1,2}。条件等を検討した結果、スチレン誘導体やフェニルアセチレン誘導体を水素化する反応を見いだしたので報告する (**Scheme 1**)。炭素-炭素不飽和結合の水素化反応の多くはカルボニル基も還元してしまうが、本条件ではカルボニル基に影響を与えず、炭素-炭素不飽和結合選択的に進行することが特徴である。また、還元反応が進行する鍵となっているのは反応中間体である α -ヨードトルエン構造であると考えている。本選択的な反応を利用して、生理活性が期待されている天然物の誘導体合成についても検討したので併せて報告する。



Scheme 1.

1) S-i. Kawaguchi, A. Ogawa, et al., *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 6779.

2) S-i. Kawaguchi, K. Nakamura, A. Ogawa, et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 5343.

シンコナルカロイドアミド/亜鉛(II)触媒による α -ケチミノエステルへの不斉チオール付加反応の開発

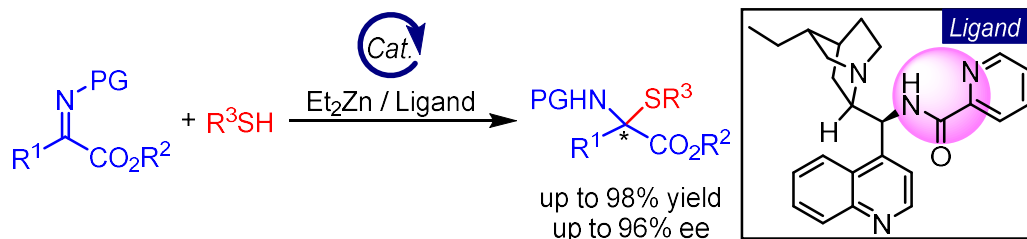
(名工大院工¹) ○小幡 航希¹・飯塚 夕夏¹・中村 修一¹

Enantioselective Addition of Thiols to α -Ketiminoesters using Cinchona Alkaloid Amide/Zinc(II) Catalysts (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*)
○Kouki Obata,¹ Yuka Iizuka,¹ Shuichi Nakamura,¹

Chiral *N,S*-acetals have been recognized as an important structural motif in bioactive compounds. Asymmetric nucleophilic addition to α -ketiminoesters using sulfur nucleophiles can efficiently synthesize chiral α -amino acid skeletons as well as chiral *N,S*-acetals. However, it has not been developed. We present here a high yield and highly enantioselective chiral *N,S*-acetal synthesis of various α -ketiminoesters in presence of zinc salt in combination with cinchona alkaloid amide. The reaction of benzyl mercaptan with α -phenylketiminoesters using Et_2Zn (10 mol%) and ligand (10 mol%) as a catalyst in toluene at -60°C afforded corresponding *N,S*-acetals in 98% yield with 96% ee. This catalytic system applies to various ketimines/thiols bearing electron-donating or electron-withdrawing groups, and also alkyneketiminoesters.

Keywords : Chiral *N,S*-Acetal, Chiral Amino Acid Synthesis, Cinchona Alkaloid Catalyst, Acyclic Ketimine, Thiol Addition

キラル *N,S*-アセタール構造は生物活性物質に遍在しており、有用である。本構造を構築するために、近年様々なイミン類に対する硫黄求核剤の不斉求核付加反応が開発されてきたが、ほとんどが比較的反応性が高いアルジミンや立体制御が容易な環状ケチミンを用いた例である。一方、立体制御が難しい鎖状ケチミンを用いた例は2例のみで、基質適用範囲が限定されるため、更なる拡大が望まれる^{1,2)}。この鎖状ケチミンに α -ケチミノエステルを用いればキラル α -アミノ酸骨格を同時に合成できるため合成的価値が高いが、未だ達成されていない。本研究では、シンコナルカロイドアミドと亜鉛を組み合わせた触媒系を活用し、様々な α -ケチミノエステルから高収率・高エナンチオ選択的なキラル *N,S*-アセタール合成を達成した。実際に α -フェニルケチミノエステルとベンジルメルカプタンの反応を、トルエン中、ジエチル亜鉛/リガンド 10 mol%存在下で行った場合、目的の *N,S*-アセタールが 98%収率、96% ee で得られた。



1) Y. Lin, H. Duan et al., *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 7431.

2) S. Nakamura et al., *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 4271.

スルフィドとスルホニウム部位を有するベンゼン及びナフタレン誘導体の合成と性質

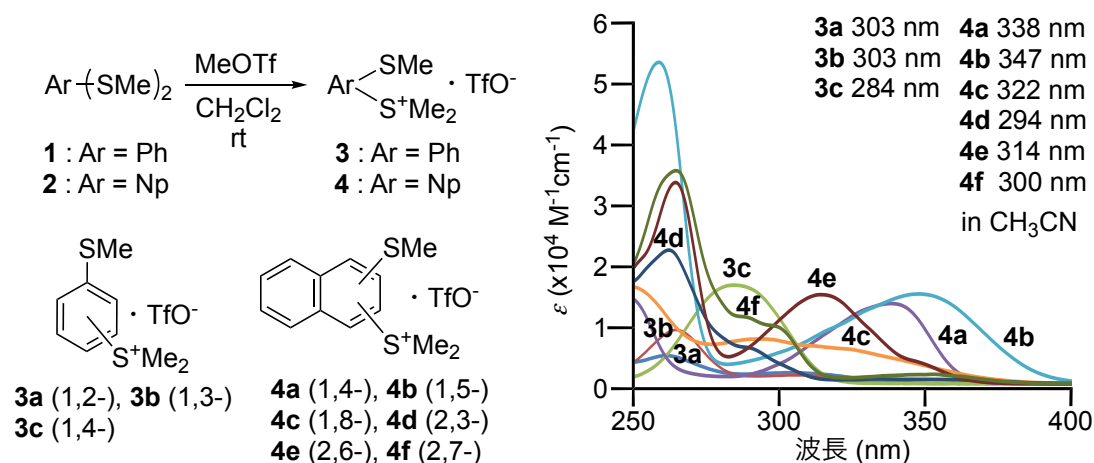
(都立大院理) ○平林 一徳・高橋 蓮・北村 尚也・清水 敏夫

Synthesis and Properties of Benzene and Naphthalene Derivatives Having Sulfide and Sulfonium Groups (*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Kazunori Hirabayashi, Ren Takahashi, Naoya Kitamura, Toshio Shimizu

The reactions of benzene and naphthalene derivatives having methylthio groups **1**, **2** with methyl trifluoromethanesulfonate afforded the compounds with sulfide and sulfonium groups **3**, **4**. The UV spectra of **3** showed absorption maxima in the range of 284-303 nm. On the other hand, absorption of **4a-c** and **4d-f** were observed in the range of at 322-347 nm and 294-314 nm, respectively. Thus, the naphthalene derivatives show a significant change in absorption wavelengths depending on the position of substitution. The crystal structures of **3**, **4** were determined by X-ray analysis. In addition, the electrochemical properties of **3**, **4** were examined by cyclic voltammetry.

Keywords : Sulfonium Salts; Benzene Derivatives; Naphthalene Derivatives; Ultraviolet and Visible Absorption Spectrum; Redox Behavior

当研究室では、芳香環上に複数のスルホニウム部位を有する化合物の合成および性質について研究している。本研究では、ベンゼン環及びナフタレン環上にスルフィド部位とスルホニウム部位を有する化合物の合成を行い、その性質を調べることを目的とした。芳香環上にメチルチオ基を有する化合物 **1**, **2** とメチルトリフラートとの反応により **3**, **4** を合成した。ベンゼン環上にスルフィドとスルホニウム部位を1つずつ有する化合物 **3** は 284-303 nm に吸収が観測された。一方、ナフタレン誘導体 **4a-c** の場合には 322-347 nm に、**4d-f** の場合には 294-314 nm に吸収が観測され、ナフタレン誘導体の方が置換位置の違いにより吸収波長の変化が大きく、**4b** が最も長波長側に吸収を持つことがわかった。また、X線結晶構造解析によりスルホニウム塩の結晶構造を明らかにするとともに、CV法より酸化還元挙動の比較を行った。



α -ジフルオロメチルアミノ酸の共通合成中間体の調製に関する研究

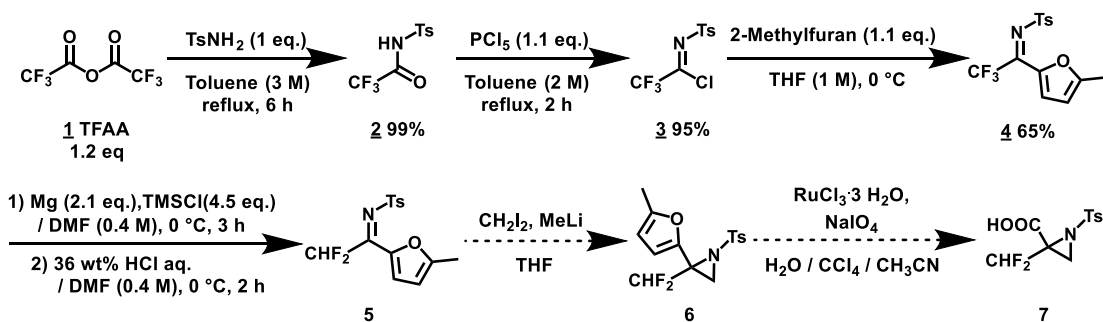
(東京工科大院工¹・岡大院自然²) ○白石聖弥¹・片桐利真¹・平松信志²

A study on preparation of a common precursor for α -difluoromethyl amino acids.
(¹Graduate School of Engineering, Tokyo University of Technology, ²Graduate School of Science and Technology, Okayama University) OMasaya Shiraishi,¹ Toshimasa Katagiri,¹ Shinji Hiramatsu²

We report on a preparation of *N*-tosyl-2-difluoromethyl-2-carboxyaziridine, a common precursor for α -difluoromethyl amino acids. Currently, preparation of aziridines from imines with using a cycloaddition reaction of carbenoid is underway.

Keywords : Organic fluorine compound; Amino acids; Synthetic Common Intermediate

α -ジフルオロメチルアミノ酸の共通合成前駆体の調製について報告する。 α -ジフルオロメチルアミノ酸の共通合成前駆体となる、*N*-トシル-2-ジフルオロメチル-2-カルボキシアジリジンの合成を検討している。現在、カルベノイドの付加環化反応を用い、イミンからアジリジンの形成を検討している。



- 1) T. Katagiri, Y. Katayama, M. Taeda, N. Iguchi, and K. Uneyama, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 9305.
- 2) S. Hiramatsu, *Master Course Thesis, Okayama University*, March, **2014**.
- 3) Y. V. Rassukana, P. P. Onys'ko, A. G. Grechukha, A. D. Sinitsa, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 4181.
- 4) J. M. Concello'n, H. Rodríguez-Solla, P. L. Bernad, and C. Simal, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2452.

かさ高い置換基を有するビスホスフィド配位子の合成

(筑波大院数理¹・筑波大数理物質²・TREMS³)○加藤 莉子¹・笹森 貴裕^{2,3}

Synthesis of a bis(phosphide) ligand bearing sterically demanding substituents (¹*Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba*, ²*Institute of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba*, ³*TREMS, Univ. of Tsukuba*)

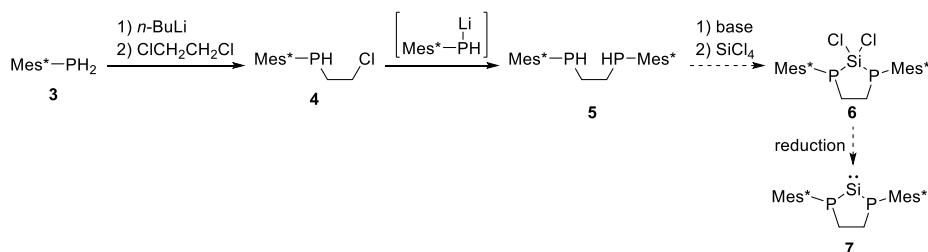
○Riko Kato,¹ Takahiro Samamori^{2,3}

Silylenes, divalent silicon species, are highly reactive enough to activate various small molecules such as hydrogen and nitrogen molecules. However, the isolation of silylenes is difficult due to their high reactivity. Thus, they have been isolated by taking advantage of thermodynamic or kinetic stabilization. In this study, we have succeeded in synthesis of a bisphosphide ligand, which is expected to afford both thermodynamic kinetic stabilization effects to the silylene center with keeping its intrinsic high reactivity due to the moderate resonance effect from the phosphorus atom to the silicon center. In addition, we will report the attempted synthesis of the corresponding dichlorosilane bearing the bisphosphide ligand as a possible precursor for the P-substituted silylene.

Keywords : *bis(phosphide) ligand; phosphorous*

遷移金属触媒は汎用触媒として利用されているが、遷移金属元素の希少性や毒性の高さが問題視されており、豊富かつ低毒性な典型元素による触媒開発が期待されている。地殻中に豊富に存在するケイ素の二価化学種「シリレン」は空の p 軌道に由来する求電子性と s 性の高い孤立電子対に由来する求核性を併せ持ち、水素分子などの種々の小分子を活性化できるほどの高い反応性を示す。しかし、高い反応性ゆえに単離困難な化学種であり、これまで熱力学的安定化や速度論的安定化を駆使することで合成・単離されてきた。

今回我々は、シリレンの本来の反応性を維持しつつも、リン原子からケイ素中心への共鳴効果による熱力学的安定化とかさ高い置換基による速度論的安定化を期待できる、かさ高いビスホスフィド配位子 **5** の合成・単離に成功した¹。また、ビスホスフィド配位子へのケイ素試薬導入によりシリレン **7** の前駆体となり得るジクロロシラン **6** の合成を検討したので報告する。



1) K. Izod, P. Evans, T. H. Dowine, W. McFarlane, P. G. Waddell, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12733-14747.

セラニルスルファニルイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン誘導体を配位子とした錯体の合成検討

(中部大工) ○田中 陽登・饒村 修

Attempt to Synthesis of Complex with Selanyl Sulfanyl Imidazo[1,5-*a*]pyridine Ligands

(College of Engineering, Chubu University)

○Akito Tanaka, Osamu Niyomura

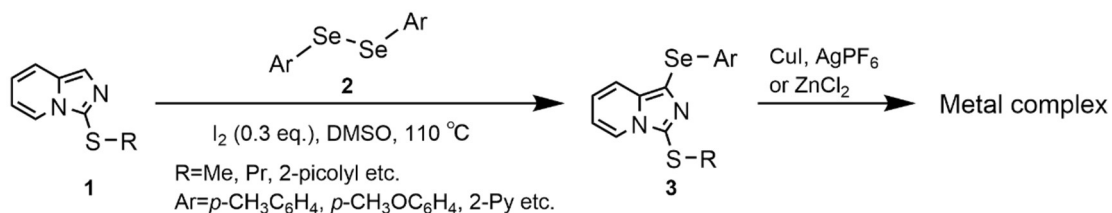
In our laboratory, we have previously synthesized compounds with sulfanyl (RS-) or selanyl (RSe-) groups on imidazopyridine skeleton and revealed their optical properties such as emission wavelength change due to complexation and halochromism. In this study, we synthesized ligand of imidazo[1,5-*a*]pyridine with 1-selanyl and 3-sulfanyl groups and attempted to synthesis group 11 and 12 metal complexes.

Various 3-sulfanyl imidazopyridines **1** were reacted with diaryldiselenides **2** to synthesized imidazopyridine derivatives **3** with selanyl group at the 1-position. For example, the reaction of sulfanyl substituent **1** (R=Pr) with diselenide **2** (Ar=2-Py) gave the corresponding product **3** in 88% yield. We attempted to synthesize metal complexes using CuI, AgPF₆ or ZnCl₂. As a result, low field shifts of the ligand were observed in these ¹H NMR spectra indicating the formation of the complexes. The emission spectra of the complexes were compared, revealing a short-wavelength shift of 20 to 40 nm due to complexation. The emission wavelengths were significantly changed depending on the metal.

Keywords : Imidazo[1,5-*a*]pyridine; Sulfanyl group; Selanyl group; Optical properties; Metal complex

これまでに当研究室では、イミダゾピリジン骨格にスルファニル基 (RS-) またはセラニル基 (RSe-) を有する化合物を合成し、その錯化による発光波長の変化やハロクロミズムなど光学特性を明らかにしてきた。本研究では、イミダゾ[1,5-*a*]ピリジン骨格の 1 位にセラニル基、3 位にスルファニル基の 2 つのカルコゲニル基を導入した配位子を合成し、11, 12 族金属錯体の合成を検討した。

種々の 3-スルファニルイミダゾピリジン **1** にジアリールジセレニド **2** を反応させ、1 位にセラニル基を導入したイミダゾピリジン誘導体 **3** を合成した。例えば、スルファニル置換体 **1** (R=Pr) とジセレニド **2** (Ar=2-Py) との反応から対応する化合物 **3** が 88% の収率で得られた。これを配位子として CuI、AgPF₆、ZnCl₂ を作用させ錯体合成を試みたところ、いずれの ¹H NMR においても配位子の低磁場シフトが確認され錯体の生成が示唆された。また、これらの発光スペクトルを比較したところ、錯化により 20~40 nm ほど短波長シフトが観測され、金属の違いによっても発光波長が大きく変化することが確認された。



フリーなイミノ窒素を持つビスイミノスルファンカーボン(0)を配位子とした 6 核銀錯体 $[\text{Ag}_6(f\text{-BiSC})_4](\text{TfO})_2$ の合成とその構造

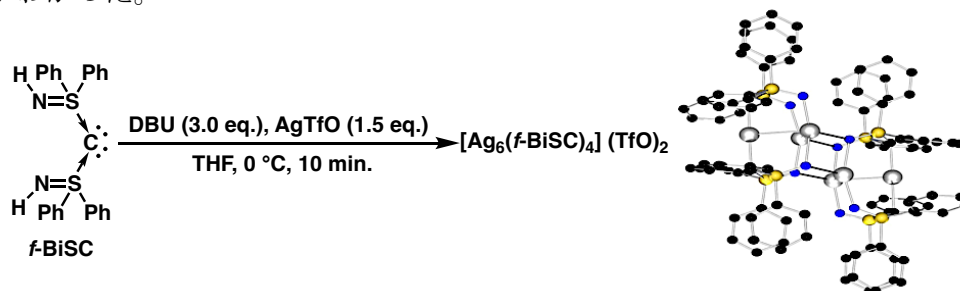
(日大生産工) ○野口 桂子・藤井 孝宜

Synthesis and structure of hexanuclear silver complex $[\text{Ag}_6(f\text{-BiSC})_4](\text{TfO})_2$ with bis iminosulfanecarbene(0) ligands bearing free imino nitrogen. (*College of Industrial Technology, Nihon University*) ○Keiko Noguchi, Fujii Takayoshi

Carbones consist of two strong electron-donating ligands (L) coordinated to a central zero-valent carbon atom, which maintains four valence electrons in σ - and π -type lone pairs (LP) orbitals. $(\text{HN}=\text{SPh}_2)_2\text{C}(0)$ has lone pairs on carbon and nitrogen atoms as metal coordination sites. We report the synthesis of a new hexanuclear silver complex $[\text{Ag}_6(f\text{-BiSC})_4](\text{TfO})_2$ with $f\text{-BiSC}$ ligand. The structure of the silver complex was determined by single-crystal X-ray structure analysis. The $\text{C} \leftarrow \text{Ag} \rightarrow \text{C}$ bond angle (178.03°) of the silver complex is an almost straight line. In this complex, the two-nitrogen-donor of $f\text{-BiSC}$ ligand forms a bidentate pincer-type coordination mode.

Keywords : Carbones; Divalent-carbene(0) compounds; Silver complex; Polynuclear complex; Organic typical elements chemistry

0 価 2 配位炭素化学種のカルボンは中心炭素上に σ 及び π 性の非共有電子対を有するため、強い電子供与性が示される¹⁾。さらに中心炭素にイミノスルファンが結合した化合物は、中心炭素だけではなく窒素上の非共有電子対も金属イオンに配位できる^{2,3)}。本研究ではこのイミノ窒素を利用した多核金属錯体の合成を目的に、 $f\text{-BiSC}$ と銀 (I) イオンを反応させることで 6 核銀錯体 $[\text{Ag}_6(f\text{-BiSC})_4](\text{TfO})_2$ を合成した。実際には、アルゴン雰囲気下、 $f\text{-BiSC}$ (1.0 eq.) と AgTfO (1.5 eq.) を DBU 存在下、THF 中 0°C で反応させることで配位子とは異なる ^1H NMR スペクトルを示す白黄色固体を得た。この白黄色固体の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、4 つの $f\text{-BiSC}$ 配位子に 6 つの銀 (I) イオンが配位子した 6 核銀錯体であることが明らかとなった。解析の結果、2 つの配位子の中心炭素と結合した銀 (I) イオン ($\text{C}-\text{Ag}-\text{C}$) の結合角は 178.03° とほぼ直線に近いことがわかった。配位元素が同一平面上に位置した配位形式を取るため、 $f\text{-BiSC}$ がピンサー型配位子として機能していることを見出した。さらにいずれの $\text{Ag}-\text{Ag}$ 原子間距離は $3.0 \text{ \AA}$ 程度であり、金属原子間相互作用が期待できる範囲内であることがわかった。



- 1) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 8038. 2) T. Morosaki, R. Iijima, T. Suzuki, W. -W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 8694. 3) T. Morosaki, T. Suzuki, and T. Fujii, *Organometallics*, **2016**, 35, 2715.

かさ高いフェロセニル基を有するシラン誘導体の合成とアリールリチウムとの反応性

(筑波大院数理工物質¹・筑波大数理工物質²・TREMS³)

○岩崎 龍樹¹・正田 浩一郎²・笹森 貴裕^{2,3}

Synthesis of Silanes Bearing a Bulky Ferrocenyl Group and Their Reactivity with Aryl Lithium
(¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, ²Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ³TREMS, University of Tsukuba)

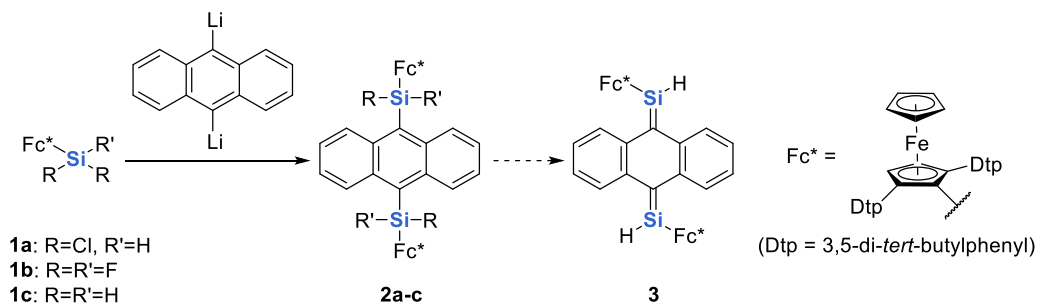
○Ryuji Iwasaki,¹ Koichiro Masada,² Takahiro Sasamori^{2,3}

Low-valent species of heavy main group elements, such as silicon, attract much attention for their high reactivity. *p*-Disilaquinodimethane, a quinoid-type conjugated system with silicon-carbon double bonds, has two possible electronic structures: (i) closed-shell quinoid and (ii) singlet biradical. Although this electronic property will cause characteristic reactivities and physical properties, only a few reports¹⁾ describe the synthesis of *p*-disilaquinodimethanes.

With this background, we aim to synthesize *p*-disilaanthraquinodimethane **3**, where unstable disilaquinodimethane moiety is protected by bulky ferrocenyl groups (Fc*) and fused with two benzene rings. In this presentation, we will report the synthesis of silanes **1a–c**, aiming to synthesize compound **3**. We will also report the attempted synthesis of disilaanthraquinodimethane precursors **2a–c** by the reaction of the resulting silane derivatives with dilithioanthracene.²⁾

Keywords : Organic Chemistry; Kinetic Stabilization; Silicon; Conjugate; Ferrocene

ケイ素など高周期典型元素の低配位化学種は、その高い反応性から注目を集めている。特に *p*-ジシラキノジメタンはケイ素-炭素二重結合を持つキノイド型共役系であり、閉殻キノイドと一重項ビラジカルとの2つの電子構造をとりうる点で興味深い。その電子的性質から特異な反応性や物性が期待されるが、*p*-ジシラキノジメタンの報告例は極めて少ない¹⁾。そこで本研究では、ジシラキノジメタンにベンゼン環を縮環し、不安定なジシラキノジメタン骨格をかさ高いフェロセニル基により保護した化合物**3**の合成を指向した。本発表では、シラン誘導体 **1a–c** の合成、ならびに得られたシラン誘導体とジリチオアントラセン²⁾との反応によるジシラアントラキノジメタン前駆体 **2a–c** の合成検討について報告する。



1) T. Nozawa, M. Nagata, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5773-5775.

2) K. J. Shea, D. A. Loy, O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700-6710.

1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の合成検討

(筑波大院物質¹・筑波大数理物質・TREMS²) ○中村 士竜¹・笹森 貴裕²

Attempted Synthesis of a 1,6,2,5-Dioxadisilocene Derivative (¹*Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba*, ² *Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Shiryu Nakamura,¹ Takahiro Sasamori²

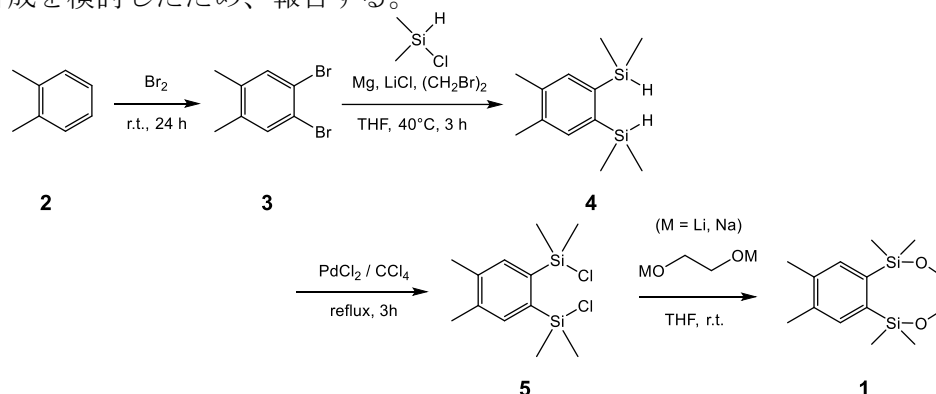
A 1,6,2,5-dioxadisilocene derivative, an eight-membered ring compound with two Si–O bonds, is known as bis-silyl protected 1,2-diol derivatives. Due to the difficulty in preparing the skeleton, there are only a few examples of synthesis of 1,6,2,5-dioxadisilocene derivative.¹ Since an alkoxysilane acts as an electrophile with the alkoxide leaving group. It is also known to be inert towards a metal-reductant such as sodium. Thus, 1,6,2,5-dioxadisilocene derivatives should be expected to work as a reduction-resistant silyl-electrophile.

We have already reported the synthesis of a 1,6,2,5-dioxadisilocene derivative consisting of 4,5-bis(dimethylsilyl)-1,2-xylylene and a catechol.² Here, we will report the attempted synthesis of a 1,6,2,5-dioxadisilocene derivative bearing the ethylene glycol moiety.

Keywords : 1,6,2,5-dioxadisilocene; reduction-resistant electrophile; double-silylation

分子内に Si-O 結合を 2 つ含む 8 員環構造を持つ 1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体は、1,2 ジオールをシリル保護した化合物として知られているが、その環骨格形成は比較的難しく、その合成例は限られている¹。一般にアルコキシシランはアルコキシドを脱離基とする求電子剤として働く。また、ナトリウムなどの金属還元剤と反応しないことが知られている。これらのことから 1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体は還元耐性を持つケイ素求電子剤として働くことが期待できる。

既に我々は、4,5-ビス(ジメチルシリル)-1,2-キシレンとカテコールからなる 1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の合成と、その耐還元性求電子剤としての性質を報告している²。今回我々は、エチレングリコール部位を有する 1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の合成を検討したため、報告する。



1) (a) H. Wehlan, M. Dauber, M. T. M. Feraud, J. Schuppan, S. Keiper, R. Mahrwald, M.-E. J. Garcia, U. Koert, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 7378. (b) Y. Kang, S.O. Kang, and J. Ko, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1216.

2) N. Itoh, K. Sugamata, S. Morisako, S. Aoyagi, H. Yorimitsu, T. Sasamori, *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 177.

2,3-ジゲルマ-1,4-ジヒドロナフタレンの発生

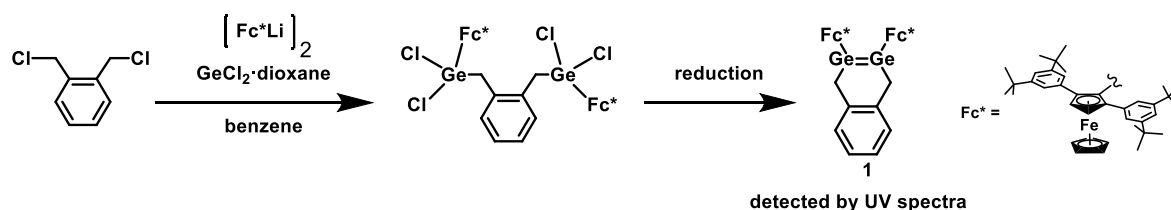
(筑波大院数理¹・筑波大数理物質・TREMS²) ○川井 美羽子¹・笹森 貴裕²

Attempted Synthesis of a Cyclic Digermene Bearing Bulky Ferrocenyl Groups (¹*Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba*, ²*Faculty of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Miwako Kawai,¹ Takahiro Sasamori²

A digermene, which is a double-bond compound between germanium atoms, is a unique class of compounds from viewpoints of their extremely high reactivity. A variety of digermenes with bulky substituents have been synthesized and isolated as stable compounds so far. In particular, the stable 1,2-digermabenzene, where a digermene unit was involved in the aromatic ring system, has been reported to work as a reagent for small molecule activations,¹⁾ though there have been still only a few examples of main-group-element catalysis. We will report here the generation of 2,3-Digerma-1,4-dihydronaphthalene **1** bearing sterically demanding ferrocenyl groups as a possible candidate of a small-molecule activator.

Keywords : Digermene; 2,3-Digerma-1,4-dihydronaphthalene; Germanium; UV/vis spectroscopy; Ferrocenyl Group

高周期 14 族元素であるゲルマニウム間の二重結合化合物であるジゲルメンは、極めて高い反応性を有する特異な化合物である。これまで、かさ高い置換基をゲルマニウム上に導入した種々のジゲルメンが安定な化合物として合成・単離され、その構造や性質が解明されてきた。特に我々は、芳香環に組み込まれた環状ジゲルメンとして 1,2-ジゲルマベンゼンの合成に成功し、これが小分子変換反応試剤として機能することを報告している¹⁾。今回我々は、新たな小分子活性化剤の候補として、ジゲルメンの立体構造が Z に固定された 2,3-ジゲルマ-1,4-ジヒドロナフタレン **1** の合成について検討を行ったので報告する。



- 1) (a) T. Sugahara, J.-D. Guo, T. Sasamori, Y. Karatsu, Y. Furukawa, A. Espinosa Ferao, S. Nagase, and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 1375-1384. (b) T. Sugahara, J.-D. Guo, T. Sasamori, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3499-3503. (c) T. Sasamori, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 6507-6517.

ジベンゾバレレン骨格に組み込まれた含テルル 1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成と光物性

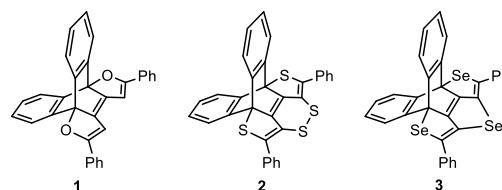
(埼玉大理¹・埼玉大院理工²) ○内藤 潤¹・中田 憲男²・石井 昭彦²

Synthesis and Optical Property of Dibenzobarrelene-fused 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatriene Derivatives Having Tellurium Atoms (¹*Faculty of Science, Saitama University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Jun Naito,¹ Norio Nakata,² Akihiko Ishii²

We have been studying the synthesis of 1,3,5-hexatriene derivatives fused and linked by heteroatoms with a dibenzobarrelene. In this study, we report the synthesis and optical properties of dibenzobarrelene-hexatriene derivatives having two or three tellurium atoms. The tellurium derivative **4** was synthesized by the lithiation of **6** with ^tBuLi followed by the treatment with tellurium powder in THF at -78°C and then warming the reaction mixture to -40°C . When the reaction mixture was warmed to room temperature, **5** was formed.

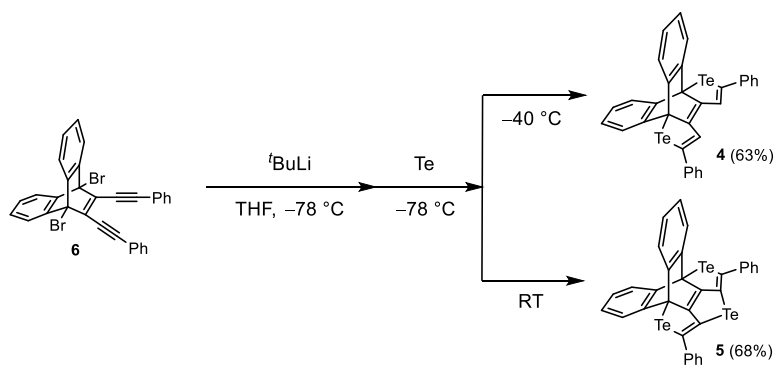
Keywords: Dibenzobarrelene; Hexatriene; Tellurium; Optical property

当研究室では、剛直なジベンゾバレレン骨格と融合した一連の含カルコゲン 1,3,5-ヘキサトリエン誘導体の合成とその光物性に関して研究を行っている。これまでに、酸素 (**1**¹⁾)、硫黄 (**2**²⁾) およびセレン (**3**³⁾) 誘導体



の合成に成功し、その光物性について報告している。本研究では、最も重い安定カルコゲン元素であるテルルを複数個有する誘導体の合成と光物性について報告する。

ジブロモビスエチニル体 **6** を、^tBuLi を用いて THF 中、 -78°C でジリチオ化し、次いでテルル粉末を加え、 -40°C に昇温して反応を行ったところ、テルル原子が 2 つ導入された誘導体 **4** が橙色結晶として収率 63% で得られた。一方、室温まで昇温した場合には、テルル原子が 3 つ導入された誘導体 **5** が赤色結晶として収率 68% で得られた。**4** および **5** は室温でほとんど蛍光を示さなかったが、77 K においては蛍光量子収率が增大する温度依存性を示した。



1) Iwai, K.; Nakata, N.; Ishii, A. The 31st Symposium on Physical Organic Chemistry **2021**, 1P112; The 49th Symposium on Main Group Element Chemistry, **2022**, PB-097.

2) Kumada, S.; Shoji, M.; Nakata, N.; Ishii, A. The 48th Symposium on Main Group Element Chemistry **2021**, OB-26.

3) Ozawa, A.; Nakata, N.; Ishii, A. The 102nd CSJ Annual Meeting **2022**, P2-1am-04.

トリス[1-(ジフェニルホスフィノ)イソキノリン-3-イル]ホスフィン 配位子の合成と応用

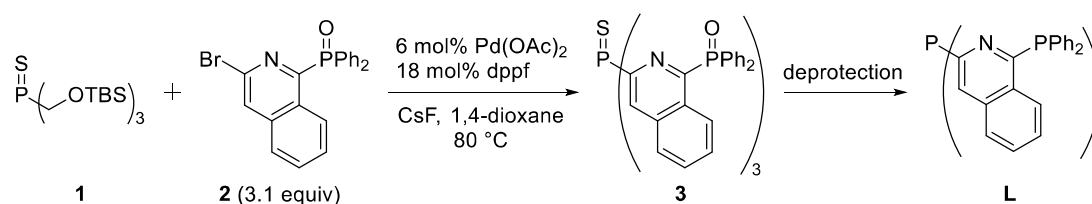
(愛媛大院理工) ○狩野 竜輝・太田 英俊・林 実

Synthesis and Application of Tris[1-(diphenylphosphino)isoquinolin-3-yl]phosphine Ligand
(*Grad. Sch. Sci., Eng., Ehime Univ.*) ○Ryuki Kano, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

Multinuclear metal complexes are expected to have different catalytic properties than mononuclear metal complexes. Multidentate ligands play an important role in the synthesis and creation of new functions of multinuclear metal complexes, and thus various ligands containing phosphorus and nitrogen atoms have been developed so far. Here, we report novel multidentate ligand, tris[1-(diphenylphosphino)isoquinolin-3-yl]phosphine (**L**). **L** was synthesized by the P-C cross-coupling reaction of phosphine sulfide **1** with bromoisoquinoline **2** to form compound **3** followed by the reduction of P=S and P=O groups. The complexation behaviors of **L** with transition-metal species were investigated.

Keywords : Phosphine, isoquinoline, *P,N*-Ligand, Multidentate Ligand, Multinuclear Metal Complex

多核金属錯体は、単核金属錯体とは異なる触媒能をもつと期待されている。その合成と新機能創出には多座配位子が重要な役割を果たしており、これまでにリン原子や窒素原子を含有する様々な配位子が開発されている。今回我々は、新規多座配位子であるトリス[1-(ジフェニルホスフィノ)イソキノリン-3-イル]ホスフィン (**L**) について報告する。**L** は、ホスフィンスルフィド **1** とブロモイソキノリン **2** の P-C クロスカップリング反応により化合物 **3** を得たのち、P=S および P=O 基を還元することで合成した。さらに、**L** と遷移金属種の錯化挙動について調査したので報告する。



多置換イソインドロ[2,1-*a*]キノリン誘導体の設計・合成：5位、13位の置換基効果について

(¹阪大院薬・²生理学研究所) ○下栗 玲慈¹・石井 宏和²・佐古 真¹・村井 健一¹・根本 知己²・有澤 光弘¹

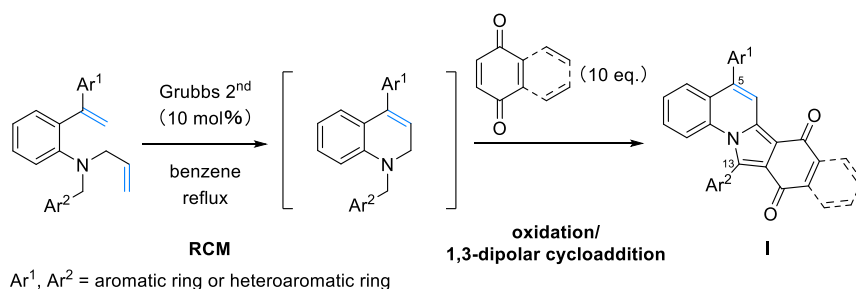
Design and Synthesis of Substituted Isoindolo[2,1-*a*]quinolines : Substituent Effects at Positions 5 and 13 (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University, ²National Institute for Physiological Sciences) ○Reiji Shimoguri,¹ Hirokazu Ishii,² Makoto Sako,¹ Kenichi Murai,¹ Nemoto Tomomi,² Mitsuhiro Arisawa,¹

Fluorescent dyes are dyes that emit strong luminescence and have recently been used as organic EL materials, fluorescent reagents, and fluorescent probes. Two-photon absorption dyes can also be used for deep, clear biological imaging. However, the basic scaffolds of these dyes are limited, and there is a need to develop new basic scaffold with high absorption and fluorescence properties. Against this background, our laboratory has established a synthetic method for the fluorescent dye isoindolo[2,1-*a*]quinoline **I** via a one-pot ring-closing metathesis/oxidation/1,3-dipolar cycloaddition reaction. Using this synthetic method, we synthesized a variety of derivatives of **I** with heterocyclic moieties at positions 5 and 13, and got their respective absorption and fluorescence spectra. The two-photon excitation properties of the derivatives will also be reported.

Keywords : dye, polycyclic heterocyclic ring

蛍光色素は、強い光を発する色素であり、近年では、有機 EL 材料や蛍光試薬、蛍光プローブなどへ応用されている。また、二光子吸収色素を用いると、深部の鮮明な生体イメージングが可能である。しかし、これらの色素の基本骨格は限定的であり、高い吸光・蛍光特性を有する新規基本骨格の開発が求められている。このような背景下、当研究室ではワンポット閉環メタセシス/酸化/1,3-双極子環化付加反応を介した、蛍光色素イソインドロ[2,1-*a*]キノリン **I** の合成法を確立している。¹⁾

今回、我々は本合成法を用いて、5位、13位に複素芳香環を導入した **I** の誘導体を種々合成し、それぞれの吸光スペクトル・蛍光スペクトルを測定した。また、各誘導体の二光子励起特性についても精査し報告する。



1) (a) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1003-1007. (b) *ACS Omega* **2019**, 4, 5064-5075. (c) *ACS Omega* **2020**, 5, 2473-2479. (d) *Dyes and Pigments* **2023**, 212, 111118.

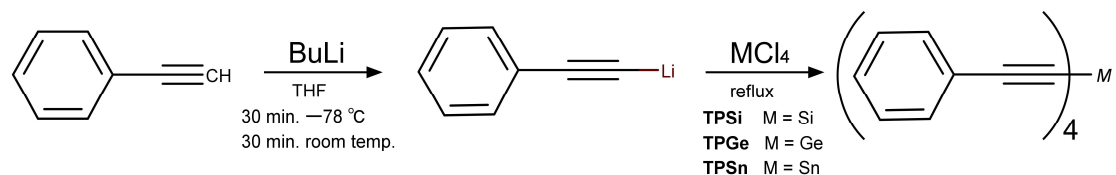
The Synthesis and Properties of Group 14 Element Compounds Bearing Four Phenylethynyl Groups

(¹International Christian University) ○Junji Kobayashi¹, Rika Watanabe¹

Keywords: organometallics, conjugation, σ^* - π^* interaction,

In these decades, unsaturated carbon-carbon bonds which are bonded to group 14 elements have attracted huge attention by their high applicability to various reactions, such as new dendrimers and metallole compounds. This is because these compounds usually show the exclusive interaction between σ^* orbital of group 14 elements and the π^* orbital of carbon-carbon multiple bonds. The aim of this study is to elucidate the optical properties of tetraphenylethynyl analogs, which have the σ^* - π^* interaction between silicon atom and carbon-carbon triple bonds, and also the reactivities to illustrate the possibilities of further reactions.

The anions of ethynyl benzene, which were prepared by *n*-butyllithium¹, were reacted with group 14 metal chloride², such as SiCl₄, GeCl₄ and SnCl₄, to afford tetrakis(phenylethynyl)silane, tetrakis(phenylethynyl)germane and tetrakis(phenylethynyl)stannane, respectively. The red shift of UV-vis absorption maxima and emission peak in the silicon analog indicate the existence of the interactions between σ^* orbital of group 14 elements and π^* orbital of the carbon-carbon bond. In addition, the reduction of the silicon analog by lithium naphthalenide³ will be also reported.



1) Eisch, J.J et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**: 7384-7394. 2) Wrackmeyer et al. vol. 65, no. 6, **2010**: 725-744. 3) Tamao et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 26, 11715-11722.

2,2'-メチレンジフェノールから誘導されるジオキシテトリレン二量体の合成、構造および CH $\cdots$ O 水素結合

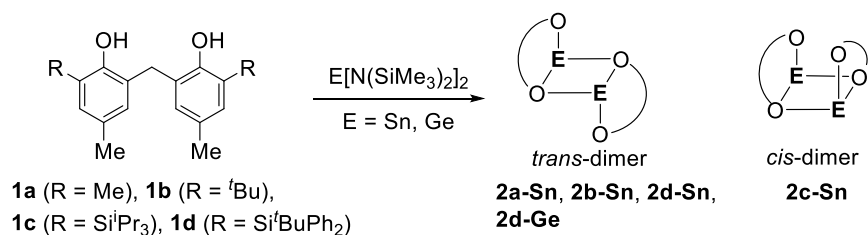
(お茶大¹・中央大²) 杉原 明日香²・下垣内 理世¹・石井 洋一²・○桑原 拓也¹
 Synthesis, structures and CH $\cdots$ O hydrogen bonding of dioxytetraylene dimers derived from 2,2'-methylenediphenols (¹*Ochanomizu University*, ²*Chuo University*) Asuka Sugihara,² Rise Shimogaito,¹ Youichi Ishii,² ○Takuya Kuwabara¹

CH $\cdots$ O hydrogen bonding, which is weaker than general hydrogen bonds such as OH $\cdots$ O and NH $\cdots$ O hydrogen bonds, is mainly found in the solid-state. In this study, we demonstrate a rare example of CH $\cdots$ O hydrogen bonding maintained in solution even at elevated temperatures. Dioxytetraylene dimers with an E₂O₂ four-membered ring, where E = Sn, Ge, have been synthesized from the reaction of 2,2'-methylenediphenols with various steric bulkiness and Lappert's germylene and stannylene, E[N(SiMe₃)₂]₂. Interestingly, only **2c-Sn** adopts a cis orientation, in which the terminal ArO groups are mutually cis over the Sn₂O₂ ring. The other products were isolated as trans-dimers. All products have CH $\cdots$ O hydrogen bonds in the solid-state structure. Notably, significant downfield shifts were observed in the methylene proton signals of **2a-Sn** (δ 4.96), **2b-Sn** (δ 5.49) and **2c-Sn** (δ 6.25), which indicates that the hydrogen bonds are maintained even in solution.

Keywords : CH $\cdots$ O hydrogen bond; Stannylene; Germylene

CH $\cdots$ O 水素結合は OH $\cdots$ O や NH $\cdots$ O 等の一般的な水素結合と比べ弱く、その報告の多くは固体状態に集中している。今回我々は、かさ高さの異なる 2,2'-メチレンジフェノールから誘導されるテトリレンの研究を通し、溶液状態、加熱条件下でも強固な CH $\cdots$ O 水素結合を保持する珍しい例を見いだしたので以下報告する。

酸素のオルト位に Me, ^tBu, SiⁱPr₃, SiⁱBuPh₂ 基をもつ 2,2'-メチレンジフェノールと Sn[N(SiMe₃)₂]₂ の反応から、ジオキシテトリレンの二量体 **2a-d** を得た。SiⁱPr₃ 基をもつ **2c-Sn** のみ、末端のアリーロキシ基が中央の E₂O₂ 四員環に対し同じ側に位置する cis 型二量体構造をとり、他の生成物は反対型に位置する trans 型二量体構造をとっていた。また、いずれの構造においてもメチレン CH と ArO 酸素原子間で CH $\cdots$ O 水素結合が確認された。¹H NMR において、メチレンシグナルは δ 4.96 (**2a-Sn**), 5.49 (**2b-Sn**), 6.25 (**2c-Sn**), 3.88 (**2d-Sn**) と、**2a-c** に関して顕著な低磁場シフトを示した。この結果から、低磁場シフトが観測されなかった **2d-Sn** はかさ高い SiⁱBuPh₂ 基の影響により溶液中で単量体へと解離する一方、他は二量体を維持しており、メチレンシグナルの低磁場シフトは固体中でみられた CH $\cdots$ O 水素結合が維持されていると推察される。



アザアズレン-2-イル基を有するヒドラジン誘導体の合成と性質

(神工大院工) 山口 淳一・○大西 裕也

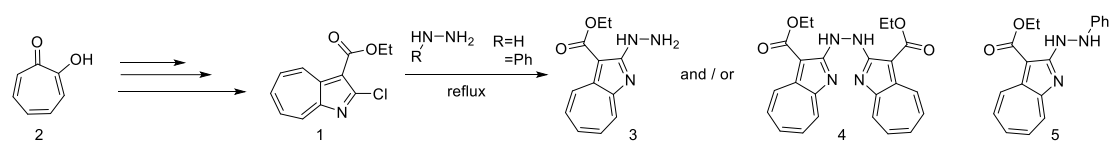
Preparation of derivatives bearing an azaazulene-2-yl group and their characters (*Kanagawa Institute of Technology*) Jun-ich Yamaguchi, ○Yuya Onishi

Azaazulene is kind of non-benzenoid aromatic in which a carbon atom of azulene is replaced by a nitrogen one. Although azulene derivatives are widely used in organic chemistry, few reports about azaazulene are known. In the present work, we examined synthesis of new azaazulene derivatives in which multiple azaazulenyl groups introduced to hydrazine. Furthermore, we clarified properties of new azaazulene derivatives, especially changing coloration of new synthesized compounds.

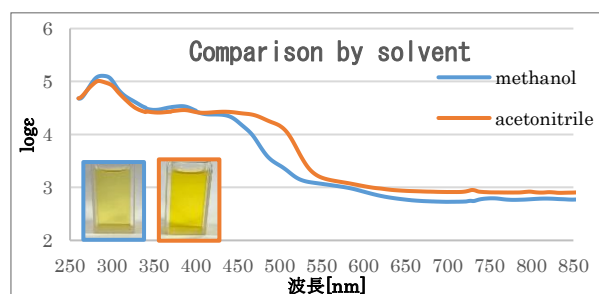
Keywords : azaazulene ; hydrazine derivatives ; hetero ring

アズレンの炭素原子が窒素原子に置換したアザアズレン類は、その合成の困難さから、その合成研究は比較的少ない。しかし、アザアズレンの中でも比較的合成が容易な1-アザアズレン誘導体に関する合成研究を行った。すなわち、トロポロン **2** から誘導可能な2-クロロ-1-アザアズレン **1** を鍵化合物として、付加-脱離反応を利用した新規誘導化法についても併せて検討を行った。

トロポロン **2** より誘導したアザアズレン **1** に2当量のヒドラジンを作用すると、付加-脱離が進行し **3** を95%得た。そこで、ヒドラジンの当量を1.2に変えたところ、さらにアザアズレンが導入された **4** が主生成物として35%得られた(Scheme, Table)。このことはヒドラジンの使用量により **3** と **4** の作り分けが可能であることを示している。また、フェニルヒドラジンを用いた場合も **5** を収率61%で変換できた。今回合成した化合物群は黄緑色を示すものが多く、UV-可視スペクトルの比較を行った。一例として、**4** は溶媒によって呈色が異なり、400~550 nm の領域で吸収が変化することが分かった。(Figure)。



Scheme



Figure

NH ₂ NH ₂ [eq.]	3 [%]	4 [%]
2	95	trace
1.2	31	35
PhNHNH ₂ [eq.]	5 [%]	
1.1	61	

Table

2,6-ジアズレニルピリジンの合成と色の変化

(神工大院工¹・神工大工²) 山口 淳一¹・○渡辺 比呂¹・大西 裕也¹・佐藤 里奈²
 Synthesis of 2,6-Diazulenyl Pyridines and Their Changing Colorization (¹Graduate School of Engineering, Kanagawa Institute of Technology, ²Kanagawa Institute of Technology) Jun-ichi Yamaguchi¹, ○Hiro Watanabe¹, Yuya Onisi¹, Rina Sato²

Pyridine bearing azulenyl groups at the 2- and 6-positions of the pyridine ring will have been unique properties. For example, we expect that its solution will change the color in the presence of acid or metal ion. Previously, we had prepared symmetrical azulenylpyridine, namely, **1** or **2**. In the present work, we prepared a symmetrical azulenylpyridine, namely, **3**. Since pyridine is a basic moiety, azulenylpyridine **1-3** will form the corresponding acid or metal ion salt.

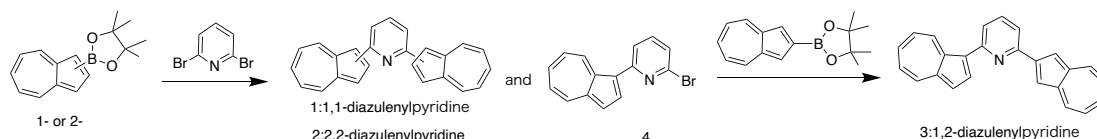
In the first task, azulenylpyridine **3** was prepared. Monoazulenylpyridine **4** was formed as a side product when **1** or **2** was prepared by a coupling reaction of azulenylboran with 2,6-dibromopyridine. We succeeded synthesis of three types diazulenylpyridines **1**, **2**, and **3**. In the second task, we examined colorization of a solution of **1**, **2**, or **3** and their salt. It was found that the colors are different in almost cases. Furthermore, we revealed that some azulenylpyridines exhibited solvatochromism.

Keywords : Azulenylpyridine; Non-benzenoid Aromatic; Colorization; Solvatochromism

アズレンは7員環と5員環が縮合した非ベンゼン系芳香族化合物であり、青色を示すことから、20世紀初頭から興味を持たれている化合物群である。これまで当研究室では、ピリジン環の2位と6位にアズレンが置換した化合物の合成を試み、対称型 1,1-ジアズレニルピリジン **1** および 2,2-ジアズレニルピリジン **2** の合成に成功している。ピリジンは塩基性化合物であることから、塩の形成または金属イオンが配位することにより新たな性質を示すと期待できる。今回、非対称型 1,2-ジアズレニルピリジン **3** の合成に成功し、アズレニルピリジン類へ酸あるいは金属塩の添加による色の変化等について検討した。

まず、**3** の合成を行った。すなわち **1** および **2** を合成する際、1 置換体 **4** が得られ、これに異なる置換位置のアズレニルボランを作用して非対称型 1,2-ジアズレニルピリジン **3** の合成に成功した。ジアズレニルピリジン類は、アズレニル基の置換位置の違いによる3種類の異性体があるが、今回すべての合成に成功した。これらの化合物 **1-3** は酸塩あるいは金属塩を形成し、新たな性質が発現すると期待できる。

例えば、アズレンの置換位置の違いなどが異なる呈色を示すことが分かった。すなわち、CH₂Cl₂ 中 **1** および **2** は青色を示すのに対し、**3** は青緑色を示した。これらをトリフルオロ酢酸(TFA)塩に導きそれぞれを得ることが出来た。**2** の TFA 塩はほとんど変色しないのに対し、**1** は赤色、**3** は青緑色へと変色することが分かった。さらに、ソルバトクロミズムも観測され、合わせて発表する。



キノリンアミドオリゴマーの構造と機能評価

(慶大院薬¹, 微化研²) ○武田 彩海¹・シュ ウエイ¹・熊谷 直哉^{1, 2}

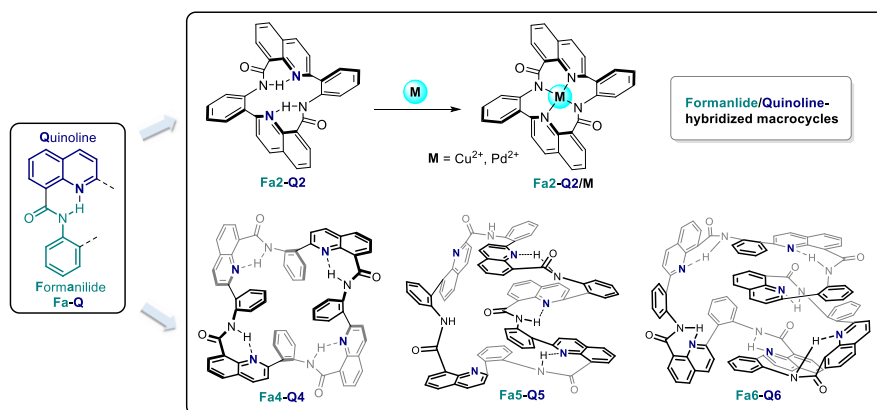
Structure and Functions of Quinoline-Based Amide Oligomers

(¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University, ²Institute of Microbial Chemistry) ○Ayami Takeda,¹ Wei Xu,¹ Naoya Kumagai^{1,2}

Recently, our group reported a new porphyrin-like macrocycle, TEtraQuinoline, which was synthesized via a cyclic amide comprising of two quinoline units.¹ We found that systematic modification of the amide forming reaction produced a series of cyclic quinoline-based amide oligomers, which can be regarded as formanilide (Fa)/quinoline (Q)-hybridized macrocycles (Fa-Q). Herein we present a single-step synthesis of various Fa-Q architectures, including symmetric Fa2-Q2, Fa4-Q4, and asymmetric Fa5-Q5, Fa6-Q6. We also discovered that these macrocycles have specific three-dimensional architectures due to multiple hydrogen bonds. The synthesis, X-ray crystallography, metal complexation, and physicochemical properties of these oligomers will be discussed. We are also interested in exploring novel Fa-Q compounds that may have higher ordered helical structures.

Keywords: *Quinoline, Macrocycle compounds, Heterocyclic compounds*

我々は近年、新規ポルフィリン様化合物であるテトラキノリン鍵中間体である大環状キノリンジアミドの合成過程において、反応条件の適切な設定により1工程で任意の高次環状キノリンアミドオリゴマーが優先的に得られることを見出した。単位構造である formanilide (Fa) と quinoline (Q) の単位数に基づき分類すると、対称性を持つ Fa2-Q2, Fa4-Q4, ならびに対称性を持たない Fa5-Q5, Fa6-Q6 の合成を達成した。これらの構造特性の差異は主に分子内水素結合により示現していると推察される。これらの高次構造を有した新規キノリンアミドオリゴマー類の合成, X線結晶構造解析, 物理化学的性質等の詳細を報告する。



1) W. Xu, Y. Nagata, N. Kumagai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 2609-2618.

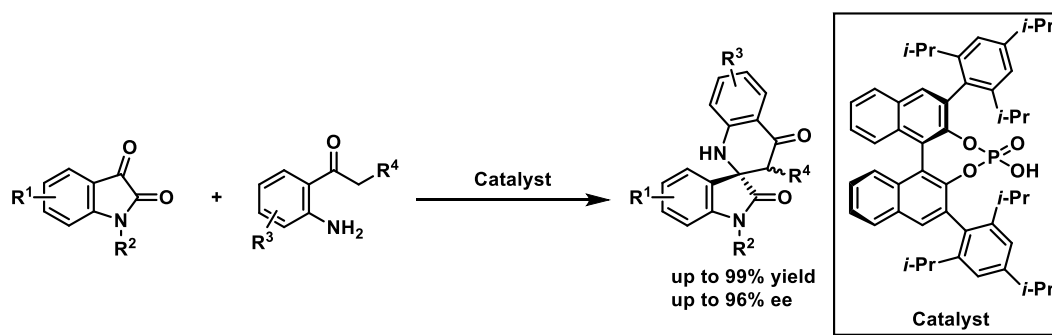
キラルリン酸触媒を用いた 4 置換不斉炭素を有する 2,3-ジヒドロ-4-キノロンの合成

(名工大院工) ○寺島 悠人・川村 稜於・松田 陽一朗・安川 直樹・中村 修一
 Enantioselective synthesis of tetrasubstituted 2,3-dihydro-4-quinolones using chiral phosphoric acid catalysts (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*)
 ○Yuto Terashima, Rio Kawamura, Yoichiro Matsuda, Naoki Yasukawa, Shuichi Nakamura

2,3-Dihydro-4-quinolones are structurally similar to 4-quinolones which are well known as a privileged structure of antibiotic agents. Therefore, 2,3-dihydro-4-quinolones are important class for updating original functionality. Enantioselective one-pot reaction of 2-aminoacetophenones with aldehydes, which proceeds via the imine formation and the subsequent intramolecular cyclization, is powerful strategy to access chiral 2-disubstituted-2,3-dihydro-4-quinolones.¹⁾ However, there are no reports on enantioselective synthesis of 2,2-disubstituted-2,3-dihydro-4-quinolones. Herein, we have developed the chiral phosphoric acid-catalyzed reaction of 2-aminoacetophenones with isatins to give chiral 2,2-disubstituted-2,3-dihydro-4-quinolones in high yields with high enantioselectivities. In addition, DFT calculation proposed a plausible transition state as the origin of stereoselectivity.

Keywords : *Asymmetric synthesis, Organocatalyst, 2,3-Dihydro-4-quinolone, Tetrasubstituted chiral carbon*

4-キノロンは抗菌薬の部分構造に広く含まれており、その類似構造である 2,3-ジヒドロ-4-キノロンは更なる機能改善が期待できる重要な化合物群である。それらの不斉合成法として、2-アミノアセトフェノンとアルデヒドとのイミン形成に続く不斉分子内環化反応が報告されている¹⁾。しかし、2-アミノアセトフェノンとケトン類を用いて、2 位に 4 置換不斉炭素を有する 2,3-ジヒドロ-4-キノロンを立体選択的に合成する手法は報告例が無い。今回我々は、キラルリン酸触媒存在下、2-アミノアセトフェノンとイサチン類を出発原料とした 4 置換不斉炭素を有する 2,3-ジヒドロ-4-キノロンの合成法を開発した。また、密度汎関数法を用い、本反応の立体選択性の発現機構を解明した。



1) Y. Wang *et al.*, *RSC Adv.* **2016**, 6, 25375-25378.

アカデミックプログラム [ポスター] | 23. CIPポスター：ポスター

📅 2024年3月18日(月) 15:45 ~ 17:15 🏢 ポスター会場2 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P2-1vn] 23. CIPポスター

◆ 日本語 ◆ P1. エネルギー

[P2-1vn-01]

放射光X線と中性子の相補利用による燃料電池内部の液水挙動観察

○吉宗 航¹、樋口 雄紀¹、加藤 晃彦¹、日比 章五¹、山口 聡¹、松本 吉弘²、林田 洋寿²、野崎 洋¹、篠原 武尚³、加藤 悟¹ (1. 株式会社 豊田中央研究所、2. 一般財団法人 総合科学研究機構、3. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構)

◆ 日本語 ◆ P1. エネルギー

[P2-1vn-02]

プロトン伝導性共有結合性有機構造体(COF)膜の配向評価

○藤生 浩綺¹、金 甫根¹、西尾 隆宏¹、渡辺 弘紀¹、田部 博康²、篠崎 良太¹、堀毛 悟史²、岡本 拓巳¹ (1. 株式会社デンソー、2. 京大)

◆ 日本語 ◆ P1. エネルギー

[P2-1vn-03]

硫黄系材料SPANの開発および電池創造による世界最軽量二次電池の実現と長時間ドローンフライトの実証

○攪上 健二¹、齊藤 俊介²、攪上 将規³、矢野 亨¹ (1. 株式会社A D E K A、2. うるたま株式会社、3. 群馬大学)

◆ 日本語 ◆ P1. エネルギー

[P2-1vn-04]

有機硫黄化合物を使用した全固体電池用の高容量正極材料開発

○清水 剛志¹、篠田 和希¹、野田 悠成¹、那和 洸星¹、谷藤 尚貴¹、吉川 浩史²、山本 真理³、加藤 敦隆³、高橋 雅也³ (1. 米子工業高等専門学校、2. 関西学院大学、3. 大阪府立産業技術総合研究所)

◆ 日本語 ◆ P1. エネルギー

[P2-1vn-05]

太陽光水分解システムにおけるヘマタイト光電極性能の改善

○隈部 佳孝¹、立川 貴士^{1,2} (1. 神戸大分子フォト、2. 神戸大院理)

◆ 日本語 ◆ P1. エネルギー

[P2-1vn-06]

超弱励起光で駆動する高効率可視-紫外アップコンバージョン

○水上 輝市¹、渡辺 侑哉¹、楊 旻朗¹、楊井 伸浩^{1,2}、安田 琢磨^{1,3}、君塚 信夫^{1,2} (1. 九大院工、2. 九大CMS、3. 九大高等研)

◆ 日本語 ◆ P1. エネルギー

[P2-1vn-07]

フェムト秒時間分解赤外分光法による非フラーレン型アクセプター分子の電荷分離過程の解明

○安達 麟太郎¹、梅山 有和²、今堀 博³、山方 啓¹ (1. 岡山大学、2. 兵庫県立大学、3. 京都大学)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-08]

Mn錯体およびβ-FeOOH触媒とSi太陽電池を用いた高効率太陽光CO₂電解還元

○関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、坂本 直柔¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-09]

マイクロスケールCSTR®による連続フロー合成／酸化および還元事例

○中山 伸之¹、小谷 功²、小谷 研太郎²、土師 浩²、中務 定義² (1. 合同会社理楽工房、2. マックエンジニアリング株式会社)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-10]

CO₂-to-C₃H₇OH変換2核Cu分子触媒の反応機構解明

○坂本 直柔¹、関澤 佳太¹、白井 聡一¹、野中 敬正¹、荒井 健男¹、佐藤 俊介¹、森川 健志¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-11]

温度応答性高分子PNIPAMの相分離現象を用いるマイクロビーズの濃縮法の開発

○山下 ゆい¹、間中 淳^{1,2}、荏原 充宏² (1. 富山高等専門学校、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-12]

水蒸気薄膜蒸留による鯨油中の微量PCB低減法

○岩田 在博¹、小川 友樹¹、猪野 陽佳¹、宮本 美里¹、岸本 充弘²、吉田 幸治³、吉田 貴宏³、安永 玄太⁴、藤瀬 良弘⁴ (1. 山口県産技セ、2. 下関市立大経、3. 吉田総合テクノ、4. 日鯨研)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-13]

アルカリ試薬を添加した亜臨界水を用いたフルオロエラストマーの完全脱フッ素化

○濱浦 尋¹、堀 久男¹、迎 弘文²、藤島 綾音² (1. 神奈川大学、2. ダイキン工業 (株))

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-14]

カルボン酸触媒によるジケトピペラジン類を用いたペプチド合成反応

○今 利真¹、山本 尚¹ (1. 中部大学ペプチド研究センター)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-15]

NO_x吸着剤としてのPd/CHA-Pd担持方法がNO_x脱離温度に与える影響

○大津 岳士¹、鷲山 祥平¹、宇佐美 智也¹、津野地 直²、織田 晃¹、薩摩 篤¹ (1. 名古屋大学大学院、2. 広島大学大学院)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-16]

単層CNTを担体とした金ナノ粒子電極触媒の作成とアルコールの空気酸化反応への応用

○植竹 裕太^{1,2,3}、中村 帆花¹、矢吹 滯斗¹、清水 太陽³、小久保 研³、櫻井 英博^{1,2} (1. 大阪大学、2. 阪大ICS-OTRI、3. 産業技術総合研究所)

◆ 英語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-17]

Introduction to the Chemical Substances Control Act in South Korea

○YOON JIN CHO¹, YOUNGWOO CHON¹ (1. The Univ. of Inha)

◆ 日本語 ◆ P2. 資源・環境・GSC(Green Sustainable Chemistry)

[P2-1vn-18]

生分解性プラスチックへの多環式芳香族炭化水素の吸着と生分解性に及ぼす影響

○日野 彰大¹、山野 尚子¹、川崎 典起¹、中山 敦好¹ (1. 産総研)

◆ 日本語 ◆ P6. 本年度のハイライト分野「バイオマス関連技術」

[P2-1vn-19]

メタクリレートを出発原料に用いた側鎖にエステル基を有する脂肪族ポリエステルの合成

○西村 慎之介¹、金井 亮介¹、古賀 智之¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語 ◆ P6. 本年度のハイライト分野「バイオマス関連技術」

[P2-1vn-20]

Hagfish中間径フィラメントタンパク質のLLPSを介したバイオインスパイアードヒドロゲルの作成

○小林 龍輝¹、近藤 俊輔²、宮 瑾²、並河 英紀¹ (1. 山形大学理学部、2. 山形大学大学院有機材料システム研究科有機材料システム専攻)

◆ 日本語 ◆ P6. 本年度のハイライト分野「バイオマス関連技術」

[P2-1vn-21]

GlcN-GlcNAc間グリコシド結合形成を触媒するキトサナーゼ活性部位の*in silico*設計○小島 摩利子¹、Mehdi Davari²、小野田 晃¹ (1. 北海道大学、2. Leibniz Institute of Plant Biochemistry)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-22]

ソフトロボティクスへの応用に向けての高速有機結晶フォトアクチュエータの開発

○萩原 佑紀¹、長谷部 翔太¹、朝日 透¹、小島 秀子¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-23]

樹脂中における微量のCWO粒子の解析

○藤本 宰平¹、小野 勝史¹、矢野 正樹¹、森本 健寿¹、橋本 直樹¹ (1. 住友金属鉱山株式会社)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-24]

Auアノード溶解反応における電解質の影響

○小澤 真一郎¹、北郷 萌¹、山川 莉輝¹、岡本 庸一¹ (1. 防衛大学校)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-25]

ピリジン残基を有するポリマーへのカチオン性クロロフィル誘導体の修飾とその物性

○小笠原 伸¹、丸本 洋明¹、民秋 均¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-26]

高分子修飾を指向した半導体光触媒と水による炭素-水素結合の官能基化反応

○酒井 裕司¹、森 彰吾²、内山 峰人³、上垣外 正己³、斎藤 進^{2,4} (1. 名大理、2. 名大IRCCS、3. 名大院工、4. 名大院理)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-27]

液晶性有機半導体薄膜の結晶成長にポストアニールが及ぼす影響

○岡 昂徹¹、塩谷 暢貴¹、森 泰蔵¹、長谷川 健¹ (1. 京大 化研)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-28]

電子求引性トリアジン誘導体の開発と近赤外2光子応答性TADF発光材料への応用

○千歳 洋平^{1,2,3}、土屋 陽一³、安達 千波矢^{1,3,4} (1. 九大院工、2. 九大CMS、3. 九大OPERA、4. WPI-I2CNER)

◆ 日本語 ◆ P3. 新素材・材料

[P2-1vn-29]

サステナブル材料としての新規エチレン系熱可塑性エラストマー

○高野 重永¹、黒岩 智佳子¹、石上 淳一¹、鎌田 智子¹、会田 昭二郎¹ (1. 株式会社ブリヂストン)

◆ 英語 ◆ P4. DX関連

[P2-1vn-30]

Verification of required ventilation amount for evaporated gas after inflammable liquid leakage through CFD program

○YOUN HO LEE¹, Youngwoo Chon¹ (1. The Univ. of Inha)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-31]

ムール貝模倣温度応答性可変接着ハイドロゲル

○阿部 博弥¹、吉原 大智¹、照月 大悟¹、西澤 松彦¹ (1. 東北大学)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-32]

植物性多糖類の皮膚バリア機能への作用

○杉田 愛¹、竹内 祐希¹ (1. 協和ファーマケミカル株式会社)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-33]

低分子化合物に結合するRNAアプタマーを用いた動物細胞機能の制御

○福永 圭佑^{1,3}、Dhamodharan Venugopal¹、宮平 奈央¹、野村 陽子¹、Kamila Mustafina^{1,4}、大住 康晃²、高山 耕輔²、金井 章²、横林 洋平¹ (1. 沖縄科学技術大学院大学、2. アステラス製薬、3. 東京工業大学、4. マサチューセッツ工科大学)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-34]

水界面における星形ポリマーの分子構造と生体適合性

○戸谷 匡康^{1,2}、網代 広治²、門川 淳一¹、安藤 剛²、谷原 正夫² (1. 鹿児島大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-35]

ウイルスなどの巨大生体高分子の高効率封入・無毒化を可能にする膜変形リポソーム

○内田 紀之¹、笠 勇之助¹、松原 輝彦²、佐藤 智典²、安楽 泰孝³、村岡 貴博^{1,4} (1. 東京農工大学、2. 慶大理工、3. 東工大院工、4. 神奈川県立産業技術総合研究所)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-36]

体液応答性即時固化液および専用多孔質スポンジの設計と合成：シンプルながら高性能な止血材の実現

○鎌田 宏幸¹、石川 昇平¹、藤澤 彩乃¹、吉川 祐紀¹、松原 和英²、保科 克行²、酒井 崇匡¹ (1. 東大院工、2. 東大院医)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-37]

Amyloid-β40と42の共存下でのアミロイド線維形成に対してガングリオシドGM1が与える影響

○深瀬 貴代¹、並河 英紀² (1. 山形大学大学院理工学研究科、2. 山形大学理学部)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-38]

コレステロール/ラノステロールがDOPC膜物性およびアミロイドβ凝集に与える影響

○秋保 恭平¹、英紀 並河² (1. 山形大学理工学研究科理学専攻、2. 山形大学理学部)

◆ 英語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-39]

男性肌上の皮脂や汗の状態が外観や感触に及ぼす影響

○張 高潔¹、菊池 麻実子¹、寺井 愛¹、章 驥成¹、生垣 信一¹、内藤 智¹ (1. 花王株式会社)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-40]

生体組織の立体培養と回収を可能にする高強度と選択的分解性を兼ね備えた超分子ペプチドゲルの開発

○矢口 敦也¹、味岡 逸樹^{2,3}、村岡 貴博^{1,3} (1. 東京農工大学、2. 東京医科歯科大学、3. 神奈川県立産業技術総合研究所)

◆ 日本語 ◆ P5. 医療・ヘルスケア・バイオテクノロジー

[P2-1vn-41]

多糖を複合化した光架橋ゼラチンハイドロゲル細胞足場の開発

○宮島 浩樹¹、小野寺 晃大¹、八田 裕貴¹、小島 加帆里¹、向井 理¹、丸尾 昭二¹、飯島 一智¹ (1. 横浜国立大学)

放射光 X 線と中性子の相補利用による燃料電池内部の液水挙動観察

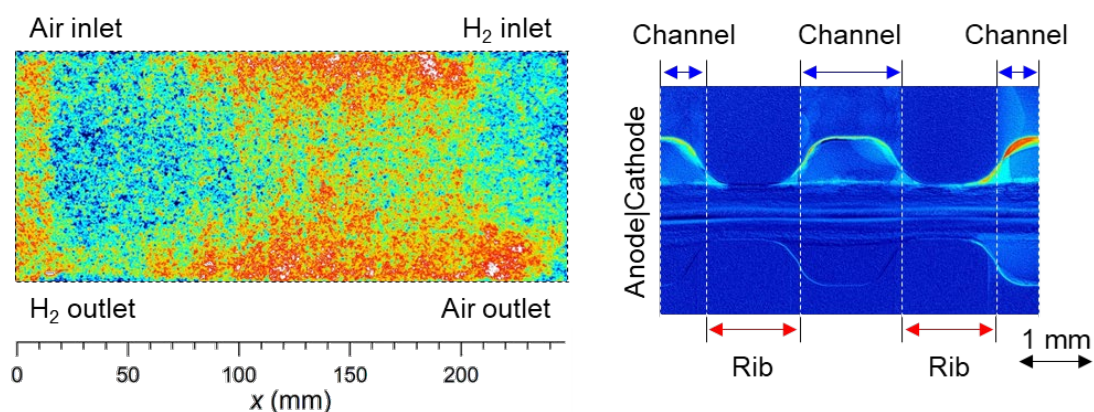
(豊田中研¹・総合科学研究機構²・原子力機構³) ○吉宗 航¹・樋口 雄紀¹・加藤 晃彦¹・日比 章五¹・山口 聡¹・松本 吉弘²・林田 洋寿²・野崎 洋¹・篠原 武尚³・加藤 悟¹

Observation of Water Behavior Inside Polymer Electrolyte Fuel Cells by Complementary Use of Synchrotron X-ray and Neutron Sources (¹*Toyota Central R&D Labs., Inc.*, ²*Comprehensive Research Organization for Science and Society*, ³*Japan Atomic Energy Agency*) ○Wataru Yoshimune,¹ Yuki Higuchi,¹ Akihiko Kato,¹ Satoshi Yamaguchi,¹ Yoshihiro Matsumoto,² Hirotooshi Hayashida,² Hiroshi Nozaki,¹ Takenao Shinohara,³ Satoru Kato¹

A multi-scale water visualization technique inside polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) has been established using operando synchrotron X-ray and neutron radiography. It has been revealed that water back diffusion from the cathode to the anode contributes to the "drainability" inside a practical-sized PEFC for research and development of fuel cell electric vehicles. We will present details of the technique and the recent research results.

Keywords : Fuel Cell Electric Vehicle; Polymer Electrolyte Fuel Cell; Radiography; X-ray; Neutron

放射光 X 線と中性子を用いたオペランド計測技術により、固体高分子形燃料電池内部のマルチスケールな水の可視化技術を確立した。その結果、燃料電池自動車の研究開発に向けた実用的なサイズの固体高分子形燃料電池内部において、空気極から水素極への水の逆拡散が「排水性」に大きく寄与していることを明らかにしている¹⁾。本発表では、構築技術の詳細と最前線の研究成果について報告する。



1) Wataru Yoshimune, Yuki Higuchi, Akihiko Kato, Shogo Hibi, Satoshi Yamaguchi, Yoshihiro Matsumoto, Hirotooshi Hayashida, Hiroshi Nozaki, Takenao Shinohara, Satoru Kato, *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 3485.

プロトン伝導性共有結合有機構造体 (COF) 膜の配向評価

(株式会社デンソー¹・京大 WPI-iCeMS²・京大院理³) ○藤生 浩綺¹・金 甫根¹・西尾 隆宏¹・渡辺弘紀¹・田部 博康²・篠崎 良太¹・堀毛 悟史^{2,3}・岡本 拓巳¹

Orientation analysis for proton-conducting covalent organic framework (COF) membranes (¹DENSO CORPORATION, ²WPI-iCeMS, Kyoto University, ³Graduate School of Science, Kyoto University) ○Koki Fujiu,¹ Masane Kin,¹ Takahiro Nishio,¹ Hiroki Watanabe,¹ Hiroyasu Tabe,² Ryota Shinozaki,¹ Satoshi Horike,³ Takumi Okamoto,¹

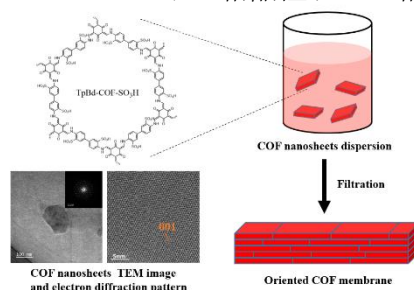
Covalent organic frameworks (COFs) are crystalline organic porous materials with periodic structures consisting of light elements. COFs with acidic groups such as sulfonic acid groups ($-\text{SO}_3\text{H}$) have high proton conductivity through proton transport pathways formed by acidic groups and water retained in the pores, but the conduction mechanism is not clear.

Since two-dimensional COF (2D-COF) membranes have an anisotropic structure, it is important to evaluate the overall orientation of the membrane and the COF nanosheets that form the membrane in order to clarify the mechanism of the proton conduction. In this study, we prepared highly oriented proton-conducting COF (TpBd-COF- SO_3H) membranes and analyzed their orientation by grazing incidence wide-angle X-ray scattering (GI-WAXS). We also analyzed of the crystallinity of COF nanosheets used for the deposition of 2D-COF membranes by transmission electron microscopy (TEM) and electron diffraction.

Keywords : Covalent organic framework (COF), COF nanosheets, proton conductivity, orientation, GI-WAXS

共有結合性有機構造体 (COF) は軽元素で構成された周期構造を有する結晶性の有機多孔質材料である。スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 等の酸性基を付与した COF は、酸性基と COF 細孔内に保持された水から形成されるプロトン輸送パスにより、高いプロトン伝導性を有すると報告されているが、そのメカニズムは明らかになっていない¹⁾。

2 次元 COF 膜は結晶学的に異方的な構造を有するため、高プロトン伝導のメカニズムを明らかにするには、膜の配向性と、膜を構成する COF ナノシートの結晶方位を評価することが重要である。本研究では、プロトン伝導性 2 次元 COF である TpBd-COF- SO_3H の高配向膜を作製し、微小角入射広角 X 線散乱 (GI-WAXS) により、その配向評価を実施した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) と電子線回折により、2 次元 COF 膜の成膜に用いた COF ナノシートの結晶性および結晶方位の評価を実施した。



1) L. Cao, Z. Jiang, *Adv. Mater.*, **2020**, 32, 2005565

謝辞：この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP20003) の結果得られたものです。

硫黄系材料 SPAN の開発および電池創造による世界最軽量二次電池の実現と長時間ドローンフライトの実証

(株式会社 ADEKA¹・うるたま株式会社²・群馬大院理工³) ○ 攪上 健二¹・齊藤 俊介²・攪上 将規³・矢野 亨¹

Development of Sulfur-Based Materials “SPAN” and Battery Creations to Realize a World's Lightest Secondary Battery and Demonstration of Long Drone Flight Time (¹ADEKA CORPORATION, ²URUTAMA, INC., ³Graduate School of Science and Technology, Gunma University) ○ Kenji Kakiage,¹ Shunsuke Saito,² Masaki Kakiage,³ Toru Yano¹

ADEKA has developed sulfur-based cathode active materials “SPAN (sulfurized polyacrylonitrile: ADEKA AMERANSA SAM series)” for next generation lithium-sulfur (Li-S) secondary batteries. In this CSJ annual meeting, we (ADEKA & Gunma Univ.) report on the performance of Li-S secondary battery cells with the SPAN cathodes. An ultra-lightweight cell with the world's highest gravimetric energy density of 803 Wh/kg-cell was achieved by optimizing overall designs of the Li-SPAN pouch cell. In addition, we (ADEKA & URUTAMA) also assembled a 10 V-class Li-SPAN battery pack (246 Wh/kg-pack) and successfully flight-tested a micro-drone using the Li-SPAN battery pack. It was demonstrated that it can fly significantly longer than with usual secondary battery packs.

Keywords : SPAN; Secondary Battery; Lithium-Sulfur (Li-S); World's Lightest Weight; Drone

ADEKA社はSDGs達成のキーとなる次世代二次電池用のメタルフリー硫黄系ポリマー活物質として、硫黄変性ポリアクリロニトリル(SPAN: アデカアメルンサSAMシリーズ)を開発しており、SPANの量産化検討とSPAN正極・Li-metal負極を用いたリチウム-硫黄二次電池(Li-SPAN電池)の設計および性能実証を進めている^{1,2)}。

群馬大学との共同検討により、二次電池セルとして世界最軽量となる重量エネルギー密度 803 Wh/kg-cell (0.05C-rate)を有するLi-SPANセルの実証に成功した(Fig. 1)。

また、うるたま社との共同検討により、Li-SPANセルを6直列したドローン用軽量電池パック[2.27 Ah / 10.3 V / 246 Wh/kg-pack (0.1C-rate)]を試作した。マイクロドローンの飛行試験を行い、LiCoO₂正極・黒鉛負極から構成される現行LiPo電池パックの場合よりも1.8倍長時間フライトできることを実証した(Fig. 2)。

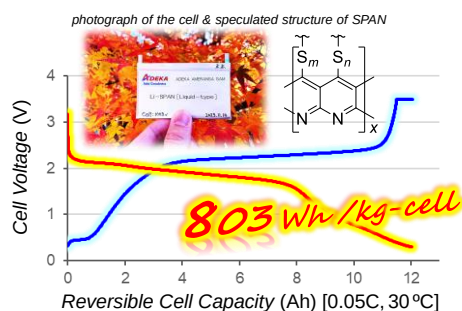


Fig. 1. Ultra-lightweight Li-SPAN pouch cell.



Fig. 2. Drone flight with the Li-SPAN battery pack.

1) 攪上健二 他, 第 64 回電池討論会, 2E17, 2E19 (2023). 2) K. Kakiage et al., Ultra-lightweight rechargeable battery: >750 Wh/kg lithium-sulfur pouch cell (Preprint : <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3215804/v1>).

有機硫黄化合物を使用した全固体電池用の高容量正極材料開発

(米子高等専総¹・関学大工²・大阪産技研³) ○清水剛志¹・篠田和希¹・野田悠成¹・那和洸星¹・谷藤尚貴¹・吉川浩史²・山本真理³・加藤敦隆³・高橋雅也³

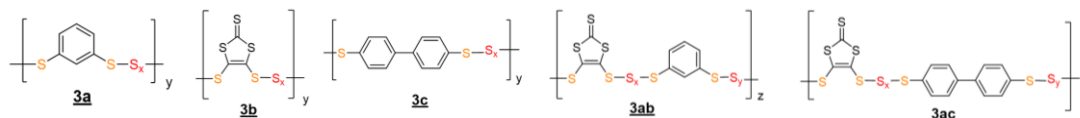
High Capacity All-Solid-State Batteries including Organopolysulfides as Cathode Active Materials (¹*Chemistry and Biochemistry Division, Department of Integrated Engineering, National Institute of Technology, Yonago College*, ²*Graduate School of Engineering, Kwansei Gakuin University*, ³*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○ Takeshi Shimizu¹, Kazuki Shinoda¹, Yusei Noda¹, Kosei Nawa¹, Naoki Tanifuji¹, Hirofumi Yoshikawa², Mari Yamamoto³, Atsutaka Kato³, Masanari Takahashi³

Organopolysulfides, organic compounds synthesized by inverse vulcanization of monomers with radical reactive sites, have been studied as cathode active materials for next-generation rechargeable batteries based on multi-electron redox reaction of disulfide bonds. In this study, we found that 1,3-dithiol-2-thione (DMIT), one of the conductive organic molecules, enhanced the cycle performance, resulting in that the organopolysulfide including DMIT and benzene exhibited the good capacity retention and the high capacity of 1625 mAh g⁻¹ as a cathode active material of an all-solid-state battery.

Keywords : Polysulfide; Inverse vulcanization; Disulfide bond; All-solid-state battery

有機ポリスルフィドは、ラジカル反応点を有するモノマーの逆加硫によって合成される有機化合物であり、ジスルフィド結合の開裂/再結合に基づく高容量次世代蓄電池の正極活物質として有用である^[1]。最近では、有機ジスルフィド化合物をモノマーとした逆加硫法が開発され、多数のジスルフィド結合と様々な有機基を含む有機ポリスルフィドが液系蓄電池の高容量正極活物質として報告された^[2]。しかし、これらには、ジスルフィド結合の開裂時に電解液への溶解性が高くなるため、サイクル特性が低いという問題があった。本研究では、有機基ベンゼン (BZ)、ビフェニル (BP)、1,3-ジチオール-2-チオン (DMIT) を含むジスルフィド化合物をモノマーとした逆加硫によって得た有機ポリスルフィドのサイクル特性を改善するため、固体電解質 Li₃PS₄ を用いた全固体電池を作製した。

上記の合成法により、1 種類の有機基を含む有機ポリスルフィド **3a**, **3b**, **3c**、BZ と DMIT および BP と DMIT の組からなる有機ポリスルフィド **3ab**, **3bc** を得た。これらを正極活物質とした全固体電池は、液系蓄電池よりも高いサイクル特性を示した。特に、**3b** と **3ab** がそれぞれ最も高い容量維持率と容量 1625 mAh g⁻¹ を示し、前者からは DMIT の電子伝導性によって可逆な充放電が進行したこと、後者からは BZ と DMIT を含む平均分子量の小さい有機ポリスルフィド鎖由来の高容量が示唆された。



1) Z. Pan *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2103483.

2) T. Shimizu *et al.*, *Polymers*, **2023**, *15*, 335.

太陽光水分解システムにおけるヘマタイト光電極性能の改善

(神戸大分子フォト¹・神戸大院理²) ○隈部 佳孝¹・立川 貴士^{1,2}

Improving the performance of hematite photoelectrodes for solar water splitting (¹*Molecular Photoscience Research Center, Kobe University*, ²*Graduate School of Science, Kobe University*) ○Yoshitaka Kumabe,¹ Takashi Tachikawa^{1,2}

Hematite possessing a broad absorption band in the visible region has been gathering attention as an ideal anode material for solar water splitting systems due to its theoretically high solar-to-hydrogen conversion efficiency and excellent long-term stability. However, some shortcomings including the small mobility of minority carriers, the short hole diffusion length, and a large variation in the photoelectrochemical performance hinder its practical application. On the other hand, our research group has succeeded in improving the performance of hematite photoelectrodes by mesocrystallization with controlled crystal orientation and alignment of nanoparticles and doping of different elements. In this study, aiming for further performance improvement, we investigated the photoelectrochemical performance of hematite photoelectrodes with more than 40 different elements as dopant. In the electrode fabrication process, the improvement and homogenization of photoelectrochemical performance were achieved by optimizing the cooling process during calcination and subsequent low-temperature annealing.

Keywords : Solar water splitting; Photoelectrode; Hematite

可視光領域に幅広い吸収帯を有するヘマタイトは、理論上の高い太陽光—水素変換効率と優れた長期安定性のため、太陽光水分解システムのアノード材料として注目されている。しかし、電荷キャリアの低い移動度、短い正孔拡散長、光電気化学性能の大きなばらつきがヘマタイトの実用化を妨げている。一方、我々の研究グループではナノ粒子の結晶配向・配列を制御したメソ結晶化と、異種元素のドーピングによりヘマタイト光電極の性能向上に成功した¹⁾。本研究では更なる性能向上を目指し、40種類以上の元素をドーパントとしたヘマタイト光電極の光電気化学測定を行った (Fig. 1a)。また、電極作製プロセスの中で焼成時の冷却過程とその後の低温アニールの条件を最適化することで、電極性能の向上と均一化を達成した (Fig. 1b)。

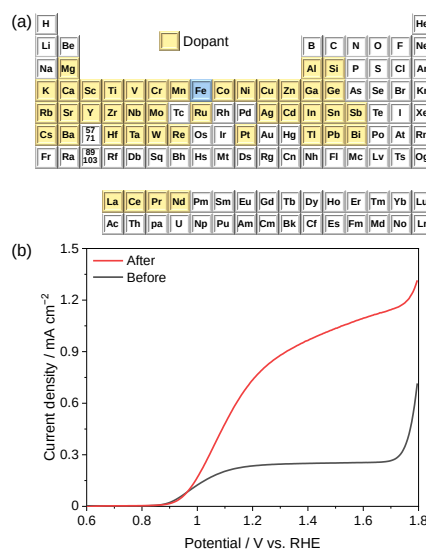


Fig. 1. (a) List of dopants. (b) The photocurrent density-potential curves before and after electrode fabrication process optimization.

1) Interfacial oxygen vacancies yielding long-lived holes in hematite mesocrystal-based photoanodes. Z. Zhang, I. Karimata, H. Nagashima, S. Muto, K. Ohara, K. Sugimoto, T. Tachikawa, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4832.

超弱励起光で駆動する高効率可視-紫外アップコンバージョン

(九大院工¹・九大CMS²・九大高等院³) ○水上 輝市¹・渡辺 侑哉¹・楊 旻朗¹・楊 井 伸浩^{1,2}・安田 琢磨^{1,3}・君塚 信夫^{1,2}

Ultra-low Excitation Intensity Visible-to-UV Photon Upconversion with High Spin Statistical Probability Factor (¹Grad. Sch, Eng., Kyushu Univ., ²CMS, Kyushu Univ., ³IAS, Kyushu Univ.)
○Kiichi Mizukami,¹ Yuya Watanabe,¹ Minlang Yang,¹ Nobuhiro Yanai^{1,2}, Takuma Yasuda,^{1,3} Nobuo Kimizuka^{1,2}

Triplet-triplet annihilation-based photon upconversion (TTA-UC) is an attractive methodology to convert low-energy photons to high-energy photons even under low excitation light, such as sunlight level, and it is expected to be applied to devices for photocatalysis and environmental cleanup. Herein, we have developed a heavy metal-free Vis-to-UV TTA-UC system using a TADF sensitizer and UV annihilator. The system reached a high UC efficiency of over 20%, driven under 1 sun intensity. Furthermore, the statistical probability factor exceeded the theoretical limit of 40%.

Keywords : Photon upconversion; Triplet-triplet annihilation; TADF sensitizer

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、太陽光レベルの低い励起光強度 (~mW cm⁻²) で駆動する波長変換技術であり (**Fig. 1**)、太陽光を利用する太陽電池や光触媒、セラノスティクスなどへの応用が期待されている。これまでに可視-紫外 TTA-UC では、20%を超える高い UC 効率が報告されているが、三重項増感剤に重金属が含まれコストや環境負荷、生体適合性に課題がある^[1]。

本研究では、TADF 増感剤と UV 発光分子を新たに設計・開発し、重金属フリーな可視-紫外 TTA-UC システムを開発した。本システムは太陽光レベル (1.4 mW cm⁻² at 445 nm) の励起光で 20%以上の高い UC 効率を達成し、TTA 後に励起一重項が生成される確率 f 値は理論限界である 40%を超えることに成功した。

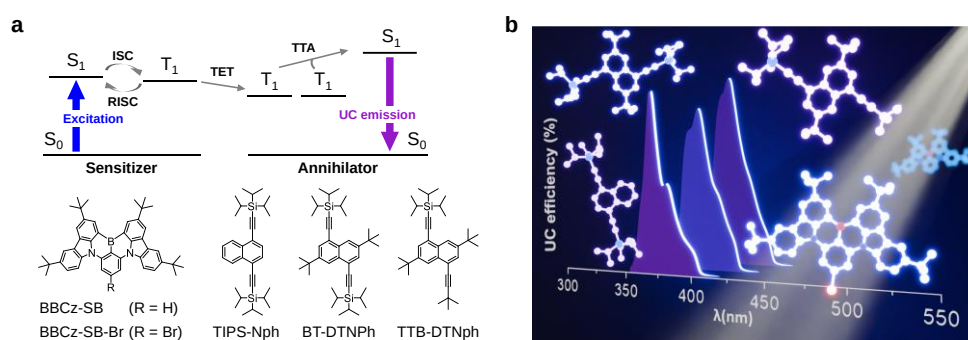


Figure 1. (a) TTA-UC mechanism and chemical structures of TADF photosensitizers and UV annihilators. (b) Schematic illustration of upconverted emission spectra for Vis-to-UV TTA-UC.

[1] N. Harada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 142-147.

フェムト秒時間分解赤外分光法による非フラーレン型アクセプター分子の電荷分離過程の解明

(岡山大学¹・兵庫県立大学²・京都大学³)

○安達 麟太郎¹・梅山 有和²・今堀 博³・山方 啓¹

Charge Separation Kinetics in non-fullerene acceptors by femtosecond time-resolved infrared spectroscopy

(¹Okayama University, ²University of Hyogo, ³Kyoto University)

○Rintaro Adachi,¹ Tomokazu Umeyama,² Hiroshi Imahori,³ Akira Yamakata¹

Non-fullerene acceptors (NFAs) have been extensively studied as organic photovoltaics materials. To further improve the performance, it is essential to understand the behavior of photoexcited charge carriers. In this study, we have examined the photodynamics on several NFAs such as DP2 and DP3 whose side chains were modified from Y6. The vibrational frequency of C≡N group attached to the NFA molecule is sensitive to the change of electron density in the molecules, and hence the femtosecond time-resolved infrared absorption measurements provide the information about the charge separation kinetics. The internal- and intra-molecular charge separation kinetics of these NFAs will be presented at the conference.

Keywords : organic photovoltaics, non-fullerene acceptors, time-resolved IR

非フラーレン型アクセプター分子 (NFAs) は有機薄膜太陽電池材料として、近年盛んに研究されている。さらなる性能向上のためには、光励起キャリアの挙動を詳しく理解することが不可欠である。NFA分子に電子受容部として付与されているC≡N基の伸縮振動数は、電子密度の増加により低波数側にシフトする [1]。そこで本研究では、NFA分子として最も性能が高いY6をベースにその側鎖を修飾したDP2, DP3について、フェムト秒時間分解赤外分光法によりC≡N基の伸縮振動数の変化を調べた (Figure 1)。その結果、DP3に光を照射すると、分子内電子移動によってC≡N基の振動数は2220 cm⁻¹から2200 cm⁻¹に低波数シフトした。一方、PM6やPBDB-Tのようなドナー分子とブレンドすると、2200 cm⁻¹からさらに低波数シフトして2180 cm⁻¹や2150 cm⁻¹にピークが現れた。これらのピークは分子間電荷分離によって生成したアニオン状態に帰属される。これらの結果より、時間分解赤外分光計測により分子内と分子間電荷移動過程を追跡できることを明らかにした。

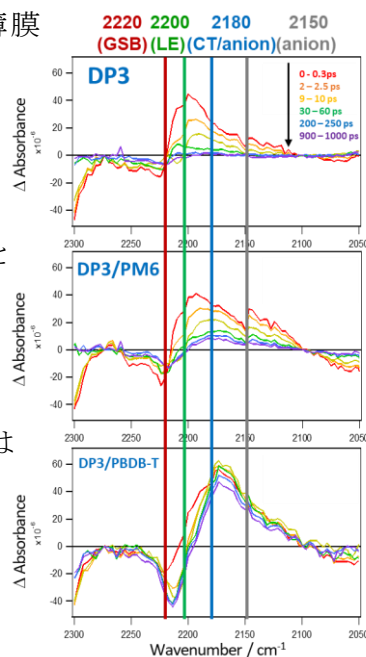


Figure 1
Transient IR absorption spectra of C≡N stretching mode of Non-fullerene acceptor films (DP3) excited by laser pulse (90 fs-duration, 800 nm pump).

[1] S. Jinnai, K. Murayama, K. Nagai, M. Mineshita, K. Kato, A. Muraoka, A. Yamakata, A. Saeki, Y. Kobori, Y. Ie J. Mater. Chem. A, 2022, 10, 20035.

Mn 錯体および β -FeOOH 触媒と Si 太陽電池を用いた高効率太陽光 CO_2 電解還元

(豊田中研¹) 関澤 佳太¹・佐藤 俊介¹・坂本 直柔¹・鈴木 登美子¹・森川 健志¹
 Highly Efficient Solar CO_2 Conversion by Coupling Silicon Solar cells with Gas Diffusion Electrolyzer using Mn(I) Complex and β -FeOOH Catalysts (¹ Toyota Central R&D Labs., Inc.)
 Keita Sekizawa,¹ Shunsuke Sato,¹ Naonari Sakamoto¹, Tomiko M. Suzuki,¹ and Takeshi Morikawa¹

Solar-driven CO_2 electrolysis coupling solar cells with CO_2 electrolysis system is expected to contribute to carbon neutrality. However, the highly efficient solar-driven CO_2 electrolysis system reported previously uses precious metal catalysts for CO_2 electrolysis and requires expensive III-V semiconductors solar cells due to their high overvoltage. In this study, we aimed to drive CO_2 electrolysis at low potential by introducing molecular metal complex catalysts composed of Earth-abundant elements into a gas diffusion flow reactor. As a result, the electrochemical reactor with Mn complexes succeeded in converting CO_2 to CO with 94% selectivity at an extremely low cell voltage of 1.35 V. This CO_2 electrolysis reactor combined with silicon solar cells has realized highly efficient solar-driven CO_2 electrolysis.

Keywords : CO_2 reduction, Artificial Photosynthesis, Molecular Catalyst, Metal Complex, Gas Diffusion Electrode

CO_2 電解システムと太陽電池を直接連結した太陽光 CO_2 電解還元システムは、カーボンニュートラルに向けた有望な手段である。しかし、高い効率を実現するには、希少金属触媒と高価な宇宙用途の太陽電池が必要であり、実用には大きな課題がある。本研究では、資源量の面から実用可能な太陽光 CO_2 電解還元の実現を目指した。 CO_2 還元触媒の Mn 錯体¹⁾と、 H_2O 酸化触媒の Ni 添加 β -FeOOH²⁾を、膜/電極接合体を用いたガス拡散型電解リアクターに導入した。この CO_2 電解還元システムを、市販の単結晶 Si 太陽電池に連結することで、太陽光 CO_2 電解を行った。その結果、Fig.1 に示すように、セル電圧 1.35V で CO 生成のファラデー効率 94% の高選択的な CO_2 電解を達成した。これを Si 太陽電池に接続した太陽光 CO_2 電解還元システムにより、世界最高水準の太陽光変換効率の実証に成功した³⁾。発表では、詳細な反応機構解析を含めて報告する。

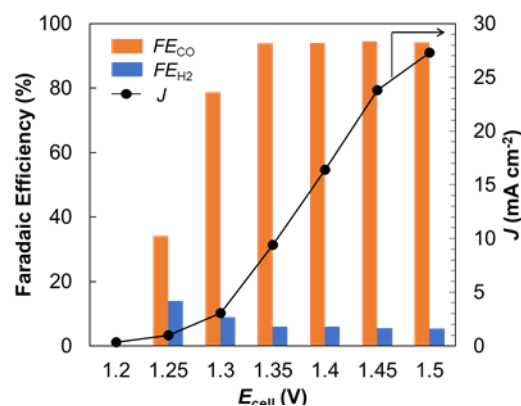


Fig.1. Faraday efficiency (FE) and current density (J) at each cell voltage (E_{cell}) in the CO_2 electrolysis

(1) S. Sato, *et al. ACS Catal.* **2018**, 8, 4452–4458. (2) T. M. Suzuki, *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, 91, 778–786. (3) K. Sekizawa, *et al. submitted*.

謝辞 本成果は、環境省「二酸化炭素の資源化を通じた炭素循環社会モデル構築促進事業」および NEDO「未踏チャレンジ 2050」の委託業務の結果得られた。

マイクロスケール CSTR®による連続フロー合成／酸化および還元事例

(理楽工房¹・マックエンジニアリング²) ○中山伸之¹、小谷功²、小谷研太郎²、土師浩²、中務定義²

Continuous flow synthesis / oxidation and reduction case studies using the Microscale CSTR®

(1. Rigaku Kobo, LLC, 2. MAK Engineering Corporation)○Nobuyuki Nakayama¹, Isao Kotani², Kentaro Kotani², Hiroshi Haji², Sadayoshi Nakatsukasa²

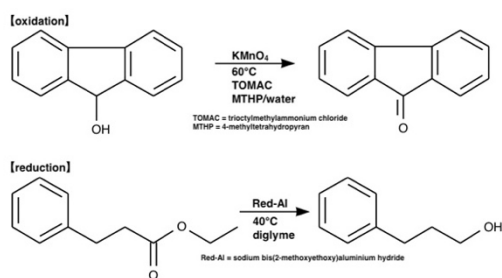
For many years, our group has developed and marketed two types of flow reactors (PFR and CSTR) for laboratory experiments for everyday use. We report here the results of continuous flow synthesis (oxidation and reduction) using one of these flow reactors, the Microscale CSTR®, which gave good results. In addition, this type (CSTR) has been attracting attention in recent years, and several review articles have been reported¹⁾. [Exp.1] 9-Fluorenone was synthesized from 9-fluorenol by continuous flow oxidation (MTHP-water two-phase system with phase transfer catalyst TOMAC, oxidant KMnO₄) (reaction temp. 60°C, residence time 1h, yield >95%). [Exp.2] 3-Phenylpropanol was synthesized from ethyl 3-phenylpropionate by continuous flow reduction (diglyme, reducing agent Red-Al) (reaction temp. 40°C, residence time 1h, 95% yield).

Keywords : continuous stirred tank reactor; CSTR; continuous flow synthesis; oxidation; reduction

当グループでは、長年、普段使いのラボ実験用フローリアクターを 2 方式 (PFR および CSTR) 開発・市販しているが、今回、その一つであるマイクロスケール CSTR®を使って連続フロー合成 (酸化および還元) を行ったところ、良好な結果が得られたので報告する。なお、近年、この方式 (CSTR) が注目されており、総説も複数報告されている¹⁾。

【実験 1】連続フロー酸化 (MTHP-水の二相系、相間移動触媒 TOMAC、酸化剤 KMnO₄ を使用) により、9-フルオレノールから 9-フルオレノンに合成した (反応温度 60°C、滞留時間 1h、収率>95%)。

【実験 2】連続フロー還元 (ジグリム、還元剤 Red-Al を使用) により、3-フェニルプロピオン酸エチルから 3-フェニルプロパノールに合成した (反応温度 40°C、滞留時間 1h、収率 95%)。



1) for example, N. Cherkasov, et al., *React. Chem. Eng.*, **2023**, 8, 266.

謝辞 本研究を行うに当たりご協力頂きました滋賀県工業技術総合センターの皆様へ深く感謝致します。

CO₂-to-C₃H₇OH 変換 2 核 Cu 分子触媒の反応機構解明

(豊田中研)○坂本 直柔・関澤 佳太・白井 聡一・野中 敬正・荒井 健男・佐藤 俊介・森川 健志

Investigation of reaction mechanism of CO₂-to-C₃H₇OH electrochemical conversion dinuclear Cu molecular catalysis. (Toyota Central R&D Labs., Inc.) ○Naonari Sakamoto, Keita Sekizawa, Soichi Shirai, Takamasa Nonaka, Takeo Arai, Shunsuke Sato and Takeshi Morikawa

Propanol (C₃H₇OH), requiring three CO₂ molecules, 18 electrons, and 18 protons was demonstrated to produce using a dinuclear Cu molecular catalyst capable of CO₂ adsorption and reaction intermediate retention, via a CO₂ electroreduction in aqueous solution[1]. The reaction mechanism to produce propanol from CO₂ involves over 40 processes, with unknown details. Herein, we investigated the detection of key reaction intermediates up to the formation of C₃ coupling species using *operando* surface-enhanced Raman scattering (SERS) analysis. To identify the observed reaction intermediates and to elucidate the reaction mechanism for the formation of C₃ products, DFT calculations were performed. Excellent agreement between the peaks extracted from comparing the SERS and DFT simulation spectra strongly supports the computationally inferred reaction mechanism proceeding at room temperature and applied potential. The analysis of transition state structures indicates that a crucial role in the C-C coupling progression within the Cu dinuclear molecular metal complex is forming a CO₂/CO-reduced intermediate species that forms a bridging intermediate between the two Cu active sites. The bridging intermediate can adjust the Cu-Cu distance as it progresses, drawing reducing species to one Cu side and accepting substrate on the other Cu side. New molecular design guidelines are provided as one of the basic structures of molecular catalysts for the synthesis of CO₂ reduction products that require C-C coupling.

Keywords: CO₂/CO reduction, Molecular catalyst, *operando* analysis, Reaction mechanism

3 分子の CO₂ と 18 電子、18 プロトンが必要とするプロパノール生成を、CO₂ の吸着・保持能力と反応中間体の保持能力を兼ね備えた新規 Cu₂ 核分子触媒による水溶液中 CO₂ 電解還元反応で実証した。CO₂ からプロパノール生成までの反応機構は 40 以上の過程を経由する極めて複雑なものであり、その詳細は不明であった。

本発表では、局在表面プラズモン共鳴を利用した *operando* 分光分析を用い、DFT 計算と組み合わせることで C₃ カップリング種生成までの主要な反応中間体の検出・同定を検討した。さらに ¹³CO₂ を用いた標識実験および一酸化炭素(CO)還元反応の結果も基にして、C-C カップリング反応が進行する鍵は、2 つの銅活性サイト間に橋渡し中間体を形成する CO₂/CO 還元反応中間体の形成にあることが示唆された。反応中間体は 2 つの銅中心間の距離を柔軟に変化させながら一方の Cu 側に還元種を引き寄せ、他方の Cu 側に新たな CO₂/CO を受け入れることが DFT 計算から示唆された。CO₂/CO や反応中間体を保持でき、柔軟な活性点を有する銅 2 核分子触媒は、C-C カップリングを必要とする還元生成物の高選択的生成の実現が期待される。

温度応答性高分子 PNIPAM の相分離現象を用いる マイクロビーズの濃縮法の開発

(富山高等専門学校¹・国立研究開発法人物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センター スマートポリマーグループ²) ○山下 ゆい¹・間中 淳^{1,2}・荏原 充宏²
Development of microbeads concentration method using phase separation phenomenon with temperature-responsive polymer PNIPAM (¹ National Institute of Technology, Toyama College, ²Smart Polymer Group, Polymer and Biomaterials Research Center, National Institute for Materials Science) ○Yui Yamashita,¹ Atsushi Manaka,^{1,2} Mitsuhiro Ebara²

Microbeads (MB) is very small size of microplastic, and their small particle size makes them difficult to use conventional microplastic analysis because of difficult to collect and decrease of analytical sensitivity. On the other hand, *N*-isopropylacrylamide (PNIPAM) produce small size of gel phase by temperature-dependance phase separation, and we found that MB are concentrated to the gel phase. Based on these findings, the objective this study is development of highly efficient concentration technique for microbeads with PNIPAM. As a result, it was observed that plastic particles were accumulated in the concentrated phase. Furthermore, using Raman microscope, mixed sample with polyethylene and polystyrene could be identified.

Keywords : Micro Beads; Poly *N*-isopropylacrylamide (PNIPAM); Concentration

マイクロビーズ (MB) は 0.5 mm 以下の非常に微小なマイクロプラスチックであり、微小であるゆえに生体への吸収性、有機汚染物質の吸着性が高くなるだけでなく、分析する際の捕集が難しく、FT-IR での検出感度の低下等、従来のマイクロプラスチックの分析手法が適用しにくい課題がある。一方、ポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) は低温で水溶性、32°Cを境に高温になると疎水性となるため、加温することで相分離しゲル状の沈殿物を生成する¹⁾。このゲル相に種々の MB が高効率で抽出されることを見出した。そのため、本研究では PNIPAM の相分離現象を用いた MB の高効率な濃縮分離技術の開発を検討した (Fig.1)。

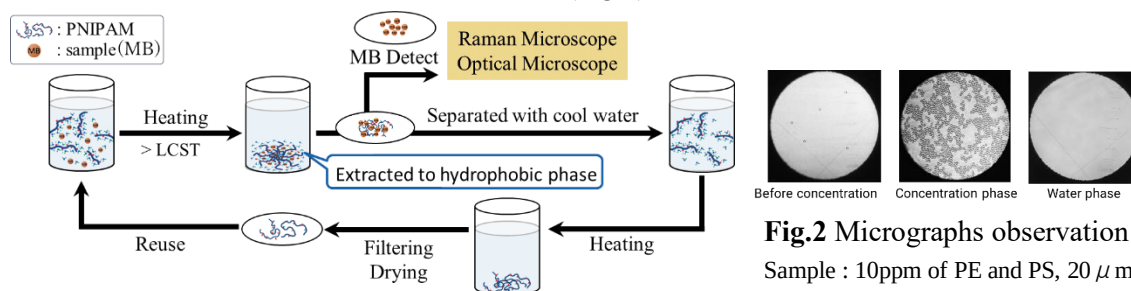


Fig.1 Overview of MB concentration method with PNIPAM

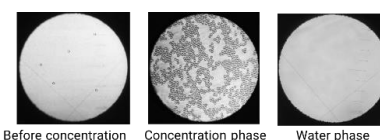


Fig.2 Micrographs observation
Sample : 10ppm of PE and PS, 20 μ m,
magnification : 100 times

その結果、光学顕微鏡観察において Fig.2 のように、各プラスチック微粒子が濃縮相に集積することが確認できた。また、ラマン顕微鏡を用いることで、濃縮相中のポリエチレンとポリスチレン試料のラマンスペクトルを確認することができ、混合試料中の分別同定することが可能であった。さらに、使用した PNIPAM を約 90%回収することができ繰り返し使用できることが分かった。

1) Ahmed Nabil, Erika Yoshihara, Keita Hironaka, Ayman A Hassan, Gamal Shiha, Mitsuhiro Ebara, *Computational and Structural Biotechnology Journal*, **19**:3609-3617(2021).

水蒸気薄膜蒸留による鯨油中の微量 PCB 低減法

(山口県産技セ¹・下関市立大経²・吉田総合テクノ³・日鯨研⁴) ○岩田 在博¹・小川友樹¹・猪野 陽佳¹・宮本 美里¹・岸本 充弘²・吉田 幸治³・吉田 貴宏³・安永 玄太⁴・藤瀬 良弘⁴

Reduction of Trace PCBs in Whale Oil by Steam Thin Film Distillation (¹Yamaguchi Prefectural Industrial Technology Institute, ²Department of Economics, Shimonoseki City University, ³Yoshida Sogo Techno Co., Ltd., ⁴The Institute of Cetacean Research) ○Arihiro Iwata,¹ Tomoki Ogawa,¹ Haruka Ino,¹ Misato Miyamoto,¹ Mitsuhiro Kishimoto,² Kouji Yoshida,³ Takahiro Yoshida,³ Genta Yasunaga,⁴ Yoshihiro Fujise⁴

Since PCBs are fat-soluble, it is difficult to remove PCBs contained in fats and oils. Because cetaceans are at the top of the food chain, they may contain trace amounts of PCBs in their whale oil, depending on the area where they were caught. In this study, we examined a steam thin film distillation method to reduce PCBs in oil of common minke whale. It was found that whale oil containing 0.76ppm of PCBs could be prepared and emulsion was formed by adding water to whale oil, and thin-film distillation under reduced pressure could efficiently reduce PCBs (Japanese Patent Application No. 2023-146282). Steam thin film distillation is considered to be effective in removing PCBs in fats and oils.

Keywords : PCBs; Oils and Fats; Steam Thin Film Distillation

PCB（ポリ塩化ビフェニル）は、慢性毒性が認められる有機塩素化合物であり脂溶性のために生体内に取り込まれやすく、さらに残留性も高いことが知られている。鯨類は食物連鎖の頂点にあるため、捕獲海域によっては、鯨油中に微量の PCB を含んでいることがある。油脂中に含有する PCB を除去することが困難であった。本研究では、鯨油中の PCB 含有率を低減するため水蒸気薄膜蒸留法を検討した。0.76ppm の PCB を含んだミンク鯨油を調製し、鯨油に水を添加してエマルジョンを形成し、減圧下で薄膜蒸留を行うと効率よく PCB を低減できることを見出した(特願 2023-146282)。水蒸気薄膜蒸留は、油脂中の PCB 除去に有効であると考えられる。回収率の問題 (Fig 1)、また蒸留操作の熱の影響により、DHA などの高度不飽和脂肪酸の含有率が低下

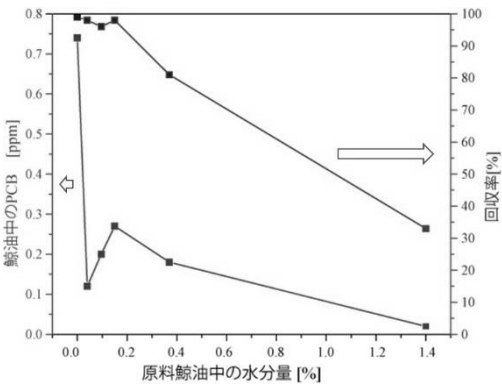


Fig 1 原料鯨油中の水分量と薄膜蒸留の結果

する問題があり (Table 1)、今後改良を進めることで油脂産業で利用されることが期待される。

Table 1 蒸留前後の高度不飽和脂肪酸の組成比

	PCB[ppm]	DHA[%]	EPA[%]	DPA[%]
原料	0.76	8.4	8.4	3.5
水分量0%	0.74	7.9	8.2	3.4
水分量0.04%	0.12	7.6	8.6	3.5
水分量0.096%	0.20	6.7	7.7	3.2
水分量0.15%	0.27	7.0	8.0	3.3
水分量0.37%	0.18	7.0	7.9	3.2
水分量1.4%	0.02	7.0	7.8	3.3

Complete defluorination of fluoroelastomer FKMs using subcritical water with alkaline reagents

(¹Graduate School of Science, Kanagawa University, ²Technology Innovation Center, Daikin Industries, Ltd) ○Jin Hamaura,¹ Hisao Hori,¹ Hirofumi Mukae,² Ayane Fujishima²

Keywords: Subcritical water; Fluoroelastomer; Defluorination; Recycling; Artificial Fluorspar

Fluoroelastomer FKMs, which consist of vinylidene fluoride (VDF) and other monomers, are functional rubber materials widely used for fuel tube, gaskets, O-rings, electric wiring etc., owing to their high heat-, chemical resistances and high insulation. However, their recycling technologies are not fully established. These wastes can be treated by incineration. However, it requires high energy. In addition, the mine production of high-purity fluorspar (CaF₂ ore), the raw material for all fluoropolymers including FKMS, is limited in a few countries. If these materials are completely decomposed to F⁻ ions, F⁻ ions can be converted into CaF₂ by a reaction with Ca²⁺ ions. Herein we report complete defluorination of two FKMs, by use of subcritical water with alkaline reagents¹⁾. The first FKM is an “uncrosslinked FKM”, i.e., a poly(VDF-co-HFP) copolymer ($x/y = 78/22$) and the second FKM is a “crosslinked FKM”, which consisted of the copolymer cured with peroxide and carbon black.

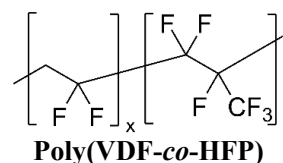


Fig. 1 shows KOH concentration dependences of the amounts of F⁻ and total organic carbon (TOC) formed in the reaction solutions, obtained from the reactions of (a) uncrosslinked- and (b) crosslinked FKMs at 250 °C for 6 h. The F⁻ and TOC amounts increased with increasing KOH concentration. When 0.5 M of [KOH] was used, the F⁻ yields reached 102% and 101% for the uncrosslinked and crosslinked FKMs, respectively. The reactions caused residues. Raman spectroscopy indicated that the residue consisted of amorphous carbon. Formation of CaF₂ from the F⁻ ions obtained will also be reported at the presentation.

1) J. Hamaura, H. Hori, A. Fujishima, H. Mukae, *Molecules*, **2023**, 28, 7057.

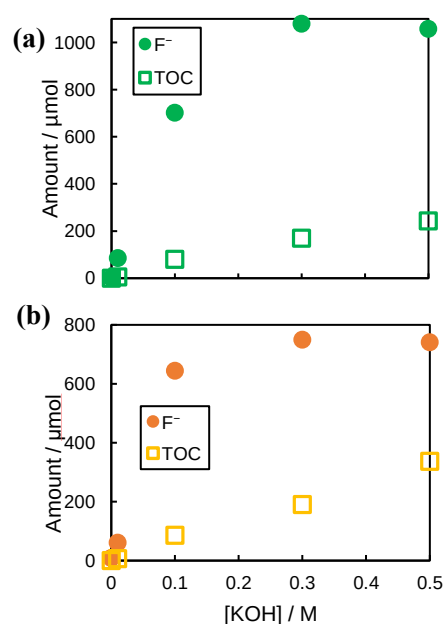


Fig. 1. Effect of KOH concentration on the amounts of F⁻ and TOC from (a) uncrosslinked and (b) crosslinked FKMs. Reactions were carried out at 250 °C for 6 h.

カルボン酸触媒によるジケトピペラジン類を用いたペプチド合成反応

(中部大ペプチド研究センター) ○今 利真・山本 尚

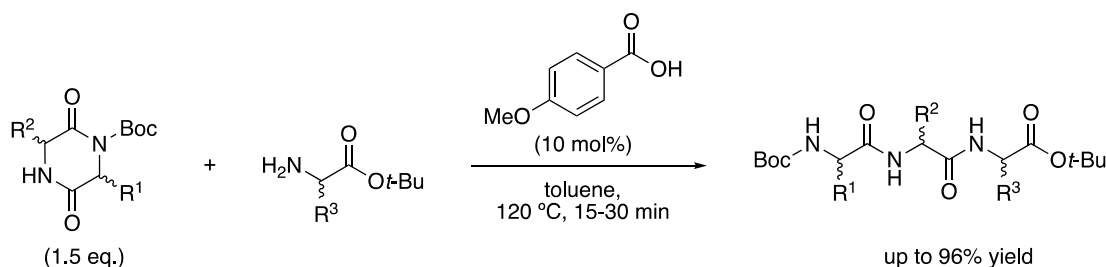
Carboxylic Acid-Catalyzed Peptide Synthesis Using Diketopiperazine (*Peptide Research Center, Chubu University*) ○Kazumasa Kon, Hisashi Yamamoto

Previously, we reported the peptide elongation reaction between diketopiperazines and amino esters under neat condition to further various tripeptides.¹⁾ However, this reaction has room for improvement in reaction efficacy, because long reaction times (over 12 h) are necessary to synthesize tripeptides in high yields. In this investigation, we developed that carboxylic acid catalyzed peptide elongation reaction between diketopiperazines and amino esters. This carboxylic acid-catalyzed peptide elongation reaction gave the corresponding tripeptides in high yield within 15-30 min. In this presentation, I will report the investigation of the reaction conditions, and substrate scopes.

Keywords : Peptide synthesis; Diketopiperazines; Tripeptides; Carboxylic acid; Catalyst

ペプチド類は様々な生物活性化合物や医薬品などに含まれる重要な化合物である。従来の縮合剤を用いた合成法は多量の廃棄物を排出するため、廃棄物の低減を目指した縮合剤を用いない触媒的ペプチド合成法の開発が近年盛んに行われている。しかし、これまで報告されている触媒的ペプチド合成法は高い収率を得るために長時間の反応時間を必要としており反応効率に課題がある。その為、より効率的な触媒的ペプチド合成法の開発が望まれている。

一方既に当研究室では、ジケトピペラジン類とアミノエステル類とのアミド交換反応が触媒非存在下で進行し、対応するトリペプチドが良好な収率で得られることを報告している¹⁾。しかし、良好な収率でトリペプチドを得るには最短でも 12 時間と長い反応時間を必要とし、反応効率に課題があった。そこで本研究ではより効率的な触媒的ペプチド合成法の開発を目指し、本反応に対して有効な触媒の検討を行なった。その結果、カルボン酸触媒が良好な触媒活性を示した。中でも *p*-メトキシ安息香酸が最も高い触媒活性を有し、本触媒による反応は最短 15 分と非常に短い反応時間で目的とするトリペプチドを高い収率で与えた。



1) W. Muramatsu, H. Yamamoto, *Chem. Sci.* **2023**, 13, 6309-6315.

NO_x 吸着材としての Pd/CHA

- Pd 担持方法が NO_x 脱離温度に与える影響 -

(名大院¹・広大院²) ○大津 岳士¹、鷲山 祥平¹、宇佐美 智也¹、津野地 直²、織田 晃¹、薩摩 篤¹

Pd/CHA as a NO_x Adsorber – The Effect of Pd Loading methods on NO_x Desorption Temperature- (1. Nagoya University, 2. Hiroshima University) ○Takeshi Ohtsu¹, Shohei Washiyama¹, Tomoya Usami¹, Nao Tsunoji², Akira Oda¹, Atsushi Satsuma¹

As diesel engine efficiency improves, NO_x reduction at lower temperatures below active window of NH₃-SCR catalysts is desired. Passive NO_x Adsorber (PNA) using Pd-supported zeolite (Pd/CHA) is proposed¹. Controlling the NO_x desorption temperature and the adsorption amount are important, and it is necessary to clarify the relationship between the Pd species and the PNA performances. In this study, we investigated the effects of Pd loading methods. A 1wt% of Pd was introduced using three different methods. As shown in Fig. 1A, Pd/CHA showed different NO_x desorption profiles. NO_x desorbed from Imp mainly below 300°C. The contribution of aggregated Pd species was suggested by CO-FTIR. As for HTA, the desorption peaks around 190 °C, 270 °C are characteristic, which were assigned as NO₃⁻(monodentate) and Pd⁺-NO by NO-FTIR (Fig. 1B), respectively.

Keywords : Passive NO_x Adsorber; CHA zeolite; Pd loaded material; Diesel Vehicles

ディーゼルエンジンの効率向上に伴い NH₃-SCR 触媒で浄化困難な低温での NO_x 処理が課題となっている。そこで Pd 担持ゼオライト(Pd/CHA)を利用した、低温 NO_x 吸着材料 (PNA) が提案されている¹。実用化には NO_x の脱離温度制御と吸着量向上が重要であり、Pd 導入量、ゼオライト、調製法に依存して形成される Pd 種との関係解明が求められている。本研究では、Pd 導入法の効果を検討した。Fig. 1A に示すように、Pd 1wt%を異なる方法で担持した Pd/CHA は異なる NO_x 脱離温度特性を示した。Imp では主に 300°C以下で NO_x が脱離し、CO-FTIR から Pd 凝集種の寄与が示唆された。HTA では 190°C、270°C付近の脱離 NO_x が特徴的で、IR スペクトル(Fig. 1B)からそれぞれ NO₃⁻(monodentate)、Pd⁺-NO に帰属された。

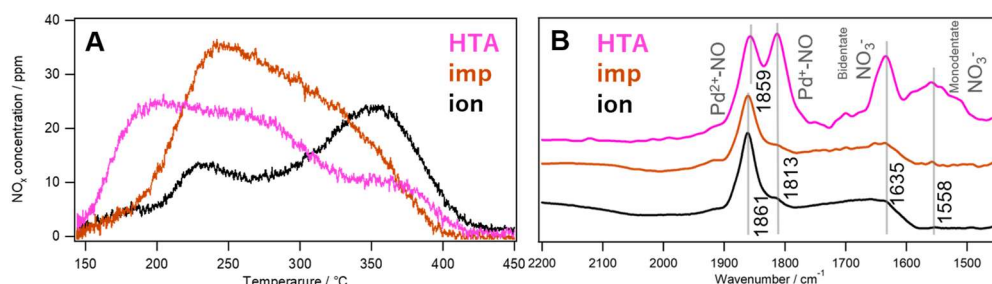


Fig. 1A NO_x Temperature Programmed Desorption profiles of Pd/CHA in a flow of 8% O₂ (ion: ion exchange, imp: impregnation, HTA: Hydrothermal Aging), **Fig. 1B** FT-IR spectra of adsorbed NO_x on Pd/CHA at 150 °C.

1. Chen, H. Y. *et al. Catal. Letters* **146**, 1706–1711 (2016).

単層 CNT を担体とした金ナノ粒子電極触媒の作成とアルコールの空気酸化反応への応用

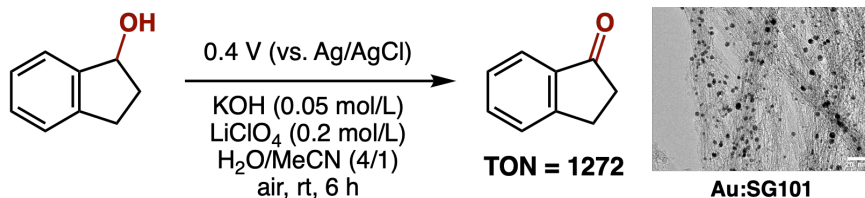
(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²・産総研³) ○植竹 裕太^{1,2,3}・中村 帆花¹・矢吹 滯斗¹・清水 太陽³・小久保 研³・櫻井 英博^{1,2}

Preparation of gold nanoparticle electrocatalysts supported by single-walled CNTs and their application to aerobic oxidation of alcohols under electrochemical conditions (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ²*ICS-OTRI, Osaka University*, ³*AIST*) ○Yuta Uetake^{1,2,3}, Honoka Nakamura¹, Yabuki Rento¹, Taiyo Shimizu³, Ken Kokubo³, Sakurai Hidehiro^{1,2}

Electrochemical synthesis is increasingly recognized as a clean and powerful method for organic synthesis. Meanwhile, the use of electrocatalyst having nanometals have not been investigated in the fields of organic synthesis. Gold nanoparticles were immobilized on a single-walled CNT (SG101) using HAuCl₄ and NaBH₄ to give a water dispersion of Au:SG101 (3.4±0.6 nm). An electrocatalyst paper was fabricated through several simple processes such as filtration, drying and pressing, affording Au:SG101 buckypaper. This was applied for an aerobic oxidation of benzyl alcohol under electrochemical conditions, yielding corresponding ketone.

Keywords : electrochemical synthesis; electrocatalysts; carbon nanotube; gold nanoparticle; aerobic oxidation

ナノサイズの金属微粒子で修飾された電極触媒は燃料電池分野で広く研究されているが、有機電解合成におけるその活用は限定的である^{1,2)}。本研究では、単層 CNT 固定化金ナノ粒子触媒を用いた電極触媒の作成と、アルコールの空気酸化反応における電極触媒の役割について検討した。単層 CNT として SG101 (Zeonano[®]SG101)^{3,4)}を用い、NaBH₄還元を行うことで Au:SG101 (particle size: 3.4 ± 0.6 nm) の水分散液を調製し、得られた分散液を濾過・乾燥・加圧成形することで Au:SG101 バックーパーを作成した。作成した Au:SG101 ペーパーをカソードに用いてアルコールの空気酸化反応を行ったところ、0.4 V (Ag/AgCl)の電圧印加条件下で反応が進行し対応するケトンが得られた。



- 1) S. Harwood, M. Palkowitz, C. Gannett, P. Perez, Z. Yao, L. Sun, H. Abruña, S. Anderson, P. Baran, *Science* **2022**, 375, 745.
- 2) T. Suga, N. Shida, M. Atobe, *Electrochem. Commun.*, **2021**, 124, 106944.
- 3) H. Yoon, M. Yamashita, S. Ata, D. N. Futaba, T. Yamada, K. Hata, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 3907.
- 4) T. Shimizu, H. Nakajima, K. Kobashi, T. Yamada, K. Hata, *Mater. Lett.* **2021**, 304, 130620.

Comparative study on the chemical regulation law systems of Korea and Japan: Focusing on registration of chemicals less than 1 ton

(¹*Graduate School of Engineering, Inha University*, ²*Professor of Engineering, Inha University*) ○YoonJin Cho,¹ Youngwoo Chon²

Keywords: Registration and Evaluation, etc. of Chemicals, REACH

Since 1991, South Korea has regulated chemicals through the "Toxic Chemical Control Act" However, incidents such as the 2011 humidifier disinfectant tragedy and the 2012 Gumi hydrofluoric acid leakage accident prompted amendments to the legislation, resulting in the enactment of the "Chemical Substance Control Act" and the "Act on the Registration and Evaluation, etc. of Chemicals" in 2015. Similarly, Japan revised its Chemical Substances Control Law in alignment with the European Union's 'REACH' regulation in 2015, demonstrating a shared goal of stringent management to prevent accidents caused by hazardous chemicals.

Recently, there has been an active movement to differentiate registration application data for chemical substances with an annual manufacturing import volume of less than 1 ton depending on the characteristics and use. In particular, discussions are underway on easing the reporting exemption requirements for new chemical substances intended to be imported in quantities of less than 0.1 tons. These efforts are mainly aimed at lowering the burden on small quantities and chemical substances for research and development purposes, and to support small and medium-sized companies to more smoothly implement the "Act on the Registration and Evaluation, etc. of Chemicals"

Therefore, this research aims to conduct a comparative analysis of legal frameworks in Japan and South Korea, specifically focusing on the registration systems for chemicals with annual production or import quantities below 1 ton.

生分解性プラスチックへの多環式芳香族炭化水素の吸着と生分解性に及ぼす影響

(産総研¹⁾ ○日野 彰大¹・山野 尚子¹・川崎 典起¹・中山 敦好¹

Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) on biodegradable plastics and its effect on biodegradability (¹AIST) ○Shodai Hino¹, Naoko Yamano¹, Norioki Kawasaki¹, Atsuyoshi Nakayama¹

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are released into the environment from vehicle exhaust and cigarette smoking and have also been detected in seawater. Plastics are expected to readily adsorb PAHs due to their relatively high hydrophobicity. We have reported that antimicrobial properties on biodegradable plastic surfaces can suppress biodegradability.¹ It has also been found that increasing the hydrophobicity of the surface also reduces biodegradability.² Therefore, there is concern that the toxicity and hydrophobicity of PAHs may reduce their biodegradability after surface adsorption. In this study, the effect of PAHs adsorption on biodegradability was investigated.

Keywords : Biodegradable plastic; Adsorption; Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)

多環式芳香族炭化水素 (PAHs) は、自動車の排気ガスやタバコの喫煙などから環境中に放出されており、海水中でも検出されている。プラスチックは比較的疎水性が高いため、PAHs を容易に吸着すると予想される。当グループでは生分解性プラスチック表面に抗菌性を付与すると、生分解性を抑制できることを報告している¹⁾。また、表面の疎水性が高まることでも生分解性が低下することが分かっている²⁾。したがって、PAHs が有する毒性や疎水性によって、表面吸着後に生分解性が低下することが懸念される。そこで本研究では、PAHs の吸着による生分解性に対する影響について検討したので報告する。

謝辞：本研究は、JSPS 科研費(Grant No.22K18051)の支援によって得られた。

- 1) 日野 他, 光増感剤を用いた生分解性樹脂の分解抑制, 日本化学会 第 103 春季年会, P2-1vn-17 (2023).
- 2) N. Yamano, N. Kawasaki, M. Oshima, A. Nakayama, Polyamide 4 with long-chain fatty acid groups – Suppressing the biodegradability of biodegradable polymers, *Polym. Degrad. Stabil.*, **108**, 116-122 (2014).

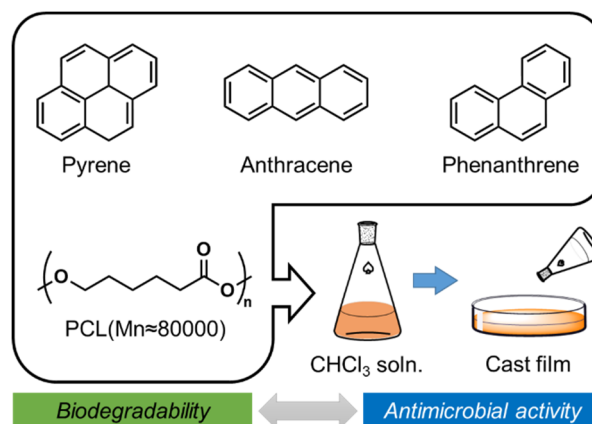


Fig. The schematic of experiment of this study.

メタクリレートを出発原料に用いた側鎖にエステル基を有する脂肪族ポリエステルの合成

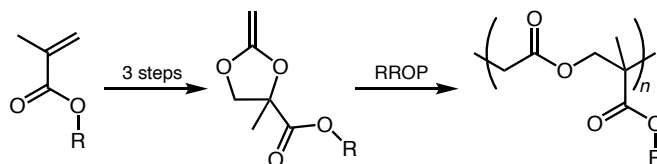
(同志社大理工¹⁾) ○西村 慎之介¹・金井 亮介¹・古賀 智之¹

Aliphatic Polyesters with Ester-Functionalized Side Chain Synthesized from Methacrylates
(¹*Faculty of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Shin-nosuke Nishimura,¹ ○Ryosuke Kanai,¹ Tomoyuki Koga¹

From the perspective of sustainable development goals (SDGs), development of biodegradable polyesters derived from biomass, replacing conventional polymers, is urgently needed. However, chemical structures of readily available biomass-derived monomers are limited; therefore, resultant polyesters have minimal variation in chemical structure, making it challenging to expand material properties and functionality. In this study, we focused on methacrylates (MAs) as a novel raw material for polyesters. MAs are known to be producible from biomass.¹⁾ However, poly(methacrylate) obtained through conventional vinyl polymerization of MAs is non-biodegradable. We converted MAs through a three-step reaction into five-membered cyclic ketene acetals (CKA-MAs) which are radical ring-opening polymerizable. Because of resonance stabilization of radicals generated by β -cleavage, polymerization of CKA-MAs underwent with 100% ring-opening efficiency, resulting in the aliphatic polyesters with ester-functionalized side chain with high molecular weights.

Keywords : *Methacrylates; Aliphatic Polyesters; Cyclic Ketene Acetals; Radical Ring-Opening Polymerization; Biodegradable*

持続可能な開発目標 (SDGs) の観点から、汎用高分子に置き換わるバイオマス由来の生分解性ポリエステルの開発が急務である。一方で、製造可能なバイオマス由来モノマーの構造が限られるため、得られるポリエステルの化学構造もバリエーションが少なく、材料特性や機能性の拡張が難しい。そこで本研究では、新たなポリエステルの原料としてメタクリレート (MAs) に着目した。MAs はバイオマスから製造できることが知られている¹⁾。しかしながら、通常のビニル重合によって得られるポリメタクリレート (PMAs) は非生分解性である。本研究では、MAs を三段階の反応を経て5員環の環状ケテンアセタール (CKA-MAs) に変換し、ラジカル開環重合性のモノマーへと誘導した。CKA-MAs は β 開裂により生じるラジカルが共鳴安定化されるため、100%の開環率で重合が進行し、分子量が数万程度の側鎖にエステル基を有する脂肪族ポリエステルが得られることがわかった。



1) Single-Step Production of Bio-Based Methyl Methacrylate from Biomass-Derived Organic Acids Using Solid Catalyst Material for Cascade Decarboxylation–Esterification Reactions. A. Bohre, K. Avasthi, U. Novak, B. Likozar, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9, 2902.

Hagfish 中間径フィラメントタンパク質の LLPS を介したバイオインスパイアードヒドロゲルの形成

(山形大学理学部¹・山形大学大学院有機材料システム研究科有機材料システム専攻²)
○小林 龍輝¹・近藤 俊輔²・宮 瑾²・並河 英紀¹

Formation of Bioinspired Hydrogels via LLPS of Hagfish Intermediate Filament Protein (¹Faculty of Science, Yamagata University, ²Department of Organic Materials Science, Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University) ○Ryuki Kobayashi,¹ Syunsuke Kondo,² Jin Gong,² Hideki Nabika¹

Bioinspired materials inspired by the unique functions of living animals are useful. We focused on the defense function of Hagfish and investigated how intermediate filament protein (IF protein) in the exudate released in response to external stimuli are structured in vivo. We found that IF protein from Hagfish organisms has a low-complexity domain (LCD) and undergoes liquid-liquid phase separation (LLPS) in phosphate buffer solution in the presence of polymers and electrolytes that mimic the intracellular environment. Furthermore, hydrogelation was also observed, with loss of fluidity from a liquid-like state to a liquid-solid transition. We present the conditions for LLPS generation of IF protein and the properties of the hydrogels formed, with results that support the application of Hagfish IF protein to material development and a model of pathological aggregation associated with intracellular LLPS of proteins.

Keywords : *Liquid-Liquid Phase Separation; Bioinspired Materials; Intermediate Filament Protein; Hydrogelation; Low Complexity Domain*

生体が備える特徴的な機能から着想を得たバイオインスパイアード材料の開発は有用である。我々は Hagfish の生体防御機能に着目し、外的刺激に応答して放出される滲出液内に含まれる中間径フィラメントタンパク質 (IF protein) が細胞内においてどのようなメカニズムに従い構造化しているのかを解明し、生体由来線維タンパク質を用いた環境志向の材料開発へ向けた知見を得る事を目指した。

その結果、Hagfish 生体から抽出した IF protein は低複雑性領域 (LCD) を有している事が分かり、細胞内環境を模倣したポリマーや電解質が共存するリン酸緩衝液内において液-液相分離 (LLPS) を生じる事を発見した。更に、LCD を有する神経変性疾患原因タンパク質が関連する発病メカニズム¹⁾として検討されている LLPS を介したヒドロゲル形成も確認された。我々は IF protein の LLPS 発生条件及び、形成されたゲルの性質を提示し、Hagfish IF protein を利用した材料開発への応用や、タンパク質の細胞内 LLPS が関連する病理学的凝集モデルを支持する結果を報告する。

- 1) Liquid-liquid Phase Separation of α -Synuclein: A New Mechanistic Insight for α -Synuclein Aggregation Associated with Parkinson's Disease Pathogenesis. Mukherjee, S.; Sakunthala, A.; Gadhe, L.; Poudyal, M.; Sawner, A. S.; Kadu, P.; Maji, S. K. *Journal of Molecular Biology*. **2023**, 435, 167713.

GlcN-GlcNAc 間グリコシド結合形成を触媒するキトサナーゼ活性部位の *in silico* 設計

(北大院地球環境科学¹・ライプニッツ植物科学研究所²) ○小島 摩利子¹・Mehdi Davari²・小野田 晃¹

In silico design of the active site of chitosanase catalyzing β -1,4-glycosylation between GlcN and GlcNAc (¹*Faculty of Env. Earth Science, Hokkaido University*, ²*Leibniz Institute of Plant Biochemistry*) ○Mariko Kojima,¹ Mehdi Davari,² Akira Onoda¹

Engineering of glycohydrolytic enzymes to develop non-natural biosynthetic pathways of saccharides has attracted attention in the conversion of biomass and production of biopharmaceuticals.¹ Chitosan is a polysaccharide consisting of glucosamine (GlcN) and *N*-acetylglucosamine (GlcNAc), which is obtained from marine crustaceans, fungi, and bacteria (Fig. 1).

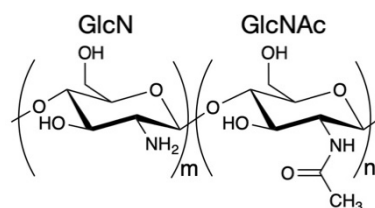


Fig. 1 Structure of chitosan.

Chitoooligosaccharide, 2–20 mer of chitosan, has antibacterial activity defined by arrangements of GlcN and GlcNAc. Facile synthesis of chitoooligosaccharide in which arrangements is precisely defined is challenging due to the random biodegradation by chitosanase.² In this study, we performed *in silico* design of the catalytic center of chitosanase that catalyzes non-natural β -1,4-glycosidic linkage between GlcN and GlcNAc to produce hetero-chitoooligosaccharides. We computationally generated chitosanase variants with mutated residues in an active site and performed docking simulation to evaluate the specific binding with hetero-chitoooligosaccharides.

Keywords: *chitosanase, in silico design, molecular docking, glycosynthase*

キトサンはグルコサミン (GlcN) と *N*-アセチルグルコサミン (GlcNAc) の β -1,4 結合により形成される多糖類であり、海洋生物の甲殻や細菌の細胞壁などから取得可能なバイオマス原料として注目されている。キトサンのオリゴマーであるキトオリゴ糖は、GlcN と GlcNAc の配列に依存した多様な抗菌作用を有するため、医薬品開発の観点からキトオリゴ糖への変換経路の開拓が求められている。キトサンの加水分解酵素であるキトサナーゼのエンジニアリングは、キトサンからキトオリゴ糖を得るために有効であるが、従来の加水分解反応では、配列が制御された均一なキトオリゴ糖を取得することは困難である。そこで本研究では、キトサナーゼの活性中心の *in silico* 改変により、ヘテロな GlcN-GlcNAc 結合を有するキトオリゴ糖に特異的な基質結合サイトを創出し、GlcN と GlcNAc のヘテロ糖転移反応を促進する糖転移型キトサナーゼの構築を目指す。本発表では、キトサナーゼの基質結合サイトに変異を導入した変異体モデルの構築し、ドッキングシミュレーションによりヘテロキトオリゴ糖に対する改変型キトサナーゼの結合特異性を評価したので報告する。

1) Y. Xu, *et al.*, *Process Biochem.*, 2022. 2) I. Álvarez-Martínez, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2023.

ソフトロボティクスへの応用に向けての高速有機結晶フォトアクチュエータの開発

(早大院先進理工¹・早大ナノ・ライフ機構²) ○萩原 佑紀¹・長谷部 翔大¹・朝日 透^{1,2}・小島 秀子²

Development of high-speed organic crystal photoactuators toward application to soft robotics (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ²Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University) ○Yuki Hagiwara¹・Shodai Hasebe¹・Toru Asahi^{1,2}・Hideko Koshima²

Mechanical organic crystals are expected to be applicable to soft robots¹⁾. However, their development has almost been limited to basic research in crystal chemistry, and there have been scarce engineering applications. Since 2020, we have discovered the high-speed crystal actuation by the photothermal effect²⁻⁷⁾ and the natural vibration,⁸⁾ and have developed a variety of high-speed mechanical organic crystals. By using the photothermal effect and the natural vibration, any crystal can actuate at high speed (milliseconds or microseconds). Moreover, actuation behavior and output properties can be designed by simulation based on thermal conduction and elastic vibration. Therefore, mechanical organic crystals are useful as a new type of actuator materials for practical applications.

Keywords : Mechanical crystals, Photothermal effect, Natural vibration, Soft robotics

光照射により動くメカニカル有機結晶はソフトロボットなどへの応用が期待されている¹⁾。しかしメカニカル有機結晶の開発は結晶化学的な基礎研究に留まっており、工学的に応用された例はほとんど見当たらない。我々は2020年以降、光熱効果²⁻⁷⁾や固有振動⁸⁾という、あらゆる材料で見られる現象で結晶が高速屈曲することを発見し、様々な高速メカニカル有機結晶を開発してきた。光熱効果や固有振動を用いることであらゆる結晶を高速(ミリ秒 or マイクロ秒)で動かすことができる。また動きや出力特性は熱伝導や弾性振動に基づくシミュレーションにより設計できる。このため有機結晶を新しいアクチュエータ材料として扱えるようになり、メカニカル有機結晶の研究は実際の応用段階に達した。

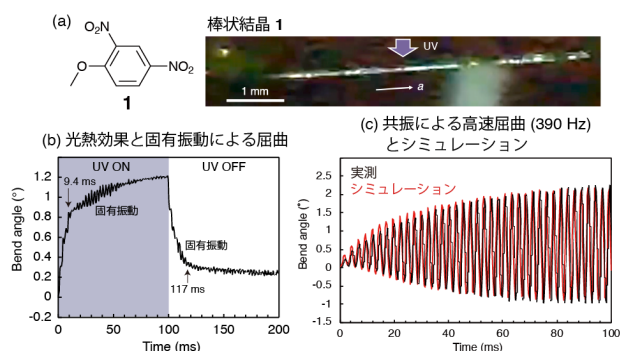


図 1. アニソール(1)結晶の光熱効果と固有振動による高速屈曲とシミュレーション⁸⁾

1) *Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics*, H. Koshima Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2020. 2) Y. Hagiwara, T. Taniguchi, T. Asahi, H. Koshima, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 4876–4884. 3) S. Hasebe, Y. Hagiwara, J. Komiya, M. Ryu, H. Fujisawa, J. Morikawa, T. Katayama, D. Yamanaka, A. Furube, H. Sato, T. Asahi, H. Koshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8866–8877. 4) S. Hasebe, Y. Hagiwara, K. Takechi, T. Katayama, A. Furube, T. Asahi, H. Koshima, *Chem. Mater.*, **2022**, *34*, 1315–1324. 5) S. Hasebe, Y. Hagiwara, K. Hirata, T. Asahi, H. Koshima, *Mater. Adv.*, **2022**, *3*, 7098–7106. 6) D. W. Kim, Y. Hagiwara, S. Hasebe, N. O. Dogan, M. Zhang, T. Asahi, H. Koshima, M. Sitti, *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*, 2305916. 7) S. Hasebe, Y. Hagiwara, T. Ueno, T. Asahi, H. Koshima, *Chem. Sci.*, **2024**, DOI: 10.1039/D3SC04796B. 8) Y. Hagiwara, S. Hasebe, H. Fujisawa, J. Morikawa, T. Asahi, H. Koshima, *Nat. Commun.*, **2023**, *14*, 1354.

樹脂中における微量の CWO[®] 粒子の解析

(住友金属鉱山株式会社¹⁾ ○藤本 宰平¹・小野 勝史¹・矢野 正樹¹・森本 健寿¹・橋本 直樹¹

Analysis of micro amount of CWO[®] particles in resin

(¹Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

○Saihei Fujimoto,¹ Katsushi Ono,¹ Masaki Yano,¹ Takehide Morimoto,¹ Naoki Hashimoto¹

Cesium tungstate (CWO[®]) has a hexagonal crystal structure with a composition of Cs_{0.3}WO₃ and has excellent near-infrared absorption (NIR), so it is used as a heat ray shielding material containing fine particles of CWO[®] in a resin. It is important to maintain the crystal structure of CWO[®] particles in the resin, which affects the NIR characteristics, but if the target particles in the resin are in trace amounts, it is difficult to analyze the crystal structure without pretreatment. Therefore, we established a method to separate and concentrate CWO[®] particles from the resin and analyze the crystal structure. As shown in Figure 1, particles with a Cs_{0.3}WO₃ composition of about several tens of nanometers in diameter were observed in the resin concentrate, and their electron diffraction pattern revealed that they were hexagonal CWO[®] particles.

Keywords : separation and concentration

タングステン酸セシウム (CWO[®]) は、Cs_{0.3}WO₃ 組成の六方晶構造であり、優れた近赤外線吸収 (NIR) を有することから、その微粒子を樹脂に含有した熱線遮蔽材として応用されている。NIR 特性に影響する CWO[®] 粒子の樹脂中での結晶構造の保持が重要であり、これに伴って当該粒子の結晶構造の解析を試みた。しかし、樹脂中に含有する数百 ppm レベルの微量の目的粒子を前処理なしで解析することは困難であった。そこで我々は、当該樹脂から CWO[®] 粒子を分離濃縮して結晶構造を解析する分析技術確立した。

分離濃縮は、当該樹脂を有機溶剤で溶解して遠心分離した後、デカンテーションした。引き続き、沈殿物中の残留溶剤を風乾したものを XRD で分析し、六方晶の化合物が沈殿物中に濃縮されていることを確認した。このため、TEM で組成と結晶構造を詳細に解析した。図 1 に結果を示す。粒径数十 nm 程度の Cs_{0.3}WO₃ 組成の粒子が観察され、その電子回折図形から、六方晶の CWO[®] 粒子であることが明らかになった。

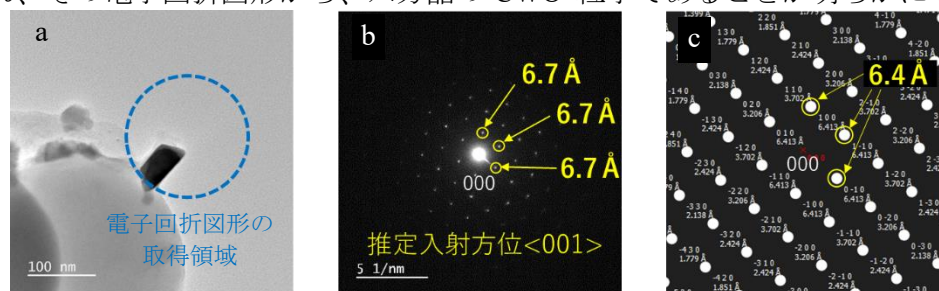


図 1 TEM 分析結果 (a)濃縮物中の CWO[®] 粒子の TEM 像、(b)濃縮物中の CWO[®] 粒子の電子回折図形、(c) Cs_{0.3}(WO₃) の入射方位 [001] の電子回折シミュレーション図形¹⁾

1) Seto, Y. and Ohtsuka, M. (2022). *J. Appl. Cryst.* 55, 397-410.

Au アノード溶解における電解質の影響

(防衛大機能材料) ○小澤 真一郎・北郷 萌・山川莉輝・岡本 庸一

Effect of Electrolyte on Au Anode Dissolution Reaction *Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy*) ○Shinichiro Ozawa, Moe Hokugo, Riki Yamakawa, Yoichi Okamoto

The electrolyte solution dissolving inorganic salts (Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , etc.) was filled into a beaker with electrodes of the same material (Au, Ag, Si, etc.) as anode and cathode, and 2 A and 10 to 30 V were applied between the electrodes for a few hours.) Au nanoparticles generated by the liquid current method have the potential to be applied as useful nanomaterials in various fields if the particle size can be controlled. In this study, the effect of electrolyte on the anodic dissolution reaction of Au was investigated by electrochemical methods, UV-visible spectroscopy, and X-ray diffraction. Typical cyclic voltammograms using NaCl electrolyte solution are shown in Fig. 1. the oxidation peak current increased with increasing NaCl concentration. In the present study, we report on the effects of varying the electrolyte type (cation and anion species) and solution concentration on Au anode dissolution.

Keywords : Au anode dissolution; Electrochemical methods; Electrolyte; Nanoparticles; Electric current application

電解質として無機塩 (Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 など) を溶解した電解質溶液を、同じ材料(Au, Ag, Si など)の電極を陽極と陰極としたビーカーに充填し、電極間に 2 A、10 ~ 30 V 印加し、数時間通電したところ、電極材料に由来するナノ粒子生成を確認し報告した¹⁾。この液中通電法による金属ナノ粒子の生成過程は、「 H_2O の電気分解」、「電極材料のイオン化」、「生成した金属イオンの再還元による粒子成長」の3つの反応 (いずれか1つの反応が律速) が同時に進行すると考えられる。液中通電法で生成する Au ナノ粒子は、粒子径を制御することができれば、様々な分野で有用なナノ材料として応用できる可能性がある。本研究では、Au のアノード溶解反応における電解質の影響について、電気化学的手法、紫外可視分光法、X 線回折法により調査した。NaCl 電解質溶液を用いたサイクリックボルタングラムを Fig. 1 に示す。NaCl 濃度の増加に伴い、酸化ピーク電流の増加 (Au の溶解) を確認した。今回、電解質の種類 (カチオンおよびアニオン種)、溶液濃度を変化させ、Au アノード溶解にどのような影響を及ぼすかを報告する。

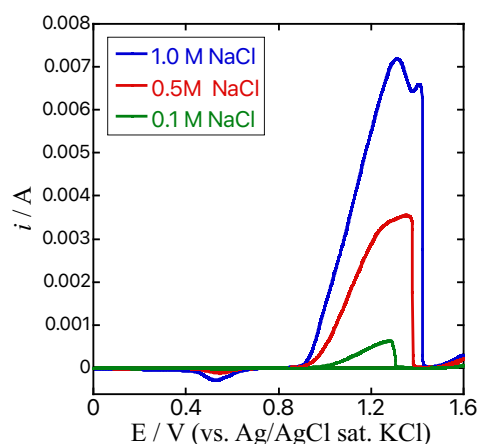


Fig.1 Typical cyclic voltammograms of NaCl electrolyte solutions.

1) Y. Okamoto, K. Kimura, H. Nakatsugawa, H. Miyazaki: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **65**, 548 (2018).

ピリジン残基を有するポリマーへのカチオン性クロロフィル誘導体の修飾とその物性

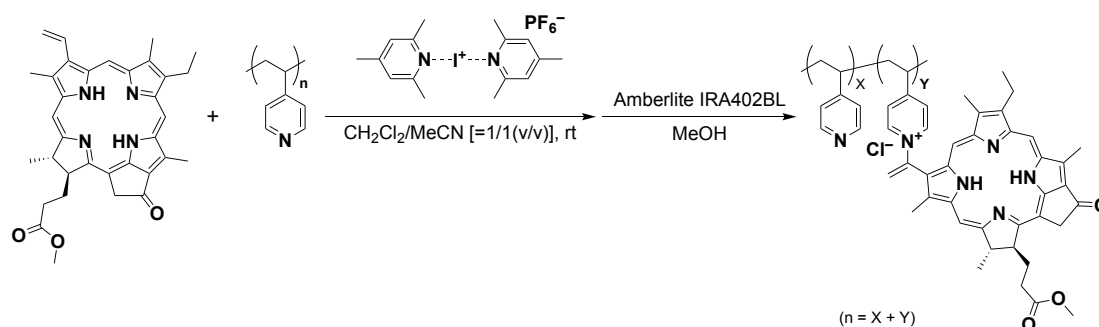
(立命館大院生命科学) ○小笠原 伸・丸本 洋明・民秋 均

Modification of cationic chlorophyll derivatives to polymers containing pyridine residues and their physical properties (*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Shin Ogasawara, Hiroaki Marumoto, Hitoshi Tamiaki

Chlorophyll(Chl)-*a* plays key roles (light harvesting antenna, energy/electron migration, and charge separation) in the primary step of the photosynthesis in living organs, and is one of the most widely distributed natural pigments. Because of its unique optical properties, so many Chl-*a* derivatives have been synthesized and investigated their optical changings. Although most of the Chl-*a* derivatives are neutral, some of them possess cationic moieties to apply photodynamic therapeutic agents for tumors or antibacterial materials. We previously reported synthesis of cationic Chl-*a* derivatives by using oxidative addition reaction to *N*-containing heteroarenes. Here a cationic chlorophyll derivative was appended via C–N⁺ bonding to poly(4-vinylpyridine). On one hand, the cationic Chl-*a* derivatives were immobilized on the surface of a porous polymer containing pyridine moieties. These polymers were characterized by mainly spectroscopic techniques.

Keywords : Chlorophyll; Poly(4-vinylpyridine); Porous polymer

光線力学療法に用いるガン治療薬や抗菌材料への利用を目的として、天然のクロロフィル(Chl)-*a* のカチオン性誘導体の合成がこれまでに検討されてきた。我々は以前に酸化的付加反応によって、含窒素ヘテロ芳香環に対して Chl-*a* 誘導体を作用させることで、一段階で C–N⁺結合を形成することを報告した^{1), 2)}。今回同様の反応でポリ(4-ビニルピリジン)に Chl-*a* 誘導体を付加することに成功し(下のスキーム参照)、ビニルピリジンを含む不溶性の多孔質ポリマーへも同様に Chl-*a* 誘導体が付加できることを見出した。今回、それらの調製法の詳細と、種々の分析を合わせて報告する。



- 1) T. Takahashi, S. Ogasawara, S. Echizen, Y. Shinozaki, H. Tamiaki, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5490.
- 2) Y. Takarada, S. Ogasawara, H. Tamiaki, *Results Chem.* **2023**, *5*, 100862.

高分子修飾を指向した半導体光触媒と水による炭素-水素結合の官能基化反応

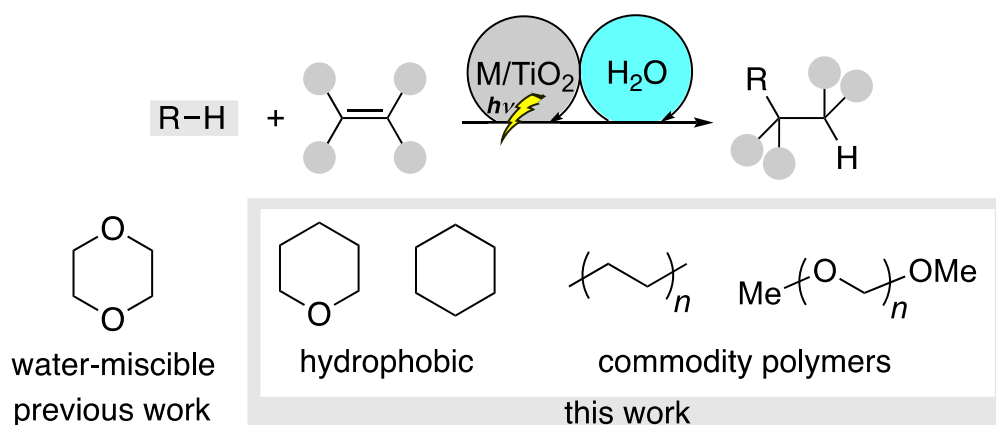
(名大理¹・名大 IRCCS²・名大院工³・名大院理⁴) ○酒井 裕司¹・森 彰吾²・内山 峰人³・上垣外 正己³・斎藤 進^{2,4}

C(sp³)-H bond functionalization promoted by a semiconductor photocatalyst and water aiming at polymer modification (¹*Sch. Sci., Nagoya Univ.*, ²*IRCCS, Nagoya Univ.*, ³*Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ.*, ⁴*Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ.*) ○ Yuji Sakai,¹ Shogo Mori,² Mineto Uchiyama,³ Masami Kamigaito,³ Susumu Saito^{2,4}

The development of environmentally friendly C(sp³)-H bond functionalization will contribute to the sustainable production of organic materials. Our group reported alkylation of C(sp³)-H bonds of water-miscible organic molecules with C=C double bonds of alkenes using a metal-loaded titanium dioxide (M/TiO₂) semiconductor photocatalyst and water without producing stoichiometric by-products.¹ In this work, we optimized the water-organic mixed solvent systems and broadened the substrate scope to rather hydrophobic organic molecules. Furthermore, we explored new functional materials derived from polyethylene glycol and polyethylene as starting materials aiming at upcycling these commodity polymers.²

Keywords : semiconductor photocatalyst; water; C(sp³)-H bond functionalization; polymer modification

環境負荷低減型の炭素-水素結合の官能基化反応の開発は持続可能な物質生産に貢献する。当研究室ではこれまでに近紫外光照射下で金属担持酸化チタン (M/TiO₂) 半導体光触媒と水を併せ用いることで水に混和性の有機小分子の炭素-水素結合のアルケンによるアルキル化反応を実現した。¹ 本研究では水-有機の混合溶媒系を最適化することで基質適用範囲を比較的水性の有機小分子にまで拡大した。さらに汎用高分子のアップサイクリングを指向し、² ポリエチレングリコールやポリエチレンを出発物質に用いる新しい機能性材料の開発にも取り組んだ。



1) Mori, S.; Saito, S. *Green Chem.* **2021**, 23, 3575–3580.

2) Roland, G., Jenna, R. J., Kara, L. L. *Sci. Adv.* **2017**, 3, e1700782.

液晶性有機半導体薄膜の結晶成長にポストアニールが及ぼす影響

(京大 化研¹) ○岡 昂徹¹・塩谷 暢貴¹・森 泰蔵¹・長谷川 健¹

Influence of Post Annealing on Crystal Growth in Liquid Crystalline Organic Semiconductor Thin Films. (¹ Kyoto Univ. ICR.) ○Takayuki Oka,¹ Nobutaka Shioya,¹ Taizo Mori,¹ Takeshi Hasegawa¹

Ph-BTBT-C_n has excellent performances as a p-type semiconductor for organic thin-film transistors, and its performances are enhanced by thermal annealing. We have revealed the effect of post annealing on the molecular aggregation structure in Ph-BTBT-C_n thin films by a combination of X-ray diffraction and infrared spectroscopy.

Keywords : Liquid Crystalline Organic Semiconductors; Infrared Spectroscopy; X-ray Diffraction; Spin Coating

低分子有機半導体材料は、有機物の軽量かつ柔軟な性質を利用したフレキシブルデバイスへの応用や、溶液プロセスによる大面積加工の産業的価値の観点から注目を集めている。特に、2-decyl-7-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (Ph-BTBT-C₁₀; 図1)は、有機薄膜トランジスタのp型半導体材料として大きな注目を集めている[1]。この化合物の薄膜は熱アニールによって電荷輸送特性が大幅に向上するため[1]、その構造-物性相関を調べることは重要である。これまでの研究によると、熱アニールに伴い“薄膜相”と呼ばれる薄膜に特有の結晶構造から単結晶と同じ構造である“バルク相”へと変化することが調べられている[1]。加えて、熱アニールの温度や室温までの冷却速度に依存して、形成されるバルク相の分子パッキングに乱れが生じることがX線回折法(XRD)から調べられている[2]。このような分子パッキングの乱れは薄膜中の電荷輸送を阻害するため、この分子パッキングの乱れが生じる原因を解明することは重要である。本研究では、赤外分光法を用いて温度変化に敏感なアルキル側鎖に注目して構造解析を行い、Ph-BTBT-C₁₀の薄膜中で生じる分子パッキングの乱れの原因を解明し、高品質な薄膜を得るための最適なアニール条件を明らかにする。

スピコート法により製膜したPh-BTBT-C₁₀薄膜の構造を、XRDおよび赤外分光法を用いて調べた。その結果、乱れた分子パッキングを有する薄膜においては、アルキル側鎖のコンフォメーションも一部乱れていることが明らかになった。つまり、加熱により部分的に熔融したアルキル側鎖が分子の結晶化を阻害していることが示唆される。発表では、アルキル鎖長やアニール温度、冷却速度が薄膜構造に与える影響も議論し、最適なアニール条件を検討する。

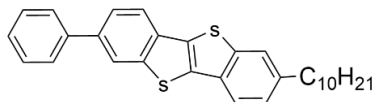


図1 Ph-BTBT-C₁₀の化学構造

1) Iino, H.; et al. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6828.

2) Hofer, S.; et al. *Chem. Mater.* **2021**, 33, 1455.

電子求引性トリアジン誘導体の開発と近赤外 2 光子応答性 TADF 発光材料への応用

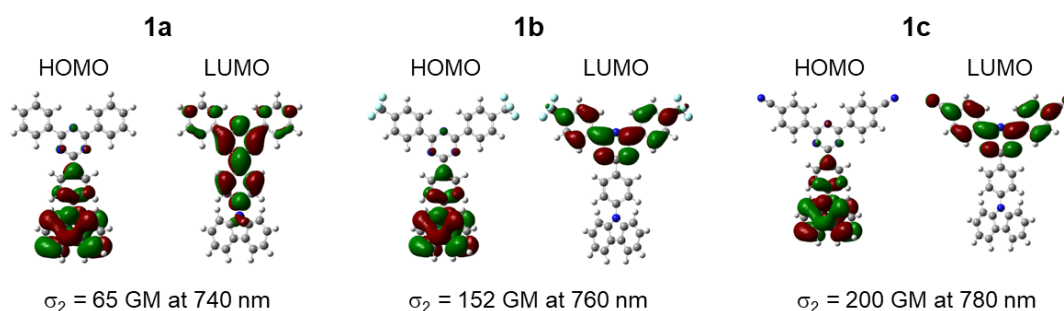
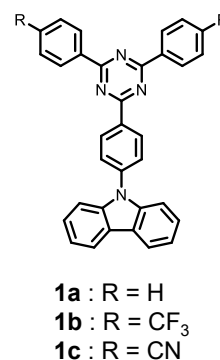
(九大院工¹・九大 CMS²・九大 OPERA³・WPI-I2CNER⁴) ○千歳 洋平^{1,2,3}・土屋 陽一³・安達 千波矢^{1,3,4}

Development of Triazine Derivatives Bearing Electron-Withdrawing Substituent and Their Application to TADF Emitter with Near-Infrared Two-Photon Absorption Character (¹Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²CMS, Kyushu University, ³OPERA, Kyushu University, ⁴WPI-I2CNER) ○ Youhei Chitose,^{1,2,3} Youichi Tsuchiya,³ Chihaya Adachi,^{1,3,4}

Luminescent materials that exhibit thermally-activated delayed fluorescence (TADF) are useful as imaging dyes that can improve the S/N ratio affected by the cell-derived autofluorescence. TADF materials with near-infrared two-photon absorption character will enable the bio-imaging at the deeper part of cellular tissues. In this study, we developed novel Cz-TRZ derivatives by introducing electron-withdrawing groups into the conventional 2,4-diphenyl-1,3,5-triazine (TRZ) unit, which increased the ratio of photoluminescence quantum yield of delayed fluorescence and two-photon absorption (TPA) cross-section (σ_2).

Keywords : *Thermally Activated Delayed fluorescence; Two-Photon Absorption; Triazine*

熱活性化遅延蛍光(TADF)¹⁾を有する発光材料は、従来の蛍光材料よりも長寿命発光を示すため、細胞由来の自家蛍光の影響を低減できるイメージング色素として有用である。近赤外領域に 2 光子吸収能を有する TADF 分子を開発することができれば、細胞深部におけるイメージングが可能となる。本研究では、従来のジフェニルトリアジン骨格に電子求引基を導入した Cz-TRZ 誘導体を開発し、遅延発光成分の量子収率の増大と 2 光子吸収能の向上に成功した。



1) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature*, **2012**, 492, 234-238.

Acknowledgement

This work was supported by Tokuyama Science Foundation and Kyushu University Q-PIT Support Program for Young Researchers and Doctoral Students.

サステナブル材料としての新規エチレン系熱可塑性エラストマー

(株式会社ブリヂストン) ○高野 重永・黒岩 智佳子・石上 淳一・鎌田 智子・
会田 昭二郎

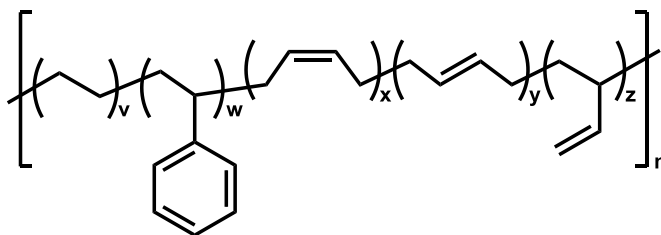
Novel Ethylene-based Polymers as Sustainable Elastomers (*Bridgestone Corporation*) ○
Shigenaga Takano, Chikako Kuroiwa, Jyunichi Ishigami, Tomoko Kamata, Shojiro Kaita

Bridgestone is developing a new TPE, Ethylene/Styrene/Butadiene terpolymer (ESB), as part of new materials with sustainability and circular economy. It is possible to control the main chain and higher-order structures, and as a result, various physical properties of elastomer materials can be controlled. The precisely controlled structure not only exhibits high specific strength, but also exhibits excellent properties such as self-healing and polymer degradation.

Keywords : Sustainability; Circular Economy; Thermoplastic Elastomer; Ethylene/Styrene/Butadiene; Terpolymer

化学産業におけるカーボンニュートラル化においては、資源の効率的・循環的な利用が強く求められる。その中で、化学品では需要の多いオレフィン等の基礎化学品を多目的に活用することは最も効果的な施策の一つとなりえる。ブリヂストンではサステナビリティおよびサーキュラーエコノミーを念頭においた新素材開発の一環としてエチレンを主骨格とした新規熱可塑性エラストマー（Thermoplastic Elastomer: TPE）：エチレン/スチレン/ブタジエン 3 元共重合体（ESB）の開発を進めている（Scheme 1）¹⁾²⁾。TPE は非架橋でもゴムのような粘弾性を示すプラスチック材料の一つであり、省資源・省エネルギーの観点で優れたソフトマテリアルとなる。

ESB の一次構造（ポリマー組成、モノマー配列、ブタジエンユニットのミクロ構造など）は、各モノマーの仕込み比や反応条件、使用する触媒などを適切に選択することにより任意に制御することができる。これらの一次構造制御はポリマーの高次構造を精密に制御する技術につながり、その結果 ESB の材料特性（機械的強度、自己修復性、解重合性など）を大きく変化させることが可能になるなど、新素材開発における新たな分子設計指針を示すものとなった。



Scheme 1. エチレン/スチレン/ブタジエン 3 元共重合体 (ESB)

- 1) 大石：特許第 6657082 号 (2020)
- 2) 高野・柳澤・タルディフ・堀川：特許第 7155112 号 (2022)

Verification of the required ventilation volume to prevent fire and explosion accidents in the case of a inflammable liquid leak using Computational Fluid Dynamics (CFD) program.

(¹Graduate School of Engineering, Inha University, ²Professor of Engineering, Inha University) ○Younho Lee,¹ Youngwoo Chon²

Keywords: *InFlammable liquid, Fire and explosion, Required ventilation volume, CFD*

According to the 2023 hazardous materials statistics released by the the South Korean National Fire Agency, examining the trends over the past five years, the number of hazardous material accidents has shown a gradual decrease since 2018. However, in 2022, there was a notable increase of 21% compared to the previous year, with a recorded total of 80 incidents. Among the accidents in 2022, 61% were related to fire and explosions, and accidents involving inflammable liquids accounted for 74% of the total accidents.

Accidents involving inflammable liquids leading to fire or explosions often occur when leaked inflammable liquids generate gas or vapor through turbulent mixing in the atmosphere, forming an explosive atmosphere. This can be initiated by ignition sources such as static electricity. To prevent accidents, it is essential to remove the vapor generated after a leak and utilize ventilation systems to eliminate the vapor.

in this study, The analysis of fire and explosion incidents caused by inflammable liquids in South Korea in 2022 resulted in the selection of a total of seven types of materials. Accident scenarios for these seven materials were assumed, and based on 『KOSHA GUIDE P-91-2023』 leakage amounts and the time taken to reach the LEL(Lower Explosion Limit) were calculated. The material that reached the LEL in the shortest time was chosen for further analysis. In addition, according to 『KOSHA GUIDE W-1-2019』, the required ventilation amount of the ventilation system according to the leakage of the target material and the full ventilation equipment and local ventilation equipment that satisfy the relevant conditions were set and visualized in 3D. This was simulated by applying CFD (Computational Fluid Dynamics). Through this, we aim to observe changes in fluid flow over time and examine the ventilation effectiveness of full ventilation equipment and local ventilation equipment.

ムール貝模倣温度応答性可変接着ハイドロゲル

(東北大学際研¹・東北大院工²) ○阿部博弥^{1,2}、吉原大智²、照月大悟²、西澤松彦²
Thermo-switchable adhesive hydrogel inspired by mussel (¹*Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University*, ²*Graduate School of Engineering, Tohoku University*) ○Hiroya Abe^{1,2}, Daichi Yoshihara², Daigo Terutsuki², Matsuhiko Nishizawa²

On-demand underwater adhesives with remarkable adhesive and gentle detachment properties allow for a stable connection to various biomedical devices and bio-interfaces and avoid posing a significant risk of inflicting deleterious tissue damage upon detachment. Herein, we developed a hydrogel adhesive that can reversibly switch adhesion strength by temperature using thermo-responsive polymer and mussel-inspired molecules. The thermo-switchable adhesive hydrogel displayed both strong adhesion and gentle detachment with over a 1,000-fold gap in underwater adhesion strength onto a glass, Ti, Al, and Teflon substrate when exposed to temperatures above and below the lower critical solution temperature (LCST). In addition, the electrode-integrated hydrogel was maintained on the human skin and electrical signals were monitored continuously over 10 minutes above the LCST. In contrast, commercially available hydrogel electrodes quickly swelled and detached from the skin. The thermo-switchability of the bio-inspired hydrogel with robust adhesion and gentle detachment offers significant potential for biomedical applications characterized by minimally invasive procedures.

Keywords : *Hydrogel, Underwater adhesion, Biomimetics*

優れた接着性とマイルドな剥離性を有する水中接着剤は、様々な生体医療機器や生体界面への安定した固定を可能にし、剥離時に有害な組織損傷を与える重大なリスクを回避できる。本研究では、熱応答性ポリマーとカテコール基含有分子を用いて、温度によって接着性を可逆的に切り替えられるハイドロゲル接着剤を開発した。カテコール基はムール貝が持つ接着性分子として知られ、湿潤環境下でもさまざまな基板に接着することが可能である。本熱応答性接着ハイドロゲルは、ドーパミンが有する自己酸化重合特性を利用し、気液界面上で合成された¹⁾。本ハイドロゲルは体温付近で下限臨界溶液温度 (LCST) を有し、LCST を超える温度に曝されると、LCST 以下の接着性に比べガラス、チタン、アルミニウム、テフロン基板への水中接着強度に 1,000 倍以上の接着性が向上し、温度変化によって強力な接着性と穏やかな剥離性を制御できることを確認された。さらに、電極と包埋した本ハイドロゲルをヒトの皮膚上に設置することで、LCST 以上の温度で 10 分間にわたり電気信号を連続的に計測できることを確認した。対照的に、市販のハイドロゲル電極はすぐに膨潤し、皮膚から剥離した。本ハイドロゲルが有する温度切替可能な接着・剥離性を持つ水中接着剤は、低侵襲条件が必要な医工学分野への応用が期待できる。

- 1) “Bio-inspired Incrustation Interfacial Polymerization of Dopamine and Cross-linking with Gelatin toward Robust, Biodegradable Three-Dimensional Hydrogels” H. Abe *et al.*, *Langmuir* **2021**, 37(20), 6201–6207.

植物性多糖類の皮膚バリア機能への作用

(協和ファーマケミカル (株)) ○杉田 愛・竹内 祐希

Effects of plant polysaccharides on skin barrier function (KYOWA PHARMA CHEMICAL CO., LTD.) ○Ai Sugita, Yuki Takeuchi

Plant polysaccharides, which have recently been attracting attention in pharmaceutical and cosmetic fields, are known to possess various physiological effects¹⁾. This time, we report discovering a new effect on skin barrier function.

Polysaccharides (plant polysaccharide A and plant polysaccharide B) were prepared from residual portions of plant food products (A and B). Their efficacies were evaluated using a human 3-D cultured epidermis skin irritation model (Fig. 1). After 24 hours of applying the polysaccharide solution to the model, the amount of stratum corneum moisture content and the expression of proteins related to skin barrier function were measured. The data showed higher stratum corneum moisture content and expression of proteins related to skin barrier function compared to the control applying water. Plant polysaccharide-A showed the effect when it was applied before the addition of the barrier function-impairing substance, and plant polysaccharide-B showed the effect when it was applied after the addition of the barrier function-impairing substance. Therefore, plant polysaccharide-A is expected to prevent rough skin and plant polysaccharide-B is expected to promote healing of rough skin.

Keywords : Polysaccharide; Plant; Skin barrier function; Rough skin; Cosmetics

近年医薬・化粧品分野で注目される植物性多糖類は、様々な生理作用を有することが知られている¹⁾。今回、皮膚バリア機能への新たな作用を見出したので報告する。

2 種 (A、B) の植物性食品の未利用部分より、それぞれ多糖類 (植物多糖 A、植物多糖 B) を調製し、これらをヒト三次元培養表皮の肌荒れモデルを用いて効

能を評価した (Fig. 1)。モデルに多糖類水溶液を塗布後、24 時間時点の角質水分量、および皮膚バリア機能関連タンパク質の発現量を測定した。結果、水のみを塗布したモデルと比較し、角質水分量、および皮膚バリア機能関連タンパク質の発現量が高くなった。植物多糖 A はバリア機能低下物質添加前、植物多糖 B はバリア機能低下物質添加後に塗布した場合に作用を示した。したがって、植物多糖 A は肌荒れ予防効果、植物多糖 B は荒れ肌治癒促進効果が期待できる。

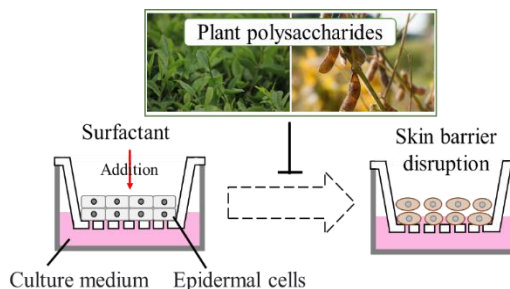


Fig. 1

1) Y. Yu, M. Shen, Q. Song, J. Xie, *Carbohydr Polym*, **2018**, 183, 91.

低分子化合物に結合する RNA アプタマーを用いた動物細胞機能の制御

(沖縄科学技術大学院大¹・アステラス製薬²・(現所属)東工大³・(現所属)マサチューセッツ工科大⁴) ○福永 圭佑^{1,3}・Dhamodharan Venugopal¹・宮平 奈央¹・野村 陽子¹・Kamila Mustafina^{1,4}・大住 康晃²・高山 耕輔²・金井 章²・横林 洋平¹

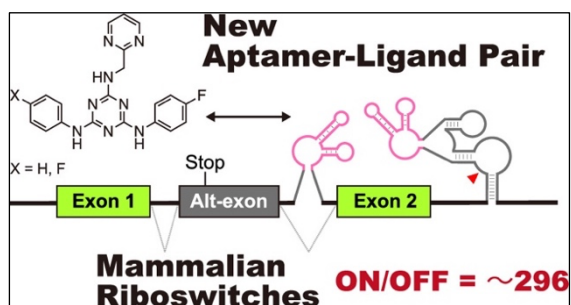
Small-Molecule Aptamer for Regulating RNA Functions in Mammalian Cells and Animals (¹*Nucleic Acid and Chemistry Engineering Unit, OIST*, ²*Astellas Pharma Inc.*, ³*Present affiliation: Earth-Life Science Institute, Tokyo Tech.*, ⁴*Present affiliation: Department of Biological Engineering, MIT*) ○Keisuke Fukunaga,^{1,3} Dhamodharan Venugopal,¹ Nao Miyahira,¹ Yoko Nomura,¹ Mustafina Kamila,^{1,4} Yasuaki Oosumi,² Kosuke Takayama,² Akira Kanai,² Yohei Yokobayashi¹

We conducted *in vitro* selection of RNA aptamers against a small molecule ASP7967, a derivative of known inhibitor of KCNH3 (ASP2905). One of the selected aptamers was found to be functional in HEK293 cells, and it was used to design aptazyme-based riboswitches that can activate gene expression in the presence of the cognate ligand. An aptazyme-based riboswitch was successfully used to regulate gene expression in mice injected with AAV8 vector using orally administered ASP7967. Furthermore, by combining aptazyme-based and exon-skipping riboswitch mechanisms, an ON/OFF ratio approaching 300 was achieved with a low basal expression level in cultured cells.

Keywords : RNA Aptamer; Riboswitch; Gene Expression Control; SELEX, Small Molecule Ligand

SELEX 法を用いて低分子化合物 ASP7967 及び ASP2905 に結合する新規 RNA アプタマーを取得することに成功した[1]。また、これら化合物に応答する遺伝子発現制御デバイス（リボスイッチ）の開発を行い、哺乳動物細胞株 HEK293 及びマウスにおいて遺伝子発現制御を行うことに成功した。二つのリボ

スイッチ機構（アプタザイム・エクソンスキップ）を組み合わせることで ON/OFF 比 296 を実現している。また、既存のリボスイッチでは mM オーダーのリガンドが必要とされていたが[2]、ASP7967/ASP2905 応答リボスイッチでは細胞に対して 5 μ M の濃度で作用することが特徴である。今後、バイオ医薬品生産や遺伝子治療、細胞治療などに本遺伝子発現制御デバイスが活用されることが期待される。



- 1) K. Fukunaga, V. Dhamodharan, N. Miyahira, Y. Nomura, K. Mustafina, Y. Osumi, K. Takayama, A. Kanai, Y. Yokobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7820.
- 2) K. Mustafina, K. Fukunaga, Y. Yokobayashi, *ACS Synth. Biol.* **2020**, *9*, 19.

水界面における星形ポリマーの分子構造と生体適合性

(鹿児島大院理工¹・奈良先端大院物質²) ○戸谷 匡康^{1,2}・網代 広治²・門川 淳一¹・安藤 剛²・谷原 正夫²

Molecular structure and biocompatibility of star polymer at the water interface (¹*Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University*, ²*Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology*. ○Masayasu Totani^{1,2}, Hiroharu Ajiro², Jun-ichi Kadokawa¹, Tsuyoshi Ando² and Masao Tanihara²

The star polymer-coated surface having a high density poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) is believed to form a highly dense polymer brush-like architecture and inhibit biofouling (Fig. 1a)¹. In this study, the surface properties of the star polymer coating were evaluated by their resistance to protein adsorption and their surface zeta (ζ)-potential to clarify the mechanism behind this inhibition of cell adhesion. The surface of the star polymer coating formed an electrically neutral diffused brush structure in water, and showed high resistance to protein adsorption. Considering all the data obtained in the study, the surface ζ -potential and anti-biofouling properties showed a correlation by controlling the molecular architecture of the coating material (Fig. 1b).

Keywords : star polymer; Molecular structure; Living polymerization; polymer/water interface

高密度のポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)(PHEMA)およびポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)を有する星形ポリマーコート表面は、ポリマーブラシ構造を形成し、バイオフィウリングが抑制されることを見出してきた(Fig. 1a)¹。本研究では、星形ポリマーコート表面のタンパク質吸着量と表面ゼータ(ζ)電位測定を評価し、種々の細胞接着の抑制メカニズムを考察した。星形ポリマーコート表面は、水中で電氣的に中性の拡散ブラシ構造を形成し、高いタンパク質吸着抑制することが示唆された。本研究で得られたデータを考慮すると、表面 ζ 電位と抗バイオフィウリング特性は相関関係にあり、コーティング材料の分子構造を制御することにより抗バイオフィウリングを示す高分子/水界面の構築が可能であることを明らかにした(Fig. 1b)。

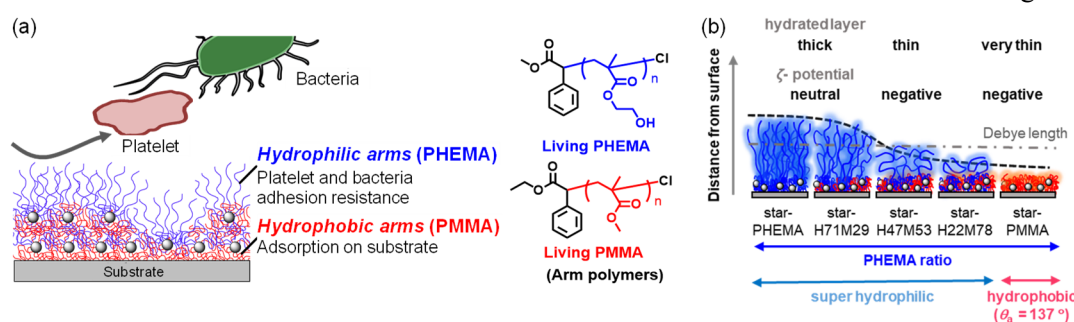


Figure 1. (a) Structure of PHEMA/PMMA heteroarm star polymer and schematic image of star polymer coatings. (b) Hypothetical illustration of correlation with the hydrated diffuse layer and ζ -potential on star polymer coatings.

- Utilization of star-shaped polymer architecture in the creation of high-density polymer brush coatings for the prevention of platelet and bacteria adhesion. M. Totani, T. Ando, K. Terada, T. Terashima, IY. Kim, C. Ohtsuki, C Xi, K. Kuroda, M. Tanihara. *Biomater Sci.* **2014**, 2, 1172.

ウイルスなどの巨大生体高分子の高効率封入・無毒化を可能にする膜変形リポソーム

(東農工大院工¹、慶大理工²、東大院工³、KISTEC⁴) ○内田紀之¹・笠勇之助¹・松原輝彦²・佐藤智典²・安楽泰孝³・村岡貴博^{1,4}

Membrane-Deforming Liposomes for Highly Efficient Encapsulation and Detoxification of Large Biomacromolecules such as Viruses. (¹Tokyo University of Agriculture and Technology, ²Keio University, ³The University of Tokyo, ⁴KISTEC)

○Noriyuki Uchida¹, Yunosuke Ryu¹, Teruhiko Matsubara², Toshinori Sato², Yasutaka Anraku³, Takahiro Muraoka^{1,4}

Since viruses and bacteria are microscale huge particles, highly effective degradation reagents tend to be required to detoxify them. However, there has been a trade-off with avoiding harmful effects on human body, making material design difficult. Recently, a membrane-deforming liposome that incorporates surface-interacting microparticles such as bacteriophage virus was successfully developed. The encapsulated viruses are separated from external environments and their infectivity is drastically reduced. In this presentation, the design guideline for the membrane-deforming liposome and their functions will be reported.

Keywords: Phospholipid Bilayers; Membrane Deformation; Virus; Phage Display; Endocytosis

ウイルスや細菌はマイクロスケールの巨大な粒子であり、従来無毒化するためには分解効果の高い試薬を使用する必要がある。しかしながら、人体に対する有害な効果を抑制することとトレードオフの関係にあり、材料設計を困難なものにしてきた。最近演者は表面に相互作用するマイクロ粒子を外部溶液ごと取り込む膜変形リポソームの開発に成功した^{1)–4)}。例えばマイクロスケールのファージウイルス^{5),6)}を膜変形リポソームに封入すると(図1A)外部環境から遮断され、大腸菌への感染性が激減する(図1B)。本発表ではこの膜変形リポソームの設計指針、およびウイルスの封入機能に関して報告する。

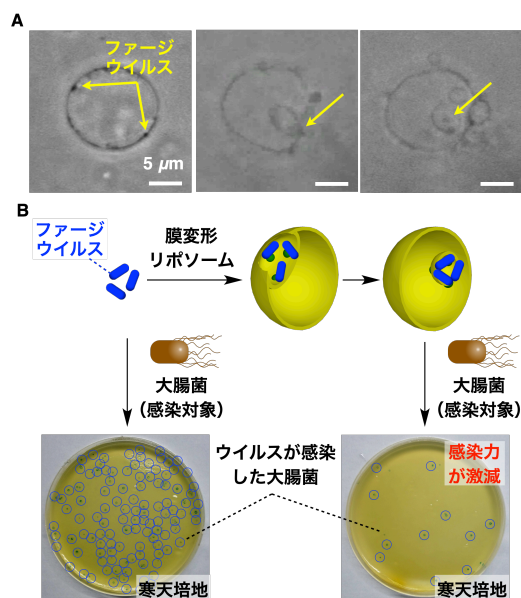


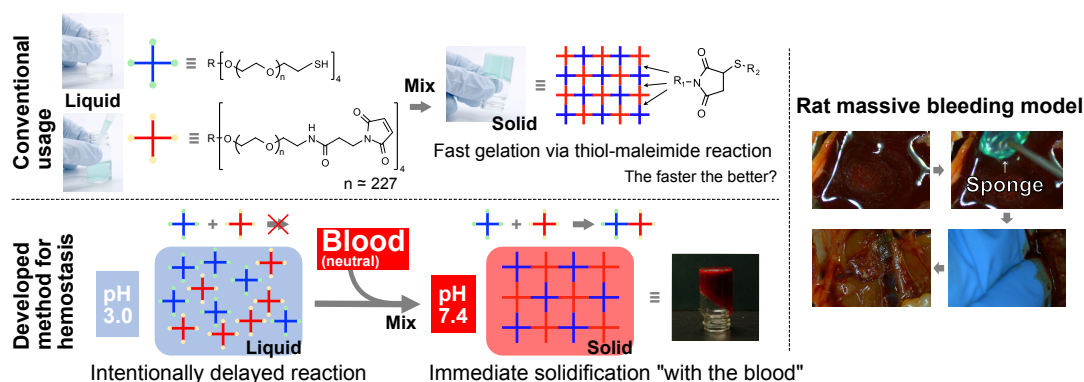
図1 膜変形リポソームへのファージウイルスの取り込みにおける顕微鏡観察 (A) と大腸菌への感染力の抑制効果 (B)

1) N. Uchida, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 6210. 2) N. Uchida, *et. al.*, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 9665. 3) N. Uchida, *et. al.*, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 5164. 4) JP Patent 2021-077870. 5) N. Uchida, *et. al.*, *Chem. Eur. J.* **2023**, DOI: 10.1002/chem.202302261. 6) N. Uchida, *et. al.*, *Nat. Prod. Commun.* **2020**, 20, DOI: 10.1177/1934578X20947232.

(東大院工¹・東大院医²) ○鎌田 宏幸¹・石川 昇平¹・藤澤 彩乃¹・吉川 祐紀²・松原 和英²・保科 克行²・酒井 崇匡¹

We have developed a new synthetic hydrogel-based body fluid solidification liquid that does not rely on the blood coagulation reaction. This liquid consists of two tetrabranched PEG derivatives with thiol and maleimide ends, which remains liquid in weakly acidic conditions and solidify immediately under neutral conditions, such as in the presence of blood. In a rat massive hemorrhage model, when the newly designed liquid was applied together with a nonionic porous PEG sponge¹⁾, only the developed material successfully stopped bleeding²⁾.

重症出血に用いられる血液凝固促進性の止血材には、感染症のリスクや抗血栓薬の影響で効果が低下する問題が残されている。我々は血液凝固反応に依存しない新しい合成ハイドロゲルベースの体液固化液を設計した。この液体はチオールとマレイミドを末端に持つ2種類の4分岐ポリエチレングリコール(PEG)誘導体からなり、弱酸性では液状を保ち、血液存在下など、中性では即時固化する。ラットの大量出血モデルで、同固化液は容易に希釈され効果が得られなかったが、新たに設計した同液を弱酸性のまま保持可能なノニオン性多孔質PEGスポンジ¹⁾と共に適用したところ、開発材のみが止血に成功した²⁾。この設計はすべての中性液体に対して有効であり、腭液漏や脳脊髄液漏など、さまざまな液体漏れに広範に応用できる可能性がある。



2) Hemostatic Capability of a Novel Tetra-Polyethylene Glycol Hydrogel. *Ann. Vasc. Surg.* **2022**, *84*, 398-404 (特願 2020-82474)

Amyloid- β 40 と 42 の共存下でのアミロイド線維形成に対してガングリオシド GM1 が与える影響

(山形大院理工¹・山形大理²) ○深瀬 貴代¹・並河 英紀²

Effect of ganglioside GM1 on amyloid fibrillogenesis in the coexistence of amyloid- β 40 and 42 (¹Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, ²Faculty of Science, Yamagata University) ○Kiyoko Fukase,¹ Hideki Nabika²

Aggregates of amyloid β protein ($A\beta$) are formed on the surface of brain cell membranes of Alzheimer's disease (AD) patients. Since aggregation of $A\beta$ may be involved in the onset of AD, its aggregation has been studied to clarify the pathogenic mechanism and to develop new drugs. GM1 is abundant in brain and might be a possible factor in its aggregation. Most studies have focused on either $A\beta$ 40 or $A\beta$ 42, but the two species coexist in vivo. In this study, we investigated the effect of GM1 on $A\beta$ aggregation in the coexisting environment of the two species. As a result, aggregation was generally suppressed in the coexisting system (Fig 1, left). In addition, GM1 inhibited aggregation in the system (Fig 1, right), which was different from the results for each species alone. This difference may be attributed to the change in the morphology of the fibers. In fact, the excitation spectrum of Thioflavin-T bound to the fibers is changed.

Keywords : Amyloid- β ; aggregation; Amyloid fibril; ganglioside; Alzheimer's disease

アルツハイマー病 (AD) 患者の脳細胞膜表面にはアミロイド β タンパク質 ($A\beta$) の凝集体の形成が確認されている。 $A\beta$ の凝集は AD の発症に関与すると考えられ、発症機構解明及び創薬開発に向けて研究が進められている。中でも、ガングリオシド GM1 (GM1) は脳細胞に多く存在し、 $A\beta$ の凝集に関与している可能性が示されている。多くの研究は $A\beta$ 40 又は $A\beta$ 42 の一方を対象としているが、生体内ではこの二種が共存している。本研究では、二種共存下において、GM1 が凝集に与える影響を調査した。結果、共存した系では全体的な凝集の抑制が確認された (Fig 1, left)。加えて、GM1 の添加による凝集抑制効果が見られ (Fig 1, right)、この結果は各々の種に添加した場合と異なるものであった。この違いは、異なる種の共存により線維の形態が変化したことに起因すると考えられ、実際、線維に結合した Thioflavin-T に由来する蛍光の励起スペクトルが変化している。

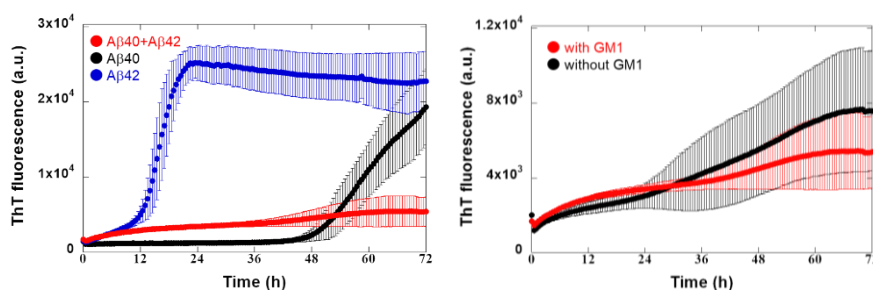


Fig 1. $A\beta$ 線維に結合した Thioflavin-T の蛍光強度の経時変化.

left) 二種共存系ならびに各 $A\beta$ 種のみにおける結果の比較. right) 二種共存系における GM1 の有無の結果の比較.

コレステロール/ラノステロールが DOPC 膜物性およびアミロイド β 凝集挙動に与える影響

(山形大院理工¹・山形大理²) ○秋保恭平¹・並河英紀²

Effect of cholesterol / lanosterol on DOPC membrane properties and amyloid β aggregation
(¹Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, ²Faculty of Science, Yamagata University) ○Kyohei Akiho,¹ Hideki Nabika²

The self-assembly of amyloid β ($A\beta$) to form aggregates known as amyloid plaques on the neuronal surface is a feature of Alzheimer's disease (AD). Therefore, investigation of the dependence of lipid membrane composition on $A\beta$ aggregation will lead to the identification of the causes of AD and the development of therapeutic agents for AD. In particular, cholesterol (chol) is reported to affect $A\beta$ aggregation. On the other hand, lanosterol (lano), a precursor of chol has also been reported to exist in the brain and inhibit the aggregation of proteins. These results suggest that lano may affect on $A\beta$ aggregation as chol. In this study, we investigated the effects of chol and lano on DOPC membrane properties and their relationship to $A\beta$ aggregation behavior.

Keywords : Alzheimer's disease, Amyloid beta, cholesterol, lanosterol, self-assembly

アルツハイマー病 (AD) は神経細胞表面にアミロイド β タンパク質 ($A\beta$) が沈着し、アミロイド斑を形成することを特徴としている。そのため、 $A\beta$ が AD の発症に関与していると考えられ、 $A\beta$ の凝集挙動を調査することが AD の発症原因究明および創薬につながると考えられる。この凝集は神経細胞表面と相互作用しながら進行し、特にコレステロール(chol)は凝集に深く関与していると考えられる。加えて、chol はラノステロール(lano)を前駆体として生合成されており、lano 自身も神経変性タンパク質の凝集阻害効果が確認され、脳内にも存在しているため $A\beta$ の凝集にも関与しており、AD の発症にも関わっていると考えられる。しかし、lano が $A\beta$ の凝集に与える影響に関する研究は深く行われておらず、研究は不十分である。そこで本研究では chol もしくは lano を含んだリポソームを作成し、 $A\beta$ の凝集を調べた。その後、脂質膜物性と $A\beta$ の凝集挙動の関連性を調査するため、表面圧-面積等温測定を用いて各条件における脂質膜物性を調査した。その結果、chol 系では濃度増加に伴って極限分子占有面積が減少したのに対して、lano 系では面積低下の効果が弱かった(図 1)。これは chol と lano の構造の違いによって生まれた差であると考えられる。最後に、得られたデータと $A\beta$ の凝集挙動との関連性を考察した。本研究結果は lano の持つ膜物性への影響を明らかにし、AD の発症原因を突き止める一因となりうるものである。

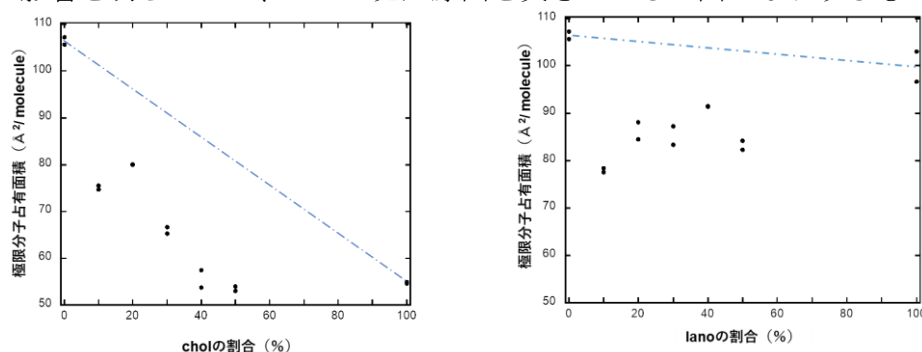


図 1. ステロール含有 DOPC 脂質膜の各濃度における極限分子占有面積. (左) chol 系. (右) lano 系

Contribution of Sebum and Sweat Condition to Men's Daytime Skin Appearance and Feel

(¹Kao Corporation) ○ Songjie Zhang¹, Mamiko Kikuchi¹, Ai Terai¹, Jicheng Zhang¹, Shinichi Ikegaki¹, Satoru Naitou¹

Keywords: male skin condition; sebum component; sweat component; fatty acid; FT-IR imaging

Men generally perceive that their sebum and sweat levels affect the appearance and feel of their skin during the daytime. However, the contribution of each component remains unclear. Therefore, we investigated the relation between skin perception parameters, such as stickiness and pore conspicuity, and skin physio-chemical parameters, such as the composition and distribution of sweat and sebum components. For this study, we established a new skin surface chemical imaging method that uses infrared (IR) imaging.

Our findings revealed several fascinating insights:

- 1) The sensation of stickiness was linked to a higher content of free fatty acids in the skin surface mixture;
- 2) The conspicuity of pores appeared to be influenced by several factors, including sebum levels, skin pH, and the specific distribution of fatty acid salts near pores.

In conclusion, our study suggests potential relationships between perception parameters, such as stickiness and conspicuous pores, and physio-chemical parameters such as sebum level, skin pH, and the formation of fatty acid salts.

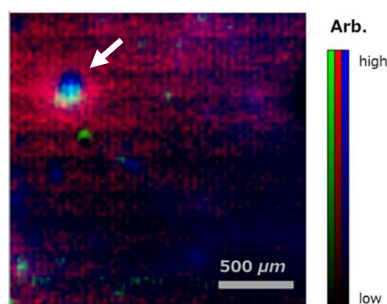


Fig. 1 Example of the distribution of sebum components on male skin in the daytime by IR imaging (Blue: esters, mainly triglycerides; Red: carboxylic acid, mainly fatty acids; Green: carboxylic acid salts, mainly fatty acid salts. Arrow: pore from a panel with conspicuous pores).

生体組織の立体培養と回収を可能にする高強度と選択的分解性を兼ね備えた超分子ペプチドゲルの開発

(東農工大院工¹・医科歯科大 CBIR²・神奈川産技総研³)

○矢口 敦也¹・味岡 逸樹^{2,3}・村岡 貴博^{1,3}

Development of supramolecular gelling peptides for *in-vitro* three-dimensional tissue culture and stable collection of the tissue (¹Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, ²Center for Brain Integration Research, Tokyo Medical and Dental University, ³Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology)

○Atsuya Yaguchi,¹ Itsuki Ajiokaka,^{2,3} Takahiro Muraoka^{1,3}

Three-dimensional tissue culture *in vitro*, which is currently limited, is effective in advancing the understanding of biological phenomena and in realizing new treatments for diseases. In this study, we realized a simple new three-dimensional culture method by developing novel materials. We designed a supramolecular peptide gel with sufficient mechanical strength to culture biological tissues in three dimensions and the ability to be solubilized selectively by the inhibitor, based on the assembled structure. The developed peptide gel was used as an alternative extracellular matrix for culturing mouse retina. In the cultured retinas recovered by addition of the inhibitor, three-dimensional tissue development similar to that *in vivo* was observed.

Keywords : Peptide; Self-assembly; Hydrogel; Structural Analysis; Tissue Culture

生命現象の理解進展や疾患に対する新規治療法実現には、現状限定的である生体外での三次元組織構築が有効である。本研究では、新材料開発に基づく生体組織の簡便な新規立体培養手法の実現を試みた。三次元組織培養には周囲の細胞外マトリクス(ECM)の存在が肝要だが、人工 ECM には組織培養可能な高い力学的強度と培養後の ECM 除去の両立という課題があった¹⁾。

我々は、以前開発した自己集合性ペプチド JigSAP²⁾の構築するナノファイバーを構造解析し、よりファイバーへと平衡を偏らせた新しい超分子ゲル化ペプチド C-JigSAP を分子デザインした。開発した C-JigSAP は水中でゲル化し、そのゲルは生体組織の立体培養が可能な高い力学的強度と細胞接着性を示した。また、¹³C ラベルを施し固体 NMR や IR スペクトル測定することで、C-JigSAP が分子デザイン通りに集積しナノファイバーを構築したことを明らかにした。さらには、C-JigSAP ファイバーの構造解析結果から、C-JigSAP ファイバーのみを選択的に分解するインヒビター MeA8 を新規開発した。MeA8 溶液を C-JigSAP ゲルに添加したところ、C-JigSAP ゲルは分解され分散液となった。一方、他の超分子ゲル化ペプチドとして RADA16³⁾のゲルに MeA8 溶液を添加してもゲルの分解は見られなかった。そこで C-JigSAP ゲル中に網膜組織を包埋して培養を行い、その後 MeA8 溶液の添加によって網膜組織を回収した。回収した網膜には生体内同様の異方性を持った発達が見られた。

1) F. Pampaloni, E. G. Reynaud and E. H. K. Stelzer, *Nat. Rev. Mol.* **2007**, 8, 839-845.

2) A. Yaguchi *et al.*, *Nat. Commun.* **2021**, 12, 6623.

3) H. Yokoi, T. Kinoshita and S. Zhang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 8414-8419.

多糖を複合化した光架橋ゼラチンハイドロゲル細胞足場の開発

(横国大院工¹・横国大院理工²) ○宮島 浩樹¹・小野寺 晃大²・八田 裕貴²
・小島 加帆里²・向井 理¹・丸尾 昭二¹・飯島 一智¹

Development of polysaccharide modified photo cross-linked gelatin hydrogel cell scaffolds
(¹Faculty of Engineering, Yokohama National University, ²Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University) ○Hiroki Miyajima¹, Kodai Onodera², Yuki Hatta², Kaori Kojima², Masaru Mukai¹, Shoji Maruo¹, Kazutoshi Iijima¹

For the development of photo-printable three-dimensional cell scaffolds mimicking biological environment, we have developed cell scaffolds of photo-printable gelatin methacrylate (GelMA) hydrogels functionalized with such as hydroxyapatite. In this study, we constructed hydrogels composed of GelMA and cross-linkable polysaccharide derivatives (chitosan derivative and hyaluronic acid derivative) through Schiff base formation to promote cartilage differentiation of mesenchymal stem cells (MSCs). Gel precursor solutions were prepared by mixing GelMA, carboxymethyl chitosan (CMC), hyaluronic acid dialdehyde (HDA) and photo-initiator in basic condition. GelMA hydrogels were prepared by UV irradiation, and then gel was immersed in PBS to promote reaction between CMC and HDA. GelMA-CMC/HDA three-component gels were successfully obtained. In addition, models of GelMA-CMC/HDA three-component gels were fabricated by microstereolithography.

Keywords : Cell Scaffold; Hydrogel; Polysaccharide; Stem Cells

[緒言] 再生医療の実現に向け、生体環境を模倣した三次元細胞足場の開発が求められている。我々は光造形可能なゼラチン誘導体であるゼラチンメタクリレート (GelMA)¹⁾からなるハイドロゲルの機能化手法の開発に取り組み、骨の無機成分であるヒドロキシアパタイトによる機能化を報告した²⁾。本研究では、間葉系幹細胞の軟骨誘導を促進できる材料の開発を目指し、GelMA に対し、シッフ塩基形成により架橋する多糖誘導体 (キトサン誘導体およびヒアルロン酸誘導体) を複合化した、光造形可能な三成分ハイドロゲルの開発を行った。

[手順] GelMA、カルボキシメチルキトサン (CMC)、ヒアルロン酸ジアルデヒド (HDA) および光開始剤を混合し、ゲル前駆溶液とした。ハンディ UV ランプを用いてゲル前駆溶液に UV 照射した後、PBS に浸漬し、ゲル中の溶液 pH を徐々に中性に近づけ、目的のゲルを得た。また、青色レーザー光を用いた光造形にも取り組んだ。

[結果と考察] 中性条件下では CMC と HDA との反応により速やかにゲル化が起これ、光造形に用いるゲル前駆溶液は得られなかった。一方、ゲル前駆溶液を塩基性条件下で調製することで、CMC と HDA の反応によるゲル化が抑制され、ゲル前駆溶液を調製することができた。UV を照射することで溶液のゲル化が見られ、続いてゲル中の pH を低下させることでゲルが白濁する様子が観察された。まず、ゲル前駆溶液に対する UV 照射により GelMA の光架橋が誘導され、次に溶液の pH 変化により CMC/HDA の官能基間でのシッフ塩基形成による 2 種のネットワークによるゲル形成が示唆された。また、青色レーザー光による三成分ゲルからなる造形モデルを得ることに成功した。

1) J.W. Nichol, et al., *Biomaterials* **2010**, 31, 5536-5544.

2) H. Miyajima, et al., *ACS Biomater. Sci. Eng.* published online.