

2024年3月19日(火)

アカデミックプログラム [ポスター] | 03. 物理化学—構造：ポスター

2024年3月19日(火) 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)
[P1-2vn] 03. 物理化学—構造

日本語

[P1-2vn-01]

マイクロ波2重共鳴分光法によるKr-OCSクラスターの電気双極子モーメントと分子構造に関する考察

○大沢 悠太郎¹、住吉 吉英¹ (1. 群馬大学大学院)

英語

[P1-2vn-02]

常磁性金属イオンの固溶によるMOFの固体NMR測定的高速化

○Henric Mezzomo¹、栗原 拓也¹、重田 泰宏¹、雨森 翔悟¹、井田 朋智¹、水野 元博¹ (1. 金沢大学)

日本語

[P1-2vn-03]

大きいゼロ磁場分裂定数を持つコバルト錯体のESR厳密解析法

○山根 健史¹、杉崎 研司^{1,2,3}、佐藤 和信¹、豊田 和男¹、塩見 大輔¹、工位 武治¹ (1. 大阪公立大、2. 慶應大、3. JSTさきがけ)

日本語

[P1-2vn-04]

らせん状高分子による自己組織化単分子膜のキャラクタリゼーション：電界に応じた形状変化

○小早川 なの¹、神林 直哉¹、岡村 高明¹、鬼塚 清孝¹、渡辺 誠也¹、赤井 恵¹、加藤 浩之¹ (1. 大阪大学)

アカデミックプログラム [ポスター] | 04. 物理化学—物性：ポスター

📅 2024年3月19日(火) 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)

[P2-2vn] 04. 物理化学—物性

🇯🇵 日本語

[P2-2vn-01]

天然シクロデキストリンの溶媒和ギブスエネルギー

○藤澤 雅夫¹、大波多 友規²、堤 広之²、池田 浩人² (1. 近畿大学生物理工学部、2. 福岡大薬学部)

🇯🇵 日本語

[P2-2vn-02]

アルカリ金属塩の直接添加による卵白の熱凝集体の可溶化

○竹清 貴浩¹、江守 優里菜²、加藤 孝²、近藤 珠々²、松田 大知²、野沢 陸斗²、円谷 心優²、山田 篤志¹、吉村 幸浩¹
(1. 防衛大学校、2. 横須賀高校)

🇯🇵 日本語

[P2-2vn-03]

有機ハロゲン化物塩とヨウ素から成る高電導性深共晶溶媒

○佐藤 純平¹、Maharroof Koyakkat²、浅倉 聡³、川本 裕之^{3,4}、森山 克彦²、城田 秀明² (1. 千葉大理、2. 千葉大院理、3. 伊勢化学工業（株）、4. 千葉ヨウ素資源イノベーションセンター)

🇯🇵 日本語

[P2-2vn-04]

pH依存的なオキシカム系酸性薬物のコンフォメーション変化による疎水性の増強

○盛武 航太¹、長谷川 寛治¹、槌田 智裕¹、後藤 了¹ (1. 東京理科大学)

🇯🇵 日本語

[P2-2vn-05]

UV吸収剤であるオキシベンゾン-3及びアボベンゾンの結合により誘導されるBSA中のトリプトファン-134および213の蛍光スペクトル遷移の識別

○堀住 祐介¹、南出 恵¹、鶴島 みのり¹、黒澤 祐哉¹、古賀 遼太郎¹、長谷川 寛治¹、槌田 智裕¹、後藤 了¹ (1. 東京理科大学)

🇯🇵 日本語

[P2-2vn-06]

含窒素有機化合物水溶液のXAS測定

徐 浩然¹、○佐々木 岳彦¹ (1. 東京大学)

🇬🇧 英語

[P2-2vn-07]

Plasmon-influenced photoluminescence blinking behavior of lead halide perovskite quantum dots

○Tianci Wang¹, Lei Duan¹, Takuya Okamoto¹, Vasudevan pillai Biju¹ (1. Hokkaido University)

🇯🇵 日本語

[P2-2vn-08]

半導体量子ドットを用いたジアリールエテン誘導体のAuger再結合支援による光異性化反応

○山本 萌愛¹、江口 大地¹、玉井 尚登¹ (1. 関学大)

🇯🇵 日本語

[P2-2vn-09]

TTF系分子を用いた新規磁性アセチリド錯体の作成

○佐々木 創大¹、西條 純一¹、榎本 真哉²、秋田 素子³ (1. 明星大院、2. 東京理科大、3. 城西大)

◆ 日本語

[P2-2vn-10]

水素結合を有する銅二核錯体[Cu(Eta)(Heta)(NO₃)]₂の結晶構造と磁性における重水素置換効果村井 奨¹、青柳 忍²、○藤田 渉¹ (1. 東京海洋大学、2. 名古屋市立大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-11]

アルギン酸/ポリアクリル酸/1,2,3-トリアゾール複合体のプロトン伝導性

○山本 源太¹、重田 泰宏¹、栗原 拓也¹、雨森 翔悟¹、井田 朋智¹、水野 元博¹ (1. 金沢大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-12]

インディゴジスルホン酸を対アニオンとするBEDT-TTF塩、(BEDT-TTF)₃(インディゴジスルホン酸)・H₂Oの構造と物性○山延 謙斗¹、坪 広樹¹、中澤 康浩¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-13]

アザクリセン化合物群の電子特性

○濱本 信次¹、井口 眞¹ (1. 山陽小野田市立山口東京理科大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-14]

高伝導化を指向した新規オリゴマー型電荷移動塩4P^HS-X○西田 武志¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-15]

(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)における結晶内分極と*g*テンソルの相関佐藤 栞¹、○古川 貢^{1,2}、坪 広樹³、中澤 康浩³ (1. 新潟大理、2. 新潟大CCRF、3. 阪大院理)

◆ 日本語

[P2-2vn-16]

フッ素置換TMTTF誘導体の合成と物性

○後藤 脩哉¹、今久保 達郎¹ (1. 長岡技科大)

◆ 日本語

[P2-2vn-17]

水素結合とキラル部位を有するTTF誘導体の合成とF₄TCNQ錯体を用いた1次元螺旋組織体の評価○廣瀬 史哉¹、西原 禎文^{2,3}、南 豪⁴、芥川 智行⁵、中村 貴義⁶、帯刀 陽子¹ (1. 農工大、2. 広島大、3. JSTさきがけ、4. 東大、5. 東北大、6. 北大)

◆ 日本語

[P2-2vn-18]

分子性ナノコイルを用いたスキャホールドの作成と細胞培養への応用

○佐々木 青葉¹、前園 宜孝¹、松本 彬²、西原 禎文^{3,4}、芥川 智行⁵、中村 貴義⁶、南 豪²、帯刀 陽子¹ (1. 農工大院工、2. 東大生研、3. 広島大院先進理工、4. JST さきがけ、5. 東北大多元研、6. 北大電子研)

◆ 日本語

[P2-2vn-19]

鉄ポルフィリン-酸素モデル錯体の高精度計算とP450の反応機構の理論的解明への適用

○大塚 瑞生¹、川上 貴資^{2,1}、土川 真理恵¹、山中 秀介¹、奥村 光隆¹、山口 兆^{2,1} (1. 大阪大学、2. 理化学研究所)

◆ 日本語

[P2-2vn-20]

ジカルボン酸系有機リンカーが架橋する水素結合性コバルト(II)一有機構造体の開拓

○岡野 朋博¹、金友 拓哉¹、榎本 真哉¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-21]

傾角反強磁性単一成分分子性導体における分子非対称化による構造・物性への影響

○荒井 翔太¹、横森 創¹、松下 信之¹ (1. 立教大理)

◆ 日本語

[P2-2vn-22]

軸配位子を有するマンガンベンゾポルフィリン導電性結晶の電気・磁気特性

○峯 幸佑¹、花咲 徳亮³、村川 寛³、松田 真生² (1. 熊大院自然、2. 熊大院先端、3. 阪大院理)

◆ 英語

[P2-2vn-23]

Magnetic monitoring electrochemical properties in strongly correlated Cu₃BHT○Yigang Jin¹ (1. Nagoya University, Graduate School of Science)

◆ 日本語

[P2-2vn-24]

量子ドットを用いた近赤外変換三重項-三重項消滅光フォトンアップコンバージョン固体系における添加蛍光ドーパントへのエネルギー移動について

TRIPATHI Neeti¹、○鎌田 賢司¹ (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P2-2vn-25]

スピロピラン誘導体とシクロデキストリンを含むエネルギー移動を伴う色素増感太陽電池の作製と評価-SQ2/SPNO₂系-○江島 隆平¹、原 道寛¹ (1. 福井工業大学大学院)

◆ 日本語

[P2-2vn-26]

ESIPT部位を塞いだ色素が示す会合体形成と多色蛍光発光

○廣瀬 夕真¹、坂井 賢一¹、芥川 智行² (1. 千歳科技大、2. 東北大多元研)

◆ 日本語

[P2-2vn-27]

p-ターフェニル誘導体の軸回転制御による光機能性の創出○小林 圭¹、坂井 賢一¹、芥川 智行² (1. 公立千歳科学技術大学、2. 東北大多元研)

◆ 日本語

[P2-2vn-28]

振電相互作用理論に基づくルブレンの吸収・蛍光スペクトルおよび輻射・無輻射速度定数の計算と解析

○上島 基之¹、福永 宏雄¹、大田 航^{2,3}、佐藤 徹^{2,3} (1. 株式会社MOLFEX、2. 京都大学 福井謙一記念研究センター、3. 京都大学大学院工学研究科)

◆ 日本語

[P2-2vn-29]

CPL発光増強のための液晶ドーパントとしての発光性キラルビナフタルイミド

○山下 友希¹、後藤 千草¹、辻 雄伍¹、河合 壮¹、清水 洋¹、Marine Louis¹ (1. 奈良先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-30]

新規な光応答性分子性導体の開発を目指したジアリールエテン縮環金属ジチオレン錯体の合成

○若尾 海斗¹、横森 創¹、西村 涼¹、森本 正和¹、松下 信之¹ (1. 立教大理)

◆ 日本語

[P2-2vn-31]

 β -シクロデキストリンの包接作用におけるアボベンゾンの安定化機構の解析○古賀 遼太郎¹、黒田 千尋¹、弘重 涼介¹、南出 恵¹、長谷川 寛治¹、槌田 智裕¹、後藤 了¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-32]

N-メチルカルバゾール-FTCNQの合成

○土明 偉大¹、徳田 遥祐²、山門 英雄^{1,2} (1. 和歌山大学、2. 和歌山大学大学院)

◆ 日本語

[P2-2vn-33]

水系レドックスフロー電池用有機負極液としてのアントラキノン系化合物の置換基導入の効果

○川口 桃佳¹、岡澤 厚¹、川合 航右¹、大久保 將史¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-34]

メトキシフェナジンとTCNQ誘導体を用いた錯体の合成と物性

○一瀬 航大¹、徳田 遥祐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)

アカデミックプログラム [ポスター] | 05. 物理化学—反応：ポスター

2024年3月19日(火) 15:45 ~ 17:15 ポスター会場3(理エスポーツホール [1階] アリーナ)

[P3-2vn] 05. 物理化学—反応

◆ 日本語

[P3-2vn-01]

分子内水素結合がヘミインジゴの光異性化反応に及ぼす影響

○吉田 礼央奈¹、邨井 孝行¹、石川 宙¹、松中 由有¹、清水 優輝¹、伊澤 有悟¹、小島 理沙¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[P3-2vn-02]

CsPbI₃ペロブスカイトナノ結晶における単一光子発光のサイズ依存性○ニコラス フアン¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

[P3-2vn-03]

芳香族置換基を付加した*N,N'*-置換インジゴ誘導体の光異性化ダイナミクス○清水 優輝¹、邨井 孝行¹、石川 宙¹、松中 由有¹、伊澤 有悟¹、片山 礼央奈¹、小島 理沙¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[P3-2vn-04]

アゾベンゼン誘導体を用いた光応答性量子ドット集合構造の構築

○桐山 真翔¹、久保 直輝¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

[P3-2vn-05]

片側に大きな芳香族置換基を有する非対称スピロピランSBP-β-APの光開環反応

○伊澤 有悟¹、松中 由有¹、邨井 孝行¹、石川 宙¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[P3-2vn-06]

CsPbBr₃ペロブスカイトナノ結晶—ペンタセン間エネルギー移動評価○小山 征重¹、吉岡 美結¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

[P3-2vn-07]

微小空間内での生体分子反応研究に向けた過渡回折格子法の開発

○西野 晶翔¹、中曽根 祐介¹、西谷 公佑¹、永井 萌土²、寺嶋 正秀¹ (1. 京都大学、2. 豊橋技術科学大学)

◆ 日本語

[P3-2vn-08]

CdZnS/ZnS量子ドットからペリレンビスイミドへのエネルギー移動評価

○後藤 亜美¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

[P3-2vn-09]

三重項-三重項消滅アップコンバージョン発光を用いたナノ局在励起法の開発

○山田 真琴¹、蔭山 浩崇¹、長江 春樹¹、劔 隼人¹、伊都 将司^{1,2}、宮坂 博¹ (1. 阪大院基礎工、2. 阪公大LAC-SYS研)

◆ 日本語

[P3-2vn-10]

分子集合を利用した異種量子ドットの一次元配列構造の構築

○友永 愛¹、久保 直輝¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

📌 英語

[P3-2vn-11]

Understanding the DNA hybridisation kinetics under optical condensation with simultaneous single particle detection

○Bhagya Lakshmi Sankaramangalam Balachandran¹, Shuichi Toyouchi^{2,4}, Syoji Ito^{1,4}, Shiho Tokonami^{3,4}, Takuya Iida^{2,4} (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, 3. Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, 4. Research Institute for Light-induced Acceleration System (RILACS), Osaka Metropolitan University)

アカデミックプログラム [ポスター] | 07. 無機化学：ポスター

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 14:30 ポスター会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P1-2pm] 07. 無機化学

◆ 日本語

[P1-2pm-01]

アミノ酸塩酸塩を構造制御試薬とする金属酸化物ナノ粒子の合成と分散性制御

○日比 祐斗¹、服部 風紗¹、杉浦 隆¹、萬関 一広¹ (1. 岐阜大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-02]

マグネシウムイオン伝導性を示す固体電解質の合成と結晶構造および電気的物性の組成依存性

○丹下 翔太¹、木ノ桐 尚哉¹、島内 理恵¹ (1. 高知大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-03]

真空凍結乾燥法によるモリブデン酸イオンの無機アモルファス材料への固定化に関する研究

○LIU HUIXIN¹、梶並 昭彦¹ (1. 神戸大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-04]

ブロックコポリマー法によるラムダ型五酸化三チタンの合成

○山口 和也¹ (1. 国立大学法人筑波大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-05]

真空凍結乾燥法によるセシウムイオンの無機アモルファス材料への固定化

○濱田 直輝¹、梶並 昭彦¹、LIU HUIXIN¹ (1. 神戸大学大学院)

◆ 日本語

[P1-2pm-06]

正方晶ジルコニウム酸化物の合成条件の検討

○紺野 裕生¹、浅野 捺貴¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大学、2. 東京大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-07]

二酸化ジルコニウムの合成方法の探索

○浅野 捺貴¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大学大学院、2. 東京大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-08]

ガリウム置換型七酸化四チタン($\text{Ti}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_7$) の合成と磁気特性評価○久保田 智子¹、清木 陸¹、藤澤 聖斗¹、Akhmad Fadilla¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大学、2. 東京大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-09]

フロー型液相原子層堆積法による $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の作製○高柳 充希¹、山根 庸平¹、大坂 直樹¹、森 健太郎¹ (1. 日大生産工)

◆ 日本語

[P1-2pm-10]

シクロケイ酸塩化合物における元素置換による構造制御の試み

○島内 理恵¹、大澤 勇斗¹、池田 拓朗¹ (1. 高知大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-11]

希土類イオンによるハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の発光制御

○能登 瑞樹¹、山田 知英²、石井 あゆみ² (1. 帝京科学大学、2. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-12]

ハイブリッド型希土類アップコンバージョン粒子の合成と発光波長制御

○溝口 隆介¹、Truptimayee Behera²、小松崎 涼太²、石井 あゆみ² (1. 帝京科学大院理工、2. 早稲田大先進理工)

◆ 日本語

[P1-2pm-13]

銅(I)カルベン錯体の合成と発光

○中村 寛太¹、坪村 太郎¹ (1. 成蹊大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-14]

MOF内部での電気化学的な銀ナノ粒子合成

○加藤 準也¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-15]

電気化学的な還元法によるCOF内部での鉛ナノ粒子の合成

○王 威樺¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-16]

Cu(BDC-NH₂) MOF配向膜のキャスト法による構築と評価○西垣 拓海¹、張 啓原¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-17]

カチオニックなフレームワークからなるMOF配向膜のキャスト法による構築

○佐藤 泰聖¹、張 啓原¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-18]

キャスト法によるCOF配向膜の構築

○高野 浩一¹、原口 知之¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-19]

三次元骨格を有するMOF配向膜のキャスト法による構築と評価

○藤井 祐輔¹、チョウ ケイゲン¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-20]

キャスト法によるZn₃(TCPP)(DABCO) MOF配向膜の構築○張 嘉浩¹、張 啓原¹、原口 知之¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-21]

Double-Four-Ring 型分子プリカーサーを用いたアルミノシリケート構築

○大西 祐里香¹、今泉 暁²、本田 暁紀¹、張 浩徹¹ (1. 中大理工、2. 中大院理工)

◆ 日本語

[P1-2pm-22]

酸化スズクラスターを基盤材料とする分子サイズエレクトライドの創成

○塚本 孝政^{1,2}、大竹 真由美¹、吉田 希生³、森合 達也^{3,4}、山元 公寿^{3,4} (1. 東大生研、2. JST-さきがけ、3. 東工大化生研、4. JST-ERATO)

◆ 日本語

[P1-2pm-23]

層状ポリシランの還元性を利用した白金イオンの選択的還元回収

○大橋 雅卓¹、後藤 康友¹、中野 秀之¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)

◆ 日本語

[P1-2pm-24]

産地によってモンモリロナイトのセシウムイオン交換挙動は異なるのか？

○鈴木 憲子¹、澤田 雅斗¹、守谷 礼司¹ (1. 昭和薬科大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-25]

有機修飾した層状ケイ酸塩のポリウレタンフォームへの分散

○佐々木 春奈¹、渡邊 朋憲¹、岡田 友彦¹ (1. 信州大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-26]

フッ素白雲母系マイカセラミックスの選択溶解によるミクロ多孔化

○青柳 大知¹、山口 朋浩¹、樽田 誠一¹ (1. 信州大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-27]

ポリヒドロキソAl錯体水溶液を用いる均一沈殿法によるZn板表面へのZn-Al系LDH膜の析出

○小久保 一誠¹、山口 朋浩¹、樽田 誠一¹ (1. 信州大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-28]

ナトリウム添加量を変化させたホウ化水素シートの合成と評価

○下里 昇平¹、引地 美亜¹、伊藤 伸一¹、野口 夏未¹、竹下 幸佑¹、近藤 剛弘¹ (1. 筑波大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-29]

ランタノイド硝酸塩水和物の¹H 固体NMRスペクトル○服部 峰之¹、大沼 恵美子¹ (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P1-2pm-30]

水溶性フッ素化クロリン鉄 (III) 錯体の触媒活性

○中島 しの¹、石川 玲奈¹、赤司 治夫¹ (1. 岡山理科大学)

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

2024年3月19日(火) 15:45 ~ 17:15 会場4(理エスポーツホール [1階] アリーナ)

[P4-2vn] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

日本語

[P4-2vn-01]

有機分子の電気化学的メチル化の開発

○ばん澤 翔也¹、森井 佑真¹、嵯峨 裕¹、神戸 徹也¹、近藤 美欧^{1,2,3}、正岡 重行¹ (1. 大阪大学、2. 東京工業大学、3. JSTさきがけ)

日本語

[P4-2vn-02]

プロトン電子共役移動反応の量子トンネルを使ったエネルギー変換に関する研究

○中山 辰史¹、宇野 文二² (1. 岐阜薬科大学、2. 岐阜医療科学大学)

日本語

[P4-2vn-03]

アリル位置換アルケンのヒドロホウ素化反応におけるπ面選択性と反応機構

○小川 渉太郎¹、高岡 要¹、金野 大助¹ (1. 高知大)

日本語

[P4-2vn-04]

N-置換ピロールのトリシアノビニル化反応における配向性と反応機構

○飛鷹 絢子¹、佐々木 義章¹、高橋 大空¹、有澤 佐織¹、谷 涼太¹、金野 大助¹ (1. 高知大)

日本語

[P4-2vn-05]

Pt/TiO₂によるスチレン誘導体のジシアノメチル化反応の開発○武田 凌¹ (1. 都城工業高等専門学校)

日本語

[P4-2vn-06]

シクロデキストリンをキラル源とした円偏光発光分子の創出

○高司 健太郎¹、重光 孟¹、木田 敏之¹ (1. 阪大)

日本語

[P4-2vn-07]

抗マラリア薬キニーネ光増感一重項酸素のカテコール関連化合物による生成抑制

○吉本 雄翔¹、八木 幹雄²、菊地 あづさ² (1. 横浜国立大学 理工学府、2. 横浜国立大学 工学研究院)

日本語

[P4-2vn-08]

可視光LED使用によるPETによって脱保護される新たなリン酸保護基の開発

○村上 葵¹、山脇 夢彦¹ (1. 福井工業高等専門学校)

日本語

[P4-2vn-09]

ジアリールエテン-サブポルフィラジンハイブリットの開発と光化学特性

○民谷 虹晴¹、武藤 太一²、山田 美穂子²、河合 壮²、高木 阿久斗¹、水谷 義¹ (1. 同志社大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-10]

1,3-ジアリールテトラゾリウム系蛍光性メソイオン化合物の発光特性と機構研究

○松川 裕太¹、民秋 均¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-11]

ビス-1,8-ナフタルイミド誘導体およびその類縁体の合成と円偏光発光特性

○直江 麻美¹、江口 詩織¹、高島 弘¹、今井 喜胤²、藤内 謙光³、山崎 祥子⁴、中田 栄司⁵ (1. 奈良女子大学、2. 近畿大学、3. 大阪大学、4. 奈良教育大学、5. 京都大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-12]

ペリレンジイミド誘導体の可視光駆動型 π 拡張反応の開発とその位置選択性○宮野 伸吾¹、法月 健真¹、藤本 圭佑¹、仙石 哲也¹、高橋 雅樹¹ (1. 静岡大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-13]

1,10-フェナントロリン誘導体のプロトン化により誘起された八面体構造と発光特性

○高島 弘¹、吉川 直和¹、山崎 祥子²、藤内 謙光³、中田 栄司⁴ (1. 奈良女子大学、2. 奈良教育大学、3. 大阪大学、4. 京都大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-14]

光学活性7-イミノメチル置換インドールを配位したジフルオロボロン錯体の光学特性

○堀尾 亮佑¹、池下 雅広²、今井 喜胤³、津野 孝²、鈴木 聖香³ (1. 日大院生産工、2. 日大生産工、3. 近大院総理工)

◆ 日本語

[P4-2vn-15]

リン官能基が置換したBODIPYの合成と物性評価

○伊藤 大貴¹、山岸 翔太¹、藤本 圭佑¹、高橋 雅樹¹ (1. 静岡大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-16]

トリフェニルイミダゾール誘導体による一重項酸素センサーの開拓

○福岡 悠奈¹、倉品 鷹人¹、八木 幹雄¹、菊地 あづさ¹ (1. 横浜国立大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-17]

熱安定なスティッフスチルベン骨格の改変による新しい光応答性分子スイッチの開発

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

◆ 日本語

[P4-2vn-18]

トリアジン骨格を有する有機化合物が示す室温長寿命りん光

○杉本 真也¹、青木 大輔¹、谷口 竜王¹、唐津 孝¹ (1. 千葉大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-19]

コングロメレートを形成する結晶が室温長寿命りん光に与える影響

○丹野 亨志郎¹、青木 大輔¹、谷口 竜王¹、坂本 昌巳¹、唐津 孝¹ (1. 千葉大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-20]

***N*-置換-*o*-アルキニルアニリン誘導体の光環化を経由する複素環合成**○若松 寛¹、白濱 理沙¹、中村 輝晃¹、大前 陽太郎¹ (1. 岡山理科大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-21]

フォノンの放出・吸収過程としての内部転換: 振電相互作用定数とエネルギーギャップの依存性○佐藤 徹^{1,2}、大田 航^{1,2}、上島 基之³ (1. 京都大学福井謙一記念研究センター、2. 京都大学大学院工学研究科、3. 株式会社MOLFEX)

◆ 日本語

[P4-2vn-22]

アクリジニウム系有機光レドックス触媒を利用したフェナントレン誘導体の酸化反応○安井 菫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)

◆ 日本語

[P4-2vn-23]

光誘起電子移動で生ずる過渡的および持続的一電子 σ 結合型ラジカルカチオン○和田 佳成太¹、高安 凌平¹、大垣 拓也¹、松井 康哲¹、池田 浩¹ (1. 阪公大)

◆ 日本語

[P4-2vn-24]

SIB用負極材料としてのターフェニルトリカルボン酸塩の合成と評価○鴨打 悠希¹、高橋 海七太¹、薮内 直明²、宮坂 誠¹ (1. 東京電機大学、2. 横浜国立大学)

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

2024年3月19日(火) 15:45 ~ 17:15 会場5(理エスポーツホール [1階] アリーナ)

[P5-2vn] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物, 新反応技術

◆ 日本語

[P5-2vn-01]

不斉共役付加反応による新規キラルリン含有β-アミノ酸前駆体合成法の開発

○三宅 航成¹、藤田 和樹¹、岩村 朱音¹、安川 直樹¹、中村 修一¹ (1. 名古屋工業大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-02]

キラルリン酸触媒を用いた2-ナフトール類とイミン類との不斉アザ-フリーデル-クラフツ-反応

○丸井 友貴¹、柳澤 章¹ (1. 千葉大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-03]

N-トリフルオロメタンスルホニルイミダゾールを用いるフェノール類の高化学選択的トリフリル化反応

○石川 桃子¹、寺澤 蘭丸¹、神田 萌乃夏¹、池部 絵美¹、藤山 幸子¹、平田 翼¹、波多野 学¹、新田 純基²、山崎 貴子²、富田 廉²、秋山 勝宏² (1. 神戸薬科大学、2. セントラル硝子株式会社)

◆ 日本語

[P5-2vn-04]

第三級アルキルハロゲン化物に対する立体選択的反応の検討

○土屋 直輝¹、西形 孝司¹ (1. 山口大学大学院)

◆ 日本語

[P5-2vn-05]

第二級アルコールとしてのボルネオールおよびイソボルネオールに対する効率的シリル保護基導入に関する研究

○平賀 良知^{1,2}、田山 馨彩²、杉浦 美桜²、高橋 侑希²、呂 保鶴¹、高木 隆吉³ (1. 広島工業大学大学院、2. 広島工業大学、3. 広島大学大学院)

◆ 英語

[P5-2vn-06]

水を主溶媒とする対称ジアルデヒドの選択的モノ酸化反応

Pullaiah Kattanguru¹、小川 連¹、鈴木 悠太郎¹、○庭山 聡美¹ (1. 室蘭工業大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-07]

金触媒によるプロパルギル位アリル化と環化異性化のタンデム反応

○堀野 良和¹、中川 翔太¹、村田 寧々¹、秋間 想太¹ (1. 公立千歳科技大)

◆ 日本語

[P5-2vn-08]

フッ素化ベンゾシクロブテノンのカルボニル部位の変換反応

○柏渕 城¹ (1. 群馬大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-09]

パラジウム触媒を用いた三成分連結反応によるホモアリルアルコール誘導体の合成

○夏堀 歩¹、赤川 美月¹、堀野 良和¹ (1. 公立千歳科技大)

◆ 日本語

[P5-2vn-10]

還元反応を抑制する α -ケトアミドのO-アルキル化反応の開発○安江 舞花¹、山本 彩輝¹、溝田 功¹ (1. 三重大院工)

◆ 日本語

[P5-2vn-11]

 α -イミノアミドの極性転換を活用するチアゾリジンアミド合成○神田 琴巳¹、清水 健弘¹、溝田 功¹ (1. 三重大院工)

◆ 英語

[P5-2vn-12]

有機触媒を用いるエナールとイサチンイミンのエナンチオ選択的[3+2]付加環化による5-スピロプロリン誘導体の合成

○劉 謙¹、工藤 一秋¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-13]

 α -ヒドラゾノケトンに対する極性転換反応を活用した1,4-オキサジン-2-オン合成○星合 希美¹、大島 慶二¹、溝田 功¹ (1. 三重大院工)

◆ 英語

[P5-2vn-14]

ペプチド触媒によるアルドール反応を用いた軸不斉ヘテロビアリールN-オキシドの動的速度論的光学分割

○TIAN JIAQI¹、工藤 一秋¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-15]

 α -イミノエステルの極性転換/ラジカル付加を活用する四級アミノエステル合成○伊藤 裕基¹、溝田 功¹ (1. 三重大院工)

◆ 英語

[P5-2vn-16]

クロロマロン酸ハーフエステルの脱炭酸縮合による α -クロロ- β -ケトエステルおよび含塩素ポリケチドの合成○施 易豪¹、工藤 一秋¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-17]

【講演取り下げ】ジベンゾスベラン骨格を有する官能基化されたC₂対称化合物の合成と有機合成における利用○皆川 有成¹、柴田 高範¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-18]

外部電場中におけるハロゲン化アルキルのアルコキシ化反応に関する検討

○我毛 麻人¹、小野寺 玄¹、田原 弘宣¹、尾辻 太一¹、福田 勉¹、木村 正成¹ (1. 長崎大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-19]

ケトンからの直接的チオアミド合成法の開発

○富家 唯深¹、兵藤 憲吾¹ (1. 近大院)

◆ 日本語

[P5-2vn-20]

置換型シクロブタノン類の合成と γ -アミノ酪酸エステル類への応用○武 宇浩¹、富家 唯深¹、兵藤 憲吾¹ (1. 近大院)

◆ 日本語

[P5-2vn-21]

マイクロフローリアクター内における迅速な電気化学的チオール-エンクリック反応の開発

○山本 駆流¹、荒井 堅太¹ (1. 東海大)

◆ 日本語

[P5-2vn-22]

グリーンものづくり：官能基評価キット合成における非定常フロー反応条件最適化法の開発

○杉村 茂紀¹、佐藤 浩平¹、鳴海 哲夫¹、間瀬 暢之¹ (1. 静大工)

◆ 日本語

[P5-2vn-23]

ファインバブル有機化学：微細孔方式による高粘性液体の常圧気相—液相反応の開発

○盛田 鵬人¹、櫻井 大斗²、佐藤 浩平¹、鳴海 哲夫¹、間瀬 暢之¹ (1. 静大工、2. 静大院)

◆ 英語

[P5-2vn-24]

マイクロ波フロー化学：機械学習による誘電正接の推定

○Azmi Aisi¹、佐藤 浩平¹、鳴海 哲夫¹、間瀬 暢之¹ (1. 静大院)

◆ 日本語

[P5-2vn-25]

シクロデキストリン重水溶液を用いたアシル基水素の重水素交換反応

○河地 貴利¹、西川 侑亜¹ (1. 和歌山高専)

◆ 日本語

[P5-2vn-26]

集積型フローリアクターを用いたピリジン塩酸塩の脱塩と禁水反応の単工程化

○早乙女 広樹^{1,2}、木室 佑亮³、芦刈 洋祐²、永木 愛一郎² (1. AGC株式会社、2. 北海道大学、3. 十全化学株式会社)

◆ 日本語

[P5-2vn-27]

光フロー法におけるPCBM合成の検討

○隅野 修平¹、田中 雄也²、村田 理尚²、松元 深¹、岩井 利之¹、伊藤 貴敏¹ (1. 大阪技術研、2. 大阪工大)

◆ 日本語

[P5-2vn-28]

高揮発性有機化合物のフロー反応への適用探索

○牟田 健祐^{1,2}、岡本 和紘²、永木 愛一郎² (1. セントラル硝子株式会社、2. 北海道大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-29]

NaHSO₄/SiO₂存在下マイクロ波照射による β -ジカルボニル類のアルキル化○熊田 佳祐¹、早川 麻美子¹、鈴木 眞平¹、青山 忠¹ (1. 日本大学 理工学部)

◆ 日本語

[P5-2vn-30]

マイクロ波を利用したエステル・アミドの簡便合成とその反応促進効果に関する考察

○荒井 りこ¹、飯田 博一¹ (1. 関東学院大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-31]

マイクロ波照射法を用いた 4-フェニル酪酸等の簡便な合成法の検討

○高橋 朱音¹、酒井 美佳¹、都藤 藍¹、飯田 博一¹ (1. 関東学院大学)

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

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 14:30 会場2 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P2-2pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

◆ 日本語

[P2-2pm-01]

一酸化炭素とシアン化合物の同時解毒剤の実用化に向けたシクロデキストリンダイマーの合成条件最適化に関する検討

○大西 隆史¹、中上 敦貴¹、北岸 宏亮¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-02]

水中および細胞環境におけるポルフィリン鉄錯体への硫化物イオンの配位挙動

○本田 里々愛¹、中上 敦貴¹、北岸 宏亮¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-03]

N末端にHisタグを組み込んだコラーゲンモデルペプチドの合成および二次構造評価

○神田 ららほ¹ (1. 龍谷大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-04]

カルシウムイオン濃度に応答する細胞内酸化還元挙動のイメージングプローブの開発

○佐藤 悠平¹、三神 瑠美¹、荒井 堅太¹ (1. 東海大)

◆ 日本語

[P2-2pm-05]

細胞認識部位含有ペプチドによる金ナノロッドの修飾と抗ガン剤の担持性能評価

○山岡 湖ノ波¹、今井 崇人¹、浅野 晶弘¹、富崎 欣也¹ (1. 龍谷大学先端理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-06]

代謝されて側根伸張の促進作用を示すIBA誘導体

○渡邊 愛美¹、荒井 一輝¹、山本 春佳¹、山田 健²、伊部 公太¹、岡本 専太郎¹ (1. 神奈川大学、2. 神戸薬科大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-07]

ビスピレンユニットを有する蛍光核酸を用いた新規DNAプローブの開発

○金澤 優多¹、小林 彩夏¹、松本 桂彦¹、齋藤 義雄¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-08]

効率的リジン蛍光修飾プローブとしての α -ケトベンズアルデヒド誘導体の設計と反応性研究○高 国盛¹、麻生 真理子¹ (1. 九州大学大学院)

◆ 日本語

[P2-2pm-09]

アミノ基修飾GFP色素の蛍光特性と励起状態計算

○金森 功吏¹、定井 佑樹¹、飛田 健司¹、浅見 祐也²、湯浅 英哉¹ (1. 東京工業大学、2. 学習院大学)

◆ 英語

[P2-2pm-10]

界面活性剤分子膜の電気的環境を蛍光プローブで測定する

○中田 みなみ¹、六本木 誠²、大庭 亨³ (1. 宇都宮大学工学部基盤工学科物質環境科学コース、2. 宇都宮大学機器分析センター、3. 宇都宮大学大学院物質環境科学専攻)

◆ 日本語

[P2-2pm-11]

非発光タンパク質における擬似ルシフェラーゼ活性の発見と利用

○西原 諒^{1,2}、栗田 僚二^{1,3} (1. 産業技術総合研究所、2. JSTさきがけ、3. 筑波大学)

◆ 英語

[P2-2pm-12]

新規なキノリン系ソルバトクロミック蛍光色素の合成と性質

○齊藤 聡志¹、六本木 誠¹、大庭 亨¹ (1. 宇都宮大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-13]

アデニンオリゴマーを鋳型とした選択的水素結合による白金(II)錯体の集積化制御

○藤井 駿¹、仲谷 学¹ (1. 城西大院理)

◆ 日本語

[P2-2pm-14]

ミトコンドリア移行シグナルペプチド誘導体の合成と特性評価

○齋田 颯心¹、富崎 欣也¹ (1. 龍谷大先端理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-15]

シッフ塩基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

○妹背 帆高¹、宮武 智弘¹ (1. 龍谷大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-16]

上皮成長因子受容体を標的とした局在性ゲフィチニブの合成と評価

○三田村 啓史¹、筒井 啓太²、吉川 優²、築地 真也² (1. 名工大工、2. 名工大院工)

◆ 日本語

[P2-2pm-17]

環境変化に応答する新規プテリン型蛍光プローブの開発

○中井 咲輝¹、河合 靖¹、竹本 哲也¹、朝見 武永¹ (1. 長浜バイオ大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-18]

クマリルアルコール誘導体修飾5-アミノレブリン酸の光線力学的効果

○東 秀紀¹、森田 昂祐¹、福島 凜¹、長崎 健¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-19]

光応答性分子の可視光照射によるプラズモニックチップセンサーチップの調製

○浅野 恭平¹、堀尾 祥平¹、名和 靖矩¹、田中 睦生²、田和 圭子¹ (1. 関西学院大学、2. 埼玉工業大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-20]

接近/乖離による共役拡張プテリン型蛍光プローブのリンカー鎖長の効果

○西谷 悠¹、河合 靖¹ (1. 長浜バイオ大学大学院)

◆ 英語

[P2-2pm-21]

ゲノム操作を志向した光を用いた長鎖オリゴ核酸へのDNA 2 本鎖侵入法開発

○ZUMILA HAILILI¹、JUNLING MO¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-22]

可逆的光架橋により高速化したプリン塩基への架橋反応開発

○莫 峻凌¹、平原 令偉¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-23]

細胞選択的送達を目指した糖リガンド修飾アンチセンス核酸の合成と性質

○島村 大輝¹、有江 嶺美¹、金山 朱里²、宮内 彩²、清尾 康志¹、正木 慶昭¹ (1. 東工大生命理工、2. 昭和大)

◆ 日本語

[P2-2pm-24]

光クロスリンク能を有する人工核酸を用いた細胞内RNA挙動の光制御

○黄 清源¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-25]

周辺配列によって架橋位置をスイッチング可能な新規DNA光反応の開発

○小田井 柊也¹、莫 峻凌、藤本 健造 (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-26]

グアニン四重鎖形成に及ぼすポリビニルアルコールの影響

○中村 剛大¹、宇田 亮子¹ (1. 奈良工業高等専門学校)

◆ 日本語

[P2-2pm-27]

光架橋ビオチンリンカーを有するグアノシンテトラリン酸類似体の合成

○鈴木 雄大¹、須田 雪音¹、井分 彩乃¹、正木 慶昭¹、清尾 康志¹ (1. 東工大生命理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-28]

ジフェニルアントラセンまたはピレン修飾シチジンを有するDNAの合成とその構造

○泉 了介¹、岡本 蒼生¹、中村 光伸¹、高田 忠雄¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-29]

ピレンを連結したグアノシンおよびアデノシンを有するDNAの合成とその構造

○中島 悠斗¹、瀧口 遥仁郎¹、中村 光伸¹、高田 忠雄¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-30]

C5-ヘテロアリアルピリミジンヌクレオシドの蛍光特性とDNA合成後修飾

原 未羽¹、工藤 圭太¹、櫻井 希衣²、吉澤 若葉²、○尾崎 広明¹ (1. 群馬大院理工、2. 群馬大理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-31]

水素結合に基づき特定の塩基を認識するRNA結合分子の開発

○都築 航祐^{1,2}、鬼塚 和光^{1,2}、長澤 瞭佑^{1,2}、宮下 映見³、小松 リチャード馨³、齊藤 博英³、永次 史^{1,2} (1. 東北大学 多元物質科学研究所 (IMRAM)、2. 東北大学 大学院理学研究科 化学専攻、3. 京都大学 iPS細胞研究所 (CiRA))

◆ 日本語

[P2-2pm-32]

マイクロビーズへの濃縮効果を利用したHCRによる核酸検出の高感度化

安原 優¹、○坂本 隆¹ (1. 和歌山大)

◆ 日本語

[P2-2pm-33]

オキシム結合をもった新規ヌクレオペプチドの合成

○福島 由乃¹、戸田 皓紀¹、森口 朋尚¹ (1. 群馬大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-34]

DNA修飾金ナノ粒子を活用した光熱誘導型薬物放出システムの開発

○野口 拳斗¹、由里 拓也¹、中村 光伸¹、高田 忠雄¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-35]

7位にピリジル基を導入した7-デアザデオキシグアノシンを含むオリゴヌクレオチドの合成と性質

宮地 健人¹、○羽生 愛深¹、清尾 康志¹、正木 慶昭¹ (1. 東工大生命理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-36]

DNAの蛍光標識化を志向した新規ジフェニルシリルピレン誘導体の合成

○干場 真由子¹、森口 朋尚¹ (1. 群馬大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-37]

グアニン四重鎖／チオフラビンT誘導体の複合体形成におけるグアニジノ基の導入効果

○白鳥 悠香¹、中村 友昭²、割石 智子²、片岡 由佳²、榎原 正靖² (1. 日本大学、2. 日大院総合基)

◆ 日本語

[P2-2pm-38]

グアニン四重鎖の安定性に対するテトラフェニルエチレン誘導体修飾DNAの効果

○清瀬 茉紋¹ (1. 東京工科大学大学院)

◆ 日本語

[P2-2pm-39]

スーパーオキシドディスムターゼ1の野生型とG93A変異体の分子の揺らぎの違いに関する分子動力学的研究

○福島 和明¹、藤原 範子¹ (1. 兵庫医科大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-40]

シャペロン様活性を包含した酸化的タンパク質フォールディング触媒の開発

○岩田 悠希¹、西沢 優也¹、荒井 堅太¹ (1. 東海大)

◆ 日本語

[P2-2pm-41]

易化学修飾インスリンを鍵前駆体とした新規持効型インスリン製剤の化学合成

○高橋 莉奏¹、荒井 堅太¹ (1. 東海大)

◆ 英語

[P2-2pm-42]

シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803を用いるケトンの不斉還元に及ぼすソルビトール添加効果

○福井 彩月¹、小島 秀夫¹、竹田 恵美¹、山中 理央² (1. 大阪公立大学大学院、2. 姫路独協大学)

◆ 英語

[P2-2pm-43]

固体酸触媒存在下リパーゼ触媒アルコキシカルボニル化

○山本 悠人¹、小島 秀夫¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 英語

[P2-2pm-44]

深共晶溶媒/水系におけるリパーゼ触媒アルコキシカルボニル化

○永本 泰斗¹、山本 悠人¹、小島 秀夫¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 英語

[P2-2pm-45]

エンドウを全細胞生体触媒として用いるケトエステルの不斉還元

○島本 凌汰¹、町 侑哉¹、小島 秀夫¹、竹田 恵美¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 英語

[P2-2pm-46]

シロイヌナズナを全細胞生体触媒として用いるシクロヘキサンから ϵ -カプロラクトンへの生体内変換

○町 侑哉¹、吉田 慈那¹、小島 秀夫¹、竹田 恵美¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-47]

cDNA displayによるストレプトアビジン結合環状ペプチドアプタマーの試験管内進化

○片倉 大起¹ (1. 埼玉大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-48]

リポソームで区画化した酵素代謝反応システム

○小松原 風汰^{1,2}、中田 栄司¹、Lin Peng¹、小西 宏明^{1,2}、森井 孝¹ (1. 京都大学エネルギー理工学研究所、2. 京都大学エネルギー科学研究科)

◆ 日本語

[P2-2pm-49]

アンジオテンシンI変換酵素阻害活性を有するプロリン含有トリペプチドの機械学習による予測と検証

○田中 瑞穂¹、藤本 雄樹¹、畠中 登志也^{1,2}、加藤 珠樹¹ (1. 九州工業大学、2. バイタルリソース応用研究所)

◆ 日本語

[P2-2pm-50]

電子伝達鎖のスイッチングによる酸化酵素活性の外的制御

○長谷川 悟史¹、加藤 涼大¹、梅野 太輔¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-51]

酸化還元活性を付与した液液相分離材料によるタンパク質フォールディング促進

○山下 有希乃¹、村岡 貴博^{1,2} (1. 農工大院工、2. 神奈川産技総研)

◆ 英語

[P2-2pm-52]

Improved Degradation of Polyethylene Terephthalate Film by Cutinase Using 1-Dodecyl-1*H*-1,2,3-Triazole-4-Carbaldehyde Surfactant.

○JOEL MUYOMBA¹, MD SADIKUR RAHMAN SHUVO¹, AKIRA ONODA^{1,2} (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)

◆ 日本語

[P2-2pm-53]

ベンゾオキサボロールで化学修飾されたキモトリプシンの調製とその性質

○土谷 涼翔¹、吉田 大和¹、小野 慎¹ (1. 金沢工大応化)

◆ 日本語

[P2-2pm-54]

OmpGナノポア変異体のポア閉塞によるTEVプロテアーゼの検出

○鈴木 遥香¹、登坂 俊行¹、神谷 厚輝¹ (1. 群馬大院理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-55]

大腸菌内でのYKペプチドタグ融合による酵素集積化と3-ヒドロキシ酪酸合成への影響

○小笹 文吾¹、中山 彩恵¹、橋本 匡浩¹、三木 卓幸^{1,2}、三原 久和¹ (1. 東京工業大学 生命理工学院、2. 東京大学 工学部)

◆ 日本語

[P2-2pm-56]

外部刺激応答による酵素の近接と反応効率の検討

○高沢 桃花¹、神谷 厚輝² (1. 群馬大理工、2. 群馬大院理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-57]

無細胞タンパク質発現系で発現させた結晶化タンパク質の結晶化の検討

○小菅 友萌¹、神谷 厚輝² (1. 群馬大理工、2. 群馬大院理工)

◆ 英語

[P2-2pm-58]

がん細胞培養バイオマテリアルを指向したインテグリン結合ペプチドを付加した自己集合化ペプチドの合成。

○李 満¹、三原 久和¹、堤 浩¹ (1. 東京工業大学)

◆ 英語

[P2-2pm-59]

Enhancing antitumor efficacy by glutathione-depleted nanophotosensitizers with photo-triggered strong hyperthermia and ROS generation

○Wen-Hsuan Chiang¹, Yu-Hsin Chen¹, I-Ju Liu¹ (1. National Chung Hsing University)

◆ 日本語

[P2-2pm-60]

肝細胞ガン標的ペプチドで修飾した金ナノロッドの合成とフォトサーマル効果の検証

○藤本 翔也¹、今井 崇人¹、浅野 昌弘¹、山崎 正幸¹、富崎 欣也¹ (1. 龍谷大学)

◆ 英語

[P2-2pm-61]

Wireless charging-mediated angiogenesis and nerve repair by adaptable microporous hydrogels

○Shang-Hsiu Hu¹ (1. National Tsing Hua University)

◆ 日本語

[P2-2pm-62]

FRETプローブで標識したペプチドヘテロダイマーの細胞内挙動

○田中 かれん¹、山崎 正幸¹、富崎 欣也¹ (1. 龍谷大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-63]

液-液相分離に基づくケージドコアセルベートによるRNAの内包および光応答的放出

○坂東 晃成¹、渡邊 和則¹、大槻 高史¹、北松 瑞生²、金崎 佑紀² (1. 岡山大学、2. 近畿大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-64]

尾部に脂肪酸アミドを有する両親媒性イミダゾリル亜鉛ポルフィリンの合成と二分子膜への導入

○大野 幹¹、安原 主馬²、佐竹 彰治¹ (1. 東京理科大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-65]

異なるメチレン鎖長で架橋したマレイミド基を有する両親媒性イミダゾリル亜鉛ポルフィリンの合成と二分子膜中での自己組織化

○梁瀬 遥平¹、安原 主馬²、佐竹 彰治¹ (1. 東京理科大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-66]

光熱刺激に伴うがん細胞のERK活性モニタリング

○大森 健司¹ (1. 北海道大学大学院情報科学院)

◆ 日本語

[P2-2pm-67]

異性化の光スイッチングに基づくジアリールエテンの光誘起細胞毒性

○丸山 徳一¹、須丸 公雄²、森下 加奈²、内田 欣吾¹ (1. 龍谷大学、2. 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P2-2pm-68]

FRETによる細胞内ATP測定を指標としたBODバイオセンサー

○菅野 祐斗¹、立野 悠太¹、秋元 卓央¹ (1. 東京工科大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-69]

FRETを利用した地雷を検出する微生物バイオセンサーの開発

○吉澤 太我¹、西村 快¹、仲嶋 紗那¹、秋元 卓央¹ (1. 東京工科大学大学院)

◆ 日本語

[P2-2pm-70]

バクテリアヒドロゲルを用いた硫酸化ガラクトース間相互作用の裸眼評価

○Jiayu Dong¹、長谷川 輝明¹ (1. 東洋大)

◆ 日本語

[P2-2pm-71]

抗原提示細胞の複数因子を標的とする脂質抗原-ペプチド抗原複合体の合成研究

○菊地 隼矢¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-72]

膜融合性を有するpH応答型マラカイトグリーンリポソーム

○二階堂 楓¹、宇田 亮子¹ (1. 奈良工業高等専門学校)

◆ 日本語

[P2-2pm-73]

pHによってFRET由来の蛍光色変化をするタンパク質ペアーの探索

○本間 柊蔵¹、宮崎 爽輝¹、秋元 卓央¹ (1. 東京工科大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-74]

ゴシポールをコアとする新規糖クラスターの合成とその分子特性

○石川 琴微¹、長谷川 輝明¹ (1. 東洋大)

◆ 日本語

[P2-2pm-75]

プラズモニクチップ上のホタルルシフェリン発光

○山中 瞳¹、名和 靖矩¹、田和 圭子¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-76]

組織深部への光線力学療法を志向した光増感剤含有高分子ミセルの開発

○八尾 颯斗¹、榎間 由幸¹、Batbayar Altannavch¹、小沼 邦重²、井上 正宏²、Chung-Yu Lin³、Ping-Shan Lai³ (1. 米子高専、2. 京大、3. 台湾中興大)

◆ 日本語

[P2-2pm-77]

生分解性ポリマーの微生物による分解のリアルタイムQCM 計測と電気化学的解析

○吉村 舞夏¹、大槻 拓馬¹、竹中 康将²、平石 知裕²、阿部 英喜²、朝倉 則行^{1,2} (1. 東京工業大学、2. 理化学研究所)

◆ 日本語

[P2-2pm-78]

植物による有用物質生産技術に関するエンジニアリング観点の基礎検討、及び特性理解

松嶋 全人¹、○平林 翼¹、三枝 瑞季¹、村松 弘樹¹、吉田 翔¹、西田 尚子¹ (1. 千代田化工建設株式会社 バイオ・医薬技術開発セクション)

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

2024年3月19日(火) 10:00 ~ 11:30 会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P1-2am] 20. 材料化学—基礎と応用

◆ 日本語

[P1-2am-01]

光メカニカル結晶の不均一光反応：反応率と結晶形状の同時追跡による協同効果の評価

○尾座本 晋¹、五月女 光¹、北川 大地²、小島 誠也²、宮坂 博¹ (1. 阪大院基礎工、2. 阪公大院工)

◆ 英語

[P1-2am-02]

Luminescent Properties of Room-Temperature Liquid-Crystalline Trinuclear Gold(I) Complex

○Abhilash Sahu¹, Tamon Nakao¹, Kohsuke Matsumoto¹, Ganesan Prabusankar², Osamu Tsutsumi¹ (1. Ritsumeikan University, 2. Indian Institute of Technology Hyderabad)

◆ 日本語

[P1-2am-03]

2-アミノピリジル基を有するメタクリルモノマーの合成および光接着材料への応用

○岡田 ひなた¹、古谷 昌大¹ (1. 福井高専)

◆ 日本語

[P1-2am-04]

トロロアオイ根粘液から分離した固形分の化学分析

河野 真琴¹、○古谷 昌大¹、嶋田 千香¹ (1. 福井高専)

◆ 日本語

[P1-2am-05]

ヒドロキシピリジル基を有するメタクリルモノマーの合成および光接着材料への応用

○松井 実玖¹、古谷 昌大¹ (1. 福井高専)

◆ 日本語

[P1-2am-06]

シート材を用いた異種接合技術の開発

○中澤 悠哉¹、原田 健司¹、尾崎 雅樹¹、文倉 篤志¹ (1. 住友大阪セメント株式会社)

◆ 日本語

[P1-2am-07]

透明な脂環式ポリイミドエアロゲルの作製と評価

○根来 大基¹、金森 主祥¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

[P1-2am-08]

ジアリールエテン真空蒸着膜の巨大表面電位の環境条件による劣化要因

○辻岡 強¹、沈 君偉²、中村 振一郎² (1. 大阪教育大学、2. 熊本大学)

◆ 日本語

[P1-2am-09]

置換ヘテロ芳香環を有する白金錯体からなる分子結晶の開発

○石川 倫太郎¹、関 朋宏¹ (1. 静大理)

◆ 日本語

[P1-2am-10]

α位をアルキル基で置換したジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体の合成と凝集誘起発光特性

○市原 一模¹、小井出 遥斗¹、宮坂 直人¹、真壁 啓太¹、守谷 虎太郎¹、峯村 和光¹、藤本 悠史³、伊藤 冬樹^{2,3} (1. 長野県諏訪清陵高等学校、2. 信州大学教育、3. 信州大院総合理工)

◆ 日本語

[P1-2am-11]

ベンゾセレノフェン白金錯体からなる刺激応答性分子結晶の開発

○矢野 彰人¹、関 朋宏¹ (1. 静大理)

◆ 日本語

[P1-2am-12]

ビニルチオフェン構造を含むπ共役ニッケル錯体の製膜法と熱電変換特性

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

◆ 日本語

[P1-2am-13]

架橋ビチオフェンをπスペーサーとする新規D-π-A型分子の合成と物性

○上田 未侑¹、永山 諒²、鈴木 直弥^{1,2}、小玉 晋太郎^{1,2}、前田 壮志^{1,2}、八木 繁幸^{1,2} (1. 大阪公立大学大学院工学研究科、2. 大阪府立大学工学域)

◆ 日本語

[P1-2am-14]

TEMPO酸化セルロースナノファイバーを用いたフィルム材料の物性評価

○小板橋 優作¹、木村 悠二¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P1-2am-15]

解重合が可能なオキシムエーテル末端ポリフタルアルデヒドの合成とその光分解挙動

○林 寛一¹、舘 秀樹¹、陶山 寛志² (1. 地方独立行政法人 大阪産業技術研究所、2. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[P1-2am-16]

様々な反応条件でのゲル中におけるMOFの合成を利用したMOF801-PDMS複合膜の作製とガス分離特性

○西川 卓良¹、栗原 拓也¹、重田 泰宏¹、雨森 翔悟¹、井田 朋智¹、水野 元博¹ (1. 金沢大学)

◆ 日本語

[P1-2am-17]

ポリエチレンテレフタレートフィラメント上に積層した高分子電解質多層膜のイメージングX線光電子分析

○渡辺 銀雅¹、吉光 蒼生¹、安田 将大¹、平田 豊章¹、久田 研次¹ (1. 福井大学)

◆ 日本語

[P1-2am-18]

CO₂分離を目的としたPAMAMデンドリマー/水溶性ポリマー膜の合成および物性評価

○芹澤 佳翼¹、木村 悠二¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P1-2am-19]

短下肢装具に用いられるポリプロピレン材の加速劣化試験

○三原 義広¹、村原 伸¹、堀内 寿晃¹ (1. 北海道科学大学)

◆ 日本語

[P1-2am-20]

スギを基体とする固体酸触媒の合成とその物性評価

○井垣 侑生¹、秋永 拓未¹、池田 琉稀¹、爾見 優子²、宮内 俊幸² (1. 中部大院工、2. 中部大工)

◆ 日本語

[P1-2am-21]

水溶性希土類錯体ナノ粒子における光学特性評価

○小橋 俊介¹、岡安 祥徳¹、永井 邑樹¹、小林 洋一¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[P1-2am-22]

フッ化四ケイ素雲母の層間にインターカレートされた芳香族アミンのクロミズムと分子配向の検討

○木下 麗羅¹、石丸 臣一¹ (1. 東京電機大学)

◆ 日本語

[P1-2am-23]

黄色発光Dy水酸化物ナノ粒子ベース複合膜の合成

○宮崎 英敏¹、加藤 航¹ (1. 島根大学)

◆ 日本語

[P1-2am-24]

層状複水酸化物への複合化によるめっき膜腐食抑制剤徐放材料の開発

○滝 純名¹、小玉 大雄²、河野 芳海³ (1. 静岡大院工、2. 神谷理研、3. 静岡大工)

◆ 日本語

[P1-2am-25]

安定な緑色着色材としてのクロロフィル/有機修飾粘土複合体

○上田 あすか¹、河野 芳海²、柴田 雅史³、渡部 綾²、福原 長寿² (1. 静岡大院総合科学技術、2. 静岡大工、3. 東京工科大応用生物)

◆ 日本語

[P1-2am-26]

カルボキシ基導入単分子磁石の合成と気液界面を利用した薄膜の構築

○山田 実季¹、溝口 茜子、堀井 洋司、梶原 孝志 (1. 奈良女子大学)

◆ 日本語

[P1-2am-27]

磁気応答性を持つ酸化鉄担持金ナノキューブの調製とアルコール酸化反応の触媒特性評価

○長船 六海¹、河原 莉子¹、伊村 芳郎¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-2am-28]

酸化セリウム担持半球状金ナノフラワーの調製とアルコール酸化反応に対する触媒性能

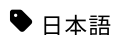
○神尾 悠太¹、春日 あすか¹、伊村 芳郎¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-2am-29]

層状無機-イミダゾリン共有結合体添加によるRu(II)メタロ超分子ポリマーのエレクトロクロミック特性向上

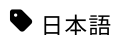
○藤井 和子¹、ディネス サントラ¹、マナス ベラ¹、坂田 和彦¹、若原 孝次¹、長畑 律子²、樋口 昌芳¹ (1. 物質・材料研究機構、2. 産業技術総合研究所)



日本語

[P1-2am-30]

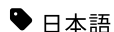
リン酸ジルコニウムへのジェミニ型第四級アンモニウムのインターカレーション

○勝崎 大耀¹、春日 丈¹、附木 貴行¹、吉村 治¹ (1. 金沢工業大学)

日本語

[P1-2am-31]

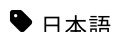
アルミナ担持表面凹型金ナノロッドの調製とアルコール酸化反応に対する触媒特性

○木下 公介¹、伊村 芳郎¹ (1. 東京理科大学)

日本語

[P1-2am-32]

光学材料を目指した金属酸化物積層体の電解析出

○渡辺 充¹、三枝 佑路²、伊藤 尚晃²、榎本 博行^{2,3}、渡瀬 星児¹ (1. 阪技術研、2. 阪電通大工、3. 阪電通大院工)

日本語

[P1-2am-33]

水中におけるメカノ殺菌効果評価法の検討

○鳥羽 悟史^{1,2}、山野 凌^{1,2}、宮崎 ゆかり²、根岸 信彰²、黒崎 直子¹ (1. 千葉工業大学、2. 産業技術総合研究所)

日本語

[P1-2am-34]

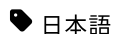
立体的に微細加工した温度応答性ハイドロゲルの動的な変形

○長濱 峻助^{1,2} (1. 京都先端科学大学、2. 早稲田大学)

日本語

[P1-2am-35]

ジスルフィド化合物を用いた揮発性硫黄化合物の分離分析法の検討

○三浦 秀太¹、丸尾 容子¹ (1. 東北工大院工)

日本語

[P1-2am-36]

多孔材料センサを用いたアセトン検出方法における基板種の検討

○村山 海斗¹、丸尾 容子¹、坂野 聖² (1. 東北工大院工、2. 東北工大)

アカデミックプログラム [ポスター] | 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー：ポスター

2024年3月19日(火) 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)

[P2-2am] 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー

◆ 日本語

[P2-2am-01]

膨潤した繊維構造を有する硫酸エステル化セルロースパルプの合成と完全孤立型セルロースナノファイバーへの応用

○西村 朱十¹、大塚 園果¹ (1. 丸住製紙株式会社)

◆ 日本語

[P2-2am-02]

セルロースナノファイバーと紫外線吸収剤を利用した木材用水性塗料の開発と評価

○久間 俊平¹、田栗 有樹¹、帆秋 圭司¹、矢野 昌之¹ (1. 佐賀県工業技術センター)

◆ 日本語

[P2-2am-03]

フィチン酸カルシウム焼成物の結晶相に対する添加カルシウム塩の影響

○前田 和紀¹、青戸 義希¹、道志 智¹ (1. 地方独立行政法人 大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

[P2-2am-04]

透明な硫酸エステル化セルロースパルプ水分散液の調製

○森光 さくら¹、西村 朱十¹ (1. 丸住製紙株式会社)

◆ 日本語

[P2-2am-05]

リグニンの効率的分解法の開発とその応用に関する研究

○小島 翼¹、梗間 由幸¹、山田 知宏²、前川 博史²、土江 松美³、若松 寛⁴ (1. 米子工業高等専門学校、2. 長岡技術科学大学、3. 大阪公立大学、4. 岡山理科大学)

◆ 日本語

[P2-2am-06]

ポリエチレングリコール修飾リグニンの抗菌作用の検討

○三上 あかね¹、高木 美空¹、原 汀¹、山下 俊¹ (1. 東京工科大学)

◆ 日本語

[P2-2am-07]

エポキシ化水産油から作製したネットワークポリマーの機械特性とバイオベース複合材料の作製

○井上 陽太郎¹ (1. 大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

[P2-2am-08]

アゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸を配位子とする各種金属イオンを用いたMOFsの合成

○加賀谷 哲平¹、古川 茂樹¹ (1. 日本大学生産工学部)

◆ 日本語

[P2-2am-09]

環境水中の病原性ウィルスの簡易検出方法の開発とその応用

○植木 柚¹、高村 岳樹¹ (1. 神奈川工科大学)

◆ 日本語

[P2-2am-10]

カーボンナノチューブを担体とした担持Ni触媒の調製と還元反応への耐久性評価

○青木 唯夏¹、外山 直樹¹、木村 寛恵²、照井 教文²、古川 茂樹¹ (1. 日本大学、2. 一関工業高等専門学校)

◆ 日本語

[P2-2am-11]

球状中空シリカ担持遷移金属触媒の合成とその p -ニトロフェノールの還元反応○上嶋 真季¹、出口 健三²、大木 忍²、最上 祐貴²、外山 直樹¹、古川 茂樹¹ (1. 日本大学、2. 物質・材料研究機構)

◆ 日本語

[P2-2am-12]

アミノ基を有するシリカを用いた低濃度CO₂の回収○廖 瀚声¹、山添 誠司¹、吉川 聡一¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

[P2-2am-13]

固液相変化を用いた低濃度二酸化炭素の高効率回収放出システム

○LI XUANBING¹、CAO FURONG¹、吉川 聡一¹、山添 誠司¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

[P2-2am-14]

ボトルキャップからの有機溶媒抽出物の分析

○中川 景介¹、岩本 侑季美¹、古谷 昌大¹、片岡 智哉² (1. 福井高専、2. 愛媛大学)

◆ 日本語

[P2-2am-15]

ベトナムホーチミンの異常なオゾン濃度変動の原因解明

○竹中 規訓¹、藤井 佑介¹、Hien To Thi² (1. 大阪公立大学、2. ベトナム国家大学)

◆ 日本語

[P2-2am-16]

自然界の雪氷面における二酸化炭素からの亜硝酸生成

○日下 安里紗¹、山村 綺音¹、藤井 佑介¹、野口 泉²、本吉 弘岐³、佐藤 啓市⁴、竹中 規訓¹ (1. 大阪公立大学大学院、2. 北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 エネルギー・環境・地質研究所、3. 国立開発研究法人 防災科学技術研究所 雪氷防災研究センター、4. アジア大気汚染研究センター 大気圏研究部)

◆ 日本語

[P2-2am-17]

メソポーラス球状中空シリカ-チタニアの合成とそのメチレンブルー分解および水素生成反応

○外山 直樹¹、水村 光希¹、林 亜咲¹、古川 茂樹¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P2-2am-18]

*Microchloropsis gaditana*の油脂蓄積量とTriglyceride lipase遺伝子発現量に関する研究○渡邊 歩¹、小森谷 友絵¹、古川 茂樹¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P2-2am-19]

テオフィリンパラジウム触媒を用いた銅フリー菌頭カップリング反応

○貝掛 勝也¹、新郷 明日真¹、金 仁華¹ (1. 神奈川大学)

◆ 日本語

[P2-2am-20]

水熱条件下でのポリ塩化ビニルの脱クロロ化反応における、可塑剤、添加剤、安定化剤の影響

○細川 さとみ¹、Douglas Hungwe¹、杉山 賢次¹、山崎 友紀¹ (1. 法政大学)

🇯🇵 日本語

[P2-2am-21]

種々のバイオマスを基体とする陽イオン交換樹脂の合成と金属イオン吸着特性

○秋永 拓未¹、井垣 侑生¹、池田 琉稀¹、宮内 俊幸²、爾見 優子² (1. 中部大院工、2. 中部大工)

🇯🇵 日本語

[P2-2am-22]

抗菌スパイク粒子のベイズ最適化を活用したフロー合成条件検討

○中江 隆博¹、伊藤 聡¹ (1. 株式会社K R I)

🇯🇵 日本語

[P2-2am-23]

水棲生物からの抽出液を使用した色素増感太陽電池の作製および評価

○小松 真治¹ (1. 東海大学)

アカデミックプログラム [ポスター] | 03. 物理化学—構造：ポスター

2024年3月19日(火) 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)

[P1-2vn] 03. 物理化学—構造

◆ 日本語

[P1-2vn-01]

マイクロ波2重共鳴分光法によるKr-OCSクラスターの電気双極子モーメントと分子構造に関する考察

○大沢 悠太郎¹、住吉 吉英¹ (1. 群馬大学大学院)

◆ 英語

[P1-2vn-02]

常磁性金属イオンの固溶によるMOFの固体NMR測定の高速化

○Henric Mezzomo¹、栗原 拓也¹、重田 泰宏¹、雨森 翔悟¹、井田 朋智¹、水野 元博¹ (1. 金沢大学)

◆ 日本語

[P1-2vn-03]

大きいゼロ磁場分裂定数を持つコバルト錯体のESR厳密解析法

○山根 健史¹、杉崎 研司^{1,2,3}、佐藤 和信¹、豊田 和男¹、塩見 大輔¹、工位 武治¹ (1. 大阪公立大、2. 慶應大、3. JSTさきがけ)

◆ 日本語

[P1-2vn-04]

らせん状高分子による自己組織化単分子膜のキャラクタリゼーション：電界に応じた形状変化

○小早川 なの¹、神林 直哉¹、岡村 高明¹、鬼塚 清孝¹、渡辺 誠也¹、赤井 恵¹、加藤 浩之¹ (1. 大阪大学)

マイクロ波 2 重共鳴分光法による Kr-OCS クラスターの電気双極子モーメントと分子構造に関する考察

(群馬大院理工) ○大沢悠太朗・住吉吉英

A study on the electric dipole moment and molecular structure of the Kr-OCS cluster by microwave double resonance spectroscopy (*Graduate School of Science and Engineering, Gunma University*)

○Yutaro Osawa, Yoshihiro Sumiyoshi

We performed MW-MW double resonance spectroscopy using two coherent microwaves (MW) with different frequencies on molecular clusters generated in a supersonic jet, observed the light-shift effect, and showed that the electric dipole moment of the molecular cluster can be determined from the information obtained¹⁾. In this study, we have applied the technique to the Kr-OCS cluster. We have newly observed total of 20 pure rotational transitions with high- J value, which has not been reported in a previous paper²⁾. In combination with the transition frequencies reported in the previous paper, we have determined new molecular constants including the sextic distortion constants by least-squares analysis using an asymmetric top Hamiltonian. We also observed the light-shift effect and estimated the value of the electric dipole moment μ_b . The molecular structure was discussed based on the value of μ_b .

Keywords ; Microwave Spectroscopy; Intermolecular Interaction; Microwave Double Resonance Spectroscopy

我々は、超音速ジェット中で生成した分子クラスターに対して、異なる周波数を持つ 2 種類のコヒーレントなマイクロ波 (MW) を用いた MW-MW 二重共鳴分光を行うことでライトシフト効果を観測し、その情報から分子クラスターの電気双極子モーメントを決定できる事を示した¹⁾。今回、クリプトン Kr と硫化カルボニル分子 OCS から成る Kr-OCS クラスターを対象に、過去の論文²⁾には報告されていない、回転量子数 J が大きな純回転遷移を含む遷移 20 本を新たに観測した。過去に報告されている遷移周波数と合わせて、非対称コマ分子のハミルトニアンを用いて最小二乗解析を行い、6 次の遠心力歪定数を含めた分子定数を決定した。また、ライトシフト効果を観測し、Kr-OCS の電気双極子モーメント μ_b の値を見積もった。その情報を基に分子構造について議論した。

1) 石橋泰斗, 新井健太, 住吉吉英, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流会 P-04 (2018)

2) F.J.Lovas and R.D.Suenram, J.Chem.Phys. **87**,2017(1987)

Paramagnetic Ion Doping in MOFs to Accelerate Solid-State NMR Measurements

(¹College of Science and Engineering, Kanazawa University, ²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University) ○ Henric Mezzomo,¹ Takuya Kurihara,² Yasuhiro Shigeta,² Shogo Amemori,² Tomonori Ida,² Motohiro Mizuno²

Keywords: Solid-state NMR, MOF, Paramagnetic Doping

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous materials formed by metal ions and organic ligands that have been studied for gas adsorption and other applications. Solid-state NMR (SSNMR) is a powerful method in the study of local static and dynamic structures of MOFs. However, in many cases, weakness and slow relaxation rate of the NMR signal require multiple scans and a long waiting time for each scan, respectively, which lengthens the measurement time. Therefore, it is important to develop a method to shorten the measurement time to facilitate MOF research using SSNMR.

Cross-polarization (CP) can transfer the magnetization of abundant ¹H spins to dilute nuclear spins (¹³C, ¹⁵N, etc.) and is frequently used to enhance the intensity of the SSNMR signal. Paramagnetic metal ion doping into the sample can accelerate the NMR measurement because the interaction of the nuclear spins with the electron spins of the paramagnetic ions promotes nuclear spin relaxation.¹ In this study, we aim to accelerate CP NMR measurements of MOFs by doping paramagnetic metal ions in MOFs using a metal solid-solution approach.

ZIF-8 [Zn(2-MeIm)₂]_n was synthesized with various Co²⁺ doping ratios,² and ¹³C CP and ¹H relaxation time measurements were performed. To find the optimal doping ratio, we formulated the signal acquisition efficiency per unit time (= signal-to-noise ratio/measurement time) relative to the doping ratio of paramagnetic ions and investigated the relationship between the doping ratio and the efficiency using the experimental signal intensity, linewidth, and relaxation time. Fig. 1 shows the obtained acquisition efficiency normalized to the efficiency of the undoped sample. The highest acquisition efficiency is 3.7 at a doping ratio of 0.3%. Excessive doping can reduce CP efficiency and broaden the signal due to overly fast relaxation, which in turn reduces the measurement sensitivity and the acquisition efficiency.

To demonstrate the effectiveness of this method, we performed ligand dynamics analysis on Co²⁺-doped MOF-5 [Zn₄O(1,4-benzodicarboxylate)₃]_n using 2D ¹³C SSNMR. The results will be discussed on the day of the presentation.

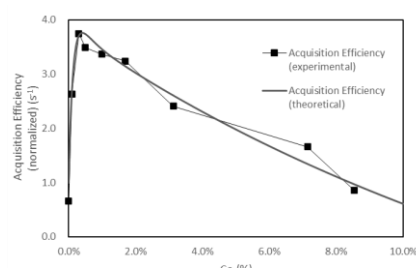


Fig. 1: Normalized acquisition efficiency relative to doping ratio

1) N. P. Wickramasinghe, et al., *Nat. Methods* **2009**, 6, 215. 2) G. Kaur, et al., *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 14932.

大きいゼロ磁場分裂定数を持つコバルト錯体の ESR 厳密解析法

(大阪公立大院理¹・慶應大院理工²・JST さきがけ³) ○山根 健史¹・杉崎 研司^{1,2,3}・佐藤 和信¹・豊田 和男¹・塩見 大輔¹・工位 武治¹

Exact Analyses of ESR Spectra of Cobalt Complexes with Sizable Zero-Field Splitting Tensors (¹Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, ²Graduate School of Science and Technology, Keio University, ³JST PRESTO) ○Takeshi Yamane,¹ Kenji Sugisaki,^{1,2,3} Kazunobu Sato,¹ Kazuo Toyota,¹ Daisuke Shiomi,¹ Takeji Takui¹

A fictitious spin-1/2 Hamiltonian approach is a putative method to analyze ESR spectra from high spin complexes with sizable zero-field splitting (ZFS) parameters. In this approach, the analyses result in the effective magnetic parameters such as g - and A -values (g^{eff} , A^{eff}), which are far from the theoretical true g - and A -values (g^{true} , A^{true}) obtainable from reliable quantum chemical calculations. We established the analytical procedure for analyzing the ESR spectra and determining the magnetic parameters of high spin Co(II) complexes ($S = 3/2$, $I = 7/2$) with sizable ZFS tensors. Our generalized method, which is applicable to non-collinear cases among **D**-, **g**- and **A**-tensors, is based on the analytically derived relationships between the fictitious spin-1/2 and true spin Hamiltonians.

Keywords : *Electron Spin Resonance; High-Spin Metallocomplex; Quantum Chemical Calculation*

ゼロ磁場分裂 (ZFS) 定数の大きい高スピン金属錯体は、生体内において重要な機能を持つだけでなく磁気材料への応用も期待されている。このような系の X-band (≈ 9.5 GHz) ESR スペクトル解析は、仮想スピン 1/2 ハミルトニアンに基づいて行われてきた。しかし、得られた磁氣的パラメータ (g^{eff} , A^{eff}) は、系本来のスピン量子数に基づく量子化学計算によるパラメータ (g^{true} , A^{true}) とかけ離れており、直接の比較は困難であった。我々はこれまでにスピン量子数 $S \leq 7/2$ までの錯体に対して、スピンハミルトニアンの厳密解析解を用いて g^{eff} - g^{true} 関係式を導出し、種々の遷移金属錯体の ESR スペクトル解析に適用した^{1,2)}。

本研究では、 g 値および超微細相互作用定数に対する関係式を導出し、確立した ZFS 定数の大きい錯体の ESR スペクトルの一般解析法をコバルトポルフィリン錯体^{1,2)}、コバルト五配位錯体^{3,4,5)} (全て $S = 3/2$, $I = 7/2$) に適用した。この手法は **D**, **g** および **A** テンソルの主軸が共軸でない場合にも適用可能である。スピンハミルトニアンの厳密エネルギー解に基づいて計算した A^{true} の E/D 依存性から理論的 A^{true} を決定し、関係式の妥当性を裏付けることができた。発表では、ESR スペクトル解析の詳細な手順、関係式を用いた磁氣的パラメータの変換、他の高スピン金属錯体への応用について議論する。

1) T. Yamane, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 24769. 2) T. Yamane, et al., *Dalton. Trans.* **2018**, 47, 16429. 3) A. A. Fischer, et al., *Dalton. Trans.* **2017**, 46, 13229. 4) P. Kumar, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10984. 5) P. Kumar, et al., *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16178.

らせん状高分子による自己組織化単分子膜のキャラクタリゼーション：電界に応じた形状変化

(阪大理¹・阪大院理²) ○小早川 なの¹・神林 直哉²・岡村 高明²・鬼塚 清孝²・渡部 誠也²・赤井 恵²・加藤 浩之²

Characterization of self-assembled monolayers consisting of helical polymers: Topography modification depending on applied electric field (¹*School of Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Nano Kobayakawa¹, Naoya Kanbayashi¹, Taka-aki Okamura², Kiyotaka Onitsuka², Seiya Watanabe², Megumi Akai-Kasaya², Hiroyuki S. Kato²

We attempted to fabricate self-assembled monolayers (SAMs) consisting of helical polymers in order to produce highly dense and oriented SAMs by functional polymers. In our research, the self-assembly was achieved through mercapto reaction on Au substrates by cysteinylolation of the ends of previously developed helical polymers. Herein, the SAMs' structures were investigated by infrared reflection-absorbance spectroscopy (IRAS) and scanning probe microscopy (SPM). The IRAS results suggest that the molecules in SAMs are oriented standing on the Au substrate (Fig. 1a). In addition, scanning tunneling microscopy (STM) studies indicated that the film is atomically flat. In addition, they interestingly showed that their topography was altered depending on the applied sample bias (Figs. 1b-1c). In presentation, the origin of these responses in topography and physical properties are discussed.

Keywords : Chiral Polymers' SAM; Electric Field Response; Scanning Tunneling Microscope; Vibrational Spectroscopy

高機能高分子の高密度かつ高配向な分子膜作製を目標として、らせん状高分子の自己組織化単分子膜 (SAM) の作製を試みた。本研究では、先に開発した らせん状高分子の末端をシステイン化することで、Au 基板上的メルカプト反応による自己組織化に成功した。この膜を赤外反射吸収分光 (IRAS) や走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で解析したので報告する。IRAS の解析から、SAM 中の分子は、Au 基板に対して分子軸が立って配向していることが示唆された (Fig. 1a)。走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた電界応答の観測では、原子レベルで平坦な膜であることが確認された。また、走査試料電位 V_s に応じて分子の高さが伸縮する様子が確認された (Figs. 1b-1c)。発表では、この形状変化の要因と物性変化についても議論する。

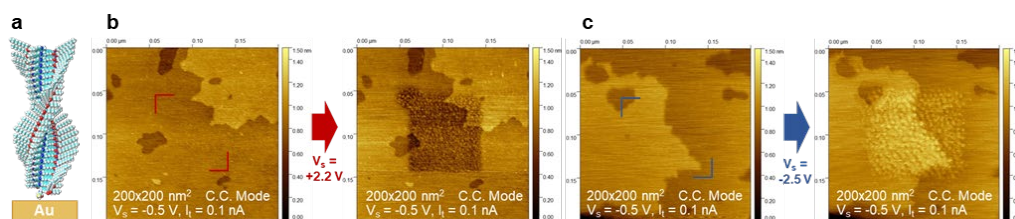


Fig. 1 Schematic structure of a helical molecule in SAMs (a), and STM images before and after electric field stimulations by scanning at $V_s = +2.2$ V (b) and $V_s = -2.5$ V (c).

1) N. Kanbayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6080–6090.

アカデミックプログラム [ポスター] | 04. 物理化学—物性：ポスター

📅 2024年3月19日(火) 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)

[P2-2vn] 04. 物理化学—物性

◆ 日本語

[P2-2vn-01]

天然シクロデキストリンの溶媒和ギブスエネルギー

○藤澤 雅夫¹、大波多 友規²、堤 広之²、池田 浩人² (1. 近畿大学生物理工学部、2. 福岡大薬学部)

◆ 日本語

[P2-2vn-02]

アルカリ金属塩の直接添加による卵白の熱凝集体の可溶化

○竹清 貴浩¹、江守 優里菜²、加藤 孝²、近藤 珠々²、松田 大知²、野沢 陸斗²、円谷 心優²、山田 篤志¹、吉村 幸浩¹ (1. 防衛大学校、2. 横須賀高校)

◆ 日本語

[P2-2vn-03]

有機ハロゲン化物塩とヨウ素から成る高電導性深共晶溶媒

○佐藤 純平¹、Maharoor Koyakkat²、浅倉 聡³、川本 裕之^{3,4}、森山 克彦²、城田 秀明² (1. 千葉大理、2. 千葉大院理、3. 伊勢化学工業(株)、4. 千葉ヨウ素資源イノベーションセンター)

◆ 日本語

[P2-2vn-04]

pH依存的なオキシカム系酸性薬物のコンフォメーション変化による疎水性の増強

○盛武 航太¹、長谷川 寛治¹、槌田 智裕¹、後藤 了¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-05]

UV吸収剤であるオキシベンゾン-3及びアボベンゾンの結合により誘導されるBSA中のトリプトファン-134および213の蛍光スペクトル遷移の識別

○堀住 祐介¹、南出 恵¹、鶴島 みのり¹、黒澤 祐哉¹、古賀 遼太郎¹、長谷川 寛治¹、槌田 智裕¹、後藤 了¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-06]

含窒素有機化合物水溶液のXAS測定

徐 浩然¹、○佐々木 岳彦¹ (1. 東京大学)

◆ 英語

[P2-2vn-07]

Plasmon-influenced photoluminescence blinking behavior of lead halide perovskite quantum dots

○Tianci Wang¹, Lei Duan¹, Takuya Okamoto¹, Vasudevan pillai Biju¹ (1. Hokkaido University)

◆ 日本語

[P2-2vn-08]

半導体量子ドットを用いたジアリールエテン誘導体のAuger再結合支援による光異性化反応

○山本 萌愛¹、江口 大地¹、玉井 尚登¹ (1. 関学大)

◆ 日本語

[P2-2vn-09]

TTF系分子を用いた新規磁性アセチリド錯体の作成

○佐々木 創大¹、西條 純一¹、榎本 真哉²、秋田 素子³ (1. 明星大院、2. 東京理科大、3. 城西大)

◆ 日本語

[P2-2vn-10]

水素結合を有する銅二核錯体[Cu(Eta)(Heta)(NO₃)]₂の結晶構造と磁性における重水素置換効果村井 奨¹、青柳 忍²、○藤田 渉¹ (1. 東京海洋大学、2. 名古屋市立大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-11]

アルギン酸/ポリアクリル酸/1,2,3-トリアゾール複合体のプロトン伝導性

○山本 源太¹、重田 泰宏¹、栗原 拓也¹、雨森 翔悟¹、井田 朋智¹、水野 元博¹ (1. 金沢大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-12]

インディゴジスルホン酸を対アニオンとするBEDT-TTF塩、(BEDT-TTF)₃(インディゴジスルホン酸)・H₂Oの構造と物性○山延 謙斗¹、坪 広樹¹、中澤 康浩¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-13]

アザクリセン化合物群の電子特性

○濱本 信次¹、井口 眞¹ (1. 山陽小野田市立山口東京理科大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-14]

高伝導化を指向した新規オリゴマー型電荷移動塩4P^HS-X○西田 武志¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-15]

(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)における結晶内分極と*g*テンソルの相関佐藤 栞¹、○古川 貢^{1,2}、坪 広樹³、中澤 康浩³ (1. 新潟大理、2. 新潟大CCRF、3. 阪大院理)

◆ 日本語

[P2-2vn-16]

フッ素置換TMTTF誘導体の合成と物性

○後藤 脩哉¹、今久保 達郎¹ (1. 長岡技科大)

◆ 日本語

[P2-2vn-17]

水素結合とキラル部位を有するTTF誘導体の合成とF₄TCNQ錯体を用いた1次元螺旋組織体の評価○廣瀬 史哉¹、西原 禎文^{2,3}、南 豪⁴、芥川 智行⁵、中村 貴義⁶、帯刀 陽子¹ (1. 農工大、2. 広島大、3. JSTさきがけ、4. 東大、5. 東北大、6. 北大)

◆ 日本語

[P2-2vn-18]

分子性ナノコイルを用いたスキャホールドの作成と細胞培養への応用

○佐々木 青葉¹、前園 宜孝¹、松本 彬²、西原 禎文^{3,4}、芥川 智行⁵、中村 貴義⁶、南 豪²、帯刀 陽子¹ (1. 農工大院工、2. 東大生研、3. 広島大院先進理工、4. JST さきがけ、5. 東北大多元研、6. 北大電子研)

◆ 日本語

[P2-2vn-19]

鉄ポルフィリン-酸素モデル錯体の高精度計算とP450の反応機構の理論的解明への適用

○大塚 瑞生¹、川上 貴資^{2,1}、土川 真理恵¹、山中 秀介¹、奥村 光隆¹、山口 兆^{2,1} (1. 大阪大学、2. 理化学研究所)

◆ 日本語

[P2-2vn-20]

ジカルボン酸系有機リンカーが架橋する水素結合性コバルト(II)ー有機構造体の開拓

○岡野 朋博¹、金友 拓哉¹、榎本 真哉¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-21]

傾角反強磁性単一成分分子性導体における分子非対称化による構造・物性への影響

○荒井 翔太¹、横森 創¹、松下 信之¹ (1. 立教大理)

◆ 日本語

[P2-2vn-22]

軸配位子を有するマンガンベンゾポルフィリン導電性結晶の電気・磁気特性

○峯 幸佑¹、花咲 徳亮³、村川 寛³、松田 真生² (1. 熊大院自然、2. 熊大院先端、3. 阪大院理)

◆ 英語

[P2-2vn-23]

Magnetic monitoring electrochemical properties in strongly correlated Cu₃BHT

○Yigang Jin¹ (1. Nagoya University, Graduate School of Science)

◆ 日本語

[P2-2vn-24]

量子ドットを用いた近赤外変換三重項-三重項消滅光フォトンアップコンバージョン固体系における添加蛍光ドーパントへのエネルギー移動について

TRIPATHI Neeti¹、○鎌田 賢司¹ (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P2-2vn-25]

スピロピラン誘導体とシクロデキストリンを含むエネルギー移動を伴う色素増感太陽電池の作製と評価-SQ2/SPNO₂系-

○江島 隆平¹、原 道寛¹ (1. 福井工業大学大学院)

◆ 日本語

[P2-2vn-26]

ESIPT部位を塞いだ色素が示す会合体形成と多色蛍光発光

○廣瀬 夕真¹、坂井 賢一¹、芥川 智行² (1. 千歳科技大、2. 東北大多元研)

◆ 日本語

[P2-2vn-27]

p-ターフェニル誘導体の軸回転制御による光機能性の創出

○小林 圭¹、坂井 賢一¹、芥川 智行² (1. 公立千歳科学技術大学、2. 東北大多元研)

◆ 日本語

[P2-2vn-28]

振電相互作用理論に基づくルブレンの吸収・蛍光スペクトルおよび輻射・無輻射速度定数の計算と解析

○上島 基之¹、福永 宏雄¹、大田 航^{2,3}、佐藤 徹^{2,3} (1. 株式会社MOLFEX、2. 京都大学 福井謙一記念研究センター、3. 京都大学大学院工学研究科)

◆ 日本語

[P2-2vn-29]

CPL発光増強のための液晶ドーパントとしての発光性キラルビナフタルイミド

○山下 友希¹、後藤 千草¹、辻 雄伍¹、河合 壮¹、清水 洋¹、Marine Louis¹ (1. 奈良先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-30]

新規な光応答性分子性導体の開発を目指したジアリールエテン縮環金属ジチオレン錯体の合成

○若尾 海斗¹、横森 創¹、西村 涼¹、森本 正和¹、松下 信之¹ (1. 立教大理)

◆ 日本語

[P2-2vn-31]

β-シクロデキストリンの包接作用におけるアポベンゾンの安定化機構の解析

○古賀 遼太郎¹、黒田 千尋¹、弘重 涼介¹、南出 恵¹、長谷川 寛治¹、槌田 智裕¹、後藤 了¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-32]

N-メチルカルバゾール-FTCNQの合成

○土明 偉大¹、徳田 遥祐²、山門 英雄^{1,2} (1. 和歌山大学、2. 和歌山大学大学院)

◆ 日本語

[P2-2vn-33]

水系レドックスフロー電池用有機負極液としてのアントラキノン系化合物の置換基導入の効果

○川口 桃佳¹、岡澤 厚¹、川合 航右¹、大久保 將史¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P2-2vn-34]

メトキシフェナジンとTCNQ誘導体を用いた錯体の合成と物性

○一瀬 航大¹、徳田 遥祐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)

天然シクロデキストリンの溶媒和ギブスエネルギー（近畿大生物
理工¹・福岡大薬²）○藤澤 雅夫¹・大波多 友規² 堤 広之² 池田
浩人²

Solvation Gibbs energies of natural cyclodextrins (¹*Dept. of Biotechnological Science, Kindai University.*, ²*Fac. of Pharmaceutical Science, Fukuoka University*) ¹ ○Masao Fujisawa¹, Tomonori Ohata², Hiroyuki Tsutsumi², Hirohito Ikeda²

Cyclodextrins (CyDs) can accommodate various kinds of guest molecules in its internal cavity, recognizing the difference in structure of guest molecules in aqueous solution. We determined systematically thermodynamic functions for the molecular inclusion of simple molecules into cavities in dilute aqueous solutions using microcalorimetry, and using computational chemistry method. The water solubility is known to differ depending on the size of the inner diameter of the molecule and substituents. γ -CyD has the greatest water solubility, followed by α -CyD, β -CyD, in that order. Multiple methods have been used to determine the solvation Gibbs energy and its relationship to solubility. The Gibbs energies were calculated based on geometry optimization and frequency calculations by using Density Functional Theory (DFT) in both the gas phase and water. The Bennett acceptance ratio method was also used with molecular dynamics. Solvation Gibbs energy obtained by using energy representation (ER) method was also used with molecular dynamics. In three different ways, β -CyD had the least stable in solvation. The low water solubility of β -CyD was also supported by the number of hydrogen bonds determined by molecular dynamics.

Keywords : Solvation Gibbs Energy, DFT, Molecular Dynamics, ER, bar

シクロデキストリン(CyDs)は、水溶液中でのゲスト分子の構造の違いを認識し、その内部空洞に様々な種類のゲスト分子を収容することができる。我々は、マイクロ熱測定と計算化学的手法を用いて、希薄水溶液中のキャビティへの単純分子の分子包接に関する熱力学関数を系統的に決定した。CyDの水に対する溶解度は分子の内径の大きさと置換基によって異なることが知られている。 γ -CyDの水溶性が最も高く、次いで α -CyD、 β -CyDの順である。溶媒和ギブスエネルギーと溶解度との関係を決定するために、複数の方法が用いて明らかにすることを企てた。溶媒和ギブスエネルギーは、気相と水相の両方で密度汎関数理論(DFT)を用いて、構造最適化と振動数計算に基づいて計算された。また、分子動力学法を用いてベネット受容比法を用いた。さらにエネルギー表現(ER)法を用いて得られた溶媒和ギブスエネルギーも分子動力学法を用いて決定した。3つの異なる方法で、 β -CyDは最も溶媒和安定性が低かった。 β -CyDの低い水溶性は、分子動力学法によって決定された水素結合の数によっても支持された。

- 1) Enthalpy and entropy changes on molecular inclusion of pentane derivatives into α -cyclodextrin cavities in aqueous solutions. T. Kimura, S. Fujie, T. Yukiya, M. Fujisawa, T. Kamiyama, H. Aki *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2011**, 70, 269.

アルカリ金属塩の直接添加による卵白の熱凝集体の可溶化

(防衛大応用化学¹・神奈川県立横須賀高校²) ○竹清 貴浩¹・江守 優里菜²・加藤 考²・近藤 珠々²・松田 大知²・野沢 陸斗²・円谷 心優²・山田 篤志¹・吉村 幸浩¹
Solubilization of Heated Egg White Aggregates by Direct Addition of Alkali Halides
(¹Department of Applied Chemistry, National Defense Academy, ²Yokosuka High School) ○
Takahiro Takekiyo,¹ Yurina Emori,² Kou Kato,² Suzu Kondo,² Taichi Matsuda,² Rikuto
Nozawa,² Miyuu Tsumuraya,² Atushi Yamada,¹ Yukihiro Yoshimura¹

Solubilization and recovery techniques of water-insoluble protein aggregates such as heated-egg white and amyloid aggregates are related to the reconstruction technique of protein aggregation.¹⁾ Recently, we have investigated the solubilization of amyloid aggregates of bovine insulin and human α -synuclein by direct addition of alkali halides. Lithium iodide (LiI) showed a strongest solubilization ability among alkali halides.²⁾ As a next step, we have investigated the direct additional effect of ten alkali halides on the solubilization of heated egg white aggregates (HEWA) using FTIR spectroscopy. The present finding is that LiI and cesium iodide (CsI) showed a high solubilization ability for HEWA among the studied salts. The solubilization ability of salts for HEWA depends on the competition between the ionic radius and the heat of hydration of salts.

Keywords : Heated Egg White; Solubilization; Alkali Halides; FTIR Spectroscopy

規則性凝集体であるアミロイド凝集体や不規則性凝集体である熱蛋白質凝集体を天然状態に戻す技術は、医薬品や蛋白質工学の分野で重要な課題である¹⁾。最近、我々は、アルカリ金属の直接添加によるウシ由来 insulin 及びヒト由来 α -synuclein のアミロイド凝集体の可溶化効果を調べた²⁾。その結果、10 種類のアルカリ金属塩の中で、ヨウ化リチウム(LiI)が最も高い可溶化効果を示すことを明らかにした。そこで、次のステップとして、アルカリ金属塩による熱蛋白質凝集体の可溶化に着目した。本研究では、10 種類のアルカリ金属塩の直接添加による卵白の熱凝集体の可溶化を FTIR 分光法により用いて調べた。その結果、卵白の熱凝集体に対して LiI とヨウ化セシウム(CsI)が高い可溶化能を示した。塩による卵白の熱凝集体の可溶化は、イオン半径と塩の水和熱の競合性に依存することが示唆された。

1) Bacterial inclusion bodies: Discovering their better half. U. Rinas, E. Garcia-Fruitós, J. L. Corchero, E. Vázquez, J. Seras-Franzoso, A. *Trend Biochem. Sci.*, **2017**, *42*, 726.

2) Dissolution of amyloid aggregates by direct addition of alkali halides. T. Takekiyo, N. Yamada, T. Amo, C. T. Nakazawa, A. Asano, T. Ichimura, M. Kato, Y. Yoshimura, *J. Mol. Liq.*, **2023**, *369*, 120849.

有機ハロゲン化物塩とヨウ素から成る高導電性深共晶溶媒

(千葉大理¹・千葉大院理²・伊勢化学工業(株)³・千葉ヨウ素資源イノベーションセンター⁴) ○佐藤 純平¹・KOYAKKAT, Maharoo²・浅倉 聡³・川本裕之^{3,4}・森山 克彦²・城田 秀明²

Highly Conductive Deep Eutectic Solvents Using Organic Halides and Iodine

(¹Faculty of Science, Chiba University, ²Graduate School of Science, Chiba University, ³Ise Chemicals Corporation, ⁴Chiba Iodine Resource Innovation Center)

○Junpei Sato,¹ Maharoo Koyakkat,² Satoshi Asakura,³ Hiroyuki Kawamoto,^{3,4} Katsuhiko Moriyama,² Hideaki Shirota²

Deep eutectic solvents (DESs) are a new class of solvents that become liquid at room temperature due to the eutectic effect when two or more substances (typically solids) are mixed at a certain composition. Most DESs are electrically conductive because they contain an organic or a metal salt as a constituent, while their high viscosity makes them less electrically conductive. In this presentation, we will report a study of DESs composed of organic halide salts (chloride, bromide, and iodide salts of choline and 1-ethyl-3-methylimidazolium) and iodine, which possess high electrical conductivities. The electrical conductivity of the DESs studied increased as increasing the molar ratio of the iodine to the organic halide salt. Comparing the chloride, bromide, and iodide mixtures with the same molar ratio, the iodide salts showed the highest electrical conductivity. A 1:2.5 mixture of choline iodide and iodine showed an electrical conductivity of as high as 41.7 mS cm⁻¹. In addition, the slope of the electrical conductivity to the molar ratio is clearly steep in the iodide salt DESs. The phase diagrams of the mixtures will be also discussed.

Keywords: deep eutectic solvent, organic halide, iodine, high electrical conductivity

深共晶溶媒 (DES) とは、2種類以上の物質 (典型的には固体) をある特定の組成で混ぜた時に共晶効果により室温で液体状態になる物質をいう。多くのDESは、有機塩や金属塩を構成物質として含むため導電性を有しているものの、高い粘性のため導電性はあまり高くない。今回の発表では、有機ハロゲン化物塩 (コリン及び1-エチル-3-メチルイミダゾリウムの塩化物塩、臭化物塩、及びヨウ化物塩) とヨウ素から成る高い導電性を有する深共晶溶媒の研究結果を報告する。本研究で検討した深共晶溶媒においてハロゲン種に注目すると、ヨウ化物塩によるDESが最も高い導電性を示した。また、いずれの系も有機ハロゲン化物塩に対するヨウ素のモル比が大きくなるほど電気伝導率が高くなった。このモル比に対する電気伝導率の傾きは、ヨウ化物塩のDESにおいて明らかに大きいことが分かった。コリンのハロゲン化物塩とヨウ素から成るDESの中では最も高い導電性を示すものはヨウ化コリンとヨウ素の1:2.5混合物であり、その電気伝導率は25 °Cで41.7 mS cm⁻¹であった。当日の発表ではこれらの相図についても議論を行う。

pH 依存的なオキシカム系酸性薬物のコンフォメーション変化による疎水性の増強

(東京理大薬¹) ○盛武 航太¹・長谷川 寛治¹・槌田 智裕¹・後藤 了¹

Enhancement of hydrophobicity in oxycam group of acidic drugs by pH-induced conformational change (*Faculty of Pharmacy, Tokyo University of Science*) ○Kota Moritake, Kanji Hasegawa, Tomohiro Tsuchida, Satoru Goto

Acidic non-steroidal anti-inflammatory drugs cause drug-induced kidney damage by transporting across the renal membranes. This transportation is related to hydrophobicity, which is variable depending on pH. Conventionally, it is known that compounds with carboxylic acids have a high possibility of dimerization, and methanol (MeOH) increases their pK_a . The UV-Vis measurement and singular value decomposition determined the pK_a of propionates, naproxen (NPX) and ketoprofen (KTP), and oxicams meloxicam (MLX) and piroxicam (PRX). For NPX and KTP, their pK_a values increased depending on MeOH concentration. It means the acidity has decreased, considering that dehydration by MeOH reduces the amount of hydration water around the carboxyl group, promoting dimerization of NPX or KTP, making acid dissociation less likely to occur. On the other hand, the pK_a of MLX and PRX decreased depending on MeOH concentration. It means the acidity has increased, suggesting oxicams have intramolecular hydrogen bonds and are stabilized by hydrophobic hydration. MeOH facilitates acid dissociation due to its inability to maintain a hydrophobic hydration state for MLX and PRX. We will show the results of fluorescence measurement, and discuss the state of dimerization in NPX and conformational changes of MLX or PRX.

Keywords : *partition coefficient; acid dissociation constant; high-performance liquid chromatography; non-steroidal anti-inflammatory drugs; hydrophobicity*

酸性薬物である非ステロイド性抗炎症薬は腎膜を介した輸送により薬剤性腎障害を引き起こす。輸送には薬物の疎水性が関与し、解離性薬物の場合 pH に応じて変化する。カルボン酸を有する化合物は二量体化する可能性が高く、メタノール (MeOH) によって pK_a が上昇することが知られている。プロピオン酸系のナプロキセン (NPX) とケトプロフェン (KTP), オキシカム系のメロキシカム (MLX) とピロキシカム (PRX) の種々の pH における UV-Vis スペクトルを測定し、特異値分解を行うことで pK_a を決定した。MeOH 存在/非存在下での pK_a を比較すると、NPX と KTP は MeOH 濃度依存的に pK_a が増加した。これは酸性度が低下したことを意味している。MeOH の脱水により、カルボキシル基周辺の水和水が減少し、NPX と KTP の二量体化が促進されることで酸解離が起きにくくなったと考えられた。MLX と PRX は MeOH 濃度依存的に pK_a が低下した。これは酸性度が増加したことを意味している。MLX と PRX は分子内水素結合を有しているため、水中では疎水性水和によって安定化されていたが、MeOH により疎水性水和が維持できず、酸解離が起きやすくなったと考えられた。当日は励起・蛍光スペクトル測定の結果を示し、NPX が多量体を形成する様子と、MLX と PRX のコンフォメーション変化について検討した結果を述べる。

UV 吸収剤であるオキシベンゾン-3 及びアボベンゾンの結合により誘導される BSA 中のトリプトファン-134 および 213 の蛍光スペクトル遷移の識別

(東理大薬¹・東理大院薬²) 南出 恵¹・堀住 祐介²・鶴島 みのり¹・古賀 遼太郎²・長谷川 寛治²・黒澤 祐哉²・槌田 智裕¹・後藤 了¹

Distinguishing the transitions of fluorescence spectra of tryptophan-134 and 213 in BSA induced by bindings of UV filters, oxybenzone-3, and avobenzone (¹*Faculty of Pharmacy, Tokyo University of Science*, ²*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science*) Megumi Minamide,¹ Yusuke Horizumi,² Minori Tsurushima,¹ Ryotaro Koga,² Kanji Hasegawa,² Yuya Kurosawa,² Tomohiro Tsuchida,¹ Satoru Goto¹

Ketoprofen (KTP) known as an analgesic anti-inflammatory drug involves a photo-allergic reaction by haptenization, and active ingredients in sunscreens have also been reported to involve similar issues. Oxybenzone-3 (OBZ) and avobenzone (ABZ) are currently used as commercial ultraviolet-light filters for sunscreens, they have similar structures of benzophenone skeleton with photoexcitability as KTP. In this study, to determine the chemical modification of these compounds on bovine serum albumin (BSA) which is abundant in the blood, we investigated an interaction between BSA and these compounds using a Stern–Volmer plot analysis and trajectory analysis with singular value decomposition (SVD) of the tryptophan (W) fluorescence spectrum of BSA. As a result, The W fluorescence in the presence of ABZ showed a blue shift in its peak and had two binding sites with different affinities by Langmuir analysis. On the other hand, that in the presence of OBZ showed a red shift, indicated adsorption on the W residue present in the hydrophobic region and coating hydrophilic W residue present in the hydrophilic region.

Keywords : BSA intrinsic fluorescence; benzophenone derivatives; singular value decomposition (SVD); Langmuir adsorption isotherm; Hill's plot

鎮痛消炎剤であるケトプロフェン (KTP) はハプテン化による光アレルギー反応を伴うが、日焼け止め有効成分でも同様の問題が報告されている。市販の日焼け止め用紫外線フィルターとして現在用いられているオキシベンゾン-3 (OBZ) およびアボベンゾン (ABZ) は、KTP と同様に光励起性のあるベンゾフェノン骨格の類似構造を持つ。本研究では、血中に多く存在するウシ血清アルブミン (BSA) に対する OBZ 及び ABZ の化学修飾を決定するため、BSA のトリプトファン (W) 蛍光から Stern-Volmer プロット解析および特異値分解 (SVD) 計算によるトラジェクトリー解析を用いて、薬物と BSA の相互作用様式を調べた。その結果、ABZ による W 蛍光は青方偏移を示し、ラングミュア解析から親和性の異なる 2 つの結合部位が観察された。一方で OBZ では赤方偏移を示し、疎水性領域に存在する W 残基への吸着、又親水性領域に存在する W 残基への被覆が示唆された。

含窒素有機化合物水溶液の XAS 測定

(東大院新領域¹) 徐 浩然¹・○佐々木 岳彦¹

XAS Measurements for Aqueous Solutions of Nitrogen Containing Organic Compounds
(¹Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo) Haoran Xu,¹ ○Takehiko Sasaki¹

Nitrogen-containing organic compounds are important as ionic liquids and amino acids. In this study N K-edge and C K-edge XAS measurements were conducted for aqueous solutions of imidazole, 1-ethylimidazolium chloride and various amino acids. For the analysis of obtained spectra, quantum chemical calculations were achieved for determining structures of solutes in aqueous solutions, followed by XAS simulations. Dependence on the charge state, PH and hydrogen bonding are discussed.

Keywords : XAS; Aqueous Solution; N K-edge; EmimCl

含窒素有機化合物は、イオン液体やアミノ酸として重要である。本研究では、イミダゾール、1-エチルイミダゾリウムクロリド、種々のアミノ酸の水溶液について、N K 端 及び C K 端 軟 X 線吸収分光法の測定を行った。液体サンプルの XAS 測定は、長坂らが開発した装置を使用して PF BL7A で実施した[1]。SiC 膜を備えた液体サンプルセルを採用し、液体層の厚さはセル周囲の He ガス圧力によって制御した。1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EmimCl) 0.20 M および 0.10 M 水溶液試料の N-K XAS スペクトルを図 1 に示す。すべての場合において、401.0 eV に鋭いピークが見つかり、この位置が濃度や置換基に依存せずにイミダゾリウム N 原子に固有であることがわかった。また、他の関連する窒素含有分子の N-K XAS スペクトルも測定した。ピーク位置は窒素原子の電荷量に依存することがわかった。

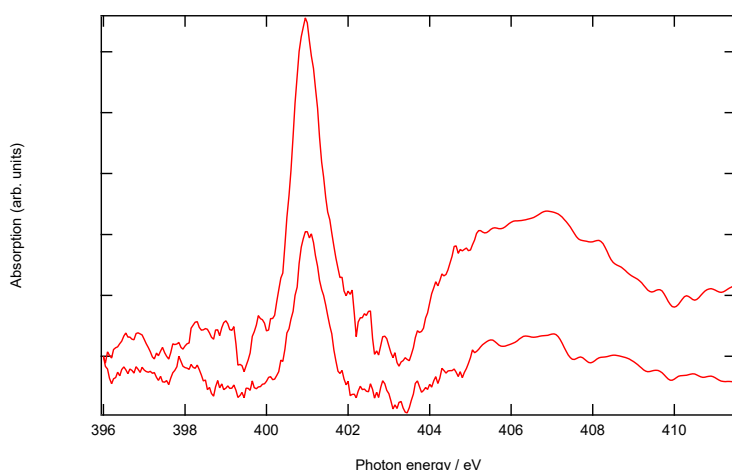


図 1 N-K XAS spectra measured for EmimCl aqueous solutions
(Upper 0.20 M, Lower 0.10 M)

測定結果の解析のために、量子化学計算を行い、水溶液中の溶質分子の構造を求め、XAS シミュレーション計算を行った。中性、またはイオン状態による違い、PH の効果、水素結合の効果に関して議論を行う。

1) M. Nagasaka *et al.*, *J. Electrosc. Relat. Phenom.* **200** (2015) 293.

Plasmon-influenced photoluminescence blinking behavior of lead halide perovskite quantum dots

(¹Hokkaido University)○Tianci Wang,¹ Lei Duan,¹ Takuya Okamoto,¹ Vasudevanpillai Biju¹

Keywords: Plasmon; lead halide perovskite; quantum dot; photoluminescence; blinking

Lead halide perovskite quantum dots (PQDs) show excellent optical and electronic properties due to the halogen- and size-dependent bandgap engineering. Single PQDs show photoluminescence (PL) blinking due to charging-discharging process induced by Auger ionization, which is further complexed by intermittent carrier trapping and de-trapping¹. The PL of the PQDs can be enhanced or quenched by coupling the QD exciton with the localized surface plasmon resonance (LSPR) of metal nanoparticles (NPs)². However, plasmonic effects of Au NPs on the PL blinking behavior of PQDs are yet to be understood entirely. Here, we investigate the plasmon-influenced PL blinking behavior of PQDs on the Au NP films.

We synthesized ligand-free or ligand-capped methylammonium lead iodide (MAPbI₃) PQDs, respectively, by a spray or the ligand-assisted reprecipitation (LARP)³ method. The LSPR substrate was prepared by tethering a monolayer of Au nanorods (NRs) on silanized glass substrate (Figure 1). Next, PQDs were deposited on the Au NR film (Figure 1). The PQD-Au film was excited by a 532 nm cw laser, where the Au LSPR couples with proximal PQDs, thus affected the PL. Using an electron-multiplying CCD camera, we recorded the emitted photons from the LSPR-coupled or -uncoupled PQDs. PQDs on glass substrate without Au NRs, were also studied as control samples.

MAPbI₃ PQDs illustrated clear on-off two states blinking. The blinking trajectories changed after coupling with Au NRs, showing PL intensity enhancement in most cases. We discussed the blinking change and intensity enhancement in terms of the effect of ligands.

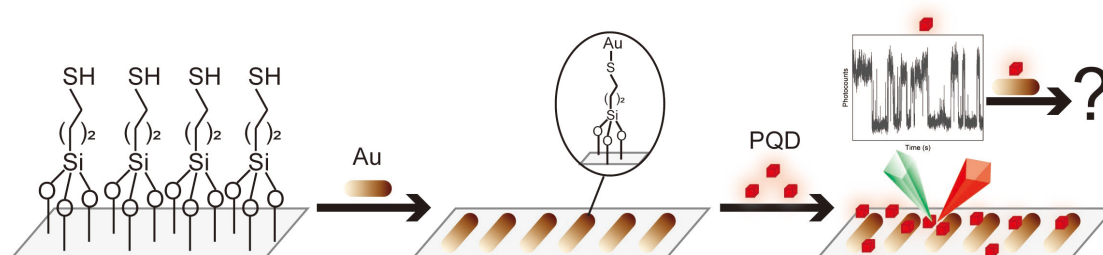


Figure 1. A scheme of Au NR tethered on a glass substrate and PQDs on the Au NR film.

1) C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J.A. Hollingsworth, V.I. Klimov, H. Htoon, *Nature* **2011**, 479, 203. 2) X. Yang, D. Su, X. Yu, P. Zeng, H.G. Liang, G.Z. Zhang, B.X. Song, S.L. Jiang, *Small* **2023**, 19, 2205659. 3) F. Zhang, H.Z. Zhong, C. Chen, X.G. Wu, X.M. Hu, H.L. Huang, J.B. Han, B.S. Zou, Y.P. Dong, *ACS Nano* **2015**, 9, 4533.

半導体量子ドットを用いたジアリールエテン誘導体の Auger 再結合支援による光異性化反応

(関学大院理) ○山本 萌愛・江口 大地・玉井 尚登

Auger Recombination-Assisted Photoisomerization of Diarylethene Derivatives with Semiconductor Quantum Dots (*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○Moe Yamamoto Daichi Eguchi, Naoto Tamai

Colloidal semiconductor quantum dots (QDs) show efficient Auger recombination compared with the bulk due to the exciton confinement. Despite the generation of excited carriers in higher energy states through Auger recombination in QDs, the extraction of higher energy carriers is challenging due to the rapid relaxation from higher energy states. In the present study, we constructed hybrid systems of QDs and diarylethene derivatives and examined the effects of Auger recombination on the isomerization reaction. We found that the Auger recombination-assisted photoisomerization was induced by the multiple exciton generation in QDs at non-resonant excitation wavelength for a diarylethene derivative.

Keywords : Auger Recombination; Semiconductor Quantum Dots; Diarylethene Derivatives; Photoisomerization

半導体量子ドット(QDs)は、励起子間の相互作用である Auger 再結合がバルク半導体と比べて高効率で起こる¹⁾。この Auger 再結合では高エネルギー状態のキャリアが生成する。この高エネルギー状態を利用した物質変換は可能であると考えられるが、Auger 再結合により生成した高エネルギーキャリアの緩和時間は数百 fs 程度であるため利用が難しい。本研究では、QDs とジアリールエテンの複合系を構築し、Auger 再結合支援光異性化を見出したので報告する。

既報に従い、ジアリールエテン誘導体カドミウム錯体 ($\text{Cd}(\text{DAE})_2$) と粒径の異なる CdSe QDs を合成した²⁾。Z-type の配位子交換により、 $\text{Cd}(\text{DAE})_2$ と CdSe QDs を複合化した ($\text{DAE}/\text{CdSe HSs}$)³⁾。複合化前後で CdSe QDs の発光量子収率は概ね維持しており、新たに表面欠陥を導入せずに複合体を構築することができた。この構築した複合体 (DAE は開環体) に対してパルスレーザー (520 nm) を照射すると、DAE の開環体のみでは光異性化が起きないにも関わらず、 $\text{DAE}/\text{CdSe HSs}$ では光異性化反応が進行した (図 1)。この開環体から閉環体への光異性化反応の速度は、励起光強度が大きくなるにつれ非線形的に増加するという依存性が観測され、多励起子生成が関与した Auger 再結合支援の光異性化が起きていることを示唆している。発表当日は、この過程の粒径依存性も報告する。

[1] Gyot-Sionnest *et. al.*, *Chem.Rev.*, **2021**, 121, 2325–2372. [2] Y. Charles Cao *et. al.*, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **2008**, 47, 8639 [3] Du-Jeon Jang *et. al.*, *J.Phys.Chem.C*, **2021**, 125, 22929.

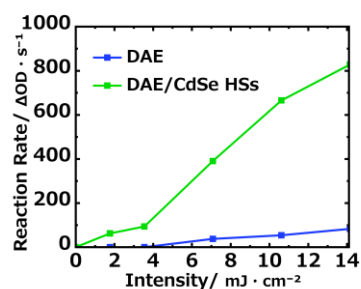


図 1. DAE/CdSe HSs (緑) と $\text{Cd}(\text{DAE})_2$ (青) の初速度法により算出した光異性化速度の励起光強度依存性 (520 nm, 60 fs)

TTF 系分子を用いた新規磁性アセチリド錯体の作成

(明星大院¹・東京理科大²・城西大³) ○佐々木 創大¹・西條 純一¹・榎本 真哉²・秋田 素子³

Synthesis of new magnetic acetylides containing ethynyl-substituted TTF-based derivatives (¹Meisei University, ²Tokyo University of Science, ³Josai University) ○Sodai Sasaki,¹ Junichi Nishijo,¹ Masaya Enomoto,² Motoko Akita³

Molecular magnetic materials have a low magnetic transition temperature due to weak spin-spin interactions. To overcome this weakness, we are developing Cr complexes with Tetrathiafulvalene (TTF) ligands, which are expected to exhibit strong intermolecular exchange interactions mediated by the stacking of TTF-based radical ligands. In this presentation, a $[\text{CrCyclam}(\text{C}_2\text{MeTTF}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2)]^+$ complex (Fig. 1) was synthesised by introducing two thiopentyl groups into the TTF backbone and coordinating them to CrCyclam to enhance solubility. This was combined with the magnetic anion $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ to give crystals of $[\text{CrCyclam}(\text{C}_2\text{MeTTF}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2)][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_3$ (Fig. 2). The TTF units of the adjacent $[\text{CrCyclam}(\text{C}_2\text{MeTTF}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2)]^+$ complexes sandwich a $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$. This three-layered unit has a spin of $S=1/2$ at low temperature, and forms a ferrimagnetic chain with Cr^{3+} , where strong intra-chain interaction of $2J/k_B = -35$ K was observed. The other two $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ complexes from non-magnetic dimer.

Keywords : Molecule-based magnetic material, Chromium, Acetylide, Tetrathiafulvalene

分子性磁性体はスピン間の相互作用が弱く磁気転移温度が低いという課題がある。この弱点を克服するべく、我々はテトラチアフルバレン(TTF)を配位子とした Cr 錯体の開発を行っている。TTF は酸化によりラジカルカチオンとなり、それが積層することによって強い分子間磁気相互作用の実現が期待される。本研究では、溶解度の向上を狙って TTF 骨格にチオペンチル基を 2 つ導入し CrCyclam に配位させた $[\text{CrCyclam}(\text{C}_2\text{MeTTF}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2)]^+$ 錯体(図 1)を合成、これと磁性アニオンである $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$ を組み合わせ、 $[\text{CrCyclam}(\text{C}_2\text{MeTTF}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2)][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_3$ の結晶(図 2)を得た。この結晶は、積層した TTF- $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ -TTF と Cr^{3+} がフェリ鎖を形成しており、強い鎖内相互作用 $2J/k_B = -35$ K と弱い鎖間反強磁性相互が存在した。また、その鎖間には 2 分子の $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ がダイマーとなり非磁性化している。

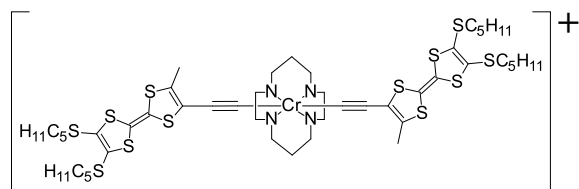


図 1 $[\text{CrCyclam}(\text{C}_2\text{MeTTF}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2)]^+$ 錯体

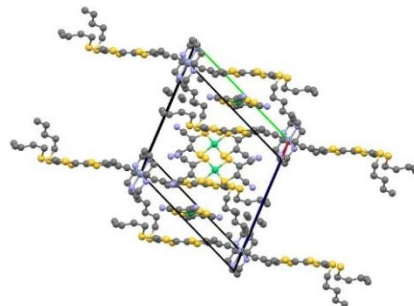


図 2 得られた結晶の構造

水素結合を有する銅二核錯体[Cu(Eta)(Heta)(NO₃)]₂の結晶構造と磁性における重水素置換効果

(東京海洋大海洋工¹・名市大院理²) 村井 奨¹・青柳 忍²・○藤田 渉¹

Crystal Structures, Magnetic Properties, and their Deuterium Substitution Effects of Hydrogen-bonded Dinuclear Copper Complexes, [Cu(Eta)(Heta)(NO₃)]₂ (¹Faculty of Marine Engineering, Tokyo University of Marine Science and Technology, ²Graduate School of Science, Nagoya City University) Tasuku Murai,¹ Shinobu Aoyagi², ○Wataru Fujita¹

The title compound, [Cu(II)(Eta)(Heta)(NO₃)]₂ (Eta = H₂NCH₂CH₂O⁻, Heta = H₂NCH₂CH₂OH) (the hydrogen derivative **H**), reported by Bertrand et al.,¹⁾ has the copper dimer structure via O...H-O strong hydrogen bonds, as shown in Fig. 1. In the dimer, an antiferromagnetic interaction works via the hydrogen bonds. In this presentation, crystal structures, magnetic properties, and their deuterium substitution effects of the complex were studied.

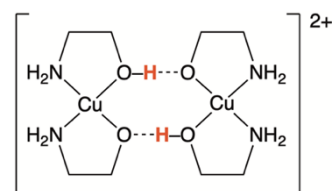


Fig. 1. Molecular structure of **H**.

The derivative **D** with the deuterated hydroxy and amino groups was prepared by mixing of Cu(NO₃)₂·3D₂O and D₂NCH₂CH₂OD in MeOD, and was identified by IR spectroscopy. Xray structure analyses revealed that the **D** derivative was isostructural with **H**. We found that these derivatives showed structural phase transitions to the low temperature phases at 118 K for **H**, and 126 K for **D**. Magnetic measurements revealed that the *g*-factors and the magnetic coupling constants $2J/K_B$, estimated from the Bleany-Bowers model, were 2.024 and -51.9 K for **H**, and, 2.039 and -51.3 K for **D**, respectively. It is concluded that there was little difference in magnetism between **H** and **D**. We will show the detailed data at the presentation venue.

A part of this work was conducted in Institute for Molecular Science, supported by ARIM of MEXT. Proposal Numbers JPMXP12232MS1030.

Keywords : Hydrogen Bond; Crystal Structure; Magnetic Properties; Structural Phase Transition; Deuterium Substitution

表題の物質 [Cu(Eta)(Heta)(NO₃)]₂ (Eta = H₂NCH₂CH₂O⁻, Heta = H₂NCH₂CH₂OH) (**H**) は、Fig. 1 に示すように、2つの単核錯体が水素結合を介して二量体構造を形成し、この二量体間には水素結合を介して磁気的相互作用が働くことが知られている¹⁾。本研究ではこの物質について、結晶構造の温度依存性、磁気測定、さらには水素結合部位の重水素置換を行った際の構造物性への影響について検討を行った。重水素置換体 (**D**) は Cu(NO₃)₂·3D₂O と D₂NCH₂CH₂OD とを重メタノール中で混合することによって、調製した。**H** と **D** の結晶構造を検討したところ、**H** は 118 K 以下で、**D** は 126 K 以下でそれぞれ低温相へ相転移を示すことを発見した。一方、これらの磁気的性質を検討したところ、有意な差は認められなかった。詳細は当日報告する。

1) J. A. Bertrand et al. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2022.

アルギン酸/ポリアクリル酸/1,2,3-トリアゾール複合体のプロトン伝導性

(金沢大理工¹, 金沢大院自然²) ○山本源太¹・重田泰宏²・栗原拓也²・雨森翔悟²・井田朋智²・水野元博²

Proton Conductivity of Alginate-Polyacrylic Acid-Triazole Composites (¹*School of Chemistry, College of Science and Engineering, Kanazawa University, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*) ○Genta Yamamoto,¹ Yasuhiro Shigeta², Takuya Kurihara², Shogo Amemori², Tomonori Ida², Motohiro Mizuno²

Solid electrolytes that can act as proton conductors even under high temperature conditions of 100°C or higher include composites of 1,2,3-triazole (Tz) and polymers. One of them is the composite of Tz, polyacrylic acid (PAA), and alginate (AA), (1-x) AA-xPAA-yTz (x and y indicate the ratio of PAA and Tz, respectively). High proton conductivity of these composites is considered to originate from the continuous proton transfer (Grotthuss Mechanism) with Tz as the carrier. However, the detailed kinetics of 1,2,3-triazole has not been clarified. Then, we prepared a composite of 1,2,3-Tz and a polymer and investigated the kinetic properties of 1,2,3-Tz by solid-state ²H NMR measurements.

Keywords : Proton Conductivity; Solid Electrolyte; Solid State NMR

高温でも高いプロトン伝導性を示す電解質材料の開発が進められており、高分子にプロトンキャリアとしてトリアゾール(Tz)を加えた複合体もその一つである¹⁾。本研究では、ポリアクリル酸(PAA)、アルギン酸(AA)と 1,2,3-Tz を用いた複合体 (1-x) AA-xPAA-yTz を調製し、プロトン伝導性を調べた。また、固体 ²H NMR 測定により 1,2,3-Tz の運動性を調べ、プロトン伝導性との関係を考察した。

(1-x) AA-xPAA-yTz の膜は、1,2,3-Tz 及び PAA、AA の比率を変えて蒸留水中で混合し、数日間乾燥させることで得た。得られた膜を 50°C で 24 時間真空乾燥し、それぞれの膜について電気伝導率を測定した。固体 ²H NMR 測定では Tz の炭素と結合した水素を重水素化した 1,2,3-Tz-d₂ を用いて作製した複合体膜を用いた。

図 1 に 0.5AA-0.5PAA-yTz (y=2.3, 2.0, 1.8, 1.3, 0.6) のプロトン伝導率の温度変化を示す。1,2,3-Tz の導入量が増えるにつれてプロトン伝導率は増大し、y=2.3 では 403 K で最大値 4.0×10^{-3} S/cm となった。²H NMR のスペクトルでは高温でシャープなピークが現れ、1,2,3-Tz が等方回転運動することが分かった。また、Tz の導入量を増やすと Tz の運動性が向上し、プロトン伝導率の増大に繋がることが分かった。

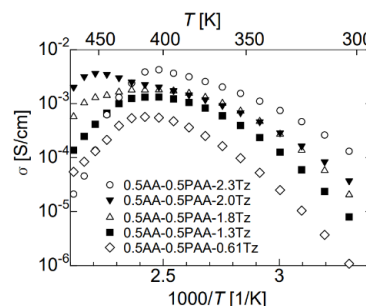


図 1 0.5AA-0.5PAA-yTz におけるプロトン伝導率の温度変化

1) R. Watanabe, T. Kurihara, Y. Shigeta, S. Amemori, N. Yamaguchi, F. Ishii, T. Ida, and M. Mizuno, *Solid State Ionics*, **399**, 116299 (2023).

インディゴジスルホン酸を対アニオンとする BEDT-TTF 塩、

(BEDT-TTF)₃(インディゴジスルホン酸)・(H₂O)の構造と物性

(阪大院理) ○山延 謙斗・坪 広樹・中澤 康浩

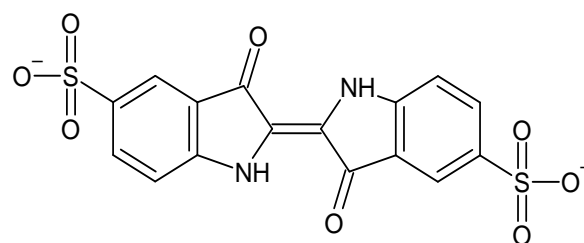
Structure and properties of BEDT-TTF-based salt with indigodisulfonate, (BEDT-TTF)₃(Indigodisulfonate)・(H₂O) (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Kento Yamanobe, Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

We have prepared the title BEDT-TTF salt by electrocrystallisation using indigo carmine as an electrolyte, which is expected to become a dipole oscillator. BEDT-TTF trimer possessing a twisted stack and indigodisulfonate stack alternatively along the *b* axis. The outer molecules of the trimer have much larger charge(+0.82) than that of the inner molecule(+0.36).

Keywords : Organic Conductors; BEDT-TTF; dipole oscillator

インディゴなどの色素分子は分子全体に渡って広い共役系を持ち、導体内に導入すると振動分極を起こすことが期待できる。振動双極子を有する分子を有機導体に導入することで、振動分極と伝導電子との相互作用によってより高温の有機超伝導体の実現が期待されている。本研究では、インディゴジスルホン酸に注目し、今回は、BEDT-TTF 分子との電解を行うことにより表題の結晶を得ることが出来たので報告する。

インディゴカーミンと BEDT-TTF 分子を THF 18 mL、EtOH 2 mL、H₂O 1 mL の混合溶媒中で電解を行ったところ、黒色針状結晶が得られた。構造解析の結果、組成は(BEDT-TTF)₃(Indigodisulfonate)・H₂O (**1**)であった。Fig.1 に結晶構造を示す。晶系は triclinic、空間群は *P* $\bar{1}$ であった。*b* 軸方向に沿って BEDT-TTF 3 量体とインディゴジスルホン酸が交互にスタックしていたが、この 3 量体内で BEDT-TTF はねじれてスタックしており、3 量体の内側(+0.36)より外側(+0.82/規格化後)の分子の方がずっと大きな価数を有していた。また、BEDT-TTF 分子は *a* 軸方向に沿って横方向には接触していた。予備的な伝導度測定の結果、半導体的挙動を示し、 ρ_{RT} = 2.42 Ω ・cm、*E*_a = 0.053 eV であった。詳しくは当日報告する。



Indigodisulfonate

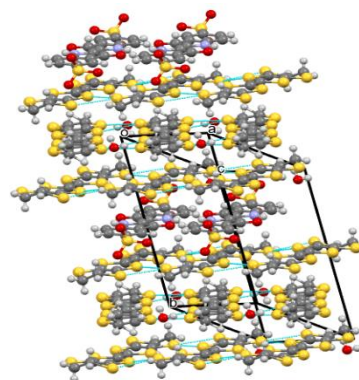


Fig.1. 結晶 **1** の結晶構造(点線は S...S 接触(< 3.70 Å))

(*a* = 6.6011(3), *b* = 15.2343(6), *c* = 16.2938(8) Å, α = 79.440(4), β = 80.204(4), γ = 77.779(4)°, *Z* = 2, *V* = 1559.52(13) Å³, *R* = 8.80 %, *T* = 290 K)

アザクリセン化合物群の電子特性

(市立山口東理大¹⁾ ○濱本 信次¹・井口 眞¹

Electronic Properties of Azachrysene Compounds (¹*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University*)○Nobutsugu Hamamoto,¹ Makoto Inokuchi

Chrysene has a minimum framework of phenacene-type polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) belonging to C_{2h} point group according to the molecular symmetry. Azachrysene compounds, where a carbon atom of chrysene is replaced by a nitrogen one, show different electronic properties depending on the position of nitrogen atom. In this study, we systematically examined an effect of a nitrogen atom on electronic properties, notably a molecular orbital energy diagram and a UV-Vis spectrum for a series of azachrysene compounds by theoretical calculations and experimental observations.

Keywords : Aromatic compound; Quantum chemical calculation; UV-Vis spectrum

フェナセン型の多環式芳香族炭化水素 (PAHs) は、分子構造の対称性によって2種類 (C_{2v} と C_{2h}) に分類される。先行研究において、 C_{2v} 対称性に属する PAHs の最小骨格化合物である phenanthrene に着目し、その類縁体である窒素原子が1つ導入された azaphenanthrene において、窒素原子の導入位置による電子物性、特に分子軌道と紫外可視吸収スペクトルの違いを明らかにした¹⁾。本研究では、 C_{2h} 対称性に属する PAHs の最小骨格化合物である chrysene に窒素原子が導入された azachrysene の電子物性に関する窒素原子位置依存性を実験・理論の両面から系統的に明確にすることを目的とした。

1-azachrysene の紫外可視吸収スペクトルの実験・計算結果、及び chrysene の計算結果を Figure 1 に示す。chrysene を含むフェナセン型 PAHs の第一励起 (S_1) 及び第二励起 (S_2) 状態は Platt の記法で L_b 及び L_a と表記され、これら励起状態への電子遷移に伴う振動子強度は前者の方が小さい²⁾。これに対して、1-azachrysene では、 S_1 状態の電子遷移に伴う振動子強度が S_2 状態のそれより大きい計算結果を得た。azaphenanthrene では、窒素原子導入に伴い、 S_1 及び S_2 状態に主に関与する分子軌道の形状に大きな変化が生じていた¹⁾が、1-azachrysene では比較的小さな変化しか生じていなかった。電子物性の詳細、及びその他の azachrysene の結果については当日報告する。

- 1) N. Hamamoto *et al.*, *Phys. Chem.* **2022**, 552, 111370.
- 2) M. Baba *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 13524.

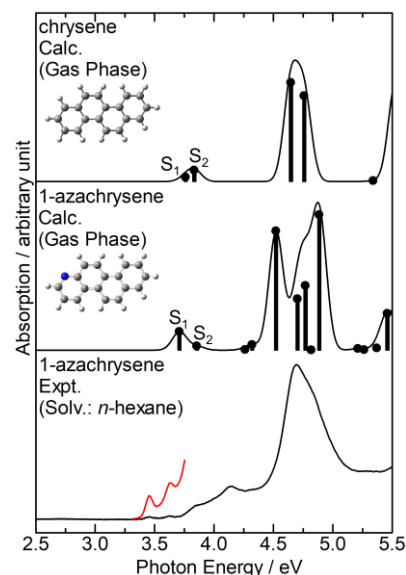


Figure 1. Excited states of chrysene and 1-azachrysene as obtained from the TD-B3PW91 calculations. The experimental absorption spectrum of 1-azachrysene is shown in the bottom panel.

高伝導化を指向した新規オリゴマー型電荷移動塩 $4P^H S-X$

(東大物性研) ○西田武志, 藤野智子, 小野塚洸太, 森初果

Mixed-Sequence Oligomer Salt $4P^H S-X$ for High Conductivity (*ISSP, The Univ. of Tokyo*)

Takeshi Nishida, Tomoko Fujino, Kota Onozuka, Hatsumi Mori

Oligomer-based conductors have rich structure-determining factors that can systematically tune their electronic structures. We have been developing oligomeric conductor series modeled on doped PEDOT¹⁻³. Recently, we reported that a tetrameric (**P-S-S-P**) salt single crystal consisting of two types of monomer units: ethylenedithiophene (**S**) and dimethypropylenedioxythiophene (**P**) which exhibits excellent room temperature conductivity and metallic state above room temperature. However, the relatively bulky **P** units at the termini reduced the effective intermolecular interactions. In this study, we developed a tetrameric salt in which a less-bulky propylenedioxythiophene was introduced in place of **P**, aiming to achieve even higher conductivity. This time, we will report on the synthesis and physical properties of this new tetramer (**P^H-S-S-P^H**).

Keywords : Oligomer; Charge transfer complex; Molecular crystal; Electrical conductivity; Band filling

低分子と高分子の間に位置するオリゴマー型伝導体は、豊富な構造制御因子をもち、構造の設計によって伝導性を自在に制御しうる理想的な材料である。我々はドーパ型 PEDOT をモデルとしたオリゴマー伝導体材料を開発してきた¹⁻³。最近ではエチレンジチオフェン (**S**) およびジメチルプロピレンジオキシチオフェン (**P**) の2種のユニットからなる4量体 **4PS** (**P-S-S-P**) の電荷移動塩単結晶が優れた室温伝導度を示すうえ、室温以上で金属化することを見出した⁴。しかし、末端に導入した、比較的高高い **P** ユニットが有効な分子間相互作用を低減させていた。そこで本研究では、さらなる高伝導化を目指し、**P** の代わりに嵩の低いプロピレンジオキシチオフェンを導入した4量体塩を開発した。本発表では、この新規4量体 **4P^HS** (**P^H-S-S-P^H**) の電荷移動塩の合成と物性に関して報告する。

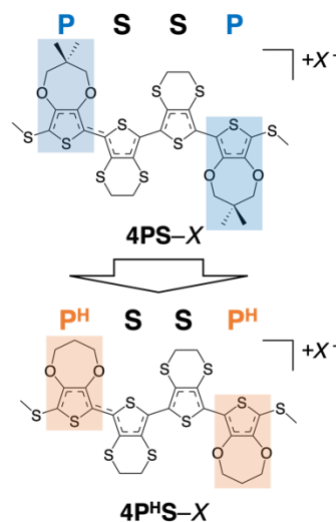


図 1. 新規混合配列型
4量体の電荷移動塩の構造

- 1) Kameyama, R.; Fujino, T.*; Dekura, S.; Kawamura, M.; Ozaki, T.; Mori, H.* *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6696–6700. Front Cover.
- 2) Kameyama, R.; Fujino, T.*; Dekura, S.; Mori, H.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, *24*, 9130–9134.
- 3) Kameyama, R.; Fujino, T.*; Dekura, S.; Imajo, S.; Miyamoto, T.; Okamoto, H.; Mori, H.* *J. Mater. Chem. C*, **2022**, *10*, 7543–7551.
- 4) Onozuka, K.; Fujino, T.*; Kameyama, R.; Dekura, S.; Mori, H.* *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 15152–15161.

(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)における結晶内分極と g テンソルの相関

(新潟大理¹・新潟大 CCRF²・阪大院理³)佐藤 栞¹・○古川 貢^{1,2}・坪 広樹³・中澤 康浩³

Shiori Sato¹, ○Ko Furukawa^{1,2}, Hiroki Akutsu³, Yasuhiro Nakazawa³(¹*Faculty of Science, Niigata Univ.*, ²*CCRF, Niigata Univ.*, ³*Grad. School of Sci., Osaka Univ.*)

It has been reported the anomalous temperature dependence of the resistivity around 70 K in κ - β'' -(BEDT-TTF)(PO-CONHC₂H₄SO₃). In order to clarify the relationship between the mechanism and the crystal structure, the temperature dependence of the g-tensor for κ - β'' -(BEDT-TTF)(PO-CONHC₂H₄SO₃) was examined by using single-crystal ESR spectroscopy. At room temperature, the g-tensor estimated from an observed ESR signal originates from BEDT-TTF. On the other hand, the ESR spectrum at 5 K is composed of two ESR signals. We will discuss the relationship between the temperature dependence of the g-tensor and the polarized crystal structure.

Keywords : Organic Conductor, polarized structure, Single-crystal ESR, g-tensor

電荷移動錯体 κ - β'' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)は結晶状態で分極が生じ、70 K 付近で抵抗率に異常が見られることが報告されている¹⁾。しかし、機能性メカニズムと構造との相関は解明されていない。本研究では、単結晶 ESR により g テンソルの温度依存性を解明し、電子状態変化と構造との相関解明が目的である。

図 1、2 に室温と 5 K における単結晶 ESR スペクトル($B_0 // z$)を示した。室温では 1 つの ESR 信号から得られた g テンソルは BEDT-TTF に帰属できた。一方、5 K では、2 つの ESR 信号の和として解釈できた。つまり 5 K では、室温とは異なる 2 つの g テンソルの存在を示唆しており、低温における結晶内分極構造を反映することを示唆する結果を得た。当日は、g テンソルの温度依存性と構造との相関を議論する。

- 1) Hiroki Akutsu *et al.*, *Chem. Mater.*, 23, 762-764 (2011).

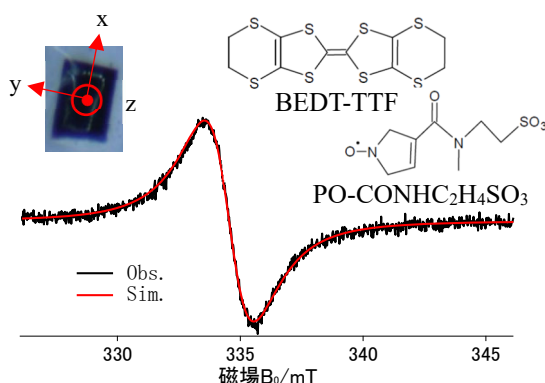


図 1：室温における実測(黒)とシミュレーション(赤) ESR スペクトル($B_0 // z$)。挿入図は、結晶外形に対する座標軸の定義と分子構造を示す。

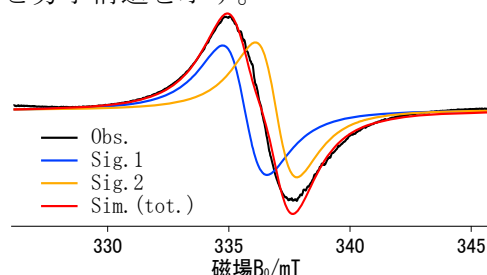


図 2：5 K における実測(黒)とシミュレーション(赤) ESR スペクトル($B_0 // z$)。シミュレーションは、sig.1(青)と sig.2(黄)の和で表記した。

フッ素置換 TMTTF 誘導体の合成と物性

(長岡技科大)○後藤 脩哉・今久保 達郎

Synthesis and physical properties of fluorine-substituted TMTTF derivatives (*Nagaoka University of Technology*) ○Shuya Goto, Tatsuro Imakubo

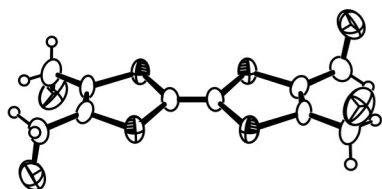
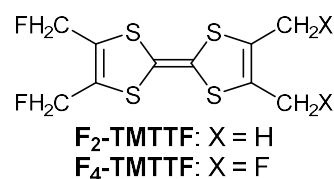
Fluorine has the largest electronegativity among all elements and is also the closest to hydrogen in atomic radius among all main group elements. For the sake of preservation of crystal structure and modification of electronic structure of known organic conductors, we have been working on selective fluorination of the hydrogen atom on the methyl group of tetramethyltetrathiafulvalene (TMTTF), which is one of the basic donor molecules in TTF-based organic conductors. In this presentation, we will report on the development of a synthetic route to the fluorine-substituted TMTTF derivatives, F₂-TMTSF and F₄-TMTSF, together with their crystal structure and electronic properties.

Synthesis of F₂-TMTSF and F₄-TMTSF has been accomplished by a P(OEt)₃ mediated cross-coupling reaction between 4,5-bis(fluoromethyl)-1,3-dithiole-2-thione and 4,5-dimethyl-1,3-dithiole-2-thione. Figure 1 shows molecular structure and crystal parameters of F₄-TMTSF. The neutral F₂-TMTTF has low crystallinity and crystallization conditions for the preparation of single crystals are currently under investigation. Electrochemical properties of these new donors will also be reported on the day of the conference.

Keywords : Tetrathiafulvalene; fluorine substitution; organic conductor

フッ素は、全元素中で電気陰性度が最大であると同時に典型元素の中で van der Waals 半径が水素に最も近い元素である。我々は、既知の有機伝導体の結晶構造を維持したまま電子構造を変化させる目的で、TTF 系有機伝導体における基本的なドナー分子の一つである tetramethyltetrathiafulvalene (TMTTF) のメチル基の水素を選択的にフッ素置換した誘導体の研究を進めている。本発表では、TMTTF のフッ素置換誘導体である F₂-TMTTF および F₄-TMTTF の合成法の開発と、中性分子の結晶構造および電子物性について報告する。

F₂-TMTTF および F₄-TMTTF の合成は、4,5-bis(fluoromethyl)-1,3-dithiole-2-thione と 4,5-dimethyl-1,3-dithiole-2-thione を P(OEt)₃ を用いてクロスカップリングさせることにより行った。Figure 1 に、F₄-TMTTF の分子構造と結晶構造パラメータを示す。中性の F₂-TMTTF については結晶性が低いことから、単結晶育成の条件を検討中である。当日は、これらの新規ドナー分子の電気化学測定の結果についても併せて報告する。



Crystal data for F₄-TMTTF: *Monoclinic*, *P*2₁/*n*,
a = 4.119(2), *b* = 22.370(11), *c* = 6.849(3) Å,
β = 95.063(8) deg., *V* = 628.7(5) Å³, *Z* = 2,
R = 0.0786, *wR* = 0.1809, *GOF* = 1.010 for *I* > 2σ(*I*),
R = 0.1341, *wR* = 0.2132, *GOF* = 1.017 for all data.

Figure 1. Molecular structure and crystal parameters for F₄-TMTTF.

水素結合とキラル部位を有する TTF 誘導体の合成と F₄TCNQ 錯体を用いた 1 次元螺旋組織体の評価

(農工大¹・広島大²・JST さきがけ³・東大⁴・東北大⁵・北大⁶) ○廣瀬 史哉¹・西原 禎文^{2,3}・南 豪⁴・芥川 智行⁵・中村 貴義⁶・帯刀 陽子¹

Synthesis of TTF Derivatives with Hydrogen Bonding and Chiral Moieties and Characterization of One-dimensional Helical Structures Composed of TTF Derivative and F₄TCNQ Complexes (Tokyo Univ. of Agri. and Tech.¹, Hiroshima Univ.², JST PRESTO³, Univ. of Tokyo⁴, Tohoku Univ.⁵, Hokkaido Univ.⁶) ○Fumiya Hirose¹, Sadafumi Nishihara^{2,3}, Tsuyoshi Minami⁴, Tomoyuki Akutagawa⁵, Takayoshi Nakamura⁶, Yoko Tatewaki¹

In recent years, the field of molecular electronics has been the focus of much research interest because of increasing expectation for more downsized and high-performance electronic devices. In particular, research on nanoscale devices consisting of functionalized molecules has been widely studied.

In this study, we synthesized a TTF derivative *S*-UM-TTF-Ts (Fig. 1), a disk-like molecule with multiple π -conjugation and hydrogen bonding moieties at the molecular center and a chiral moiety at the molecular end, to prepare a one-dimensional helical structure. *S*-UM-TTF-Ts forms a CT complex when mixed with an acceptor molecule, F₄TCNQ. The one-dimensional helical structure was obtained by dropping a solution of the *S*-UM-TTF-Ts complex dissolved in DMSO onto a mica substrate. AFM images of this one-dimensional helical structure indicated that the size was 30 nm in height, 6 nm in width, and 20 nm in pitch. The electrical conductivity of the one-dimensional helical structure in the bulk state was 2.3×10^{-3} S/cm, indicating semiconducting behavior. The electromotive force of one-dimensional helical structures will be reported.

Keywords : Charge Transfer Complexes, One-dimensional Helical Structures, Induced Electromotive Force

近年、電子デバイスのさらなる小型化や高性能化への期待から、分子エレクトロニクス分野が大きな注目を集めている。特に、機能性を有する分子を集積して構築したナノスケール素子に関する研究が盛んに行われている。

本研究では、1 次元螺旋組織体の作成を目的に、分子中心部分に複数の π 共役、水素結合部位を、分子末端にキラル部位を導入したディスク上分子である TTF 誘導体 *S*-UM-TTF-Ts (図 1) を合成した。*S*-UM-TTF-Ts はアクセプター分子である F₄TCNQ と混合することで CT 錯体を形成する。この錯体の DMSO 溶液をマイカ基板上に滴下することで、1 次元螺旋組織体を得られることが明らかとなった。この 1 次元螺旋組織体の AFM 像から、サイズは高さ 30 nm、幅 6 nm、ピッチ 20 nm であることが分かった。この 1 次元螺旋組織体のバルク状態での電気伝導度は、 2.3×10^{-3} S/cm であり、半導体的な挙動を示した。1 次元螺旋組織体の起電力については、当日報告する。

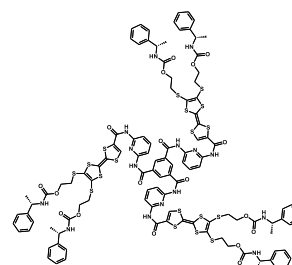


図 1 *S*-UM-TTF-Ts の分子構造

分子性ナノコイルを用いたスキャホールドの作成と細胞培養への応用

(1. 農工大院工、2. 東大生研、3. 広島大院先進理工、4. JST さきがけ、5. 東北大多元研、6. 北大電子研) ○佐々木 青葉¹、前園 宜孝¹、松本 彬²、西原 禎文^{3,4}、芥川 智行⁵、中村 貴義⁶、南 豪²、帯刀 陽子¹

Preparation of Scaffolds Composed of Molecular Nanocoils and Application to Saos-2 Cell Culture (1. Tokyo Univ. of Agri. and Tech, 2. Univ. of Tokyo, 3. Hiroshima Univ., 4. JST PRESTO, 5. Tohoku Univ., 6. Hokkaido Univ.) ○Aoba Sasaki¹, Noritaka Maezono¹, Akira Matsumoto², Sadafumi Nishihara^{3,4}, Tomoyuki Akutagawa⁵, Takayoshi Nakamura⁶, Tsuyoshi Minami², Yoko Tatewaki¹

Research on regenerative medicine and engineering has been reported in a large field of science and engineering, from the field of medicine to that of science and engineering. In particular, there is a need to develop new scaffold materials that effectively function the cells required for regeneration. It has been shown that external stimulation of cells with electric or magnetic fields promotes differentiation and proliferation.

In this study, a new scaffold was prepared based on a molecular coil composed of **R-TTF-4UM** which is TTF with hydrogen bonding and chiral moieties and F₄TCNQ. The induced electromotive force generated by this molecular nanocoil is used as a stimulus to increase the number of Saos-2 cells. Specifically, a molecular scaffold was prepared by casting a 5 mM(**R-TTF-4UM**)(F₄TCNQ) complex solution on a glass dish. One hundred thousand Saos-2 cells were grown on the scaffold and cultured under magnetic field conditions, and MTT assay showed that the cell growth was approximately doubled under magnetic field application, indicating that the electrical charge induced efficient cell proliferation proceeded.

Keywords : Nanocoils; Organic Conductor; TTF Derivatives; Scaffolds

再生医工学に関する研究は医学分野から理工学分野まで広い範囲に渡り報告がなされており、特に再生に必要な細胞を効果的に機能させる新規スキャホールド材料の開発が求められている。また、これまでに、細胞に電場や磁場等の外部刺激を加えることによって分化や増殖が促進されることが明らかとなっている。

本研究では TTF に水素結合、キラル部位を付与した **R-TTF-4UM** と F₄TCNQ からなる分子性コイルを用いて新規スキャホールドを作成した。この分子性ナノコイルの誘導起電力を刺激として利用することで、Saos-2 細胞の増殖を促進させる。

具体的には、ガラスディッシュに 5 mM(**R-TTF-4UM**)(F₄TCNQ)錯体溶液をキャストし、分子性スキャホールドを作成した。

その上に、Saos-2 細胞 100,000 個を播種し、磁場印加条件下で培養した。MTT アッセイにより磁場印加下においては細胞増殖率が約 2 倍となり、外部電気刺激による効率的な細胞増殖の進行が示唆された。

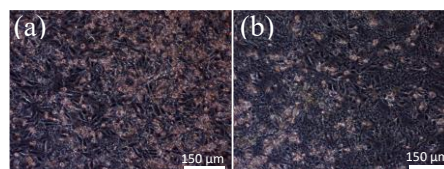


Figure 1 Optical microscopy images of Saos-2 cells (a) with magnetic field (b) without magnetic field

鉄ポルフィリン-酸素モデル錯体の高精度計算と P450 の反応機構の理論的解明への適用

(阪大院理¹・理研²) ○大塚 瑞生¹・川上 貴資^{2,1}・土川 真理恵¹・山中 秀介¹・奥村 光隆¹・山口 兆^{2,1}

Theoretical studies on electronic properties in iron-oxo porphyrin model complex and reaction process in P450 (¹*Graduate School of Science, Osaka University*, ²*Center for Computational Science, RIKEN*) ○Mizuki Otsuka,¹ Takashi Kawakami,^{2,1} Marie Tsuchikawa,¹ Shusuke Yamanaka,¹ Mitsutaka Okumura,¹ Kizashi Yamaguchi^{2,1}

Iron-oxo porphyrin model complex is the main target to study the nature of hemoglobin, cytochrome and P450 etc. Thus, theoretical studies on electronic properties in the series of this complex have to be carried out by using accurate theoretical methods. High-valent iron ions are strong and important oxidants and contribute to oxygen-transfer in catalytic process. The active intermediate is widely known as radical cation species (Cpd I), where Fe(IV) ion is stabilized by oxygen and porphyrin ligand. Since higher oxidation state Fe(V) is also feasible with stronger ligands, electron-transfer from Fe ion to porphyrin is interesting to study the catalytic ability of Cpd I. In this study, we start to investigate relative stabilities among all possible electronic configuration by UB3LYP methods under broken-symmetry (BS) approach. Post-HF methods are also employed in order to reveal more accurate electronic properties.

Keywords : iron-oxo porphyrin complex; P450; hybrid-DFT method; broken-symmetry approach

シトクロム P450 は、自然界で最も汎用性の高い酵素の 1 つであり、特定の酸化還元酵素ファミリーに属する酵素の総称である。この酵素は、様々な有機化合物を酸化する反応により、ホルモンの生合成や解毒、薬物代謝を行うことが知られている。P450 の化学反応性は非常に多様であるが、最も一般的にはアルカン分子の水酸化を行う。この触媒に関係する活性中心は鉄ポルフィリン-酸素モデル錯体と呼ばれる活性中間体であり、鉄イオンが IV 価から III 価に変化する。この活性中間体は、ラジカルカチオン種 Cpd I : $[(\text{Fe(IV)=O})(\text{Por}^+)]$ である¹⁾。本研究では軸配位子に Cl⁻ が配位した錯体において、Broken-Symmetry(BS)アプローチにて UB3LYP 計算、及び post-HF 計算により解析を行った。

鉄イオンの *d* 電子やポルフィリンのラジカル電子は磁気スピンを持つため、それらの局所スピンによるスピン多重度も考慮すると、例えば ${}^2[{}^3(\text{Fe(IV)=O}){}^2(\text{Por}^+)]^+\text{Cl}^-$ (左肩の数値はスピン多重度)と表現できる。これらを、ポルフィリンの占有軌道の対称性(a_{1u} , a_{2u})に関連付けて、 2A_1 , 2A_2 と表現する。加えて、より高い多重度となる 4A_1 , 4A_2 も相対安定性の議論を実行するために採用した。同様に、鉄イオンからポルフィリンに分子内電子移動して鉄イオンがより高原子価となった ${}^2E : {}^2[{}^2(\text{Fe(V)=O}){}^1(\text{Por})]^+\text{Cl}^-$ も考慮した。これら全ての電子状態 2A_1 , 2A_2 , 4A_1 , 4A_2 , 2E , ... の解を作成し解析した。

1) DFT and ab initio study of iron-oxo porphyrins: May they have a low-lying iron(V)-oxo electromer? M. Radon, E. Broclawik, K. Pierloot, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 898.

ジカルボン酸系有機リンカーが架橋する水素結合性コバルト(II)ー有機構造体の開拓

(東理大院理) ○岡野 朋博・金友 拓哉・榎本 真哉

Development of a hydrogen-bonding cobalt(II)-organic framework bridged by a dicarboxylic acid linker (*Tokyo University of Science*) ○Tomohiro Okano, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

Hydrogen-bonded metal-organic frameworks (H-MOFs) exhibit a flexible porous structure and a highly crystalline nature. Recently, we reported a novel cobalt(II) complex $[\text{Co}(\text{HL})_2] \cdot (\text{DMF})_{1.2}(\text{H}_2\text{O})_{2.4}$ (**1**·solv), where H_2L is 2,2':5',2''-terpyridine-5,5''-diyl bis(carboxylic acid).¹ Compound **1** had an H-bonded diamond framework. To control of the physical properties in the H-MOFs, we have focused on co-crystalline H-MOFs including the H-bond-active metal complex and organic linker units. In this study, a novel co-crystalline H-MOF $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{L})][\text{Co}(\text{HL})_2](\text{IPA})_3 \cdot (\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_{5.5}$ (**2**·solv) was synthesized, where IPA is isophthalic acid. There were direct H-bonds between the ligands with IPA and indirect H-bonds *via* H_2O . Thermal analysis and variable-temperature powder X-ray diffraction (VT-PXRD) measurement revealed that the desorption of solvent with increasing of temperature does not change the crystal structure. Magnetic measurement of both **2**·solv and the desolvated sample exhibited the spin transition (ST) behavior (Fig. 1). We will report on the crystalline-solvent-dependence of the ST behavior for **2**.

Keywords : cobalt(II) complexes; spin transition; hydrogen bonding

H-MOF は柔軟な多孔質構造および結晶性の高さなどが特徴である。これまでカルボキシ基を有するテルピリジン配位子 (H_2L) と Co^{2+} イオンから成る錯体 **1**·solv が H-MOF になることを報告した¹⁾。錯体 **1** は水素結合を介したダイヤモンド型骨格を持っている。加熱による溶媒脱離後、中心金属 Co^{2+} イオンは ST 挙動を示した。本研究では、物性制御を目的に、水素結合活性な有機化合物を架橋分子として内包する新奇 H-MOF の開発を行った。具体的には、イソフタル酸 (IPA) を含む共結晶 **2**·solv を合成した。構造解析より、配位子および IPA のカルボキシ基同士の直接的な水素結合および水分子を介した間接的な水素結合がそれぞれ見られた。熱分析と VT-PXRD 測定より、溶媒脱離は結晶性の低下を伴うものの構造は変化しないことがわかった。磁気測定より、**2**·solv は ST 挙動を示した。一方、**2** も ST 挙動を示唆する結果を与えたが、その変化は緩やかであった(Fig. 1)。本発表では結晶溶媒の吸脱着に伴う磁気挙動について報告する。

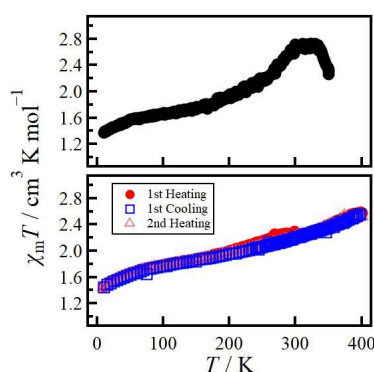


Fig. 1. $\chi_m T$ vs. T plots for (top) **2**·solv and (bottom) the desolvated **2**.

1) Kanetomo, T. et al., *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 5034.

傾角反強磁性単一成分分子性導体における分子非対称化による構造・物性への影響

(立教大理) ○荒井翔太・横森創・松下信之

Effects of desymmetrization on structures and physical properties in canted antiferromagnetic single-component molecular conductors (*College of Science, Rikkyo University*)

○Shota Arai, So Yokomori, Nobuyuki Matsushita

Canted antiferromagnetism (CAF) showing spontaneous magnetization is rare in especially molecular conductors, and thus its structure-property relationships have not been revealed. In our previous works, a family of alkoxybenzene-fused Au dithiolene complex crystals exhibiting CAF have been found. In this presentation, crystal structures and magnetic properties of obtained two kinds of crystals based on a newly synthesized asymmetric complex (Fig.1a, **Au2OPr2OBu**) will be reported and discussed as its CAF properties.

Keywords : Metal dithiolene complex; single-component molecular crystal; canted antiferromagnetism; single crystal

傾角反強磁性体とは反強磁性的磁気秩序を持つにも関わらず、全てのスピンの方向に傾くことで強磁性的磁気挙動を示す磁性体である。特に π 電子非局在系の分子性導体においては傾角反強磁性を示す例はわずかであり^(1,2)、その構造物性相関に関する系統的研究は行われていない。こうしたなか、最近我々はジエトキシベンゼン縮環 Au ジチオレン錯体 (Fig.1, **Au4OEt**) からなる単一成分中性ラジカル結晶が約 10 K 以下で傾角反強磁性を示すことを見出した。先行研究ではこの **Au4OEt** に加え、非対称化したエトキシプロポキシ体 (**Au2OEt2OPr**) とプロポキシ体 (**Au4OPr**) が同形で傾角反強磁性を示す一方、ブトキシ体 (**Au4OBu**) は分子配列が著しく変化し傾角反強磁性が消失することが明らかとなっている。

本研究では、その間の非対称錯体であるプロポキシブトキシ体 (**Au2OPr2OBu**) の合成、結晶化ならびにその磁気測定を行った。興味深いことに、板状と針状の異なる 2 種類の結晶が得られ、それぞれ **Au4OEt** と **Au4OBu** と同形で 1 次元 π - π スタッキング構造と 2 次元ヘリンボーン構造を構築していた。発表では、傾角反強磁性の発現が期待できる板状結晶の磁気特性の結果も交えて、報告・議論する予定である。

(1) X. Yu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2264

(2) R. Ishikawa *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2018**, 87, 064701.

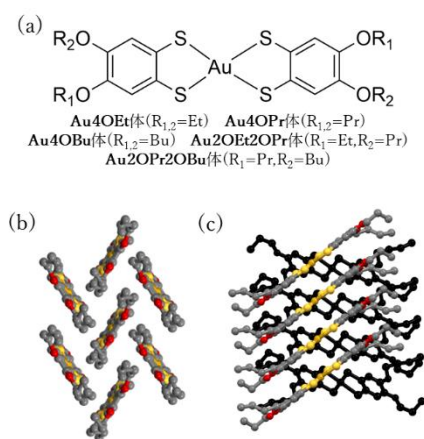


Figure 1. (a) ジエトキシベンゼン縮環

型 Au ジチオレン錯体の構造

(b) **Au2OPr2OBu** の板状結晶の結晶構造

(c) **Au2OPr2OBu** の針状結晶の結晶構造

軸配位子を有するマンガンベンゾポルフィリン導電性結晶の電気・磁気特性

(熊大院自然¹・熊大院先端²・阪大院理³) ○峯 幸佑¹・花咲 徳亮³・村川 寛³
・松田 真生²

Electrical and Magnetic Properties of Axially Ligated Manganese Benzoporphyrin-based Conducting Crystals (¹Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, ²Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, ³Department of Physics, Osaka University) ○Kosuke Mine,¹ Noriaki Hanasaki,³ Hiroshi Murakawa³, Masaki Matsuda²

Axially ligated iron phthalocyanine conductors exhibit the giant negative magnetoresistance effect caused by the strong π -d interaction between conducting π electrons and localized d spins. This effect can be modulated by changing a central metal ion, axial ligands, and/or a macrocyclic ligand. In this study, $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tbp})^{1.5-}\text{L}_2]_2$ (tbp = tetrabenzoporphyrin, L = CN, Br, or Cl) were fabricated, and their temperature dependence of the electrical resistivity, temperature dependence of the magnetic susceptibility, and magnetic field dependence of the resistance were measured to verify the influence of molecular modification on the negative magnetoresistance effect.

Keywords : Molecular Conductors; π -d Systems; Benzoporphyrin; Magnetoresistance Effect

軸配位型鉄フタロシアニン $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Pc})\text{L}_2]$ (L = axial ligand) (Fig. 1) からなる導電体 $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Pc})^{1.5-}(\text{CN})_2]_2$ は、 π 伝導電子と局在 d スピンの間の強力な磁氣的相互作用によって巨大な負の磁気抵抗効果を示す¹⁾。

$\text{Ph}_4\text{P}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ が示す負の磁気抵抗効果は大環状配位子や軸配位子の置換などの分子修飾によって変調を受ける^{2,3)}。本研究では、分子修飾が負の磁気抵抗効果に及ぼす影響の系統的検証の一つとして、軸配位型マンガンベンゾポルフィリン $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tbp})\text{L}_2]$ からなる導電体 $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tbp})^{1.5-}\text{L}_2]_2$ の作製とそれらが示す磁気抵抗効果を評価した。

導電性結晶の作製条件を検討した結果、 $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}(\text{tbp})\text{L}_2]_2$ (L = CN, Br, or Cl) の作製に成功した。このうち、 $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}(\text{tbp})(\text{CN})_2]_2$ 及び $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}(\text{tbp})\text{Br}_2]_2$ の磁化測定を行ったところ、前者の Mn^{III} は低スピン状態 ($S=1$)、後者の Mn^{III} は高スピン状態 ($S=2$) であった。また、電気抵抗の磁場依存性測定を行ったところ、 $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}(\text{tbp})\text{Br}_2]_2$ では、同形の結晶で最大の負の磁気抵抗効果を示す $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ に匹敵するほど巨大な負の磁気抵抗効果が発現した。

当日は $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}(\text{tbp})\text{L}_2]_2$ の電気特性及び磁気特性から得られる知見をもとに、分子修飾が負の磁気抵抗効果に及ぼす影響について議論する。

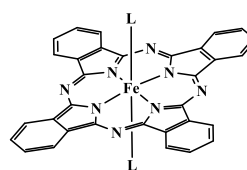


Fig. 1. Molecular Structure of $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$.

- 1) N. Hanasaki, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 5839–5842.
- 2) D. E. C. Yu, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 718–723.
- 3) M. Nishi, *et al.*, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 16604–16609.

Magnetic monitoring electrochemical properties in strongly correlated Cu-BHT

Yigang Jin, Qi Chen, Kunio Awaga

Graduate School of Science, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan

Keywords: magnetic properties; electrochemical properties; antiferromagnetic

Two-dimensional (2D) π -d conjugated coordination polymers (CPs) have found widespread application as active materials in secondary batteries¹. Despite their success, the underlying reason for their high charge storage capacity remains unclear. Some studies have suggested a mechanism involving the formation of multiple radicals on a single organic ligand. However, to date, no conclusive evidence supports this mechanism, and it stands in contrast to the established resonance theory². In this study, we employed various magnetometric techniques to track the formation and concentration of paramagnetic species during the electrochemical process of 2D strongly correlated Cu-BHT (BHT = benzenhexathiolate)³. Surprisingly, the spin concentration of the fully reduced (discharged at 1.5 V) electrode was found to be very minimal, significantly lower than that expected for a "diradical" form. More intriguingly, we simultaneously observed a significant temperature-independent paramagnetic term. This observation suggests an enhancement of delocalized π electrons in the discharged state, pointing towards a mechanism where π -electron bands accept/donate electrons during the charge/discharge process in this strongly correlated system. |

(1) Wada, K.; Sakaushi, K.; Sasaki, S.; Nishihara, H. *Angew. Chem.Int. Ed.* **2018**, 57 (29), 8886–8890.

(2) Zeng, Z.; Shi, X.; Chi, C.; Lopez Navarrete, J. T.; Casado, J.; Wu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (18), 6578–6596.

(3) T. Takenaka, K. Ishihara¹, M. Roppongi. *Sci. Adv.* **2021**, 7, eabf3996.

量子ドットを用いた近赤外変換三重項-三重項消滅光フォトンアップコンバージョン固体系における添加蛍光ドーパントへのエネルギー移動について

(産総研ナノ材) トリパティ ニーティ・○鎌田 賢司

On Energy Transfer to Added Fluorescence Dopant in The Solid System of Near-Infrared Triplet-Triplet Annihilation Photon Upconversion by Using Quantum Dot (NMRI, AIST) Neeti Tripathi, ○Kenji Kamada

For the solid system of near-infrared triplet-triplet photon upconversion (TTA-UC) by using PbS quantum dot as sensitizer (guest) and an anthradithiophene derivative (TES-ADT) as emitter (host), we added tetraphenyl-dibenzoperiflanthene (DBP) as fluorescent dopant and observed the emission from DBP. On this energy transfer to the fluorescence dopant, we report dependence of emission quantum yield for direct excitation on DBP-concentration and discuss the relation with the upconversion properties.

Keywords : Energy Transfer; Fluorescent Dopant; Photon Upconversion; Solid System; Quantum Dot

我々は太陽電池応用に向け 980 nm 以長の近赤光を吸収する増感剤としてPbS量子ドット(QD)を用い,配位子交換でQDコアに吸着可能なanthradithiophene誘導体 (TES-ADT) をトランスミッター兼発光体とした固体系三重項-三重項消滅(TTA)光アップコンバージョン(UC)を報告して来た¹⁾。その際,マトリクスである TES-ADT が固体状態で顕著な蛍光消光を示すことが問題であった。

これに対し, 蛍光ドーパントとして tetraphenyl-dibenzoperiflanthene (DBP) を添加し, 溶液キャスト法にて作製した混合固体で DBP からと考えられる UC 発光を得た²⁾。TES-ADT マトリクスへの DBP のドーパ量を増加させると蛍光ピークの長波長化 (660 nm→700 nm) と蛍光量子収率の向上 (2.5%→23%) が認められた (Fig.1a)。1 mol%を超えるドーパ量では構造の無い幅広いスペクトル形状を示した。固体にドーパされた DBP の蛍光スペクトルは, 一般に振動微細構造の明確なものが報告されているが, 今回の構造の無い発光スペクトルはアモルファス固体によるものと考えられる。また時間分解蛍光測定では, 両成分間のエネルギー移動を示す長波長での立ち上がりが観測された(Fig.1b)。発表においては, エネルギー移動に関わる蛍光特性と UC 特性との関係を含めて議論する。

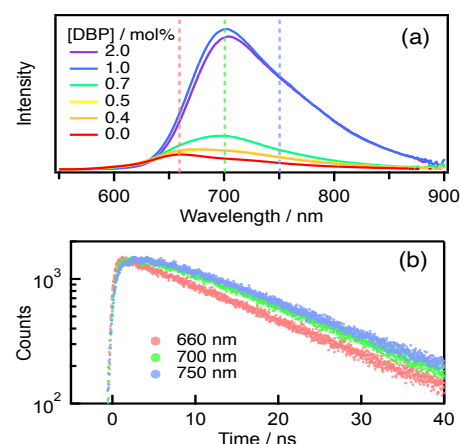


Fig. 1. (a) Change in fluorescence spectrum of TES-ADT film by doping of DBP. Dashed lines show the wavelengths of decay measurements. (b) Its decay profiles at 2.0 mol%-DBP.

1) N. Tripathi, M. Ando, T. Akai, K. Kamada, *J. Mater. Chem. C* **2022**, 10, 4563.

2) N. Tripathi, K. Kamada, *ACS Appl. Nano Mater.* **Accepted**.

スピロピラン誘導体とシクロデキストリンを含むエネルギー移動を伴う色素増感太陽電池の作製と評価-SQ2/SPNO₂系-

(福井工大院工) ○江島隆平, 原 道寛*

Fabrication and characterization of sensitized dye solar cells with energy transfer in the presence of spiropyran derivative and cyclodextrin -SQ2/SPNO₂ system-
(Department of Applied Science and Engineering, Fukui University of Technology)
Ryuhei Ejima, Michihiro Hara*

We fabricated sensitized dye solar cells (DSSCs) based on **SQ2-dye** /1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrrolospiran (**SPNO₂**) with incorporated photochromic molecules and investigated their control photoelectric conversion properties and the fabrication of color-changing DSSCs through external light stimulation. We found that the photoelectric conversion efficiency and absorption properties of these DSSCs increased after UV irradiation and decreased after visible light irradiation. The **SPNO₂** on the DSSCs photoisomerized from spiropyran form to photomerocyanine form (**PMC**) by the UV irradiation. This suggests that the mechanism of the improved photoelectric conversion properties in the DSSCs is energy transfer from **PMC** to **SQ2-dye** by FRET.

Keywords : Cyclodextrin; photochromic molecules; sensitized dye solar cells; energy transfer; spiropyran derivative

色素増感太陽電池(DSSC)の高効率化の手段として共増感やエネルギー移動が注目されている。エネルギー移動の一つに、 γ -シクロデキストリン(**CD**)共存下で **SPNO₂** の光異性体であるフォトメロシアンニン型(**PMC**)から **SQ2** 色素へのエネルギー移動(FRET)が報告されている¹⁾。また、フォトクロミック分子と **CD** 層を含む DSSC において、Vis 照射により **PMC** を光異性化させることで、光電変換特性が減少することを報告している²⁾。本研究ではスクアレイン系色素である **SQ2** 色素, **CDs**(α -, β -, γ -**CD**), スピロピラン誘導体の一つである **SPNO₂** (1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrrolospiran :**SPNO₂**) (Fig.1)に TiO₂ 電極を浸漬させる事で **SQ2/CDs/SPNO₂** の DSSC の作製と評価を行った。フォトクロック分子を含むデバイスの可能性として、外部光刺激による光電変換特性の制御、色が変化する DSSC の作製を検討した。

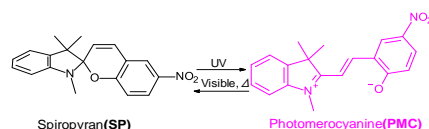


Fig. 1 Schematic of isomerization of **SPNO₂**(1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrrolospiran).

SQ2/CDs/SPNO₂ 電極の透過率の外部光応答性は、540 nm において、UV5 分間照射で減少し、Vis5 分間照射で増加し、**SQ2/CDs** 電極に吸着した **SPNO₂** が外部光照射で **PMC** に光異性化し、それに伴い色が変わることが示唆された。また、**SQ2/CDs/SPNO₂** 素子の IPCE₅₈₀ は UV 光 5 分間照射後増大し、Vis 光 5 分間照射後減少した。このことから、光異性化した **PMC** が関与していることが示唆され、光電変換のメカニズムとして、**PMC** から **SQ2** へのエネルギー移動(FRET)後、TiO₂ への電子注入への過程が示唆された。また、Vis 光照射によって、その過程が抑制されることを示唆した。よって、**SQ2/CDs/SPNO₂** 素子において外部応答刺激による色の変化と光電変換特性の制御の可能性を示した。また、**SQ2/CDs/PMC** 電極及び **CDs/PMC** 電極の蛍光寿命, FRET 効率, **CD** による影響についても報告する。

- 1) Viktoras Dryza and Evan J. Bieske, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 14076–14084.
- 2) T. Takeshita, T. Umeda, and Michihiro Hara, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2017**, 333, 87-91.

ESIPT 部位を塞いだ色素が示す会合体形成と多色蛍光発光

(千歳科技大¹・東北大多元研²) ○廣瀬 夕真¹・坂井 賢一¹・芥川智行²

Aggregate formation and multicolor fluorescence emission shown by dye blocking ESIPT sites (¹Chitose Inst. Sci. Tech., ²IMRAM, Tohoku Univ.) ○Yuma Hirose,¹ Ken-ichi Sakai,¹ Tomoyuki Akutagawa²

2,4-Bis(1,3-benzothiazol-2-yl)phenol (2,4-DBTP) is an excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) type of fluorophore that exhibits solvent-dependent white fluorescence despite being a single molecular species. Although alkoxyated 2,4-DBTP with its hydroxy group blocked is unable to assume the occurrence of ESIPT, we found that it shows unique fluorescence properties: largely Stokes-shifted strong fluorescence in solid, and multicolor fluorescence in solution depending on the solvent type and fluorophore concentration.

Keywords : Fluorescence; ESIPT; Aggregate

励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 型色素である 2,4-bis(1,3-benzothiazol-2-yl)-phenol (2,4-DBTP) は、溶媒の影響により単一の分子種でありながら白色蛍光を示す。本研究では、分子内水素結合を構成するヒドロキシ基をアルコキシ化してしまうと ESIPT を想定することは出来なくなるにも関わらず、結晶状態においては ESIPT で誘起される構造変化に相当した大きなストークスシフトをもつ蛍光が、一方で溶液状態においては溶媒の種類や色素濃度によって多彩な蛍光色を示すことを見出した。

粉末試料は 570 nm 付近に極大をもつ橙色蛍光を示し、Stokes シフトの大きさは ESIPT を起こす 2,4-DBTP のそれに匹敵する (図 1 左)。この蛍光は粉末をアセトンに溶解すると観測されず、代わりに 400 nm 付近に極大をもつ青紫蛍光が現れた (図 1 右)。濃度上昇に伴ってこの蛍光の強度は著しく低下する一方、今度は 500 nm 付近に極大をもつ青緑色蛍光が現れた。その際、無色の溶液も黄色に着色し、会合体に由来すると思われる Stokes シフトの小さい鏡像関係の吸収・蛍光スペクトルが確認された。現在、このような現象のメカニズムの解明を進めている。

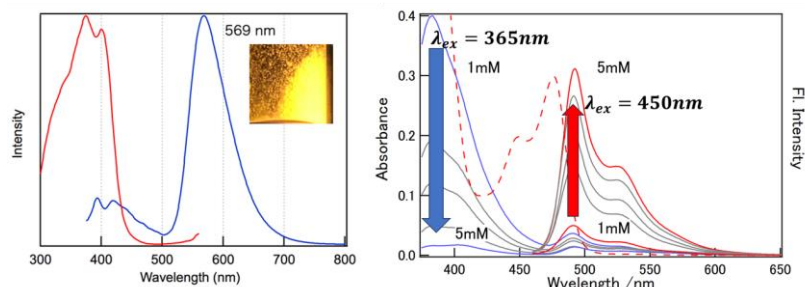
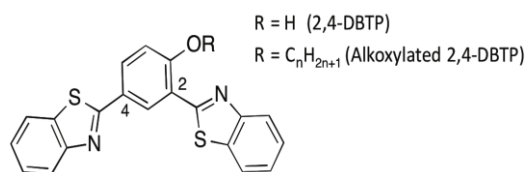


図 1 アルコキシ化 2,4-DBTP の(左)粉末の蛍光・励起スペクトルと(右)アセトン溶液中での蛍光スペクトルの色素濃度依存性。赤の点線は 5mM での吸収スペクトル。

p-ターフェニル誘導体の軸回転制御による光機能性の創出

(千歳科技大院¹・東北大多元研²) ○小林 圭¹・坂井 賢一¹・芥川 智行²

Creation of optical properties by controlling axial rotation in *p*-terphenyl derivatives (¹*Chitose Institute of Science and Technology*, ²*IMRAM, Tohoku University*) ○Kei Kobayashi,¹ Ken-ichi Sakai,¹ Tomoyuki Akutagawa²

p-Terphenyl (*p*-TP) is a fluorescent molecule consisting of three benzene rings linearly linked by a single bond, and its photocycle involves rotation around the single bond. Here, we investigated the correlation between the rotation barrier and fluorescence properties of molecules with bulky diphenylimidazole (DPI) groups at the 2 and 2' positions of the benzene rings at both ends. The X-ray structural analysis revealed that the dihedral angle between the phenyl groups of the TP skeleton is 74.1°, which is greatly twisted by the DPI group, and that a strong NH- π interaction exists. We will report the correlation between the strength of NH- π interactions and fluorescence properties, including the results of ¹H-NMR and IR.

Keywords : Fluorescence; Terphenyl; Intramolecular Hydrogen Bond; NH- π interaction

p-ターフェニル(*p*-TP)は3つのベンゼン環を単結合で直線上に連結した蛍光性の分子であり、その光サイクルには単結合まわりの回転が関与している。本研究では、両端のベンゼン環の2及び2'位に嵩高いジフェニルイミダゾール(DPI)基を導入した分子を対象にして(右)、回転障壁と蛍光特性の相関を調べることを目的とした。そこで、DPI基に隣接する3,3'位への水酸基の導入($R_1 = \text{OH}$)による分子内水素結合の効果や、フェニル基末端の置換基効果($R_2 = \text{OMe}, \text{F}$)も鑑みて、合計6種類の誘導体を合成し蛍光特性を系統的に評価した。

1 には励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)反応を起こし得る分子内水素結合が存在し、粉末状態でも強い青色蛍光 ($\Phi_f = 0.30$)と、9,000 cm^{-1} を超える大きな Stokes シフトが確認された。 R_1 が OH 基の **3** や **5** でも同様の結果が得られた一方、ESIPT が想定出来ない **2, 4, 6** でも Stokes シフトの大きな蛍光が観測された。**1** の X 線構造解析の結果から、TP 骨格のフェニル基間の二面角は 74.1° と DPI 基によって大きく捻れていることと、強固な NH- π 相互作用の存在が確認された(**Fig. 1**)。現在、**1~6** における NH- π 相互作用の強さと蛍光特性の相関について、¹H-NMR や IR の結果も含めて考察している。

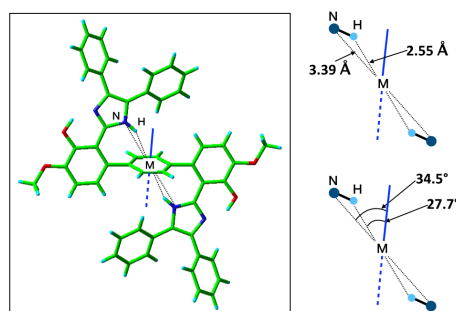
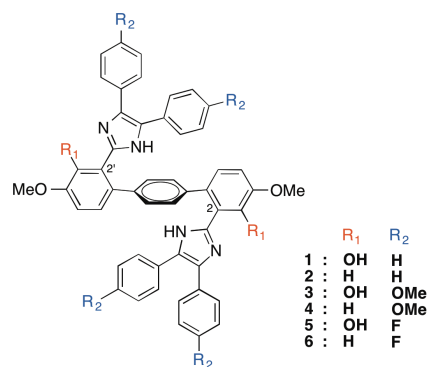


Fig. 1 Structural parameters of the NH- π interaction recognized in the crystal of **1**

振電相互作用理論に基づくルブレンの吸収・蛍光スペクトルおよび輻射・無輻射速度定数の計算と解析

(MOLFEX¹・京大福井セ²・京大院工³) ○上島 基之¹・福永 宏雄¹・大田 航^{2,3}・佐藤 徹^{2,3}

Calculation and analysis of absorption and fluorescence spectra, and radiative and non-radiative rate constants of rubrene based on the theory of vibronic coupling (¹MOLFEX, Inc., ²Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, ³Graduate School of Engineering, Kyoto University,) ○Motoyuki Uejima¹, Hiroo Fukuanaga¹, Wataru Ota,^{2,3} Tohru Sato^{2,3}

The vibronic coupling (VC) between the electronic and vibrational states, provides complex electronic spectral shapes due to the vibronic progressions, and induces non-radiative transitions. In particular, in the spin-mixed crude adiabatic (SMCA) representation, the non-radiative transition can be regarded as a one-phonon emission/absorption process driven by the VC, and the internal conversion and intersystem crossing can be treated in a unified manner. The normal modes can be classified into the promoting mode, which is involved in phonon emission/absorption, and the accepting mode, which receives the electron excitation energy. The origin of the VC can be analyzed by the vibronic coupling density, which facilitates the design of finely tuned molecules with respect to the spectral shape and non-radiative transitions.

In this study, we have calculated the absorption and fluorescence spectra of rubrene, and the radiative and non-radiative rate constants in the framework of SMCA picture, and compared them with the experiments. The vibrational modes that greatly contribute to the vibronic progressions and non-radiative transitions were assigned. The origin of the VCs was analyzed using the vibronic coupling density.

Keywords : Internal Conversion; Intersystem Crossing; Vibronic Coupling

電子状態と振動状態との間の相互作用である振電相互作用は振電プログRESSIONを与え、電子遷移スペクトルに複雑なスペクトル形状をもたらす¹⁾。また振電相互作用は無輻射遷移の駆動力でもある。特に混合スピン粗断熱表現において無輻射遷移は振電相互作用を介した一フォノン放出、吸収過程とみなせ、内部転換と系間交差を統一的に扱うことができる²⁾。これらの振動モードにおける振電相互作用の起源は振電相互作用密度³⁾により解析でき、さらにはスペクトル形状や無輻射遷移を制御した分子設計への応用を可能にする。

本研究では混合スピン粗断熱描像に基づいてルブレンの吸収・蛍光スペクトルおよび輻射・無輻射遷移の速度定数を計算し、実測との比較を行った。振電プログRESSIONや無輻射遷移に寄与する主要な振動モードの帰属を行い、その振電相互作用の起源を振電相互作用密度理論により解析した。

- 1) Y. Shigemitsu, M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, Y. Tominaga, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 9100.
- 2) W. Ota, M. Uejima, N. Haruta, T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.
- 3) T. Kato, N. Haruta, and T. Sato, *Vibronic Coupling Density: Understanding Molecular Deformation* (Springer, 2021).

CPL 発光増強のための液晶ドーパントとしての発光性キラルビナフタルイミド

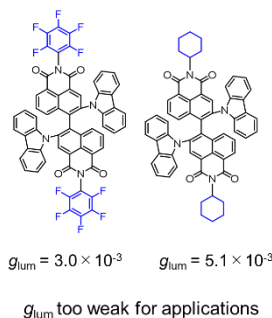
(奈良先端科学技術大学院大学¹) ○山下友希¹・後藤千草¹・辻雄伍¹・河合壮¹・清水洋¹・Marine Louis¹

Recently, strong CPL materials with g-value have attracted much attention due to their potential applications in chemical sensors, biological probes, 3D displays, and LCD backlighting. Also, Luminescent nematic liquid crystal materials, such as 5CB, doped with chiral fluorescent dyes have attracted great interest because of their ability to amplify the inherent molecular chirality and circularly polarized luminescence (CPL) properties. Research our laboratory has binaphthalimide derivatives CPL and Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) properties. However, the g-value of the CPL is only about 3.0×10^{-3} . Therefore, in this study, we modified binaphthalimide derivative and investigated its luminescence properties in solution and dispersed in liquid crystal materials.

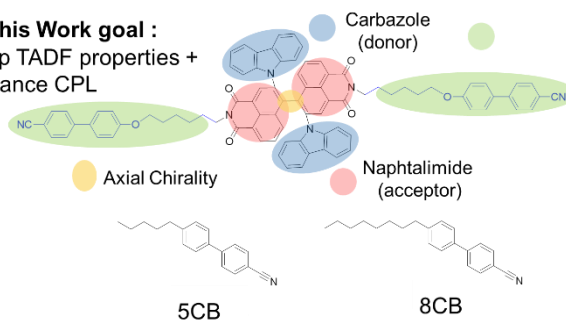
Keywords : Liquid Crystal; Circularly Polarized Luminescence; Delayed Emission

近年、化学センサー、生物学的プローブ、3D ディスプレイ、液晶ディスプレイのバックライトなどへの応用が期待されることから、g 値を有する強い CPL 材料が注目されている。また、ネマチック液晶にキラル蛍光色素をドーパした発光性ネマチック液晶材料が、ドーパント固有の分子キラリティを増幅できるとして大きな関心を集めている。当研究室で、ビナフタルイミド誘導体が CPL および TADF 特性を持つことが明らかにされたが、CPL の g 値は約 3.0×10^{-3} にとどまっている。本研究では、ビナフタルイミド誘導体を修飾し、溶液中および液晶材料中に分散させた状態での発光特性を調べた。

○Previous Work



○This Work goal :
keep TADF properties +
enhance CPL



新規な光応答性分子性導体の開発を目指した ジアリールエテン縮環金属ジチオレン錯体の合成

(立教大理) ○若尾 海斗・横森 創・西村 涼・森本 正和・松下 信之

Synthesis of diarylethene-fused metal dithiolenes complexes for the development of novel photoresponsive molecular conductors (*College of Science, Rikkyo University*)

○Kaito Wakao, So Yokomori, Ryo Nishimura, Masakazu Morimoto, Nobuyuki Matsushita

Metal dithiolenes complexes have been developed to exhibit various physical properties such as magnetism and electrical conductivity, and its external-stimuli responsivities (e.g., temperature and pressure) in the solid states. However, there are few reports of photoresponsive molecular conductors/magnets based on metal dithiolenes complexes. Thus, we focused on diarylethenes, which are known as a photochromic molecule in the crystalline phases, and synthesized diarylethene-fused metal dithiolenes complexes to develop novel photoresponsive physical properties. In this presentation, crystal structures and properties of newly synthesized $\text{Au}(\text{2Me-BTDT})_2$ complexes will be reported.

Keywords : Metal dithiolenes complex, Photochromism, Single crystal, Diarylethene

金属ジチオレン錯体は固体状態で磁性や電気伝導性など様々な物性を示すことで知られる酸化還元活性な金属錯体である¹⁾。この錯体からなる結晶群では各種電子物性を熱、圧力や電場によって変調・調節可能な例が多く報告されているものの、光応答性の電子機能性を示す結晶の報告例は少ない。そこで我々が注目したのが、フォトクロミック分子の一つとして盛んに研究されているジアリールエテンである²⁾。ジアリールエテンは結晶相でもフォトクロミック特性を示し、さらにその前後において共役長変化があり有意な物性変調が期待できると考えられる。本研究では、新規光応答物性の開拓を目的として、下図 a に示した新規ジアリールエテン縮環金属ジチオレン錯体の合成を着手した。

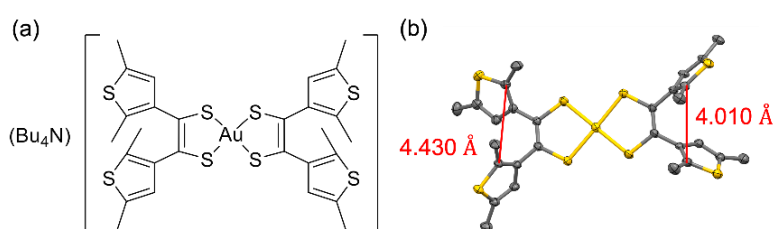
2Me-BTDT の配位子前駆体を合成し、それに固体状態で 365 nm の紫外光を照射することで淡黄色から赤色に変化するフォトクロミズムが観測された。

さらに中心金属に Au

を用いたジアリールエテン縮環 Au 錯体の合成および単結晶化・結晶構造解析に成功した (図 b)。発表では、この Au 錯体塩結晶の結晶構造およびその基礎物性について報告する予定である。

1) (a) A. Kobayashi *et al.*, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5243. (b) R. Kato, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5319.

2) M. Irie *et al.*, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 12174.



(a) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Au}(\text{2Me-BTDT})_2]$ の構造式

(b) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Au}(\text{2Me-BTDT})_2]$ の結晶構造

β-シクロデキストリンの包接作用におけるアボベンゾンの安定化機構の解析

(東京理大薬¹) 古賀 遼太郎¹・黒田 千尋¹・弘重 涼介¹・南出 恵¹・長谷川 寛治¹・槌田 智裕¹・後藤 了¹

Analysis Stabilization Mechanism of Avobenzone and β-Cyclodextrin complex (¹ *Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science*) Ryotaro Koga,¹ Chihiro Kuroda,¹ Ryosuke Hiroshige,¹ Megumi Minamide,¹ Kanji Hasegawa,¹ Tomohiro Tsuchida,¹ Satoru Goto¹

The effectiveness of sunscreen is evaluated based on its UV absorption capacity and the durability of its effect. Reactivity and photostability of sunscreen are important for this. It has been reported that these properties depending on the hydrophobic drug encapsulated in β-cyclodextrin (CD). In this study, we aimed to assess the effectiveness of CD on UV absorbers. Avobenzone (ABZ), curcumin (CUR), and oxybenzone (OBZ) were prepared in 50% (v/v) acetonitrile/water solution containing 0-4 mM CD. UV-A (320-400 nm) was irradiated to promote the compounds' photolysis reaction. We conducted the UV-Vis spectrum of compounds from 0 to 72h after UV-A irradiation and the kinetic analysis using the primary reaction formula. UV-Vis spectra of ABZ and CRU show their photolysis under the UV-A irradiated, and the kinetics analysis revealed that the rate constant k values of ABZ and CRU are decreased at the CD concentration dependent manner. Conversely, it wasn't observed the photolysis reaction of OBZ. These results show that CD improves the photostability of ABZ and CRU. Therefore, it is possible to become an effective stabilizer for UV absorbate.

Keywords : Cyclodextrins, sunscreen, Avobenzone, the stability, inclusion complex

紫外線 (UV) 吸収剤による日焼け止め効果には、UV 吸収能や効果持続性が指標である。UV 吸収能には分子の反応性が、効果持続性には分子の光安定性が重要である。これらの性質は、β-シクロデキストリン (CD) が包接する疎水性薬物の種類によって挙動が異なることが報告されている。本研究では液相中で CD と UV 吸収剤の包接複合体を調製し、UV 吸収剤に対する CD の有効性を検討した。

0-4 mM CD を含むアボベンゾン (ABZ)、オキシベンゾン (OBZ)、クルクミン (CUR) 溶液を、50% (v/v) アセトニトリル/水共溶媒で調製した。包接複合体の形成は、各薬物の CD 濃度依存的な溶解度向上によって確認した。それぞれの溶液に UV-A (320-400 nm) を 0-72 時間照射し、経時的に UV-Vis スペクトルを測定して光分解反応を追跡した。この反応に対する UV-Vis スペクトルの速度論的解析より、ABZ と CUR では光分解反応が観察され、反応速度定数 k が CD 濃度依存的に減少することが明らかになった。一方、OBZ の光分解反応は CD 有無に関わらず観察されなかった。これらの結果から CD は ABZ、CUR において UV に対する光安定性を向上させることが分かった。また、CD が UV 吸収剤に対する有効な光安定剤として機能する可能性が示唆された。

N-メチルカルバゾール-FTCNQ の合成

(和歌山大システム工¹・和歌山大院システム工²)

○土明 倖大¹・徳田 遥祐²・山門 英雄^{1,2}

Synthesis of N-methylcarbazole-FTCNQ (¹*Faculty of System Engineering, Wakayama University*, ²*Graduate School of System Engineering, Wakayama University*) ○ Kota Tsuchiaki,¹ Yosuke Tokuda,² Hideo Yamakado^{1,2}

Commonly, a charge Transfer (CT) complex of carbazole (Cz) as an electric donor and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) as an electric acceptor is known¹⁾ and Cz-TCNQ has 2 crystal structures²⁾ and electric resistivity of Cz-TCNQ is $7.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature¹⁾. This time, a CT complex of N-methylcarbazole (MeCz) as an electric donor and 2-fluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (FTCNQ) as an electric acceptor were synthesized. Spectra of infrared absorbance were measured, and a peak shift of nitrile was observed.

Keywords : *N-methylcarbazole; FTCNQ; CT complex; Infrared; spectra*

従来、ドナーにカルバゾールを、アクセプターに 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)を用いた電荷移動錯体が知られており¹⁾、その結晶構造は2種類あり²⁾、電気伝導性は室温で $7.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ である¹⁾。本研究では、ドナーにN-メチルカルバゾール(MeCz)を、アクセプターに 2-フルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(FTCNQ)を用いた(Fig.1 参照)新規電荷移動錯体を作成した。得られた黒色の錯体の赤外吸収スペクトルを測定したところ、原料のFTCNQのCN基に由来する 2220 cm^{-1} 付近の鋭いピークが、MeCz-FTCNQでは 2205 cm^{-1} 付近になだらかに現れた。(Fig.2 参照) FTCNQのCN基のピークはMeCz-FTCNQとなる際に、 15 cm^{-1} 程度低い端数側にシフトしており、DA間での電荷移動を反映しているものと考えられる。

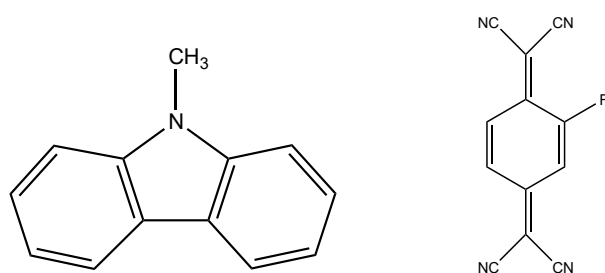


Fig.1 MeCz(left) and FTCNQ(right)

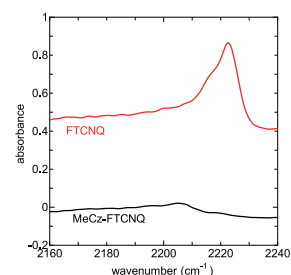


Fig.2 Spectra of Infrared absorbance

1) Akimasa Taniguchi, Seiichi Kanda, Takeshi Nogaito, Shigekazu Kusabayashi, Hiroshi Mikawa and Kazuo Ito, *Bull. Chem. Soc Jpn.*, Vol. 37, No. 9, 1386-1388, **1964**.

2) Hayao Kobayashi, *Bull. Chem. Soc Jpn.*, Vol. 46., 2675-2683, **1973**.

水系レドックスフロー電池用有機負極液としてのアントラキノ ン系化合物の置換基導入の効果

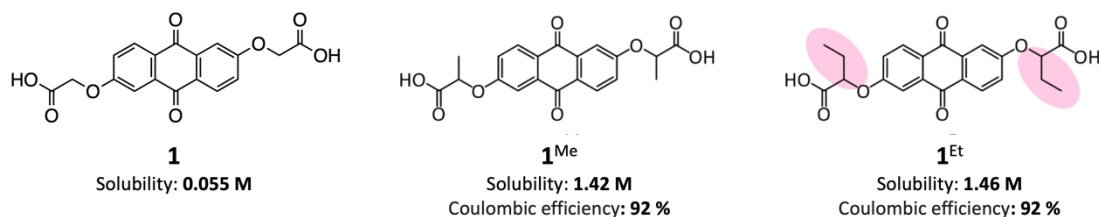
(早大先進理工) ○川口桃佳・岡澤 厚・川合航右・大久保將史

Effect of Introducing Substitutions into Anthraquinone-Based Compounds as Organic Anolytes for Aqueous Redox Flow Batteries (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Momoka Kawaguchi, Atsushi Okazawa, Kosuke Kawai, Masashi Okubo

Redox flow batteries (RFBs) have recently attracted research attention as the promising candidate of grid-scale load-leveling technology for renewable energy. Commercial RFBs use vanadium ions as active materials, but their low energy density and high cost hinder wide deployment in electrical grids. To address these issues, we focused on anthraquinone derivatives solely consisting of abundant elements. For example, anthraflavic acids with substituents at 2,6-positions are promising high-capacity anolytes due to their two-electron redox ability, long cycle life, and high solubility.¹ In this work, we further improve the cycle stability by introducing a sterically bulkier substituent into the side chain of the anthraflavic acid derivative **1**^{Me}. Indeed, we successfully achieved the high solubility and high coulombic efficiency of **1**^{Et}. We will also discuss other derivatives with different-size substituents.

Keywords : Redox Flow Battery; Redox Active Materials; Cycle Stability; Anthraquinone; Steric Effect

レドックスフロー電池（RFB）は再生可能エネルギーの電力変動を平準化する大規模蓄電池の候補として注目されている。現行の商用 RFB は活物質にバナジウムイオンを使用しているが、エネルギー密度が低くコストが高いという課題がある。この課題を解決するため、我々は希少元素を使用しない安価なアントラノン系化合物に着目した。2,6-位に置換基を持つアントラフラビン酸は2電子酸化還元能と高い溶解度から高容量な負極液活物質として期待される¹⁾。そこで我々は、既報のアントラフラビン酸誘導体 **1**^{Me} の側鎖に嵩高い置換基を導入することによって立体保護を強め、サイクル安定性の向上を目指した。実際、合成した **1**^{Et} は **1**^{Me} に匹敵する溶解性とクーロン効率を得た。当日は、サイズの異なる置換基を導入した際の溶解度と、電気化学特性の違いについても議論する。



1) R. G. Godon, M. J. Aziz, et al., *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 600.

メトキシフェナジンと TCNQ 誘導体を用いた錯体の合成と物性

(和歌山大システム工¹・和歌山大院システム工²)・〇一瀬 航大¹・徳田 遥祐²・山門 英雄^{1,2}

Synthesis and physical properties of complexes of Methoxyphenazine and TCNQ compounds
(1. Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ., 2. Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.) 〇Kodai Ichinose¹, Yosuke Tokuda², Hideo Yamakado^{1,2}

It has been reported that a complex using phenazine as a donor and 2-fluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (hereinafter referred to as FTCNQ) as an acceptor has an alternating laminated structure. 1) In this study, a new complex using methoxyphenazine with a methoxy group introduced into the phenazine ring as a donor and FTCNQ as an acceptor was created by the concentration method. X-ray crystal structure analysis was performed to clarify the crystal structure. It was found to be an alternating laminated complex in the triclinic system. The space group is $P\bar{1}$. The lattice constants were 8.3793 Å, 8.4244 Å, and 15.5762 Å for a, b, and c, respectively, and 77.950°, 74.774°, and 72.482° for α , β , and γ , respectively.

Keyword : Physical properties, Charge-transfer complex, TCNQ compounds, Methoxyphenazine

ドナーにフェナジン、アクセプターに 2-フルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(以下、FTCNQ とする)を用いた錯体が交互積層構造をとることが報告されている。¹⁾今回、ドナーにはフェナジン環にメトキシ基を導入したメトキシフェナジン、アクセプターに FTCNQ を用いた新規の錯体を濃縮法にて作成した。X線結晶構造解析を行い、結晶構造を明らかにした。三斜晶系で交互積層型錯体であることがわかった。空間群は $P\bar{1}$ 。格子定数は a,b,c はそれぞれ 8.3793Å, 8.4244Å, 15.5762 Å、 α 、 β 、 γ はそれぞれ 77.950°, 74.774°, 72.482°であった。

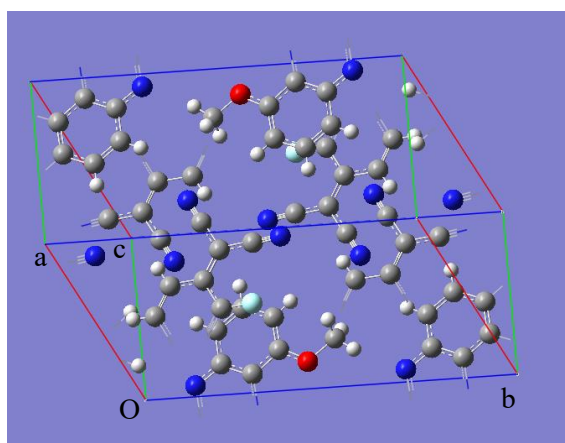


Fig. 1 メトキシフェナジン-FTCNQ 錯体の結晶構造

- 1) 酒井賢作、山門英雄、分子科学討論会 2015、1P042、2015.

アカデミックプログラム [ポスター] | 05. 物理化学—反応：ポスター

📅 2024年3月19日(火) 15:45 ~ 17:15 🏢 ポスター会場3(理エスポーツホール [1階] アリーナ)

[P3-2vn] 05. 物理化学—反応

🇯🇵 日本語

[P3-2vn-01]

分子内水素結合がヘミインジゴの光異性化反応に及ぼす影響

○吉田 礼央奈¹、邨井 孝行¹、石川 宙¹、松中 由有¹、清水 優輝¹、伊澤 有悟¹、小島 理沙¹、長澤 裕¹
(1. 立命館大学)

🇯🇵 日本語

[P3-2vn-02]

CsPbI₃ペロブスカイトナノ結晶における単一光子発光のサイズ依存性○ニコラス ファン¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

🇯🇵 日本語

[P3-2vn-03]

芳香族置換基を付加した*N,N'*-置換インジゴ誘導体の光異性化ダイナミクス○清水 優輝¹、邨井 孝行¹、石川 宙¹、松中 由有¹、伊澤 有悟¹、片山 礼央奈¹、小島 理沙¹、長澤 裕¹
(1. 立命館大学)

🇯🇵 日本語

[P3-2vn-04]

アゾベンゼン誘導体を用いた光応答性量子ドット集合構造の構築

○桐山 真翔¹、久保 直輝¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

🇯🇵 日本語

[P3-2vn-05]

片側に大きな芳香族置換基を有する非対称スピロピランSBP-β-APの光開環反応

○伊澤 有悟¹、松中 由有¹、邨井 孝行¹、石川 宙¹、長澤 裕¹ (1. 立命館大学)

🇯🇵 日本語

[P3-2vn-06]

CsPbBr₃ペロブスカイトナノ結晶—ペンタセン間エネルギー移動評価○小山 征重¹、吉岡 美結¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

🇯🇵 日本語

[P3-2vn-07]

微小空間内での生体分子反応研究に向けた過渡回折格子法の開発

○西野 晶翔¹、中曽根 祐介¹、西谷 公佑¹、永井 萌土²、寺嶋 正秀¹ (1. 京都大学、2. 豊橋技術科学大学)

🇯🇵 日本語

[P3-2vn-08]

CdZnS/ZnS量子ドットからペリレンビスイミドへのエネルギー移動評価

○後藤 亜美¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

🇯🇵 日本語

[P3-2vn-09]

三重項-三重項消滅アップコンバージョン発光を用いたナノ局在励起法の開発

○山田 真琴¹、蔭山 浩崇¹、長江 春樹¹、劔 隼人¹、伊都 将司^{1,2}、宮坂 博¹ (1. 阪大院基礎工、2. 阪公大 LAC-SYS研)

◆ 日本語

[P3-2vn-10]

分子集合を利用した異種量子ドットの一次元配列構造の構築

○友永 愛¹、久保 直輝¹、増尾 貞弘¹ (1. 関西学院大学)

◆ 英語

[P3-2vn-11]

Understanding the DNA hybridisation kinetics under optical condensation with simultaneous single particle detection

○Bhagya Lakshmi Sankaramangalam Balachandran¹, Shuichi Toyouchi^{2,4}, Syoji Ito^{1,4}, Shiho Tokonami^{3,4}, Takuya Iida^{2,4} (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, 3. Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, 4. Research Institute for Light-induced Acceleration System (RILACS), Osaka Metropolitan University)

分子内水素結合がヘミインジゴの光異性化反応に及ぼす影響

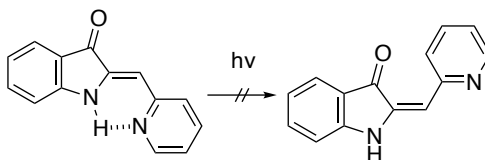
(立命館大学¹) ○片山 礼央奈¹・邨井 孝行¹・石川 宙¹・松中 由有¹・清水 優輝¹・伊澤 有悟¹・小島 理沙¹・長澤 裕¹

Effect of Intramolecular Hydrogen Bonding on Photoisomerization of Hemiindigo (¹*Ritsumeikan University*) ○ Reona Katayama,¹ Takayuki Murai,¹ Sora Ishikawa,¹ Yu Matsunaka,¹ Yuki Shimizu,¹ Yugo Isawa,¹ Risa Kojima,¹ Yutaka Nagasawa,¹

Indigo and hemi-indigo derivatives exhibit photochromism due to reversible E-Z isomerization under visible light, and application as photoswitches is expected. For this purpose, separated absorption bands of the E- and Z-forms are required. In the case of pyrrole hemiindigo derivatives, an intramolecular hydrogen bond (IHB) formed only in the E-form, shifts the absorption band to longer wavelengths. However, photoexcited intramolecular proton transfer (ESIPT) induced by IHB is known to inhibit the photoisomerization. In fact, for 2-(2-Pyridylmethylidene) indolin-3-one (2PDMI, shown below), which forms IHB only in the Z form, is nonfluorescent and does not exhibit photoisomerization. [1] Hence, in order to examine the possibility of ESIPT occurring in 2PDMI, we investigated its excited state dynamics by femtosecond time-resolved transient absorption (fsTRTA) spectroscopy. The results showed that the excited state lifetime of 2PDMI in methanol solution was as short as 2.0 ps, and the deactivation to the ground state occurred efficiently without any signs of an intermediate state.

Keywords : Photochromism; Hemiindigo; Transient Absorption spectroscopy

インジゴやヘミインジゴ誘導体は可視光による可逆的な E-Z 異性化によるフォトクロミズムを示し、フォトスイッチとしての応用も期待されている。そのためには E 体と Z 体の吸収帯が離れている必要があり、E 体でのみ分子内水素結合(IHB)を形成するため、吸収スペクトルが長波長シフトするピロールヘミインジゴ誘導体等が開発されている。しかし、インジゴのように IHB によって光励起分子内プロトン移動(ESIPT)が誘導される場合、異性化は阻害されることが知られている。実際、Z 体でのみ IHB を形成する 2-(2-Pyridylmethylidene)indolin-3-one (2PDMI、下図)は、無蛍光性で光異性化を起こさない。[1] そこで、2PDMI について ESIPT が起こる可能性を検討するため、フェムト秒時間分解過渡吸収 (fsTRTA) スペクトル測定法により、その励起状態ダイナミクスを観測した。その結果、メタノール溶液では 2PDMI の励起状態寿命は約 2.0 ps と非常に短く、無輻射失活による消光が効率的に起こっていることが判明したが、中間状態的なものは観測できなかった。クロロホルム溶液においては、2.3 ps に加え、微弱な 38 ps 程度の寿命成分(10 %)も観測されたので、今後その正体を検討していく予定である。



References

- [1] M. Ikegami & T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 1783.

CsPbI₃ ペロブスカイトナノ結晶における単一光子発光のサイズ依存性

(関西学院大理工) ○ニコラス フアン・増尾 貞弘

Size-Dependent Single-Photon Emission of Cesium Lead Iodide Perovskite Nanocrystals

(Kwansei Gakuin University) ○Nicholas Huang, Sadahiro Masuo

Several nm sized-perovskite nanocrystals (PNCs) have been known to exhibit single-photon emission by Auger recombination.¹⁾ We recently elucidated the relationship between single-photon emission and its size up to 25 nm for CsPbBr₃ PNC.²⁾ In this work, we investigated the relationship between the single-photon emission, and the size of CsPbI₃ PNC, which have a larger Bohr diameter than that of CsPbBr₃.

Fig. 1 shows the simultaneous measurement of the cross-sections of single PNCs measured by atomic force microscopy (AFM) (a, c) and their photon-correlation histograms (b, d). In the case of several nm sized single PNCs, low central peak at 0 ns in the photon-correlation histograms is observed (Fig. 1d), indicating single-photon emission. On the other hand, PNCs with sizes about 20 nm showed a high central peak at 0 ns, indicating multiphoton emission (Fig. 1b). From these results, we found that CsPbI₃ shows size dependent single-photon emission. We report a more detailed relationship between size and single-photon emission compared to that of CsPbBr₃.

Keywords : Perovskite Nanocrystal; Quantum Dot; Single-Photon

数 nm サイズのペロブスカイトナノ結晶 (PNC) は、オージェ再結合により単一光子発光を示す¹⁾。我々は最近、CsPbBr₃ PNC について、サイズと単一光子発生の相関を詳細に解明することに成功した²⁾。本研究では、ボーア直径が CsPbBr₃ PNC より大きい CsPbI₃ PNC について、サイズと単一光子発光の相関を検討した。

Fig. 1 には、サイズの異なる 2 つの PNC について、AFM 測定から得られた断面図 (a, c) と単一粒子分光から得られた光子相関ヒストグラム (b, d) を示す。数 nm の単一 PNC (c) では、光子相関ヒストグラムの中央のピークが低いため、単一光子発光を示すことがわかった。一方、20 nm 程度の PNC (a) では、中央のピークが高いため、多光子発生を示すことがわかった。

これらの結果より、CsPbI₃ は CsPbBr₃ と同様にサイズに相関を示すという知見が得られた。CsPbBr₃ と比較して、より詳細なサイズと単一光子発光の関係について報告する。

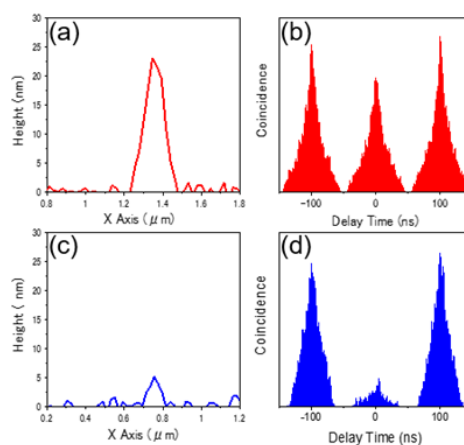


Fig. 1 AFM cross-sections (a, c) and photon-correlation histograms (b, d) obtained to single CsPbI₃ PNCs

1) Y. Park, S. Guo, N. Makarov, V. Klimov, *ACS Nano*, **2015**, 9, 10386-10393.

2) H. Igarashi, M. Yamauchi, S. Masuo, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, 14, 2441-2447.

芳香族置換基を付加した N,N' -インジゴ誘導体の光異性化ダイナミクス

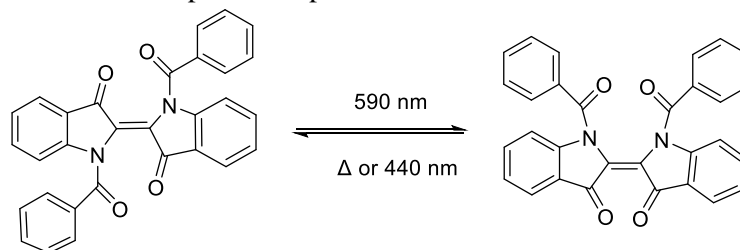
(立命館大学¹⁾ ○清水 優輝¹・邨井 孝行¹・石川 宙¹・松中 由有¹・伊澤 有悟¹・片山 礼央奈¹・小島 理沙¹・長澤 裕¹

Photoisomerization dynamics of N,N' -substituted indigo derivatives with aromatic substituents (¹*Ritsumeikan University*)○Yuki Shimizu,¹ Takayuki Murai,¹ Sora Ishikawa,¹ Yu Matsunaka,¹ Yugo Isawa,¹ Reona Katayama,¹ Risa Kojima,¹ Yutaka nagasawa,¹

N,N' -Diacetylintigo (DAI) exhibits *trans-cis* photoisomerization, in which the *cis*-form is thermally unstable and returns to the *trans*-form even in the dark, *i.e.*, T-type photochromism. Furthermore, *cis*-form of DAI exists in two rotamers (head-head and tail-tail), depending on the orientation of the methyl moiety (head) and the carbonyl moiety (tail) of the two acetyl groups. When the methyl moiety of the acetyl group of DAI is replaced with phenyl or naphthalene, steric hindrance increases and π - π interaction is also expected to get involved. Therefore, we conducted a comparative study to examine how these effects affect the photoisomerization reaction utilizing low-temperature measurements and femtosecond time-resolved transient absorption (TRTA) spectroscopic measurements. In this study, we have synthesized N,N' -dibenzoylintigo (DBI) and N,N' -dinaphthoylintigo (DNI), and compared them with DAI. The femtosecond TRTA spectroscopic measurements revealed that the excited state lifetime of DBI and DNI are extremely shorter than that of DAI, *i.e.*, 2.1 ns.¹⁾

Keywords : Photoisomerization ; Indigo ; Transient Absorption

N,N' -ジアセチルインジゴ (DAI) は光照射によりトランス-シス異性化反応すが、シス型は熱的に不安定であり、暗所においてもトランス型に熱的に戻る T 型フォトクロミズムを起こす。さらに DAI のシス体には、2つのアセチル基のメチル部位 (head) とカルボニル部位 (tail) の向きにより、2つの回転異性体 (head-head と tail-tail) が存在する。DAI のアセチル基のメチル部位をフェニルやナフタレンで置換すると、立体障害が大きくなり、 π - π 相互作用の関与も予想される。そこで、これらの効果が光異性化反応にどのような影響をおよぼすか、低温測定やフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル測定等により比較検討した。本研究では、 N,N' -ジベンゾイルインジゴ (DBI) と N,N' -ジナフトイルインジゴ (DNI) を合成し、DAI との比較を行った。フェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル測定を行った結果、DAI の励起寿命 2.1 ns¹⁾に比べ、DBI と DNI の寿命はそれぞれ 60 ps と 100 ps と非常に短いことが明らかとなった。



References

- 1) D. C. Nobre, et al, *Dyes and Pigments*. 2020, 176, 108197.

アゾベンゼン誘導体を用いた光応答性量子ドット集合構造の構築

(関西学院大理工) ○桐山 真翔・久保 直輝・増尾 貞弘

Construction of Photoresponsive Quantum Dot Assemblies Using Azobenzene Derivatives
(Kwansei Gakuin University) ○Manato Kiriya, Naoki Kubo, Sadahiro Masuo

The assemblies of semiconductor quantum dots (QDs) are expected to create new physical properties that are not realized by single QDs. Our research group has reported the construction of one-dimensional assemblies of QDs using self-assembling properties of organic molecules and the energy transfer between QDs within the structures^{1,2)}. However, the stimulus-responsive properties have not been realized. In this study, we attempted to construct photoresponsive assembly of CdSe/ZnS QDs (**QD**) by using azobenzene derivative (**1**, Fig. 1a) having self-assembling ability and photoresponsivity. Transmission electron microscopy (TEM) images showed that the **1** formed assemblies in apolar solvent (Fig. 1b). In addition, the assemblies were disassembled by UV light irradiation, indicating the photoresponsivity of the assemblies (Fig. 1c). Furthermore, we evaluated the formation of **QD** arrangement structure and the energy transfer between **QDs** by mixing the **QD** with the **1** assemblies.

Keywords : Quantum Dot; Self-Assembly; Azobenzene; Photoresponsivity; Supramolecular Structure

半導体量子ドット (**QD**) は、集合することで単体とは異なる物性の発現が期待できる。当研究グループは、有機分子集合体を利用した **QD** の一次元配列構造の構築と、**QD** 間エネルギー移動を報告してきた^{1,2)}。しかしながら、有機分子特有の刺激応答性の付与は実現されていない。そこで本研究は、CdSe/ZnS **QD** (**QD**) と **QD** への吸着部位と水素結合部位を有するアゾベンゼン誘導体 (**1**, Fig. 1a) を用い、光応答性を示す一次元配列構造の構築を試みた。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察より、低極性溶媒中における **1** の集合体形成を確認した (Fig. 1b)。また、UV 光照射により構造の分解が確認され、**1** の集合体が光応答を示すことを明らかにした (Fig. 1c)。さらに、この集合体に対して **QD** を混合し、**QD** 配列構造の構築と **QD** 間エネルギー移動についても検討した。

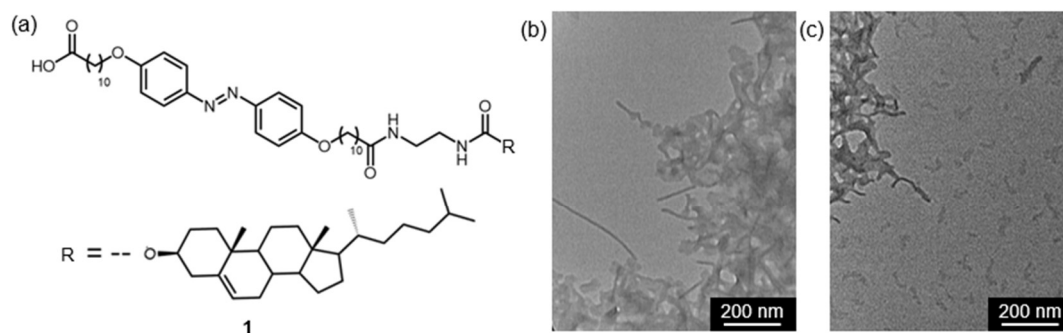


Fig. 1 (a) Molecular structure of **1**. (b) TEM image of **1** assemblies. (c) TEM image of the assemblies after UV irradiation.

1) M. Yamauchi, S. Masuo, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 167-172.

2) M. Yamauchi, K. Nakatsukasa, N. Kubo, H. Yamada, S. Masuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202314329.

片側に大きな芳香族置換基を有する非対称スピロピラン SBP- β -AP の光開環反応

(立命館・生命) ○伊澤 有悟・松中 由有・邨井 孝行・石川 宙・長澤 裕

Photocleavage reaction of asymmetric spiropyran, SBP- β -AP, with a large aromatic substituent on one side (Ritsumeikan Univ. Life Sciences) ○Yugo Isawa, Yu Matsunaka, Takayuki Murai, Sora Ishikawa, Yutaka Nagasawa

2,2'-spirobi[2H-1-benzopyran] (SBP) is a photochromic spiropyran with a C_2 -symmetric molecular structure with two equivalent C-O spiro bonds, one of which could be cleaved by UV irradiation. In the case of an asymmetric SBP derivative, SBP- β -AP (Fig. 1), with one of the phenyl groups of SBP replaced with an anthracene, the cleavage probabilities of the C-O spiro bonds are no longer equivalent. In this study, we observed the photochromic reaction of SBP- β -AP at low temperatures and confirmed whether the cleaving C-O bond depends on excitation wavelength. [1] When SBP- β -AP was irradiated with UV light at low temperatures, the absorption spectra of the photoproduct changed depending on the excitation wavelength (248 nm, 365 nm, 405 nm). In addition, the lifetimes of the colored species were different, suggesting existence of photoproducts that depend on excitation wavelengths.

Keywords : Photochromism, photo-cleavage reaction, time-resolved spectroscopy

2,2'-spirobi[2H-1-benzopyran] (SBP)は C_2 対称な分子構造のスピロピラン類であり、紫外光照射によって2つの等価なC-Oスピロ結合のうち、どちらか一方が開裂して着色するフォトクロミズムを示す。SBP誘導体であるSBP- β -APは、SBPの片側のベンゼン環をアントラセンに置換した非対称な構造をした分子である。そのため、C-Oスピロ結合の開裂確率が等価ではなくなり、図1のように二つの異なる光開環生成物が生じることが期待される。[1] 本研究では、低温下でSBP- β -APに紫外光照射した際のフォトクロミズムの測定を行い、励起波長(248 nm, 365 nm, 405 nm)に依存性して開裂するC-O結合が変化するか確認した。その結果、励起波長に依存して光反応生成物の吸収スペクトルが変化し、加えて時間変化を観測すると、異なる2つの寿命が得られ、二種類の開環体が存在することが判明した。これらのことより、長波長励起の場合、おもにアントラセン側のC-O結合が開裂するのに対し、短波長励起の際にはベンゼン環側も開裂するようになることが示唆される。

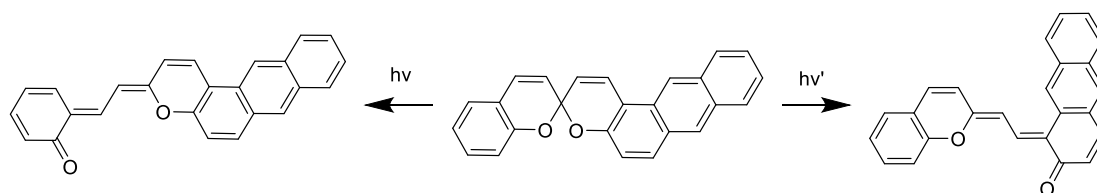


Figure 1. Photochromism of SBP- β -AP

References

[1] M. Vladimir I. Chem. Rev. 2004, 104, 2751-2776.

CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶－ペンタセン間のエネルギー移動

(関西学院大理工) ○小山 征重・吉岡 美結・増尾 貞弘

Energy Transfer in CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals-Pentacene System

(Kwansei Gakuin University) ○Seiju Koyama, Miyu Yoshioka, Sadahiro Masuo

To realize the efficient use of generated excitons in quantum dots (QDs), we have been investigated the energy transfer (ET) from multiple excitons in the QDs to dye molecules adsorbed on the QDs. Recently, we have reported that the Auger recombination (AR) occurs faster than ET in a system in which perylene bisimide molecules were adsorbed on a CdSe/ZnS QDs¹⁾. In this work, we have investigated the ET between multiple pentacene (Pc) molecules adsorbed on PNCs with size of 8 nm and 20 nm in solution and at the single PNC level. The ET from PNCs to Pc was observed by spectroscopic measurement. Furthermore, we investigated the ET from multiple excitons in a PNC to Pc at the single PNC level.

Keywords : Perovskite Nanocrystals; Nanocrystal; Pentacene; Energy Transfer

我々は励起子の有効活用を目的とし、半導体量子ドット(QD)に生成する複数の励起子から、QD表面に吸着させた複数の有機色素へのエネルギー移動(ET)を検討してきている。これまでの研究から、CdSe/ZnS QDにペリレンビスイミド誘導体を吸着させた系では、ETよりもオーグジュ再結合(AR)が速く起こることがわかった¹⁾。そこで本研究では、8 nm程度のCsPbBr₃ペロブスカイトナノ結晶(PNC)と、弱い量子閉じ込め効果によりAR速度が遅い20 nm程度のPNC (Fig.1a)を用いる。アクセプター分子としてペンタセン(Pc, Fig.1b)をPNCに吸着させ、溶液中、および単一PNCレベルでETを検討した。

溶液中において、8 nm程度のPNC-Pcの発光スペクトル、および発光寿命測定により、PNCからPcへのETの観測に成功した。20 nm程度のPNCについても、ET、および複数励起子の取り出しについて検討したので詳細を報告する。

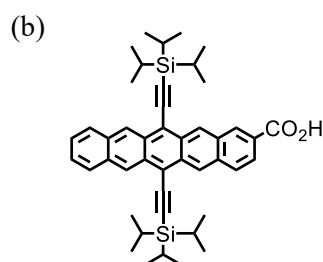
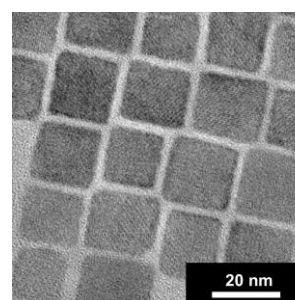


Fig.1 (a) TEM image of PNCs with a size of 20 nm. (b) Chemical structure of Pc.

1) M. Yoshioka, M. Yamauchi, N. Tamai, and S. Masuo, *Nano Lett.* **2023**, 23, 2311548-11554.

微小空間内での生体分子反応研究に向けた過渡回折格子法の開発

(京都大学¹・豊橋技術科学大学²) ○西野晶翔¹・中曽根祐介¹・西谷公佑¹・永井萌土²・寺嶋正秀¹

Development of Transient Grating Method for Studies on Biomolecular Reactions in Microenvironments (¹Kyoto University, ²Toyohashi University of Technology) ○Akito Nishino,¹ Yusuke Nakasone,¹ Kosuke Nishitani,¹ Moeto Nagai,² Masahide Terazima¹

Most biomolecular reactions occur within microscopic spaces (pL ~ fL), such as cells. In these microenvironments, confinement effects could be observed, such as promotion of phase separation of proteins, and a reduction in diffusion coefficient¹⁾. Although there are several methods for analyzing localization and steady-state diffusion in such microenvironments, there is no established method for observing molecular reaction dynamics in these confined spaces. The transient grating (TG) method offers ability to measure conformational changes and intermolecular reactions of biomolecules with high temporal resolution. In this study, we have enhanced its spatial resolution by using a highly light-collecting lens to apply the TG method to the analysis of reactions in small spaces. Currently, we have achieved a spatial resolution of approximately 10 μm , and we have conducted TG measurements of photosensor proteins using this setup. Additionally, we are currently developing a microchamber designed for confining proteins in microscopic spaces.

Keywords: Transient Grating Method; Microscopic Space; Biomolecular Reactions; Confinement Effect; Microscope

生体分子反応の多くは細胞のような微小空間内 (pL~fL) で起こる。このような微小空間内では、タンパク質の相分離の促進や拡散係数の減少といったいわゆる「閉じ込め効果」が観測されることがある¹⁾。微小空間内での分子の局在化や定常的な拡散を計測する手法はいくつか存在するが、生体分子の反応ダイナミクスを高感度かつ高時間分解能で観察できる手法は確立されていない。そこで本研究では過渡回折格子法 (TG 法) の空間分解能を高めることで、細胞のような微小空間内での反応解析を実現することを目的とした。TG 法はタンパク質の高次構造変化や分子間反応を高い時間分解能で測定することができる分光学的手法であるが、従来法はバルク溶液中での測定に最適化されており、空間分解能は 1 mm 程度であった。そこで我々は集光性の高いレンズを用いた TG 法を開発し、現在までに約 10 μm の空間分解能を達成した。このセットアップで光センサータンパク質の TG 信号を得ることに成功しており、現在はタンパク質を微小空間に閉じ込めるために微細加工セルの開発を進めている。

1) Chiho Watanabe, Yuta Kobori, Johtaro Yamamoto, Masataka Kinjo, and Miho Yanagisawa, *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 1090-1098.

CdZnS/ZnS 量子ドットからペリレンビスイミドへのエネルギー移動評価

(関西学院大理工) ○後藤 亜美・増尾 貞弘

Energy Transfer in a CdZnS/ZnS Quantum Dot - Perylene Bisimide System

(Kwansei Gakuin University) ○Ami Goto, Sadahiro Masuo

To realize the efficient use of generated excitons in quantum dots (QDs), we have been investigated the energy transfer (ET) from multiple excitons in QDs to dye molecules adsorbed on the QDs. Recently, we have shown that Auger recombination (AR) occurs faster than ET in a system in which perylene bisimide (PBI) molecules are adsorbed onto CdSe/ZnS QDs ¹⁾. It is known that the AR rate is inversely proportional to the volume of QDs. Therefore, in this work, we evaluated ET using CdZnS/ZnS QDs (Fig. 1a) with a size of approximately 10 nm and three types of PBIs (Fig. 1b) as acceptor molecules. The PBIs were adsorbed onto CdZnS/ZnS QDs, and ET was observed by spectroscopic measurements. Furthermore, we investigated the ET from multiple excitons in a CdZnS/ZnS QDs to PBIs at the single QD level. **Keywords** : Perylene Bisimide; Nanocrystal; Quantum Dot; Energy Transfer; Single Molecule

我々は励起子の有効活用を目的とし、量子ドット (QD) に生成する複数の励起子から複数の有機色素へのエネルギー移動 (ET) を検討してきている。これまでの研究から、CdSe/ZnS QD にペリレンビスイミド誘導 (PBI) を吸着させた系では、ET よりもオージェ再結合 (AR) が速く起こることがわかった ¹⁾。AR の速度は、QD の体積に反比例することが知られている。そこで、本研究では、粒径が 10 nm 程度の CdZnS/ZnS QD (Fig. 1a) を作製し、3 種類の PBI (Fig. 1b) をアクセプター分子として ET を評価した。CdZnS/ZnS QD に PBI を吸着させ、発光スペクトル、および発光寿命測定から ET を観測した。単一 QD レベルで評価を行い、CdZnS/ZnS QD から PBI への多励起子取り出しを評価したので詳細を報告する。

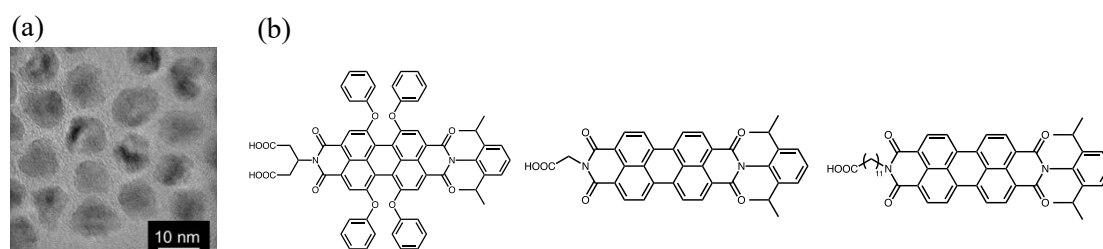


Fig.1 (a) TEM images of CdZnS/ZnS QDs. (b) Chemical structures of PBI derivatives.

1) M. Yoshioka, M. Yamauchi, N. Tamai, and S. Masuo, *Nano Lett.* **2023**, 23, 11548-11554.

三重項-三重項消滅アップコンバージョン発光を用いたナノ局在励起

法の開発

(阪大院基礎工¹・阪公大 LAC-SYS 研²) 山田真琴¹・蔭山浩崇¹・長江春樹¹・劔隼人¹・伊都将司^{1,2}・宮坂博¹

Development of nanoscopic photoexcitation method by using triplet-triplet annihilation up-conversion emission (¹ Graduate School of Engineering, Osaka University; ²RILACS)

Makoto Yamada¹, Hirotaka Kageyama¹, Haruki Nagae¹, Syoji Ito^{1,2}, Hiroshi Miyasaka¹

Nanometric photoexcitation technique leads to super-resolved fluorescence imaging and photochemical nanofabrication. Local photoexcitation in an area < 200 nm is in general difficult owing to the diffraction limit of light. To overcome this limitation, we have utilized in the present study nanoparticles (NPs) exhibiting up-conversion (UC) emission as nanometric light sources. We prepared NPs consisting of an Os complex and rubrene (OsRu-NPs) exhibiting triplet-triplet annihilation UC emission at VIS wavelength region under photoexcitation with a CW near-infrared (NIR) laser. We measured the UC emission of the NPs in conjugated solids and investigated the excitation energy transfer from the NPs to the surrounding medium for evaluating the performance of the prepared nanoparticles as a nanometric excitation source.

Keywords : Up-conversion emission; Local photoexcitation; Triplet-triplet annihilation

励起状態のナノ局在化は、超解像イメージングや光化学的ナノ加工への展開が期待できる。しかし、光の回折限界のため、200 nm より微小な空間スケールに可視光程度のエネルギーをもつ励起状態を局在生成することは一般的には困難である。本研究では三重項-三重項消滅アップコンバージョン (TTA-UC) ナノ粒子を局所励起源として、超解像ナノ励起実現を目指す。文献¹⁾に基づき TTA-UC 発光を示すオスミウム-ルブレン混合系のナノ粒子 (OsRu-NPs) を作製した。PVA 固体膜中の単一 OsRu ナノ粒子の発光挙動及び共役固体中での発光・励起移動挙動を観測し、調製したナノ粒子の励起源としての性能を評価した。

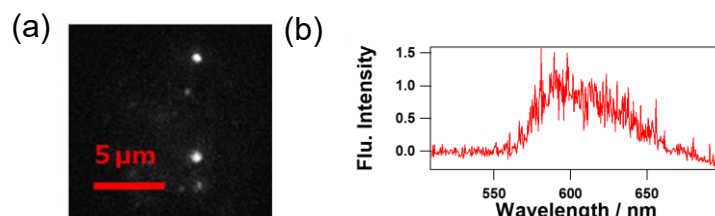


Fig. 1. (a) Fluorescence image of single OsRu-NPs in a PVA solid film (λ_{ex} =940 nm). (b) Fluorescence spectrum of single OsRu-NP.

1) S. Amemori, Y. Sasaki, N. Yanai, and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8702-8705.

分子集合を利用した異種量子ドットの一次元配列構造の構築

(関西学院大理工) ○友永 愛・久保 直輝・増尾 貞弘

Constructing One-Dimensional Arrangements of Heterogeneous Quantum Dots Using Molecular Assemblies (*Kwansei Gakuin University*) ○Megumi Tomonaga, Naoki Kubo, Sadahiro Masuo

Quantum dot (QD) assemblies can show novel photophysical properties derived from the arrangement structures. Recently, our research group reported constructing one-dimensional arrangements of CdSe/ZnS QDs using one-dimensional assemblies of a cholesterol derivative (**Chol**, Fig. 1a). However, energy migration between the QDs with emission quenching was observed in the homogeneous QD arrangements. In this work, we attempted constructing one-dimensional arrangements of heterogeneous QDs consisting of perovskite nanocrystals (**PNC**, Fig. 1b) and the CdSe/ZnS QDs (**csQD**, Fig. 1c) using the **Chol** assemblies to discuss the energy transfer in the QD arrangements. Transmission electron microscopic observation revealed that the **PNCs** and **csQDs** can be adsorbed along the one-dimensional assemblies of **Chol**. Furthermore, the energy transfer between the **PNC** and **csQDs** was evaluated by the spectroscopic measurements.

Keywords : Quantum Dot; Perovskite Nanocrystal; Self-Assembly; Energy Transfer

集合した量子ドット (QD) は、集合構造に由来した新たな光機能の発現が期待される。当研究室では、QD への吸着部位を有するコレステロール誘導体 (**Chol**, Fig.1a) の一次元集合体を用い、CdSe/ZnS QD の一次元配列構造の構築に成功した¹⁾。しかしながら、この構造内では同種の QD 間でエネルギー移動が起こり、QD が消光してしまう¹⁾。そこで本研究は、ペロブスカイトナノ結晶 (**PNC**, Fig. 1b) と CdSe/ZnS QD (**csQD**, Fig. 1c) からなる異種 QD 一次元配列構造の構築を試みた。低極性溶媒中において **Chol** 集合体と **PNC** および **csQD** を混合すると、**Chol** の一次元集合体に沿って **PNC** と **csQD** が吸着可能であることが、透過電子顕微鏡観察により明らかになった。さらに、各種分光測定により、**PNC** と **csQD** 間のエネルギー移動について評価した。

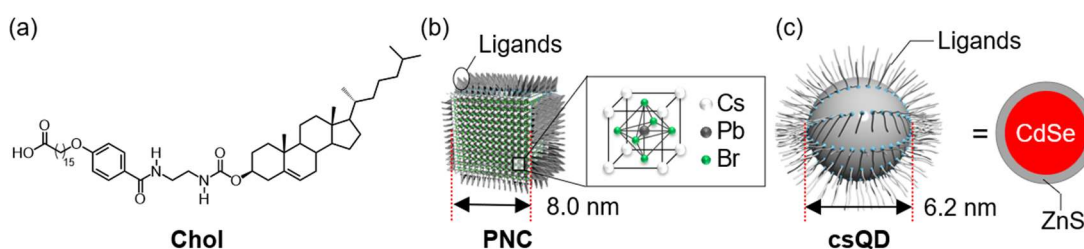


Fig. 1 Chemical structures of **Chol** (a), **PNC** (b), and **csQD** (c).

1) M. Yamauchi, K. Nakatsukasa, N. Kubo, H. Yamada, S. Masuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202314329.

Understanding the DNA hybridization kinetics under optical condensation with simultaneous single particle detection

(¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, ³Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ⁴Research Institute for Light-induced Acceleration System (RILACS), Osaka Metropolitan University) ○ Bhagya Lakshmi Sankaramangalam Balachandran,¹ Shuichi Toyouchi,⁴ Syoji Ito,^{1,4} Shiho Tokonami,^{3,4} Takuya Iida^{2,4}

Keywords: Optical Condensation; Single Particle Microscopy; DNA hybridization; Kinetics

DNA hybridization is a process that occurs when two single-stranded DNA having a complementary sequence identify themselves. This molecular recognition process has been used in biomedical research for the detection of various infectious and genetic diseases. In general, earlier diagnosis requires the detection of a small number of DNAs and, for this purpose targeted DNA is replicated by polymerase chain reaction (PCR) technique until the number of the DNA reaches to enough concentration. Though this method is effective, the DNA replication takes long time and, it is difficult to apply the method to detect DNA in situ. While we have recently developed a method, named optical condensation (OC), to locally condense molecules by using fluidic process induced through photothermal conversion,¹ the OC can accelerate several biochemical reactions by gathering and trapping molecules to a small volume. Although we have already demonstrated the advantages of the optical condensation, the detailed molecular processes have not been well understood. The present study hence aims to the elucidation of the molecular dynamics under OC at the single molecule level.

The sample consists of two cover glasses sandwiched with a spacer. The top cover glass has nanofilm Au islands on which the thiolated probe DNA is immobilized via Au-S linkage. A matching target DNA tagged with a fluorescent dye will be injected between the cover glasses which then interacts with the probe DNA. The hybridization events between the probe and the target DNAs are marked by blinking of fluorescent spots which is observed using an EMCCD camera connected to the fluorescence microscope. Study on a control Au island within the same sample with no probe DNA or using a mismatch target DNA will help to distinguish the hybridization process. OC can also be performed under the same setup with a different excitation laser.

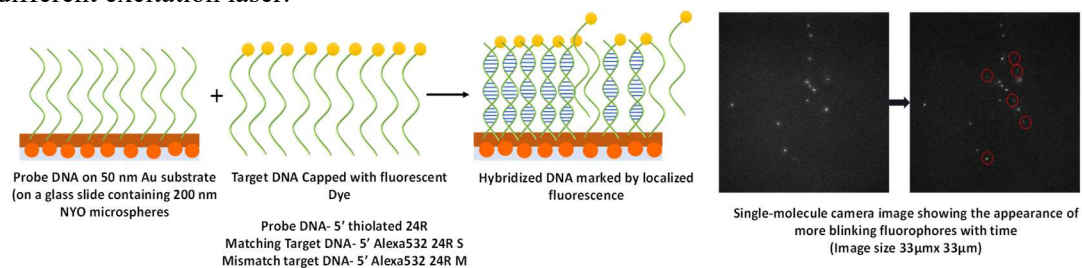


Figure : DNA hybridisation on Au substrate

1) T.Iida et al., *Sci. Rep.* **2016**, 6, 37768.

アカデミックプログラム [ポスター] | 07. 無機化学：ポスター

📅 2024年3月19日(火) 13:00 ~ 14:30 📍 ポスター会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P1-2pm] 07. 無機化学

🇯🇵 日本語

[P1-2pm-01]

アミノ酸塩酸塩を構造制御試薬とする金属酸化物ナノ粒子の合成と分散性制御

○日比 祐斗¹、服部 風紗¹、杉浦 隆¹、萬関 一広¹ (1. 岐阜大学)

🇯🇵 日本語

[P1-2pm-02]

マグネシウムイオン伝導性を示す固体電解質の合成と結晶構造および電気的物性の組成依存性

○丹下 翔太¹、木ノ桐 尚哉¹、島内 理恵¹ (1. 高知大学)

🇯🇵 日本語

[P1-2pm-03]

真空凍結乾燥法によるモリブデン酸イオンの無機アモルファス材料への固定化に関する研究

○LIU HUIXIN¹、梶並 昭彦¹ (1. 神戸大学)

🇯🇵 日本語

[P1-2pm-04]

ブロックコポリマー法によるラムダ型五酸化三チタンの合成

○山口 和也¹ (1. 国立大学法人筑波大学)

🇯🇵 日本語

[P1-2pm-05]

真空凍結乾燥法によるセシウムイオンの無機アモルファス材料への固定化

○濱田 直輝¹、梶並 昭彦¹、LIU HUIXIN¹ (1. 神戸大学大学院)

🇯🇵 日本語

[P1-2pm-06]

正方晶ジルコニウム酸化物の合成条件の検討

○紺野 裕生¹、浅野 捺貴¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大学、2. 東京大学)

🇯🇵 日本語

[P1-2pm-07]

二酸化ジルコニウムの合成方法の探索

○浅野 捺貴¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大学大学院、2. 東京大学)

🇯🇵 日本語

[P1-2pm-08]

ガリウム置換型七酸化四チタン($\text{Ti}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_7$)の合成と磁気特性評価○久保田 智子¹、清木 陸¹、藤澤 聖斗¹、Akhmad Fadilla¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大学、2. 東京大学)

🇯🇵 日本語

[P1-2pm-09]

フロー型液相原子層堆積法による $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の作製○高柳 充希¹、山根 庸平¹、大坂 直樹¹、森 健太郎¹ (1. 日大生産工)

◆ 日本語

[P1-2pm-10]

シクロケイ酸塩化合物における元素置換による構造制御の試み

○島内 理恵¹、大澤 勇斗¹、池田 拓朗¹ (1. 高知大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-11]

希土類イオンによるハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の発光制御

○能登 瑞樹¹、山田 知英²、石井 あゆみ² (1. 帝京科学大学、2. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-12]

ハイブリッド型希土類アップコンバージョン粒子の合成と発光波長制御

○溝口 隆介¹、Truptimayee Behera²、小松崎 涼太²、石井 あゆみ² (1. 帝京科学大院理工、2. 早稲田大先進理工)

◆ 日本語

[P1-2pm-13]

銅(I)カルベン錯体の合成と発光

○中村 寛太¹、坪村 太郎¹ (1. 成蹊大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-14]

MOF内部での電気化学的な銀ナノ粒子合成

○加藤 準也¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-15]

電気化学的な還元法によるCOF内部での鉛ナノ粒子の合成

○王 威樺¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-16]

Cu(BDC-NH₂) MOF配向膜のキャスト法による構築と評価○西垣 拓海¹、張 啓原¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-17]

カチオニックなフレームワークからなるMOF配向膜のキャスト法による構築

○佐藤 泰聖¹、張 啓原¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-18]

キャスト法によるCOF配向膜の構築

○高野 浩一¹、原口 知之¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-19]

三次元骨格を有するMOF配向膜のキャスト法による構築と評価

○藤井 祐輔¹、チョウ ケイゲン¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-20]

キャスト法による $\text{Zn}_3(\text{TCPP})(\text{DABCO})$ MOF配向膜の構築○張 嘉浩¹、張 啓原¹、原口 知之¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-21]

Double-Four-Ring 型分子プリカーサーを用いたアルミノシリケート構築

○大西 祐里香¹、今泉 暁²、本田 暁紀¹、張 浩徹¹ (1. 中大理工、2. 中大院理工)

◆ 日本語

[P1-2pm-22]

酸化スズクラスターを基盤材料とする分子サイズエレクトライドの創成

○塚本 孝政^{1,2}、大竹 真由美¹、吉田 希生³、森合 達也^{3,4}、山元 公寿^{3,4} (1. 東大生研、2. JST-さきがけ、3. 東工大化生研、4. JST-ERATO)

◆ 日本語

[P1-2pm-23]

層状ポリシランの還元性を利用した白金イオンの選択的還元回収

○大橋 雅卓¹、後藤 康友¹、中野 秀之¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)

◆ 日本語

[P1-2pm-24]

産地によってモンモリロナイトのセシウムイオン交換挙動は異なるのか？

○鈴木 憲子¹、澤田 雅斗¹、守谷 礼司¹ (1. 昭和薬科大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-25]

有機修飾した層状ケイ酸塩のポリウレタンフォームへの分散

○佐々木 春奈¹、渡邊 朋憲¹、岡田 友彦¹ (1. 信州大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-26]

フッ素白雲母系マイカセラミックスの選択溶解によるミクロ多孔化

○青柳 大知¹、山口 朋浩¹、樽田 誠一¹ (1. 信州大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-27]

ポリヒドロキソAl錯体水溶液を用いる均一沈殿法によるZn板表面へのZn-Al系LDH膜の析出

○小久保 一誠¹、山口 朋浩¹、樽田 誠一¹ (1. 信州大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-28]

ナトリウム添加量を変化させたホウ化水素シートの合成と評価

○下里 昇平¹、引地 美亜¹、伊藤 伸一¹、野口 夏未¹、竹下 幸佑¹、近藤 剛弘¹ (1. 筑波大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-29]

ランタノイド硝酸塩水和物の¹H 固体NMRスペクトル○服部 峰之¹、大沼 恵美子¹ (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P1-2pm-30]

水溶性フッ素化クロリン鉄(III)錯体の触媒活性

○中島 しの¹、石川 玲奈¹、赤司 治夫¹ (1. 岡山理科大学)

アミノ酸塩酸塩を構造制御試薬とする金属酸化物ナノ粒子の合成と分散性制御

(岐阜大工¹) ○日比 祐斗¹・服部 風紗¹・杉浦 隆¹・萬関 一広¹

Synthesis of metal oxide nanoparticles employing amino acid hydrochloride as a structure-directing agent and their dispersion control (¹*Faculty of Engineering, Gifu University*)

○Yuto Hibi,¹ Nagisa Hattori,¹ Takashi Sugiura,¹ Kazuhiro Manseki¹

Nanostructured tin oxide (SnO₂) particles and their thin-films have been regarded as useful energy materials in the production of perovskite solar cells. In this paper, we present a novel synthesis and dispersion control of SnO₂ nanoparticles employing amino acid hydrochloride as a structure-directing agent (SDA) in the solution synthesis. This provides a new strategy for the size-tuning of sub-10 nm SnO₂ nanocrystals. Moreover, the SnO₂ dispersion/aggregation can be solely controlled by changing the reaction temperature. Our method of using an amino acid hydrochloride in the SnO₂ synthesis will have an advantage for the performance optimization of solar cells as well as further the development of functional nanomaterials based on versatile metal oxide nanoparticles.

Keywords : Tin oxide nanoparticles; Structure directing agents

ナノ構造を制御した酸化スズ微粒子および薄膜は、ペロブスカイト太陽電池向けに応用可能なエネルギー材料として興味深い。本研究では、低温の溶液合成法を利用し、構造制御試薬 (SDA) としてアミノ酸塩酸塩を添加する酸化スズナノ粒子の新たな合成法と分散性制御技術について報告する。水/エタノール混合溶媒中、L-フェニルアラニンメチルエステル塩酸塩の共存下、塩化スズ (IV) の重縮合反応で形成する酸化スズナノ粒子の形態・凝集状態について調べた。70℃および 80℃の 2 種の温度条件で得られる微粒子を XRD 測定、高分解能 TEM 観察により分析したところ、共に微粒子サイズが 2~3 nm 程度の酸化スズが単相で形成し、サイズ分布が非常に小さいことが分かった。Figure 1 に 70℃試料の TEM 像の例を示す。また、70℃に比べ、80℃の試料では、酸化スズ粒子の凝集が顕著となり、分散性に大きな差が見られた。これらの温度条件の試料ではラマンスペクトルも大きく異なることが判明した。結晶成長との相関について合わせて報告する。本研究で見出したアミノ酸塩酸塩を SDA とする酸化スズナノ粒子の合成法は、太陽電池材料としての応用だけでなく、多種にわたる高機能性金属酸化物ナノ粒子の創製に有効活用できる。

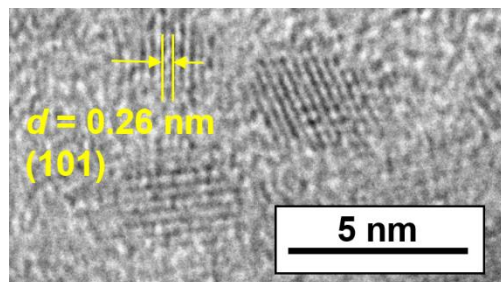


Figure 1 SDA を用いて合成した酸化スズナノ粒子の TEM 像 (70℃合成の例)

マグネシウムイオン伝導性を示す固体電解質の合成と結晶構造および電気的物性の組成依存性

(高知大理工¹) ○丹下 翔太¹・木ノ桐 尚哉¹・島内 理恵¹

Synthesis of magnesium ionic conductive solid electrolyte and composition dependence of crystal structure and electric properties. (¹*Faculty of Science and Engineering, Kochi University*) ○Shota Tange¹, Naoya Kinokiri¹, Rie Shimanouchi¹

Although lithium-ion batteries, which are widely used at present, are excellent batteries, they also have disadvantages such as lack of resources for lithium metal to be used and being dangerous. Magnesium ion batteries are attracting attention as safe batteries with excellent resourceability, but they have a disadvantage of having large anion interactions.

In this study, Mg^{2+} ion conductive material promising as this electrolyte material is newly synthesized to reduce anion interaction by replacing ions responsible for skeletal structure and aim for high ion conductivity. We synthesized $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ with NASICON type known as highly ionic conductive crystal structure and its solid solution $\text{Mg}_{0.5+x}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ using hydrothermal synthesis method.

Keywords : Solid electrolyte; Ionic conductor; Solid solution; Mg^{2+} conductor

現在広く用いられているリチウムイオン電池は優れた電池であるが、使用するリチウム金属の資源が乏しく危険である欠点も持っている。マグネシウムイオン電池は資源性に優れ安全な電池として注目を集めているが、アニオン相互作用が大きいという欠点がある。本研究ではこの電解質材料として有望な Mg^{2+} イオン伝導性物質を新規合成し骨格構造を担うイオンを置換することでアニオン相互作用を減少させ高イオン伝導性を目指した。

まず高イオン伝導性が期待できる結晶構造として NASICON 型に着目し、水熱合成法により NASICON 型 $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ およびその固溶体 2 種(1) $\text{Mg}_{0.5+x}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ と(2) $\text{Mg}_{0.5+1.5x}\text{Ti}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ を合成した。(1)についてはテフロン内張り型オートクレーブに、 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ 、 H_3PO_4 水溶液を所定の割合で混合密閉し 200°C 、5 時間で水熱合成を行った。吸引ろ過し、乾燥させた後、さらに 800°C 、1 時間電気炉内で焼成した。今回合成できた固溶体(1)について Rietveld 解析で精密化した結晶構造データから VESTA を用いて結合距離と多面体体積を計算した結果、チタン酸素八面体、マグネシウム酸素八面体、リン酸素四面体のそれぞれの多面体体積と原子間距離が x の値に対応して変化したことが確認できた。このうちマグネシウム酸素多面体の体積変化を図 1 に示す。またゾルゲル法により同じく NASICON 型の $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 、およびリン酸塩型の $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ も合成できる条件を見出した。

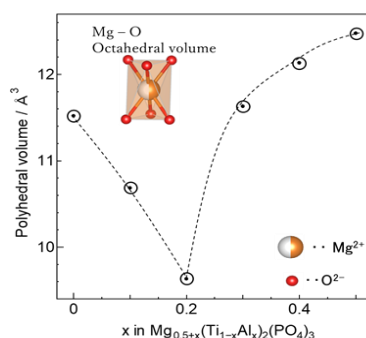


図1 マグネシウム酸素八面体体積の組成 x 依存性

真空凍結乾燥法によるモリブデン酸イオンの無機アモルファス材料への固定化に関する研究

(神戸大院工) ○LIU HUIXIN、梶並 昭彦

Immobilization of molybdate ion in inorganic amorphous materials by vacuum freeze drying method (*Graduate School of Engineering, Kobe University*) ○HUIXIN LIU, Akihiko Kajinami

The treatment of Mo ions in the high-level wastes generated from reprocessing of spent nuclear fuel has been an international issue. The main treatment method is to immobilize Mo ions in glass by melt-quenching method. However, Mo component is easily volatilized at high temperatures. Therefore, a technology that can synthesize the glass at low temperature is desired. Our laboratory has been investigating a method for synthesizing glass at low temperatures by vacuum freeze drying (FD) method. In this study, we attempted to create an inorganic amorphous material that can immobilize Mo ions in large quantities by the FD method. That is, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Na_2SiO_3 , and Na_2MoO_4 solutions were mixed at specified molar ratios, the pH was adjusted to neutral, to get a hydrolyzed gel. The gel was quickly cooled by liquefied nitrogen and the water was removed by vacuum freeze drying method. The effect of Mo content with the glass composition was investigated. In addition, the chemical stability was evaluated by an elution test.

Keywords : vacuum freeze drying method, Immobilization, iron silicate glass, molybdate ion

使用済み核燃料の再処理から生じる高レベル放射性廃棄物の一つである Mo イオンの処理は国際的な課題となっている。Mo イオンの主な処理方法は、熔融急冷法によりガラス成分と混合して固定化させるが、高温で揮発しやすいため、低温で非晶質固体に強く固定化する技術が望まれている。当研究室では、エネルギー消費量を削減できる真空凍結乾燥法 (FD 法) という低温でガラスを合成する方法を検討してきた。本研究では、FD 法により Mo イオンを大量かつ強く固定化できる無機アモルファス材料の作成を試みた。すなわち、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液と Na_2SiO_3 溶液と Na_2MoO_4 溶液を所定モル比で混合し、pH を中性に調整し、加水分解ゲルを作成した。それを真空凍結乾燥により水分を除去し、水洗して余分の塩を除去し、Mo 含有鉄ケイ酸塩ガラス試料を合成した。試料中の Mo イオン含有濃度を調べ、ガラス組成による影響について調べた。また、試料の化学的な安定性を調べるため、浸出実験を PCT 法¹⁾により行った。

その結果、得られたガラスには最大 23wt% まで Mo イオンを含有できることが明らかとなった。また溶出試験により、熔融急冷法で合成したガラスよりも安定に Mo イオンを固定化できることが明らかとなった。

1) ASTM Int'l, C1285-02 (2008).

Synthesis of Lambda-phase Trititanium Pentoxide by Block Copolymer Method

(¹ Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ² Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo)

○K. Yamaguchi,¹ Y. Araki,¹ T. Kubota,¹ R. Seiki,¹ S. Ohkoshi,² H. Tokoro¹

Keywords: Titanium oxide: Phase transition: Synthesis method

Lambda-phase trititanium pentoxide (λ -Ti₃O₅) exhibits a reversible phase transition with beta-phase trititanium pentoxide (β -Ti₃O₅) upon various external stimuli such as light and heat, and is expected to be applied as a heat storage material that can release heat under applied pressure.^{1,2} In this study, we developed a synthesis method of λ -Ti₃O₅ nanocrystals by preparing a precursor using a block copolymer and studied the properties of pressure-induced phase transition of the samples.³

A mixed solution of Ti powder, H₂O₂, and NH₃ was prepared in a glass vessel, and stirred in an ice bath below 2 °C for 2 h. The obtained yellow solution was added to block copolymer and stirred in an ice bath below 2 °C for 4 h. Heated to 70 °C with stirring and then, we gained a yellow powder by centrifugation, and drying. The obtained yellow powder was sintered under hydrogen at a flow speed of 0.3 dm³ min⁻¹ and 1100 °C for 5 h to give Ti₃O₅ as a black powder.

The powder X-ray diffraction (PXRD) pattern and Rietveld analysis indicated that the obtained sample is λ -Ti₃O₅ (monoclinic, space group C2/m; $a = 9.8369$ Å, $b = 3.7841$ Å, $c = 9.9690$ Å, $\beta = 91.2270$ °) (Fig. 1). A pressure-induced phase transition was confirmed with the threshold of pressure at 300 MPa, and the pressure-produced β -Ti₃O₅ returned to λ -Ti₃O₅ by heating up to 475 K with the accumulated heat energy of ca. 105 kJ L⁻¹.

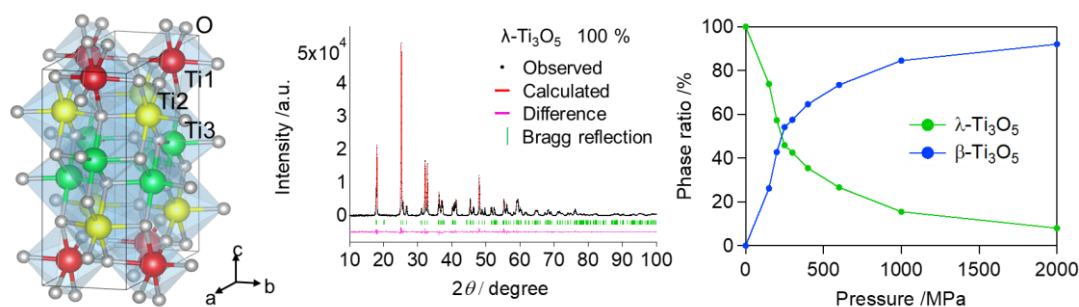


Fig. 1: Crystal structure (left), PXRD patterns with Rietveld analysis (middle) and pressure dependence of phase fractions of λ and β (right).

- 1) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chem.*, **2**, 539 (2010).
- 2) H. Tokoro, M. Yoshikiyo, K. Imoto, A. Namai, T. Nasu, K. Nakagawa, N. Ozaki, F. Hakoe, K. Tanaka, K. Chiba, R. Makimura, K. Prassides, S. Ohkoshi, *Nature Commun.*, **6**, 7037 (2015).
- 3) Y. Araki, S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Mater. Today Energy*, **18**, 100525 (2020).

真空凍結乾燥法によるセシウムイオンの無機アモルファス材料への固定化

(神戸大学大学院工学研究科¹) ○濱田 直輝¹・梶並 昭彦¹・LIU HUIXIN¹

Immobilization of Cesium Ion in Inorganic Amorphous Materials by Vacuum Freeze-dry Method (¹Graduate School of Engineering, Kobe University) ○Naoki Hamada,¹ Akihiko Kajinami,¹ HUIXIN LIU¹

The objective of this study was to synthesize iron phosphate glasses by vacuum freeze-drying method and to immobilize cesium ions on them. Generally, iron phosphate glasses are synthesized by melting and quenching. Vacuum freeze-drying method has not been used to synthesize iron phosphate glass. In this study, we have synthesized iron phosphate glasses containing cesium ions by vacuum freeze-drying method. XRD and XPS analyses were performed on this glass. As shown in Figure 1, the XRD results showed that the fabricated samples were amorphous. In addition, the XPS results in Figure 2 show that the iron phosphate glass fabricated by the FD method can contain more than 7 wt% of cesium ions.

Keywords : Vacuum Freeze-Drying Method; Iron Phosphate Glass; Immobilization; Cesium Ion; Leaching Rate

本研究では、真空凍結乾燥法により鉄リン酸塩ガラスの合成を行い、そこにセシウムイオンを固定化することを目的とした。一般的に、鉄リン酸塩ガラスは溶融急冷法によって合成されるが、真空凍結乾燥法により合成された鉄リン酸塩ガラスがどれだけセシウムイオンを固定化できるのかあまり研究がされていない。そこで我々は真空凍結乾燥法を用いてセシウムイオンが入った鉄リン酸塩ガラスを合成した。

このガラスについてXRD、XPSの分析を行った。図1に示すようにXRDの結果からは作製した試料が非晶質であることが分かった。また、図2のXPSの結果からは、FD法で作製された鉄リン酸塩ガラスはセシウムイオンを7wt%以上含有できることが明らかとなった。

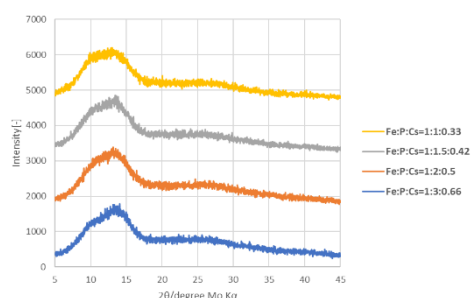


Fig.1 XRD pattern of cesium containing iron phosphate glass synthesized by vacuum freeze drying method. The 'Fe:P:Cs' shows preparation ratio of iron, phosphor and cesium.

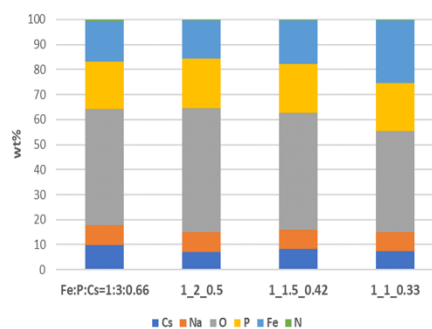


Fig.2 Composition of cesium containing iron phosphate glass synthesized by vacuum freeze drying method.

Study of the synthesis conditions for tetragonal zirconium dioxide

(¹Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ²Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo) ○ Yuki Konno,¹ Natsuki Asano,¹ Shin-ichi Ohkoshi,² Hiroko Tokoro¹

Keywords: Zirconium dioxide; Structural phase transition; Zirconia

Introduction Zirconium dioxide (ZrO_2) is an attractive material that used in solid oxide fuel cells due to its high ionic conductivity. It is known that ZrO_2 is monoclinic at room temperature but undergoes structural phase transition to tetragonal (1170 °C-2370 °C), and to cubic (2370 °C). Our research group reported that tetragonal ZrO_2 can be obtained at room temperature by sintering a precursor obtained by dropping an NH_3 aqueous solution into an aqueous ZrCl_4 solution and performing rapid cooling. In this study, we investigated the effect of changes concentration of ammonia aqueous solution during precursor synthesis on the appearing fraction of tetragonal ZrO_2 .

Synthesis A solution of H_2O , ZrCl_4 , and NH_3 (sample 1: 9.6 mL, sample 2: 19.2 mL, sample 3: 38.4 mL) was prepared in a flask and stirred at 50 °C for 20 hours and formed precipitate. The precipitate was obtained by centrifugation, washed with ethanol, and heated at 60 °C for 24 h on a hot plate. After treatment at 200 °C for 10 minutes, precursors were heat with a sweep rate of 4 °C/min up to 900 °C and sintered for 1 hour. After that, the samples were rapidly cooled with water. The powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were performed to study the crystal structure of the samples.

Result and Discussion Rietveld analyses were performed for samples 1, 2 and 3. Sample 1 had 24.51% tetragonal ($a = b = 3.5963$ Å, $c = 5.1863$ Å,) and 75.83% monoclinic ($a = 5.1451$ Å, $b = 5.2071$ Å, $c = 5.3141$ Å, $\beta = 99.197^\circ$) (Fig. 1a), sample 2 had 30.29% tetragonal ($a = b = 3.5963$ Å, $c = 5.1867$ Å,) and 69.71% monoclinic ($a = 5.1451$ Å, $b = 5.2073$ Å, $c = 5.3152$ Å, $\beta = 99.211^\circ$) (Fig. 1b). Sample 3 had 31.93% tetragonal ($a = b = 3.5962$ Å, $c = 5.1869$ Å,) and 68.07% monoclinic ($a = 5.1448$ Å, $b = 5.2075$ Å, $c = 5.3159$ Å, $\beta = 99.173^\circ$) (Fig. 1c). These results indicated that the higher concentration of NH_3 solution for precursor synthesis, the higher formation of tetragonal ZrO_2 . In addition, crystalline size of the tetragonal and monoclinic phases were estimated by Rietveld analysis, i.e., ca. 15.3 nm and 16.5 nm for sample 1, 14.7 nm and 16.45 nm for sample 2, and 13.3 nm and 12.9 nm for sample 3, tetragonal and monoclinic phases, respectively. Both crystallite sizes were decreased as the concentration of NH_3 solution increased. These results suggest that as the concentration of the NH_3 aqueous solution in the precursor synthesis increases, the crystallite sizes decrease, then formation of tetragonal phase increases.

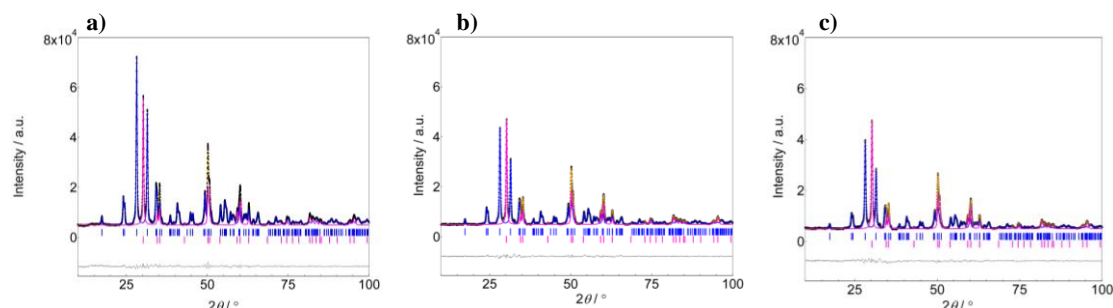


Fig. 1: XRD patterns and Rietveld analyses of (a) Sample 1, (b) Sample 2, and (c) Sample 3. Dots, blue, pink, orange, and gray lines are the observed plots, calculated monoclinic, tetragonal, total XRD pattern, and XRD difference between observed and calculated, respectively. Blue and pink bars represent the calculated positions of the Bragg reflections of monoclinic and tetragonal phases.

Stabilization of tetragonal phase of zirconium dioxide at room temperature

(¹ Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ² Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo)

○N. Asano¹, Y. Konno¹, S. Ohkoshi², H. Tokoro¹

Keywords: Zirconia; Zirconium dioxide; Structural phase transition

Introduction Zirconium dioxide ZrO_2 is colorless and transparent material. It has a monoclinic structure at room temperature, a tetragonal structure between 1170 °C and 2370 °C, and a cubic structure above 2370 °C. In the previous work, we synthesized a precursor using zirconium tetrachloride (ZrCl_4) as starting material and obtain a tetragonal structure at room temperature by sintering and rapid cooling. In this work, we study the sintering-temperature dependence of rate of the produced tetragonal structure.

Synthesis Solution of H_2O , ZrCl_4 , and NH_3 was prepared in a flask and stirred at 50 °C for 20 h to form precipitate. The precipitate was obtained by centrifugation, washed with ethanol, and heated at 60 °C for 24 h on a hot plate. After treatment at 200 °C for 10 minutes, 0.4 g of precursor was heated with a sweep rate of 4 °C/min up to 870 °C (Sample 1) and 900 °C (sample 2), and 930 °C (sample 3) for 5 min. Then, the samples were rapidly cooled.

Result and Discussion XRD patterns and Rietveld analyses of 1, 2 and 3 are shown in Fig. 1a, 1b and 1c, respectively. 1 had a tetragonal phase of 35.18 % (lattice constants $a = b = 3.5975$ Å, $c = 5.1904$ Å) and a monoclinic phase of 64.82 % ($a = 5.1414$ Å, $b = 5.2103$ Å, $c = 5.3261$ Å, $\beta = 99.214^\circ$). 2 had a tetragonal phase of 31.00 % (lattice constants $a = b = 3.5978$ Å, $c = 5.1910$ Å) and a monoclinic phase of 69.00 % ($a = 5.1415$ Å, $b = 5.2103$ Å, $c = 5.3263$ Å, $\beta = 99.212^\circ$). 3 had a tetragonal phase of a tetragonal phase of 30.17% (lattice constants $a = b = 3.5980$ Å, $c = 5.1911$ Å) and a monoclinic phase of 65.83 % ($a = 5.1420$ Å, $b = 5.2103$ Å, $c = 5.3166$ Å, $\beta = 99.209^\circ$). These results indicated that the lower the sintering temperature, the more tetragonal phase was produced.

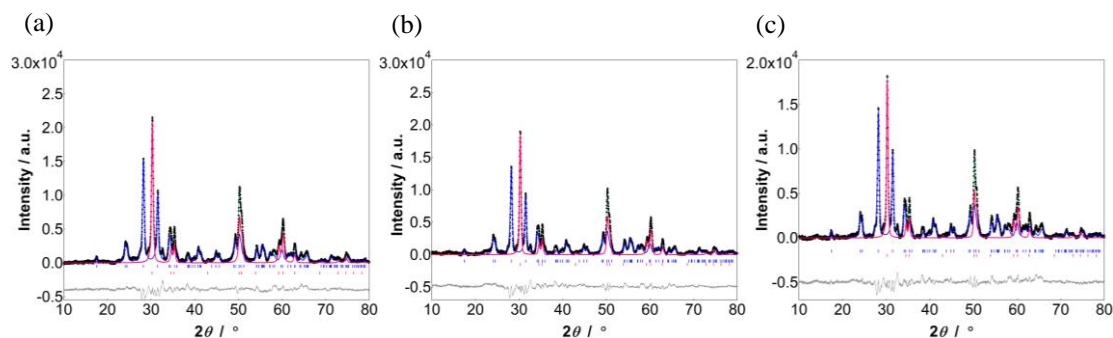


Fig. 1 The XRD patterns and Rietveld analysis for sample 1 (a), sample 2 (b) and sample 3 (c). Black dots, green lines, and gray lines are the observed, calculated, and the residual patterns, respectively. Blue bars, pink bars represent the calculated positions of the Bragg reflections of monoclinic and tetragonal phases, respectively.

Synthesis method for gallium-substituted tetratitanium heptoxide ($\text{Ti}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_7$) and evaluation of its magnetic properties

(¹Department of Material Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,
²Department of Chemistry, School of Sciences, University of Tokyo) ○T. Kubota,¹ R. Seiki,¹
 A. Fujisawa,¹ Akhmad Fadel Fadilla,¹ S. Ohkoshi,² H. Tokoro¹

Keywords: Titanium Oxide, Synthetic Method, Metal-Semiconductor Phase Transition

[Introduction] Tetratitanium heptoxide, Ti_4O_7 , exhibits metal-semiconductor phase transition. The metal-substituted tetratitanium heptoxide is expected to control the electrical conductivity and the phase transition behavior. In this study, we developed a synthesis method to obtain gallium-substituted titanium heptoxide, $\text{Ti}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_7$, and study the effect of gallium-substitution on the crystal structure.

[Method] A mixture solution of H_2O , TiCl_4 and NH_3 was prepared in a flask, and stirred at 50°C for 20 h. These precipitates were separated via centrifugation, washed with ethanol, and dried at 60°C for 24 h. The precipitates were calcinated under the hydrogen flow, forming a black powder sample. Five samples were synthesized with different Ga composition: **Ga0** (sintering temperature = 1000°C , $[\text{Ga}]/[\text{Ga}+\text{Ti}] = 0\%$), **Ga1** (900°C , 19%), **Ga2** (900°C , 21%), **Ga3** (900°C , 23%), **Ga4** (900°C , 26%).

[Result] Elemental analyses by X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy suggested the samples formulas were $\text{Ti}_{4.00}\text{O}_7$ (**Ga0**), $\text{Ti}_{3.93}\text{Ga}_{0.07}\text{O}_7$ (**Ga1**), $\text{Ti}_{3.91}\text{Ga}_{0.09}\text{O}_7$ (**Ga2**), $\text{Ti}_{3.87}\text{Ga}_{0.13}\text{O}_7$ (**Ga3**), $\text{Ti}_{3.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_7$ (**Ga4**). X-ray diffraction (XRD) patterns and Rietveld analyses indicated that the crystal structure of **Ga0** was triclinic (space group $P1$; $a = 5.5982 \text{ \AA}$, $b = 7.1238 \text{ \AA}$, $c = 12.4604 \text{ \AA}$, $\alpha = 95.056^\circ$, $\beta = 95.145^\circ$, $\gamma = 108.783^\circ$), and those of **Ga1-Ga4** was also triclinic. However, the lattice constants changed with increasing Ga substitution. For example, for **Ga4**, the a -axis decreased to 5.5940 \AA , the b -axis increased to 7.1265 \AA , and the c -axis decreased to 12.4530 \AA . The α and γ angles increased to 95.101° and 108.816° , respectively, while the β angle decreased to 95.123° . These changes were suggested to be a change in the crystal structure caused by the Ga substitution.

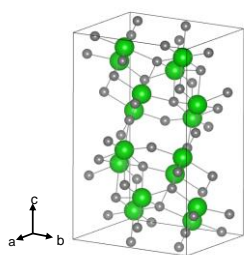


Fig. 1 Crystal structure of Ti_4O_7 .

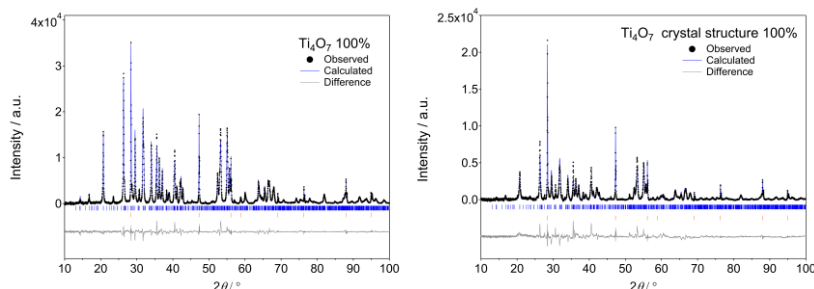


Fig. 2 XRD pattern and Rietveld analysis of **Ga0** (left) and **Ga4** (right).

フロー型液相原子層堆積法による α -Fe₂O₃ 薄膜の作製

(日大生産工) ○高柳 充希・大坂 直樹・森 健太郎・山根 庸平

Flow-type LP-ALD process for the preparation of α -Fe₂O₃ thin films (College of Industrial Technology, Nihon University) ○Mitsuki Takayanagi, Naoki Osaka, Kentarou Mori, Yohei Yamane

LP-ALD (Liquid-Phase Atomic Layer Deposition) is a solution process that inherits the advantages of gas-phase ALD, but does not require high temperatures or high vacuum, and thus enables low-cost film deposition. The purpose of this study is to automate LP-ALD for α -Fe₂O₃ film deposition using the similar process as gas-phase ALD. The prepared films are yellowish brown, highly transparent, and strongly adhere to the substrate, while the XRD pattern suggests that the films are amorphous. Currently, we are exploring deposition conditions for the direct formation of crystalline α -Fe₂O₃.

Keywords : Thin film, Metal oxide, Deposition system

原子層堆積法(Atomic Layer Deposition: ALD)は複数の前駆体ガスを基板表面に交互に流すことにより、原子層ごとに膜形成する手法であり、近年、デバイスの微細化が進む中で需要が高まっている。しかし、その多くが真空条件を必要とすることから、プロセスのスケールアップが妨げられている。昨今注目が集まっている液相原子層堆積法(Liquid-phase ALD: LP-ALD)は、気相 ALD の主な利点を受け継ぎながらも、溶液プロセスであるため、高温、高真空環境が不要であり、簡便な装置での低コストの製膜が可能となる¹⁾。

本研究では α -Fe₂O₃を対象物質とし、LP-ALD の手順を自動化させてフロー型製膜装置に適用することで、気相 ALD と同等のプロセスで製膜を行うことを目的とした。作製した膜の外観、および XRD パターンを Fig.1 に示す。膜は黄褐色で透明度が高く、基板との高い密着性を示した。一方、XRD パターンはブロードなピークのみが現れ、 α -Fe₂O₃ に対応するピークは確認できなかったことから、作製された膜が非晶質であることが示唆された。現在、結晶質 α -Fe₂O₃の直接形成を目指し、さらなる製膜条件の探索を進めている。

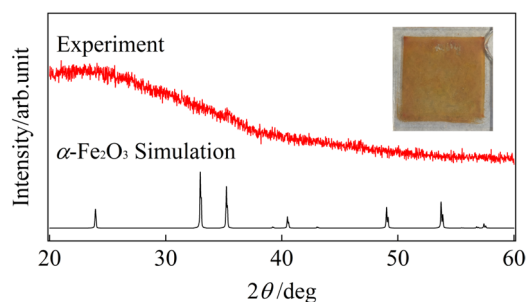


Fig.1 薄膜の外観および XRD パターン

- 1) Graniel, O., Puigmartí-Luis, J., & Muñoz-Rojas, D. *Dalton Trans.*, **2021**, 50 (19), 6373-6381.

シクロケイ酸塩化合物における元素置換による構造制御の試み

(高知大理工¹) ○島内 理恵¹・大澤 勇斗¹・池田 拓朗¹

Examination of crystal structure control by elements substitution in cyclosilicate compounds.
(¹Faculty of Science and Engineering, Kochi University) ○Rie Shimanouchi¹, Hayato Osawa¹,
Takuro Ikeda¹

A zirconium cyclosilicate-based compound has a zirconium-oxygen-silicon 7-membered ring channel characteristic in its structure. In sodium salts, K^+ is known to be incorporated therein and is used as a treatment for hyperkalemia. This study focused on potassium salts and attempted to shorten the synthesis time by hydrothermal synthesis.

First, precursors were synthesized from aqueous solutions of three starting substances: colloidal silica, $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ and KOH. The precursor was placed in an autoclave and hydrothermal synthesis was carried out at 250 °C for 6 hours, and potassium zirconium cyclosilicate was obtained by suction filtration, drying and firing at 800 °C. In addition, $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ among the starting substances were replaced with titanium tetraisopropoxide in a fixed ratio, and synthesis was carried out according to the same procedure to obtain potassium zirconium titanium cyclosilicate. From the result of XRD measurement, a possibility that the size of the crystal lattice can be controlled by substituted solid solution of Zr and Ti is found.

Keywords : Hydro thermal synthesis; Zirconium cyclosilicates; Solid solution; Ionic exchange

シクロケイ酸ジルコニウム系化合物は構造中に特有のジルコニウム-酸素-ケイ素 7 員環のチャンネルを持つ。ナトリウム塩においてはここに K^+ を取り込むことが知られており、高カリウム血症の治療薬として用いられている。本研究ではカリウム塩に着目し、水熱合成による合成時間の短縮を試みた。また Zr^{4+} を Ti^{4+} で置換した固溶体の合成を試み、結晶構造の詳細について調べ、他イオンの交換可能性を考察した。

まずコロイダルシリカ、 $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ 、KOH の三種の出発物質の水溶液から前駆体を合成し、オートクレーブに入れ 250℃で 6 時間水熱合成を行い、吸引ろ過および乾燥、800℃焼成によりシクロケイ酸ジルコニウムカリウムを得た。また出発物質のうち $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ を所定の割合でチタン (IV)

テトライソプロポキシドに置き換えた。Zr : Ti = 10 : 0 ~ 0 : 10 の混合比において同様の手順で合成を行った。得られた試料について XRD 測定、SEM 観察等で評価を行った。

シクロケイ酸ジルコニウムチタンカリウム固溶体の結晶相が Zr と Ti の混合割合により変化する様子を調べた。Zr : Ti = 10 : 0 ~ 4 : 6 までは同一のパターンであった。図 1 に Zr : Ti = 4 : 6 ~ 0 : 10 の試料の XRD 測定結果を示す。

これより Zr と Ti の置換固溶により結晶格子の大きさを制御できる可能性を見出した。

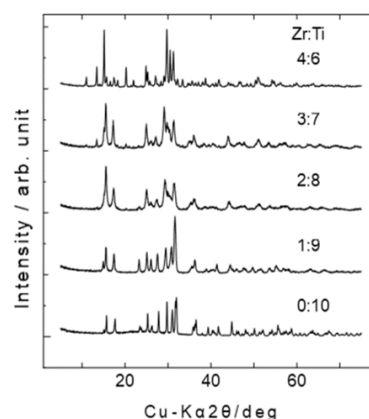


図1 シクロケイ酸ジルコニウムチタンカリウム固溶体の XRD パターン

希土類イオンによるハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の発光制御

(帝京科学大院理工¹・早稲田大先進理工²) ○能登 瑞樹¹・山田 知英²・石井 あゆみ²
 Luminescence property of lead halide perovskite single crystals controlled by lanthanide ions
 (¹Graduate School of Science and Engineering, Teikyo University of Science, ²School of Advanced Science and Engineering, Waseda University)
 ○Mizuki Noto,¹ Tomohide Yamada,² Ayumi Ishii²

Lead halide perovskites are known to exhibit strong luminescence in the visible region. In this study, we prepared perovskite crystalline thin films doped with Yb ions and succeeded in observation of high-brightness near-infrared luminescence through the quantum-cutting energy transfer. To control the energy-transfer based luminescence in perovskites, we have tried to fabricate the single crystal. In this presentation, we discuss the structure and luminescence properties of perovskite single crystals doped with lanthanide ions.

Keywords : Lead halide perovskite; Single crystal; Lanthanide ion; Luminescence; Energy transfer

近赤外領域に発光を示す材料は、セキュリティや情報通信分野、生体イメージングなどでの応用が期待されている。本研究では、高効率な近赤外発光を促すため、量子切断(quantum-cutting)による一光子吸収二光子発光過程を利用した新しい近赤外発光材料の開発を進めている。これまでに、ペロブスカイト(CsPbCl_3)構造の一部を近赤外領域に発光準位を持つ希土類イオン(Yb^{3+} , Er^{3+})で置換した薄膜を作製し、ペロブスカイトから希土類イオンへの量子切断型のエネルギー移動を促すことで、100%を超える量子効率の近赤外発光の発現に成功した^{1,2)}。一方で、薄膜やナノ粒子内で生じるペロブスカイト-希土類間でのエネルギー移動は、欠陥構造や置換位置が不明瞭であることから、そのメカニズムについては未解明な点が多い。そこで本研究では、量子切断型エネルギー移動を構造的視点から明らかにすることを目的とし、単結晶化による精密な構造決定を試みた。ここでは、希土類イオンを添加したペロブスカイト単結晶構造と発光特性との相関について議論する。

Yb^{3+} を含むペロブスカイト(CsPbCl_3)単結晶は溶媒蒸発法により作製した($\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$)。蛍光 X 線分析の結果から、結晶内に Yb^{3+} が導入されたことが確認された。 $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ 単結晶の XRD 測定の結果を Fig. 1 に示す。立方晶のペロブスカイト構造に由来する回折ピークが観測されたことから、 Yb^{3+} が結晶格子の Pb^{2+} 位置に置換されたと考えられる。 $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ 単結晶は、 CsPbCl_3 のバンド間遷移に対応する 400 nm での光励起により、 Yb^{3+} の $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 遷移に帰属される近赤外発光を 984 nm に示す。984 nm でモニターした励起スペクトルは CsPbCl_3 の吸収スペクトルと一致したことから、 Yb^{3+} の近赤外発光は、結晶格子内において形成した CsPbCl_3 の励起子準位から Pb^{2+} 位置に存在する Yb^{3+} へのエネルギー移動により生じたものと考えられる。

- 1) A. Ishii, T. Miyasaka, *Adv. Science* **2020**, 7, 1903142.
- 2) A. Ishii, T. Miyasaka, *J. Chem. Phys.* **2020**, 153, 194704.

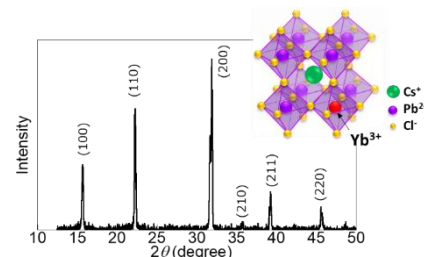


Fig. 1 XRD pattern and crystal structural model of $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ single crystal.

ハイブリッド型希土類アップコンバージョン粒子の合成と 発光波長制御

(帝京科学大院理工¹・早稲田大先進理工²)

○溝口 隆介¹・Truptimayee Behera²・小松崎 涼太²・石井 あゆみ²

Development of Lanthanide Based Up-conversion Materials with Multicolor Luminescence
(¹Graduate School of Science and Engineering, Teikyo University of Science, ²School of Advanced Science and Engineering, Waseda University)

○Ryusuke Mizoguchi,¹ Truptimayee Behera,² Ryota Komatsuzaki,² Ayumi Ishii²

In this study, we have developed lanthanide-based hybrid materials with up-conversion (UC) luminescence properties, and succeeded in improving the green UC emission efficiency of Er(III)-based materials to >5% by controlling the crystal and interface structure of the particles. In this report, control of the UC emission color by construction of hybrid structure with Mn(II) or Tm(III) has been reported.

Keywords : Up-conversion; Lanthanide ion; Hybrid; Energy Transfer

希土類イオンによるアップコンバージョン (UC) 発光は、発光効率が著しく低く (1%程度)、励起光源に強いレーザー光が必要であるなど、応用には多くの課題がある。これに対し、石井らは、有機色素の高い吸収能を利用した色素増感型コアシェルナノ粒子を開発し、微弱な近赤外照射による UC 発光 (緑や青) の発現に成功している^{1,2)}。本研究では、更なる発光機能の向上を目指し、結晶構造・サイズの最適化による UC 発光の高効率化およびエネルギー緩和過程の最適化による発光波長の制御を進めている。ここでは、Er 系 UC 粒子の発光強度および発光波長に対する結晶構造や金属イオンドーピングの効果について議論する。

希土類酸化物および酢酸マンガン(II)を用い、三種の Er 系粒子 (NaYF₄:Yb,Er、NaYb_{1-x}Er_xF₄:Mn²⁺および NaErF₄:Yb, Tm@NaYF₄) を合成した。NaYF₄:Yb,Er は、980nm 励起により ²H_{9/2}→⁴I_{15/2}, ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} および ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 遷移に帰属される UC 発光を 410, 530, 540 および 654 nm に示す (Fig. 1)。NaYF₄:Yb,Er の緑色発光に対し、NaYb_{1-x}Er_xF₄:Mn²⁺ および NaErF₄:Yb, Tm@NaYF₄ では、⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 遷移に由来する赤色発光が強く観測された。Mn²⁺の ⁴T₁ 準位は Er³⁺の ²H_{11/2} および ⁴S_{3/2} 準位と隣接していることから、NaYb_{1-x}Er_xF₄:Mn²⁺において緑色発光が消光したと示唆される。NaErF₄:Yb, Tm@NaYF₄における赤色 UC 発光の発現は、Er³⁺-Tm³⁺間での交差緩和により ⁴F_{9/2} 準位が優先的に形成された結果である。

- 1) A. Ishii, et. al, *Adv. Photon. Res.* **2023**, 4, 2200222.
- 2) A. Ishii, *Electrochemistry* **2021**, 89, 544–551.

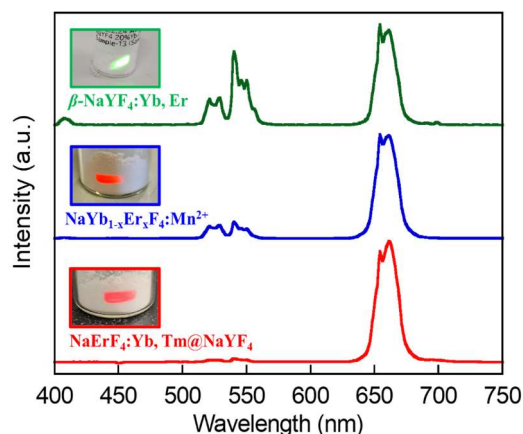


Fig.1 UC luminescence spectra of Er-based UC particles ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ nm). Insets show UC emissions under NIR light irradiation (980 nm, 100 mW).

銅(I)カルベン多核錯体の合成と発光

(成蹊大院¹⁾) ○中村 寛太¹・坪村 太郎¹

Luminescent copper(I) carbene complexes (¹ *Seikei University*)

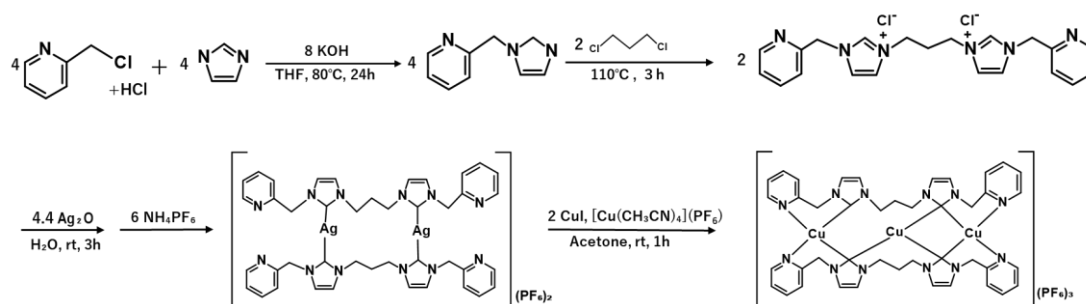
○Kanta Nakamura,¹ Taro Tsubomura,¹

Imidazole, which has an N-heterocyclic structure, is often used as a carbene ligand precursor because it is easy to handle and synthesize, and because it forms complexes that exhibit luminescence, and these complexes exhibit various luminescent properties and chromic behavior. We have studied Cu(I) complexes using a ligand in which two N-heterocyclic carbene units are connected by a propylene chain, and found that they emit light in solids and solutions. Furthermore, we have been studying how dinuclear complexes synthesized by changing substituents change their luminescent color upon mechanical stimulation¹⁾. When the terminal substituent was a pyridylmethyl group, a trinuclear complex in which three Cu atoms exist in a linear manner, which is rarely reported, was synthesized. In this study, we aimed to synthesize this copper complex and investigate in detail its luminescence, which is still unknown. We also investigated the copper complexes with a similar trinuclear complex structure.

Keywords : carbene complex; copper complex; luminescence

N-複素環構造を持つイミダゾールは、取り扱いやすさ、合成の簡便さ、そして発光を示す錯体を形成することからカルベン配位子の原料としてよく用いられ、その配位子を用いた錯体には様々な発光特性やクロミック挙動がみられ注目されている。

これまで2つのN-複素環カルベンユニットがプロピレン鎖で連結された配位子を用いたCu(I)錯体の研究を行い、固体及び溶液中で発光を示す事を見出した。さらに置換基を変えることで合成される二核錯体が機械的刺激などで発光色に変化するなどを研究してきた¹⁾。その際、末端の置換基をピリジルメチル基にした場合、Cuが3つ直線状に存在する報告例の少ない三核錯体が合成された。本研究ではこの銅錯体の合成を行い、まだ未解明である発光について詳細に調査することを目的とした。また、三核錯体の構造をもつ他の銅錯体の存在を探究した。



- 1) S. Ogawa, H. Katsuragi, T. Ikeda, K. Oshima, S. Satokawa, Y. Yamazaki, T. Tsubomura, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 8845.

電気化学的な還元法による MOF 内部での Ag ナノ粒子合成

(東理大院理¹⁾ ○加藤 準也¹・原口 知之¹

Ag nanoparticle synthesis inside MOF by electrochemical reduction method (¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Junya Kato¹, Tomoyuki Haraguchi¹

Metal Organic Frameworks (MOF) are crystalline materials with high porosity formed by self-assembly of metal ions and organic ligands. Recently, many studies have been carried out to construct composites of metal nanoparticles and MOFs for catalysts. In this study, Ag nanoparticles were formed in the pores of HKUST-1 by electrochemical reduction. The retention of the structure was confirmed by single crystal X-ray structure analysis for HKUST-1 after the reduction. Elemental mapping of the HKUST-1 single-crystal cross section by SEM-EDS confirmed that silver was introduced into the pores, showing that silver was distributed throughout the cross section.

Keywords : Metal Organic Frameworks; metal nanoparticles

多孔性配位高分子(MOF)は、金属イオンと有機配位子が自己集合して形成された高い空孔率を持つ結晶性材料である。選択的なガス分離・貯蔵を可能とする MOF と高い触媒活性を持つ金属ナノ粒子を組み合わせた複合材料を作製する研究は近年数多く行われている。¹⁾ しかしながら、従来の化学的な還元法では MOF 細孔内で密にナノ粒子を形成することは困難であった。そこで本研究では HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$) の細孔内で電気化学的な還元法によって Ag ナノ粒子を形成させた。

Figure に示すように、作製した Ag@HKUST-1 の SEM-EDS による結晶断面の元素マッピングによって、結晶断面全体に銀が分布していることから、細孔内に銀が導入されていることが確認された。また、XPS 測定によって細孔内に導入された銀イオンが還元されていることが確認された。さらに単結晶 X 線構造解析から、電気還元前後で HKUST-1 の骨格構造が保持されていたことが確認された。

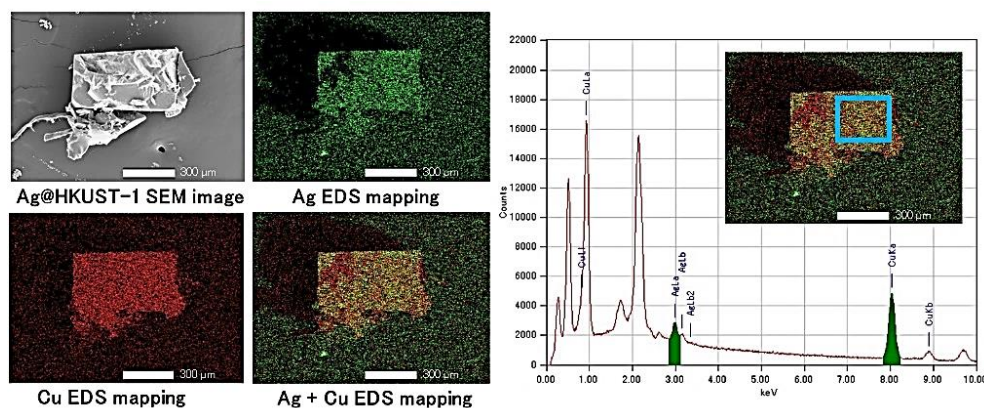


Figure. Ag@HKUST-1 の元素マッピング

1) Y. Liu, et al., *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4112

電気化学的な還元法による COF 内部での鉛ナノ粒子の合成

(東理大院理¹⁾ ○王 威樺¹・原口 知之¹

Pb nanoparticle synthesis within COF by electrochemical reduction method (¹*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Weihua Wang,¹ Tomoyuki Haraguchi¹

Covalent Organic Frameworks (COFs) are crystalline porous structures formed through covalent bond between organic molecules, having functionalities like gas separation and catalysis. Metal nanoparticles within a COF form a composite material, garnering attention for catalytic applications. However, conventional chemical reduction methods used in previous studies pose a challenge in achieving a densely packed nanoparticle distribution within the COF pores. In this study, we introduced Pb²⁺ ions into COF-300 and synthesized Pb@COF-300 through an electrochemical reduction method.

Keywords : Covalent Organic Frameworks; Metal nanoparticles

共有結合性有機構造体 (COF) は、有機分子同士の共有結合によって形成される結晶性多孔体で、ガス分離や触媒作用などの機能を示す。COF 内部に金属ナノ粒子を包接した金属ナノ粒子/ COF 複合材料が触媒などの観点から近年注目されている¹⁾。しかしながら、従来の化学還元法では COF 細孔内にナノ粒子を密に形成することは困難である²⁾。そこで、本研究では COF-300 の細孔に Pb²⁺を導入し、電気化学的な還元法で鉛ナノ粒子を形成し、Pb@COF-300 の合成を行った。

COF-300 単結晶が Pb(NO₃)₂ の DMF 溶液に対して安定であることを確認し、COF-300 の細孔内に Pb(NO₃)₂を導入し、電気化学的な還元法で鉛ナノ粒子を形成することで Pb@COF-300 を作製した。

また、Figure に示すように SEM-EDS の元素マッピングを行ったところ、電気還元後の結晶断面に鉛が分布していることが明らかとなり、細孔内に鉛が導入されていることが確認された。さらに、還元後の Pb@COF-300 の XPS 測定によって、鉛イオンが還元されていることが確認された。

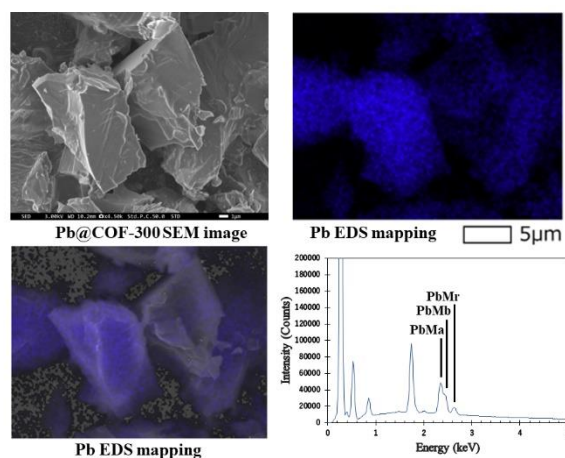


Figure. Pb@COF-300 の元素マッピング

1) Bing-Jian Yao, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2018**, 10, 20448–20457.

2) Kae Jye Si, et al., *Adv. Sci.* **2018**, 5, 1700179.

Cu(BDC-NH₂) MOF 配向膜のキャスト法による構築と評価

(東理大院理¹) ○西垣 拓海¹・張 啓原¹・原口 知之¹

A Synthesis and evaluation of Cu(BDC-NH₂) MOF oriented film by casting method (¹*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Takumi Nishigaki¹, Qiyuan ZHANG¹, Tomoyuki Haraguchi¹

In this study, MOF alignment films were easily prepared using the casting method. we synthesized Cu(BDC-NH₂) MOF nanosheets by combining 2-aminoterephthalic acid (BDC-NH₂), an amino-substituted derivative of BDC, with Cu²⁺ ions. The result of powder X-ray diffraction measurement and IR measurement proved that the target nanosheet was synthesized. Furthermore, oriented MOF thin films with a two-dimensional structure were easily constructed by using a casting method in which the resulting colloidal solution of nanosheets was spontaneously dropped and dried on a substrate. The high orientation and crystallinity of the obtained thin films were demonstrated by the results of the thin film X-ray diffraction measurement.

Keywords : Metal Organic Frameworks; thin film

多孔性配位高分子(MOF)は金属イオンと有機配位子の自己集合によって形成される設計性の高い多孔性材料である。近年、MOF 配向膜を構築することでデバイスに応用する研究がなされているが、従来の MOF 配向膜の作製は、Layer-by-Layer 法¹⁾などの複雑な手法にほぼ限られてきた。一方、当研究室では MOF ナノシート、Cu(BDC)のコロイド溶液を基板上に滴下・乾燥させるだけの簡便なキャスト法によって二次元 MOF 配向膜を構築できることを既に報告している²⁾。本研究では、プロトン伝導性などの物性面での展開が期待できるテレフタル酸のアミノ基置換体、2-aminoterephthalic acid (BDC-NH₂)を用いて Cu(BDC-NH₂)の MOF ナノシートを作製した。さらに、このナノシートを用いて二次元 MOF 配向膜をキャスト法で構築し、得られた膜について構造評価を行った。

合成したバルクについて赤外分光分析(IR)、元素分析から同定を行った。さらに図に示すように粉末 X 線回析(XRD)測定から、得られた回折パターンがシミュレーションとよく一致していることから、目的の Cu(BDC-NH₂)が合成されたことを確認した。また薄膜 XRD 測定から、out-of-plane 方向(基板垂直方向)および in-plane 方向(基板水平方向)においてそれぞれ独立な回折パターンが観測され、得られた薄膜は高い配向性と結晶性をもつことが示唆された。

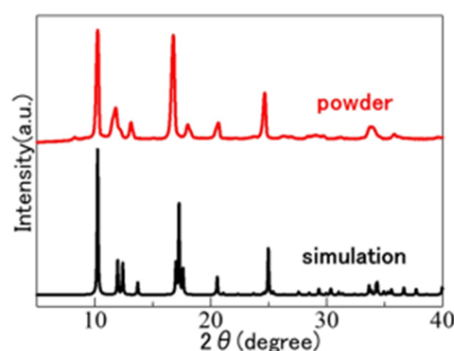


図 Cu(BDC-NH₂)のXRDパターン

1) T. Haraguchi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 16128-16135

2) Y. Fujii, et al., The 103rd CSJ Annual Meeting, **2023**

カチオニックなフレームワークからなる MOF 配向膜のキャスト法による構築 (東理大院理) ○佐藤 泰聖¹・張 啓原¹・原口 知之¹

Fabrication of oriented crystalline thin film of cationic MOF by casting method

(¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Taisei Sato¹, Qiyan Zhang¹, Tomoyuki Haraguchi¹

Metal-Organic Frameworks (MOFs), which are formed by self-assembly of metal ions and organic ligands, have various applications such as gas storage and separation, and so on. Recently, highly oriented crystalline MOF thin films have been intensively desired, which are expected to be applied as functional devices such as gas sensors, membranes, and so on. We have already succeeded in fabricating oriented crystalline MOF thin films by-casting method using a colloidal solution of charge-neutral MOF nanosheets. In this study, we fabricated 2D ELM-12 - [Cu(bpy)₂(OTf)₂] thin film on a substrate using the casting method.

First, we synthesized ELM-12 MOF nanosheets through the solution diffusion method. Next, we fabricated 2D ELM-12 thin film on a substrate using the casting method. The pillar ligand SiF₆²⁻ was then introduced to form 3D MOF thin film of [Cu(bpy)₂SiF₆]. High crystallinity and orientation of the films were confirmed by X-ray diffraction measurements in both parallel (in-plane) and vertical (out-of-plane) directions to the substrate.

Keywords : Metal-Organic Frameworks, Thin film.

金属イオンと有機配位子の自己集合によって形成される多孔性配位高分子(MOF)はガスの貯蔵・分離、触媒などの様々な機能を示す。近年、高い配向性と結晶性を有する MOF 薄膜はセンサーや分離膜としての応用が期待されている。我々は電荷中性の MOF ナノシートのコロイド溶液を用いて乾燥・塗布するだけの簡便なキャスト法による MOF 配向膜の構築に既に成功している。¹⁾ 本研究ではアニオン性無機配位子を含むカチオニックフレームワークを有する MOF である ELM-12、[Cu(bpy)₂(OTf)₂] (OTf = Trifluoromethanesulfonate) を用いて、キャスト法による MOF 配向膜の構築と評価を行った。

既報²⁾に従い MOF ナノシート、ELM-12 を合成した。次に ELM-12 のコロイド溶液を用いてキャスト法により、薄膜を作製した。さらに、この薄膜に対してアニオン性無機ピラー配位子として SiF₆²⁻を導入することにより三次元骨格を有する MOF、[Cu(bpy)₂SiF₆]の配向膜も作製した。図 1 に示すように ELM-12 配向膜について X 線回折(XRD)測定を行ったところ、Out-of Plane 方向(基板垂直方向、図左)ではレイヤー間の周期構造由来の(*h*00)の回折ピークのみが、In-plane(基板水平方向、図右)ではレイヤー内の周期構造由来の(0*k*)の回折ピークのみが観測され、膜が高い結晶性と配向性を有することが明らかとなった。吸着特性を含む詳細については当日報告する。

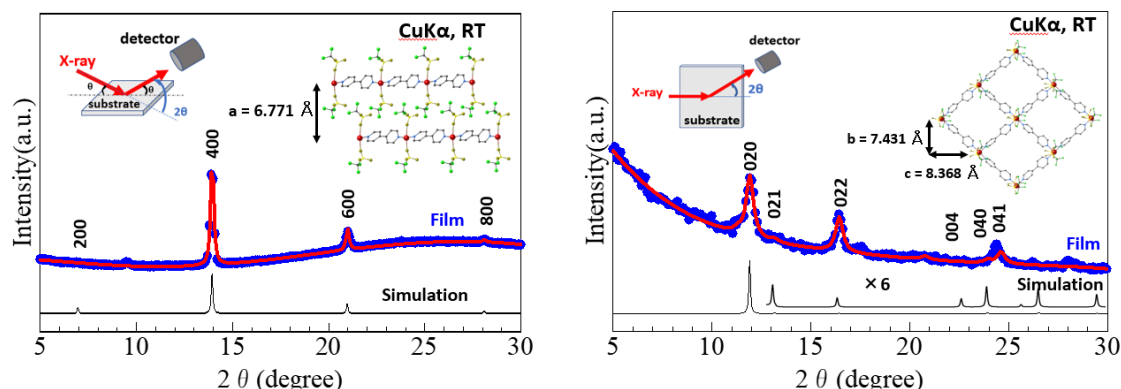


図 1 ELM-12 配向膜の XRD パターン(CuKα, RT) : Out-of-Plane(左)、In-Plane(右)

1) T. Haraguchi *et al.*, 70th JSCC, 2020.

2) A. Kondo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10512-10522.

キャスト法による COF 配向膜の構築

(東京理科大学¹⁾) ○高野 浩一¹、張 啓原¹、原口 知之¹

Construction of COF-oriented film by casting method (Graduate School of Science, Tokyo University of Science¹⁾) ○Koichi Takano¹, Qiyuan Zhang¹, Tomoyuki Haraguchi¹

Covalent organic frameworks (COFs) are crystalline porous materials with potential applications in catalytic reactions and gas storage. In recent years, there have been numerous reports on the construction of COF-oriented films as part of efforts to develop functional surface devices. In this study, COF-1 was synthesized, dispersed in acetonitrile and toluene solution, and drop-cast onto a substrate. The resulting thin film, upon drying, exhibited high crystallinity and orientation, as indicated by X-ray study.

Keywords : Covalent Organic Framework; thin film

共有結合性有機構造体 (COF) は結晶性多孔体であり高い比表面積や熱安定性から触媒、ガス貯蔵などへの応用が期待される。近年、機能性表面デバイスの開発を目指す上で、COF 配向膜の構築に関する研究が多く報告されている。本研究では、COF-1 のコロイド溶液を基板に滴下・乾燥させる簡便なキャスト法で COF-1 薄膜を構築し、配向性などを評価した。既報¹⁾に従い 1,4-phenylene diboronic Acid を 1,4 ジオキサン：メシチレン溶媒として、ソルボサーマル法により COF-1 を合成した。アセトニトリル：トルエン溶液に分散させコロイド溶液にし、基板の上に塗布し乾燥させ薄膜を作製した。膜の構造と配向性を評価するため X 線回折測定を行ったところ、in-plane 方向（基板水平方向、左図）ではレイヤー内周期構造由来の(*hk*0)に帰属される回折ピークのみが観測され、out-of-plane 方向（基板垂直方向、右図）ではレイヤー間周期構造由来の(00*l*)に帰属される回折ピークのみがそれぞれで独立に観測され、膜は高い結晶性と配向性を有していることが明らかとなった。

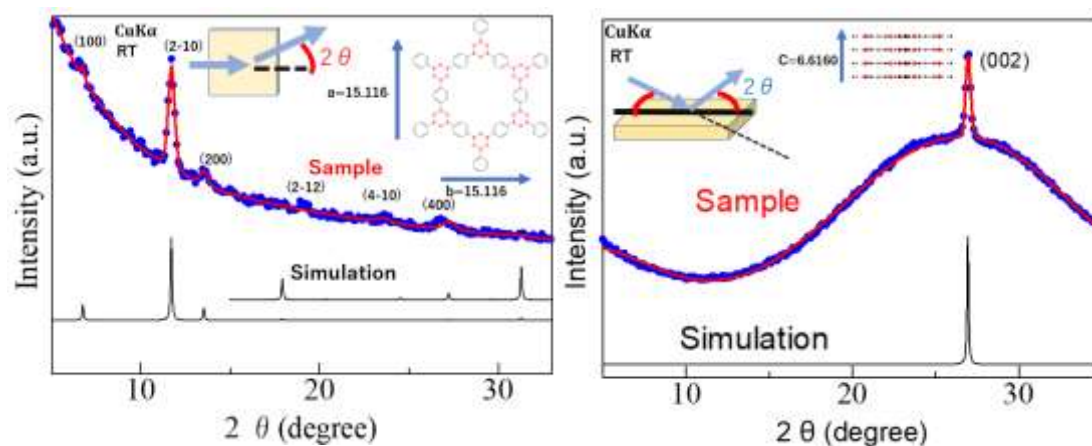


Fig. 1 COF-1 の XRD パターン(CuK α , RT): in-plane (左)、out-of-plane (右)

1) John W. Colson, et al., Science. **2011**, 332, 228–231.

三次元骨格を有する MOF 配向膜のキャスト法による構築と評価

(東理大院理¹⁾) ○藤井 祐輔¹・チョウ ケイゲン¹・原口 知之¹

Construction and evaluation of MOF oriented films with three-dimensional framework by casting method.(¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Yusuke Fujii¹, Qiyan Zhang¹, Tomoyuki Haraguchi¹

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are formed through the self-assembly of metal ions and organic ligands. Recently, MOF thin films have been expected to be applied as functional devices, though the methods of fabricating such films have been limited to complicated techniques. In this study, we successfully fabricated Cu(BDC) thin film and Cu₂(BDC)₂(DABCO) thin film using casting method. First, we synthesized MOF nanosheets, Cu(BDC), by the solution diffusion method. Next, we fabricated a 2D-MOF thin film of Cu(BDC) on a substrate using the casting method. After introducing DABCO as a pillar ligand, the 3D-MOF thin film of Cu₂(BDC)₂(DABCO) was constructed. X-ray diffraction measurements of the films show their high crystallinity and orientation.

Keywords : Metal Organic Frameworks; thin film

金属イオンと有機配位子の自己集合によって形成される多孔性配位高分子は、ガスの貯蔵などへの応用が期待されている。近年、MOF を配向膜としてデバイス応用することが期待されているが、膜作製は複雑な方法に限られている。我々は MOF ナノシート、CuTCPP のコロイド溶液をガラス基板に滴下・乾燥させる簡便なキャスト法で MOF 配向膜の作製に成功している。本研究では MOF ナノシート、Cu(BDC)を用いたキャスト法による MOF 配向膜を作製した後に、ピラー配位子として DABCO を導入することにより三次元骨格を持つ MOF 配向膜を作製した。得られた膜の構造と配向性について検討するため薄膜 X 線回折測定を行った。Cu(BDC)薄膜(図 1)、Cu₂(BDC)₂(DABCO)薄膜ともに、out-of-plane 方向(基板垂直方向)ではレイヤー間の周期構造由来の回折ピークのみが観測された。また in-plane 方向(基板水平方向)ではレイヤー内の周期構造由来の回折ピークが観測された。それぞれの XRD パターンは独立に観測され、シミュレーションと一致したことからそれぞれの膜が高い配向性を有することが明らかとなった。

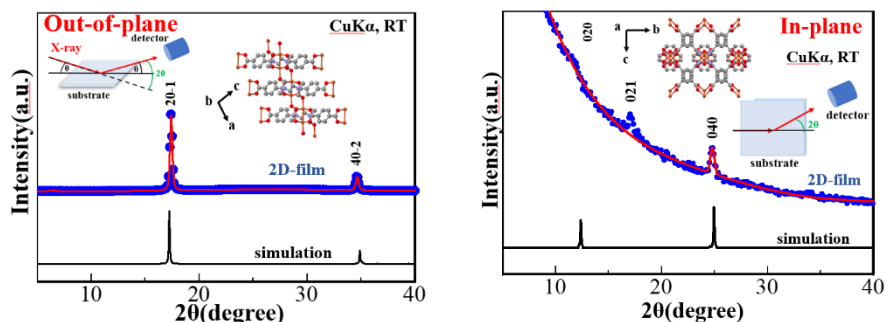


図. Cu(BDC) MOF 配向膜の XRD パターン out-of-plane (左)、in-plane (右)

1) T. Haraguchi, et al., 70th JSCC, 2020.

キャスト法による $\text{Zn}_3(\text{TCPP})(\text{DABCO})$ MOF 配向膜の構築

(東京理科大学¹) ○張 嘉浩¹、張 啓原¹、原口 知之¹

Fabrication and Evaluation of Oriented Crystalline $\text{Zn}_3(\text{TCPP})(\text{DABCO})$ MOF Thin Film by Casting Method (Graduate School of Science, Tokyo University of Science¹) ○Jiahao Zhang¹, Qiyuan Zhang¹, Tomoyuki Haraguchi¹

Recently, there has been significant research focused on the fabrication of crystalline-oriented Metal-organic framework (MOF) thin films, with potential applications as functional surface materials. In this study, we fabricated a 2D-oriented crystalline MOF: $\text{Zn}_3(\text{TCPP})$ thin film by casting method. Then 3D-oriented crystalline MOF thin film was formed by introducing DABCO. The high crystallinity and controllable orientation of the obtained films were confirmed by thin film X-ray diffraction measurement.

Keywords : Metal-Organic Framework, Thin Film, Surface

多孔性配位高分子 (MOF) は、金属イオンと有機配位子の自己集合から形成され、ガス貯蔵材料や触媒などの機能を示す。MOF を配向膜にすることにより、ガス分離膜、触媒、プロトン伝導膜としての応用が期待されているが、これまでの MOF 配向膜の作製は、Layer-by-Layer 法などの煩雑な手法にほぼ限られていた。本研究では、MOF ナノシート、 $\text{Zn}_3(\text{TCPP})$ (TCPP = Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin) のコロイド溶液を使用しキャスト法で二次元層状 MOF 配向膜を構築した¹⁾。更に、1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) を得られた薄膜に導入し、三次元 MOF、 $\text{Zn}_3(\text{TCPP})(\text{DABCO})$ の配向膜を構築した。

得られた薄膜の構造と配向性について検討するために薄膜 X 線回折 (XRD) 測定を行った。Fig.1 に示すように膜の in-plane 方向ではレイヤー内の周期構造由来の (hk0) に帰属される回折ピークのみが、out-of-plane 方向ではレイヤー間の周期構造由来の (00l) に帰属される回折ピークのみが観測され、膜が高い結晶性と配向性を有することが明らかとなった。

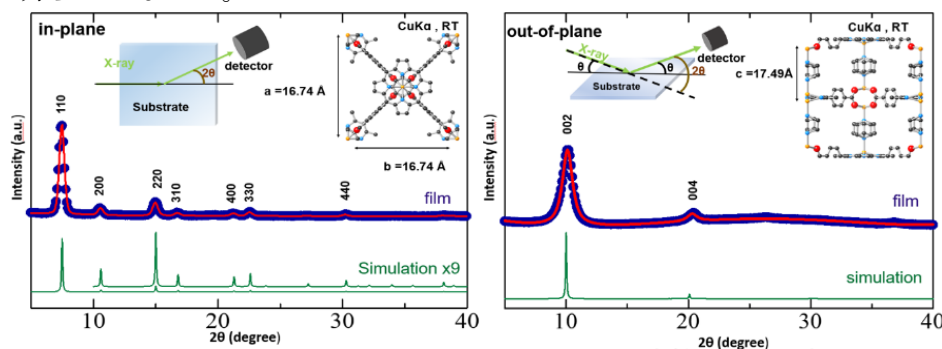


Fig. 1 $\text{Zn}_3(\text{TCPP})(\text{DABCO})$ の XRD パターン (CuK α , RT): in-plane (左)、out-of-plane (右)

- 1) T. Haraguchi, et al., *The 72nd Conference of JSCC*. 2020, 3A-06.

Double-Four-Ring 型分子プリカーサーを用いたアルミノシリケート構築

(中大理工¹・中大院理工²) ○大西 祐里香¹・今泉 暁²・本田 暁紀¹・張 浩徹¹
 Construction of Aluminosilicate Frameworks from Double-Four-Ring-Type Molecular Precursor (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Chuo University*) ○Yurika Ohnishi¹, Akira Imaizumi,² Akinori Honda,¹ Ho-Chol Chang¹

Zeolites, which possess great industrial importance, have been synthesized using discrete Al and Si sources under hydrothermal conditions. Although a variety of zeolites have been achieved by the conventional methods, further development of the method for rational zeolite construction based on the composition and structure of starting materials is an urgent issue. Therefore, we applied a single-source molecule precursor $[\text{NMe}_4]_4[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ([MP]) with double-four-ring (D4R)-type core structure, which is a common unit in certain zeolite frameworks, as a precursor. Interestingly, LTA-type zeolite, which can be constructed by linking only the D4R units, was formed under a wider range of Na^+ ion content and temperature than when using discrete Al and Si sources. These results indicate an important effect of the structure of starting materials during the aluminosilicate framework construction.

Keywords : Aluminosilicate; Molecular precursor; Hydrothermal synthesis; LTA-type zeolite

従来の水熱反応を利用したゼオライト合成は、別々の Al および Si 源を用いる点から、組成や構造の制御が困難であった。一方で、出発物質として予めゼオライトの部分構造および組成を有する分子プリカーサーを用いることで、その構造を保持したゼオライトの選択的形成が期待される。本研究では、double-four-ring (D4R)型骨格を有する $[\text{NMe}_4]_4[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ^[1] ([MP], Fig. 1a) をプリカーサーとして使い、D4R 骨格のみから構築可能なゼオライトの合成を検証した。

[MP]へ x 当量 ($x = 1, 4$, 及び 8) の NaOH あるいは NaCl を添加して得たゲルを y °C ($y = 100, 150$, 及び 200)で水熱反応させると (**P- x NaOH- y** , **P- x NaCl- y**)、1 あるいは 4 当量において [MP] と近い Si/Al 比 (0.9–1.2) を有する D4R 型骨格のみから構築される LTA 型ゼオライトが生成した (Fig. 1a-c)。別々の Al および Si 源を用いた従来の方法に比べ (**P-conv- x NaOH- y** , **P-conv- x NaCl- y**)、[MP]を用いた方が広範囲の Na^+ 濃度および温度で LTA 型ゼオライトが得られた (Fig. 1b-e)。これらの結果は出発物質の構造が LTA 型ゼオライト形成に影響することを示す興味深い結果である。

Reference: [1] Smolin, Y. I.; Shepelev, Y. F.; Ershov, A. S.; Hoebbel, D. *Sov. Phys. Dokl.* **1987**, 32, 943–945.

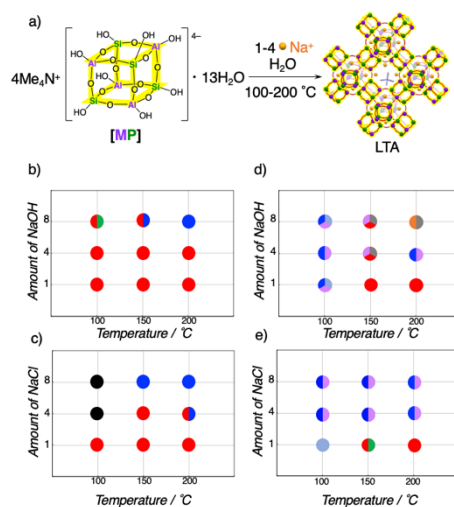


Fig. 1 a) [MP]からの LTA 型ゼオライト合成スキーム, b) **P- x NaOH- y** , c) **P- x NaCl- y** , d) **P-conv- x NaOH- y** , 及び e) **P-conv- x NaCl- y** の生成物プロット図 ($x = 1, 4, 8$, 及び $y = 100, 150, 200$ °C). ● = Amorphous, ● = LTA, ● = FAU, ● = SOD, ● = GIS, ● = CAN, ● = JBW, ● = 不明相.

酸化スズクラスターを基盤材料とする分子サイズエレクトライドの創成

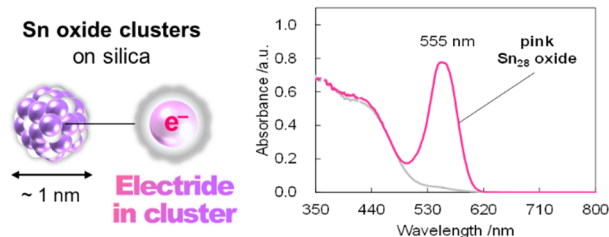
(東大生研¹・JST-さがけ²・東工大化生研³・JST-ERATO⁴) ○塚本 孝政^{1,2}・大竹 真由美¹・吉田 希生³・森合 達也³・山元 公寿^{3,4}

Creation of Molecular-sized Electride Compounds by Using Tin Oxide Cluster as a Base Material (¹*IIS, The Univ. of Tokyo*, ²*JST-PRESTO*, ³*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech*, ⁴*JST-ERATO*) ○Takamasa Tsukamoto^{1,2}, Mayumi Otake¹, Nozomi Yoshida³, Tatsuya Moriai³, Kimihisa Yamamoto^{3,4}

In this study, we investigated the creation of molecular-sized electrides with unpaired electrons by using 1 nm clusters as a base material. In particular, by focusing on tin oxide clusters, it was discovered that they exhibited significant coloration originating with unpaired electrons when through a specific synthesis scheme. ESR measurements and observations of temperature-dependent UV-vis absorption changes revealed that the clusters have a cage-like substructure containing unpaired electrons.

Keywords : Atomic clusters; Tin oxides; Electrides

対アニオンとして電子そのものを持つエレクトライド（電子化物）は、結晶中の格子欠陥やナノ包摂空間等のバルク固体中での単離が報告される一方で、相対的に反応性の高い分子サイズのエレクトライドはこれまで合成が困難とされてきた。本研究では、新たに分子サイズ(1 nm)のクラスター^[1]を基盤材料とし、内部に不対電子を有する分子サイズエレクトライドの合成を試みた。高分子カプセルを用いる独自のクラスター合成法^[2-4]を応用し、様々な条件でのクラスター合成を検討した結果、特定の合成スキームを経ることで、ピンク色の特徴的な発色を示す酸化スズクラスターを得ることに成功した（図）。この可視光吸収帯は、周辺温度に依存した可逆的な強度・波長変化を起こす、バルク結晶等の欠陥構造に存在する不対電子と同様の性質を示したことから、当該クラスターが内部に電子の閉じ込めを可能とするケージ様構造を有していることが示唆され、実際に、ESRによる磁性測定により不対電子を持つことを明らかにした。加えて、当該クラスターは、周辺の雰囲気（Air、N₂、CH₂Cl₂蒸気、CH₃OH蒸気等）によって大きな色調変化（赤～紫～水色）を伴う、顕著なクロミズムを示すことを見出した。この現象は、孤立電子と周辺環境との距離が非常に近い、分子性エレクトライド特有の性質であると考えられた。



- 1) T. Tsukamoto, et al., *Nature Rev. Chem.* **2021**, 5, 338.
- 2) T. Tsukamoto, et al., *Nature Commun.* **2018**, 9, 3873.
- 3) T. Tsukamoto, et al., *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 4486.
- 4) T. Tsukamoto, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 60, e202114353.

層状ポリシランの還元性を利用した白金イオンの選択的還元回収

(豊田中研) ○大橋 雅卓・後藤 康友・中野 秀之

Efficient reducibility of layered polysilane for selective recovery of platinum ions from aqueous media (Toyota Central R&D Labs., Inc.) ○Ohashi Masataka, Goto Yasutomo, Nakano Hideyuki

Platinum (Pt) ions dissolved in artificial seawater were recovered using layered polysilane (LpSi), which is a stacking of hydrogen-terminated monatomic silicon layers. Hydrosilyl groups ($\equiv\text{Si-H}$) in LpSi selectively reduced Pt ions to form Pt nanoparticles (Pt-NPs) on LpSi. The formed Pt-NPs can be isolated from LpSi by simple treatment with an alkaline solution. Moreover, the resulting Pt-NP loaded LpSi catalysed the H_2 evolution reaction in water splitting as an electrocatalyst, and H_2 evolution proceeded quantitatively for the supplied charges.

Keywords : Layered polysilane; Platinum nanoparticle; Hydrosilyl group; Selective reduction; Resources recovery

【緒言】 水素終端されたシリコン単原子層の積層体である層状ポリシラン (LpSi) は、還元性官能基 (ヒドロシリル基: Si-H) が高密度に存在する層間空間を有している。本研究では LpSi の還元作用を利用し、様々なイオン種を含む水系媒体中に溶存させた白金イオン (Pt^{4+}) の還元回収を検討した。

【実験】 水系媒体には種々のイオン種が混在する人工海水を用いた。塩化白金酸を溶解させた人工海水に LpSi を添加し室温攪拌することで Pt^{4+} の還元回収を評価した。

【結果・考察】 Pt^{4+} を含む人工海水に LpSi を添加すると LpSi の色調が黄色から暗緑色へと変化した。生成した暗緑色 LpSi の XRD 及び TEM 観察からは LpSi 上に 30–100 nm の Pt ナノ粒子 (Pt-NPs) が形成している事を確認した (Fig. 1)。一方、人工海水由来のイオン種は LpSi に殆ど吸着/担持していなかった。また FTIR スペクトルからは Pt-NPs の形成に伴い Si-H 振動の大幅な減衰が確認された。以上の結果は、人工海水中の希薄な Pt^{4+} が LpSi の Si-H 基によって選択的に還元され Pt-NPs として LpSi 上に回収された事を示している。Pt-NPs が担持した LpSi (Pt/LpSi) をアルカリ処理すると、LpSi の Si 骨格が分解して Pt-NPs が簡便に単離回収された。また導電性担体に塗布した Pt/LpSi を電極触媒とする水電解反応では、LpSi 上の Pt-NPs が触媒活性点として機能し、投入電荷に対して定量的に水素生成反応が進行した。

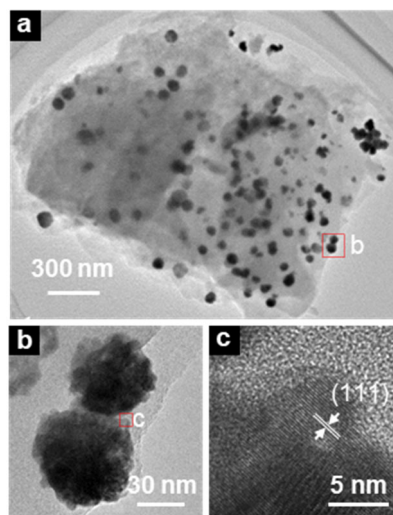


Fig. 1 HRTEM images of Pt/LpSi (a) and formed Pt-NPs on LpSi (b, c)

M. Ohashi, Y. Goto, H. Nakano, *New J. Chem.* **2023**, 47, 10638–10644.

産地によってモンモリロナイトのセシウムイオン交換挙動は異なるのか？

(昭和薬大・薬) ○鈴木 憲子・澤田 雅斗・守谷 礼司

Does the origin of montmorillonite affect cesium ion exchange behavior? (*Department of Analytical Chemistry of Medicines, Showa Pharmaceutical University*) ○Noriko Suzuki, Masato Sawada, Reishi Moriya.

Bentonite deposits are formed through hydrothermal denaturation of volcanic ash deposited by volcanic eruptions and other processes. Bentonite deposits are found in the United States, Europe, China, and other parts of the world. It is also produced in Japan, such as Niigata, Yamagata and so on. Montmorillonite is the main component of bentonite and is a silicate mineral with a 2:1 layered structure. It is well known that it has exchangeable cations between the layers, so that the ion-exchange properties will be observed. In this study, we examined the cesium ion exchange of two types of montmorillonite (Tsukinuno and Mikawa), which are distributed by the Clay Science Society of Japan. The CEC of smectite clay minerals is 100-150 meq/100 g, so there was no difference in sorption in the low concentration range, but there was a significant difference in the high concentration range.

Keywords : clay minerals, montmorillonite, cesium ion, ion exchange.

ベントナイトは火山噴火などによって堆積した火山灰などが熱水変性などを経て鉱床を生成する。ベントナイト鉱床は米国、欧州、中国など世界各地に存在し、我が国でも新潟県、山形県などで産出している。モンモリロナイトはベントナイトの主成分で、2:1型の層状構造をもつ珪酸塩鉱物である。層間に交換性陽イオンをもち、イオン交換性を示すことが知られている。本研究では、日本粘土学会より頒布されている2種類のモンモリロナイト（月布、三川）のセシウムイオン交換について検討した。

三川モンモリロナイトは月布モンモリロナイトと比べクリストバライト、雲母、角閃石、少量の石英、長石などの不純物を含む。したがって、SiやKを多く含み、AlやNaが少ない。この不純物によりセシウムに対するイオン交換挙動が月布と異なることが予想された。所定の初期濃度による各モンモリロナイトのセシウムイオン収着率を Fig. 1に示した。スメクタイト系粘土鉱物の陽イオン交換容量は 100～150 meq/100 g なので低濃度領域では収着量の差は見られないが、高濃度域では大きな違いがあった。

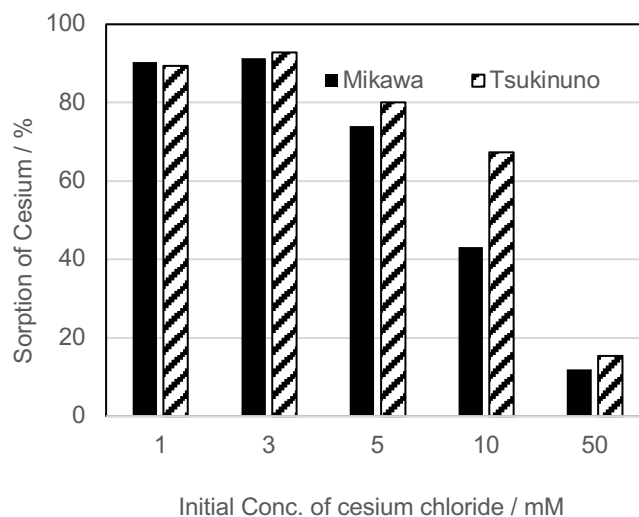


Fig. 1 Sorption of cesium ion by the initial concentration.

ポリウレタンフォームへの有機修飾した層状ケイ酸塩の分散

(信州大工) ○佐々木 春奈・渡邊 朋憲・岡田 友彦

Dispersion of organically modified layered silicates in polyurethane foam (*Faculty of Engineering, Shinshu university*) ○Haruna Sasaki, Tomonori Watanabe, Tomohiko Okada

A polyurethane foam (PUF) has been used as a thermal insulation material; however, the performance has degraded because of replacing the insulation gases in babbles with air. The aim of this study is to disperse a nanosheet (layered silicate) in PUF as a gas barrier for improving thermal insulation performance. Here, we examined that organically modified montmorillonites prepared through cation-exchange reactions with quaternary ammoniums (hexadecyldimethylbenzylammonium, dioleyldimethylammonium or bis(2-hydroxyethyl)dimethylammonium), were mixed with polyols, followed by reacting with an isocyanate. Whereas the polyols were scarcely intercalated into the bis(2-hydroxyethyl)dimethylammonium-form, high dispersion of the nanosheets was found in PUF owing to the increase in polarity from polyol to polyurethane by the polymerization reactions.

Keywords : Layered silicates; Polyurethane foam; Organic modification; Dispersion; Polymer-clay hybrids

ポリウレタンフォーム (PUF) は、ポリオールとイソシアネートの重合反応により生成し、気泡層の多孔質構造を持つ。断熱材として用いられるが、気泡層の断熱ガスが空気と入れ替わることで断熱性能が経年劣化することが課題となっている。本研究では、断熱ガスと空気の置換を遅延させ、断熱性能を向上させることを目的に、層状ケイ酸塩 (モンモリロナイト) のナノシートを PUF 中に分散させる方法を検討した。

4 級アンモニウム (ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウム ($C_{16}B$))、ジオレイルジメチルアンモニウム ($2C_{18=}$)、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウム ($2C_2OH$) との陽イオン交換反応により調製した有機修飾モンモリロナイトをポリオールと混合し、続いてイソシアネートと反応させ PUF を調製した。 $C_{16}B$ または $2C_{18=}$ で修飾したモンモリロナイトの(001)回折線は、ポリオール混合後により低角側に現れたことから、ポリオールの層間取り込みにより層間距離が拡大した。一方、 $2C_2OH$ で修飾した場合は、ポリオール混合前後で(001)回折線の位置が変化せず、ポリオールは層間に取り込まれなかった。イソシアネートと反応させて得られた PUF の SAXS 測定の結果、 $q = 0.01 \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ における散乱強度は、 $C_{16}B$ 、 $2C_{18=}$ 、 $2C_2OH$ の順に減少した。特に、 $2C_2OH$ 型モンモリロナイトを添加した PUF での散乱強度は無添加の PUF とほぼ一致したことから、 μm 級の凝集粒子はほとんど存在しないと解釈できる。ポリオールから PUF へと重合すると極性が高くなり、ヒドロキシ基を持つ $2C_2OH$ と PUF との親和性が高まったため、モンモリロナイトが PUF へ良好に分散したと考えられる。以上のように、モンモリロナイトの有機修飾に用いる 4 級アンモニウムの官能基は PUF への分散性に影響を与えることがわかった。

フッ素白雲母系マイカセラミックスの選択溶解によるマイクロ多孔化

(信州大院総合理工¹・信州大工²) ○青柳 大知¹・山口 朋浩²・樽田 誠一²

Development of microporosity by the selective leaching of fluorine muscovite mica ceramics

(¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University · ²Faculty of Engineering, Shinshu University)

○Daichi Aoyagi,¹ Tomohiro Yamaguchi,² Seiichi Taruta²

Fluorine muscovite mica ceramics were prepared using kaolinite and potassium hexafluorosilicate as raw materials by firing at 600°C. Selective leaching of powder sample of the mica ceramics was attempted to develop microporosity using H₂SO₄ at 50°C. Micropores formed depending on the acid-treatment conditions. Specific surface area of the acid-treated product obtained by a 12 h acid-treatment using 0.125 M H₂SO₄ reached 119 m²/g. Upon acid-treating under more severe conditions, specific surface area of the acid-treated product decreased.

Keywords : Fluorine Muscovite; Mica Ceramics; Selective Leaching; Micropore

【緒言】層状ケイ酸塩鉱物を酸処理すると、鉱物種および酸処理条件に依存してシリカリッチな多孔体が生成する。マイカセラミックスは機械加工性を有し、そのマイカ相に多孔性を付与できれば、吸着能やイオン交換能などの化学的機能の発現が期待できる。本研究では、カオリナイトを用いて作製したフッ素白雲母[KAl₂(AlSi₃O₁₀)F₂]系マイカセラミックス粉末の酸処理によるマイクロ多孔化を試みた。

【実験方法】カオリナイト(<45 μm)とケイフッ化カリウムを、モル比 1.5:0.6 で全量が 0.5 g となるように秤取・混合した。これを 75 MPa で真空一軸加圧成形し、600°Cで 6 時間焼成してマイカセラミックス試料とした。75 μm 以下に粉碎したマイカセラミックス試料 0.15 g を 0.025~1 M の硫酸 15 mL 中で、室温または 50°Cで 6~48 時間攪拌して酸処理した。生成物を蒸留水で洗浄し、60°Cで 24 時間乾燥させて酸処理試料とした。各試料について、XRD および窒素吸脱着等で分析・評価した。

【結果と考察】マイカセラミックス試料粉末を 0.25 M の硫酸を用いて室温または 50°Cで 24 時間酸処理したところ、いずれの酸処理試料もマイカの周期構造を維持していることが分かった。また、酸濃度をより大きくした場合でも、周期性はやや低下するものの酸処理試料はマイカ構造を維持した。処理温度を 50°Cとして 24 時間酸処理したところ、酸濃度を大きくするにつれて生成物の比表面積は増大し、0.125 M の硫酸で処理をしたときに生成物の比表面積が最も増大した。一方で、さらに酸濃度を大きくすると、酸処理生成物の比表面積は低下した。また、酸処理生成物のマイクロ孔容積は低濃度の酸を用いたときに大きく、酸濃度を大きくすると低下した。0.125 M の硫酸を用いて 50°Cで 6-48 時間酸処理したところ、生成物の比表面積およびマイクロ孔容積はともに 12 時間で最大となり、BET 比表面積は 119 m²/g に達した。

ポリヒドロキソ Al 錯体水溶液を用いる均一沈殿法による Zn 板表面への Zn-Al 系 LDH 膜の析出

(信州大院総合理工¹・信州大工²) ○小久保 一誠¹・山口 朋浩²・樽田 誠一²

Formation of Zn-Al LDHs as coating on a Zn plate by the homogeneous precipitation method using a polyhydroxoaluminum complex solution

(¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²Faculty of Engineering, Shinshu University) ○Issei Kokubo¹, Tomohiro Yamaguchi², Seiichi Taruta²

Zn-Al layered double hydroxides (LDHs) were prepared as coating on a Zn plate by the homogeneous precipitation method using a polyhydroxoaluminum complex solution. LDH particles were deposited on a Zn plate after a reaction time of 6 h, and the Zn plate was completely covered by LDH particles for reaction times longer than 24 h. LDH particles were selectively deposited on the surface of the Zn plate in the initial stage of reaction. Subsequently, LDH particles were also deposited besides the surface of the Zn plate after a reaction time of 12 h.

Keywords : Layerd double hydroxide; Zinc; Homogeneous precipitation method; LDH coating

層状複水酸化物 (LDH) は、 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]^{x+}$ の一般式で示される層状化合物である。本研究では Zn 板を Zn 源としても利用する均一沈殿法により、Zn 板表面に Zn-Al 系 LDH を膜状に析出させ、その析出挙動を明らかにすることを目的とした。また析出する LDH 粒子の形態制御の可能性も検討した。

ポリヒドロキソ Al 錯体(PHA)水溶液を蒸留水で希釈し($[Al^{3+}] = 0.05$ または 0.15 M)、そこに Zn 板($45 \times 15 \times 0.3$ mm)と $ZnCl_2$ ($Zn/Al = 0.12$)および尿素(尿素/ $Al = 2.0$)を加えた。その後約 $100^\circ C$ で 3 ~ 48 時間還流した。還流後の生成物を蒸留水で洗浄し、 $60^\circ C$ で 48 時間乾燥させ、Zn 板試料とフラスコ内沈殿物試料を得た。これらを XRD および SEM で分析し、LDH 膜の析出挙動を調査した。

Zn 板試料の XRD を測定したところ、いずれの濃度の PHA 水溶液を用いた場合も、還流時間を 6 時間以上とした場合に Zn 板上に LDH が生成することがわかった。また 0.05 M の PHA 水溶液を用いた方が、Zn 板上での LDH の成長が速いことが示唆された。フラスコ内沈殿物中には、 0.05 M の PHA 水溶液を用いた場合では 12 時間以上、 0.15 M の PHA 水溶液を用いた場合では 18 時間以上の反応で LDH が生成した。すなわち、反応時間の初期には LDH が Zn 板上に選択的に析出し、その後、基板表面以外でも LDH が析出するようになることが判断される。Zn 板試料を SEM 観察したところ、 0.05 M の PHA 水溶液を用いた場合には 24 時間以上の反応で Zn 板が完全に被覆されたが、 0.15 M の PHA 水溶液を用いた場合には完全な被覆に 48 時間を要した。また 0.05 M の PHA 水溶液を用いた場合には、 0.15 M の PHA 水溶液を用いた場合よりもアスペクト比の高い LDH 粒子が観察され、反応条件の制御によって LDH 粒子の析出形態を制御できる可能性が示唆された。

ナトリウム添加量を変化させたホウ化水素シートの合成と評価

(筑波大学¹) ○下里 昇平¹・引地 美亜¹・伊藤 伸一¹・野口 夏未¹、竹下 幸佑¹・近藤 剛弘¹

Synthesis and Evaluation of Sodium-doped Hydrogen Boride Sheets with Controlling Dopant Amount (¹University of Tsukuba) ○Shohei Shimozato¹, Miwa Hikichi¹, Shinichi Ito¹, Natsumi Noguchi¹, Kosuke Takeshita¹, Takahiro Kondo¹

Hydrogen Boride (HB) sheet is composed of hydrogen and boron. Previous theoretical studies predict that decoration of HB sheets by alkali metal atoms such as Li have the property of controlling the physical adsorption and desorption of molecular hydrogen by simply controlling the hydrogen pressure at room temperature. In this study, we challenge to synthesis and evaluate Na-doped HB sheets by titrating with NaOH.

FTIR for Na-doped HB shows the peak associated with Boron-Hydrogen groups of HB sheets shifted to lower wavelength compared with HB sheets by Na introduction. XPS shows the Na1s peak and the negatively charged B peak which only HB sheets have. In addition, when HB sheets titrated with NaOH to pH11 was heated to 1200°C, needle-like structure were observed in SEM and XPS shows the B peak shifted to lower binding energy than the negatively charged B peak. These results suggest that a new material based on HB, whose properties were changed by the decoration by Na, was synthesized.

Keywords : *Hydrogen Boride (HB) sheet; sodium; titration; needle-like structure*

ホウ素と水素で構成される2次元状のシート物質であるホウ化水素 (HB) シートは、既往の理論研究によると Li などのアルカリ金属原子で修飾することにより、室温での水素圧力の制御だけで水素分子の物理吸着と脱離を制御できる特性があることが知られている。本研究では、HB シートは水中では酸性になることを生かし、NaOH で滴定をすることで Na を修飾した HB シートを調製し評価することを目的とした。

NaOH を滴下した HB シートについて、FTIR では HB シート BH 基由来のピークの低波長側へのピークシフトが観測され、XPS では Na1s と HB シート特有の負に帯電した B の両方が観測された。これは HB シートの BH 基の H が Na に置換されたこと、及び Na 導入により BH 基の BH 結合が弱くなったことを示唆している。また pH11 まで滴定を行った試料はより酸性側の試料と比べて FTIR、EEM-ABS、水素放出特性などが大きく異なっていた。さらにこの pH11 の試料を 1200°C まで加熱すると針状試料が観測され、XPS では負に帯電した B よりもさらに低エネルギーへシフトしたピークが観測された。以上の結果により Na を導入することで性質が変化した HB シートを基軸とした新物質が合成されたことが示唆された。

ランタノイド硝酸塩水和物の ^1H 固体 NMR スペクトル

(1 国立研究開発法人 産業技術総合研究所) ○服部 峰之 1 、大沼 恵美子 1

^1H solid state NMR spectra of lanthanoid nitrate hydrate

($^1\text{NMIJ}$, AIST) Mineyuki Hattori 1 , Emiko Oonuma 1

Solid-state NMR spectra of lanthanide nitrate hydrates of Sc, Y, and La~Lu were acquired. For Sc, Y, La, and Lu without magnetism, widening due to symmetrical ^1H dipole interaction with no shift during MAS rotation at 600 MHz and 0~12 kHz was observed to be sharpened by increasing the width and speeding of rotation. In the nitrates of intermediate magnetic lanthanides, shifted asymmetric broad spectra and sharpening patterns were observed. The pattern varied depending on the anisotropy and magnitude of the magnetism on the lanthanide ions.

Keywords : nuclear magnetic resonance, lanthanoid, hydrate

概要 (Summary) : Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu の硝酸塩・水和物の固体 NMR スペクトルを取得した。

実験 (Experimental) : NMR 測定は、Bruker Avance III HD 600WB を用いて行った。 ^1H 測定周波数は 600.395 MHz である。外径 4 mm のジルコニアローターを用い、マジック角回転 (MAS) 速度を 0~12 kHz とした。パルス系列はシングルパルス (SP) 法および DEPTH 法を用いた。

結果と考察 (Results and Discussion) : 磁性のない Sc, Y, La, Lu については、600MHz、0~12kHz の MAS 回転中の対称な ^1H の双極子相互作用による広幅と回転の高速化により先鋭化した。磁性のある Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb の硝酸塩・水和物では、シフトのある非対称な広幅と先鋭化パターンが観測された。図 1.に ^1H MAS NMR スペクトルを示す。ランタノイドイオン上の磁性の異方性や大きさに依存して変化した。

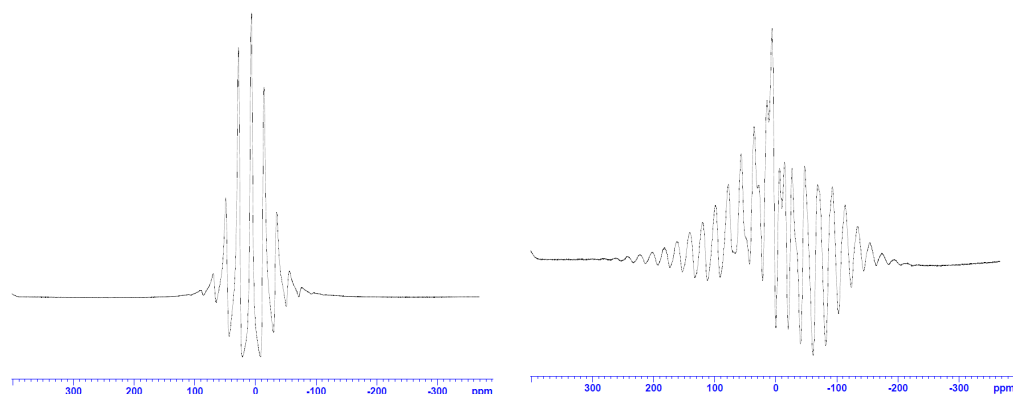


図 1. 左) $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の ^1H NMR (12kHz)、右) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の ^1H NMR (12kHz)

水溶性フッ素化クロリン鉄 (III) 錯体の触媒活性

(岡山理科大) ○中島 しの・赤司 治夫

Catalytic activity of water-soluble fluorinated chlorin iron (III) complexes (*Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science*)

○ Shino Nakashima, Haruo Akashi

We have reported that $\text{Zn}(\text{TFPC})$ (H_2TFPC = 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminoethano) chlorin) shows an excellent catalytic activity for highly selective oxidation of benzylamines.¹⁾

In this study, we prepared iron complexes with sugar-conjugated fluorochlorins (Figure 1, $\text{FeCl}(\text{TFPC})\text{-SGlc}$, $\text{FeCl}(\text{TFPC})\text{-SMan}$, $\text{FeCl}(\text{TFPC})\text{-SMal}$). Using these complexes as catalysts, we conducted oxygenation reactions of olefins under an oxygen atmosphere and in the presence of sodium borohydride. Particularly, in the oxygenation reaction of cycloolefins, the catalytic reaction proceeds with high efficiency compared to $\text{FeCl}(\text{TFPC})$ without sugar conjugation (Scheme 1, Table 1).

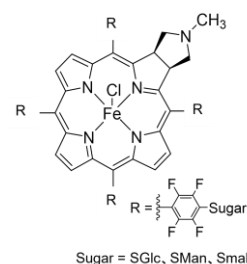


Figure 1 $\text{FeCl}(\text{TFPC})\text{-Sugar}$.

Scheme 1

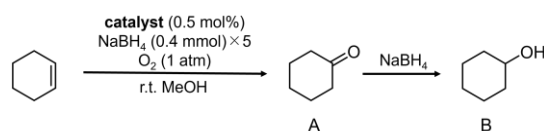


Table 1 Oxygenation reaction of cyclohexene

catalyst	substrate (%)	A (%)	B (%)	total	TON
$\text{FeCl}(\text{TFPC})$	28	3	69	100	144
$\text{FeCl}(\text{TFPC})\text{-SMal}$	0	3	97	100	200

Keywords : Iron complex; Metal complex catalyst; Oxygenation

我々は、 $\text{Zn}(\text{TFPC})$ (H_2TFPC = 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminoethano) chlorin)が、ベンジルアミンの酸化反応の優れた触媒になることを報告している。¹⁾

本研究では、 H_2TFPC にグルコース、マンノース、およびマルトースを連結した配位子を合成し、糖連結フッ素化クロリンを配位子とする鉄錯体 (Figure 1, $\text{FeCl}(\text{TFPC})\text{-SGlc}$, $\text{FeCl}(\text{TFPC})\text{-SMan}$, $\text{FeCl}(\text{TFPC})\text{-SMal}$) を合成した。これらの錯体を触媒として、酸素雰囲気下、水素化ホウ素ナトリウム共存下で、オレフィンの酸素化反応を行ったところ、特に、シクロオレフィン類の酸素化反応において、糖を連結していない $\text{FeCl}(\text{TFPC})$ と比較して、高効率で触媒反応が進行することを明らかにしたので報告する (Scheme 1, Table 1)。

(1) K. Marui, K. Moriwaki, H. Akashi, A. Nomoto, M. Ueshima, S. Yano and A. Ogawa, *Synthesis*, **2016**, 48(1), 31 - 42.

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

📅 2024年3月19日(火) 15:45 ~ 17:15 🏢 ポスター会場4(理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P4-2vn] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

◆ 日本語

[P4-2vn-01]

有機分子の電気化学的メチル化の開発

○ばん澤 翔也¹、森井 佑真¹、嵯峨 裕¹、神戸 徹也¹、近藤 美欧^{1,2,3}、正岡 重行¹ (1. 大阪大学、2. 東京工業大学、3. JSTさきがけ)

◆ 日本語

[P4-2vn-02]

プロトン電子共役移動反応の量子トンネルを使ったエネルギー変換に関する研究

○中山 辰史¹、宇野 文二² (1. 岐阜薬科大学、2. 岐阜医療科学大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-03]

アリル位置換アルケンのヒドロホウ素化反応における π 面選択性と反応機構○小川 渉太郎¹、高岡 要¹、金野 大助¹ (1. 高知大)

◆ 日本語

[P4-2vn-04]

N-置換ピロールのトリシアノビニル化反応における配向性と反応機構○飛鷹 絢子¹、佐々木 義章¹、高橋 大空¹、有澤 佐織¹、谷 涼太¹、金野 大助¹ (1. 高知大)

◆ 日本語

[P4-2vn-05]

Pt/TiO₂によるスチレン誘導体のジシアノメチル化反応の開発○武田 凌¹ (1. 都城工業高等専門学校)

◆ 日本語

[P4-2vn-06]

シクロデキストリンをキラル源とした円偏光発光分子の創出

○高司 健太郎¹、重光 孟¹、木田 敏之¹ (1. 阪大)

◆ 日本語

[P4-2vn-07]

抗マラリア薬キニーネ光増感一重項酸素のカテコール関連化合物による生成抑制

○吉本 雄翔¹、八木 幹雄²、菊地 あづさ² (1. 横浜国立大学 理工学府、2. 横浜国立大学 工学研究院)

◆ 日本語

[P4-2vn-08]

可視光LED使用によるPETによって脱保護される新たなリン酸保護基の開発

○村上 葵¹、山脇 夢彦¹ (1. 福井工業高等専門学校)

◆ 日本語

[P4-2vn-09]

ジアリールエテン-サブポルフィラジンハイブリットの開発と光化学特性

○民谷 虹晴¹、武藤 太一²、山田 美穂子²、河合 壯²、高木 阿久斗¹、水谷 義¹ (1. 同志社大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-10]

1,3-ジアリールテトラゾリウム系蛍光性メソイオン化合物の発光特性と機構研究

○松川 裕太¹、民秋 均¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-11]

ビス-1,8-ナフタルイミド誘導体およびその類縁体の合成と円偏光発光特性

○直江 麻美¹、江口 詩織¹、高島 弘¹、今井 喜胤²、藤内 謙光³、山崎 祥子⁴、中田 栄司⁵ (1. 奈良女子大学、2. 近畿大学、3. 大阪大学、4. 奈良教育大学、5. 京都大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-12]

ペリレンジイミド誘導体の可視光駆動型 π 拡張反応の開発とその位置選択性

○宮野 伸吾¹、法月 健真¹、藤本 圭佑¹、仙石 哲也¹、高橋 雅樹¹ (1. 静岡大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-13]

1,10-フェナントロリン誘導体のプロトン化により誘起された八面体構造と発光特性

○高島 弘¹、吉川 直和¹、山崎 祥子²、藤内 謙光³、中田 栄司⁴ (1. 奈良女子大学、2. 奈良教育大学、3. 大阪大学、4. 京都大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-14]

光学活性7-イミノメチル置換インドールを配位したジフルオロボロン錯体の光学特性

○堀尾 亮佑¹、池下 雅広²、今井 喜胤³、津野 孝²、鈴木 聖香³ (1. 日大院生産工、2. 日大生産工、3. 近大院総理工)

◆ 日本語

[P4-2vn-15]

リン官能基が置換したBODIPYの合成と物性評価

○伊藤 大貴¹、山岸 翔太¹、藤本 圭佑¹、高橋 雅樹¹ (1. 静岡大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-16]

トリフェニルイミダゾール誘導体による一重項酸素センサーの開拓

○福岡 悠奈¹、倉品 鷹人¹、八木 幹雄¹、菊地 あづさ¹ (1. 横浜国立大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-17]

熱安定なスティッフスチルベン骨格の改変による新しい光応答性分子スイッチの開発

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

◆ 日本語

[P4-2vn-18]

トリアジン骨格を有する有機化合物が示す室温長寿命りん光

○杉本 真也¹、青木 大輔¹、谷口 竜王¹、唐津 孝¹ (1. 千葉大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-19]

コングロメレートを形成する結晶が室温長寿命りん光に与える影響

○丹野 亨志郎¹、青木 大輔¹、谷口 竜王¹、坂本 昌巳¹、唐津 孝¹ (1. 千葉大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-20]

N-置換-*o*-アルキニルアニリン誘導体の光環化を経由する複素環合成○若松 寛¹、白濱 理沙¹、中村 輝晃¹、大前 陽太郎¹ (1. 岡山理科大学)

◆ 日本語

[P4-2vn-21]

フォノンの放出・吸収過程としての内部転換: 振電相互作用定数とエネルギーギャップの依存性

○佐藤 徹^{1,2}、大田 航^{1,2}、上島 基之³ (1. 京都大学福井謙一記念研究センター、2. 京都大学大学院工学研究科、3. 株式会社MOLFEX)

◆ 日本語

[P4-2vn-22]

アクリジニウム系有機光レドックス触媒を利用したフェナントレン誘導体の酸化反応

○安井 菫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)

◆ 日本語

[P4-2vn-23]

光誘起電子移動で生ずる過渡的および持続的一電子 σ 結合型ラジカルカチオン○和田 佳成太¹、高安 凌平¹、大垣 拓也¹、松井 康哲¹、池田 浩¹ (1. 阪公大)

◆ 日本語

[P4-2vn-24]

SIB用負極材料としてのターフェニルトリカルボン酸塩の合成と評価

○鴨打 悠希¹、高橋 海七太¹、藪内 直明²、宮坂 誠¹ (1. 東京電機大学、2. 横浜国立大学)

有機分子の電気化学的メチル化反応の開発

(阪大院工¹・東工大院理²・JST さきがけ³)○ばん澤 翔也¹・森井 佑真¹・嵯峨 裕¹・神戸 徹也¹・近藤 美欧^{1,2,3}・正岡 重行¹

Development of the electrochemical methylation reaction of organic molecules. (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Tokyo Tech., ³JST PRESTO)○Shoya Banzawa,¹ Yuma Morii,¹ Yutaka Saga,¹ Tetuya Kambe,¹ Mio Kondo,^{1,2,3} Shigeyuki Masaoka.¹

The 'magic methyl effect' is a significant technology that can dramatically improve the activity of pharmaceuticals through the introduction of methyl groups into the structure. Among them, methylation of unactivated C(sp³)-H bonds serves as an attractive strategy because unactivated C(sp³)-H bonds exist in versatile pharmaceuticals. However, there have been few examples to achieve methylation of unactivated C(sp³)-H bonds. In this study, we aimed to develop the electrochemical methodology for the methylation reaction of unactivated C(sp³)-H bonds under mild conditions by using a versatile and safe methylation reagent. In this presentation, the details of the reaction development will be given.

Keywords : *Electrochemical Synthesis ; Methylation; Magic Methyl Effect*

「マジックメチル効果」は、医薬分子へのメチル基導入によって、分子の構造柔軟性及び標的タンパク質との相互作用を制御することで、医薬活性を劇的に向上しうる最先端の創薬技術¹⁾である。その中でも医薬分子に汎用的に存在し、かつ反応性の低い不活性 C-H 結合を自在にメチル化することは、様々な医薬分子に対する「マジックメチル効果」による活性の向上が見込めることから、魅力的な化学変換である。しかしながら、不活性 C-H 結合へのメチル化反応は困難な化学変換であり、これまでの報告例は数例²⁾に留まっている。加えてそれら先駆的報告例においても、危険な金属試薬や爆発性のある過酸の使用など過酷条件を必要としていた。

本研究では、汎用的かつ安全なメチル化試薬と電気化学的手法を組み合わせた、穏和条件における有機分子中不活性 C-H 結合のメチル化反応の開発を目的とした。反応開発の詳細について当日報告する。



1) J. Huang, Z. Chen, J. Wu, *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 10713–10732.

2) a) K. Feng, R. E. Quevedo, J. T. Kohrt, M. S. Oderinde, M. C. White, *Nature* **2020**, *580*, 621. b) A. Vasilopoulos, S. W. Krska, S. S. Stahl, *Science* **2021**, *372*, 398. c) L. F. T. Novaes, J. S. K. Ho, K. Mao, K. Liu, M. Tanwar, M. Neurock, E. Villemure, J. A. Terrett, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1187. d) E. Mao, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2787.

プロトン電子共役移動反応の量子トンネルを使ったエネルギー変換に関する研究

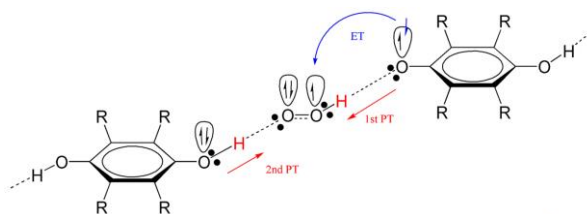
(岐阜薬大¹、岐阜医療科学大薬²) ○中山 辰史¹・宇野 文二²

Study on energy conversion via quantum tunneling of proton-coupled electron transfer (¹Department of Pharmacy, Gifu Pharmaceutical University, ²Department of Pharmacy, Gifu University of Medical Science) ○Tatsushi Nakayama,¹ Bunji Uno²

Living organisms achieve highly efficient energy conversion through quantum tunneling of proton-coupled electron transfer (PCET) reactions. Among them, the 2PCET (concerted two-proton coupled electron transfer) reaction between superoxide ($O_2^{\cdot-}$) and hydroquinone (H_2Q) derivatives exhibits particularly efficient electron transfer^{1,2)} and is expected to be used industrially as a new energy conversion technology. In this study, we aimed to elucidate the factors that further improve the efficiency of the 2PCET reaction between H_2Q derivatives and $O_2^{\cdot-}$ using electrochemical and computational methods. We analyzed the 2PCET reaction between electrogenerated $O_2^{\cdot-}$ and methyl and chloro substituted H_2Q derivatives in DMF solvent, and observed that the 2PCET reaction was promoted by both of the substituents. The electronic inductive effect (I effect) of electron-donating/withdrawing substituents suppresses/promotes proton transfer and promotes/suppresses electron transfer ($+I/-I$), resulting in a net leveling of I effect and enhanced resonance effect for the 2PCET.

Keywords : *proton-coupled electron transfer, superoxide radical anion, electrochemistry, computational chemistry, hydroquinone derivatives*

生物は、プロトン電子共役移動 (PCET) 反応の量子トンネルを介した高効率なエネルギー転換を実現している。その中で、スーパーオキシド ($O_2^{\cdot-}$) とハイドロキノン (H_2Q) の間の 2PCET (2 プロトンと 1 電子の協奏移動) 反応¹⁾は、特に効率的な電子移動を具現化し、新規のエネルギー転換技術として産業活用が期待される。当研究は、電気化学・計算化学手法を用い、 $H_2Q-O_2^{\cdot-}$ 間の 2PCET 反応を更に効率化する要素を解明する。DMF 溶媒中で酸素の一電子還元により電解生成させた $O_2^{\cdot-}$ とメチル基・クロル基を置換した H_2Q 類の 2PCET 反応を解析し、置換基効果により効率化する様子を観測した。電子供与性/吸引性の置換基の電子誘起効果 (I 効果) は、プロトン移動を抑制/促進し電子移動を促進/抑制するが、PCET 反応では I 効果が水平化により相殺され、共鳴効果 (R 効果) が作用していることが明らかとなった。



1) Reactivities of 1,2-, 1,3-, and 1,4- Dihydroxynaphthalenes toward Electrogenerated Superoxide in *N,N*-Dimethylformamide through Proton-coupled Electron Transfer. T. Nakayama, B. Uno, *Electrochim.Acta.* **2022**, 436, 141467.

アリル位置換アルケンのヒドロホウ素化反応における π 面選択性と反応機構

(高知大院総合) ○小川 渉太郎・高岡 要・金野 大助

π -Facial Selectivity and Reaction Mechanism of the Hydroboration of Allylic Substituted Alkenes (*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*) ○Shotaro Ogawa, Kaname Takaoka, Daisuke Kaneno

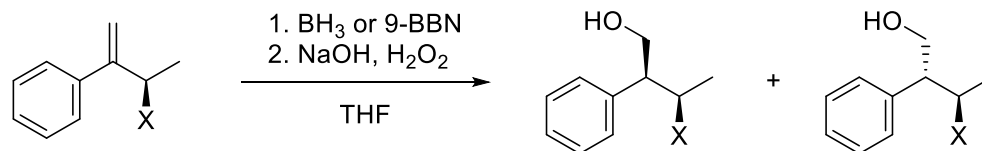
Hydroboration of terminal olefin which afford the primary alcohol with anti-Markovnikov adduct selectively is useful and important process in organic synthesis. π -Facial selectivities and reactivities of hydroboration of 3-substituted 2-phenyl-1-butenes were examined with BH_3 and 9-BBN in THF. It was revealed that selective trends were reversed in hydroboration by BH_3 or 9-BBN. MO calculation analysis of the mechanism of this reaction suggested that the reverses of π -facial selectivities result from intra- and intermolecular steric repulsion of the reacting species. Further structural analysis by MO calculation suggested that for substrates with oxygen substituents, the formation of intramolecular hydrogen bonds in the transition state structure would strongly affect the selectivity.

Keywords : Hydroboration; π -Facial Selectivity; MO Calculation

立体選択性の制御及び予測は有機合成上非常に有用であり、様々な反応における選択性発現機構の理論的解明が活発に行われている。本研究では、アリル位に置換基を有するアルケンのヒドロホウ素化反応における、 π 面選択性発現機構の解明を目的として、アリル位に置換基を有する鎖状アルケンモデル分子として実験及び分子軌道計算を用いて解析を行った。

まず、モデル基質となる 2-フェニル-1-ブテン類を種々合成し、 BH_3 及び 9-BBN によるヒドロホウ素化反応を行い、置換基及びヒドロホウ素試薬の違いによる π 面選択性の変化を調査した。その結果、 BH_3 を用いた場合と 9-BBN を用いた場合で選択性の逆転が見られた。更に、アリル位に酸素置換基を持つ基質と持たない基質においても選択性の逆転が見られた。

また、この反応について分子軌道計算を行い、詳細な反応機構の解析を試みたところ、 π 面選択性の変化は、ヒドロホウ素試薬の立体構造の違いや、アリル位置換基が酸素置換基を有する場合に形成される分子内水素結合に起因することが分かった。



X = OMe, OPh, OTBS, OH,
Et, ^tBu, Cl, SMe

N-置換ピロールのトリシアノビニル化反応における配向性と反応機構

(高知大院総合¹・高知大理²) ○飛鷹 絢子¹・佐々木 義章¹・高橋 大空²・有澤 佐織²・谷 涼太²・金野 大助¹

Regioselectivity and Reaction Mechanism on Tricyanovinylolation Reaction of *N*-Substituted Pyrroles (¹*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*, ²*Faculty of Science, Kochi University*) ○Ayako Hidaka,¹ Yoshiaki Sasaki,¹ Sora Takahashi,² Saori Arisawa,² Ryota Tani,² Daisuke Kaneno¹

The reactivity and regioselectivity of the substitution reaction between pyrroles and tetracyanoethylene are affected by the substitution of nitrogen atoms in the pyrrole ring. Reaction mechanism analysis based on molecular orbital calculations suggested that the reaction actually proceeds via a stable intermediate, which was observed experimentally.

Keywords : Pyrrole Derivatives; Regioselectivity; Reaction Mechanism; Solvent Effect; Molecular Orbital Calculation

芳香族ヘテロ環化合物であるピロールは、テトラシアノエチレン(TCNE)によって容易に求電子置換反応を起こしトリシアノビニル体を生成することが知られているが^[1], 生成物であるトリシアノビニル体は 2 位置換体と 3 位置換体の混合物であり, その生成比は窒素上の置換基や反応に用いた溶媒種によって大きく変化する。本研究では, 様々な *N*-置換ピロールのトリシアノビニル化における反応速度の変化や配向性を実験により検証し, 量子化学計算を用いて反応機構を明らかにすることを目的とした。

溶媒にアセトンを用いて実験を行った結果, *N* 上の置換基によって反応速度は大きく異なり, 無置換やアルキル基の場合では室温で反応が進行した一方で, ベンゼン環を有する置換基が導入された場合では, 室温条件下では反応は進行せず, 加温が必要であった。配向性については, 無置換の場合は 2 位置換体が優先的に得られたのに対し, 置換基が導入された場合では 3 位置換体が優位に生成された。

N-置換ピロールのトリシアノビニル化反応 (アセトン溶液中)				
R	time (h)	temp.	Product ratio(%) ^a	
			2 位置換体	3 位置換体
H	1	r.t.	63	37
CH ₃	1	r.t.	21	79
<i>i</i> -Pr	1	r.t.	-	100
Phenyl	24	reflux	-	100
Benzyl	24	reflux	-	100

^aDetermined by ¹H NMR spectroscopy.

[1] V. N. Driehkov, L. N. Sobenina, T. I. Vakul'skaya, I. A. Ushakov, A. I. Mikhaleva, B. A. Trofimov, *Synthesis*, **2008**, 16, 2631.

Pt/TiO₂によるスチレン誘導体のジシアノメチル化反応の開発

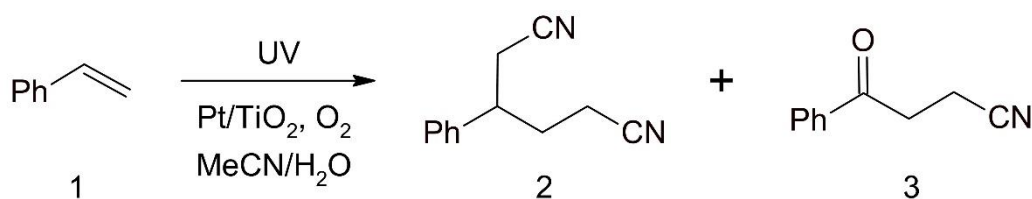
(都城高専) ○武田凌・畠山楓花・岡部勇二・山下敏明

Development of dicyanomethylation of styrene derivatives over platinum-loaded TiO₂ (*National Institute of Technology(KOSEN), Miyakonojo College*) ○Ryo Takeda, Huka Hatakeyama, Yuji Okabe, Toshiaki Yamashita

Cyano-containing compounds are used as precursors in pharmaceuticals and polymer synthesis, since cyano groups can be easily converted to various functional groups. Yoshida et al. found that photocyanomethylation of benzene and cyclohexane using Pd/TiO₂.¹⁾ On the other hand, we found that photocyanomethylation of styrene (**1**) with MeCN in the presence of Pt/TiO₂ results in the formation of dinitrile (**2**) and γ -ketonitrile (**3**), resulting in the 1,2-functionalization reaction of two cyanomethyl or carbonyl groups into **1** (Scheme. 1). The ratios of **2** and **3** formation depended on the catalyst used and the dissolved oxygen. In addition, the reaction was adapted to various styrene derivatives. Density functional theory (DFT) calculations were also performed to clarify the reaction mechanism.

Keywords : Dicyanomethylation; Styrene; Acetonitrile; Pt/TiO₂

シアノ基は様々な官能基に容易に変換できるため、シアノ基含有化合物は医薬品や高分子合成における前駆体として利用されている。吉田らは、Pd/TiO₂を用いて、ベンゼンやシクロヘキサンの光シアノメチル化反応を見出している¹⁾。一方、当研究室ではスチレン(**1**)の光シアノメチル化反応を行うと、ジニトリル(**2**)および γ -ケトニトリル(**3**)を合成することができ、ワンポットでシアノメチル基やカルボニル基の2つを**1**に導入する1,2-官能基化反応を見出した (Scheme. 1)。**2**と**3**の生成比は、用いる触媒および溶存酸素に依存することがわかった。また、本反応が種々のスチレン誘導体にも適応できることを確認し、反応機構を明らかにするために密度汎関数理論 (DFT) 計算を実行した。



Scheme. 1 Dicyanomethylation of styrene (**1**)

1) E. Wada, T. Takeuchi, Y. Fujimura, A. Tyagi, T. Kato, H. Yoshida, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7, 2457.

シクロデキストリンをキラル源とした円偏光発光分子の創出

(阪大院工) ○高司 健太郎・重光 孟・木田 敏之

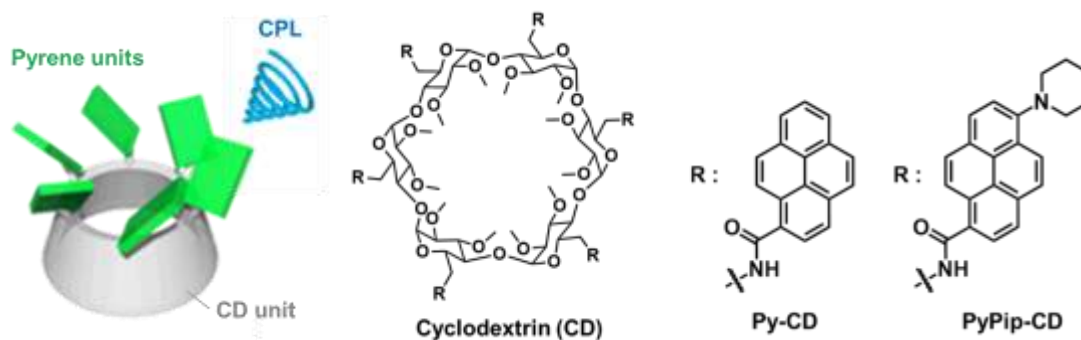
Development of molecules exhibiting circularly polarized luminescence based on cyclodextrins as a chiral source (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)

○Kentaro Takaji, Hajime Shigemitsu, Toshiyuki Kida

Circularly polarized luminescence (CPL) holds potential for diverse applications in 3D displays and biosensing. Consequently, CPL-active organic molecules with superior brightness and anisotropy have been intensely required. Our group has successfully developed a cyclodextrin (CD) derivative featuring multiple pyrenyl groups, exhibiting a robust CPL property ($g_{\text{lum}}: 1.2 \times 10^{-2}$, $\Phi = 0.39$). However, further enhancement in CPL properties is crucial for the practical applications. In this study, we synthesized a novel CD incorporating a push-pull type pyrene with high quantum yield. The CPL properties of CDs bearing pyrenyl units will be discussed.

Keywords: Circularly polarized luminescence; Chirality; Chiroptical properties; Cyclodextrin; Polycyclic aromatic compound

円偏光発光 (CPL)は3Dディスプレイやバイオセンシングなどの様々な分野への応用が期待されており、高輝度かつ高異方性の CPL を示す材料が求められている。これまでに、ビナフチルやペリレン骨格などを有する様々なキラル分子の CPL 特性についての研究が行われてきた。しかしながら、CPL 分子を実際に応用するためにはさらなる CPL 特性の向上が必要である。我々はシクロデキストリン(CD)に複数のピレンを修飾した分子を合成し、優れた CPL 特性を示すこと ($g_{\text{lum}}: 1.2 \times 10^{-2}$, $\Phi = 0.39$) を明らかにしてきた¹⁾。本研究では、更なる CPL 特性の向上を目指し、高い量子収率が期待される電子求引性のアミド基と電子供与性のピペリジル基を有する push-pull 型ピレン²⁾を修飾した **PyPip-CD** を合成し、CPL 特性を評価した。本発表では、無置換ピレンを修飾した **Py-CD** と円偏光発光特性を比較し、置換基が与える影響を議論する。



1) H. Shigemitsu, K. Kawakami, Y. Nagata, R. Kajiwara, S. Yamada, T. Mori, T. Kida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202114700.

2) Y. Niko, Y. Cho, S. Kawauchi, G. Konishi, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 36480.

抗マラリア薬キニーネ光増感一重項酸素のカテコール関連化合物による生成抑制

(¹横浜国大院理工) ○吉本 雄翔¹・八木 幹雄¹・菊地 あづさ¹

Suppression of Quinine, an Antimalarial Drug, Photosensitized Singlet Oxygen Generation by Catechol Related Molecules (¹*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*) ○Yuto Yoshimoto,¹ Mikio Yagi,¹ Azusa Kikuchi¹

The cinchona alkaloid quinine (QN) is well known for its pharmaceutical applications as an antimalarial. QN has affinity for melanin and accumulates in melanin-rich areas of the body, eye, hair and skin. These tissues are frequently exposed to solar radiation and artificial light. Energy transfer from the lowest photoexcited triplet state of QN to ground-state oxygen generates singlet oxygen. Singlet oxygen shows a characteristic phosphorescence band at 1274 nm. In this study, we have studied the suppression of QN-sensitized singlet oxygen generation by catechol related molecules through the measurements of time-resolved near IR phosphorescence.

Keywords: Quinine; Catechol; Singlet oxygen

抗マラリア薬のキニーネ (QN) はメラニンとの親和性が高く、皮膚などにおいて光に曝露されやすい¹⁾。QN は励起三重項エネルギーを基底状態の酸素分子に移動させ一重項酸素を生成する光増感分子である^{2,3)}。一重項酸素は 1274 nm に特異的な微弱りん光を発する。本研究では、パルスレーザー励起による時間分解近赤外発光測定を行い、カテコール関連化合物を用いて QN 光増感一重項酸素生成を抑制する方法について検討した。一重項酸素の生成抑制機構を明らかにするために、過渡吸収測定を行った。QN は pK_a 値に従って中性 (QN), 一プロトン付加体 (QNH⁺) および二プロトン付加体 (QNH₂²⁺) となるため、溶液の pH を変化させて測定を行った。

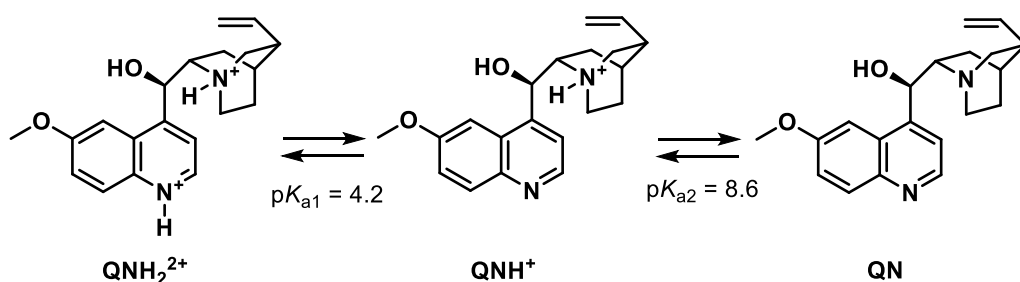


Figure 1. Molecular structures of QN, QNH⁺, and QNH₂²⁺.

- 1) S. Kristensen et al., *J. Photochem. Photobiol. B* **1994**, 26, 87.
- 2) A. G. Morten et al., *Photochem. Photobiol.* **1999**, 69, 282.
- 3) Y. Suzuki, M. Yagi, A. Kikuchi, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2023**, 22, 2851.

可視光 LED 使用による PET によって脱保護される新たなリン酸保護基の開発

(福井工業高等専門学校¹⁾ ○村上 葵¹・山脇 夢彦¹

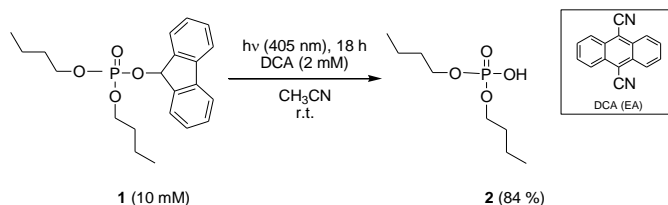
New Phosphate Protecting Group Deprotected by PET Using Visible LED (¹*National Institute of Technology, Fukui College*) ○Aoi Murakami,¹ Mugen Yamawaki,¹

Nucleic acid molecules are extremely difficult to synthesize because they decompose easily in the presence of heat or water. New protective groups that can be deprotected under mild conditions are needed. We have reported a desorption reaction based on photoinduced electron transfer (PET) through a two-molecule photoredox system using electron donor (ED) and electron acceptor (EA) molecules using visible light. In this study, we developed new PET-deprotected protecting groups for organophosphorus compounds.

An acetonitrile solution (CH₃CN) containing protecting phosphate **1** (10 mM) and 9,10-dicyanoanthracene (DCA, 2 mM) under an argon atmosphere for 18 h at room temperature was irradiated (18 W Blue LED) to yield deprotected phosphate **2** in a high yield (84%). The byproduct of acetonitrile added via the Ritter reaction to the fluorene eliminated by PET was confirmed by GC-MS measurements. The use of 1,2,4,5-tetracyanobenzene as an electron acceptor resulted in the formation of CT complexes with fluorene to improve photodeprotection. **Keywords** : nucleic acid; organophosphorus compounds; two-molecule visible organic photoredox catalyst; photoinduced electron transfer

核酸分子は熱や水で容易に分解し合成は極めて難しいため、穏和な条件下で脱保護可能な新しい保護基が求められている。当研究室では、可視光を用いて電子供与体と電子受容体の光誘起電子移動反応 (PET) を利用した脱離反応を報告している¹⁾。本研究では、PET を用いた有機リン化合物に対する新たな保護基の開発を行った。

リン酸ジブチルにフルオレンを導入したリン酸保護化合物 **1** と 9,10-ジシアノアントラセン (DCA) をアセトニトリル中で室温 Ar 雰囲気下、18 W Blue LED (405 nm) の光を 18 時間照射したところ、フルオレンが脱離し脱保護体 **2** が 84 % の収率で得られた。GC-MS 分析結果から、副生成物としてフルオレンが脱離した後にカチオン経路によって、溶媒であるアセトニトリルが脱離したフルオレンに Ritter 反応で付加した化合物が生成していることがわかった。電子受容体として 1,2,4,5-テトラシアノベンゼンを用いた場合、CT 錯体形成により高効率で反応が進行することを確認した。



1) M. Yamawaki, Y. Okita, T. Yamamoto, T. Morita, Y. Yoshimi, *Tetrahedron* **2017**, 73, 7239-7244.

ジアリールエテン-サブポルフィラジンハイブリットの合成と分光特性

民谷 虹晴¹、水谷 義¹、河合 壯²、山田 美穂子²、高木 阿久斗¹、武藤 太一²

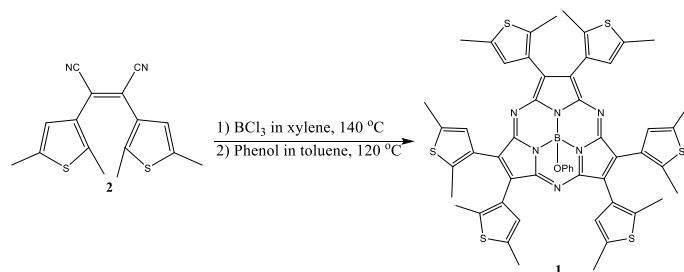
(1. 同志社大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

Nanari Tamiya¹, Tadashi Mizutani¹, Tsuyoshi Kawai², Mihoko Yamada², Akuto Takagi¹, Taichi Muto²

(1. Doshisha University, 2. Nara Institute of Science and Technology)

Diarylethene derivatives are well-known photochromic compounds, which have attracted much attention because of their potential technological applications in optical recording. The switching properties of these derivatives can be modulated by hybridization with other dyes. Tian et al. reported that the hybrid of diarylethene and porphyrazine showed photochromism. We prepared the hybrid of subporphyrazine and diarylethene. We found that a new band appeared at around 700 nm in the UV-vis spectrum after irradiation with 365 nm light.

ジアリールエテン誘導体はフォトクロミック化合物であり、光記録への技術的応用が期待されている。これを他の色素と複合化することでフォトクロミズムを制御できる可能性があり、ポルフィラジンとジアリールエテンのハイブリットがフォトクロミズムを示すことが報告された。今回サブポルフィラジンとジアリールエテンのハイブリットを合成したところ、365nm の光を照射すると 700nm 付近に新しい吸収バンドが出現した。



1 H. Tian, *et al.*, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 918.

2 Z. Li, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, *493*, 215325.

3 M. S. Rodríguez-Morgade, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 354.

1, 3-ジアリールテトラゾリウム系蛍光性メソイオン化合物の発光特性と機構研究

(立命館大生命科学) ○松川 裕太・民秋 均

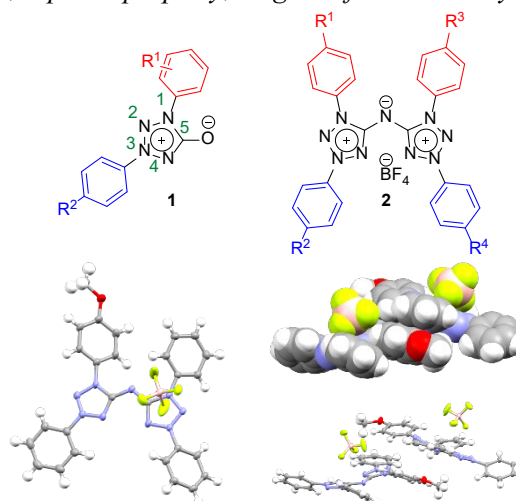
Investigation of fluorescence properties and the emission mechanism of mesoionic 1,3-diaryltetrazolium compounds

(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Yuta Matsukawa, Hitoshi Tamiaki

Mesoionic compounds are dipolar five- or six-membered heterocyclic betaines where both the negative and positive charge are delocalized and cannot be represented satisfactorily by any one polar structure. We previously synthesized tetrazolium mesoionic olates **1** and bistetrazolioamides **2** bearing methoxy group(s) at the 1- and/or 3-phenyl groups and disclosed their high fluorescence quantum yields up to 81%. Here, their fluorescence spectra were measured and the quantum yields were determined under various acid concentrations. Their molecular structures were analyzed by single crystal X-ray diffraction to reveal the intermolecular interactions based on arrangement of the molecules. Their theoretical calculations were examined to disclose the photophysical processes of these emissive tetrazolium mesoionic compounds.

Keywords : Electronic absorption; Fluorescence; Optical property; Organic fluorescent dye; Betaines

我々はこれまでに、単一の極性構造で表現し得ない複素5-6員環ベタイン (= メソイオン)¹⁾のうち、テトラゾリウム系メソイオンの一種であるオレート **1** およびビステトラゾリオアミド **2** (右図) が、CH₂Cl₂ 中において 81%の高い量子収率で強い蛍光性を示すことを明らかにした。^{2,3)} 今回は、プロトン濃度や溶媒といった外的要因へのスペクトル依存性を調べるために、種々の溶媒中で酸(無)添加条件下での紫外可視吸収と蛍光発光/励起スペクトル測定を行った。また、単結晶 X 線構造解析によって結晶中における分子配列に基づく分子間相互作用を明らかにしたほか、量子化学計算により溶液中のスペクトルにおける吸収極大の帰属を行い、これらテトラゾリウム系蛍光性メソイオン化合物の光物理過程を解明したので報告する。



2a: R¹ = OMe, R² = R³ = R⁴ = H

R = 5.46%, wR = 14.26%, GOF = 1.07

単斜, P2₁/n, Z = 4, α = γ = 90°, β = 91.605°,

a = 18.572 (2), b = 7.4503 (7), c = 19.025 (2)

1) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by McNaught, A. D. and Wilkinson, A. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

2) Y. Matsukawa, H. Tamiaki, 103rd CSJ Annual Meeting (2023), 2023, K604-2am, Chiba.

3) Y. Matsukawa, H. Tamiaki, IKCOC-15, 2023, PB(C)-20, Kyoto.

ビス-1,8-ナフタリイミド誘導体およびその類縁体の合成と円偏光発光特性

(奈良女大理¹・近畿大理工²・阪大院工³・奈良教育大⁴・京大エネ研⁵) ○直江麻美¹・江口詩織¹・高島弘¹・今井喜胤²・藤内謙光³・山崎祥子⁴・中田栄司⁵

Synthesis and Circularly Polarized Emission Properties of Bis-1,8-Naphthalimide Derivatives and Their Analogues (¹Nara Women's University, ²Kindai University, ³Osaka University, ⁴Nara University of Education, ⁵Kyoto University) ○ Mami Naoe,¹ Shiori Eguchi,¹ Hiroshi Takashima,¹ Yoshitane Imai,² Norimitsu Tohnai,³ Shoko Yamazaki,⁴ Eiji Nakata⁵

When excimer luminescent molecules containing planar polycyclic aromatic hydrocarbon chromophores are in a chiral environment, one can usually expect to observe a strong CPL. We have studied the luminescence properties of optically active bis-1,8-NI derivatives (*D,L*-LybNI, *D,L*-LyMebNI) and their reference compounds (*D,L*-NorNI) in several solvents as shown in Fig. 1 and 2 for comparison. The CPL spectra of *D,L*-LybNI and *D,L*-LyMebNI all showed relatively large $|g_{lum}|$ values in the highly polar solvents of MeCN and MeOH, and the $|g_{lum}|$ values in MeCN for *D,L*-LyMebNI were $1.9 \times 10^{-3}(D)$ and $1.6 \times 10^{-3}(L)$, respectively. We successfully observed an effective CPL derived from intramolecular excimer formation. With the aim of observing intramolecular excimer formation in various solvents and CPLs exhibiting higher $|g_{lum}|$ values, we have synthesized analogues of optically active bis-1,8-NI derivatives with further extended π -electron planes.

Keyword : Optical Properties; Fluorescence; Naphthalimide; Circularly Polarized Luminescence; Excimer

円偏光発光 (CPL) を発する有機発光色素は、その光物理的挙動により大きな注目を集めており活発に研究されている。平面性の多環芳香族炭化水素発色団を含むエキシマー発光分子がキラルな環境にある場合、通常強い CPL の観察が期待できる。これまでに、Fig 1,2 に示したような光学活性ビス-1,8-NI 誘導体(*D,L*-LybNI, *D,L*-LyMebNI)およびその参照化合物(*D,L*-NorNI)の発光特性について、いくつかの溶媒中での比較検討を行った。CPL スペクトルは、*D,L*-LybNI, *D,L*-LyMebNI でいずれも MeCN と MeOH の高極性溶媒中で比較的大きい $|g_{lum}|$ 値を示し、*D,L*-LyMebNI における MeCN 中での $|g_{lum}|$ 値はそれぞれ $1.9 \times 10^{-3}(D)$, $1.6 \times 10^{-3}(L)$ であった。分子内エキシマー形成由来の効果的な CPL の観測に成功した。また、様々な溶媒での分子内エキシマー形成と、より高い $|g_{lum}|$ 値を示す CPL を観測することを目的として、光学活性ビス-1,8-NI 誘導体の π 電子平面をさらに拡張させた類縁体の合成を行った。

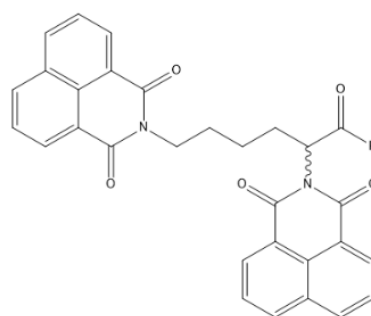


Fig.1. Structures of *D,L*-LybNI (R=OH) and *D,L*-LyMebNI (R=OCH₃).

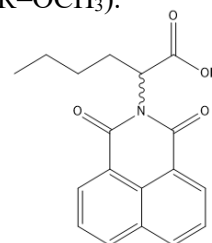


Fig.2. Structure of *D,L*-NorNI.

ペリレンジイミド誘導体の可視光駆動型 π 拡張反応の開発とその位置選択性

(静岡大工¹) ○宮野 伸吾¹・法月 健真¹・藤本 圭佑¹・仙石 哲也¹・高橋 雅樹¹
 Development of Visible-light-induced π -Extension of Perylene Diimide Derivatives and its Regioselectivity (¹ Faculty of Engineering, Shizuoka University) ○Shingo Miyano,¹ Kenshin Norizuki,¹ Keisuke Fujimoto,¹ Tetsuya Sengoku,¹ Masaki Takahashi¹

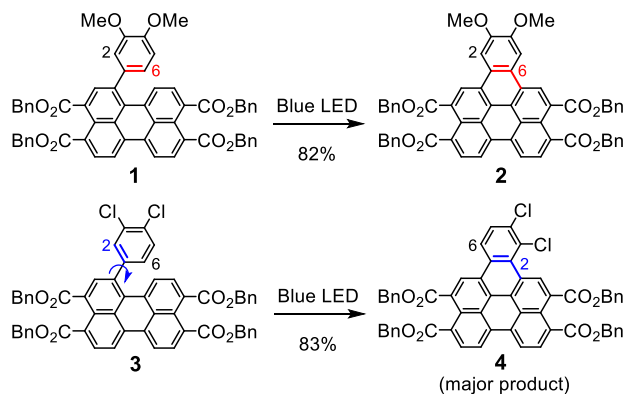
Perylene diimides are attractive functional molecules as luminescent materials and organic semiconductors. Visible-light-induced π -extension is one of the useful chemical modifications, which proceeds via photochemical electrocyclic reaction followed by oxidative dehydrogenation.

In this work, we revealed that the π -extension reaction of perylene tetraester (PTE) **1**, which contains a 3,4-dimethoxyphenyl group, proceeds regioselectively at the 6-position of the aryl group to afford symmetric isomer **2** by only irradiating a blue LED (8.6 W, 465 nm). On the other hand, the cyclization reaction of 3,4-dichlorophenyl-substituted PTE **3** proceeded selectively at the 2-position, resulting in the preferential formation of the asymmetric isomer **4**. Experimental and theoretical investigations for various PTEs with different aryl groups revealed that the π -extension reactions proceed regioselectively at positions with higher double bond character.

Keywords : Perylene Diimide, Photocyclization, Regioselectivity, Luminescent Material, Organic Semiconductor

ペリレンジイミド誘導体は発光材料・半導体材料として有用であり、化学修飾による様々な機能化が可能である。有用な修飾反応の一つに可視光照射による π 拡張反応が挙げられ、電子環状反応-脱水素化を経由した π 拡張反応が円滑に進行することが知られている。

本研究では、3,4-ジメトキシフェニル基を有するペリレンテトラエステル (PTE) **1** の π 拡張反応が青色 LED (8.6 W, 465 nm) の照射のみで円滑に進行し、アリール基の 6 位で環化した対称異性体 **2** が選択的に得られることを見出した。一方、3,4-ジクロロフェニル基を有する **3** の環化反応は 2 位選択的に進行し、非対称異性体 **4** が優先的に得られた。様々なアリール基を持つ PTE の光環化反応について実験的および理論的考察を行ったところ、置換基によってアリール基上の結合交替に差が生じ、より二重結合性の高い位置で選択的な環化反応が進行することを明らかにすることができた。



1, 10-フェナントロリン誘導体のプロトン化により誘起された八面体構造と発光特性

(奈良女大理¹・奈良教育大²・阪大院工³・京大エネ研⁴) ○高島 弘¹・吉川 直和¹・山崎 祥子²・藤内 謙光³・中田 栄司⁴

1,10-Phenanthroline-Based Octahedra Induced by Protonation of a Nitrogen Atom: Structures and Emission Properties

(¹Faculty of Science, Nara Women's University, ²Nara University of Education, ³Graduate School of Engineering, Osaka University, ⁴Institute of Advanced Energy, Kyoto University) ○ Hiroshi Takashima,¹ Naokazu Yoshikawa,¹ Shoko Yamazaki,² Norimitsu Tohnai,³ Eiji Nakata⁴

Although a few metal-free octahedral compounds based on nitrogen-containing ligands are known, the realization of mixed ligand compounds remains difficult. To obtain an improved understanding of this class of compounds, two new octahedral compounds, [(tmphenH)(phen)]PF₆, and [(tmphenH)(tmphen)]PF₆ (where tmphen = 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline and phen = 1,10-phenanthroline), were synthesized. The relationship between the emission properties, as evaluated using experimental measurements and theoretical calculations, and structures of the protonated compounds was studied. In addition, differences between the atomic charge distributions and geometries in the ground and singlet excited states were investigated using density functional theory calculations. Both complexes formed hydrogen-bonded octahedrons in acetonitrile solution, even in the excited state. Furthermore, in [(tmphenH)(tmphen)]PF₆, the addition of a methyl substituent suppressed thermal vibrations, resulting in a higher emission intensity.

Keywords : Octahedral Compound; Phenanthroline; Planarity; Hydrogen Bond; Emission

含窒素配位子に基づくメタルフリーな八面体化合物はいくつか知られているが、混合配位子化合物の実現は依然として困難である。このクラスの化合物の理解を深めるために、2つの新しい八面体化合物、[(tmphenH)(phen)]PF₆と[(tmphenH)(tmphen)]PF₆ (tmphen = 3,4,7,8-テトラメチル-1,10-フェナントロリン、phen = 1,10-フェナントロリン)を合成した¹⁾。本研究では、実験的測定と理論計算により、発光特性とプロトン化化合物の構造との関係を調べた。さらに、基底状態と一重項励起状態における原子電荷分布と形状の違いを密度汎関数理論(DFT)計算により調べた。

[(tmphenH)(phen)]PF₆と[(tmphenH)(tmphen)]PF₆はともにアセトニトリル溶液中では励起状態でも水素結合した八面体を形成していた。さらに、[(tmphenH)(tmphen)]PF₆においては、メチル置換基を追加することによって、熱振動が抑制され発光強度が高くなることが明らかになった。

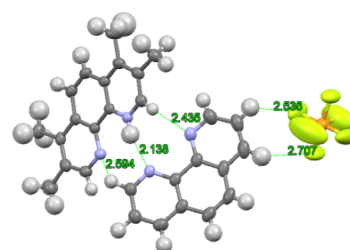


Figure. Crystal structure of [(tmphenH)(phen)]PF₆.

1) N. Yoshikawa, S. Yamazaki, A. Nakaoku, Y. Manabe, N. Tohnai, E. Nakata, H. Takashima, *ChemistrySelect*, **2023**, 8, e202303561.

光学活性 7-イミノメチル置換インドールを配位した ジフルオロボロン錯体の光学特性

(日大院生産工¹・日大生産工²・近大院総理工³) ○堀尾 亮佑¹・池下 雅広²・今井義胤³・鈴木聖香³・津野 孝²

Chiroptical properties of difluoroboron complexes with optically-active-7-iminomethylindole ligands (¹*Graduate School of Industrial Technology, Nihon University*, ²*College of Industrial Technology, Nihon University*, *Graduate school of Science and Engineering, kindai University*)
○Ryosuke Horio,¹ Masahiro Ikeshita,² Yoshitane Imai,³ Seika Suzuki,³ Takashi Tsuno²

The *N*[^]*N* ligands (**1-3**) are composed of an indole and an imino group bearing chiral-alkyl chain, similar to the 2,2-dipyrrromethne (*N*[^]*N*) ligand in BODIPY, which is well-known as a good fluorescent dye. The boron complexes (**4-6**) prepared using ligands **1-3** is expected to have high quantum yields and CPL properties.

先に本研究室ではイミノ基にキラリティーを導入した Schiff 塩基(*O*[^]*N*)ホウ素錯体の円偏光発光(CPL: Circularly Polarized Luminescence)について検討し、イミノ基上のキラリティーが異方性因子に十分に影響を与える知見を得ている¹⁾。本主題中の *N*[^]*N* 配位子(**1-3**)は、良好な蛍光色素として知られている BODIPY の 2,2-dipyrrromethne (*N*[^]*N*)配位子と似たインドール環とイミノ基から構成されており、さらにイミノ基のアルキル部位にキラリティーを導入したものである。配位子 **1-3** を用い調製されるホウ素錯体(**4-6**)は、高い発光収率と CPL 特性が期待される。今回、**4-6** の発光特性について報告する。

合成したホウ素錯体 **4-6** の円二色性 (CD)スペクトルを測定したところ、350 nm から 430 nm の範囲で *R* 体は正、*S* 体は負のコットン効果を示した。また、**4-6** は DCM 中で緑色から青色の発光 (Figure 1) を示し、固体状態では DCM 中と比較してブルーシフトした。**4,5** の DCM 中における CPL は、*R* 体は正、*S* 体は円偏光発光を示し、異方性因子(g_{lum} 値)は **4** が 1.2×10⁻³ であり、**5** は 2.1×10⁻³ と求められた。

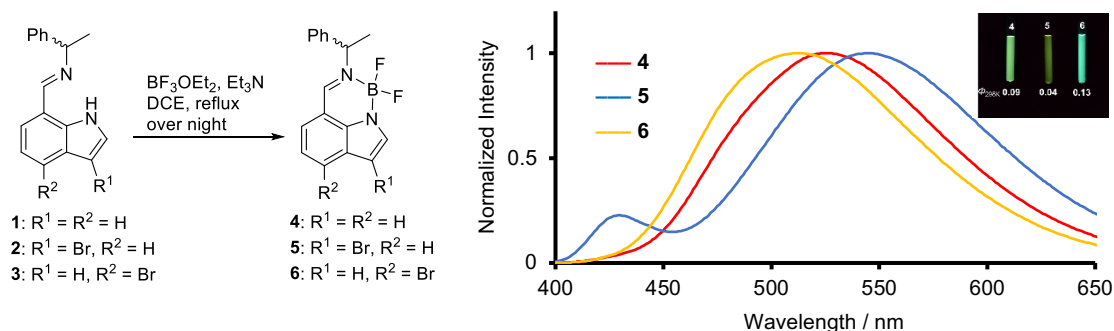


Figure 1. Fluorescence spectra of **4-6** (2.0×10⁻⁴ M) in DCM

- 1) M. Ikeshita, T. Suzuki, K. Matsuda, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 15502. M. Ikeshita, H. He, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *RSC Adv.* **2022**, 12, 34790. M. Ikeshita, T. Oka, M. Kitahara, S. Suzuki, Y. Imai, T. Tsuno, *Chem. Lett.* **2023**, 52, 556. M. Ikeshita, T. Oka, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *ChemPhotoChem*, **2023**, 7, e202200318.

リン官能基が置換した BODIPY の合成と物性評価

(静岡大工¹) ○伊藤 大貴¹・山岸 翔太¹・藤本 圭佑¹・高橋 雅樹¹

Synthesis and Characterization of BODIPY with Phosphorus-based Substituents (¹*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) ○Daiki Ito,¹ Shota Yamagishi,¹ Keisuke Fujimoto,¹ Masaki Takahashi¹

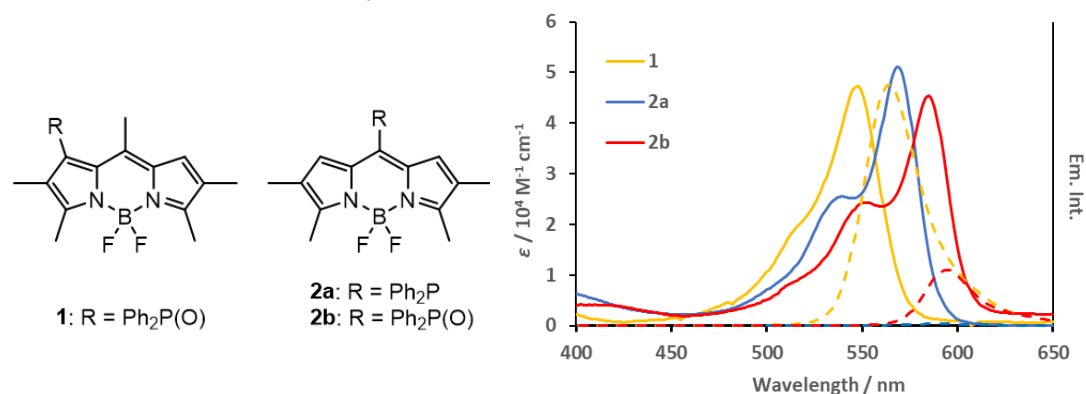
Boron dipyrromethene (BODIPY) is an attractive fluorescent material in the field of imaging applications due to its high stability and fluorescent quantum yield, and its chemical modification allows for various functionalizations. In this study, we developed novel BODIPY derivatives by introducing phosphorus-based substituents which are capable of coordinating to metal atoms and imparting strong electron-accepting properties.

The synthesis of **1**, with a phosphorus-substituent at the 1-position, was achieved through a palladium-catalyzed phosphinylation of the corresponding bromide. Additionally, the synthesis of compounds **2a** and **2b**, with phosphorus-substituent at the 8-position, was achieved through aromatic nucleophilic substitution reactions. Investigation of the optical and redox properties revealed that the phosphino group in **2a** quenched the luminescence, while compounds **1** and **2b** retained highly luminescent property. Furthermore, the substitution effect was more pronounced at the 8-position than at the 1-position, highlighting that **2b** displayed higher electron-accepting properties.

Keywords : Boron-dipyrromethene; phosphino group; phosphinyl group; fluorescent property; electron-accepting property

ボロンジピロメテン (BODIPY) は高い安定性と発光量子収率を有することからイメージング応用において有用な発光色素であり、その化学修飾により様々な機能化が可能である。本研究では、金属原子への配位能や強い電子受容性の付与が可能なリン官能基を導入することにより、新規 BODIPY 誘導体の開発を試みた。

リン官能基を 1 位に導入した BODIPY **1** の合成は対応する臭素体に対するパラジウム触媒を用いたホスフィニル化反応により達成した。また、8 位に導入した化合物 **2a**, **2b** の合成は芳香族求核置換反応により達成した。合成した化合物の光学特性および酸化還元電位を調査した結果、ホスフィノ基を有する **2a** はその発光性が消失する一方で、ホスフィニル基を有する **1**, **2b** は高い発光性を保持することが分かった。また、置換基効果は 1 位よりも 8 位において大きく、**2b** がより高い電子受容性を示すことが明らかとなった。



トリフェニルイミダゾール誘導体による一重項酸素センサーの開拓

(¹横浜国大理工, ²横浜国大院理工) ○福岡 悠奈¹・倉品 鷹人²・八木 幹雄²・菊地 あづさ²

A Singlet Oxygen Sensor Bearing Triphenylimidazole (¹College of Engineering Science, Yokohama National University, ²Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University)○Yuna Fukuoka,¹ Takato Kurashina,² Mikio Yagi,² Azusa Kikuchi²

The accumulation of singlet oxygen (¹O₂) and the consequent oxidative stress produced may lead to skin damage and accelerated aging. ¹O₂ shows a characteristic phosphorescence band at 1274 nm. The imidazole structures exist in many purines such as guanosine, xanthine, theophylline, and the reactions with ¹O₂ take place by attack on the imidazole portion. The study of the detection of ¹O₂ to investigate the loss mechanism of biological activity by photosensitized oxidation of imidazole ring is of great interest. In this study, we have synthesized novel ¹O₂ sensors, triphenylimidazole (TPI) derivatives, and studied the reaction with ¹O₂ through the measurements of fluorescence and time-resolved near IR phosphorescence.

Keywords: 2,4,5-Triphenylimidazole; Singlet oxygen sensor

グアノシン, キサンチン, テオフィリンのような多くのプリン誘導体の部分構造であるイミダゾールは一重項酸素(¹O₂)と反応し, エンドペルオキシド体を経て, ヒドロペルオキシド体を生成することが報告されている¹⁻³⁾。イミダゾール部位の光増感酸化による生理活性機能失活機構解明には, ¹O₂ との反応を感度良く簡便に定量検出する方法が求められる。¹O₂ の検出方法の一つに, ¹O₂ とアントラセンの[4+2]環化付加反応によるエンドペルオキシド体生成を利用した蛍光応答型 ¹O₂ センサーが報告されてる⁴⁻⁷⁾。

本研究では, TPI 誘導体 (Figure 1) のイミダゾール部位の ¹O₂ 光酸化反応特性に着目し, 蛍光応答型 ¹O₂ 検出方法について検討した。¹O₂ は 1274 nm に特異的な微弱りん光を発するため, TPI 誘導体によるローズベンガル光増感 ¹O₂ 消光についてパルスレーザー励起による時間分解近赤外発光測定から確認した。

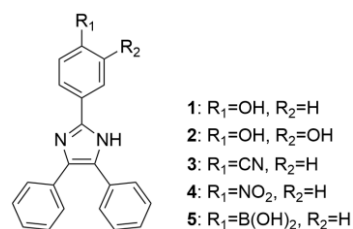


Figure 1. Molecular structures of TPI derivatives.

- 1) P. Kang, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9629.
- 2) T. Matsuda, I. Saito, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 3273–3276.
- 3) M. Tomita, M. Irie, T. Ukita, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 4933–4936.
- 4) N. Umezawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2899.
- 5) A. Gomes, E. Fernandes, J. L. F. C. Lima, *J. Biochem. Biophys. Methods* **2005**, 65, 45.
- 6) S. Kim, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11707.
- 7) S. K. Pedersen et al., *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 3079.

熱安定なスティッフスチルベン骨格の改変による新しい光応答性分子スイッチの開発

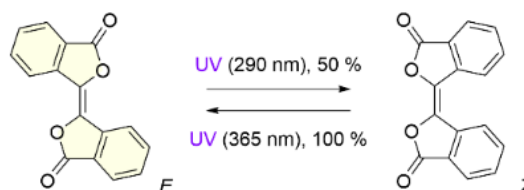
(広島大工¹・広島大院先進理工²) ○黒川漱石¹・今任景一²・兼田直輝²・今榮一郎²・大山陽介²

Development of New Photoswitches by Modifying Thermally Stable Stiff-Stilbene Skeleton
(¹*School of Engineering, Hiroshima University*, ²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Soseki Kurokawa,¹ Keiichi Imato,² Naoki Kaneda,² Ichiro Imae,² Yousuke Ooyama²

Molecular photoswitches have been widely used as molecular machines due to the small structures, simple motions, and the advantages of photostimulation. Particularly, stiff stilbene (SS) attracts considerable attention as a photoswitch offering large structural changes and high thermal stability, and its use started recently.¹⁾ We found that sterically hindered stiff stilbene (HSS), in which the surround of the central C=C bond in the SS skeleton is modified with four methoxy groups, shows higher photoisomerization yields and larger motions than SS and still has high thermal stability (half-life = ca. 1000 years at room temperature).²⁾ However, the photoisomerization yields, thermal stability, and durability are not enough for practical use. In this study, we aim to develop new photoswitches that improve the above properties by modifying the SS skeleton. We found that an SS-based photoswitch, in which the ethylene groups in the two five-membered rings were changed to the ester bonds, was thermally stable and reversibly isomerized by photoirradiation.

Keywords: *Molecular Switch; Molecular Machine; Photoisomerization; Thermal Stability*

光可逆的に異性化する分子スイッチは、小さな構造やシンプルな動き、光刺激の利点などから分子マシンとして広範な分野で利用されている。その中でもスティッフスチルベン (SS) は、大きな構造変化と高い熱安定性を有する分子スイッチとして注目され、最近になって利用が始まった¹⁾。我々は SS の中心 C=C 結合周辺に 4 つのメチル基を修飾したヒンダードスティッフスチルベン (HSS) が SS に比べて、より高い光異性化率や大きな構造変化を示し、同時に高い熱安定性(室温半減期 = 約 1000 年)を持つことを見出した²⁾。しかし、HSS でも光異性化率や熱安定性、耐久性などは実用に十分ではなかった。そこで本研究では、SS 骨格の改変により上記課題を解決した新しい分子スイッチを開発することを目的とした。今回、SS 骨格の 5 員環エチレンをエステル結合に変換した分子が熱安定な分子スイッチとして可逆的に光異性化することを見出した。



1) D. Villarón, S. J. Wezenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13192.

2) K. Imato, A. Sasaki, A. Ishii, T. Hino, N. Kaneda, K. Ohira, I. Imae, Y. Ooyama, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 15762; K. Imato, A. Ishii, N. Kaneda, T. Hidaka, A. Sasaki, I. Imae, Y. Ooyama, *JACS Au* **2023**, *3*, 2458.

トリアジン骨格を有する有機化合物が示す室温長寿命りん光

(千葉大院工) ○杉本 真也・青木大輔・谷口 竜王・唐津 孝

Persistent Room-Temperature Phosphorescence of Compounds with triazine skeleton
(Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Masaya Sugimoto, Daisuke Aoki,
Tatsuo Taniguchi, Takashi, Karatsu

Persistent room-temperature phosphorescence (pRTP) is important for imaging applications. Although efficiency and brightness of pRTP is crucial, however, the design of pRTP is difficult because the detailed mechanism of pRTP is still unclear. In this study, we found that a series of compounds with triazine skeleton without metals and heavy atoms showed pRTP and have different luminescence properties such as emission wavelength, quantum yield and lifetime depending on the substituents. The purpose of this study is to elucidate the mechanism of pRTP by prepared crystals using a group of compounds with triazine skeleton. Emission characteristics was investigated and discussed by measurement of emission spectrum, single-crystal XRD, and TD-DFT calculation.

Keywords : triazine; persistent Room-Temperature Phosphorescence (pRTP), single crystal X-ray structure analysis

有機化合物の光照射により生成した一重項励起状態からの発光を蛍光、項間交差を経て、三重項励起状態からの発光をりん光と呼ぶ。りん光の中でも特に、固相、室温大気下で発光寿命が 100 ms を超えるりん光は「室温長寿命りん光 (persistent room-temperature phosphorescence; pRTP)」と呼ばれ、近年注目されている。金属や重原子を用いない有機りん光材料は、低コストで低毒性などの利点があり、バイオイメージングやデータの暗号化などへの応用が期待されている。しかし、pRTP を示す分子の報告例は多くなく、発現メカニズムも未解明な点が多く残るため、分子設計が困難である。

本研究では、トリアジン骨格を有する化合物群 (Fig.1) において pRTP の発現を確認し、置換基の変化によりそれぞれ異なる発光特性を有することを確認した。これら化合物群において、単結晶 X 線構造解析、TD-DFT 計算を用いて発光特性の差異の要因となる要素を調査することで、pRTP の詳細な発現メカニズムの解明を目指した。

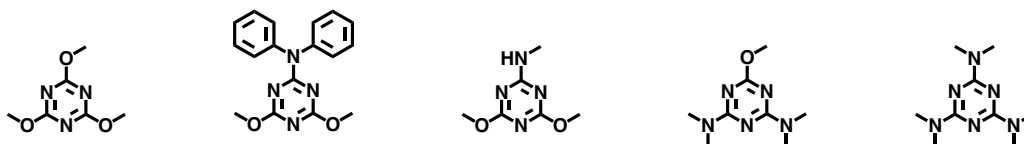


Fig.1 Some of the investigated compounds with triazine skeletons

コングロメレートを形成する結晶が室温長寿命りん光に与える影響

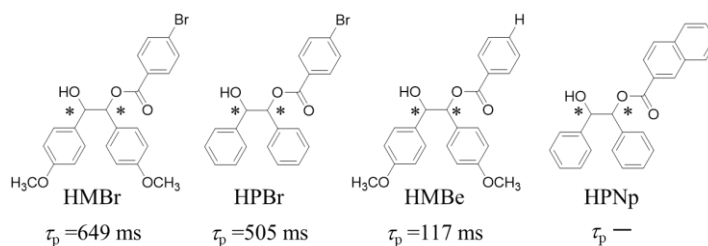
(千葉大院工) ○丹野 亨志郎・青木 大輔・谷口 竜王・坂本 昌巳・唐津 孝
 Effect of crystals forming conglomerates on Persistent Room-Temperature Phosphorescence
 (Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Kyoshiro Tanno, Daisuke Aoki, Tatsuo Taniguchi, Masami Sakamoto, Takashi Karatsu

The luminescence characteristics of persistent Room-Temperature Phosphorescence (pRTP) from monoacylated hydrobenzoin derivatives having various substituents were investigated. It has been reported that monoacylated hydrobenzoins have different crystal states depending on the substituent. In this study, it was also confirmed that acylated derivatives of hydrobenzoin have different crystal structures. By investigating the phosphorescence characteristics of these materials, we elucidated the crystal structure that contributes to pRTP characteristics.

Phosphorescence lifetimes (τ_p) of HMBr, HPBr, HMBe, and HPNp (structures showed below the text), all of which are derivatives of monoacylated hydrobenzoin, were measured in the crystalline state, and it was observed that HMBe had significantly smaller phosphorescence lifetimes than others. HPNp crystal is observed to be conglomerate, but the other three crystals were observed to be racemic by single crystal X-ray structure analyses. It was observed that the molecular structure of HMBe, which has a short phosphorescence lifetime, is significantly different from other molecular structures, suggesting that the decrease in the emission lifetime is due to this molecular structure and its effect on intermolecular interaction in the crystal.

Keywords : conglomerate, persistent Room-Temperature Phosphorescence, single crystal X-ray crystallography, monoacylated benzoin

有機発光材料は低コスト、低環境負荷という利点を持ち、多岐にわたり研究されている。その中でも固体状態で 100 ms 以上の寿命を持つりん光を室温長寿命りん光 (pRTP) と呼び、応用が期待されている。しかし、一方でりん光を発する有機化合物の分子設計には未解明な部分が多く残されているという課題点がある。本研究では置換基によって異なる結晶状態を有することが報告されている、モノアシル化ヒドロベンゾインについて発光特性調査を行った。いずれもモノアシル化ヒドロベンゾインの誘導体である HMBr, HPBr, HMBe, HPNp (下図参照, *印は不斉炭素原子) のりん光寿命(τ_p)を結晶状態で測定したところ, HMBe のりん光寿命は著しく小さいことが観測された。また, 単結晶 X 線構造解析にて HPNp はコングロメレート結晶であり, 他の3つはラセミ結晶であることが観測された。また, りん光寿命の短い HMBe の分子構造が他の分子構造と大きく異なることが観測され, 発光寿命の低下はこの分子構造と, それに基づく分子間相互作用への影響に起因することが示唆された。



N-置換-*o*-アルキニルアニリン誘導体の光環化を経由する複素環合成

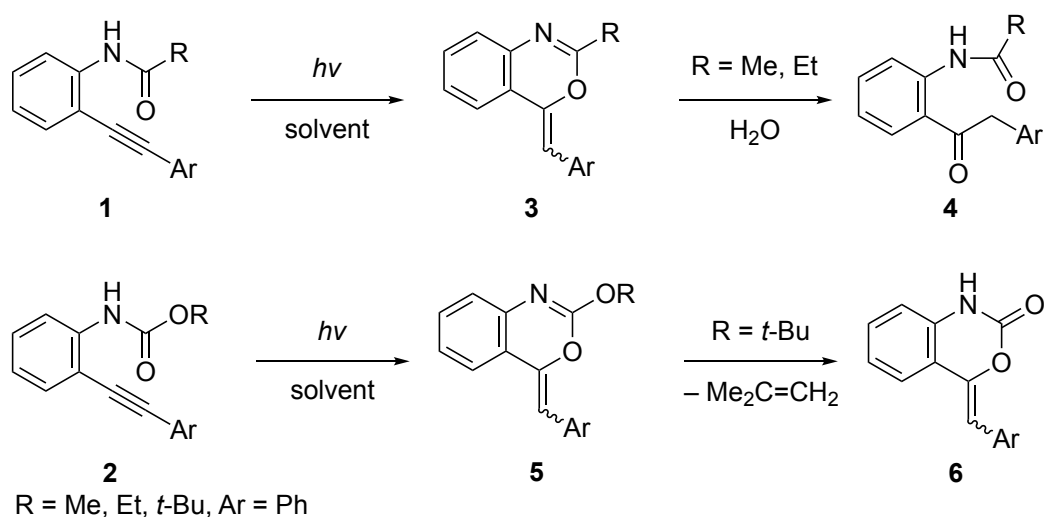
(岡山理大理) ○若松 寛・白濱 理沙・中村 輝晃・大前 陽太郎

Synthesis of Heterocyclic Compounds by Photocyclization of *N*-Substituted-*o*-alkynylaniline Derivatives (*Faculty of Science, Okayama University of Science*) ○Kan Wakamatsu, Risa Shirahama, Teruaki Nakamura, Yotaro Omae

We reported photoreaction of *o*-alkynylaniline or its *N*-sulfonyl derivatives produced indole derivatives (*5-endo-dig*), while for the *N*-acyl derivatives **1** ($\lambda > 280$ nm, 2 h, in toluene) NMR analysis revealed the formation of benzoxazine derivatives **3** (*6-exo-dig*), and **3** was successfully isolated (94%) at R = *t*-Bu.¹⁾ In this work, the carbamate ester **2** was irradiated under the same conditions, and the corresponding benzoxazine **5** was obtained with an isolation yield of 61–62% at R = Me, Et. Instead, at R = *t*-Bu, the dealkylated product **6** (benzoxazinone) was obtained with an isolation yield of 63%. The reaction mechanism will be discussed with both experimental product analysis and DFT calculation.

Keywords: Organic Photoreaction, Intramolecular Cyclization, Benzoxazine, Computational Chemistry

o-アルキニルアニリンまたはその *N*-スルホニル誘導体の光反応ではインドール誘導体 (*5-endo-dig*) を生成するが、*N*-アシル誘導体 **1** ではトルエン中光照射 ($\lambda > 280$ nm) 2 時間後の NMR 解析でベンゾオキサジン誘導体 **3** (*6-exo-dig*) の生成が認められ、R = *t*-Bu では **3** の単離に成功している (収率 94%) .¹⁾ 今回、カルバミン酸エステル **2** を同条件で光反応させたところ、R = Me, Et ではベンゾオキサジン **5** が単離収率 61–62%、R = *t*-Bu では脱アルキル化したベンゾオキサジノン **6** が単離収率 63% で得られた。本発表では反応機構を生成物解析および DFT 計算結果をもとに考察する。



1) 若松, 川原, 大前, 白濱, 中村, 山田, 第 33 回基礎有機化学討論会 (2023), 岡山, 1P104.

フォノンの放出・吸収過程としての内部転換： 振電相互作用定数とエネルギーギャップの依存性

(京大福井セ¹・京大院工²・MOLFEX³) ○佐藤 徹^{1,2}・大田 航^{1,2}・上島 基之³

Internal Conversion as a Phonon-Emission/Absorption Process: Role of Vibronic Couplings and Energy Gap (¹Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University, ³MOLFEX, Inc.) ○Tohru Sato,^{1,2} Wataru Ota,^{1,2} Motoyuki Uejima³

An analytical expression for the rate constant of internal conversion (IC) was derived based on the crude adiabatic representation. All vibrational modes were considered to be on an equal footing in the rate constant expression. Based on this expression, we investigated the role of vibronic couplings and electronic energy gap in IC processes, using 9-fluorenone as an illustrative example. Vibrational modes with strong off-diagonal vibronic coupling constants (VCCs) give rise to non-radiative transitions. In contrast, vibrational modes with strong diagonal VCCs constitute the final vibronic states that accept the excess electronic energy between the initial and final electronic states. Therefore, vibrational modes are classified into promoting and accepting modes based on their roles. We identified important promoting modes responsible for one-phonon emission and accepting modes that contribute greatly to the final state. A Franck-Condon envelope, which describes the density of final vibronic states, explains the dependence of the rate constant on the electronic energy gap. VCC can be visualized as a spatial distribution of its density form, i.e., vibronic coupling density (VCD). The VCD concept is expected to facilitate the design of functional molecules with IC processes understood in terms of electronic states and vibrational modes.

Keywords : *Nonradiative Transition; Internal Conversion; Vibronic Coupling*

粗断熱表現を用いたフェルミの黄金律に基づき、分子の全振動モードを考慮した内部転換速度定数の解析的表式を導出した^{1,2)}。内部転換は振電相互作用を駆動力としたフォノン放出過程とみなせる。得られた解析的表式により、振電相互作用の選択則に基づきながら、振動モードをフォノン放出に関与するモード（促進モード）と電子励起エネルギーを受け取るモード（受容モード）に分類することができる。また、終振電状態の状態密度を表すフランク・コンドン包絡線により、速度定数のエネルギーギャップ依存性を説明することができる。粗断熱表現を用いることで、振電相互作用の起源を振電相互作用密度³⁾により明らかにし、内部転換を制御した分子設計に応用することが可能である。計算によって得られた9-フルオレノンの内部転換速度定数は実験値を良く再現した。

1) W. Ota, M. Uejima, T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 582.

2) W. Ota, M. Uejima, N. Haruta, T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.

3) T. Kato, N. Haruta, and T. Sato, *Vibronic Coupling Density: Understanding Molecular Deformation* (Springer, 2021).

アクリジニウム系有機光レドックス触媒を利用したフェナントレン誘導体の酸化反応

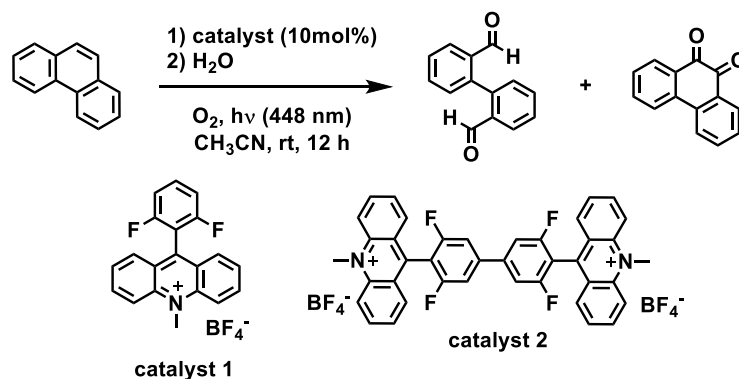
(兵庫県立大院工) ○安井 菖・川瀬 毅・西田 純一

Oxidation reactions of phenanthrene derivatives using organic acridinium-type photo-redox catalyst (*Grad. School of Engineering, University of Hyogo*) ○Shou Yasui, Takeshi Kawase, Jun-ichi Nishida

Organic synthesis under mild condition using visible light is attracting great attention. It is known that acridinium dyes exhibit high oxidizing ability when irradiate with visible light and can be used as photocatalyst for one-electron oxidation of substrates.¹⁾ Since they are a non-metallic molecule and the reaction proceeds at room temperature, they are an extremely important catalyst from the perspective of green chemistry. We have discovered a new oxidation reaction using an acridinium catalyst with an orthodifluorobenzene skeleton. Oxidation products made from phenanthrene are important intermediates for functional compounds, but they are synthesized under harsh conditions using chromium-oxide based reagents and ozone. This time, we have demonstrated that photoredox catalyst can be used in reaction to obtain these intermediates. Furthermore, we investigated the synthesis of new acridinium compounds.

Keywords : *Acridinium; photoredox catalyst; oxidation reaction; phenanthrene; visible light photocatalyst*

可視光線を利用した温和な条件での有機合成が注目されている。アクリジニウム色素は、可視光照射に際して高い酸化力を発現し、基質の一電子酸化光触媒として利用できることが知られている。¹⁾ 非金属分子であり、常温で反応が進行するため、グリーンケミストリーの観点からも非常に重要な触媒である。私たちはオルトジフルオロベンゼン骨格を持つアクリジニウム触媒を利用した新しい酸化反応を見いだした。フェナントレンを原料とした酸化生成物は機能性化合物の重要な中間体であるが、酸化クロム系試薬やオゾンを利用した強い条件で合成されている。今回光レドックス触媒がこれらの中間体を得る反応に利用できることを明らかにした。さらに新しいアクリジニウム系化合物の合成も検討した。



1) S. Fukuzumi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15999–16006

光誘起電子移動で生ずる過渡的および持続的一電子 σ 結合型ラジカルカチオン

(阪公大院工) ○和田 佳成太・高安 凌平・大垣 拓也・松井 康哲・池田 浩
 Transient and Persistent One-electron σ -Bonded Radical Cations Generated by Photoinduced Electron Transfer (*Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ.*) ○Kanata Wada, Ryohei Takayasu, Takuya Ogaki, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda

A radical cation $1^{+\bullet}$ generated by an electron-transfer reaction of a diary-substituted cage compound **1** (Fig.) has a property of one-electron σ -bond.¹ Generally, radical cations are thermodynamically more stable when they have a large number of strong electron-donating groups. In fact, the radical cation $1a^{+\bullet}$ having an *N,N*-diphenylamino (Ph_2N) group is stable enough to be isolated.² However, the radical cation $1b^{+\bullet}$ having two Ph_2N groups are not isolated because of its facile rearrangement reaction.³ In this study, to investigate more systematically into substituent effects on radical cations $1^{+\bullet}$, we conducted photoinduced and non-photoinduced electron-transfer reactions of **1b–g** with various electron-donating groups. As a result, the lifetime and absorption wavelength of $1c^{+\bullet}$ – $1g^{+\bullet}$ become longer in the order of increasing the electron-donating ability of aryl groups. In the presentation, we will give the details of the properties of $1^{+\bullet}$, including the result of the density functional theory calculations. **Keywords:** Laser Flash Photolysis; Back Electron Transfer; Lifetime; Rearrangement Reaction; Hammett Plot

ジアリール置換かご型化合物**1**の電子移動反応で生ずるラジカルカチオン $1^{+\bullet}$ (Fig.)は、一電子 σ 結合性を有する¹。一般にラジカルカチオンは強い電子供与基を数多く有するほど熱力学的に安定である。実際、*N,N*-ジフェニルアミノ (Ph_2N) 基を一つ有するラジカルカチオン $1a^{+\bullet}$ は単離される²。しかし、 Ph_2N 基を二つ有するラジカルカチオン $1b^{+\bullet}$ は転位反応を速やかに起こすため単離されない³。そこで本研究では、 $1^{+\bullet}$ の安定性に対する置換基効果を系統的に調査すべく、種々の電子供与基をもつアリール誘導体**1b–g**の光誘起および非光誘起による電子移動反応を行った。その結果、アリール基の電子供与性が増大する順に、 $1c^{+\bullet}$ – $1g^{+\bullet}$ は長寿命化し、その吸収は長波長化した。発表では密度汎関数理論計算の結果も含め、 $1^{+\bullet}$ の特性について詳細に議論する。

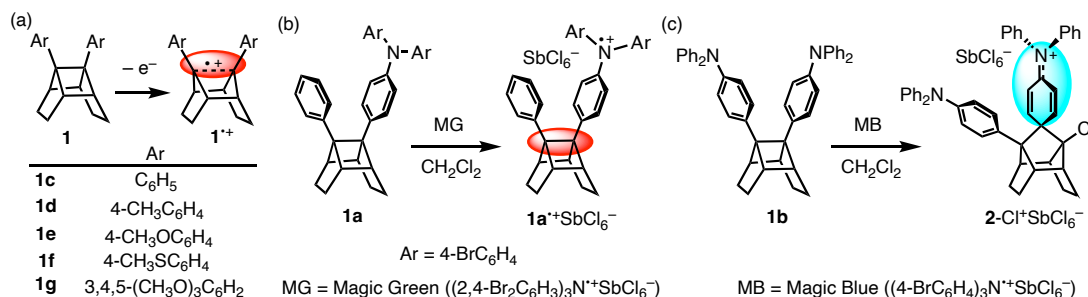


Fig. Generation of (a) $1^{+\bullet}$ from **1**, (b) $1a^{+\bullet}\text{SbCl}_6^-$ from **1a** with MG and (c) $2\text{-Cl}^{+\bullet}\text{SbCl}_6^-$ from **1b** with MB.

1) Ikeda, H. Unpublished data. 2) 大垣, 松井, 池田ら, 第 47 回有機電子移動化学討論会要旨集, O-7, 2023. 3) Kuramoto, Y.; Matsui, Y.; Ikeda, H. *et al. Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 4366–4369.

SIB 用負極材料としてのターフェニルトリカルボン酸塩の合成と評価

(東電大工¹・東電大院²・横国大³) ○鴨打 悠希¹・高橋 海七太²・藪内 直明³・宮坂 誠²

Sodium salt of terphenyl carboxylate as an anode for Na-ion batteries were synthesized and investigated

(¹Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Tokyo Denki University,

²Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University

³Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University)

○Yuuki Kamochi¹, Kanata Takahashi², Yabuuchi Naoaki³, Makoto Miyasaka²

Today, Sodium-ion batteries (SIBs) are being developed as an alternative to Lithium-ion batteries (LIBs). However, it has been reported that the graphite anode material used in LIBs does not work in SIBs, and it is necessary to develop a new anode material for SIBs.

Our laboratory studying anode materials for SIBs, especially focusing on them extended with disodium terephthalate (Na₂TP)^{1),2)}. More recently, we advance research based on the report that carboxylate-introduced compounds in Na₂TP (TBC) improved cycling properties³⁾.

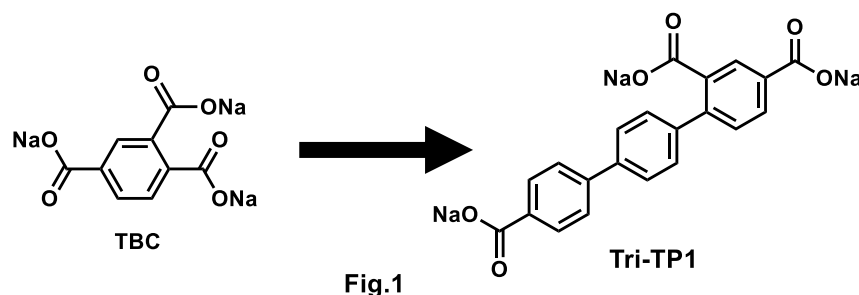
In this study, we synthesized **Tri-TP1**, and evaluated its electrochemical properties (**Fig.1**). In addition, **Tri-TP** isomers were compared their electrochemical properties for SIBs.

今日、リチウムイオン電池(LIB)の代替材料としてナトリウムイオン電池(SIB)の開発が進められている。しかし、LIB で用いられていた黒鉛負極材料は SIB では機能しないことが報告されており、新たな負極材料を開発する必要がある。

当研究室では SIB 用負極材料の研究を行っており、特に Hu らにより報告されたテレフタル酸二ナトリウム(Na₂TP)を拡張した負極材料に着目している^{1),2)}。

最近では、Luo らの Na₂TP にカルボキシレートを導入した化合物(TBC)はサイクル特性が向上するという報告をもとに研究を進めている³⁾。

本研究では **Tri-TP1** の合成及び電気化学特性評価を行った(**Fig.1**)。加えて、**Tri-TP** 異性体を比較し、電気化学特性の変化を SIB 用負極材料の面から評価する。



1) Hu, Y. *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2, 962-965.

2) Miyasaka, M. *et al.*, *Polymer J.*, **2022**, 54, 111-1118.

3) Luo, C. *et al.*, *J. Power Sources.*, **2020**, 453, 227904.

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

📅 2024年3月19日(火) 15:45 ~ 17:15 🏢 ポスター会場5(理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P5-2vn] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物, 新反応技術

◆ 日本語

[P5-2vn-01]

不斉共役付加反応による新規キラルリン含有β-アミノ酸前駆体合成法の開発

○三宅 航成¹、藤田 和樹¹、岩村 朱音¹、安川 直樹¹、中村 修一¹ (1. 名古屋工業大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-02]

キラルリン酸触媒を用いた2-ナフトール類とイミン類との不斉アザ-フリーデル-クラフツ-反応

○丸井 友貴¹、柳澤 章¹ (1. 千葉大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-03]

N-トリフルオロメタンスルホニルイミダゾールを用いるフェノール類の高化学選択的トリフリル化反応

○石川 桃子¹、寺澤 蘭丸¹、神田 萌乃夏¹、池部 絵美¹、藤山 幸子¹、平田 翼¹、波多野 学¹、新田 純基²、山崎 貴子²、富田 廉²、秋山 勝宏² (1. 神戸薬科大学、2. セントラル硝子株式会社)

◆ 日本語

[P5-2vn-04]

第三級アルキルハロゲン化物に対する立体選択的反応の検討

○土屋 直輝¹、西形 孝司¹ (1. 山口大学大学院)

◆ 日本語

[P5-2vn-05]

第二級アルコールとしてのボルネオールおよびイソボルネオールに対する効率的シリル保護基導入に関する研究

○平賀 良知^{1,2}、田山 馨彩²、杉浦 美桜²、高橋 侑希²、呂 保鶴¹、高木 隆吉³ (1. 広島工業大学大学院、2. 広島工業大学、3. 広島大学大学院)

◆ 英語

[P5-2vn-06]

水を主溶媒とする対称ジアルデヒドの選択的モノ酸化反応

Pullaiah Kattanguru¹、小川 連¹、鈴木 悠太郎¹、○庭山 聡美¹ (1. 室蘭工業大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-07]

金触媒によるプロパルギル位アリル化と環化異性化のタンデム反応

○堀野 良和¹、中川 翔太¹、村田 寧々¹、秋間 想太¹ (1. 公立千歳科技大)

◆ 日本語

[P5-2vn-08]

フッ素化ベンゾシクロブテノンのカルボニル部位の変換反応

○柏渕 城¹ (1. 群馬大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-09]

パラジウム触媒を用いた三成分連結反応によるホモアリルアルコール誘導体の合成

○夏堀 歩¹、赤川 美月¹、堀野 良和¹ (1. 公立千歳科技大)

◆ 日本語

[P5-2vn-10]

還元反応を抑制する α -ケトアミドのO-アルキル化反応の開発○安江 舞花¹、山本 彩輝¹、溝田 功¹ (1. 三重大院工)

◆ 日本語

[P5-2vn-11]

 α -イミノアミドの極性転換を活用するチアゾリジンアミド合成○神田 琴巳¹、清水 健弘¹、溝田 功¹ (1. 三重大院工)

◆ 英語

[P5-2vn-12]

有機触媒を用いるエナールとイサチンイミンのエナンチオ選択的[3+2]付加環化による5-スピロプロリン誘導体の合成

○劉 謙¹、工藤 一秋¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-13]

 α -ヒドラゾノケトンに対する極性転換反応を活用した1,4-オキサジン-2-オン合成○星合 希美¹、大島 慶二¹、溝田 功¹ (1. 三重大院工)

◆ 英語

[P5-2vn-14]

ペプチド触媒によるアルドール反応を用いた軸不斉ヘテロビアリールN-オキシドの動的速度論的光学分割

○TIAN JIAQI¹、工藤 一秋¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-15]

 α -イミノエステルの極性転換/ラジカル付加を活用する四級アミノエステル合成○伊藤 裕基¹、溝田 功¹ (1. 三重大院工)

◆ 英語

[P5-2vn-16]

クロロマロン酸ハーフエステルの脱炭酸縮合による α -クロロ- β -ケトエステルおよび含塩素ポリケチドの合成○施 易豪¹、工藤 一秋¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-17]

【講演取り下げ】ジベンゾスベラン骨格を有する官能基化されたC₂対称化合物の合成と有機合成における利用○皆川 有成¹、柴田 高範¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-18]

外部電場中におけるハロゲン化アルキルのアルコキシ化反応に関する検討

○我毛 麻人¹、小野寺 玄¹、田原 弘宣¹、尾辻 太一¹、福田 勉¹、木村 正成¹ (1. 長崎大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-19]

ケトンからの直接的チオアミド合成法の開発

○富家 唯深¹、兵藤 憲吾¹ (1. 近大院)

◆ 日本語

[P5-2vn-20]

置換型シクロブタノン類の合成と γ -アミノ酪酸エステル類への応用○武 宇浩¹、富家 唯深¹、兵藤 憲吾¹ (1. 近大院)

◆ 日本語

[P5-2vn-21]

マイクロフローリアクター内における迅速な電気化学的チオール-エンクリック反応の開発

○山本 駆流¹、荒井 堅太¹ (1. 東海大)

◆ 日本語

[P5-2vn-22]

グリーンものづくり：官能基評価キット合成における非定常フロー反応条件最適化法の開発

○杉村 茂紀¹、佐藤 浩平¹、鳴海 哲夫¹、間瀬 暢之¹ (1. 静大工)

◆ 日本語

[P5-2vn-23]

ファインバブル有機化学：微細孔方式による高粘性液体の常圧気相—液相反応の開発

○盛田 鵬人¹、櫻井 大斗²、佐藤 浩平¹、鳴海 哲夫¹、間瀬 暢之¹ (1. 静大工、2. 静大院)

◆ 英語

[P5-2vn-24]

マイクロ波フロー化学：機械学習による誘電正接の推定

○Azmi Aisi¹、佐藤 浩平¹、鳴海 哲夫¹、間瀬 暢之¹ (1. 静大院)

◆ 日本語

[P5-2vn-25]

シクロデキストリン重水溶液を用いたアシル基水素の重水素交換反応

○河地 貴利¹、西川 侑亜¹ (1. 和歌山高専)

◆ 日本語

[P5-2vn-26]

集積型フローリアクターを用いたピリジン塩酸塩の脱塩と禁水反応の単工程化

○早乙女 広樹^{1,2}、木室 佑亮³、芦刈 洋祐²、永木 愛一郎² (1. AGC株式会社、2. 北海道大学、3. 十全化学株式会社)

◆ 日本語

[P5-2vn-27]

光フロー法におけるPCBM合成の検討

○隅野 修平¹、田中 雄也²、村田 理尚²、松元 深¹、岩井 利之¹、伊藤 貴敏¹ (1. 大阪技術研、2. 大阪工大)

◆ 日本語

[P5-2vn-28]

高揮発性有機化合物のフロー反応への適用探索

○牟田 健祐^{1,2}、岡本 和紘²、永木 愛一郎² (1. セントラル硝子株式会社、2. 北海道大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-29]

NaHSO₄/SiO₂存在下マイクロ波照射によるβ-ジカルボニル類のアルキル化○熊田 佳祐¹、早川 麻美子¹、鈴木 眞平¹、青山 忠¹ (1. 日本大学 理工学部)

◆ 日本語

[P5-2vn-30]

マイクロ波を利用したエステル・アミドの簡便合成とその反応促進効果に関する考察

○荒井 りこ¹、飯田 博一¹ (1. 関東学院大学)

◆ 日本語

[P5-2vn-31]

マイクロ波照射法を用いた 4-フェニル酪酸等の簡便な合成法の検討

○高橋 朱音¹、酒井 美佳¹、都藤 藍¹、飯田 博一¹ (1. 関東学院大学)

不斉共役付加反応による新規キラルリン含有 β -アミノ酸前駆体合成法の開発

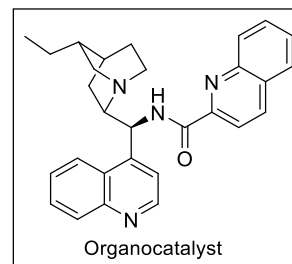
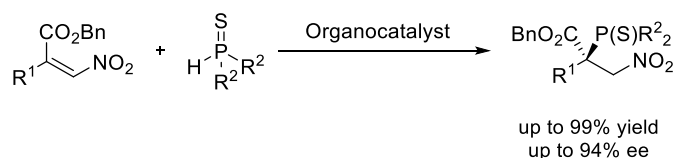
(名工大工¹) ○三宅 航成¹・藤田 和樹¹・岩村 朱音¹・安川 直樹¹・中村 修一¹
 Development of novel synthetic method for chiral phosphine-containing β -amino acid precursors through asymmetric conjugate addition reaction (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Kosei Miyake¹, Kazuki Fujita¹, Akane Iwamura¹, Naoki Yasukawa¹, Shuichi Nakamura¹

Chiral β -amino acids are important structural motifs found in various biologically active compounds and pharmaceuticals. One of the efficient methods for the synthesis of chiral β -amino acids is the enantioselective conjugate addition reactions of some nucleophiles with β -nitroacrylates. However, there are no reports for the synthesis of phosphine-containing chiral β -amino acids bearing the tetrasubstituted carbon center through the enantioselective conjugate addition reactions to β -nitroacrylates. Herein, we report the synthesis of phosphine-containing chiral β -amino acid precursors by the enantioselective conjugate addition reaction to β -nitroacrylates using phosphine sulfides as nucleophiles. The organocatalyst with the unique skeleton which was developed in our laboratory enables the reaction to proceed in high yield and high enantioselectivity. Especially, the conversion of the heteroarene amide part of the organocatalyst from 2-picolinamide to 2-quinolinamide improves the enantioselective control.

Keywords: *Asymmetric synthesis; Conjugated addition reaction; β -Amino acid precursors; Organocatalyst; Chiral tetrasubstituted carbon center*

キラル β -アミノ酸は様々な生物活性物質や医薬品の部分骨格に見られる重要な構造モチーフである。この構造モチーフを合成する手法の一つとして、 β -ニトロアクリル酸エステルへの不斉共役付加反応が数多く報告されているが、四置換不斉炭素を構築し、かつキラルリン含有 β -アミノ酸を合成した例はなかった。そこで我々は、ホスフィンスルフィドを用いた不斉共役付加反応によるキラルリン含有 β -アミノ酸前駆体の合成を行った。

本研究では、当研究室で開発した基本骨格を含む有機触媒を用いることで高収率、高立体選択的な反応開発を実現した。特に触媒構造におけるヘテロアレーンアミド部分をピコリンアミドから 2-キノリンアミドに変えることで更なる立体制御が可能になった。



キラルリン酸触媒を用いた 2-ナフトール類とイミン類との不斉アザ-フリーデル-クラフツ反応

(千葉大院融合理工¹・千葉大院理²) ○丸井 友貴¹・柳澤 章²

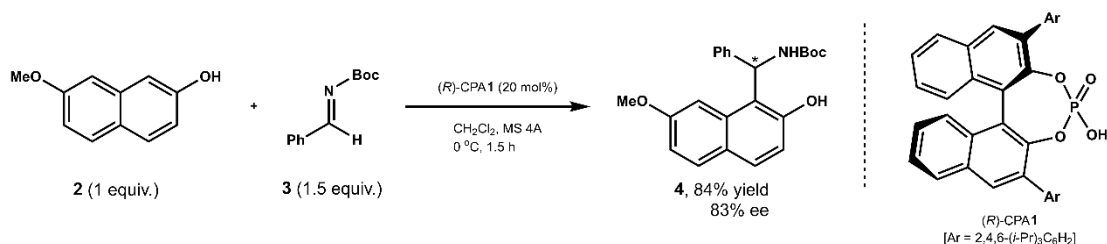
Asymmetric Aza-Friedel-Crafts Reaction of 2-Naphthols and Imines Using Chiral Phosphoric Acid Catalysts (*Chiba University*)○Tomoki Marui¹, Akira Yanagisawa²

The benzylamine motif is a useful substructure found not only in natural products but also in pharmaceuticals. Since aromatic C-H bonds can be converted to chiral benzylamines, the enantioselective aza-Friedel-Crafts reaction has attracted notice. An efficient skeleton-forming reaction of 2-naphthols with *N*-Boc imines is, however, still undeveloped today¹⁾. We have previously developed enantioselective chiral amine synthesis reactions using chiral silver catalysts or chiral tin catalysts^{2,3)}. Here, we attempted an asymmetric aza-Friedel-Crafts reaction between 2-naphthols and imines using chiral phosphoric acid catalysts, and report the results. As a result of various studies, a chiral binaphthol phosphoric acid having bulky substituents at the 3,3'-positions showed excellent catalytic activity and yielded the target chiral amines with good enantioselectivity.

Keywords : *Asymmetric Aza-Friedel-Crafts Reaction; Chiral Phosphoric Acid; 2-Naphthol; Imine; Betti Base*

ベンジルアミンは、天然物のみならず医薬品にもしばしばみられる有用な化合物群である。不斉アザ-フリーデル-クラフツ反応は、芳香族の C-H 結合をキラルなベンジルアミンへと変換する反応として注目されてきた。しかしながら、2-ナフトール類と *N*-Boc イミン類の効率的な骨格形成反応は未だ達成されていない¹⁾。当研究室ではこれまでに、不斉銀触媒や不斉スズ触媒を用いたエナンチオ選択的キラルアミン合成反応を開発している^{2,3)}。そこで今回、キラルリン酸触媒を用いた 2-ナフトール類とイミン類との不斉アザ-フリーデル-クラフツ反応を試みたので、その結果を報告する。

種々検討の結果、3,3'-位にかさ高い置換基を有するキラルビナフチルリン酸 **1** がすぐれた触媒活性を示し、目的とするキラルアミン **4** を良好なエナンチオ選択性で与えた。



1) Niu, L.-F.; Xin, Y.-C.; Wang, R.-L.; Jiang, F.; Xu, P.-F.; Hui, X.-P. *Synlett* **2010**, 5, 765.

2) Yanagisawa, A.; Kasahara, S.; Takeishi, A.; Marui, T. *Synlett* **2022**, 33, 2019.

3) Yanagisawa, A.; Takagi, K.; Horiguchi, M.; Dezaki, K.; Marui, T.; Saito, E.; Ebihara, T.; Russell, G. M.; Watanabe, T.; Midorikawa, K. *Asian J. Org. Chem.* **2023**, 12, e202300213.

N-トリフルオロメタンスルホニルイミダゾールを用いるフェノール類の高化学選択的トリフリル化反応

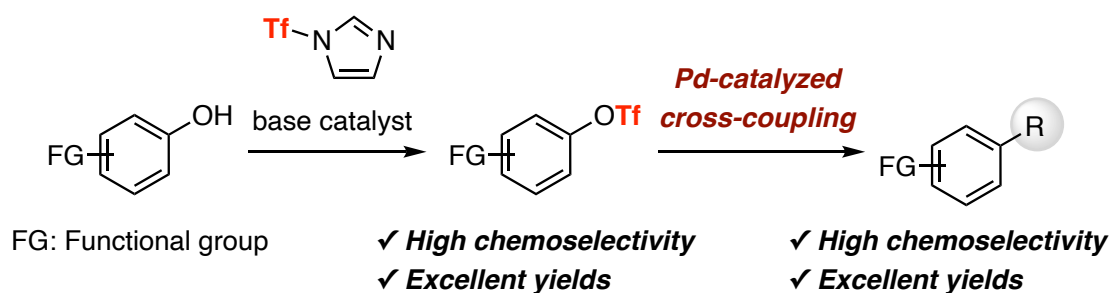
(神戸薬大薬¹・セントラル硝子株式会社²) ○石川 桃子¹・寺澤 蘭丸¹・神田 萌乃夏¹・池部 絵美¹・藤山 幸子¹・平田 翼¹・波多野 学¹・新田 純基²・山崎 貴子²・富田 廉²・秋山 勝宏²

Highly Chemoselective Triflation of Phenols Using *N*-Trifluoromethanesulfonylimidazole (¹*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kobe Pharmaceutical University*, ²*New-STEP Research Center; Central Glass Co. Ltd.*) ○Momoko Ishikawa,¹ Ranmaru Terasawa,¹ Honoka Jinda,¹ Emi Ikebe,¹ Yukiko Fujiyama,¹ Tsubasa Hirata,¹ Manabu Hatano,¹ Junki Nitta,² Takako Yamazaki,² Ren Tomita,² Katsuhiro Akiyama²

Aryl triflates (ArOTf), which can be synthesized by trifluoromethanesulfonylation (triflation) of the hydroxy groups of phenols, are used as substrates for transition metal-catalyzed coupling reactions such as the Suzuki-Miyaura reaction, and are therefore important in organic synthesis. However, the reaction using conventional trifluoromethanesulfonic anhydride (Tf₂O) is often non-selective when the substrates have other reactive functional groups, and undesired byproducts are given. In this study, we developed a highly chemoselective triflation of phenols using *N*-trifluoromethanesulfonylimidazole, and the desired *O*-triflated products were obtained in high yields. We will propose the reaction mechanism of the chemoselective triflation of the hydroxy groups of phenols, and show some Pd-catalyzed transformations of the obtained *O*-triflated products.

Keywords: Triflation; Chemoselectivity; Phenol; Sulfonylation; Coupling reaction

フェノール類のヒドロキシ基をトリフルオロメタンスルホニル化（トリフリル化・Tf化）することで合成できるアリールトリフレート（ArOTf）は、鈴木-宮浦反応に代表される触媒的カップリング反応の基質として用いられるため、有機合成上重要である。ところが、反応性の高いトリフルオロメタンスルホン酸無水物（Tf₂O）を用いるフェノール類のトリフリル化反応では、競合する他の官能基も非選択的に反応しうするため、しばしば混合物を与える。我々は *N*-トリフルオロメタンスルホニルイミダゾールを用いることで、フェノール性のヒドロキシ基を高化学選択的かつ高収率でトリフリル化できることを見出した。反応機構の考察とパラジウム触媒を用いるカップリング反応による誘導も発表する。



第三級アルキルハロゲン化物に対する立体選択的反応の検討

(山大院創成¹) ○土屋 直輝¹・西形 孝司¹

Development of stereoselective reactions using tertiary alkyl halides (¹Graduate School of Sciences and Technology, Yamaguchi University)

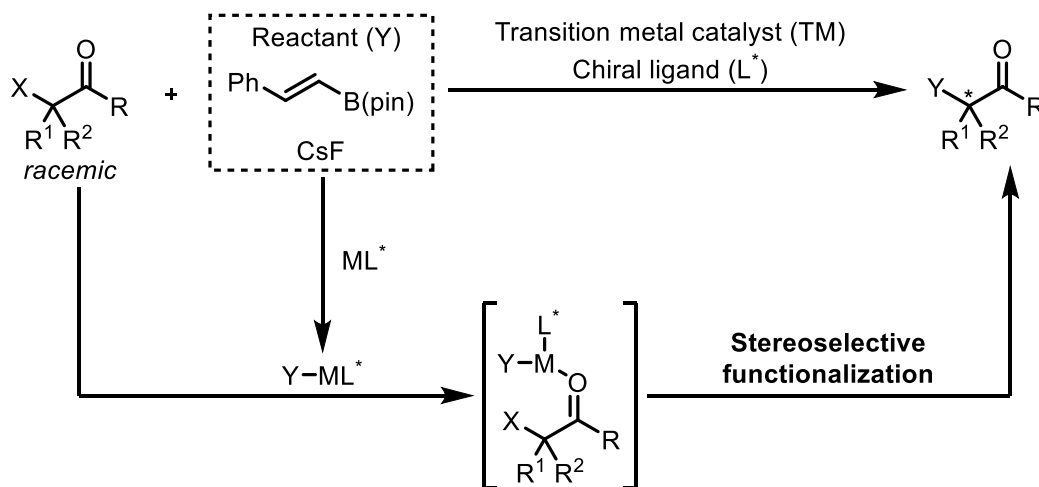
○Naoki Tsuchiya,¹ Takashi Nishikata¹

Quaternary carbon compounds are very important skeleton including natural products or physiologically active compounds. As synthesis method of their compounds, various substitution reaction to tertiary alkyl electrophile has been developed using transition metal catalyst. However, since substitution reaction to tertiary alkyl electrophile often require harsh reaction conditions, there are still many limitations on the development of stereoselective substitution to tertiary alkyl electrophile. In this research, we examined various stereoselective substitution reaction of α -halocarbonyl compounds in the presence of chiral transition metal catalyst.

Keywords : Tertiary alkyl halides, Stereoselective reaction, Chiral transition metal catalyst

四置換炭素骨格は生理活性分子などの様々な有用物質に含まれる重要な骨格である。この四置換炭素骨格を形成するために、遷移金属触媒を利用した第三級アルキル化合物に対する官能基導入反応の開発が盛んに研究されている。しかし、第三級アルキル化合物に対する官能基導入反応ではしばしば過酷な反応条件が必要となるため、不斉空間を制御しながら官能基導入を行う立体選択的官能基化反応の開発には未だ制限が多いのが現状である。今回我々は、第三級アルキルハロゲン化物に対して、キラル遷移金属触媒存在下、様々な反応剤を作用させることで、立体選択的官能基化反応が進行するか調査した。

例えば、以下に示した α -ハロカルボニル化合物に対して、アルケニル誘導体やフッ化セシウムなどの反応剤を作用させた立体選択的官能基導入反応においてキラル配位子の検討を実施した。その結果、立体選択的フッ素化反応の検討で、キニーネ配位子を使用すると若干の立体選択性を発現した。



第二級アルコールとしてのボルネオールおよびイソボルネオールに対する効率的シリル保護基導入に関する研究

(広島工業大院生命¹・広島工業大生命²・広島大院先進理工³) ○平賀良知^{1,2}・田山馨彩²・杉浦美桜²・高橋侑希²・呂 保鶴¹・高木隆吉³

Study on efficient introduction of silyl protecting groups into borneol and isoborneol as secondary alcohols (¹Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology, ²Hiroshima Institute of Technology, ³Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Yoshikazu Hiraga^{1,2}, Koya Tayama², Mio Sugiura², Yuki Takahashi², Baohe Lyu¹, Ryukichi Takagi³

Various reaction conditions have been reported for the introduction of silyl protecting groups into secondary alcohols. Previously, we discovered that silyl protecting groups (TBDPS, TBDMS, TIPS, TPS) can be efficiently introduced to secondary alcohols in the presence of iodine and iodide ions. Here, we investigated the effects of iodine and iodide ions, as well as the effect of the polarity of reaction solvents used, in order to examine the optimal conditions for introducing various silyl protecting groups into the hydroxyl groups of borneol and isoborneol as secondary alcohols.

Keywords : Silyl protective group, Secondary alcohol, Iodine, Iodide ion, Borneols

これまでに、第二級アルコールへの *tert*-ブチルジフェニルシリル (TBDPS) 基など様々なシリル保護基導入を検討した。その際、ヨウ素 (I₂) およびヨウ化物イオンの存在下で、効率的にシリル保護基が導入できることを見出した。¹⁾ 本研究では、嵩高い第二級アルコールとして、ボルネオールとイソボルネオールを用い、それぞれのヒドロキシ基への TBDPS 基の導入における溶媒および添加剤の検討を行った。

塩基はイミダゾールを用い、反応溶媒として、テトラヒドロフラン (THF) とアセトニトリル (MeCN)、添加剤として、I₂ とヨウ化カリウム (KI) の効果を調査した。

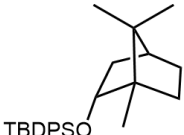
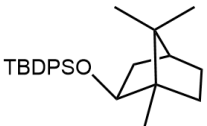
ボルネオールに TBDPS を導入する際、溶媒に THF を用いると、添加剤は I₂ より KI の方が効果的であった。

一方、MeCN を用いた場合、いずれの添加剤であっても TBDPS 基が導入できた。特に、添加剤を KI にすると、反応は定量的であった。

イソボルネオールは、構造的な嵩高さから、いずれも低収率であった。溶媒を MeCN、添加剤を KI の条件が最も収率が高かった。現在、他のシリル保護基導入における溶媒効果および添加剤の効果を調査している。

1) 平賀, 永井, 高木, 杉浦, 他, 日本化学会第 103 春季年会, P4-2am-09 (2023) .

Table 1. Effect of solvent and additive in the formation of TBDPS protected borneol and isoborneol

Product				
Solvent	THF	MeCN	THF	MeCN
Additive	I ₂ KI	I ₂ KI	I ₂ KI	I ₂ KI
Yield (%)	36 60	66 100	0 1	2 31

Reaction conditions: Borneol or isoborneol (1.0 mmol), imidazole (3.0 mmol), additive (3.0 mmol), TBDPS-Cl (1.1 mmol), solvent (5.0 mL), 25°C. Yields were determined by ¹H NMR spectra of the reaction mixture after 24 h.

Selective Monooxidation of Symmetric Dialdehydes in Aqueous Media

(Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology) ○Pullaiah Kattanguru, Ren Ogawa, Yutaro Suzuki, ○Satomi Niwayama*

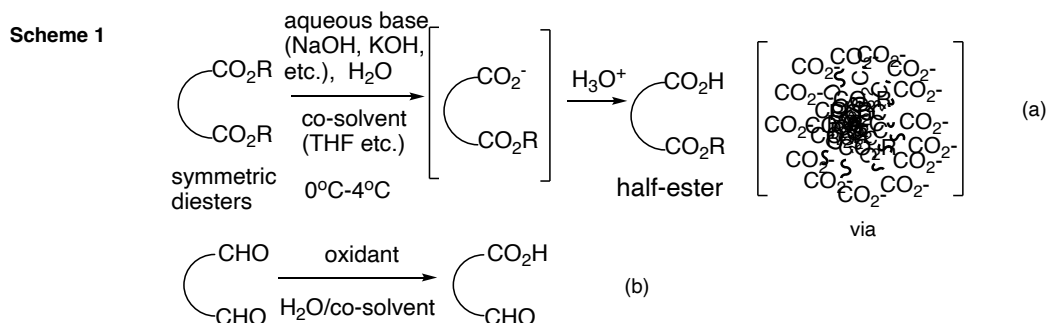
Keywords: Desymmetrization; Water-mediated Reaction; Monooxidation; Symmetric Dialdehyde; Formyl-Carboxylic Acid

Organic reactions mediated by water are typical green chemistry. Many symmetric compounds are inexpensive or can be prepared on a large scale at low cost. Therefore, desymmetrization reactions of symmetric compounds in aqueous media significantly advance the development of environmentally-benign and practical organic synthesis, although distinguishing the two identical functional groups in symmetric compounds is a non-trivial task.

Earlier, we reported highly efficient and practical selective monohydrolysis reactions of symmetric diesters without enzymes (Scheme 1a).¹ The mechanism has been proposed to proceed through intermediary micellar aggregates, in which the hydrophilic carboxylate anions formed by the hydrolysis are directed outward and the remaining hydrophobic groups including the ester groups are directed inward.²

According to this mechanism, it should be possible to desymmetrize symmetric compounds when the desymmetrization leads to change of hydrophilicity/hydrophobicity. Therefore, we reasoned that selective monooxidation of symmetric dialdehydes can produce formyl-carboxylic acids in aqueous media, since the formyl groups in the starting symmetric dialdehydes are hydrophobic, and their oxidation yields carboxyl groups, which are hydrophilic (Scheme 1b).

We investigated various conditions such as oxidizing reagent, co-oxidant, co-solvent, reaction time, and temperature on improvement of the reactivity and selectivity. The best conditions apply 1.1 equivalents of H_5IO_5 with 0.02 equivalents of a co-oxidant PCC in H_2O containing CH_3CN as a co-solvent ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}=10/1$). The reaction conditions are simple, mild, and practical, yielding the corresponding formyl carboxylic acids in modest to high yields.



1) For example, a) S. Niwayama, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5834. b) T. Barsukova, T. Sato, H. Takumi, S. Niwayama, *RSC Adv.* **2022**, 12, 25669. 2) S. Niwayama, Y. Hiraga, *ACS Omega.* **2023**, 8, 33819.

金触媒によるプロパルギル位アリル化と環化異性化のタンデム反応

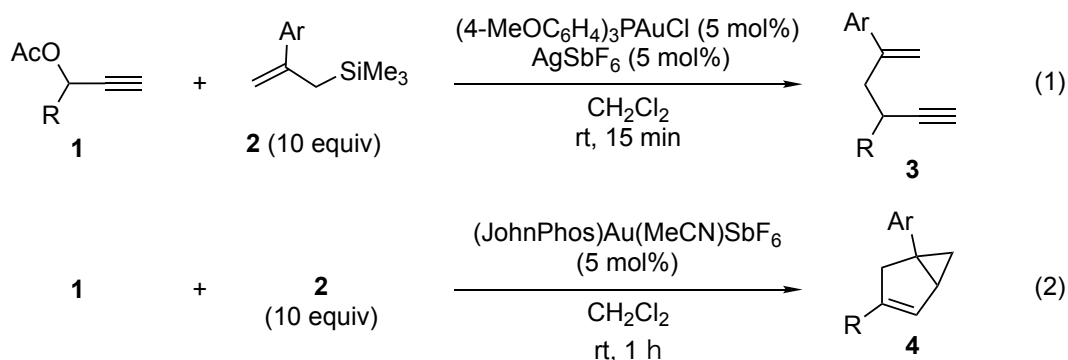
(公立千歳科技大¹) ○堀野 良和¹・中川 翔太¹・村田 寧々¹・秋間 想太¹

Gold-Catalyzed Tandem Allylation/Enyne Cycloisomerization of Propargyl Acetate with Allylsilanes (¹*Department of Applied Chemistry and Bioscience, Chitose Institute of Science and Technology*) ○Yoshikazu Horino,¹ Shota Nakagawa,¹ Nene Murata,¹ Sota Akima¹

It is known that the reaction of propargylic acetates with allylsilanes in the presence of Lewis acids leads to propargylic allylation to give 1,5-enynes. A similar allylation of propargylic alcohols occurs with gold (III) catalyst, but the yield is significantly lower when the reaction is carried out in the presence of gold (I) catalyst. In this study, we found that when the reaction was carried out using propargylic acetate **1** and allylsilane **2** having an aryl group at the β -position in the presence of a gold (I) catalyst, the propargylic allylation of **1** proceeded successfully to afford 1,5-enynes **3** (eqn 1). Furthermore, a tandem allylation/1,5-enyne cycloisomerization proceeded to afford bicyclo[3.1.0]hexene derivatives **4** when (JohnPhos)Au(MeCN)SbF₆ was applied (eqn 2).

Keywords : Gold; Allylation; Cycloisomerization; Allylsilanes; Tandem Reaction

ルイス酸存在下、プロパルギルアセテートとアリルシランとの反応を行うと、プロパルギル位アリル化反応が進行し 1,5-エンイン化合物が得られることが知られている¹⁾。三価の金触媒を用いても同様のプロパルギル位アリル化反応が進行するが、一価の金触媒で行うと収率が著しく低下する²⁾。今回、一価の金触媒存在下、プロパルギルアセテート **1** と β 位にアリール基を有するアリルシラン **2** を用いて反応を行うと、プロパルギル位アリル化反応が首尾良く進行し 1,5-エンイン化合物 **3** が得られることを見出した (式 1)。さらに、(JohnPhos)Au(MeCN)SbF₆ 触媒存在下で反応を行うと、プロパルギル位アリル化反応と環化異性化反応が連続的に進行しビシクロ[3.1.0]ヘキセン誘導体 **4** を与えることも見出した (式 2)³⁾。



1) T. Schweir, M. Rubin, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1999.

2) M. Georgy, V. Boucard, O. Debleds, C. D. Zotto, J.-M. Campagne, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 1758.

3) J. P. Reeds, A. C. Whitwood, M. P. Healy, I. J. S. Fairlamb, *Chem. Chem.* **2010**, 46, 2046.

フッ素化ベンゾシクロブテノンのカルボニル部位の変換反応

(群馬大院理工¹⁾) ○ 柏渕 城¹・杉石露佳¹・網井秀樹¹

○ Jo Kashiwabuchi,¹ Tsuyuka Sugiishi,¹ Hideki Amii¹

Transformation focused on the carbonyl groups of fluorinated benzocyclobutenones
(¹Graduate School of Science and Technology, Gunma University)

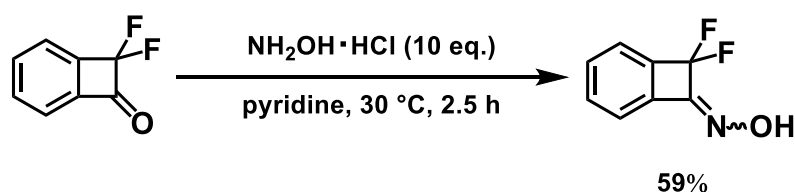
Indoline is useful for many pharmaceutical intermediates and is synthesized by ring expansion reaction using DIBAL. However, the introduction of a difluoromethylene group into indoline has not yet been reported. In this study, we have achieved the synthesis of fluorinated benzocyclobutenone oximes from fluorinated benzocyclobutenones for synthesis of indolines with difluoromethylene group.

In fact, by using 10 equivalents of hydroxylamine hydrochloride and pyridine as a solvent for fluorinated benzocyclobutenones, the fluorinated benzocyclobutenone oximes were obtained in 59% isolated yield, including the geometric isomers, *E* and *Z* forms. Furthermore, we will present synthetic application of difluoro benzocyclobutenone oximes

Keywords : Fluorine, Difluoromethylene group, Benzocyclobutenone, Oxime

インドリンは多くの医薬品中間体などに利用されており、現在はベックマン転位や DIBAL を用いた環拡大反応を用いて合成する手法がある¹⁾。しかし、インドリンへのジフルオロメチレン基の導入は未だに報告例がない。本研究では、ジフルオロメチレン基を有するインドリン合成を目指し、フッ素化ベンゾシクロブテノンからフッ素化ベンゾシクロブテノンオキシムの合成を試みた。

実際に、フッ素化ベンゾシクロブテノンに対し、ヒドロキシルアミン塩酸塩 10 当量と溶媒としてピリジンを用いることで、目的のフッ素化ベンゾシクロブテノンオキシムを、幾何異性体である *E* 体と *Z* 体の混合物として、単離収率 59% で得ることができた。



本発表では、フッ素化ベンゾシクロブテノンオキシムの変換反応についても述べる。

1) Cho, H.; Iwama, Y.; Sugimoto, K.; Mori, S.; Tokuyama, T. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 627-636.

パラジウム触媒を用いた三成分連結反応によるホモアリルアルコール誘導体の合成

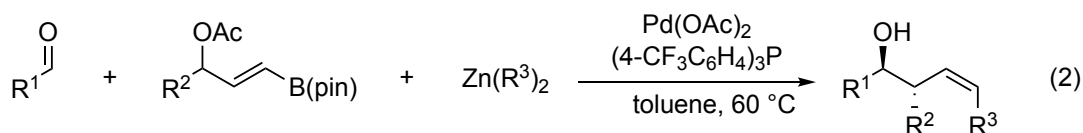
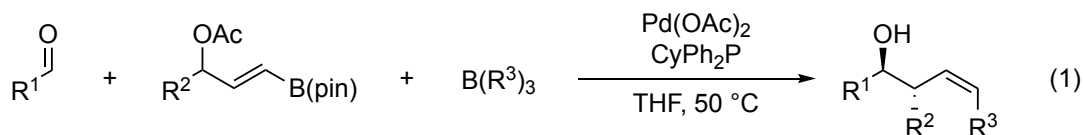
(公立千歳科技大¹) ○夏堀 歩¹・赤川 美月¹・堀野 良和¹

Stereoselective Synthesis of (*Z*)-*anti*-Homoallylic Alcohols Using Palladium-Catalyzed Three-Component Reaction (¹*Department of Applied Chemistry and Bioscience, Chitose Institute of Science and Technology*) ○Ayumu Natsubori,¹ Mizuki Akagawa,¹ Yoshikazu Horino¹

Multi-component reactions are useful synthetic methods as they not only shorten the reaction process but also enable efficient stereoselective synthesis of target molecules. We have reported the palladium-catalyzed three-component reaction of 3-(pinacolatoboryl)allyl acetates, aldehydes, and triorganoboranes that provides wide variety of functionalized (*Z*)-*anti*-homoallylic alcohols (eqn. 1).¹⁾ However, the method offers narrow functional group tolerance as the trialkylboranes used in this reaction was prepared by hydroboration of the corresponding alkenes. On the other hand, organozinc reagents are easily prepared by either the direct insertion of zinc metal or transmetalation with zinc salts. In this study, we investigated a three-component coupling reaction using organozinc reagents instead of the trialkylboranes, and found that a highly diastereoselective three-component coupling reaction proceeded to give (*Z*)-*anti*-homoallyl alcohols (eqn. 2).

Keywords : Palladium; Allylation; Three-Component Reaction; Homoallylic Alcohols

多成分連結反応は、反応工程を短縮できるだけでなく、目的分子を効率よく立体選択的に合成することもできるため有用な合成手法である。当研究室では、パラジウム触媒を用いた三成分連結反応により、*Z*体の *anti*-ホモアリルアルコール誘導体が立体選択的に得られることを報告している (式 1)¹⁾。しかしながら、有機ホウ素反応剤はヒドロホウ素化反応によって調製していたため、多くの場合、導入できる置換基 R^3 はアルキル基に限定され、アリール基やメチル基の導入は困難であった。また、官能基許容性が低い問題点もあった。そこで本研究では、有機亜鉛化合物を用いることで、導入できる置換基 R^3 の一般性の拡張と官能基許容性により優れた反応開発を目指した。トリアルキルホウ素反応剤の代わりに有機亜鉛反応剤を用いた三成分連結反応を検討したところ、高ジアステレオ選択的な三成分連結反応が進行し、*Z*体の *anti*-ホモアリルアルコールが与えることを見出したので報告する (式 2)。



1) Y. Horino, A. Aimono, H. Abe, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2824.

還元反応を抑制する α -ケトアミドの *O*-アルキル化反応の開発

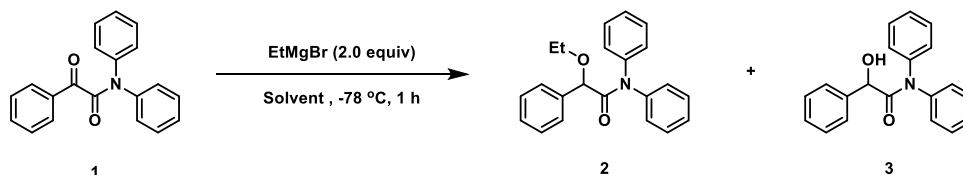
(三重大院工) ○安江 舞花・山本 彩輝・溝田 功

O-Alkylation of α -Ketoamides Suppressing the Hydride Reduction (*Graduate School of Engineering, Mie University*) ○Maika Yasue, Ayaki Yamamoto, Isao Mizota

Ether (R-O-R') is one of the most fundamental class of organic compounds widely existing around us. Among them, α -alkoxy carbonyl compounds are very important skeletons in that they are found in natural products and biologically active compounds, and are also synthetic intermediates of such compounds. In particular, α -alkoxy amides are known as compounds having fungicidal and PDE10A inhibitory (antipsychotic) effects, and many synthetic methods have been reported so far. We have already developed umpolung reactions of α -imino esters (*N*-alkylation) and integrated reactions utilizing *N*-alkylation. In this study, we examined the umpolung reaction (*O*-alkylation) of α -ketoamides suppressing the hydride reduction from Grignard reagents. **Keywords** : α -Ketoamide; Umpolung Reaction; *O*-Alkylation; α -Alkoxy Carbonyl Compound; Hydride Reduction

当研究室では α -イミノエステルに対する *N*-アルキル化反応が円滑に進行することを見出し、多くの反応集積化に成功している。^{1,2)}今回 α -ケトアミドに対する極性転換反応 (*O*-アルキル化) において副生成物である還元体を抑制し選択的に *O*-アルキル化が進行する条件を検討したので報告する。

α -ケトアミド **1** に対しエチル Grignard 反応剤を 2.0 当量、また様々な種類の溶媒や添加剤を用いて、-78 °C で 1 時間反応させ、副生成物 **3** である還元体とともに目的の *O*-エチル化体 **2** を得た。



Entry	Solvent	Yield (%)		Entry	Solvent	Yield (%)	
		2	3			2	3
1	DCM	40	51	4	Xylene	44	42
2	Benzene	31	16	5	Mesitylene	50	23
3	Toluene	33	21	6	Pyridine	23	17

1) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 688.

2) I. Mizota, Y. Nakamura, S. Mizutani, N. Mizukoshi, S. Terasawa, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4168.

α -イミノアミドの極性転換を活用するチアゾリジンアミド合成

(三重大院工) ○神田 琴巳・清水 健弘・溝田 功

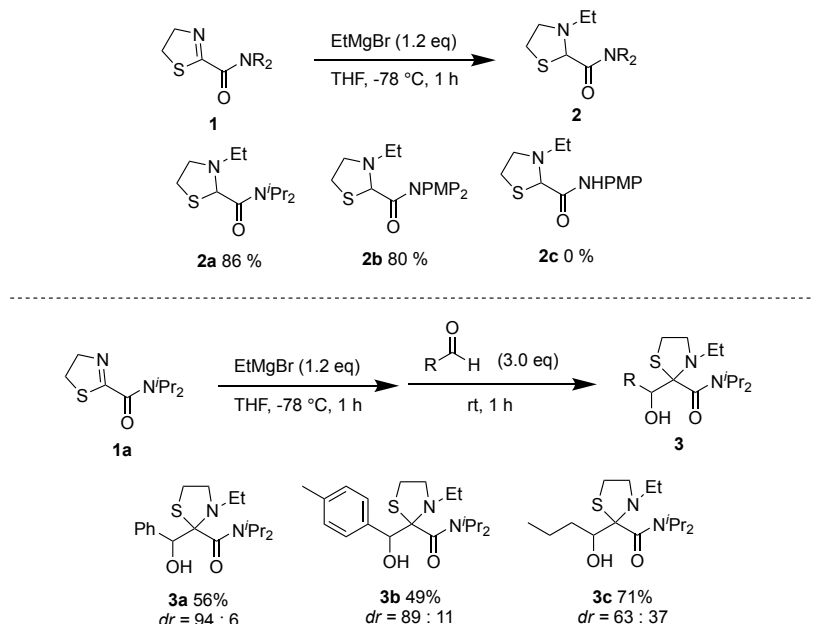
Thiazolidine Amide Synthesis Utilizing Umpolung of α -Imino Amide (Graduate School of Engineering, Mie University) ○Kotomi Kanda, Takehiro Shimizu, Isao Mizota

We have already reported that the umpolung reaction of α -imino esters with organometallic reagents proceeded smoothly to give corresponding *N*-alkylated products in high yields. In this study, we examined umpolung reactions of α -imino amides with a thiazoline skeleton to afford the desired thiazolidine products. We also found tandem *N*-alkylated / aldol reaction proceeded to give the product in good to high yields.

Keywords : α -Imino Amide; Umpolung Reaction; *N*-Alkylation; Thiazoline Skeleton; Thiazolidine Amide

当研究室では α -イミノエステルに対し、有機金属反応剤を用いることで、極性転換反応である *N*-アルキル化が円滑に進行することを見出し報告している。¹⁻³⁾ 今回出発物質としてチアゾリン骨格含有 α -イミノアミドに対する極性転換反応を検討し、生物活性物質にみられるチアゾリジンアミドを合成することに成功したので報告する。

チアゾリン骨格を有する α -イミノアミド **1** に対し、THF 溶媒中 EtMgBr を作用させたところ、対応するチアゾリジニアミド **2** を得た。また、*N*-アルキル化後、求電子剤としてアルデヒドを作用させ、反応が円滑に進行し、対応するアミノアルコール **3** を得た。



- 1) Y. Niwa, M. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3720.
- 2) I. Mizota, Y. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, 16, 688.
- 3) I. Mizota, C. Ueda, T. Yun, Y. Tsujimoto, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2018**, 20, 2291.

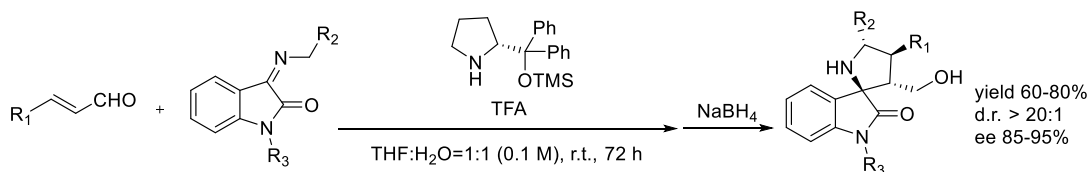
Synthesis of 5-spiroproline derivatives by organocatalytic enantioselective [3+2] cycloaddition between enals and isatinimines

(Institute of Industrial Science, The University of Tokyo) ○Qian Liu, Kazuaki Kudo

Keywords: Asymmetric Synthesis, Organocatalysis, [3+2] Cycloaddition, 5-Spiroproline Derivatives, Aqueous Conditions

5-spiroproline derivatives, especially spiro[proline-5,3'-oxindole]s are known to show specific bioactivity such as antibacterial, antimalarial or antitubercular activities.¹ Therefore, stereocontrolled synthesis of such class of compounds is highly important. So far, they have been prepared by [3+2] cycloaddition of isatin-derived azomethine ylides. The reaction includes the formation of imines from a glycinate ester and the isatin, followed by the ylide formation and the cycloaddition. In many cases the cycloaddition occurs in a highly diastereoselective manner.² However, an enantioselective version of this cycloaddition has not been developed to date. Due to this situation, bioassays have been carried out only with racemates. On the other hand, there are several reports on the asymmetric synthesis of spiro[pyrrolidine-2,3'-oxindoles] by chiral amine catalysts.³ In those papers, there is no example for the synthesis of a spiro[proline-5,3'-oxindole].

This time, our group has established the catalytic enantioselective synthesis of spiro[proline-5,3'-oxindole]s. In the presence of 20 mol% of Hayashi-catalyst, the [3+2] cycloaddition of N-alkoxycarbonylmethyl isatinimines and enals proceeded in a highly stereoselective manner. The key factor was the use of water as a co-solvent. In the absence of water, the reaction proceeded sluggishly with lower stereoselectivity.



- 1) a) S. Haddad, S. Boudriga, T. N. Akhaja, J. P. Raval, F. Porzio, A. Soldara, M. Askri, M. Knorr, Y. Rousselin, M. M. Kubicki, D. Rajani, *New J. Chem.* **2015**, 39, 520. b) Y. Huang, Y.X. Huang, J. Sun, C.G. Yan, *New J. Chem.*, **2019**, 43, 8903. 2) a) A. Toumi, S. Boudriga, K. Hamden, M. Sobeh, M. Cheurfa, M. Askri, M. Knorr, C. Strohmann, L. Brieger, *Bioorg. Chem.*, **2021**, 106, 104507. b) Y. Villarreal, B. Insuasty, R. Abonia, A. Ortiz, P. Romo, J. Quiroga, *Monatshefte Fur Chemie.*, **2021**, 152, 497. 3) a) J.L. Vicario, S. Reboredo, D. Badía, L. Carrillo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 5168. b) Y.R. Chen, G. Zhan, W. Du, Y.C. Chen, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, 358, 3759.

α -ヒドラゾノケトンに対する極性転換反応を活用した 1,4-オキサジン-2-オン合成

(三重大院工) ○星合 希美・大島 慶二・溝田 功

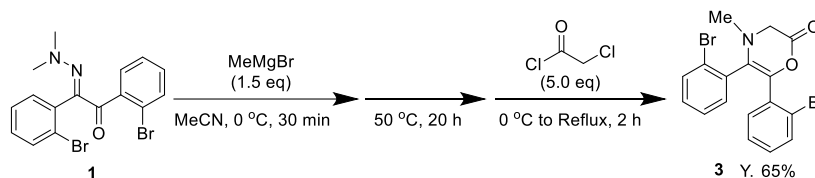
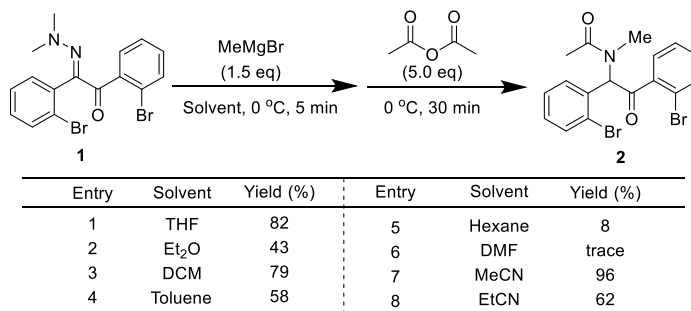
Development of 1,4-Oxazin-2-one Synthesis Utilizing Umpolung Reaction to α -Hydrazonoketone (Graduate School of Engineering, Mie University) ○Nozomi Hoshiai, Keiji Oshima, Isao Mizota

We have already reported the umpolung *N*-alkylation of α -iminoester with various organometallic reagents proceeded to give the corresponding *N*-alkylated products in high yields. We succeeded in the synthesis of 1,4-oxazin-2-one utilizing tandem *N*-alkylation/reduction of α -hydrazonoketone as a novel starting material in good to high yields.

Keywords: α -Hydrazonoketone, Umpolung Reaction, *N*-Alkylation, Hydride Reduction, 1,4-Oxazin-2-one

当研究室では α -イミノエステルに対し、有機金属反応剤を用いることで、極性転換反応である *N*-アルキル化が良好に進行することを既に見出している。¹⁻³⁾今回新たな出発物質として α -ヒドラゾノケトンを用い、有機金属反応剤と反応させることで窒素上置換基の脱離およびヒドリド還元を伴った α -アミノケトン合成に成功した。さらに、クロロアセチルクロリドを連続的に反応させることで、*N,O*-ジアルキル化した 1,4-オキサジン-2-オンを得ることに成功した。

α -ヒドラゾノケトン **1** に対し MeMgBr を 1.5 当量、アセトニトリル溶媒中 0 °C で 30 分間反応させた後、5.0 当量の無水酢酸を加えることで、 α -アミノケトン **2** を得た。また、*N*-メチル化後、50 °C で 20 時間攪拌し、クロロアセチルクロリド 5.0 当量を加えることで、1,4-オキサジン-2-オン **3** を得た。



- 1) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 688.
- 2) I. Mizota, M. Maeda, K. Imoto, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3079.
- 3) I. Mizota, Y. Nakamura, S. Mizutani, N. Mizukoshi, S. Terasawa, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4168.

Dynamic kinetic resolution of axially chiral heterobiaryl N-oxides via peptide catalyzed aldol reaction

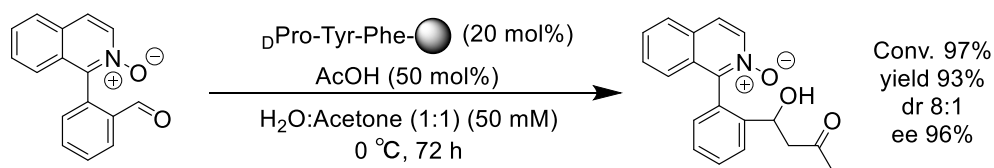
(Institute of Industrial Science, The University of Tokyo) ○Jiaqi Tian, Kazuaki Kudo

Keywords: Peptide Catalyst; Heterobiaryl N-Oxides; Aqueous Media; Dynamic Kinetic Resolution; Aldol Reaction

Axially chiral heterobiaryl N-oxides have attracted increasing attention due to their widespread presence in natural products, bioactive molecules, and functional materials. The asymmetric synthesis of chiral heterobiaryl N-oxides typically involves multiple steps, leading to reduced yields. Kinetic resolution of racemic mixtures is a common method to obtain axially chiral compounds. However, like other resolution techniques, it is constrained by a maximum theoretical yield of only 50%. Addressing this limitation, dynamic kinetic resolution emerges as an effective approach in response to the challenge. Notably, since Clayden and Turner's group reported biological dynamic kinetic resolution using enzymes in 2016,¹⁾ only two dynamic kinetic resolutions employing organic catalysts have been published.²⁾³⁾ There remains a scope for the development of reactions in this context.

Our group has been consistently dedicated to advancing enantioselective reactions catalyzed by resin-bound peptides.⁴⁾ These immobilized peptides offer advantages due to their straightforward synthesis and potential for reusability. In 2005, we successfully developed a resin-supported tripeptide/zinc chloride catalyst system for the direct asymmetric aldol reaction of acetone with aldehydes in aqueous media, achieving as high as 84% ee.⁵⁾

This time, we have successfully extended the application of this aldol reaction to the dynamic kinetic resolution of axially chiral substrates. Through a systematic screening of reaction conditions, we have achieved a significantly high diastereoselectivity (8:1) and improved enantioselectivity (96% ee) for the main isomer. Ongoing efforts are focused on exploring further substrate expansion and potential applications of the obtained products.



1) Staniland, S.; Adams, R. W.; McDouall, J. J. W.; Maffucci, I.; Contini, A.; Grainger, D. M.; Turner, N. J.; Clayden, J. *Angew Chem Int Ed.* **2016**, 55, 10755–10759 2) Yuan, X.; Wang, J. *Sci. China Chem.* **2022**, 65, 2512–2516. 3) Huth, S. E.; Stone, E. A.; Crotti, S.; Miller, S. J. *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 12857–12862. 4) Akagawa, K.; Kudo, K. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 2429–2439. 5) Akagawa, K.; Sakamoto, S.; Kudo, K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8185–8187.

α -イミノエステルの極性転換/ラジカル付加を活用する四級アミノエステル合成

(三重大院工) ○伊藤 裕基・溝田 功

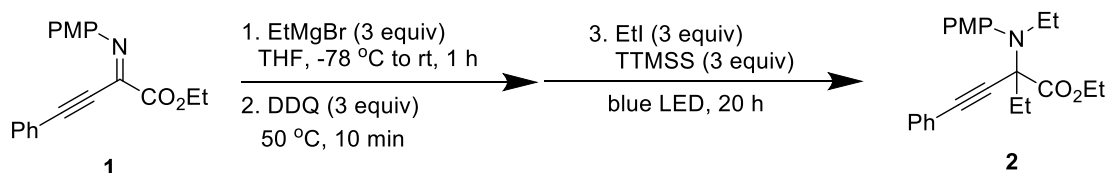
Quaternary Amino Ester Synthesis Utilizing Tandem Umpolung/Radical Addition Reaction of α -Iminoester (Graduate School of Engineering, Mie University) ○Yuki Ito, Isao Mizota

We have already reported that the umpolung reaction of α -iminoesters with organometallic reagents proceeded smoothly to give corresponding *N*-alkylated products in good to high yields. In 2023, we also developed the tandem *N*-alkylation/Claisen rearrangement of α -imino allylesters to afford γ,δ -unsaturated quaternary α -amino esters in good to high yield. In this study, we investigated the new type of tandem *N*-alkylation/radical addition reaction to α -iminoester to give the quaternary amino esters.

Keywords : α -Iminoester, Umpolung Reaction, *N*-Alkylation, Tandem Reaction, Radical Addition

当研究室では、 α -イミノエステルに対し有機金属反応剤を用いることで、極性転換反応である *N*-アルキル化が円滑に進行し、対応する *N*-アルキル化体が良好な収率で得られることを見出している。¹⁻⁴⁾今回 α -イミノエステルへの *N*-アルキル化/酸化により調製したイミニウム塩に対し、光照射下で調製したラジカルを付加させることで、四級アミノエステルを合成することに成功したので報告する。

β,γ -アルキニル α -イミノエステル **1** に対し、EtMgBr を 3 当量、THF 溶媒、-78 °C から室温で反応させ *N*-エチル化を進行させたのち、酸化剤に DDQ を 3 当量用い、50 °C で反応させイミニウム塩を系内調製した。その後、ヨウ化エチルを TTMSS とともに blue LED 照射下反応させたところ、望みの四級アミノエステル **2** を得ることができた。



- 1) I. Mizota, Y. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 688.
- 2) I. Mizota, M. Maeda, K. Imoto, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3079.
- 3) I. Mizota, Y. Nakayama, S. Mizutani, S. Terasawa, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4168.
- 4) I. Mizota, T. Fukaya, Y. Miwa, Y. Kobayashi, T. Ejima, M. Yamaguchi, M. Shimizu, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *in press*.

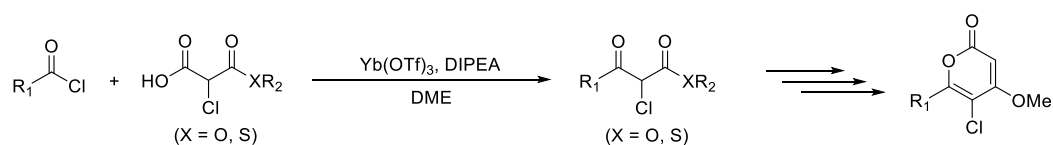
Synthesis of α -chloro- β -ketoesters and chlorine-containing polyketides via decarboxylative condensation of chloromalonic acid half-esters

(¹The University of Tokyo) ○Yihao Shi,¹ Kazuaki Kudo¹

Keywords: Decarboxylative Condensation; α -Chloro- β -ketoesters; Chlorine-containing Polyketides; Ytterbium Triflate

Chlorine is one of the most common heteroatoms found in small-molecule drugs and natural products. In some bioactive compounds, the substitution of hydrogen atom with chlorine profoundly improves their activity and potency. Conventional late-stage chlorination methods with a variety of chlorination reagents such as elemental chlorine, metal chlorides, NBS, and TCCA are well-known reactions. However, these methods are greatly limited by low chemical selectivity, site selectivity, and functional group compatibility. Existing solutions require extra steps for protecting group manipulation, directing group manipulation, harsh reaction conditions, and delivering moderate yields.¹ On the other hand, we have previously demonstrated an effective method for the decarboxylative condensation of malonic acid half-thioester into β -ketothioesters mediated by Grignard reagents, and further iteratively synthesis of polyketides.² Taking this finding into account, we envisioned that introducing chlorine atoms at designated sites, and synthesis of inert sites selective chlorinated polyketides, would be feasible by utilizing decarboxylative condensation of chloromalonic acid half-oxyester (Cl-MAHO).

Mediated by Yb(OTf)₃, the Cl-MAHO underwent decarboxylative condensation toward 3-phenylpropionyl chloride to afford α -chloro- β -ketoester in 89% yield. Different from precedent magnesium-mediated decarboxylation condensation,³ this method prevents the metal-halogen exchange on halogen-containing acyl chloride substrates and Cl-MAHO, allowing us to easily obtain α -chloro- β -ketoesters with a variety of functional groups. This method is also suitable for obtaining α -bromo- β -keto ester from bromomalonic acid half-ester. In addition, this Yb(OTf)₃ mediated C-C bond formation could be applied to the synthesis of 4-methoxy-5-chloro-2-pyrone in 29% overall yield. This product was successfully derivatized to a variety of potentially biologically active compounds by palladium-catalyzed cross-coupling reactions.



1) R. Das, M. Kapur, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, 7, 1524. 2) K. Akagawa, K. Kudo, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 8645. 3) T. Xavier, P. Tran, A. Gautreau, E. Le Gall, *Synthesis*. **2022**, 55, 598.

ジベンゾスベラン骨格を有する官能基化された C_2 対称化合物の合成と有機合成における利用

(早大先進理工) ○皆川 有成・柴田 高範

Synthesis of Functionalized C_2 Symmetric Compounds with Dibenzosuberane Skeleton and Their Use in Organic Synthesis

(School of Advanced Science and Engineering, Waseda University) ○Yusei Minagawa, Takanori Shibata

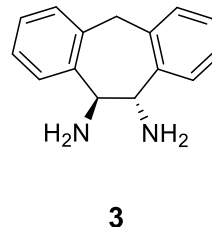
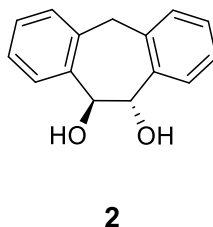
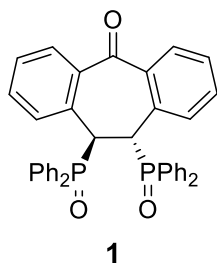
As represented by the axially chiral binaphthyl skeleton, asymmetric skeletons serve as chiral sources for chiral ligands and chiral organocatalysts, and the development of new asymmetric skeletons is crucial for the advancement of asymmetric synthetic chemistry. Therefore, we here investigated the asymmetric synthesis of functionalized C_2 symmetric compounds with a dibenzosuberane skeleton. There have been few examples of asymmetric catalysts and ligands possessing a seven-membered ring as the core skeleton and their use in organic synthesis.

In this research, C_2 symmetric diphosphine oxide **1** and diol **2**, as well as diamine **3**, possessing a dibenzosuberane skeleton, were synthesized. Optical resolution of the racemic compounds was achieved via chiral HPLC column or crystallization of their diastereomeric salts. Furthermore, we evaluated the synthesized optically active compounds as chiral catalysts or chiral ligand.

Keywords : Dibenzosuberane Skeleton, 7-Membered Ring Compound, Chiral Catalyst, Chiral Ligand

軸不斉ビナフチル骨格に代表されるように、キラル骨格は不斉配位子、不斉有機触媒における不斉源であり、新規なキラル骨格の開発は不斉合成化学の発展において重要である。そこで今回我々は、ジベンゾスベラン骨格を有する官能基化された C_2 対称化合物の不斉合成を目指した。これまで、七員環を基本骨格とする不斉触媒および配位子の合成や有機合成への応用は報告例が少ない。

本研究ではジベンゾスベラン骨格を有する C_2 対称のジホスフィンオキシド **1** およびジオール **2**、ジアミン **3** を合成し、キラルカラムを用いた HPLC による光学分割、あるいはジアステレオマー塩の結晶化による光学分割を達成した。さらに、合成した化合物を不斉触媒または不斉配位子として有機合成に応用し、その不斉骨格の評価を行った。



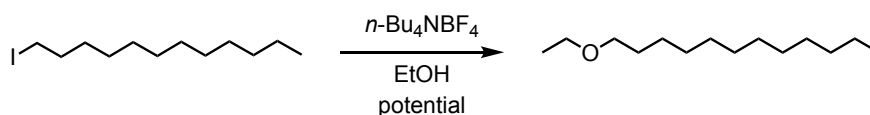
外部電場中におけるハロゲン化アルキルのアルコキシ化反応に関する検討

(長崎大院工) ○我毛 麻人・小野寺 玄・田原 弘宣・尾辻 太一・福田 勉・木村 正成
Study on Alkoxylation of Alkyl Halide under External Electric Field (*Graduate School of Engineering, Nagasaki University*) ○Asato Gake, Gen Onodera, Hironobu Tahara, Taichi Otsuji, Tsutomu Fukuda, Masanari Kimura

In organic synthesis, Lewis acids are often used as catalysts to reduce the activation energy by inducing an electric polarization of organic molecules. However, Lewis acids are unstable under air and require special handling techniques. In addition, they must be removed after the reaction. On the other hand, if an external electric field could be used to induce an electric polarization instead of a Lewis acid catalyst, it would be a simple and useful “catalyst” for organic synthesis. In this case, there is no concern about stability under air, and the “catalyst” can be removed by turning off the switch. Actually, an organic synthesis using an external electric field was reported in 2016.¹⁾ However, it is difficult to use this methodology generally in organic synthesis, because it requires a special reaction field. In this system, starting materials should be supported on electrodes. We have investigated the alkoxylation of alkyl halide under an external electric field in order to construct a more versatile reaction system. We found that the reaction of 1-iodododecane with ethanol by using *n*-Bu₄NBF₄ as an electrolyte under voltage application proceeded to give 1-ethoxydodecane in 8% yield. A longer voltage-application time increased the yield of the product to 19%. This substitution reaction did not proceed in the cases of the polarity reversal and without electrodes. These results suggest that the voltage application is essential in this reaction system.

有機合成反応では、有機分子の電気分極を誘導することで活性化エネルギーが低下することが知られており、そのための触媒としてルイス酸がしばしば用いられる。しかし、ルイス酸は空気中で不安定なことが多く、取り扱いには専門的な技術が必要とされる。また、反応終了後には除去する必要がある。一方、外部電場による電気分極の誘導をルイス酸のように“触媒”として利用することができれば、空気中での安定性を気にする必要もなく、スイッチを切れば除去できる簡便な“触媒”となると考えた。実際に、外部電場を活用した有機合成反応が 2016 年に報告されている¹⁾。しかし、この反応では電極上に出発物質を担持する限定的な反応場が用いられており、有機合成に汎用的に用いることは難しい。そこで、我々は外部電場を用いてより汎用性の高い反応系を構築するべく、外部電場中におけるハロゲン化アルキルのアルコキシ化反応について種々検討した。

電解質として *n*-Bu₄NBF₄ を溶解させたエタノール中に 1-ヨードドデカンを加え、電圧を印加することで置換反応が進行し、1-エトキシドデカンが収率 8% で得られた。さらに、電圧印加時間を伸ばすことで目的物の生成量は 19% まで向上した。この置換反応は、電極の極性を反転させた場合や電極を使用しない場合には進行しないことから、電圧の印加が必須である。



1) A. C. Aragonès, N. L. Haworth, N. Darwish, S. Ciampi, N. J. Bloomfield, G. G. Wallace, I. Diez-Perez, M. L. Coote, *Nature*, **2016**, 531, 88.

・ ケトンからの直接的チオアミド合成法の開発

Direct Synthesis of Thioamide from Ketones. (近大院) ○富家 唯深・兵藤 憲吾
(Faculty of Science and Engineering, Kindai University) ○ Ishin Tomiya, Kengo Hyodo

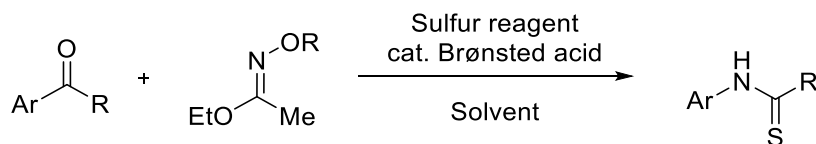
Syntheses of organic compounds having a sulfur heteroatom have been in the interest of many groups. This has been performed mainly through the reactions of thionating agents, the important ones of which is phosphorus decasulfide and Lawesson's reagent etc.¹

On the other hand, in our laboratory, we have synthesized secondary amides directly and catalytically from ketones using relatively stable oxime reagents as equivalents of unstable and explosive hydroxylamine derivatives.² In this study, we will apply this reaction to thioamide synthesis by using various sulfur sources instead of water. We expected the reaction would be proceeded *via* the addition of sulfur to nitrilium ion and sulfur. Under this strategy, we will attempt direct and catalytic thioamide synthesis and investigate the reaction conditions. In this presentation, we will introduce the details.

Keywords : Thioamide, Beckmann rearrangement, Transoximation.

硫黄原子を有する有機化合物の合成は、現在多くの関心を集めている。五硫化二リンやローソン試薬は、主に S 化剤としてチオアミド合成などの反応に用いられており、現在もなお重要な試薬である。¹

一方で、当研究室ではこれまでに不安定で爆発性があるヒドロキシルアミン誘導体の等価体として、比較的安定なオキシム試薬を用いて、ケトンから直接的かつ触媒的に二級アミドを合成した。² この反応ではオキシム試薬からケトンへのオキシム転移及びベックマン転位より生じたニトリリウムイオンに対して、水が付加反応を起こすことによりアミドが生成する。本研究では、S 源となる試薬を求核剤として求核付加反応を起こすことで、直接的かつ触媒的にチオアミド合成を行えるのではないかと考えた。ケトンから直接的にチオアミドを合成する方法はほとんどなく、私たちはこの合成戦略のもと、反応条件を種々検討した。



Scheme 1. 脱アセチル型アミノ化反応を応用したチオアミド合成

1) T. Ozturk, E. Ertas, O. Mert, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3419-3478.

2) K. Hyodo, G. Hasegawa, N. Oishi, K. Kuroda, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 13080–13087.

置換型シクロブタノン類の合成と γ -アミノ酪酸エステル類への応用

(近大院) ○武 宇浩・富家 唯深・兵藤 憲吾

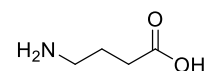
Synthesis of Substituted Cyclobutanones and Application to γ -aminobutyric acid esters (Graduate school of Science and Engineering, Kindai University) ○Yuhao Wu, Ishin Tomiya, Kengo Hyodo

γ -Aminobutyric acid (commonly known as GABA, figure 1) plays a role as an inhibitory neurotransmitter that relieves stress, calms excitement, and induces relaxation. γ -Aminobutyric acid appears to be a ring-opened product of cyclobutanone introduced with nitrogen. Previous research in our laboratory reported that an amide was created by introducing nitrogen into a ketone using an original oxime reactant ^{1,2)} In this research, we established an efficient synthesis method for cyclobutanones, synthesized various cyclobutanones, and developed ring-opening reactions using them (Figure 2).

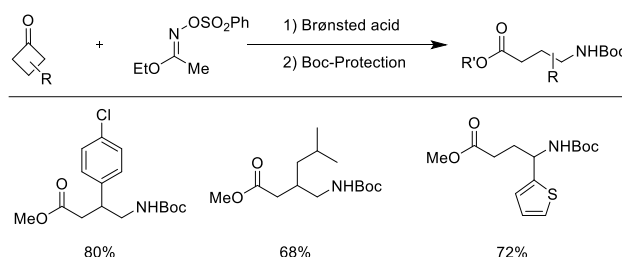
In the presence of an acid catalyst, an oxime transfer reaction occurs between a ketone and an oxime reagent, followed by a Beckmann rearrangement, and finally, methanol added causes alcoholysis of the nitrilium ions generated after the Beckmann rearrangement. γ -aminobutyric acid esters were obtained.

Keywords: Cyclobutanone, [2+2] cyclization, Ring-opening reaction, γ -Aminobutyric acid.

γ -アミノ酪酸 (通称 GABA, figure 1)は抑制系の神経伝達物質として、ストレスを和らげ、興奮を鎮め、リラックスをもたらすなどの役割を果たす。 γ -アミノ酪酸はシクロブタノンの窒素導入し、開環した生成物と見られる。当研究室の先行研究は、オリジナルのオキシム反応剤 ¹⁾を使い、ケトンに窒素を導入し、アミドができたことを報告した。²⁾今回の研究ではシクロブタノン類を効率的な合成手法の確立と様々なシクロブタノン類の合成を行い、それらを用いた開環反応の開発を実施した (Figure 2)。

Figure 1. γ -アミノ酪酸の構造

酸触媒存在下、ケトンとオキシム試薬との間でオキシム転移反応を起こし、その後続けてベックマン転位、最後に添加したメタノールにより、ベックマン転位後に生じたニトリリウムイオンが加水分解を起こすことで、 γ -アミノ酪酸エステル類を得られた。

Figure 2. シクロブタノン類からの γ -アミノ酪酸エステル類の合成例

- 1) K. Hyodo, K. Togashi, N. Oishi, G. Hasegawa, K. Uchida, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3005-3008.
- 2) K. Hyodo, G. Hasegawa, N. Oishi, K. Kuroda, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13080-13087.

マイクロフローリアクター内における迅速な電気化学的チオール-エンクリック反応の開発

(東海大理化¹, 東海大先進生命研²) ○山本 駆流¹・荒井 堅太^{1,2}

Development of rapid electrochemical thiol-ene click reaction in a microfluidic reactor (¹Department of Chemistry, School of Science, Tokai University, ²Institute of Advanced Biosciences, Tokai University) ○Kakeru Yamamoto,¹ Kenta Arai^{1,2}

Thiol-ene click reaction is an oxidative radical addition that occurs between thiols and olefins. Although this reaction, which is initiated by one-electron oxidation of a thiol, allows selective bimolecular coupling, the use of radical initiators and photocatalysts is unfavorable in terms of synthetic cost and green chemistry. Electrolytic microreactor (ECMR) has a flow channel sandwiched between electrodes and enables rapid and efficient electrolysis of organic compounds owing to the high specific surface area and short diffusion distance in the flow channel.^[1] Applying the electrolysis by ECMR to thioradical generation, a low-cost and clean radical addition could be developed (Fig. 1).

When the electrochemical flow reaction of mixture of thiol **1** and olefin **2** was firstly conducted as a model reaction, sulfide **3** was obtained in up to 67% isolated yield within 5 min under optimal conditions. In the presentation, we will discuss the substrate scope of this reaction system and its applicability to chemical modification of biomolecules.

Keywords : Catalyst; Telluride; Peptide; Thiol; Oxidation

チオール-エンクリック反応はチオールおよびオレフィン間の酸化ラジカル付加反応である。チオールの一電子酸化反応によって開始される本反応は、選択的な二分子間カップリングを可能にするが、ラジカル開始剤や光触媒の使用は、合成コストと環境科学の観点から改善が求められている。電解マイクロリアクター(ECMR)はフローチャンネルが金属電極に挟まれた構造をもち、流路内の高い比表面積と短い拡散距離により迅速で効率的な有機電解反応を可能にする。ECMR による電解反応をチオラジカル生成に応用することで、低コストでクリーンなラジカル付加反応を開発できるものと考えた (Fig. 1)。

はじめにモデル反応として、チオール **1** とオレフィン **2** の混合溶液の電解フロー反応を行ったところ、最適条件下において反応時間 5 分以内でスルフィド **3** を最大単離収率 67%で得ることができた。発表では、本反応の基質一般性および生体分子の化学修飾への応用可能性についても議論する。

[1] *ChemistryOpen* **2014**, 3, 23–28.

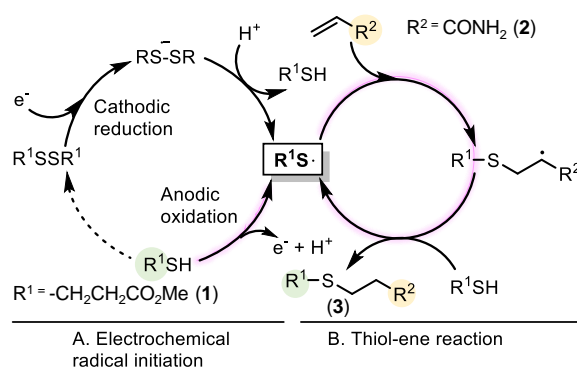


Fig. 1: Proposed mechanism of electrochemical radical initiation for thiol-ene reaction of thiol **1** and olefin **2**.

グリーンものづくり：官能基評価キット合成における 非定常フロー反応条件最適化法の開発

(静岡大工) ○杉村 茂紀・佐藤 浩平・鳴海 哲夫・間瀬 暢之

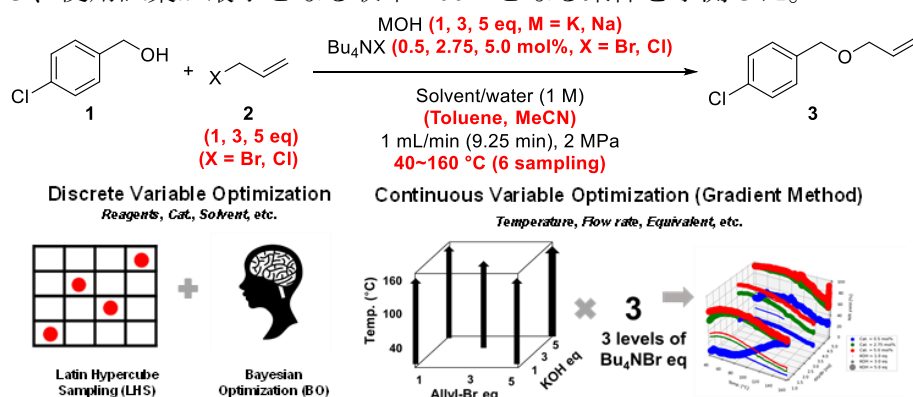
Green Manufacturing: Reaction Condition Optimization for the Pseudo-Steady Flow Synthesis of the Functional Group Evaluation Kit (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*)

○Tomoki Sugimura, Kohei Sato, Tetsuo Narumi, Nobuyuki Mase

The Functional Group Evaluation (FGE) kit is a valuable set of compounds for comprehensive reaction analysis. Some compounds, however, face supply issues, requiring efficient synthetic routes. We herein describe the flow synthesis and reaction optimization for allyl 4-chlorobenzyl ether. A combination of Latin hypercube sampling and Bayesian optimization was applied to discrete variable optimization, identifying optimal conditions with 83% probability from 8 of 16 experiments. For continuous variables (equivalents of Allyl-Br, KOH, Bu₄NBr), we set three levels and applied our developed gradient method for temperature, comprehensively collected data from 15 experiments. We created a regression model based on the obtained data to predict the conditions for a yield greater than 99%, minimizing the usage of reagents.

Keywords : Green manufacturing; Flow chemistry; Discrete variable optimization; Functional group evaluation kit; Bayesian optimization

官能基評価 (FGE) キットは、反応に対して官能基が与える包括的な情報を収集するために、大嶋らのグループによって開発された有用な化合物群である¹⁾。しかし、一部の化合物は供給面に課題があり、効率的合成法の開発が求められている。そこで、これら化合物の1つであるアリル 4-クロロベンジルエーテルのフロー合成と迅速反応条件最適化に取り組んだ。離散型変数である試薬類と溶媒の最適化は、ラテン超方格法による初期検討条件の設定と、続くベイズ最適化を組み合わせることで実施した。この結果、全16通りの組み合わせの中から8実験を実施すれば83%の確率で最適条件を特定できることが明らかになった。連続型変数である当量 (Allyl-Br, KOH, Bu₄NBr) について3水準を設定し、温度に対して我々の開発したグラジエント法を適用した²⁾。全15実験を実施し、データを網羅的に収集した。得られたデータを基に回帰モデルを作成し、使用試薬が最小となる収率>99%となる条件を予測した。



1) Ohshima, T. *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 465. 2) Mase, N. *et al.* 2022 Asia-Pacific Microwave Conference (APMC), **2022**, 169.

ファインバブル有機化学：微細孔方式による高粘性液体の常圧気相—液相反応の開発

(静岡大工¹・静岡大院総²) ○盛田 鵬人¹・櫻井 大斗²・佐藤 浩平^{1,2}・
鳴海 哲夫^{1,2}・間瀬 暢之^{1,2}

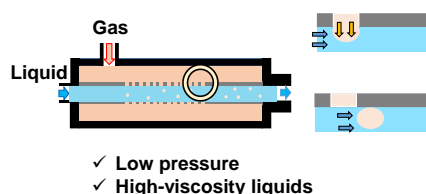
Fine Bubble Organic Chemistry: Development of Microporous-Mediated Gas-Liquid Phase Reactions of Highly Viscous Liquids Under Atmospheric Pressure (¹Shizuoka University, ²Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University) ○Houto Morita,¹ Hiroto Sakurai,² Kohei Sato,^{1,2} Tetsuo Narumi,^{1,2} Nobuyuki Mase^{1,2}

Fine bubbles (FB), with a diameter of less than 100 μm , offer better gas solubility than regular bubbles, and their applicability to gas-liquid reactions has been demonstrated. Herein, we describe FB generation by the microporous method, which does not require high-pressure components and is suitable for high-viscosity liquids. This method was successfully applied to catalytic hydrogenations even in high-viscosity solvents. The developed technique also enabled efficient hydrogenation of highly viscous substrates, namely oleic acid and linoleic acid, affording the desired products at 40 °C and ambient pressure.

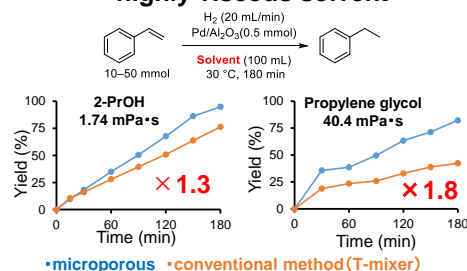
Keywords : Fine bubble; Microbubble; Ultra-fine bubble; Microporous; Catalytic hydrogenation

ファインバブル (FB) は直径 100 μm 以下の気泡の総称であり、通常の気泡と比較して優れた気体溶解性を示す。我々は気—液反応において、気体を FB として供給することで反応性が向上することを示してきた¹⁻²⁾。しかし、FB 発生 の原理上、加圧が必要であり高粘性液体への適用は制限されてきた。本研究では、高圧部を必要としない FB 発生方式として微細孔方式を採用し、気—液反応に適用した。微細孔方式では微細孔膜外側から気体を滲出させ、膜内側を流れる液体の剪断力による押出しで FB を常圧で発生できる。本手法を接触水素化反応に適用したところ反応は円滑に進行し、溶媒の粘度上昇に伴う反応性の低下は認められなかった。本手法を高粘性基質であるオレイン酸およびリノール酸の水素化反応に適用し、40 °C・常圧で生成物を得た。

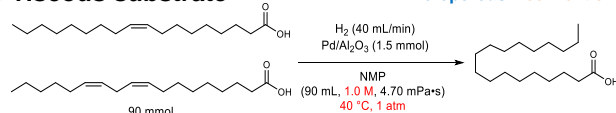
● Microporous method



✓ highly viscous solvent



✓ highly viscous substrate



- 1) Mase, N.; Isomura, S.; Toda, M.; Watanabe, N.; *Synlett* **2013**, 24, 2225.
- 2) Iio, T.; Nagai, K.; Kozuka, T.; Sammi, A. M.; Sato, K.; Narumi, T.; Mase, N.; *Synlett* **2020**, 31, 1919.

Microwave Flow Chemistry: Estimation Dielectric Loss Tangent Using Machines Learning

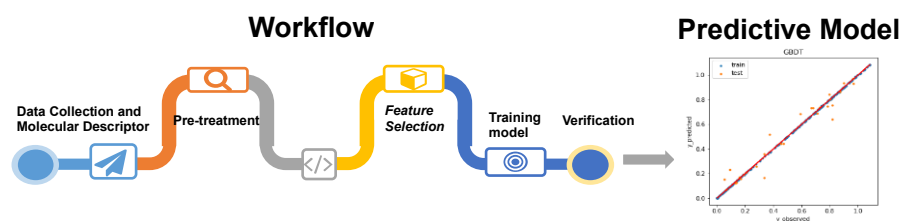
(Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University)

○Aisi Azmi, Kohei Sato, Tetsuo Narumi, Nobuyuki Mase

Keywords: Flow Chemistry, Microwave, Machine Learning, Dielectric Loss Tangent, Molecular Descriptors

Microwave heating is an effective and unique method, offering advantages such as accelerated reactions and selective heating of materials. However, setting the operating parameters can be challenging due to the variation in heating efficiency, which depends on the physical properties of the target material. One crucial parameter is the dielectric loss tangent, which characterizes a material's ability to convert microwave energy into heat. Despite its importance, experimentally measuring the dielectric loss tangent is technical, as it varies with compounds, temperature, and frequency. Machine learning (ML) techniques have great potential in various scientific and engineering applications.^{1,2} They can effectively capture complicated patterns and relationships in large datasets, thus enabling the development of predictive models.³ Considering this potential, we describe a machine-learning method to estimate the dielectric loss tangent.

This study used molecular descriptors to represent chemicals and collected data on the dielectric loss tangent from literature. The dataset was divided into training and testing data. The proposed model was trained using different algorithms, and the best results were obtained with nonlinear Gradient-boosted decision trees (GBDT) algorithms, which produced excellent performance with significant metrics and the ability to capture complex non-linear relationships in data. This allows GBDT to capture intricate patterns and complexities within the data that linear models might miss.⁴ The model performance shows that the predicted $\tan \delta$ values are in good agreement with the experimental ones, with the root mean square error (RMS) being 0.002 ($R^2=0.99$) and 0.06 ($R^2=0.95$) for the test set. Thus, the present model is more useful in predicting compounds' dielectric loss tangent values.



1) Horikoshi, S., Serpone, N. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 118; 2) Michael, G., *et al. Chem. Sci.* **2021**, *12*, 11473; 3) Schmidt, J., *et al. npj Comput. Mater.* **2019**, *5*, 83; 4) Gonzalez, S. C., *et al. Energy Fuels* **2021**, *35*, 9332.

シクロデキストリン重水溶液を用いたアシル基水素の重水素交換反応

(和歌山高専¹) 河地 貴利¹・西川 侑亜¹

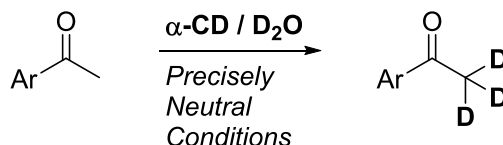
Hydrogen/deuterium exchange of acyl α -hydrogens using cyclodextrin D_2O solutions
(¹Department of Applied Chemistry and Biochemistry, National Institute of Technology, Wakayama College) Takatoshi Kawaji,¹ Yuua Nishikawa¹

The development of a method to exchange specific hydrogen atoms in biomolecules into its isotopes ($^2H = D$, $^3H = T$) under mild conditions will contribute to medicinal chemistry and life science research. Usually, hydrogen/deuterium (H/D) exchange of the α -position hydrogens of the acyl group proceeds efficiently via enol or enolate in D_2O with an acid or base catalyst. On the other hand, the H/D exchange on biomolecules that have vulnerable sites for acids and bases have to be conducted under precisely neutral conditions. In this study, we used a D_2O solution of α -cyclodextrin (α -CD) to discover the H/D exchange reaction of acetyl methyl hydrogens under neutral and normal pressure conditions without the addition of acid, base or heavy metal catalysts. When an acetophenone (33 mM) D_2O solution was kept at $50^\circ C$ and the deuteration rate of acetyl methyl hydrogen was followed by integral of methyl signals in 1H NMR spectra, the reaction rate was significantly accelerated by the coexistence of α -CD (10–100 mol%).

Keywords : *Hydrogen/Deuterium Exchange, Cyclodextrin, Deuterium Oxide, Acyl Group*

生体分子中の特定水素原子を穏和な条件下に水素同位体 ($^2H = D$, $^3H = T$) へ交換する手法の開発は薬化学および生命科学研究に寄与する。通常、アシル基 α -位水素の水素/重水素 (H/D) 交換は、 D_2O 中、酸または塩基触媒的作用によりエノールまたはエノラートを経由して効率的に進行する。一方、酸や塩基に脆弱な部位を持つ生体分子に対しては真に中性の条件下に H/D 交換反応を進行させる必要があるが、中性かつ穏和な温度・圧力下でのアシル基水素 H/D 交換反応はこれまでに殆ど知られていない¹⁾。本研究では、 α -シクロデキストリン (α -CD) の D_2O 溶液を用い、酸塩基および重金属触媒を添加しない中性・常圧下でのアセチルメチル水素の H/D 交換反応を見出した。

アセトフェノン (33 mM) D_2O 溶液を $50^\circ C$ に保持し、アセチルメチル水素の重水素化率を 1H NMR スペクトルのメチルシグナル積分値を用いて追跡したところ、 α -CD を共存 (10 - 100 mol%) させることによって反応速度の有意な加速が認められた。



- 1) Recent review for the deuterium labeling of organic compounds. M. Beller et al, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 6634–6718.

集積型リアクターを用いたピリジン塩酸塩の脱塩と禁水反応の単工程化

(北大院理¹・AGC株式会社²・十全化学株式会社³) ○早乙女広樹^{1,2}・木室佑亮^{1,3}・芦刈洋祐¹・永木愛一郎¹

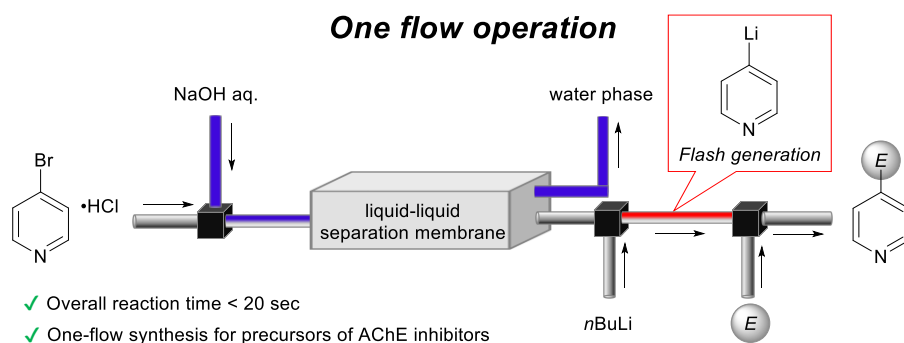
Single-process desalting of pyridine hydrochloride and water-forbidden reactions using integrated reactors (*Graduate School of Science, Hokkaido University*¹, *AGC Inc.*², *Juzen Chemical Co*³) ○Hiroki Soutome, Yusuke Kimuro, Yosuke Ashikari, and Aiichiro Nagaki

Commercially available low-stability compounds often require stabilizers or exist as salts. Pyridine derivatives, for instance, are sold as hydrochloride salts due to oligomerization. In the case of water-prohibited reactions, a pretreatment process of desalting followed by separation, dehydration, and evaporation is necessary, but decomposition of the unstable desalted compounds is feared in this process. In this study, we successfully integrated flow microreactors and a liquid-liquid separator to perform desalting, halogen-lithium exchange reaction, and subsequent reaction with electrophiles in a single-flow, using 4-bromopyridine hydrochloride as a model. This one-flow system allowed skipping the drying step, enabling the reaction completed in less than 20 seconds. The Suzuki coupling reaction was allowed to be integrated, yielding the pharmaceutical precursor.

Keywords : Flow microreactor; One-flow operation; Flash chemistry; Bromopyridine hydrochloride; Liquid-liquid separate membrane

不安定化合物の中には、安定化剤の添加や塩の状態での保存・市販されるものが珍しくない。例えば、ピリジン系化合物には多量化などの副反応を抑制するため塩酸塩として市販されるものがあり、反応前には塩基性水溶液による脱塩処理が必要である。特に禁水反応を行う場合は、前処理として脱塩後に分液・脱水・乾固といった水分除去の工程が必須だが、この工程の間に不安定な脱塩体の分解が懸念される。

今回我々は、フローマイクロリアクターと液-液分離装置を集積化し、4-ブロモピリジン塩酸塩をモデルとして、脱塩と、禁水反応であるハロゲン-リチウム交換反応および続く求電子剤との反応の単工程化に成功した¹。この集積化システムでは有機溶媒の脱水が不要であり、全工程を20秒以内に完結可能である。さらにこの集積反応によりボロン酸エステルを合成し、連続的に鈴木カップリング反応を行うことにより医薬品前駆体の高速合成を実証した。



¹Soutome, H.; Kimuro, Y.; Kawaguchi, T.; Yoo, D. E.; Yao, Y.; Oshida, S.; Nakayama, H.; Iwata, M.; Ebisawa, R.; Kikuchi, R.; Tomite, K.; Wada, S.; Ashikari, Y.; Nagaki, A. *Synthesis* in press. DOI: 10.1055/a-2218-9048

光フロー法における PCBM 合成の検討

(大阪技術研¹・大阪工大²) ○隅野 修平¹・田中 雄也²・村田 理尚²・松元 深¹・岩井 利之¹・伊藤 貴敏¹

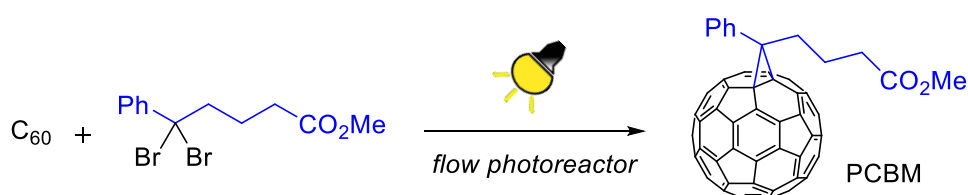
PCBM Synthesis by using Flow Photoreactor (¹ORIST, ²Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology) ○Shuhei Sumino,¹ Yuya Tanaka,² Michihisa Murata,² Fukashi Matsumoto,¹ Toshiyuki Iwai,¹ Takatoshi Ito¹

PCBM, a fullerene derivative, is used as an acceptor molecule for organic thin-film solar cells. However, reports on the synthesis methods of PCBM are limited, and conventional methods often result in low yields. Recently, we reported that PCBM can be obtained in high yield by discovering a photosynthetic method. In this paper, we report on the results of our investigations aimed to high yields by using flow photo system.

Keywords : Fullerene; PCBM; Photo Reaction; Flow Reaction

炭素 60 個からなるフラーレンは電気伝導性、熱伝導性、などの点において優れた特性を有する次世代の炭素素材として注目されており、さらにフラーレンを修飾したフラーレン誘導体は有機薄膜太陽電池のアクセプター材料として注目されている。代表格である PC₆₁BM ([6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester) の合成法は、Wudl らの超高温条件による手法¹⁾や Jin らの過剰のマンガンなどの金属と反応させる手法²⁾がある。また、我々が見出した硫黄イリドを用いる合成法³⁾もあるが、いずれも収率面に課題が残っている。

最近我々は、フラーレンの光応答性に注目し、ジブロマイドを反応基質とした PCBM を含むメタノフラーレンの光合成を達成した⁴⁾。本光合成法を PCBM の効率的合成法と昇華すべく光フロー化への適応検討を行った。発表では、その結果について詳細を述べる。



1) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 532-538.

2) W. Si, X. Zhang, S. Lu, T. Yasuda, N. Asao, L. Han, Y. Yamamoto, T. Jin, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 13920.

3) T. Ito, T. Iwai, F. Matsumoto, K. Hida, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Mizuno, T. Ohno, *Synlett* **2013**, 24, 1988-1992.

4) S. Sumino, F. Matsumoto, T. Iwai, T. Ito, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 8500-8507.

高揮発性有機化合物のフロー反応への適用探索

(セントラル硝子株式会社¹・北大院理²) ○牟田 健祐¹・岡本 和紘²・永木 愛一郎²
 Exploring the Application of Highly Volatile Organic Compounds in Flow Reactions (¹*Central Glass Co., Ltd.*, ²*Graduate school of science, Hokkaido University*) ○Kensuke Muta,¹
 Kazuhiro Okamoto,² Aiichiro Nagaki²

Low molecular weight substances such as volatile organic compounds (VOCs) play crucial roles for highly atom-economy in organic synthesis. Furthermore, they are easily purified through distillation or other methods due to their volatile nature, making them highly favorable from an industrial standpoint. However, incorporating VOCs into the reactions contingent upon meticulous residence time control is a formidable challenge due to their too high volatility even at room temperature. We found that VOCs with boiling points (bp) near or below room temperature were successfully applied to the fast flow reactions with organolithium compounds using a jacketed syringe pump.

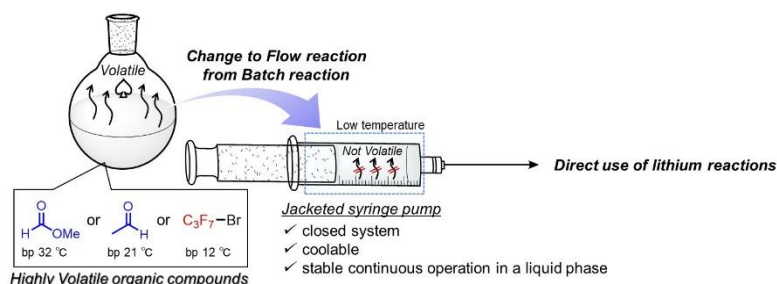
We initially adopted methyl formate (bp 32°C) as a model substrate, which enabled the formylation of organolithium species using a jacketed syringe pump in flow. This flow system was successfully delivered to the continuous operation for over 30 minutes. Moreover, this methodology was successfully expanded to the application of acetaldehyde (bp 21 °C) and heptafluoropropyl bromide (bp 12 °C).

Keywords : *Flow microreactor; Volatile organic compounds; Organolithium reagents*

揮発性有機化合物 (VOCs) のような低分子量化合物は、その原子効率の高さから有機合成において極めて重要な役割を果たし、さらに蒸留等の方法で容易に精製可能であるため、工業プロセスの観点からも有用性は高い。しかしながら、室温付近に沸点を持つ VOCs は、その揮発性の高さからフロー条件下で精密な反応を行うことは困難であった。我々は冷却ジャケット付きシリンジポンプを使用することで、室温付近またはそれ以下の沸点をもつ VOCs を有機リチウムとの高速反応に適用可能であることを見出した。

我々はまずモデル VOCs としてギ酸メチル (沸点32°C) を採用し、ジャケット付きシリンジポンプを用い、フロー条件下、有機リチウム種

のホルミル化反応に適用し、30分間の連続運転も可能であった。また本手法は、より低沸点でVOCsあるアセトアルデヒド (沸点21°C)、ヘプタフルオロプロピルブロミド (沸点12°C) に適用拡大できた。



NaHSO₄/SiO₂ 存在下マイクロ波照射による β-ジカルボニル類のアルキル化反応

(日大理工) ○熊田 佳祐・早川 麻美子・鈴木 眞平・青山 忠

Alkylation of β-dicarbonyl compounds by microwave irradiation in the presence of NaHSO₄/SiO₂ (College of Science and Technology, Nihon University) ○Keisuke Kumada, Mamiko Hayakawa, Shinpei Suzuki, Tadashi Aoyama

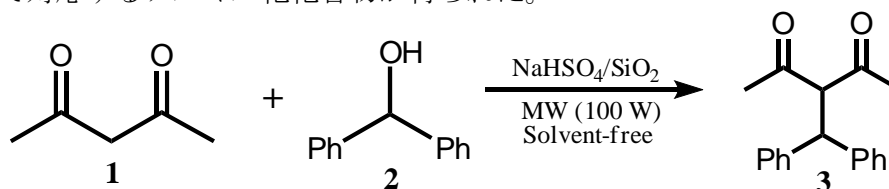
Recently microwave assisted organic synthesis have been taken much attention. Notable differences between conventional and microwave assisted organic synthesis are: conventional organic synthesis is carried out by conductive heating with external heat sources such as oil baths whereas microwave irradiation produces efficient internal heating by direct coupling of microwave energy with the molecules. Thus, microwave assisted organic synthesis can reduce a reaction time dramatically and allow solvent-free synthesis. Recently we have reported alkylation by using acetyl acetone and benzylic alcohols in the presence of Silica-gel supported sodium hydrogen sulfate in dichloroethane. In this presentation we introduce an alkylation of β-dicarbonyls using MW in the absence of solvents (Scheme).

For example, 3-(benzhydryl)pentane-2,4-dione **3** was obtained at 99 % by adding NaHSO₄/SiO₂ (1.0 g) to a mixture of acetylacetone **1** (6 mmol) and diphenylmethanol **2** (2 mmol) and microwaving at 100 W output until 60 °C.

Keywords : Alkylation, Alcohol, Microwave, Solid acid, Solvent free

マイクロ波(MW)を用いた有機合成反応は、外壁からの熱伝導により徐々に内部が加熱される外部加熱とは異なり、容器内の物質を直接加熱するため反応時間の短縮が可能となり、近年では多くの反応が MW を用いて行われている。先に我々は、シリカゲル担持硫酸水素ナトリウム(NaHSO₄/SiO₂)存在下、アルコールを用いた β-ジカルボニル類の α-位アルキル化が効率的に進行することを報告した¹⁾。そこで、本研究では NaHSO₄/SiO₂ 存在下、無溶媒中マイクロ波を照射することでより簡便な β-ジカルボニル類の α-位アルキル化を検討した(Scheme)。

例えば、アセチルアセトン **1** (6 mmol) とジフェニルメタノール **2** (2 mmol) の混合液に NaHSO₄/SiO₂ (1.0 g) を加え、出力 100 W で 60 °C になるまでマイクロ波を照射したところ 3-(ベンズヒドリル)ペンタン-2,4-ジオン **3** が 99 % で得られた。同様の手法で、ジフェニルメタノール類を用いた反応では 90~99 % の収率で対応するアルキル化化合物が得られた。また、1-フェニルエタノール類を用いた反応では 69~97 % の収率で対応するアルキル化化合物が得られた。



1) T. Aoyama, S. Miyota, T. Takido, K. kodomri, *Synlett* **2011**, 20, 2971-2976

マイクロ波を利用したエステル・アミドの簡便合成とその反応促進効果に関する考察

(関東学院大院工¹) ○荒井 りこ¹・飯田 博一¹

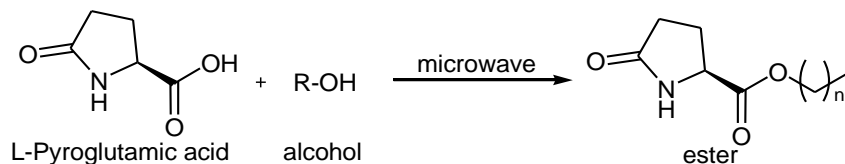
Synthesis of Esters and Amids under Microwave Irradiation and Investigation of Their Reaction-Promoting Effects (¹Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University) ○Riko Arai,¹ Hirokazu Iida¹

Microwaves possess several characteristics, including higher heating efficiency than conventional heating such as oil baths and the ability to heat the target substance selectively even if the solution consists of mixed components. It is also thought microwaves have a reaction-promoting effect that is not found in conventional heating. Even though it had been studied for many years, the details haven't been clarified yet. In this study, we investigated short-time synthesis of esterification and amidation reactions while microwave irradiation without catalyst and/or solvent. In addition, we investigated the effects that accelerate reactions by comparison the reaction conditions using a low-temperature microwave device.

In the esterification, we performed the reactions between L-pyroglutamic acid and alcohols under microwave irradiation. The reaction progress was found according to shortening the chain length of the alcohol to yield corresponding ester up to 93%.

Keywords : Reaction-promoting effects; Esterification; Amidation; No catalysts and solvents reaction

マイクロ波にはいくつかの特徴があり、オイルバス等を用いた従来加熱より加熱効率が低いこと、溶液が混合成分で構成されている場合でも目的物質への選択的加熱が可能であることなどが挙げられる。また通常加熱にはない非熱的な反応促進効果があるとされ、長年研究が行われているが、詳細は未だ解明されていない。本研究ではエステル化やアミド化反応において無触媒・無溶媒でマイクロ波照射を行い、短時間での合成を検討した。また低温マイクロ波装置を用いて反応条件を比較し、それに基づき反応促進効果の本質について考察を行った。L-ピログルタミン酸のアルコール溶液にマイクロ波を 200 W、150℃で 60 分照射してエステル化を試みた。アルコールの鎖長を短くしながら反応進行を比較したところ、使用したアルコールがヘキサノールの時にエステルは最高収率 93%で得られた。



Entry	alcohol	ester	yield
1	R=C ₁₂ H ₂₅ (Dodecanol)	n=11	84%
2	R=C ₈ H ₁₇ (Octanol)	n=7	92%
3	R=C ₆ H ₁₃ (Hexanol)	n=5	93%

マイクロ波照射法を用いた 4-フェニル酪酸等の簡便な合成法の検討

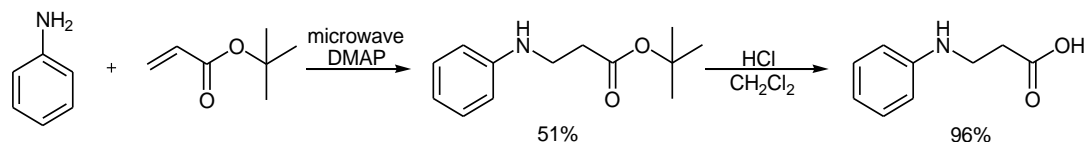
(関東学院大院工¹・理工²) ○高橋 朱音¹・酒井 美佳²・都藤 藍²・飯田 博一¹

A Simple Synthesis of 4-Phenylbutanoic Acid and Related Compounds using Microwave Irradiation (¹Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University, ²College of Science and Engineering, Kanto Gakuin University) ○Akane Takahashi,¹ Mika Sakai,² Ai Tsudo,² Hirokazu Iida¹

Microwaves are used in the synthesis of pharmaceuticals and cosmetics. Microwave irradiation method does not require heat conduction and directly heats reactants or reaction solvents, so it possesses advantages to perform rapid internal heating and easy temperature control. 4-Phenylbutanoic acid is a type of chemical chaperone and is known to prevent protein aggregation, which is one of the causes of neurodegenerative diseases. 4-PBA and its analogues have been suggested to promote plant growth. In this study, we investigated a simple method for the synthesis of 4-PBA, its derivatives, and analogues by using microwave irradiation reactions such as Friedel-Crafts reaction and Michael addition. In addition, we investigated the reaction using low-temperature microwave device to know whether reactions proceeded a heating effect or a microwave effect.

Keywords : microwave irradiation; 4-phenylbutanoic acid analogue; a short time method

マイクロ波照射法は熱伝導を必要とせず、直接反応物または反応溶媒を加熱するため、迅速に内部を加熱できることや温度調節がしやすいことが利点として挙げられる^{1,2)}。そのため、現在では医薬品や化粧品などの化学合成にも利用されている。4-フェニル酪酸（4-PBA）はケミカルシャペロンの一種であり、神経変性疾患の原因の一つであるたんぱく質の凝集を改善することが知られている。また、植物の成長にも関与できうると示唆されている。本研究では、Friedel-Crafts 反応や Michael 付加反応などマイクロ波照射が有効な反応を用いて、短工程で簡便な 4-PBA やその誘導体、類似体の合成法を検討した。



さらに、低温マイクロ波でも反応の進行を確認、合成を行い、加熱効果なのかマイクロ波効果なのかを明らかにする検討も行ったので併せて報告する。

- 1) H. Iida, K. Takahashi, Y. Akatsu and K. Mizukami, *Current Microwave Chem.*, **4**(2), 108-114 (2017).
- 2) H. Iida, M. Okawa, S. Lecaansaksiri, and K. Takahashi, *Lett. Org. Chem.*, **19**(8), 608-615 (2022).

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

📅 2024年3月19日(火) 13:00 ~ 14:30 🏢 ポスター会場2 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P2-2pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

🇯🇵 日本語

[P2-2pm-01]

一酸化炭素とシアン化合物の同時解毒剤の実用化に向けたシクロデキストリンダイマー の合成条件最適化に関する検討

○大西 隆史¹、中上 敦貴¹、北岸 宏亮¹ (1. 同志社大学)

🇯🇵 日本語

[P2-2pm-02]

水中および細胞環境におけるポルフィリン鉄錯体への硫化物イオンの配位挙動

○本田 里々愛¹、中上 敦貴¹、北岸 宏亮¹ (1. 同志社大学)

🇯🇵 日本語

[P2-2pm-03]

N末端にHisタグを組み込んだコラーゲンモデルペプチドの合成および二次構造評価

○神田 ららほ¹ (1. 龍谷大学)

🇯🇵 日本語

[P2-2pm-04]

カルシウムイオン濃度に応答する細胞内酸化還元挙動のイメージングプローブの開発

○佐藤 悠平¹、三神 瑠美¹、荒井 堅太¹ (1. 東海大)

🇯🇵 日本語

[P2-2pm-05]

細胞認識部位含有ペプチドによる金ナノロッドの修飾と抗ガン剤の担持性能評価

○山岡 湖ノ波¹、今井 崇人¹、浅野 晶弘¹、富崎 欣也¹ (1. 龍谷大学先端理工)

🇯🇵 日本語

[P2-2pm-06]

代謝されて側根伸張の促進作用を示すIBA誘導体

○渡邊 愛美¹、荒井 一輝、山本 春佳、山田 健²、伊部 公太¹、岡本 専太郎¹ (1. 神奈川大学、2. 神戸薬科大学)

🇯🇵 日本語

[P2-2pm-07]

ビスピレンユニットを有する蛍光核酸を用いた新規DNAプローブの開発

○金澤 優多¹、小林 彩夏、松本 桂彦、齋藤 義雄¹ (1. 日本大学)

🇯🇵 日本語

[P2-2pm-08]

効率的リジン蛍光修飾プローブとしての α -ケトベンズアルデヒド誘導体の設計と反応性研究○高 国盛¹、麻生 真理子¹ (1. 九州大学大学院)

🇯🇵 日本語

[P2-2pm-09]

アミノ基修飾GFP色素の蛍光特性と励起状態計算

○金森 功吏¹、定井 佑樹¹、飛田 健司¹、浅見 祐也²、湯浅 英哉¹ (1. 東京工業大学、2. 学習院大学)

◆ 英語

[P2-2pm-10]

界面活性剤分子膜の電氣的環境を蛍光プローブで測定する

○中田 みなみ¹、六本木 誠²、大庭 亨³ (1. 宇都宮大学工学部基盤工学科物質環境科学コース、2. 宇都宮大学機器分析センター、3. 宇都宮大学大学院物質環境科学専攻)

◆ 日本語

[P2-2pm-11]

非発光タンパク質における擬似ルシフェラーゼ活性の発見と利用

○西原 諒^{1,2}、栗田 僚二^{1,3} (1. 産業技術総合研究所、2. JSTさきがけ、3. 筑波大学)

◆ 英語

[P2-2pm-12]

新規なキノリン系ソルバトクロミック蛍光色素の合成と性質

○齊藤 聡志¹、六本木 誠¹、大庭 亨¹ (1. 宇都宮大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-13]

アデニンオリゴマーを鋳型とした選択的水素結合による白金(II)錯体の集積化制御

○藤井 駿¹、仲谷 学¹ (1. 城西大院理)

◆ 日本語

[P2-2pm-14]

ミトコンドリア移行シグナルペプチド誘導体の合成と特性評価

○齋田 颯心¹、富崎 欣也¹ (1. 龍谷大先端理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-15]

シッフ塩基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

○妹背 帆高¹、宮武 智弘¹ (1. 龍谷大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-16]

上皮成長因子受容体を標的とした局在性ゲフィチニブの合成と評価

○三田村 啓史¹、筒井 啓太²、吉川 優²、築地 真也² (1. 名工大工、2. 名工大院工)

◆ 日本語

[P2-2pm-17]

環境変化に応答する新規プテリン型蛍光プローブの開発

○中井 咲輝¹、河合 靖¹、竹本 哲也¹、朝見 武永¹ (1. 長浜バイオ大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-18]

クマリルアルコール誘導体修飾5-アミノレブリン酸の光線力学的効果

○東 秀紀¹、森田 昂祐¹、福島 凜¹、長崎 健¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-19]

光応答性分子の可視光照射によるプラズモニックチップセンサーチップの調製

○浅野 恭平¹、堀尾 祥平¹、名和 靖矩¹、田中 睦生²、田和 圭子¹ (1. 関西学院大学、2. 埼玉工業大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-20]

接近/乖離による共役拡張プテリン型蛍光プローブのリンカー鎖長の効果

○西谷 悠¹、河合 靖¹ (1. 長浜バイオ大学大学院)

◆ 英語

[P2-2pm-21]

ゲノム操作を志向した光を用いた長鎖オリゴ核酸へのDNA 2本鎖侵入法開発

○ZUMILA HAILILI¹、JUNLING MO¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-22]

可逆的光架橋により高速化したプリン塩基への架橋反応開発

○莫 峻凌¹、平原 令偉¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-23]

細胞選択的送達を目指した糖リガンド修飾アンチセンス核酸の合成と性質

○島村 大輝¹、有江 嶺美¹、金山 朱里²、宮内 彩²、清尾 康志¹、正木 慶昭¹ (1. 東工大生命理工、2. 昭和大)

◆ 日本語

[P2-2pm-24]

光クロスリンク能を有する人工核酸を用いた細胞内RNA挙動の光制御

○黄 清源¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-25]

周辺配列によって架橋位置をスイッチング可能な新規DNA光反応の開発

○小田井 柊也¹、莫 峻凌、藤本 健造 (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-26]

グアニン四重鎖形成に及ぼすポリビニルアルコールの影響

○中村 剛大¹、宇田 亮子¹ (1. 奈良工業高等専門学校)

◆ 日本語

[P2-2pm-27]

光架橋ビオチンリンカーを有するグアノシントラリン酸類似体の合成

○鈴木 雄大¹、須田 雪音¹、井分 彩乃¹、正木 慶昭¹、清尾 康志¹ (1. 東工大生命理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-28]

ジフェニルアントラセンまたはピレン修飾シチジンを有するDNAの合成とその構造

○泉 了介¹、岡本 蒼生¹、中村 光伸¹、高田 忠雄¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-29]

ピレンを連結したグアノシンおよびアデノシンを有するDNAの合成とその構造

○中島 悠斗¹、瀧口 遥仁郎¹、中村 光伸¹、高田 忠雄¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-30]

C5-ヘテロアリールピリミジンヌクレオシドの蛍光特性とDNA合成後修飾

原 未羽¹、工藤 圭太¹、櫻井 希衣²、吉澤 若葉²、○尾崎 広明¹ (1. 群馬大院理工、2. 群馬大理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-31]

水素結合に基づき特定の塩基を認識するRNA結合分子の開発

○都築 航祐^{1,2}、鬼塚 和光^{1,2}、長澤 瞭佑^{1,2}、宮下 映見³、小松 リチャード馨³、齊藤 博英³、永次 史^{1,2}
(1. 東北大学 多元物質科学研究所 (IMRAM)、2. 東北大学 大学院理学研究科 化学専攻、3. 京都大学 iPS細胞研究所 (CiRA))

◆ 日本語

[P2-2pm-32]

マイクロビーズへの濃縮効果を利用したHCRによる核酸検出の高感度化

安原 優¹、○坂本 隆¹ (1. 和歌山大)

◆ 日本語

[P2-2pm-33]

オキシム結合をもった新規ヌクレオペプチドの合成

○福島 由乃¹、戸田 皓紀¹、森口 朋尚¹ (1. 群馬大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-34]

DNA修飾金ナノ粒子を活用した光熱誘導型薬物放出システムの開発

○野口 拳斗¹、由里 拓也¹、中村 光伸¹、高田 忠雄¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-35]

7位にピリジル基を導入した7-デアザデオキシグアノシンを含むオリゴヌクレオチドの合成と性質

宮地 健人¹、○羽生 愛深¹、清尾 康志¹、正木 慶昭¹ (1. 東工大生命理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-36]

DNAの蛍光標識化を志向した新規ジフェニルシリルピレン誘導体の合成

○干場 真由子¹、森口 朋尚¹ (1. 群馬大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-37]

グアニン四重鎖／チオフラビンT誘導体の複合体形成におけるグアニジノ基の導入効果

○白鳥 悠香¹、中村 友昭²、割石 智子²、片岡 由佳²、榎原 正靖² (1. 日本大学、2. 日大院総合基)

◆ 日本語

[P2-2pm-38]

グアニン四重鎖の安定性に対するテトラフェニルエチレン誘導体修飾DNAの効果

○清瀬 茉紋¹ (1. 東京工科大学大学院)

◆ 日本語

[P2-2pm-39]

スーパーオキシドディスムターゼ1の野生型とG93A変異体の分子の揺らぎの違いに関する分子動力学的研究

○福島 和明¹、藤原 範子¹ (1. 兵庫医科大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-40]

シャペロン様活性を包含した酸化的タンパク質フォールディング触媒の開発

○岩田 悠希¹、西沢 優也¹、荒井 堅太¹ (1. 東海大)

◆ 日本語

[P2-2pm-41]

易化学修飾インスリンを鍵前駆体とした新規持効型インスリン製剤の化学合成

○高橋 莉奏¹、荒井 堅太¹ (1. 東海大)

◆ 英語

[P2-2pm-42]

シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803を用いるケトンの不斉還元にあつたソルビトール添加効果○福井 彩月¹、小島 秀夫¹、竹田 恵美¹、山中 理央² (1. 大阪公立大学大学院、2. 姫路独協大学)

◆ 英語

[P2-2pm-43]

固体酸触媒存在下リパーゼ触媒アルコキシカルボニル化

○山本 悠人¹、小島 秀夫¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 英語

[P2-2pm-44]

深共晶溶媒/水系におけるリパーゼ触媒アルコキシカルボニル化

○永本 泰斗¹、山本 悠人¹、小島 秀夫¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 英語

[P2-2pm-45]

エンドウを全細胞生体触媒として用いるケトエステルの不斉還元

○島本 凌汰¹、町 侑哉¹、小島 秀夫¹、竹田 恵美¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 英語

[P2-2pm-46]

シロイヌナズナを全細胞生体触媒として用いるシクロヘキサンから ϵ -カプロラクトンへの生体内変換○町 侑哉¹、吉田 慈那¹、小島 秀夫¹、竹田 恵美¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-47]

cDNA displayによるストレプトアビジン結合環状ペプチドアダプターの試験管内進化

○片倉 大起¹ (1. 埼玉大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-48]

リポソームで区画化した酵素代謝反応システム

○小松原 風汰^{1,2}、中田 栄司¹、Lin Peng¹、小西 宏明^{1,2}、森井 孝¹ (1. 京都大学エネルギー理工学研究
所、2. 京都大学エネルギー科学研究科)

◆ 日本語

[P2-2pm-49]

アンジオテンシンI変換酵素阻害活性を有するプロリン含有トリペプチドの機械学習による予測と検証

○田中 瑞穂¹、藤本 雄樹¹、畠中 登志也^{1,2}、加藤 珠樹¹ (1. 九州工業大学、2. バイタルリソース応用研究所)

◆ 日本語

[P2-2pm-50]

電子伝達鎖のスイッチングによる酸化酵素活性の外的制御

○長谷川 悟史¹、加藤 涼大¹、梅野 太輔¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-51]

酸化還元活性を付与した液液相分離材料によるタンパク質フォールディング促進

○山下 有希乃¹、村岡 貴博^{1,2} (1. 農工大院工、2. 神奈川産技総研)

◆ 英語

[P2-2pm-52]

Improved Degradation of Polyethylene Terephthalate Film by Cutinase Using 1-Dodecyl-1*H*-1,2,3-Triazole-4-Carbaldehyde Surfactant.

○JOEL MUYOMBA¹, MD SADIKUR RAHMAN SHUVO¹, AKIRA ONODA^{1,2} (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)

◆ 日本語

[P2-2pm-53]

ベンゾオキサボロールで化学修飾されたキモトリプシンの調製とその性質

○土谷 涼翔¹、吉田 大和¹、小野 慎¹ (1. 金沢工大応化)

◆ 日本語

[P2-2pm-54]

OmpGナノポア変異体のポア閉塞によるTEVプロテアーゼの検出

○鈴木 遥香¹、登坂 俊行¹、神谷 厚輝¹ (1. 群馬大院理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-55]

大腸菌内でのYKペプチドタグ融合による酵素集積化と3-ヒドロキシ酪酸合成への影響

○小笹 文吾¹、中山 彩恵¹、橋本 匡浩¹、三木 卓幸^{1,2}、三原 久和¹ (1. 東京工業大学 生命理工学院、2. 東京大学 工学部)

◆ 日本語

[P2-2pm-56]

外部刺激応答による酵素の近接と反応効率の検討

○高沢 桃花¹、神谷 厚輝² (1. 群馬大理工、2. 群馬大院理工)

◆ 日本語

[P2-2pm-57]

無細胞タンパク質発現系で発現させた結晶化タンパク質の結晶化の検討

○小菅 友萌¹、神谷 厚輝² (1. 群馬大理工、2. 群馬大院理工)

◆ 英語

[P2-2pm-58]

がん細胞培養バイオマテリアルを指向したインテグリン結合ペプチドを付加した自己集合化ペプチドの合成。

○李 満¹、三原 久和¹、堤 浩¹ (1. 東京工業大学)

◆ 英語

[P2-2pm-59]

Enhancing antitumor efficacy by glutathione-depleted nanophotosensitizers with photo-triggered strong hyperthermia and ROS generation

○Wen-Hsuan Chiang¹, Yu-Hsin Chen¹, I-Ju Liu¹ (1. National Chung Hsing University)

◆ 日本語

[P2-2pm-60]

肝細胞ガン標的ペプチドで修飾した金ナノロッドの合成とフォトサーマル効果の検証

○藤本 翔也¹、今井 崇人¹、浅野 昌弘¹、山崎 正幸¹、富崎 欣也¹ (1. 龍谷大学)

◆ 英語

[P2-2pm-61]

Wireless charging-mediated angiogenesis and nerve repair by adaptable microporous hydrogels

○Shang-Hsiu Hu¹ (1. National Tsing Hua University)

◆ 日本語

[P2-2pm-62]

FRETプローブで標識したペプチドヘテロダイマーの細胞内挙動

○田中 かれん¹、山崎 正幸¹、富崎 欣也¹ (1. 龍谷大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-63]

液-液相分離に基づくケージドコアセルベートによるRNAの内包および光応答的放出

○坂東 晃成¹、渡邊 和則¹、大槻 高史¹、北松 瑞生²、金崎 佑紀² (1. 岡山大学、2. 近畿大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-64]

尾部に脂肪酸アミドを有する両親媒性イミダゾリル亜鉛ポルフィリンの合成と二分子膜への導入

○大野 幹¹、安原 主馬²、佐竹 彰治¹ (1. 東京理科大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-65]

異なるメチレン鎖長で架橋したマレイミド基を有する両親媒性イミダゾリル亜鉛ポルフィリンの合成と二分子膜中での自己組織化

○梁瀬 遥平¹、安原 主馬²、佐竹 彰治¹ (1. 東京理科大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-66]

光熱刺激に伴うがん細胞のERK活性モニタリング

○大森 健司¹ (1. 北海道大学大学院情報科学院)

◆ 日本語

[P2-2pm-67]

異性化の光スイッチングに基づくジアリールエテンの光誘起細胞毒性

○丸山 徳一¹、須丸 公雄²、森下 加奈²、内田 欣吾¹ (1. 龍谷大学、2. 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P2-2pm-68]

FRETによる細胞内ATP測定を指標としたBODバイオセンサー

○菅野 祐斗¹、立野 悠太¹、秋元 卓央¹ (1. 東京工科大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-69]

FRETを利用した地雷を検出する微生物バイオセンサーの開発

○吉澤 太我¹、西村 快¹、仲嶋 紗那¹、秋元 卓央¹ (1. 東京工科大学大学院)

◆ 日本語

[P2-2pm-70]

バクテリアヒドロゲルを用いた硫酸化ガラクトース間相互作用の裸眼評価

○Jiayu Dong¹、長谷川 輝明¹ (1. 東洋大)

◆ 日本語

[P2-2pm-71]

抗原提示細胞の複数因子を標的とする脂質抗原-ペプチド抗原複合体の合成研究

○菊地 隼矢¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-72]

膜融合性を有するpH応答型マラカイトグリーンリポソーム

○二階堂 楓¹、宇田 亮子¹ (1. 奈良工業高等専門学校)

◆ 日本語

[P2-2pm-73]

pHによってFRET由来の蛍光色変化をするタンパク質ペアーの探索

○本間 柊蔵¹、宮崎 爽輝¹、秋元 卓央¹ (1. 東京工科大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-74]

ゴシポールをコアとする新規糖クラスターの合成とその分子特性

○石川 琴微¹、長谷川 輝明¹ (1. 東洋大)

◆ 日本語

[P2-2pm-75]

プラズモニクチップ上のホタルルシフェリン発光

○山中 瞳¹、名和 靖矩¹、田和 圭子¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

[P2-2pm-76]

組織深部への光線力学療法を志向した光増感剤含有高分子ミセルの開発

○八尾 颯斗¹、梗間 由幸¹、Batbayar Altannavch¹、小沼 邦重²、井上 正宏²、Chung-Yu Lin³、Ping-Shan Lai³ (1. 米子高専、2. 京大、3. 台湾中興大)

◆ 日本語

[P2-2pm-77]

生分解性ポリマーの微生物による分解のリアルタイムQCM 計測と電気化学的解析

○吉村 舞夏¹、大槻 拓馬¹、竹中 康将²、平石 知裕²、阿部 英喜²、朝倉 則行^{1,2} (1. 東京工業大学、2. 理化学研究所)

◆ 日本語

[P2-2pm-78]

植物による有用物質生産技術に関するエンジニアリング観点の基礎検討、及び特性理解

松嶋 全人¹、○平林 翼¹、三枝 瑞季¹、村松 弘樹¹、吉田 翔¹、西田 尚子¹ (1. 千代田化工建設株式会社 バイオ・医薬技術開発セクション)

一酸化炭素とシアン化合物の同時解毒剤実用化に向けたシクロデキストリンダイマーの合成条件最適化に関する検討

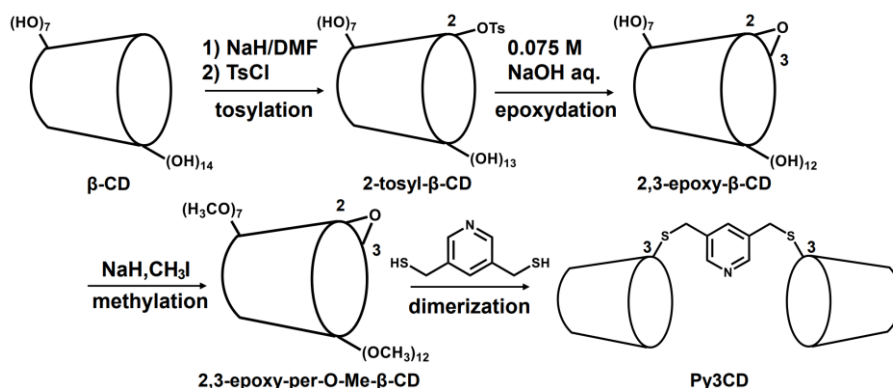
(同志社大理工) ○大西隆史・中上敦貴・北岸宏亮

Study on optimization of synthesis condition of a cyclodextrin dimer for the practical application of dual antidote against carbon monoxide and cyanide poisoning. (*Faculty of Science and Engineering, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University*) ○Takashi Onishi, Atsuki Nakagami, Hiroaki Kitagishi

We have previously reported an effective dual antidote, “hemoCD-Twins”, against carbon monoxide and cyanide poisoning. Cyclodextrin dimer, “Py3CD”, is one of the components in hemoCD-Twins. However, it is difficult to synthesize Py3CD in large quantities using current synthetic methods. And it is not possible to conduct necessary experiments for the practical application. In this study, we optimized the synthetic condition of Py3CD for mass production. Especially, we reconsidered the purification processes in tosylation step to separate β -cyclodextrin by recrystallization in substitute of column chromatography. As a result, whereas previous way was conducted in 30% yield in 2-3 days, this simple and scalable way was conducted in 16% yield in 1 day.

Keywords: cyclodextrin, antidote, synthetic condition, purification processes, optimization

我々は火災ガスの中で毒性の高い一酸化炭素とシアン化水素に対する同時解毒剤「hemoCD-Twins」を以前報告した¹⁾。しかし、この解毒剤の構成要素であるシクロデキストリンダイマー(Py3CD)は現在の合成方法では大量合成が困難であり、実用化に向けた実験を十分に行うことができない。そのため、本研究では Py3CD の大量合成に向けて合成条件の最適化を行い、特に Py3CD 合成のトシル化段階における精製操作を見直し、現在主に精製に用いられているカラムクロマトグラフィーの代わりに再結晶を用いて出発物質である β -シクロデキストリンの分離を行った。その結果、以前まで2～3日の工程において収率30%で行っていた分離を1日の作業に短縮し、収率16%で、簡便かつスケラブルな方法で合成することに成功した。



Scheme.1 Synthetic route of Py3CD.

- 1) Q. Mao et al., *PNAS*, **2023**, Vol. 120, No. 9, e2209924120.

水中および細胞環境におけるポルフィリン鉄錯体への硫化物イオンの配位挙動

(同志社大理工) ○本田 里々愛・中上 敦貴・北岸 宏亮

Coordination behavior of sulfide ions to porphyrin iron complexes in aqueous solution and cellular environment

(Faculty of Science and Engineering, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University) ○Riria Honda, Atsuki Nakagami, Hiroaki Kitagishi

Hydrogen sulfide (H_2S) is one of the gas-transmitting substances produced in vivo and it is believed to have physiological functions. However, since there are multiple pathways for the synthesis of H_2S in vivo (Fig. 1)¹⁾, it is difficult to create a deficient state for the search of physiological functions. Therefore, many physiological functions of H_2S remain to be elucidated. We have reported a supramolecular complex "hemoCD" composed of a cross-linked methylated cyclodextrin dimer and a water-soluble iron porphyrin as an artificial heme protein model that functions in water. In the present study, we investigated the sulfide scavenging ability and coordination behavior of hemoCD-I (Fig. 2)²⁾ in water, and found that hemoCD-I strongly scavenges sulfide in water. We also examined the ability of hemoCD-I to capture sulfide in the intracellular environment.

Keywords : cyclodextrin, porphyrin, hydrogen sulfide, sulfide ions, heme protein

硫化水素 (H_2S) は生体内で産出されるガス伝達物質の中の1つであり、生理機能を有するとされている。しかし、生体内における H_2S の合成経路は複数存在する (Fig. 1)¹⁾ ため、生理機能探索のための欠乏状態を作るのは困難である。そのため、 H_2S の生理機能に対して、未解明な点が多く残されている。我々は架橋されたメチル化シクロデキストリン二量体と水溶性鉄ポルフィリンから構成される超分子錯体 “hemoCD” を水中で機能する人工ヘムタンパク質モデルとして報告している。本研究では hemoCD-I (Fig. 2)²⁾ による水中における硫化物の捕捉能および配位挙動について検討を行い、水中において hemoCD-I が硫化物を強く捕捉することを見出した。また、細胞内環境における硫化物の捕捉能について検討を行った。

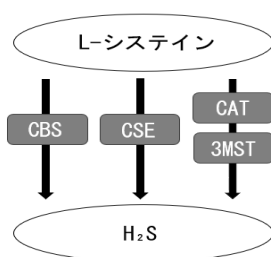


Fig 1. Synthetic pathways of endogenous H_2S .

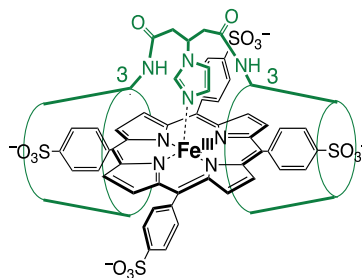


Fig 2. Structure of a sulfide receptor, hemoCD-I.

1) Mikami, Y.; Kimura, H., *Commun Integr Biol.* **2012**, 5, 169–171.

2) Kitagishi, H.; Kano, K., *Chem. Commun.* **2021**, 57, 148.

N 末端に His タグを組み込んだコラーゲンモデルペプチドの 合成および二次構造評価

(龍谷大先端理工) ○神田ららほ・富崎欣也

Synthesis and secondary Structure of collagen model peptides incorporating N-terminal His-tag
(Department of Materials Chemistry, Ryukoku Univ) ○Raraho Kanda, Kin-ya Tomizaki

Titanium has attracted attention as a material for implants because of its high corrosion resistance and biocompatibility, and is already in practical use. However, the risk of bacterial infection due to low initial cell adhesion efficiency to titanium surface is an issue. Efforts have been made to improve initial cell adhesion by chemical etching of the surface or surface modification with polymers and bone-forming proteins, etc. However, but the problem has not yet been satisfactorily solved. For example, when natural collagen is used, there are issues such as the risk of zoonosis from terrestrial organisms and denaturation temperatures of aquatic organisms different from mammals. To improve these conditions, the use of chemically synthesized collagen model peptides (CMP), which have a low risk of infection, excellent denaturation temperature, and easy function control, is considered to be effective. In this study, we synthesized a new collagen model peptide incorporating two types of sequences: a cell adhesion site (GFOGER) that specifically binds to integrins on cell surface and a His-tag that is designed to associate CMPs with copper ions for antibacterial effects.

Keywords : collagen model peptide ; a cell recognition site ; a His tag ; titanium ; antibacterial

チタンは耐腐食性および生体適合性が高いことから、インプラントの材料として注目され、すでに実用化されている。しかし、チタン表面への初期細胞接着量が少ないことによる細菌感染のリスクが課題として挙げられる。対応策として、表面の化学エッチングや高分子・骨形成タンパク質などによる表面修飾により、初期細胞接着量を増大させるなど取り組まれているが、完全な問題解決には至っていない。例えば、天然コラーゲンを用いる場合、陸生生物由来の人獣共通感染症のリスクや水生生物由来の変性温度が哺乳類と異なるといった課題がある。そこで、それらを改善するために感染症のリスクが少なく変性温度の制御が容易な化学合成されたコラーゲンモデルペプチド (CMP) の利用が効果的と考える。本研究では、細胞表面のインテグリンと特異的に結合する細胞接着部位 (GFOGER) および銅イオンと CMP の錯形成による抗菌効果の付与を目指し His タグの二種の配列を取り込んだ新規コラーゲンモデルペプチドを合成し、銅イオン存在下における二次構造評価により His タグの性質を調査した。

カルシウムイオン濃度に応答する細胞内酸化還元挙動のイメージングプローブの開発

(東海大理化¹, 東海大先進生命研²) ○佐藤悠平¹・三神瑠美^{1,2}・荒井堅太^{1,2}

Development of a calcium ion concentration-responsive imaging probe for intracellular redox behavior (¹*Department of Chemistry, School of Science, Tokai University*, ²*Institute of Advanced Biosciences, Tokai University*) ○Yuhei Sato,¹ Rumi Mikami,^{1,2} Kenta Arai^{1,2}

The endoplasmic reticulum (ER), a storage of calcium ion (Ca^{2+}), regulates concentration of Ca^{2+} in other organelles by releasing and incorporating Ca^{2+} . Excessive Ca^{2+} in the cytosol leads to increase in reactive oxygen species, which in turn induces imbalance of the redox environment in the cells and eventually cell death. We previously developed cyclic diselenide (SeSe) compounds that catalytically reduce hydrogen peroxide, a reactive oxygen species.^[1] More recently, we also developed a SeSe compound that is reductively activated to a diselenol species ([SeH,SeH]), which has reducing ability against oxidative factors, in a concentration-dependent manner of intracellular Ca^{2+} .^[2] The amount of [SeH,SeH] produced in the cell also depends on the concentration of reducing factors such as glutathione. Consequently, a technique to quantify the intracellular production of [SeH,SeH] could allow real-time observation of redox behavior in living cells. Therefore, in this study, we attempted to develop a fluorescent probe to monitor both Ca^{2+} concentration and redox balance. Using a redox model compound fused with a Ca^{2+} chelator as a starting material, a compound conjugated with a fluorescent dye was obtained in three steps. In the presentation, we will report on the design, synthesis, and fluorescent properties of the compound.

Keywords : Fluorescence; Redox; Oxidative Stress; Calcium Ion

カルシウムイオン(Ca^{2+})の貯蔵庫である小胞体(ER)は、 Ca^{2+} の放出と取り込みによって、他の細胞小器官中の Ca^{2+} 濃度を調節している。サイトゾル中の Ca^{2+} 濃度の過剰な増加は、活性酸素種の増加を招き、細胞内の酸化還元バランスの崩壊、ひいては細胞死を誘発する。以前我々は、活性酸素種である過酸化水素を触媒的に還元する環状ジセレンド(SeSe)化合物を開発した^[1]。さらに最近我々は、細胞内の Ca^{2+} の濃度依存的に酸化的因子に対して活性なジセレノール種([SeH,SeH])へと還元的に活性化される SeSe 化合物を開発した^[2]。細胞内での[SeH,SeH]の生成量は、グルタチオン(GSH)などの還元因子の濃度にも依存する。故に、[SeH,SeH]の細胞内の生成量が定量化できれば、生細胞のレドックス挙動をリアルタイムで観測できるものと考えられる。そこで、本研究では Ca^{2+} 濃度と酸化還元バランスの両方を観測する蛍光プローブの開発を目指した。 Ca^{2+} キレーターを融合した酸化還元モデル化合物を出発物質として蛍光色素を接合した化合物を3段階で合成した。本発表では、合成化合物のデザイン、合成、および化合物の蛍光特性について報告する。

[1] *Bioorg. Med. Chem.* **2021**, 29, 115866. [2] 日本化学会 第 103 春季年会 2023 予稿集 D1411-2pm-02.

細胞認識部位含有ペプチドによる金ナノロッドの修飾と抗ガン剤の担持性能評価

(龍谷大先端理工)○山岡湖ノ波¹・今井崇人¹・浅野昌弘²・富崎欣也¹

Modification of gold nanorods with peptides containing a cell recognition sequence and evaluation of their anti-cancer drug loading performance(¹*Materials Chemistry Course*, ²*Ecology and Environmental Engineering Course*, *Faculty of Advanced Science and Technology*, *Ryukoku University*)○Conoha Yamaoka¹, Takahito Imai¹, Masahiro Asano², Kin-ya Tomizaki¹

Tumor-targeted combination therapies have received increasing attention in recent years. The combination of chemotherapy and photothermal therapy (PTT) is considered to be effective for cancer treatments. The RGDS peptide, which recognizes integrins $\alpha 5 \beta 1$ overexpressed in cancer cells and induces cellular adhesion, is used to direct the gold nanorods to cancer cells. 11-Mercapto undecanol (11MUD) is also used to provide hydrophobic space to load anti-cancer drug doxorubicin (Dox) on the surface of gold nanorods. In this study, we verify the loading and releasing performances of Dox by near-infrared light irradiation.

First, gold nanorods were synthesized by the CTAB (hexadecyltrimethylammonium) method and surface-modified with mPEG-SH (polyethyleneglycol methyl ether thiol) in aqueous solution for 30 minutes. Then, 11MUD was used to modify the surface of the nanorods in aqueous solution for 30 minutes. Finally, RGDS peptide was attached to the surface of the nanorods in aqueous solution for 24 hours to synthesize the target product. Physicochemical properties of the target product were evaluated by UV-vis, zeta potential, TEM, and IR measurements.

Keywords: Peptide; Gold nanorod; Doxorubicin

近年、腫瘍を標的とする併用療法が注目されている。その中でも、化学療法と光熱療法(PTT)の併用は効果的であると考えられる。本研究では、ガン細胞に過剰発現しているインテグリンの $\alpha 5 \beta 1$ を認識し細胞接着を誘発する RGDS ペプチド及び 11-メルカプトウンデカノール(11MUD)により金ナノロッドを修飾し、ペプチドと 11MUD の疎水環境に抗ガン剤ドキソルビン(Dox)を担持させる。今回は Dox の担持性能と近赤外照射による放出能を検証した。

まず、CTAB(ヘキサデシルトリメチルアンモニウム)法を用いて金ナノロッドの合成を行った。得られた金ナノロッドにポリエチレングリコールメチルエーテルチオールを加え 30 分間水溶液中で反応させ表面修飾した。次いで、11MUD を加え 30 分間水溶液中で反応させ表面修飾した。最後に、RGDS ペプチドと 24 時間水溶液中で反応させることにより AuNR-PEG-11MUD-peptide(AuNR-P-M-p)の合成を行い、UV-vis、ゼータ電位、TEM、IR 測定によって物性評価を行った。

代謝されて側根伸張の促進作用を示す IBA 誘導体

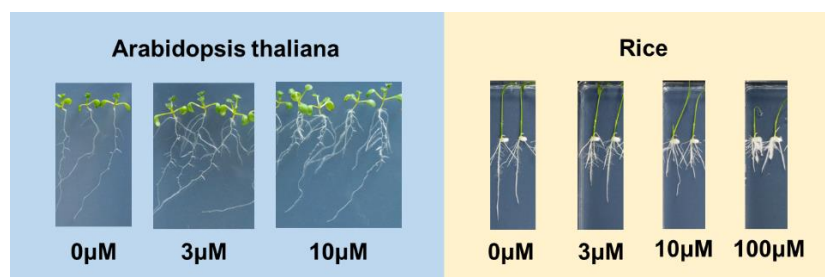
(神奈川大学) ○渡邊 愛美, 荒井 一輝, 山本 春佳, 山田 健, 伊部公太, 中川理絵, 岡本 専太郎

Indole-3-butyric Acid Derivative (JAX-44) Promoting Lateral Root Elongation (*Kanagawa University*) ○Ami Watanabe, Kazuki Arai, Haruka Yamamoto, Takeshi Yamada, Kota Ibe, Rie Nakagawa, Sentaro Okamoto

Indole-3-acetic acid (IAA) and indole-3-butyric acid (IBA) are known as plant hormone auxins. On the course of our investigation on synthesis and property of auxin derivatives, we discovered one of IBA derivatives, JAX-44, that promotes lateral root elongation under agar culture conditions in *Arabidopsis*. Mass spectrometry analysis of extracts of the root of *Arabidopsis* cultured with deuterated JAX-44 revealed that JAX-44 was metabolically converted to IBA within the plant. It can be assumed that the generated IBA exhibited a lateral root elongation effect. In addition, an increase in root hairs was observed in rice.

Keywords: Auxin; IBA Derivative; Lateral Root Elongation

インドール-3-酢酸(IAA)およびインドール-3-酪酸(IBA)は植物ホルモンオーキシンとして知られている。我々は、これらの誘導体の合成と作用を検討する中で、シロイヌナズナの寒天培地育成条件下で側根伸長の促進作用を示す IBA 誘導体(JAX-44)を見いだした。重水素化 JAX-44 を用い、質量分析を行ったところ、植物体内で JAX-44 は IBA へ代謝変換されていることが分かった。生成された IBA が側根伸長作用を示したと考えられる。また、イネでは根毛の増加が見られた。



ビスピレンユニットを有する蛍光核酸を用いた新規 DNA プローブの開発

(日大院工¹・理化学研究所²) ○金澤 優多¹・小林 彩夏¹・松本 桂彦²・齋藤 義雄¹
Design and synthesis of novel fluorescent DNA probes containing bis-pyrene unit for DNA detection

(¹School of Eng. Nihon Univ., ²RIKEN) ○Yuta Kanezawa¹, Saika Kobayashi¹, Katsuhiko Matsumoto², Yoshio Saito¹

Environmentally sensitive fluorescent (ESF) molecules that demonstrate a change in emission wavelength in response to a microenvironmental change are potentially powerful probes for the investigation of the interactions and functions of biomolecules. ESF nucleosides have reported and are widely used for the detection of nucleic acid sequences and structural studies of nucleic acids. However, there remains the challenge of discovering ESF nucleosides that are capable of discriminating target DNA sequences through significant changes in fluorescence wavelength. We wish to report herein a unique fluorescent probe containing bis-pyrene-labeled 8-aza-3,7-dideaza-2'-deoxyadenosine that can discriminate target DNA sequences.

Keywords: Nucleoside; DNA; Fluorescence

蛍光核酸塩基周辺の環境変化に応じて蛍光スペクトルを大きく変化させる蛍光ヌクレオシドを開発することができれば、核酸の二重鎖形成などに伴う環境変化を発光強度や波長の違いで簡単に識別でき、遺伝子診断や核酸の構造解析のためのツールとして非常に有用である。まず本研究では、ピレンエキシマー発光を利用した新しい蛍光核酸プローブの開発を目指して、プリン塩基の C3 位と C7 位を同時に修飾することができる 8-アザ-3,7-ジデアザアデノシン誘導体をデザイン・合成した。さらに、これに 2 つのピレンユニットを導入することで、エキシマー形成が可能な蛍光核酸を開発した。この新規蛍光核酸を導入した蛍光核酸プローブに標的となる DNA 鎖を加えたところ、プローブと標的 DNA の間で二重鎖が形成され、プローブ単独時に見られたエキシマー発光が消失した。このことから、本研究で開発した核酸プローブを用いることで、標的核酸の有無をエキシマー発光の有無により識別できることがわかった。

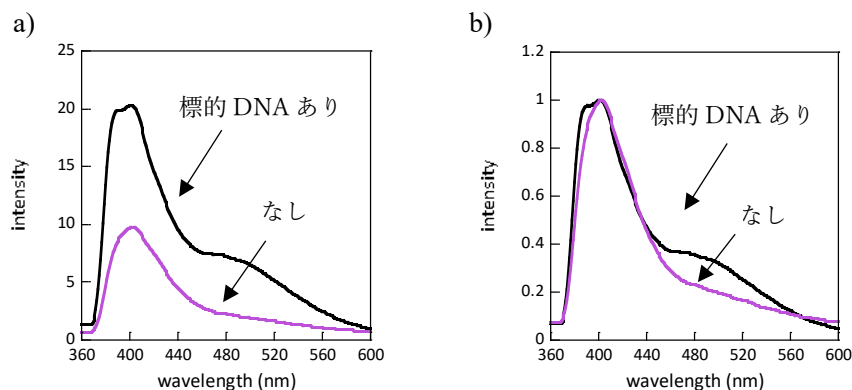


Figure 1. (a) Fluorescence spectra of ODN($2py^{37z}A$), (b) Normalized fluorescence spectra of ODN($2py^{37z}A$).

Design and studies of o-keto benzaldehyde derivatives as a probe for efficient fluorescent lysine modification

(¹Graduate School of Pharmaceutical Science, Kyushu University,) ○Gao Guosheng,¹ Aso Mariko,¹

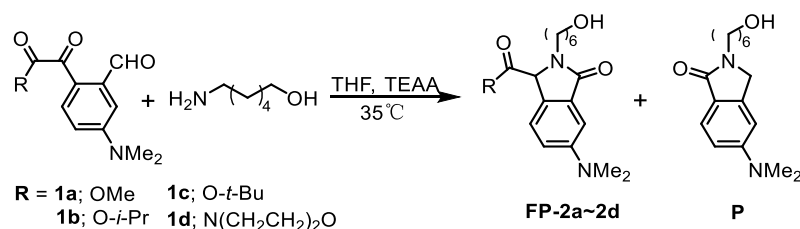
Keywords: Fluorescent Modification, Lysine Modification, Solvatochromic Fluorescence

Fluorescent labeling is a powerful method to study biomolecules. We have developed a series of o-keto benzaldehyde derivatives, which convert lysine residues of proteins to fluorophore achieving turn-on fluorescent protein modification. In this study, we designed benzaldehyde derivatives containing o-ketoester or o-ketoamide groups, to facilitate rapid fluorescent lysine modification by electron withdrawing properties of ester and amide. Ligands for selective targeting can be also connected through ester or amide linkages.

A series of benzaldehydes containing o-ketoester or o-ketoamide groups were synthesized and their reactions with amine in a 1:1 mixture of THF and TEAA buffer (100 mM, pH 7) were studied as a model for lysine modification. Reaction of methyl ester **1a** (10 mM) with 1 equiv. of amine afforded “non-fluorescence product” (**P**) and “fluorescence product” (**FP-2a**) in 33 and 30 %, respectively. Reaction of isopropyl ester **1b** gave similar results. However, *t*-butyl ester **1c** afforded **FP-2c** exclusively in 90 % yield and reaction rate was faster than other esters under the same conditions. Compared to o-ketoesters, o-ketoamides reacted slowly. Overnight-reaction of morpholine amide **1d** yielded **FP-2d** in 76%. Studies in detail indicated that **FP-2c** formation from *t*-butyl ester **1c** was rapid and efficient even at 50 μM with 3 equiv. of amine.

In addition, we found that FPs were solvatochromic fluorophores exhibiting linear correlation between solvent polarity and fluorescence properties such as intensity and λ_{emmax} .

Obtained data indicated that benzaldehyde derivatives with o-ketoester designed in this study were identified as promising molecules for lysine modification. Preparation of fluorescent antibody-drug conjugate is an attractive application and incorporation of ligand for targeting and drug release system will be studied.



アミノ基修飾 GFP 色素の蛍光特性と励起状態計算

(東工大生命¹・学習院大理²) ○金森 功吏¹・定井 佑樹¹・飛田 健司¹・浅見 祐也²・湯浅英哉¹

Fluorescence properties and excited-state calculations of amino group-modified GFP dyes
(¹*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Takashi Kanamori,¹ Yuki Sadai,¹ Kenji Hida,¹ Hiroya Asami², Hideya Yuasa¹

In cellular fluorescence imaging, turn-on type fluorescent probes that specifically turn on fluorescence in the presence of a target molecule are attracting attention. These molecules emit almost no fluorescence in the absence of the target molecule, enabling rapid *in vivo* imaging with reduced background fluorescence. Fluorescent molecular rotors (FMRs), which exhibit fluorescence when intramolecular rotation is inhibited in the excited state, are of interest as fluorescent molecules that exhibit these properties.

In this study, we aimed to develop a turn-on type fluorescent probe for cellular fluorescence imaging that turns on fluorescence in the presence of target molecules or in response to the intracellular viscous environment. GFP dyes are composed of a benzyldeneimidazolinone skeleton. We aimed to develop the derivatives with excellent fluorescence response. We introduced various alkylamines into the benzene ring of GFP dyes as electron-donating groups. In addition, we synthesized a series of derivatives in which a phenyl group was introduced into the benzene ring of GFP dyes. We evaluated their fluorescent properties and excited-state dynamics to understand the effect of these substituents on the fluorescence properties. In this presentation, these details will be reported.

Keywords : *Fluorescent probe; GFP fluorophore; Fluorescent molecular rotor; Excited state dynamics*

細胞の蛍光イメージングにおいて、標的分子存在下で特異的に蛍光を on にする turn-on 型蛍光プローブが注目されている。この分子は、標的分子非存在下ではほとんど蛍光を発しないため、*in vivo* でのイメージングにおいて、迅速かつバックグラウンド蛍光の低減したイメージングが可能になる。このような性質を示す蛍光性分子として、励起状態での分子内回転が抑制された際に蛍光を示す、蛍光性分子ローター (FMR) が注目されている。FMR は、非拘束状態では分子内でのねじれ等を伴う無輻射失活によって励起状態から緩和する。

本研究では、細胞の蛍光イメージングにおいて、標的分子存在下や細胞内の粘度環境に応答して蛍光を on にする turn-on 型蛍光プローブ開発を目指した。鍵となる蛍光分子として、FMR の一種である GFP 色素誘導体を用いることとした。本研究では、ベンジリデンイミダゾリノン骨格からなる GFP 色素を基本骨格として用い、蛍光応答に優れた誘導体の開発を志向し、GFP 色素のベンゼン環に種々の電子供与基(アルキルアミン)や、イミダゾリン環にフェニル基を導入した一連の誘導体の合成およびその蛍光特性を評価した。さらに、これらの置換基が蛍光特性に与える影響を理解するため、励起状態ダイナミクスの計算を行った。本発表ではこれらの詳細について報告する。

界面活性剤分子膜の電氣的環境を蛍光プローブで計測する

(宇都宮大工¹・宇都宮大機器分析センター²) ○中田みなみ¹・六本木誠²・大庭 亨¹

Toward the measurement of micellar dipole potentials by voltage sensitive dyes

(¹Faculty of Engineering, Utsunomiya University, ²Center for Instrumental Analysis, Utsunomiya University) ○Minami Nakada,¹ Makoto Roppongi,² Toru Oba¹

Voltage-sensitive dyes (VSDs) are useful tools to visualize electric activity of live cells such as neural tissues, cardiac muscles, and mitochondria. VSDs have been evaluated by patch-clamp experiments on neurons. However, patch-clamp experiments are inadequate for facile screenings for efficient development of the dyes. We have studied facile dye screenings using micellar dipole potentials. Stark shift (ex. Di-4-ANEPPS, *ca.* 16.5 nm) was observed by fluorescence changes of the micellar aqueous solution (10 mM SDS) by increasing bulk ionic strength (NaCl, 0 to 200 mM). Compound b, on the other hand, showed 2.0-nm red-shift of the fluorescence maximum by the same environmental change. We will report evaluation of possible VSDs.

Keywords : dipole potential, micelle, membrane potential

膜電位感受性色素は、生体膜の電氣的環境を介して細胞機能の出力を与える分子プローブである。膜電位感受性色素の評価ではパッチクランプ法で神経細胞に対する試験が行われることが多い。しかし、パッチクランプ法は特殊な技術を要する分析法であり、多数の候補分子を何度もスクリーニングして蛍光プローブの合成開発サイクルを効率良く進めていく方法としては適していない。我々はより簡便な評価法として、界面活性剤ミセルの dipole potential を利用する方法を検討してきた。本発表では、我々が開発した分子を含め、種々の蛍光プローブの検討結果を報告する。

色素 **a**~**c** を内包させた SDS ミセル分散液に NaCl 水溶液を滴下し、色素の蛍光変化を検討した (**Figure 1, Table 1**)。NaCl 濃度 0 mM から 200 mM への変化にしたがって、**a** (Di-4-ANEPPS) の最大蛍光波長は 16.5 nm ほど浅色シフトした。これは神経細胞の膜電位が変化するときを観測される蛍光変化と同様である。また、**b** と **c** との比較から、電位応答には分子ワイヤー部が必要であると考えられた。

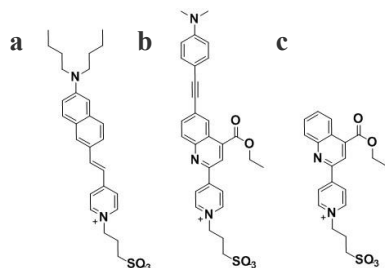


Figure 1. 色素 **a**~**c** の分子構造.

Table 1. 色素 **a**~**c** の蛍光変化.

	最大蛍光波長 [nm]	Peak shift [nm]	蛍光強度 の変化
a	632.0	-16.5	2.59
b	560.5	+2.0	2.57
c	556.5	—	0.78

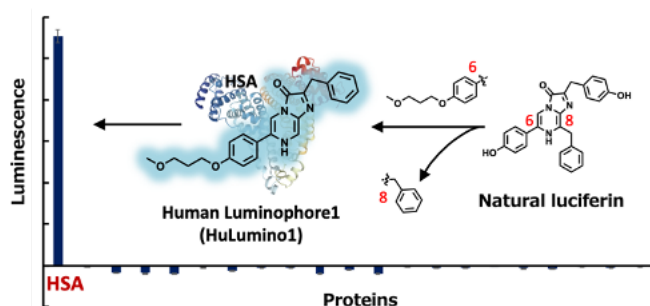
非発光タンパク質における擬似ルシフェラーゼ活性の発見と利用

(産業技術総合研究所¹・JST さきがけ²・筑波大学³) ○西原 諒^{1,2}・栗田 僚二^{1,3}
 Discovery and utilization of pseudo-luciferase activities in non-luminescent proteins (¹*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, ²*JST PREST*, ³*University of Tsukuba*)○Ryo Nishihara,^{1,2} Ryoji Kurita,^{1,3}

Luminous organisms, such as *fireflies* and *sea pansy* *Renilla reniformis*, generate bioluminescence (BL), which is the light emission in the absence of external energy sources. In the core of BL, an enzymatic reaction occurs involving a bioluminescent substrate (luciferin) and enzyme (luciferase). In this presentation, we suggest that the introduction of appropriate exogenous luminescent substrates reveals pseudo-luciferase activity of non-bioluminescent proteins, which can significantly differ from the conventional function of the protein and has potential for use in quantitative luminescent analysis of proteins without any labeling procedures, including transgene introduction of luciferase from luminous organisms¹⁻³.

Keywords : Bioluminescence; Luminescence; Luciferase; Luciferin

ホタルなどの発光生物は、発光基質ルシフェリンとそれに対応する発光酵素ルシフェラーゼの酵素反応で発光する。本発表では、「発光生物由来の酵素でしか、生物発光反応を触媒できない」という常識から脱却し、ヒト由来タンパク質や他のタンパク質にもこれまで見出されてこなかった擬似的なルシフェラーゼ活性があることを発見、これら擬似ルシフェラーゼ活性は、標的タンパク質のラベル化や発光生物由来のルシフェラーゼを必要としない、新たなタンパク質発光分析技術として利用可能であることを提案する¹⁻³。



擬似ルシフェラーゼ活性発見の例：天然基質の化学構造を変えると、ヒト血清アルブミン(HSA)がルシフェラーゼのように機能した。

- 1) Coelenterazine analogue with human serum albumin-specific bioluminescence. R. Nishihara, T. Tomita, K. Niwa, R. Kurita, *Bioconjugate Chem.* **2020**, *31*, 2679-2684.
- 2) Mix-and-read bioluminescent copper detection platform using a caged coelenterazine analogue. R. Nishihara, R. Kurita, *Analyst.* **2021**, *146*, 6139-6144.
- 3) Pseudo-Luciferase Activity of the SARS-CoV-2 Spike Protein for *Cypridina* Luciferin. R. Nishihara, H. M. Dokainish, Y. Kihara, H. Ashiba, Y. Sugita, R. Kurita, *ACS Cent. Sci.* **2023**, in press.

新規なキノリン系ソルバトクロミック蛍光色素の合成と性質

(宇都宮大工¹・宇都宮大機器分析センター²) ○齊藤聡志¹・六本木 誠²・大庭 亨¹
 Synthesis and photophysical properties of novel solvatochromic fluorescent dyes
 with quinolone-based molecular wires (¹*Faculty of Engineering, Utsunomiya University,*
²*Center for Instrumental Analysis, Utsunomiya University*) ○Satoshi Saito,¹ Makoto
 Roppongi,² Toru Oba¹

We have studied development of voltage-sensitive dyes having a quinolone-based molecular wire. We synthesized new derivatives including amphiphilic ones and examined their fluorescence solvatochromism. The one with a sulfo group at the end of the molecular wire showed the visible absorption maxima at 426 nm and 328 nm and the fluorescence maximum at 547 nm. Stokes shifts observed in 1-hexanol was 136 nm, while that in methanol was 123 nm. These data will be compared with those of the other analogs possessing carboxy, malonic acid, pyridinium, and thiomorpholine moieties as hydrophilic groups.

Keywords : solvatochromism, molecular wire, quinoline, voltage sensitive dye, membrane potential

我々は高感度な膜電位感受性色素の開発を最終目標として、キノリン骨格を含む分子ワイヤーを持つ色素を合成してきた。本研究では、これらの分子に種々の親水性官能基を導入した色素を合成し、その蛍光特性を検討した。分子ワイヤー末端にホルミル基を導入した後、亜硫酸水素イオンを付加させて化合物 **4** を合成した (**Fig. 1**)。スルホン酸を導入した **4** はメタノール中で 426 nm と 328 nm に吸収ピークを、547 nm に蛍光ピークを与えた。1-ヘキサノール中での Stokes シフトは 136 nm であったのに対し、メタノール中では 123 nm であった。**4** を SDS ミセルに内包すると、ミセルの表面電位の変化に伴って (NaCl, 0→200 mM) 蛍光強度が 7.3 倍に増加した。親水基としてカルボキシ基 (**3**)、ピリジニウム (**5**)、マロン酸 (**6**)、チオモルホリン (**7**) を導入した誘導体の性質についても報告する。

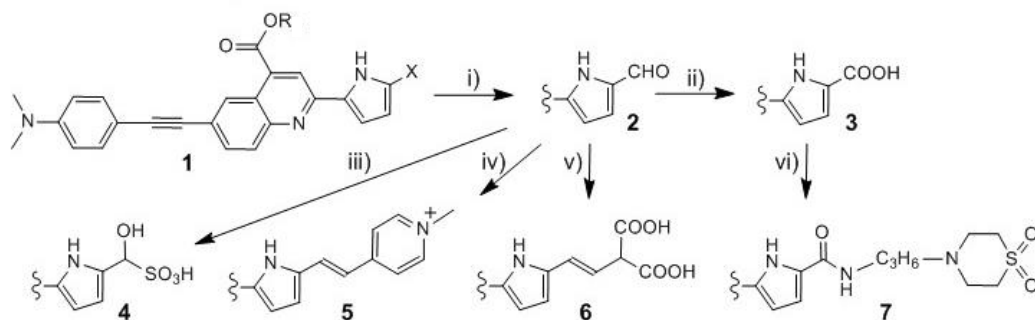


Fig. 1. キノリン系色素の誘導体化. i) POCl₃, DMF; ii) NaClO₂, NaH₂PO₄, 2-methyl-2-butene; iii) NaHSO₃; iv) 2,4-dimethylpyridinium, piperidine; v) malonic acid, piperidine; vi) 4-(3-aminopropyl)thiomorpholine 1,1-Dioxide, EDC, DMAP, Et₃N.

アデニンオリゴマーを鋳型とした選択的水素結合による白金(II)錯体の集積制御

(城西大院理) ○藤井 駿・仲谷 学

Control of molecular assembly of platinum(II) Complex bearing thymine substituents by selective hydrogen bonding with adenine oligomer (*Graduate School of Science, Josai University*) ○Shun Fujii, Manabu Nakaya

Molecular metal complexes change own functions variously depending on the molecular assemblies, and the control of the formation of molecular assemblies is an important key for achieving to give flexible functionalities. However, it is still difficult to control the assembly nature of complex molecules, and this is a major problem should be solved. In recent research, DNA have been found to be useful as a template for the arrangement of small molecules.

In this study, salophene-type platinum(II) complex bearing thymine (T) substituent (**T-Pt**) was synthesized, and was hybridized with various number of adenine (A) oligomers. The melting experiments using A₁₀-mer revealed that the melting temperature (T_m) decreased with increasing the amount of **T-Pt**. This suggests the molecular arrangement of **T-Pt** was quantitatively occurred between A₁₀-mer, however duplex formation was not occurred. A detailed discussion will be going on the presentation.

Keywords : *Platinum(II) complex, DNA template, Molecular assembly.*

金属錯体は、分子集積状態の変化に起因して様々に物性を変化させることから集積状態の制御が高機能化の重要な鍵とされ勢力的に研究が行われている。しかし、錯体分子の自在な集積状態の制御は、溶媒分子や錯体分子の様々な分子間相互作用に依存するため未だ困難であり現在も解決すべき大きな課題である。そこで、DNA を鋳型とした錯体分子の集積状態制御が報告されてきた¹⁾。DNA を鋳型に用いることで DNA の選択的塩基対形成を利用した錯体分子の自在な配列制御が可能になる。

本研究では、核酸塩基のチミン(T)を導入したサロフェン型白金(II)錯体 (**T-Pt**) を合成しアデニン(A)オリゴマー (A₁₀-mer) との複合化を行った。任意の塩基数をもつアデニンオリゴマーに対して、**T-Pt** の比率を変えながら融解測定を行った。融解測定の結果より、**T-Pt** の等量が増えるにつれて融解温度 (T_m 値) は減少した。このことから、**T-Pt** とアデニンオリゴマーとの定量的な相互作用形成は確認されたが、DNA 二重鎖形成などによる構造安定化は見られないことがわかった。分光測定の詳細な議論は当日に行う予定である。

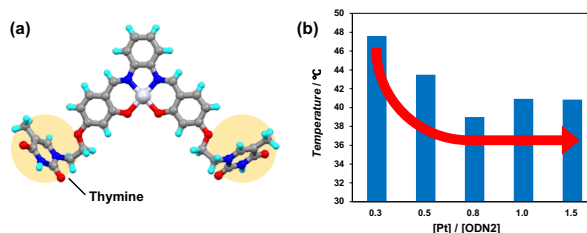


図 (a) **T-Pt** の単結晶構造解析。(b) **T-Pt** とアデニンオリゴマー (A₁₀-mer) 複合体の T_m 値の変化。

1) T. Govindaraju, *et. al.*, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 5493

ミトコンドリア移行シグナルペプチド誘導体の合成と特性評価

(龍谷大先端理工¹, 龍谷大農²) ○齋田颯心¹、山崎正幸²、富崎欣也¹

Synthesis and characterization of a mitochondria transfer signal peptide derivative.

(Ryukoku University Department of Materials Chemistry¹, Ryukoku University Department of Food Sciences and Human Nutrition²) ○Soshin Saita¹, Masayuki Yamazaki², Kin-ya Tomizaki¹

Mitochondria are cell organelles playing important roles of ATP production and apoptosis. We are focusing on the design, synthesis, structural characterization, and cytotoxicity of the molecules of mitochondria transfer signal (MTS) derived from aldehyde dehydrogenase tethering a self-assembling peptide. In this research, we designed and synthesized peptides in which some amino acids of the MTS sequence were lacked and characterized their structures by spectroscopic measurements.

MTS Δ C-p, which lacks the C-terminal sequence of MTS and MTS Δ N-p, which lacks the N-terminal sequence of MTS were synthesized by Fmoc solid phase synthesis. CD spectra showed that both peptides were in random conformation in PBS, but formed α -helices in TFE and SDS-containing PBS. Cytotoxicity evaluation on HeLa cells showed resulted in cell viability about 50% for both peptides at a peptide concentration of 10 μ M.

Keyword: Peptide, Mitochondria

ミトコンドリアは ATP の合成やアポトーシスに関与する細胞小器官である。当研究室ではアルデヒドデヒドロゲナーゼ由来のミトコンドリア移行シグナルペプチド(MTS)誘導体の設計、合成、構造特性評価、細胞毒性について研究をすすめている。これまでに、自己集合化ペプチドの N 末端に、MTS 配列の一部のアミノ酸を置換して結合させたペプチド (MTS-p) を設計および合成し、分光学的測定によってそれらの構造・特性を調べてきた。本研究では、MTS の C 末端側配列を欠損させた MTS Δ C-p および N 末端側配列を欠損させた MTS Δ N-p をそれぞれ Fmoc 固相合成法で合成し、構造と細胞毒性を調べた。CD 測定の結果、いずれのペプチドも PBS 中でランダム構造であるが、TFE 中および SDS 含有 PBS 中では α -ヘリックス構造を形成した。また HeLa 細胞を対象とする細胞毒性評価では、いずれのペプチドも 10 μ M において細胞生存率約 50%であった。

Schiff塩基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

(龍谷大先端理工) ○妹背 帆高・宮武 智弘

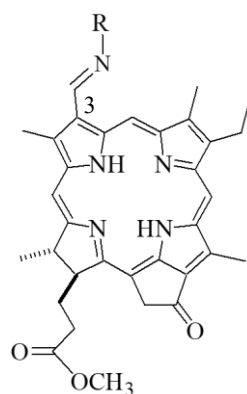
Synthesis and Properties of Schiff Base-Modified Chlorophyll Derivatives (*Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.*) ○Hodaka Imose, Tomohiro Miyatake

Chlorophyll derivatives are known to change their spectroscopic properties depending on the substituents at the peripheral positions. In this study, we synthesized novel chlorophyll derivatives with a Schiff base moiety and examined their physical properties. The cast film of the chlorophyll derivatives exhibited red-shifted absorption bands due to pigment-pigment interactions. Heating treatment of the solid-state chlorophyll assemblies showed thermochromism with further red-shifted absorption bands.

Keywords: Chlorophyll, Self-Aggregation, Schiff Base

光合成色素であるクロロフィル類は可視～近赤外領域に特徴的な光吸収をもつ。クロロフィル骨格の3位(図1)に導入された置換基は、その光吸収に大きな影響を与えることが知られており、天然系ではビニル基、ホルミル基、アセチル基などをもつ色素が存在している。

本研究では3位に Schiff塩基をもつクロロフィル誘導体(図1)を合成し、その物性を検討した。まず天然より抽出したクロロフィル *a* を原料とし、3位にビニル基をもつ誘導体を得た。このビニル基をホルミル基へと酸化した後、アミンを縮合させることで3位に Schiff塩基をもつ誘導体 **1** ($R=CH_2CH_2CH_2CH_3$)、および **2** ($R=C_6H_5$) をそれぞれ合成した。これらの誘導体はクロロホルムに溶解し、**1** は 676 nm に Qy 吸収波長を示した。一方、フェニル基を持つ **2** はより長波長側の 685 nm に吸収帯を示し、共役系の拡張による効果がみられた。つぎに誘導体 **1, 2** のクロロホルム溶液をガラス板に滴下した後、溶媒を留去することでクロロフィルのキャストフィルムを作製した。このフィルムは溶液中の吸収帯よりも長波長にシフトした Qy 吸収帯を与え (**1**: 690 nm, **2**: 706 nm)、固体フィルムにおいてクロロフィルは色素間相互作用を持つことがわかった。また、このフィルムを加温すると Qy 吸収帯がそれぞれ長波長にシフトした (**1**: 714 nm, **2**: 737 nm)。このスペクトル変化は化合物の分解を伴っていないことから、この誘導体が形成する分子集積体の構造変化がサーモクロミズムを引き起こしたと考えられる。さらに Schiff塩基をもつ誘導体 **1, 2** のアセトン溶液に金属塩を加えると、その分光学的特性が変化することを見出したのであわせて報告する。



1: $R=CH_2CH_2CH_2CH_3$

2: $R=C_6H_5$

図 1. Schiff塩基を有するクロロフィル誘導体

上皮成長因子受容体を標的とした局在性ゲフィチニブの合成と評価

(名工大工¹・名工大院工²) ○三田村 啓史¹・筒井 啓太²・吉川 優²・築地 真也^{1,2}
Synthesis and evaluation of membrane-localizable gefitinib ligands targeting the epidermal growth factor receptor (¹*Faculty of Engineering*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Keishi Mitamura¹, Keita Tsutsui², Masaru Yoshikawa², Shinya Tsukiji^{1,2}

In general, small-molecule inhibitors are used in a way that they diffuse uniformly within the cell. However, considering that many target proteins, including cancer-/disease-causing proteins, are localized at specific membranes or organelles, positioning inhibitors to the site of target proteins is expected to (dramatically) improve their inhibitory effect. To demonstrate the validity of such an enhanced inhibitory effect by inhibitor localization, we set out to develop self-localizable gefitinib derivatives targeting the epidermal growth factor receptor (EGFR) at the plasma membrane (PM). In this presentation, we report the design and synthesis of gefitinib derivatives that localize to intracellular membranes, including the inner leaflet of the PM, and evaluate their localization and activity properties in cells.

Keywords: *Inhibitor, Gefitinib, Epidermal growth factor receptor, Plasma membrane, Fluorescent probe*

タンパク質の活性を阻害する低分子阻害剤は、ケミカルバイオロジーや創薬の柱となるモダリティの一つである。従来、これらの阻害剤は、細胞内を均一に拡散させて使用されてきた。一方、増殖因子受容体や Ras、p53 の変異体をはじめ、がん・疾患関連タンパク質の多くは、細胞膜、核内など、特定の膜やオルガネラに局在している¹⁻³⁾。そのため、細胞内の特定部位に局在しているタンパク質を標的とする場合、従来のように“阻害剤を細胞全体に拡散させる”のではなく、“阻害剤を標的タンパク質と同じ場所へ共局在させる”ことで、その阻害効果を劇的に向上させられるかも知れない。また、阻害剤を標的と共局在化させることで、親和性が十分でない阻害剤でも高い標的阻害活性を発揮させられる可能性や、オフターゲットの低減、あるいはごく少量の投与で効く薬剤の創製などに繋がるかも知れない。このようなアイデアのもと、我々のグループでは現在、標的タンパク質と共局在する「局在性阻害剤」の開発に着手している。

本研究では、局在性阻害剤の概念実証を目指し、上皮成長因子受容体 (epidermal growth factor receptor, EGFR) に対する低分子阻害剤ゲフィチニブの局在性誘導体の開発を行った。本発表では、細胞膜インナーリーフレットに局在するゲフィチニブ誘導体群の設計と合成、および蛍光プローブを用いた各種阻害剤の局在・活性評価などの詳細を報告する。

1) A. E. Wakeling et al., *Cancer Res.* **2002**, 62, 5749–5754. 2) D. Kim et al., *Nature* **2023**, 619, 160–166. 3) J. R. S. Clarke et al., *ACS Pharmacol. Transl. Sci.* **2022**, 5, 1169–1180.

環境変化に応答する新規プテリン型蛍光プローブの開発

(長浜バイオ大バイオサイエンス) ○中井 咲輝・河合 靖・竹本 哲也・朝見 武永

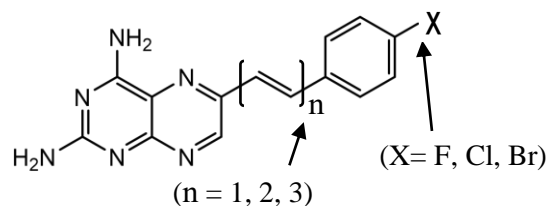
Development of novel environmentally responsive pterin-type fluorescent probes (*Faculty of Bioscience Nagahama Institute of Bio-Science and Technology*) ○Saki Nakai, Yasushi Kawai, Tetsuya Takemoto, Muyon Asami

Pterin is the generic term for natural pteridine compounds and also known as a fluorescent molecule. In this study, diaminopteridine derivatives with a substituted phenyl group linked by a conjugated linker have been synthesized as novel fluorescent probes. The number of double bonds in the linker was 1 to 3, and F, Cl, or Br were introduced as a substituent. Fluorescence measurements of the synthesized compounds in various solvents with different polarities showed that these compounds emit fluorescence in organic solvents, and their fluorescence properties changed with the polarity of the solvents. Some compounds are fluorescent solvatochromic molecules whose fluorescence wavelength changed with polarity. Furthermore, the fluorescence properties varied greatly depending on the length of the conjugated linker and the substituents. Since many of these compounds are quenched in water and respond sensitively to environmental changes, they are expected to be applied as fluorescent probes to detect specific proteins.

Keywords : Fluorescence Probe; Pterin; Environmental Response

プテリンは天然プテリジン化合物の総称であり、蛍光分子としても知られている。本研究では新規蛍光プローブの開発を目的に、プテリンの誘導体であるジアミノプテリジンを基本骨格として、様々な置換基を有するベンゼン環を共役系リンカーで繋いだ化合物を新たに合成した。リンカーの二重結合の数は1~3個、置換基はF, Cl, Brを導入した。

合成した化合物を極性の異なる各種溶媒を用いて蛍光測定を行った結果、有機溶媒中で蛍光を発し、溶媒の極性に応じて蛍光特性が変化した。いくつかの化合物では、極性に応じて蛍光波長が変化する蛍光ソルバトクロミック分子であることを見出した。また、共役系の長さや置換基によって蛍光特性が大きく異なった。これらの化合物の多くは水中で消光しており、環境変化に敏感に応答することから、特定のタンパク質を検出する蛍光プローブとしての応用が期待できる。



クマリルアルコール誘導体修飾 5-アミノレブリン酸の光線力学的効果

(阪公大院工¹, 阪公大工²) ○東 秀紀¹・森田昂祐¹・福島 凜²・長崎 健¹
 Photodynamic effect of coumaryl alcohol derivative-modified 5-aminolevulinic acid
 (¹Graduate School of Engineering, ²Faculty of Engineering, Osaka Metropolitan University)
 ○Hideki Azuma,¹ Kosuke Morita,¹ Rin Fukushima,² Takeshi Nagasaki¹

Recently, we found that 4-((*E*)-3-Hydroxyprop-1-enyl) phenyl acetate (HPA), a coumaryl alcohol derivative, reduces the intracellular reduced glutathione (GSH) level. In this study, we examined the modifying effect of HPA on ALA-PDT using HPA-functionalized ALA. Unfortunately, PDT activity of HPA-ALA was lower than that of a membrane permeable analogue Hex-ALA against mouse carcinoma Colon26 cells. However, HPA-ALA showed high cell death activity against mouse melanoma B16BL6 cells under the photoirradiation, although high cytotoxic effect of HPA-ALA was also observed under no irradiation condition. HPA-ALA may also act as an inhibitor against some kind of receptor (or transporter) on the cell surface of the melanoma cells.

Keywords : Photodynamic Therapy; Coumaryl alcohol; Glutathione; Reactive oxygen species; 5-Aminolevulinic acid; Quinone methide

我々は以前、クマリルアルコール誘導体 4-((*E*)-3-Hydroxyprop-1-enyl) phenyl acetate (HPA) に細胞内グルタチオン量を低下させる効果があることを見出した。そこで今回、5-アミノレブリン酸 (ALA) に HPA を修飾した HPA-ALA を合成し、ALA-PDT における HPA の修飾効果を評価した。マウス大腸がん由来 Colon26 細胞に対しては、HPA-ALA の PDT 活性は膜透過性の Hex-ALA よりも低くなった。一方、マウスメラノーマ由来 B16BL6 細胞に対しては、Hex-ALA では PDT 活性が見られなかったのに対し、HPA-ALA は高い細胞傷害性を示したが非照射下でも毒性が見られた。この細胞毒性は HPA&ALA では見られないことから、HPA-ALA はそれ自体でメラノーマに対して何らかの作用を示すことが示唆された。また、GSH を不活性化させて PDT 活性を向上させるため、HPA をベースによりチオール基と反応しやすいキノンメチド前駆体についての検討も行ったので報告する。

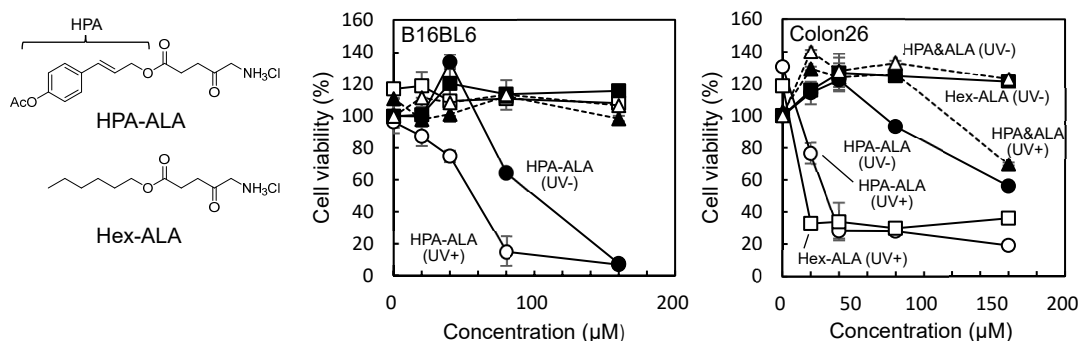


Fig. 1 Photodynamic effect of HPA-ALA against mouse melanoma B16BL6 and mouse carcinoma Colon26 cells.

光応答性分子の可視光照射によるプラズモニクチップセンサーチップの調製

(関西学院大理工¹・埼玉工業大工²) ○浅野恭平¹・堀尾祥平¹・名和靖矩¹・田中睦生²・田和 圭子¹

Preparation of plasmonic chip sensor chip by visible light of photo-responsible molecule (¹*School of science and technology, Kwansei Gakuin University*, ²*Saitama Institute of Technology*)○Kyohei Asano,¹ Shohei Horio,¹ Yasunori Nawa,¹ Mutsuo Tanaka,² Keiko Tawa¹

Highly sensitive multiple detection of biological interactions has been performed by the enhanced electric field on a plasmonic chip. The enhanced electric field was utilized for not only enhanced fluorescence but also promotion of photochemical reactions. In this study, in order to improve the detection sensitivity, B-O-MBA was synthesized as a new O-MBA molecule and immobilized on the chip surface. In addition, Cy5-maleimide was reacted with the intermediates of B-O-MBA formed by exposure to visible light at a wavelength of 410nm. Fluorescence images were taken with upright-inverted microscope and fluorescence enhancement and binding density of Cy5-M were evaluated from the ratio of fluorescence intensities inside exposure spot to that outside.

Keywords : *Plasmon, Fluorescence Microscopy, Enhanced Fluorescence, Biosensor, Photochemical Reaction.*

当研究室では、波長サイズの周期構造を持つ金属薄膜で覆われたプラズモニクチップを使用し、この上に結合した蛍光分子の表面プラズモン共鳴による増強蛍光で、高感度な蛍光バイオセンサーの開発に取り組んできた。このプラズモニクチップによる増強電場は蛍光増強だけでなく、光化学反応を促進する場として用いることもでき、これまでに 3-(2-formyl-3-methylphenyl)thio)propionic acid (P-O-MBA)を用いて UV 光照射スポットのみ捕捉分子を結合させてアレイ化し、生体相互作用の高感度マルチアレイ検出を行ってきた。本

研究ではより高感度な相互作用検出を行うために、プラズモンとの結合効率の大きい可視光で光反応する 4-((2-formyl-3-methylphenyl)thio)benzoic acid (B-O-MBA) (Fig.1) を合成した。B-O-MBA をチップ表面に修飾し、正立倒立蛍光顕微鏡下で波長 410nm の光をチップ裏面より照射して反応中間体を形成し、Cy5-マレイミド(Cy5-M)を Diels-Alder 反応で結合した。撮影した蛍光像 (Fig.2) の解析から可視光照射スポット内外の蛍光強度を評価することで、蛍光増強度や Cy5-M の結合密度を明らかにした。

[謝辞] 光硬化性樹脂をご提供頂いた東洋合成株式会社に感謝致します。

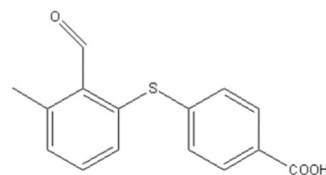


Fig.1 Molecular structure of B-O-MBA

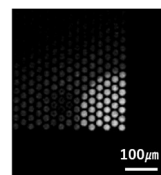


Fig.2 Fluorescence image of Cy5-M reacted with B-O-MBA by exposure to visible light

接近/乖離による共役拡張プテリン型蛍光プローブのリンカーの鎖長の効果

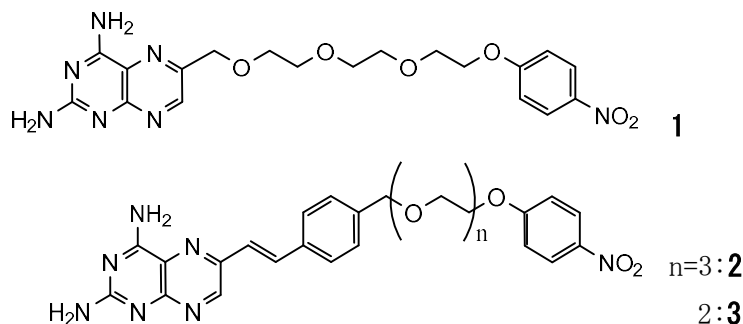
(長浜バイオ大院バイオサイエンス) ○西谷悠、河合靖

Effect of linker length on conjugation-extended pterin-type fluorescence probes (*Graduate School of Bioscience, Nagahama Institute of Bio-Science and Technology*) ○Haruka Nishitani, Yasushi Kawai

Contact/separation type fluorescence probe **2** based on conjugation-extended diaminopteridine have been reported. Further improvement is desired due to poor off/on efficiency of this probe. We have synthesized a probe **3** with a shorter chain length of the linker moiety. These probes **2** and **3** are expected to quench under hydrophilic conditions as the fluorescence pterin moiety and nitrophenyl quencher group contact with each other. In contrast, under hydrophobic conditions, they are considered to show fluorescence emission as the pterin moiety and nitrophenyl group separated from each other. Therefore, they can be expected to be applied as environment-responsive fluorescent probes. The evaluation of the effect of linker chain length on the fluorescence properties of these new probes will be reported.

Keywords : fluorescence probe, pterin, fluorescence imaging

これまでに共役拡張ジアミノプテリジンをを用いた接近/乖離型蛍光プローブ **2** を報告した。これはプテリンの特性で蛍光の off/on 効率が悪いというプローブ **1** の問題を改善することができたが、off/on 効率のさらなる改善が望まれている。そこでリンカー部位の鎖長を短くしたプローブ **3** を新たに合成した。これらのプローブ **2** と **3** は親水性環境で消光基のニトロフェニル基が蛍光基のプテリンに接近して消光し、疎水性環境では乖離して蛍光を発するという、環境応答型の蛍光プローブとしての利用が期待できる。本講演では、これらの新規プローブの蛍光特性におけるリンカー鎖長の効果を評価したので報告する。



ゲノム操作を志向した光を用いた長鎖オリゴ核酸への DNA 2 本鎖侵入法開発

(北陸先端大バイオ機能¹⁾) ○ZUMILA HAILILI¹・MO JUNLING¹・藤本 健造¹

Development of photo-triggered DNA double-strand invasion method targeting long chain oligonucleotides oriented to genome manipulation (¹Biofunctional Medical Engineering Research Area, *Japan Advanced Institute of Science and Technology*) ○ZUMILA HAILILI,¹ MO JUNLING,¹ Fujimoto Kenzo¹

Natural DNA restriction enzymes bind duplex DNA with high affinity at multiple sites. For artificial restriction moieties, however, it is difficult to open long-range double-strand DNA for efficient cleavage. In our previous research we have reported photo-induced double-duplex invasion (pDDI) methods using 3-cyanovinylcarbazole nucleoside (^{CNV}K)^{1,2}. ^{CNV}K is an ultra-fast photo-cross-linker developed by our lab. ^{CNV}K can form covalent bond to pyrimidine bases in -1 position in its complementary strand within 1 s under 366 nm UV irradiation. And it has succeeded in achieving double-duplex invasion. However, the inter-probe cross-linking of the ^{CNV}K-containing probes has been a major drawback in gaining maximum invasion rate. We have confirmed that replacing the pyrimidine at the cross-linking site in the probes with 5-cyanouracil (^{CNU}) can suppress inter-probe cross-linking while maintaining the pDDI efficiency³. In this study, we investigated the condition for improving the overall pDDI efficiency using a long-range dsDNA as a template. And for pDDI probes, photo-cross-linkable ODNs containing ^{CNV}K and ^{CNU} as inter-probe cross-linking suppresser were tested.

Keywords : *Genome Manipulation; DNA Photo-cross-linker; Double Duplex Invasion*

遺伝子工学等で日常的に用いられている制限酵素は、二重鎖 DNA に対して高い親和性を有し配列選択的に DNA を切断する。一方、人工制限酵素では、優れた切断能力を有しているとしても、そもそも長鎖二本鎖 DNA 引き剥がすこと自体が困難である。我々の以前の研究では、3-シアノビニルカルバゾールヌクレオシド (^{CNV}K) を用いた光誘導二重鎖侵入 (pDDI) 法を報告している^{1,2)}。^{CNV}K は当研究室が開発した超高速光架橋剤である。^{CNV}K は、366nm の紫外線照射下で 1 秒以内に相補鎖の-1 位のピリミジン塩基と共有結合を形成することができる。しかし、^{CNV}K を含むプローブのプローブ間架橋は、最大侵襲率を得る上で大きな欠点であった。我々は、プローブの架橋部位のピリミジンを ^{CNU} で置換することにより、pDDI 効率を維持した上プローブ間架橋を抑制できることを確認している³⁾。本研究では、長距離 dsDNA を鋳型として、pDDI 全体の効率を向上させるための条件を検討した。そして、pDDI プローブとして、プローブ間架橋抑制剤として ^{CNV}K と ^{CNU} を含む光架橋性 ODN を試験した。

1) Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3227-3230.

2) S. Nakamura, H. Kawabata, and K. Fujimoto. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 7616-7619.

3) K. Fujimoto, A. Hirano, Y. Watanabe, A. Shimabara, S. Nakamura, *ChemBioChem.*, **2021**, 22, 3402-3405.

可逆的光架橋により高速化したプリン塩基への架橋反応開発

(北陸先端科学技術大学院大学 バイオ機能医工学研究領域) ○莫竣凌・平原令偉・藤本健造

Development of crosslinking to purine bases in DNA accelerated by reversible DNA photocrosslinking

(Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology)

○Mo Junling, Rei Hirahara, Kenzo Fujimoto

Crosslinking between DNA strands is known to lead to applications such as SNP typing, regulation of transcription and translation, and treatment of genetic diseases. It is also known that cross-linking between DNA strands requires a long time to cross-link to purine bases. We have previously reported on photo-manipulation of nucleic acids using photoresponsive artificial nucleic acids, mainly 3-cyanovinylcarbazole nucleoside (^{CNV}K), which is a photo-crosslinking element¹. Photoresponsive artificial nucleic acids incorporating these photocrosslinking elements into DNA strands exhibit regioselective photocrosslinking reactions by [2+2] photoreduction with pyrimidine bases such as thymine and cytosine present in DNA and RNA strands upon photoirradiation. In addition, we have recently developed 4-methylpyranocarbazole nucleoside (^{MEP}K), which shows selective photocrosslinking only to thymine, and reported the results of the crosslinking method². While there are many examples of crosslinking to pyrimidine bases, crosslinking to purine bases has not been reported very often. Moreover, it is known that purine base crosslinking requires a long time when crosslinking between DNA strands. Therefore, we have conducted experiments to investigate the possibility of improving the speed of crosslinking to purine bases via reversible DNA photo crosslinking using the already developed ultrafast photo-crosslinker (^{CNV}K).

Keywords : crosslinking to purine bases; photocrosslinking;

DNA 鎖間の架橋は SNP タイピング・転写及び翻訳の制御・遺伝性疾患の治療といった応用に繋がることが知られている。また、DNA 鎖間を架橋する際にプリン塩基への架橋には長時間必要であることも知られている。我々はこれまで光架橋素子 3-cyanovinylcarbazole nucleoside (^{CNV}K)を中心とした光応答性人工核酸を用いた核酸類光操作法について報告している¹。この光架橋素子を DNA 鎖に組み込んだ光応答性人工核酸は光照射により、DNA 鎖や RNA 鎖内に存在するチミンやシトシンといったピリミジン塩基と[2+2]光還元することで、位置選択的な光架橋反応を示す。また、最近クロスリンク法に関して、チミンにのみ選択的な光架橋を示す 4-methylpyranocarbazole nucleoside (^{MEP}K)の開発に成功し、その結果について当研究室より報告している²。この様にピリミジン塩基への架橋例は多いのに対しプリン塩基への架橋についてはあまり報告されていない。しかも、DNA 鎖間を架橋する際にプリン塩基への架橋には長時間必要であることも知られている。そこで、我々は既に開発済みの超高速光クロスリンカー (^{CNV}K) による可逆的な DNA 光クロスリンクを経由させることでプリン塩基への速度を向上させられないかと考え実験をおこなったので報告する。

参考文献

1. Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3227.
2. J. Mihara, K. Fujimoto, *Organic & Biomolecular Chem.*, **2021**, *10*, 1039.

細胞選択的送達を目指した糖リガンド修飾アンチセンス核酸の合成と性質

(東工大生命理工¹・昭和大²) ○島村 大輝¹、有江 嶺美¹、金山 朱里²、宮内 彩²、清尾 康志¹、正木 慶昭¹

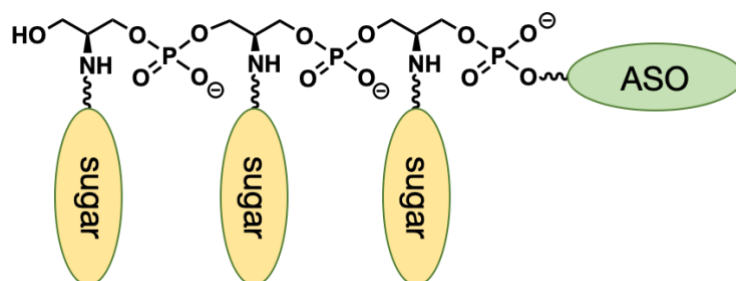
Synthesis and properties of oligonucleotides conjugated with sugar ligands for selective cell delivery (¹*Sch. Life Sci. Tech., Tokyo Tech*, ²*Showa Univ*) ○Daiki Shimamura¹, Remi Arie¹, Shuri Kaneyama², Aya Miyauchi², Koji Seio¹, Yoshiaki Masaki¹

Antisense oligonucleotides (ASOs) are used as therapeutic agents targeting RNA. ASOs exhibit therapeutic effects when they are taken up by the target cells. However, ASOs can also be taken up by non-targeted cells, leading to side effects. Therefore, there have been widely studied to develop methods for selectively delivering ASOs to target cells using ligand molecules that bind to receptors highly expressed in those cells. There have been studies on ligand molecules such as cholesterol, tocopherol, sugars, peptides, aptamers, and antibodies.

In this study, we focused on sugars as ligand molecules. It is known that the interaction between a single sugar molecule and sugar-binding receptors is relatively weak, but the multivalent effect, achieved by multiple sugars binding, greatly enhances the interaction. Therefore, we synthesized ASOs having multiple sugar molecules. The details will be reported.

Keywords : *Antisense oligonucleotide; small-molecule ligand; sugar conjugation*

アンチセンス核酸 (ASO) は RNA を標的とした治療薬として用いられる。ASO を体内に投与し、標的の細胞に取り込まれることで薬効を発揮するが、標的外の細胞にも送達され、副作用の原因となる。そこで標的細胞で発現している受容体等に結合するリガンド分子を利用し、選択的に薬物を標的細胞へ送達する方法が広く研究されてきている。ここでリガンド分子として、コレステロールやトコフェロール、糖などの低分子、ペプチド、アプタマー、抗体などが利用されている。本研究では、リガンド分子として、糖に着目した。単一の糖分子と糖認識受容体の相互作用は弱い、複数の糖が結合するマルチバレント効果により、相互作用が大幅に増強することが知られている。そこでセリノールをリンカーとして使い、糖分子を複数個導入した ASO の合成を行った。合成した ASO の性質を評価したのでその詳細を報告する。



光クロスリンク能を有する人工核酸を用いた細胞内 RNA 挙動の光制御

(北陸先端科学技術大学院大学 バイオ機能医工学研究領域) ○Huang Qingyuan・莫竣凌・

藤本健造

Photocontrol of intracellular RNA behavior using artificial nucleic acids with RNA photo-crosslinking.(Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology) ○Huang Qingyuan, Mo Junling, Kenzo Fujimoto

Antisense nucleic acids bind to intracellular RNA in a sequence-specific manner and can suppress the expression of target genes. Some antisense nucleic acids are already on the market and are considered one of the approaches that are being studied for practical use. These antisense nucleic acids contain various modifications, such as Peptide Nucleic Acid (PNA) and Locked Nucleic Acid (LNA), which can greatly improve the binding strength to the target. On the other hand, we have reported a method of photo-manipulation of nucleic acids using chemically modified photoresponsive artificial nucleic acids. We have also succeeded in suppressing the expression of target genes by introducing these photoresponsive artificial nucleic acids into cells as antisense nucleic acids and irradiating them with light. For example, DNA containing 3-cyanovinylcarbazole (^{CNV}K)¹, a photoresponsive artificial nucleic acid, can be photocrosslinked to pyrimidine bases in the complementary strand after a few seconds of photoirradiation. We have already succeeded in controlling the thermal stability of DNA nanostructures and in detecting RNA independent of the higher-order structure of RNA. Recently, we have also succeeded in developing 4-methylpyranocarbazole nucleoside (^{MEP}K)², a photoresponsive element that can be photocrosslinked by visible light. In this report, we describe the photocontrol of intracellular RNA behavior using artificial nucleic acids containing these original photoresponsive elements.

Keywords : 4-methylpyranocarbazole; photocrosslinking;

アンチセンス核酸は細胞内 RNA に配列特異的に結合し、標的の遺伝子発現を抑制できる。既に上市されているアンチセンス核酸もあり、実用化に向けて研究が進んでいるアプローチの一つとされている。これらアンチセンス核酸は様々な修飾を含んでおり、Peptide Nucleic Acid(PNA)や Locked Nucleic Acid(LNA)などの骨格を変更したものは標的に対し、結合力を大きく向上することができる。

一方、我々はこれまで化学的に修飾を施した光応答性人工核酸を用いた核酸類光操作法を報告している。またこの人工核酸をアンチセンス核酸として細胞内に導入し、光照射を行うことで標的遺伝子の発現を抑制することにも成功している。例えば、光応答性人工核酸である 3-cyanovinylcarbazole(^{CNV}K)¹ を含む DNA は数秒の光照射で相補鎖中のピリミジンと光架橋することができる。既に、DNA ナノ構造体の熱的安定性の制御や RNA の高次構造に依存しない RNA 検出にも成功している。また最近では可視光により光クロスリンク可能な光応答素子 4-methylpyranocarbazole nucleoside (^{MEP}K)² の開発に成功している。今回、これら研究室独自の光応答素子を含む人工核酸を用いた細胞内 RNA 挙動の光制御をおこなったので報告する。

参考文献

1. Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3227.
2. J. Mihara, K. Fujimoto, *Organic & Biomolecular Chem.*, **2021**, *10*, 1039.

周辺配列によって架橋位置をスイッチング可能な新規 DNA 光反応の開発

(北陸先端科学技術大学院大学 バイオ機能医工学研究領域) ○小田井柊也・莫竣凌・藤本健造
Development of novel DNA photo-crosslinking that enables switching of crosslink sites by peripheral sequences.
(Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology)
○Touya Odai, Mo Junling, Kenzo Fujimoto

We have previously reported on photochemical manipulation of nucleic acids using photo-responsive artificial nucleic acids. These methods can be divided into two major categories: photoligation, in which nucleic acids are linked together using light depending on the template DNA sequence, and photocrosslinking¹, in which nucleic acids are directly cross-linked to the template DNA or RNA. In the photocrosslinking method, we have succeeded in developing 4-methylpyranocarbazole nucleoside (^{MEP}K), which selectively crosslinks thymine only, and have reported the results from our laboratory². In that paper, we showed that ^{MEP}K photocrosslinks at 400 nm, which is a weakly phototoxic visible light source. On the other hand, there have been few reports on DNA ligation using weakly phototoxic visible light. In this study, we report the development of a novel DNA photoreaction in which ligation and crosslinking can be controlled with visible light by switching the cross-linking position according to the surrounding sequence of ^{MEP}K. In the future, nucleic acid probes containing ^{MEP}K that can largely switch reactions according to the sequence information will be used to correctly read nucleic acid information in living cells by light, which is expected to lead to the development of intracellular nucleic acid analysis.

Keywords : 4-methylpyranocarbazole; photocrosslinking; photoligation

我々はこれまで光応答性人工核酸を用いた核酸類光操作法について報告している。この操作法は鋳型となる配列に依存して光を用いて核酸同士を繋げる光ライゲーション法と鋳型に対して直接架橋する光クロスリンク法¹の2つに大別される。光クロスリンク法に関して、チミンにのみ選択的な光架橋を示す 4-methylpyranocarbazole nucleoside (^{MEP}K)の開発に成功し、その結果について当研究室より報告している。その論文の中で ^{MEP}K が光毒性の弱い可視光の 400 nm で光架橋していることを明らかにしている²。一方、光毒性の弱い可視光で DNA 同士を繋げるライゲーションについては報告例はほとんどなかった。今回、^{MEP}K の周辺配列によって架橋位置をスイッチングすることで、ライゲーションとクロスリンクを可視光で制御可能な新規 DNA 光反応を開発したので報告する。今後、この配列情報に従って大きく反応をスイッチング可能な ^{MEP}K を含む核酸プローブを用いることにより、生細胞内の核酸情報を正しく光で読み取ることが可能となるため細胞内核酸解析への発展が期待される。

参考文献

1. Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3227.
2. J. Mihara, K. Fujimoto, *Organic & Biomolecular Chem.*, **2021**, *10*, 1039.

グアニン四重鎖形成に及ぼすポリビニルアルコールの影響

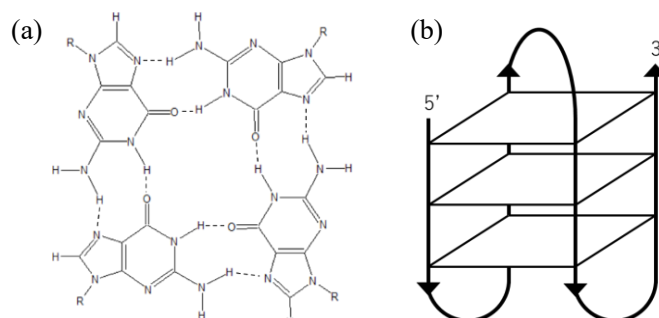
(奈良高専物質工) ○中村 剛大・宇田 亮子

Effect of polyvinyl alcohol on G-quadruplex formation (Department of Chemical Engineering, National Inst. of Tech., Nara College) ○Takahiro Nakamura, Ryoko Uda

G-quadruplex (G4) has a structure with stacked G-quartet planes (Scheme) and is known for the effect on the inhibition of telomerase. Therefore, this structure has attracted attention in cancer therapy. Mechanism of G4 formation has been studied under the conditions with the ionic concentration of cellular environments and molecular crowding. For example, there have been many investigations of the effect of alcohol or polyethylene glycol on G4 structures. We have focused on polyvinyl alcohol (PVA) to afford molecular crowding environment, which has been seldom reported. The purpose of this work is to investigate the effect of PVA on the formation of G4. We used oligonucleotides having the sequence observed in human telomere region. The results of circular dichroism spectra indicated that PVA induced formation of antiparallel G4. From the measurements using fluorescence probe, polarity change of aqueous solution caused by the addition of polymer hardly affects the formation of G4.

Keywords : *G-quadruplex; molecular crowding; polyvinyl alcohol*

グアニン四重鎖は G カルテット平面が積層した構造を持ち、テロメラーゼに対して阻害効果を有することが知られている。そのため、がん治療の点から注目されている構造である。これまでに細胞内環境のイオン濃度や分子クラウディングを再現し、グアニン四重鎖形成のメカニズムなどが研究されてきた。例えば、アルコールやポリエチレングリコールを添加し、グアニン四重鎖構造への影響を調べた研究には多数の報告がある。そこで本研究では、報告例の少ないポリビニルアルコールを用いて分子クラウディング環境を作り、グアニン四重鎖構造の形成にどのような影響をもたらすのかを調べることを目的とした。試料には、ヒトテロメア領域にみられる塩基配列を有するオリゴヌクレオチドを用いた。円二色性スペクトル測定より、ポリビニルアルコールはアンチパラレル型グアニン四重鎖構造を誘起することが分かった。また、蛍光プローブを用いた評価から、ポリマー添加による水溶液の極性変化は、グアニン四重鎖の形成にほとんど影響しないことが分かった。



Scheme (a) Chemical structure of G-quartet. (b) Antiparallel G-quadruplex structure. Squares correspond to G-quartets.

光架橋ビオチンリンカーを有するグアノシンテトラリン酸誘導体の合成

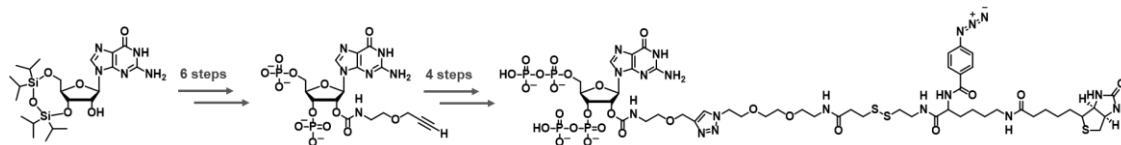
(東工大生命理工¹⁾) ○鈴木 雄大¹・須田 雪音¹・井分 彩乃¹・正木 慶昭¹・清尾 康志¹

Synthesis of guanosine tetraphosphate analogue having photoreactive biotinylation linker
(*I. Sch. Life Sci. Tech., Tokyo Tech.*) ○Yudai Suzuki¹, Yukine Suda¹, Ayano Iwake¹, Yoshiaki Masaki¹, Kohji Seio¹

Guanosine tetraphosphate (ppGpp) is present in bacteria and is known to act as a second messenger in the stringent response¹⁾. Recently, ppGpp was found to be present not only in bacteria but also in eukaryotes. However, the detailed mechanism remains unclear. To elucidate the mechanism, it is necessary to comprehensively identify the proteins that bind ppGpp. In the past, there have been reports of studies using compounds in which a linker was introduced into the pyrophosphate moiety²⁾ and a linker was introduced into the base moiety³⁾. However, this method cannot identify the protein that binds to the pyrophosphate or base. Therefore, in this study, we designed and synthesized a compound in which a linker with a photoreactive group and biotin was attached to the 2' position of ppGpp

Keywords : pGp, ppGpp, second messenger, stringent response, phosphoramidite,

グアノシンテトラリン酸 (ppGpp) は細菌に存在し、緊縮応答のセカンドメッセンジャーとして働くことで知られる¹⁾。近年、ppGpp が細菌のみでなく真核生物にも存在することが明らかとなった。しかし、その詳細なメカニズムは依然不明である。このメカニズムを解明するためには ppGpp と結合するタンパク質の網羅的な同定を行うことが必要である。過去にはピロリン酸部にリンカーを導入した化合物²⁾や塩基部にリンカーを導入した化合物³⁾による研究の報告がある。しかし、この手法ではピロリン酸部や塩基部に結合するタンパク質を同定することが出来ない。そこで本研究では、ppGpp の 2'位に光架橋基とビオチンを持つリンカーを付与した化合物の設計・合成を行った。



1) Srivatsan, A.; Wang, J. D. *Curr. Opin. Microbiol.* **2008**, *11*, 100–105

2) Wang, B.; Dai, P.; Ding, D.; Rosario, A. D.; Grant, R. B.; Pentelute, B. L.; Laub, M. T. *Nat. Chem. Biol.* **2019**, *15*, 141–150.

3) Thomas, M. H.; Benoît-Joseph, L.; Simon, L.; Caroline, H.; Isabel, P.; Danilo, R.; Raspudin, S.; Danye, Q.; Wolfgang, H.; Jennifer, A.; Bernd, K.; Urs, J.; Henning, J, J. *Angew. Chem.* **2022**, *61*

ジフェニルアントラセンまたはピレン修飾シチジンを有する DNA の合成とその構造

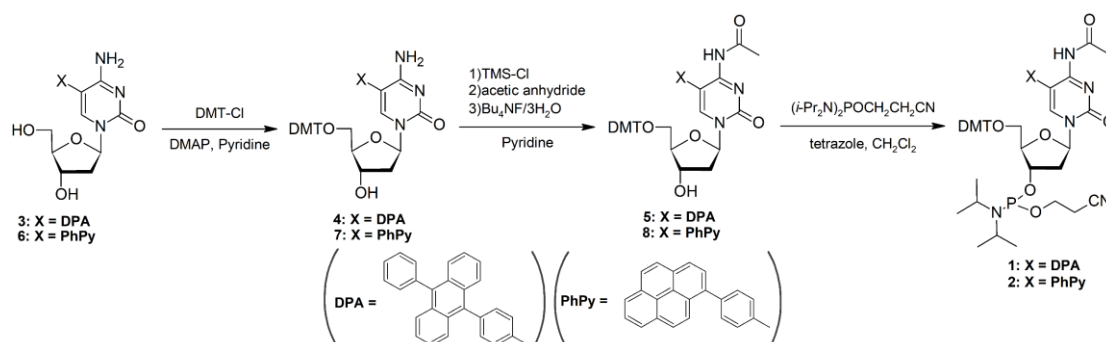
(兵庫県立大院工) ○泉 了介・岡本 蒼生・中村 光伸・高田 忠雄

Synthesis and structure of DNA with diphenylanthracene or pyrene-modified cytidine (¹Graduate School of Engineering, University of Hyogo) ○Ryosuke Izumi, Aoi Okamoto, Mitsunobu Nakamura, Tadao Takada

DNA normally assumes a right-handed double-helix (B-form), but under certain pH, salt concentration conditions, and temperature, it assumes a left-handed double-helix (Z-form). The B-Z transition of DNA can be regarded as a molecular switching system and is expected to be utilized for biosensors. Although there have been many studies on molecular switching systems based on B-Z conformational transitions using pyrene, only a few reports use 9,10-diphenylanthracene (DPA) as a fluorescent probe. In this study, to clarify the sequence behavior between dye molecules on duplex DNA by DNA conformational transition, we investigated the synthesis of DNA with G-C repeating sequence using DPA or 1-phenylpyrene-modified cytidine and investigated its properties.

Keywords: Association, DNA, Structural transition, 9,10-diphenylanthracene, Pyrene

DNA は通常右巻き二重らせんの B 型構造を形成するが、特定の外部刺激により左巻き二重らせんの Z 型構造を形成する。このような DNA の B-Z 構造転移は分子スイッチとしてみなすことができ、バイオセンサーなどへの応用が期待できる。これまでピレンを用いた B-Z 構造転移による分子スイッチに関する多くの研究が行われてきたが、9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)を蛍光プローブとして用いた研究例は多くはない。本研究では DNA 構造転移による二重鎖 DNA 上の色素分子間の配列挙動を明らかにするために、DPA または 1-フェニルピレン(PhPy)を修飾したシチジンをを用いて G-C 繰返し配列を持つ DNA の合成を検討し、その特性を調査した。



Scheme 1 Synthesis of 1 and 2.

DNA1	5' - CGC GC(DPA)G CGC GCG - 3'	DNA4	5' - CGC GC(PhPy)G CGC GCG - 3'
DNA2	5' - CGC GCG C(DPA)GC GCG - 3'	DNA5	5' - CGC GCG C(PhPy)GC GCG - 3'
DNA3	5' - CGC GC(DPA)G C(DPA)GC GCG - 3'	DNA6	5' - CGC GC(PhPy)G C(PhPy)GC GCG - 3'

Figure 1 Sequences of DPA or PhPy modified DNAs.

ピレンを連結したグアノシンおよびアデノシンを有する DNA の合成とその構造

(兵庫県立大院工) ○中島 悠斗・○瀧口 遥二郎・中村 光伸・高田 忠雄

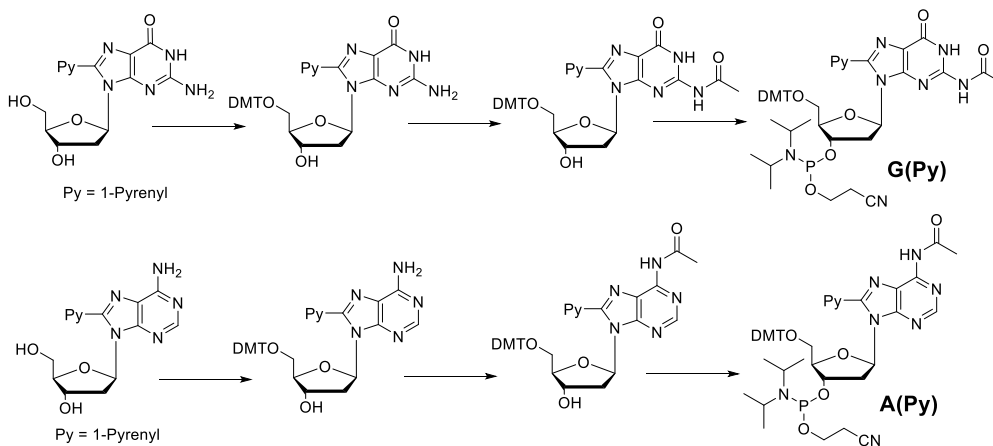
Structures of DNAs having pyrene-modified deoxyguanosine and deoxyadenosine
(Graduate School of Engineering, University of Hyogo) ○Yuto Nakajima, ○Yojiro Takiguchi, Mitsunobu Nakamura, Tadao Takada

B- to Z-DNA transitions play a crucial role in biological systems and have attracted interest for their applications in DNA nanotechnology. DNA and DNA analogs have also been used as templates to construct helical chromophore associations with π -interactions. In this work pyrene labeled guanosine or adenosine DNAs having alternating purine-pyrimidine repeats were synthesized to investigate the pyrene association on DNA duplexes. Molecular dynamics (MD) simulations of the B-form and Z-form DNAs were performed to elucidate the structures. The pyrenes of DNAs were placed in the major groove of the duplex without intercalating.

Keywords : Pyrene; Molecular Association; DNA; B-Z Transition

DNA は特定の環境下において、右巻きの B-型から左巻きの Z-型の二重らせんに構造を変化させることが知られている。このような DNA の構造転移を利用し、分子スイッチとして用いることができれば、バイオセンサーなどへの活用が期待できる。本研究ではピレンを有するプリン・ピリミジン繰返し配列の DNA を合成し、さらに分子動力学計算によっても構造転移による DNA 上のピレン間の配列挙動を検討した。

ホスホリルアミダイト法による固相合成に対応したピレン修飾アミダイトを Scheme 1 に従い合成した。このアミダイトを用いて、Figure 1 に示す DNA の合成を行った。分子動力学計算により、**DNA1**、**DNA2** の B-型および Z-型二重らせん上のピレンはインターカレートすることなく二重らせんの主溝に位置し、B-Z 構造転移によりピレン間のコンフォメーションが変化した。



Scheme 1. Syntheses of **G(Py)** and **A(Py)**.

DNA1: 5'-CGC GCG(**Py**) CGC GCG-3'
3'-GCG CGC **G(Py)**CG CGC-5'

DNA2: 5'-CGC GCA(**Py**) TGC GCG-3'
3'-GCG CGT **A(Py)**CG CGC-5'

Figure 1. Sequences of DNAs.

C5-ヘテロアリアル-ピリミジンヌクレオシドの蛍光特性と DNA 合成後修飾

(群馬大院理工¹・群馬大理工²) 原未羽¹・工藤圭太¹・櫻井希衣²・吉澤若葉²・
○尾崎広明¹

Fluorescence properties of C5-heteroaryl-pyrimidine nucleosides and post-synthetic modification of DNA (¹*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*, ²*School of Science and Technology, Gunma University*) Miu Hara,¹ Keita Kudo,¹ Kie Sakurai,² Wakaba Yoshizawa,² ○Hiroaki Ozaki¹

C5-Heteroaryl-pyrimidine nucleosides have unique spectroscopic properties. Emission wavelength of 5-benzofuranyl-2'-deoxyuridine and 5-benzofuranyluridine increased with increasing the solvent polarity^{1,2}), similar to 5-naphthyl-2'-deoxyuridine³). 5-Indolyluridine has also similar photophysical properties and additionally, the fluorescence was quenched by high-polarity solvents such as water¹). In this study, fluorescent C5-heteroaryl-2'-deoxyuridines were synthesized and their spectroscopic properties were investigated. The heteroaryl groups were incorporated into DNA by post-synthetic Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions, and the probe properties were evaluated.

Keywords : DNA probe, fluorescence property, environmental responses

ヘテロ環化合物を C5 位に直接結合した 2'-デオキシウリジンはユニークな蛍光特性を持つ。これまでに多くの研究例があるベンゾフラン修飾ヌクレオシドは高い環境応答性を持ち、蛍光極大値は極性溶媒中でより長波長になる^{1,2}。これはナフタレン修飾ヌクレオシドと類似した分光学的特性である³。また、ベンゾフランのヘテロ原子を窒素としたインドール修飾ヌクレオシドも同様の環境応答性を持ち、さらに水のような高極性溶媒中では著しく消光する¹。我々はこのインドールの特性に着目し、DNA への組み込みを検討した。修飾 DNA 合成において、インドールの環内アミノ基の保護が必要となる。本研究では、保護基を用いずに DNA 合成後に鈴木・宮浦クロスカップリング反応でインドールを結合した。その合成と得られた修飾 DNA の蛍光特性を報告する。また、同様にアクリドン誘導体についての検討結果も併せて報告する。

1) A microenvironment-sensitive fluorescent pyrimidine ribonucleoside analogue: Synthesis, enzymatic incorporation, and fluorescence detection of a DNA abasic site, A. A. Tanpure, S. G. Srivatsan, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12802.

2) Controlling the fluorescence of Benzofuran-modified uracil residues in oligonucleotides by triple-helix formation, T. Kanamori, H. Ohzeki, Y. Masaki, A. Ohkubo, M. Takahashi, K. Tsuda, T. Ito, M. Shirouzu, K. Kuwasako, Y. Muto, M. Sekine, K. Seio. *ChemBioChem* **2015**, 16, 167.

3) Wavelength shifting oligonucleotide probe for the detection of adenosine of a target DNA with enhanced fluorescence signal, S. S. Bag, M. K. Pradhan, S. K. Das, S. Jana, R. Bag, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, 24, 4678.

水素結合に基づき特定の塩基を認識する RNA 結合分子の開発

(東北大多元研¹・東北大院理²・京大 CiRA³) ○都築航祐^{1,2}・鬼塚和光^{1,2}・長澤瞭佑^{1,2}・宮下映見³・小松リチャード馨³・齊藤博英³・永次史^{1,2}

Development of RNA-binding small molecules that recognize specific nucleobase based on hydrogen bonding (¹*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*, ²*Graduate School of Science, Tohoku University*, ³*CiRA, Kyoto University*)

○Kosuke Tsuzuki,^{1,2} Kazumitsu Onizuka,^{1,2} Ryosuke Nagasawa,^{1,2} Emi Miyashita,³ Kaoru Richard Komatsu,³ Hirohide Saito,³ Fumi Nagatsugi^{1,2}

RNA takes various higher order structures, and small-molecules capable of recognizing specific RNA 3D-structure are promising drug candidates. Despite its growing interest, it is still not easy to develop the RNA-targeted small molecules that bind strongly and selectively to particular structured RNAs. Therefore, development of related technologies and molecules is desired. Using “Barcode microarray¹⁾”, a high-throughput screening method allows to evaluate RNA-small molecules interactions, we recently discovered that the G-clamp-monomer exhibits site- and base-selective binding to guanine. In this study, here we present the development of RNA-targeted small molecules designed to bind to specific nucleobases based on complementary hydrogen bonding. The interactions between the synthesized small molecules and RNA structure library were analyzed using the barcode microarray. In this poster presentation, we plan to provide detailed reports on the design, synthesis, and the scanning results of the small molecules developed.

Keywords : RNA; RNA-binding Molecules; Large-scale Analysis; Hydrogen Bonding; DNA Microarray

近年、RNA 標的創薬はオリゴ核酸に加え、経口投与可能な小・中分子でも効果を期待できる標的が増え、飛躍的に進展している。RNA は様々な高次構造をとることが知られているが、特定の高次構造を持つ RNA に選択的かつ強固に結合する分子の開発は未だ容易ではないため、関連する技術や分子の開発が望まれている。以前我々は RNA-低分子間相互作用を大規模に解析することが可能であるバーコードマイクロアレイ法¹⁾を用い、G-clamp の低分子が特定の位置にある G 塩基を認識し結合することを見出した。そこで本研究では G-clamp 以外で特定の核酸塩基を、相補的な水素結合を介して認識する RNA 結合分子の開発を行った。さらに合成した分子の RNA-小分子間相互作用を、バーコードマイクロアレイ法を用い大規模に解析した。本発表では分子の設計・合成・解析結果について詳しく報告する予定である。

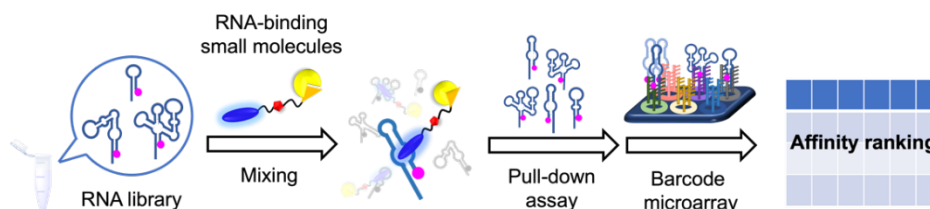


Fig 1. Schematic illustration of the large-scale analysis of RNA-small molecules interactions

1) H. Saito, *et. al.*, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 6275.

マイクロビーズへの濃縮効果を利用した HCR による核酸検出の高感度化

(和歌山大シス工¹・和歌山大院シス工²) 安原 優¹・○坂本 隆^{1,2}

Increased sensitivity of HCR-based nucleic acid detection using the concentration effect of microbeads (¹*Faculty of Systems Engineering, Wakayama University*, ²*Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University*) Yu Yasuhara,¹ ○Takashi Sakamoto,^{1,2}

In hybridization chain reaction (HCR)¹, the signal can be amplified non-enzymatically under isothermal conditions to detect the target nucleic acid, so that simple and sensitive detection of nucleic acids is possible. In addition, by applying the label-free HCR (LF-HCR, Figure 1)² that developed recently and that does not require fluorescent labeling of oligo DNA, we can perform inexpensive on-site clinical testing (POCT; point of care testing). However, the detection sensitivity of LF-HCR is far from that of the PCR-based method, and a further improvement in detection sensitivity has been required. Therefore, in this study, we tried to improve the detection sensitivity by adsorbing HCR products on microbeads and increasing the local concentration. As the results, we report that we succeeded in significantly improving the detection sensitivity (about a 10⁶-fold increase in detection limit) by adding microbeads having an amino group to the reaction solution of LF-HCR and quantifying the fluorescence of the microbeads under a fluorescence microscope.

Keywords: *Nucleic acids detection; Hybridization chain reaction; Microbeads*

ハイブリダイゼーション連鎖反応 (HCR)¹では等温条件下、非酵素的に信号を増幅し標的核酸を検出できることから、核酸の簡便な高感度検出が可能である。また、我々が独自に開発したオリゴ DNA の蛍光ラベルを必要としないラベルフリーHCR (LF-HCR, Figure 1)²を適用することで、核酸配列に基づく安価な臨床現場即時検査 (POCT; point of care testing) を実現できると期待できる。しかし、LF-HCR の検出感度は PCR 法には到底及ばず、さらなる検出感度の改善が求められていた。そこで本研究では HCR 産物をマイクロビーズに吸着し、局所濃度を増大させることによる検出感度の改善を試みた。結果、LF-HCR の反応溶液に、アミノ基を持ったマイクロビーズを添加し、顕微鏡下でマイクロビーズの蛍光を定量することで、顕著な検出感度の改善 (10⁶ 倍程度の検出限界の向上) に成功したので報告する。

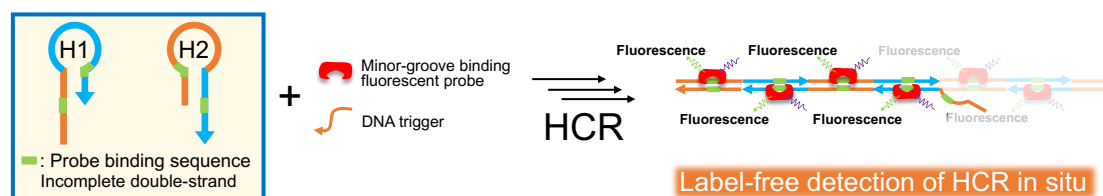


Figure 1. Schematic drawing of label-free HCR²

- 1) R. M. Dirks, N. A. Pierce, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2004**, 101, 15275–15278.
- 2) T. Sakamoto, R. Yamada, *ChemBioChem*, **2019**, 20, 1242–1245.

オキシム結合をもった新規ヌクレオペプチドの合成

(群馬大院理工) ○福島 由乃・戸田 皓紀・森口 朋尚

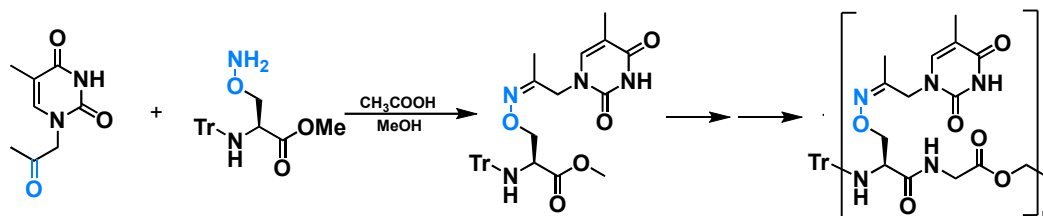
Synthesis of novel nucleopeptides with oxime bonds (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Yukino Fukushima, Koki Toda, Tomohisa Moriguchi

In recent years, chemically modified artificial nucleic acids have garnered attention as prospective next-generation drugs. Among these modified nucleic acid analogs, there are nucleotides with a peptide backbone resembling the structure of natural nucleic acids. This α -amino acid backbone closely mimics the natural form, allowing for potential enhancements in functionality through the introduction of functional groups. However, it's been observed that the incorporation of amide bonds in the side chains reduces solubility as chain length increases, posing challenges in synthesizing long-chain nucleopeptides.

In this study, our focus was on designing a novel nucleotide analog with a modified nucleotide backbone, where the amide bond in the side chain is replaced by an oxime bond. The target nucleopeptide monomer was synthesized via a condensation reaction between a thymine derivative with a carbonyl group and a serine derivative with an aminooxy group. Notably, this reaction proceeds almost quantitatively without requiring condensing agents. Subsequently, oligomers were synthesized, and their properties, including stability with the complementary strand, were thoroughly investigated.

Keywords : nucleopeptides; oxime bonds

近年、次世代医薬品として化学修飾された人工核酸が注目されている。骨格修飾された核酸類縁体の中に、ペプチド骨格を含む核酸類縁体としてヌクレオチドがある。これはより天然型に近い α アミノ酸を骨格に持つ構造である。官能基を導入することで機能を向上させることが可能である。しかし、側鎖にもアミド結合を導入すると、鎖長が長くなるにつれて溶解度が低下し、長鎖のヌクレオペプチドの合成が困難になる。そこで本研究では、このヌクレオチド骨格のうち、側鎖のアミド結合をオキシム結合に変換した新規核酸類縁体をデザインした。オキシム結合は縮合剤を必要とせず、カルボニル基をもつチミン誘導体とアミノオキシ基をもつセリン誘導体を脱水縮合することにより、目的のヌクレオペプチドモノマーを合成した。その後オリゴマーを合成し、相補鎖との安定性などの性質について調べる。



DNA 修飾金ナノ粒子を活用した光熱誘導型薬物放出システムの開発

(兵庫県立大工) ○野口拳斗・由里拓也・中村光伸・高田忠雄

Development of a photothermal-induced drug release system using DNA-modified gold (Graduate School of Engineering, University of Hyogo) ○Kento Noguchi, Takuya Yuri, Mitsunobu Nakamura, Tadao Takada

The development of Drug Delivery Systems (DDS) that precisely control the pharmacokinetics of drugs to minimize side effects while maximizing therapeutic effects is garnering attention. Particularly, DDS that use light as an external stimulus enable spatiotemporal control of drug release, and research in this area is actively being conducted. In this study, we aimed to develop a system that effectively releases drugs by utilizing the localized heat generated from the interaction between gold nanoparticles (AuNP) and light. We synthesized DNA-modified gold nanoparticles (AuNP-DNA) and created complexes by binding AuNP-DNA with DNA intercalators, such as ethidium bromide and daunomycin. Next, we investigated how these drug molecules are released using the localized heat generated on the surface of the AuNP due to light absorption. The release of drug molecules was examined by observing the fluorescence changes of the bound molecules upon dissociation from DNA. **Keywords :** DNA; Gold Nanoparticles; Photothermal Effect; Fluorescence; Drug Delivery

薬物の体内動態を精密にコントロールすることにより、副作用を最小限に抑えつつ治療効果を最大化するドラッグデリバリーシステム (DDS) の開発が注目されている。特に、光を外部からの刺激として用いる DDS は、薬物放出の時空間制御が可能であり、その研究が活発に行われている。本研究では、金ナノ粒子 (AuNP) と光の相互作用によって生じる局所熱を利用して、薬剤を効果的に放出するシステムの開発を目指した。

DNA で表面修飾された AuNP は球状核酸と呼ばれ、ヌクレアーゼに対する耐性が高く生体内で安定に存在するため、効果的なドラッグキャリアーとして機能する。そこで、DNA で表面修飾された金ナノ粒子を作製し、それらに DNA インターカレーターであるエチジウムブロマイドとドウノマイシンを結合させた複合体を作製した。次に、AuNP の光吸収によって生じる表面の局在熱を使用して、これらの薬剤分子がどのように放出されるかを検討した (Fig.1)。薬剤分子の放出は DNA からの解離に伴う結合分子の蛍光変化の観測によって調べた。

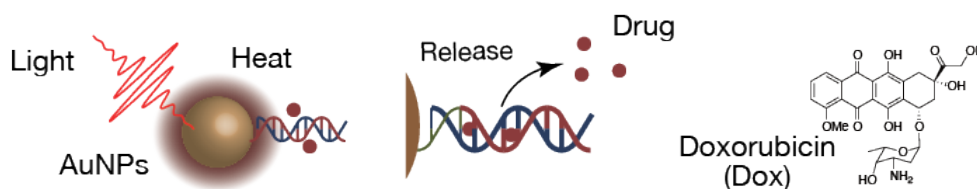


Fig.1 Drug release from DNA-modified gold nanoparticles through photothermal effect.

7 位にピリジル基を導入した 7-デアザデオキシグアノシンを含むオリゴヌクレオチドの合成と性質

(東工大生命理工¹⁾ 宮地 健人¹・○羽生 愛深¹・清尾 康志¹・正木 慶昭¹
 Synthesis and properties of oligonucleotides having 7-pyridyl-7-deazadeoxyguanosine
 (¹*Sch. Life Sci. Tech., Tokyo Tech.*) Kento Miyaji,¹ ○Narumi Habu,¹ Kohji Seio,¹ Yoshiaki Masaki¹

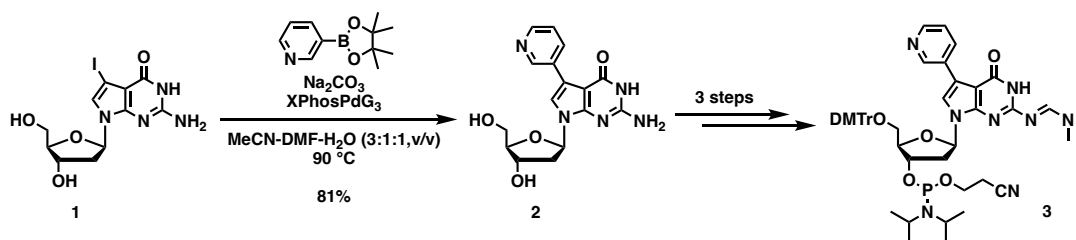
Nucleic acid-protein interactions play a crucial role in the gene expression and functional regulation of nucleic acids. Therefore, we aimed to alter these interactions by introducing chemical substituents into the major groove, one of the important interaction sites. In this study, we synthesized and evaluated oligonucleotides containing 7-deazadeoxyguanosine with a pyridyl group at the 7th position.

By following the reported procedure, we synthesized 7-iodo-7-deazadeoxyguanosine.¹⁾ Then, we investigated the incorporation of a pyridyl group into 7-iodo-7-deazadeoxyguanosine (**1**). Utilizing XPhos PdG3 as a catalyst, known for its high reactivity and stability, we successfully suppressed the formation of the deiodinated derivative and obtained an 81% yield of the 7-pyridyl-7-deazadeoxyguanosine (**2**). In this presentation, we will report in detail on the investigation of Suzuki-Miyaura coupling conditions and the characterization of the synthesized oligonucleotides.

Keywords : Chemically modified oligonucleotide; DNA; modified nucleobase

核酸-タンパク質の相互作用は、遺伝子発現や核酸の機能制御に大きく関わっている。そこで、その相互作用に重要な部位であるメジャーグループに置換基を導入した修飾核酸により核酸-タンパク質相互作用を変化させることを目指した。本研究では修飾核酸として、7 位にピリジル基を導入した 7-デアザデオキシグアノシンを含むオリゴヌクレオチドの合成および評価を行うこととした。

既知の合成法¹⁾を参考に、7-ヨード-7-デアザグアノシン (**1**) に対して、ピリジル基の導入検討を実施した。その結果、高い反応性と安定性を持つ XPhos PdG3 を触媒として用いた際に、脱ヨード体の生成を抑制し、7-ピリジル-7-デアザグアノシン (**2**) を 81% の収率で得ることに成功した。本発表では、鈴木・宮浦カップリングの条件検討および合成したオリゴヌクレオチドの性質評価について詳細に報告する。



1) *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 3809-3812.

新規ジフェニルシリルピレン誘導体の合成と蛍光特性

(群馬大学理工学部) 森口朋尚¹・〇干場 真由子¹・森口朋尚¹

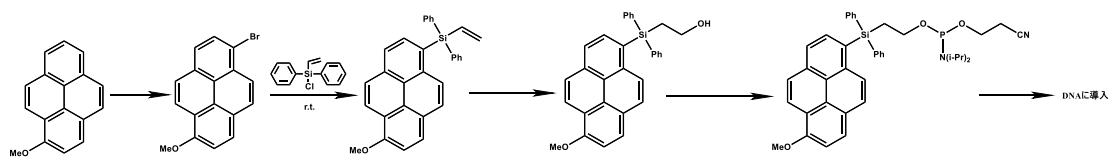
Synthesis of novel diphenylsilylpyrene derivatives directed to fluorescent labeling of DNA
(¹Graduate School of Science and Technology, Gunma University) 〇Mayuko Hoshiba¹・Tomohisa Moriguchi,¹

In recent years, genetic analysis using fluorescent-labeled nucleic acids has involved extensive research into fluorescent substances for incorporation into probes. There is an increasing demand for near-infrared fluorescent labeling agents with excellent chemical and photochemical stability, enabling real-time detection within living organisms. Achieving longer emission wavelengths and heightened fluorescence intensity has become a primary focus.

Within our laboratory, our focus has centered on studying silylated pyrene derivatives, where pyrene is modified with silicon atoms. This study specifically delves into enhancing the fluorescent properties of silylated pyrene by concentrating on the substituents on the silicon. We synthesized new silylated pyrene derivatives by introducing a diphenyl group, aiming to augment their fluorescence. This synthesis involved incorporating a diphenyl group into vinylsilane as a silylating agent and subsequently reacting it with pyrene. The fluorescence properties resulting from these introduced substituents were thoroughly elucidated and evaluated as potential fluorescent probes.

Keywords : *Fluorescent Labeling Agents; Silylated pyrene*

近年、蛍光標識核酸を用いた遺伝子解析ではプローブに導入する蛍光物質について長らく研究が行われている。蛍光物質には生体内でリアルタイム検出を可能にするような化学的安定性と光化学的安定性に優れた近赤外蛍光標識剤の必要性が高まっており、発光波長の長波長化、さらに蛍光強度の増強が目標となってきた。当研究室では、蛍光性をもつピレンをケイ素原子で修飾したシリル化ピレン誘導体の研究を行ってきた。本実験ではシリル化ピレンのケイ素上の置換基に注目し、ジフェニル基を導入した新規シリル化ピレン誘導体の合成を行い、蛍光特性の改良を試みた。ビニルシランにジフェニル基を導入したシリル化剤とし、ピレンと反応させることで合成を行った。置換基の導入による蛍光特性を明らかにし、蛍光プローブとしての評価を行う。



グアニン四重鎖／チオフラビン T 誘導体の複合体形成におけるグアニジノ基の導入効果

(日大文理学部¹・日大院総合基²) ○白鳥 悠香¹・中村 友昭²・割石 智子²・片岡 由佳²・栗原 正靖²

Effect of introduction of guanidino group on complex formation of G-quadruplex and thioflavin T derivative (¹College of Humanities and Sciences, Nihon University, ²Graduate School of Integrated Basic Science, Nihon University) ○Yuuka Shiratori,¹ Tomoaki Nakamura,² Tomoko Wariishi,² Yuka Kataoka,² Masayasu Kuwahara^{1,2}

Thioflavin T (ThT) derivatives are fluorescent compounds that bind to amyloid and are used to detect amyloid fibrils that cause neurodegenerative diseases¹. ThT is also useful as a probe for guanine quadruplex (G4)^{2,3}. Previous research has shown that several thioflavin T derivatives with substituents at the N³ position exhibit different fluorescent properties depending on the topology of G4s⁴. Meanwhile, L-arginine is one of the proteinogenic amino acids, and the guanidino group on its side chain is known to contribute to complex stabilization and molecular recognition through hydrogen bonding with exocyclic amino groups of nucleobases and electrostatic interactions with phosphate groups in DNA and RNA⁵. In this study, we newly synthesized ThT derivatives with L-arginine or L-ornithine introduced at the N³ position, and evaluated their binding affinity and fluorescence properties for several G4s with different topologies. By comparing and verifying these results, the effects of the guanidino group were investigated.

Keywords : Thioflavin T, L-Arginine, G-quadruplex, Fluorescent compounds

チオフラビン T (ThT) 誘導体はアミロイドに結合し蛍光を発する化合物であり、神経変性疾患を引き起こすアミロイド線維の検出に用いられている¹。また、ThT はグアニン四重鎖 (G4) に対するプローブとしても有用である^{2,3}。これまでの研究で、N³位に置換基を導入したいくつかのチオフラビン T 誘導体が G4 のトポロジーの違いによって異なる蛍光特性を示すことを明らかにした⁴。一方、L-アルギニンはタンパク質構成アミノ酸のひとつであり、その側鎖にみられるグアニジノ基は、DNA や RNA 中の核酸塩基の環外アミノ基と水素結合を形成したりリン酸基と静電相互作用したりすることで、複合体の安定化や分子認識に寄与している⁵。そこで本研究では、L-アルギニンもしくは L-オルニチンを N³位に導入した ThT 誘導体を新たに合成し、トポロジーの異なるいくつかの G4 に対して結合親和性や蛍光特性の評価等を行い、それらの結果を比較検証することで、グアニジノ基の効果を検討した。

- 1) Robbins KJ, Liu G, Lin G, Lazo ND. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 735–740.
- 2) Lu X, Wu X, Kuang S, Lei C, Nie Z. *Anal. Chem.* **2022**, 94, 10283–10290.
- 3) Mohanty J, Barooah N, Dhamodharan V, Harikrishna S, Pradeepkumar PI, Bhasikuttan AC. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 367–376.
- 4) Kataoka Y, Fujita H, Kasahara Y, Yoshihara T, Tobita S, Kuwahara M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 86, 12078–12084.
- 5) Kojima N, Takebayashi T, Mikami A, Ohtsuka E, Komatsu Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13208–13209.

グアニン四重鎖の安定性に対するテトラフェニルエチレン誘導体修飾 DNA の効果

(東京工科大学大学院工学研究科¹・東京工科大学 工学部²) ○清瀬 茉紋¹・須磨岡 淳²

Effect of tetraphenylethylene derivative-modified DNA on the stability of G-quadruplexes (¹Tokyo University of Technology Graduate School of Engineering, ²Tokyo University of Technology School of Engineering) ○Maaya Kiyose,¹Jun Sumaoka²

Sequences that can form guanine quadruplexes (G-quadruplexes) are abundant in disease-causing regions, including cancer; ligands that stabilize G-quadruplexes are known to suppress telomerase activity and gene overexpression. In this study, tetraphenylethylene (TPE) was used as the basic skeleton of the ligand. By modifying DNA with it, we expected it to selectively bind to and stabilize any G-quadruplexes (Fig. 1).

Incubation of DNA modified with a TPE derivative at the 5' end (Fig. 2) with DNA forming the G-quadruplexes was performed, and thermal stability was evaluated by circular dichroism spectroscopy (CD) measurement. The thermal melting temperature (T_m) of the G-quadruplexes differed by 3.7°C between the addition of DNA modified with the TPE derivative and unmodified DNA. The stability of the G-quadruplexes was not affected by the addition of TPE derivative-modified DNA when a mismatch was introduced into the DNA sequence forming the double-stranded DNA. In the presentation, the effects of TPE derivatives with modified linkers and TPE derivatives with functional groups will also be reported.

Keywords : Nucleic Acid; G-quadruplexes; tetraphenylethylene

グアニン四重鎖 (G4 構造) を形成し得る配列はがんを含む疾患の要因となる領域に多く存在している。G4 構造を安定化させるリガンドはテロメラーゼ活性の抑制や遺伝子の過剰発現を抑制することが知られている。本研究では、リガンドの基本骨格としてテトラフェニルエチレン (TPE) を用いた。これを DNA に修飾することで、任意の G4 構造と選択的に結合し安定化することを期待した (図 1)。

5' 末端に TPE 誘導体を修飾した DNA (図 2) と G4 構造を形成する DNA をインキュベートし、円偏光二色性分光法 (CD) 測定により熱安定性の評価を行った。測定結果をもとに熱融解温度 (T_m) を算出したところ、TPE 誘導体で修飾した DNA と未修飾の DNA との間に約 3.7°C の温度差を確認した。また、二本鎖を組む DNA 配列にミスマッチを導入すると TPE 誘導体修飾 DNA を加えても G4 構造の安定性に影響はなかった。発表ではリンカーを変更した TPE 誘導体や官能基を導入した TPE 誘導体の効果についても報告する。

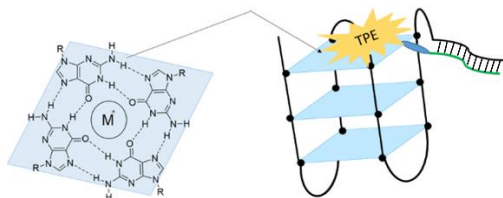


図 1 G4 構造と研究戦略

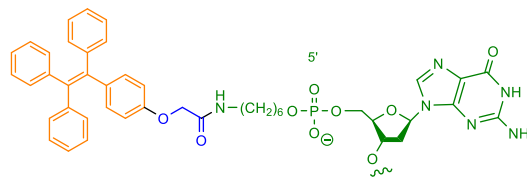


図 2 TPE 誘導体修飾 DNA の構造

スーパーオキシドディスムターゼ 1 の野生型と G93A 変異体の分子の揺らぎの違いに関する分子動力学的研究

(兵庫医大医) ○福島和明・藤原範子

Molecular Dynamics Study on the Difference in Molecular Fluctuations between Wild Type and G93A Mutant of Superoxide Dismutase 1 (*School of Medicine, Hyogo Medical University*)
○Kazuaki Fukushima, Noriko Fujiwara

Superoxide dismutase 1 (SOD1) is an enzyme that converts superoxide radical anions into hydrogen peroxide and oxygen molecules, which are harmful to organisms. Mutants of SOD1 are known to cause amyotrophic lateral sclerosis (ALS), which is more unstable and prone to aggregation, but the pathogenesis mechanism is still unknown.

In this study, we performed five 300-ns molecular dynamics simulations of wild-type SOD1 and the ALS-causing G93A mutant using Gromacs. In the results of the simulations, the root mean square fluctuation (RMSF) of each residue showed that there were large fluctuations in the metal-binding loop (Loop IV) and the electrostatic loop (Loop VII). A comparison of the root mean square deviation (RMSD) of these two loops revealed that the metal-binding loop in WT and the electrostatic loop in G93A had larger values, indicating that the loops that fluctuated significantly varied with mutations.

Keywords : *Superoxide Dismutase 1; Amyotrophic Lateral Sclerosis; G93A Mutant; Molecular Dynamics*

スーパーオキシドディスムターゼ 1 (SOD1) は、生体にとって有害なスーパーオキシド (O_2^-) を酸素 (O_2) と過酸化水素 (H_2O_2) に不均化して消去する酵素である。一方で、SOD1 の変異体には、筋萎縮性側索硬化症 (ALS) の原因となるものが 200 種類以上知られている。ALS 変異体は不安定で凝集しやすい性質を持つが、ALS 発症機構は未解明である。

本研究では、野生型 (WT) SOD1 と ALS 変異体である G93A について、両者の動的な性質の違いを明らかにするために、Gromacs を用いて分子動力学 (MD) シミュレーションを行った。計算に用いた WT の初期構造は X 線解析によって明らかにされた座標 (PDBID:3t5w) を用い、ここから取り出した単量体の構造を水和して、エネルギー最小化、NVT 平衡化、NPT 平衡化を行った。このように平衡化した構造を用いて 1.0 bar、310 K で 300 ns のシミュレーションを 5 回行った。また、G93A 変異体については、WT の初期構造を基に初期構造を作成し、平衡化したのちに同様の条件でシミュレーションを 5 回行った。

シミュレーションの結果、各残基の平均二乗揺らぎ (RMSF) では、金属結合ループ (Loop IV) と静電ループ (Loop VII) に大きな揺らぎがあることが示された。また、この二つのループの平均二乗偏差 (RMSD) を比較したところ、WT では金属結合ループ、G93A では静電ループの値が大きく、変異によって大きく揺らぐループが変化することが明らかになった。

シャペロン様活性を包含した酸化的タンパク質フォールディング触媒の開発

(東海大理化¹, 東海大先進生命研²) ○岩田 悠希¹・西沢 優也¹・荒井 堅太^{1,2}
 Development of Oxidative Protein Folding Catalysts Involving Chaperone-like Activity
 (¹Department of Chemistry, School of Science, Tokai University, ²Institute of Advanced Biosciences, Tokai University) ○Yuki Iwata,¹ Yuya Nishizawa,¹ Kenta Arai^{1,2}

Biosynthesized proteins exert their physiological functions by gaining a unique three-dimensional structure with forming disulfide (SS) bonds in the endoplasmic reticulum (ER). This SS formation-coupled folding, i.e., oxidative folding, is effectively promoted by protein disulfide isomerase (PDI), an ER-resident enzyme, which can recognize and capture structurally immature proteins. We previously reported that water-soluble diselenide (SeSe) compounds catalyze oxidative folding by a reaction mechanism similar to that of PDI.^[1] Meanwhile, cyclodextrins (CDs), which is cyclic oligosaccharides composed of multiple D-glucoses, can include hydrophobic molecules and is therefore expected to recognize hydrophobic regions exposed on the molecular surface of structurally immature proteins. In this study, we attempted to develop a new SeSe-based oxidative folding catalyst conjugated with a heptameric CD (β -CD) as a substrate recognition sensor. β -CD dimers **A** and **B** were synthesized via a key precursor, in which only one of the 3- or 6-position hydroxy groups of β -CD was tosylated. We are currently evaluating the catalytic function of the obtained compounds for oxidative folding and their affinity for denatured proteins.

Keywords : Catalyst; Folding; Protein; Selenium; Disulfide

生合成された蛋白質は、小胞体内においてジスルフィド(SS)結合の形成と共に固有の三次元構造を獲得することで生理機能を発揮する。この酸化的 folding は、小胞体内酵素である protein disulfide isomerase (PDI)が構造未熟な蛋白質を認識・捕捉し、SS 形成を触媒することで効果的に促進される。以前我々は、水溶性ジセレンド(SeSe)化合物が、PDI と同様の反応機構によって酸化的 folding を触媒することを報告した^[1]。一方で、D-グルコースからなる環状オリゴ糖である cyclodextrin(CD)は、疎水性分子を包接できることから、構造未成熟な蛋白質の分子表面に露出した疎水性領域を認識する機能を有するものと期待される。本研究では、基質認識センサーとして7量体CD (β -CD)を接合した SeSe 系酸化的 folding 触媒の開発を目指した。 β -CD が有する3位あるいは6位のヒドロキシ基のうち1つだけをトシル化した鍵前駆体を経由し、 β -CD ダイマー**A**および**B**を合成した。現在、得られた化合物の酸化的 folding 触媒機能を評価するとともに、変性蛋白質との親和性についても評価を進めている。

[1] *Chem Asian J.* **2020**, *15*, 2646–2652.

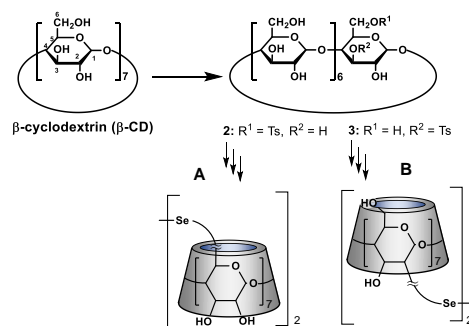


Fig. 1: β -CD ダイマー**A**・**B**の合成。

易化学修飾インスリンを鍵前駆体とした新規持効型インスリン製剤の化学合成

(東海大院理化¹・東海大先進生命研²) ○高橋 莉奏¹・荒井 堅太^{1,2}

Chemical synthesis of new long-acting insulin via an easily modifiable insulin as a key precursor. (¹Graduate School of Science, Tokai University, ²Institute of Advanced Biosciences, Tokai University) ○Rikana Takahashi, ¹ Kenta Arai^{1,2}

Insulin, which is a hypoglycemic drug for diabetics, is a globular protein consisting of two different polypeptide chains (A- and B-chains) stabilized by three disulfide bonds. Insulin must be dispersed as the monomeric state in the blood to exert its biological effect. Utilizing this property, this study attempts to design and synthesize new long-acting insulins that readily associate with insulins or other biomolecules in the subcutaneous and blood after injection, from which the monomeric insulin slowly dissociate. The component peptides, A-chain and B-chain analogue having an azide group were prepared by a general solid-phase peptide synthesis method, and folding of the prepared peptides were subsequently conducted to yield peptide **1a** as a key precursor. Then, various insulin formulation candidates were synthesized via click reaction using peptide **1a**. In the presentation, we will show the synthetic protocol of the formulation candidates and discuss their potential pharmacological applications based on the assessments on their structural and physicochemical properties.

Keywords : Click Chemistry; Azide; Triazole; Folding; Drug Discovery

糖尿病患者が利用する血糖降下製剤として知られる insulin は、異なる二本のポリペプチド鎖 (A 鎖・B 鎖) から成る球状蛋白質であり、3 つのジスルフィド結合で立体構造が安定化されている。insulin は、モノマーとして血液中に分散することで血糖降下作用を発現する。この特性を利用し、本研究では insulin モノマーが自身あるいは他の生体分子と会合し、注射投与後の皮下や血中で徐々にモノマーが解離するような新規持効型 insulin の設計と合成を試みた (Fig. 1)。ペプチド固相合成法によって A 鎖およびアジド基を有する B 鎖類縁体を調製し、続けて 2 本のペプチド鎖を folding させることで insulin 製剤候補の鍵前駆体となる **1a** を合成した。**1a** を用いたクリック反応によって、様々な持効型 insulin 製剤候補を調製した。本発表では、製剤候補の具体的な合成方法を示すとともに、構造と物理化学的特性に関する評価に基づき、合成 insulin の薬理応用の可能性について議論する。

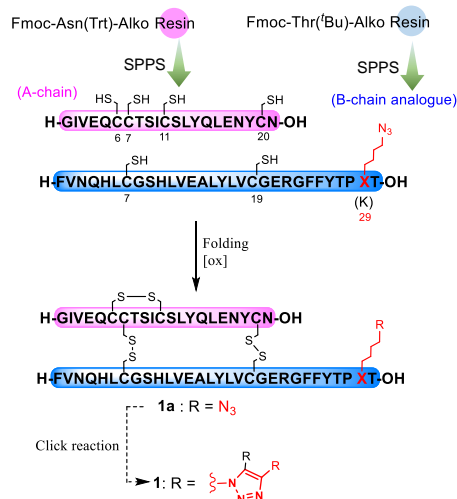


Fig. 1: B 鎖にアジド基を有するインスリン類縁体 **1a** の化学合成とクリック反応を利用した持効型インスリン製剤候補 **1** への変換。

The effect of sorbitol addition on the asymmetric reduction of ketones using cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803

(¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University,

²Department of Biological Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, ³Faculty of Pharmaceutical Sciences, Himeji Dokkyo University)

○Satsuki Fukui¹, Hideo Kojima¹, Satomi Takeda², Rio Yamanaka³

Keywords: Cyanobacterium; Asymmetric Reduction; Ketones; Sorbitol Addition

Optically active alcohols are crucial as versatile chiral intermediates in the pharmaceutical and agrochemical industries. Utilizing whole-cell biotransformation through the asymmetric reduction of prochiral ketones represents a potent approach for generating such optically active alcohols. This method is particularly advantageous due to the availability and recycling of reducing cofactors (e.g., NAD(P)H) within the cells. Despite these advantages, the challenge of achieving high yields persists in whole-cell biotransformation processes. In a previous study, we reported on the effect of incorporating organic solvent additives in the asymmetric reduction of β -keto esters, employing the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803.¹ Building on this, our current investigation explores the potential of sorbitol addition to enhance the yield of asymmetric ketone reduction using *Synechocystis* sp. PCC 6803.

The wild-type strain of *Synechocystis* sp. PCC 6803 was cultivated in BG-11 medium and exposed to fluorescent light ($20 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) at 25 °C for 10 days. The asymmetric reduction of ketone **1** (0.05 mg/mL) to chiral alcohol **2** was performed using the cyanobacterial strain ($\text{Abs}_{680-750}$ 0.33). This reaction took place in the presence of sorbitol (0.5 M) under either red LED light illumination (660 nm, $10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) or in darkness at 25 °C for 24 hours (Scheme 1). Yields and enantiomeric excess (ee) were quantified using gas chromatography. Notably, the addition of sorbitol resulted in an increased yield of **2** under dark conditions, as detailed in Table 1.

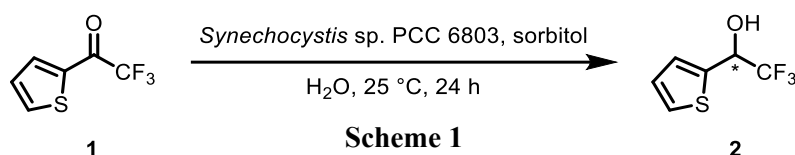


Table 1.

Light cond.	Sorbitol (M)	2 /%	2 /°ee (config.)
light	none	34	33 (<i>S</i>)
dark	none	10	25 (<i>S</i>)
light	0.5	30	33 (<i>S</i>)
dark	0.5	35	24 (<i>S</i>)

1) S. Tanaka, H. Kojima, S. Takeda, R. Yamanaka, T. Takemura, *Tetrahedron Lett.*, **2021**, 77, 153249

Lipase-catalyzed alkoxy carbonylation in the presence of a solid acid catalyst

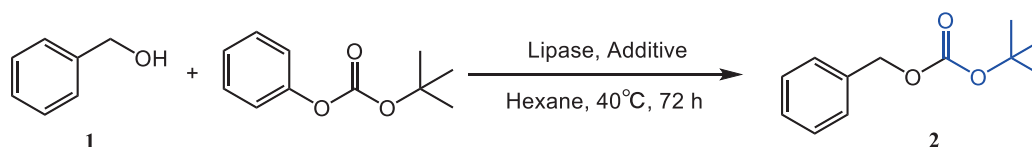
(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University)

○Yuto Yamamoto, Hideo Kojima

Keywords: Lipase, Alkoxy carbonylation, Solid Acid Catalyst, Alkyl Phenyl Carbonates

Lipases have been widely utilized in organic synthesis due to their high activity, high selectivity, and ease of handling under mild reaction conditions. Many studies have been reported on the lipase-catalyzed synthesis of carboxylate esters. However, few studies have been reported on the lipase-catalyzed synthesis of carbonate esters. We have previously developed the lipase-catalyzed *tert*-butoxycarbonylation of primary alcohols using di-*tert*-butyl dicarbonate.¹ In this research, we have investigated the lipase-catalyzed alkoxy carbonylation of alcohols using alkyl phenyl carbonate in the presence of a solid acid catalyst.

For example, the reaction of benzyl alcohol with *tert*-butyl phenyl carbonate (5 equiv.) was carried out in the presence of *Candida rugosa* lipase (lipase/**1** = 20 (w/w)) in hexane at 40°C for 72 h to afford carbonate **2** (Scheme 1). We found that the addition of SiO₂ increased the yield of carbonate **2** (Table 1). Thus, a solid acid catalyst like SiO₂ was shown to work in the lipase-catalyzed *tert*-butoxycarbonylation.



Scheme 1

Table 1

Lipase	Additive (mg)	Yield (%) ^{a)}
<i>Candida rugosa</i> lipase	-	39
	SiO ₂ (130)	84

a) Determined by Gas Chromatography.

1) N. Kishi, H. Kojima, *ChemistrySelect*, **2019**, 4, 9570-9572.

Lipase-catalyzed alkoxy carbonylation in the deep eutectic solvent/water system

(Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○ Taito Nagamoto, Yuto Yamamoto, Hideo Kojima

Keywords: Lipase, Aqueous Deep Eutectic Solvent, Alkoxy carbonylation, Alkyl Phenyl Carbonate

As alternatives to organic solvents, deep eutectic solvents (DESs), which are prepared by mixing a hydrogen bond acceptor and a hydrogen bond donor with heating until a liquid is formed, have been acknowledged as green solvents. Among them, aqueous DESs (DESs/water systems) have recently been evaluated as solvents in lipase-catalyzed reactions. Lipases have been widely utilized in organic synthesis due to their high activity and selectivity, and their ease of handling under mild reaction conditions.

The alkoxy carbonyl group has been employed as a protecting group for alcohols and amines. Recently, enzymatic protecting techniques have gained increasing importance in the promotion of green and sustainable chemistry. In this research, we have investigated the lipase-catalyzed alkoxy carbonylation using alkyl phenyl carbonate in the DESs/water systems.

For example, the reaction of 4-methylbenzyl alcohol (**1**) with benzyl phenyl carbonate (**2**) (3 equiv.) was carried out in the presence of *Candida antarctica* lipase B (CALB) (lipase/**1** = 5 (w/w)) in a solution (4 mL) with different ratios of DES (choline chloride/urea/water or choline chloride/glycerol/water (1:2:1))/hexane (1:4) at 40 °C for 3 h (Scheme 1). The results showed that the aqueous DES (choline chloride/urea/water)–hexane mixed solvents were superior to hexane in the benzyloxycarbonylation of 4-methylbenzyl alcohol (Fig. 1).

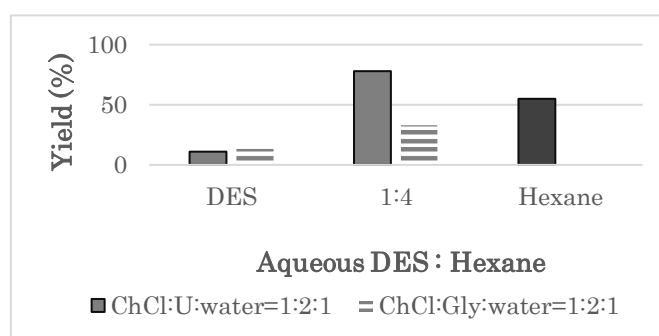
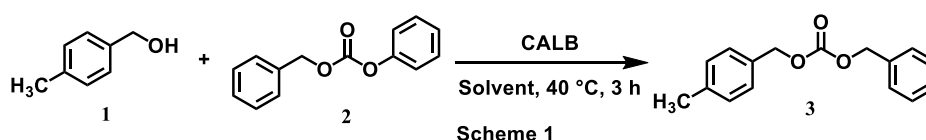


Fig. 1

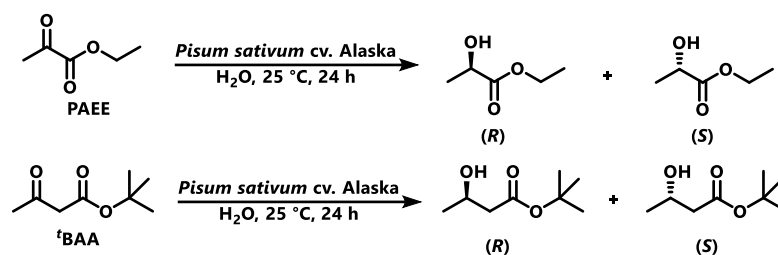
Asymmetric reduction of keto esters using *Pisum sativum* as a whole-cell biocatalyst

(Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Ryota Shimamoto, Yuya Machi, Hideo Kojima, Satomi Takeda

Keywords: *Pisum sativum*, Asymmetric Reduction, Keto Esters, Whole-cell Biocatalyst

Pea (*Pisum sativum*) is widely cultivated throughout the world because it is easy to grow and inexpensive. Polyphenols obtained from peas by extraction have a wide range of pharmacological activities and have been applied to nutraceuticals, but there are few examples of their use as biocatalysts for material transformations. In this study, we investigated the use of *Pisum sativum* as a whole-cell biocatalyst for the preparation of optically active α - or β -hydroxy esters, which are used as chiral building blocks for the synthesis of pharmaceuticals and agrochemicals.

Pisum sativum cv. Alaska was grown under fluorescent light ($40 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) at 25°C for 14 days. The seedlings, sterilized in 0.5% sodium hypochlorite solution, were used for the reaction. The seedlings (200 mg) were added to the aqueous solution of α - or β -keto ester (5 mL) and allowed to react under the illumination of light (L) ($40 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) or in the dark (D) for 24 h at 25°C (Scheme 1). The product was extracted with ether. Yield and enantiomeric excess (*ee*) were determined by gas chromatography. In all cases, the corresponding alcohols were obtained with good to high *ee* values. The results are shown in Table 1.



Scheme 1

Table 1. Asymmetric reduction of keto esters using *Pisum sativum* cv. Alaska.

Substrate	Light cond.	Yield (%) ^a	<i>ee</i> (%) ^a
PAEE	L	14	88 (<i>R</i>)
PAEE	D	20	86 (<i>R</i>)
tBAA	L	89	>99 (<i>S</i>)
tBAA	D	60	>99 (<i>S</i>)

^aDetermined using GC. All values represent the mean of three experimental results.

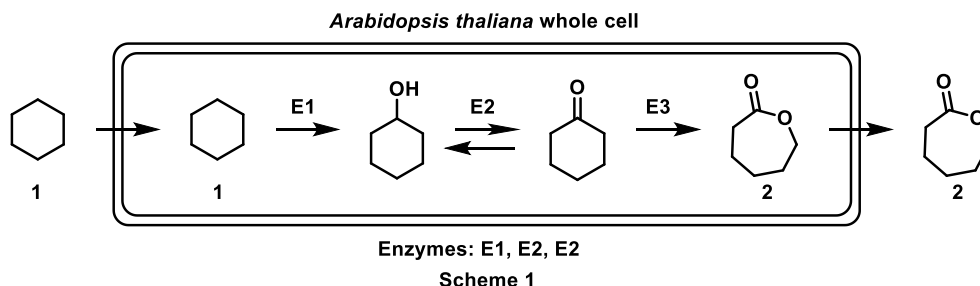
Biotransformation of cyclohexane to ϵ -caprolactone using *Arabidopsis thaliana* as a whole-cell biocatalyst

(Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Yuya Machi, Jina Yoshida, Hideo Kojima, Satomi Takeda

Keywords: Enzymatic Cascade Reaction; *Arabidopsis thaliana*; ϵ -Caprolactone; Whole-cell Biocatalyst

The synthesis of high-value-added substances often involves multi-step reactions, requiring isolation and purification of products at each step. Recently, cascade reactions consisting of multiple enzymes have attracted much attention. By using such enzymatic cascade reactions, multiple chemical transformations can be performed continuously without the need to isolate intermediate products. Furthermore, in the enzymatic cascade reactions using whole cells, the coenzyme regeneration system is provided as an intrinsic cellular metabolic pathway, and a one-pot reaction system can be constructed, enabling multi-step molecular transformations under simpler and less expensive conditions. Previously, we have reported on the use of *Arabidopsis thaliana* (*A. thaliana*) as a whole-cell biocatalyst to synthesize optically active alcohols by asymmetric reduction of ketones.¹ Since *A. thaliana* is known as a model plant, which is easy to cultivate and its entire genome has already been analyzed, it is easy to obtain mutant strains in which specific enzymes are disrupted or strongly expressed. In this study, we investigated the whole-cell enzymatic cascade reaction from cyclohexane (**1**) to ϵ -caprolactone (**2**) (Scheme 1).

A. thaliana seeds were sown on agar medium and incubated under light ($40 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) at 22°C for 2 weeks. 100 mg of the plants was added to 5 mL of phosphate buffer solution (pH 7.0) containing substrate (0.5 mM) and the reaction mixture was incubated under light ($40 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) or in the dark at 25°C for 24 h (Scheme 1). After the reaction, the plant was removed and the mixture was extracted with ether. The yields were determined by gas chromatography. We found that **2** was produced in 15% yield under light conditions and 11% yield under dark conditions from **1**.



1) S. Takeda *et al.*, *Plant Biotechnol.*, **28**, 77–82 (2011).

cDNA display によるストレプトアビジン結合環状ペプチドアプタマーの試験管内進化

(埼玉大学大学院理工学研究科¹・株式会社 Epsilon Molecular Engineering²) 今友樹¹、
○片倉大起¹、望月祐樹²、根本直人^{1,2}

In vitro selection of streptavidin-binding cyclic peptide aptamers by cDNA display (¹Graduate School of Science&Engineering, Saitama University, Japan, ²Epsilon Molecular Engineering, Japan) Tomoki Kon¹, ○Daiki Katakura¹, Yuki Mochizuki², Naoto Nemoto^{1,2}

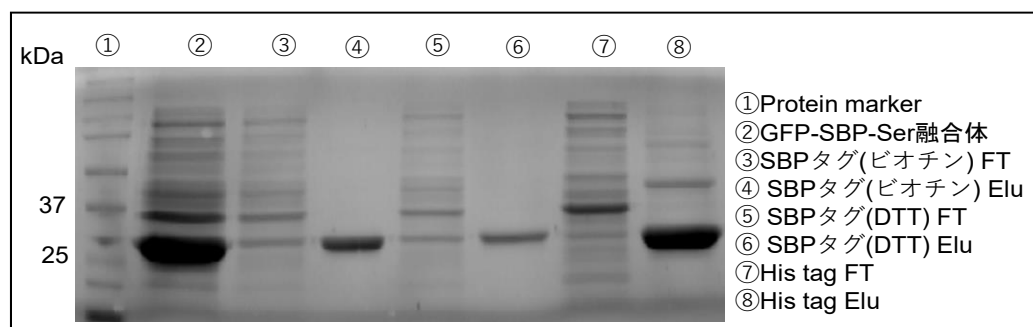
Biotin has been known to have high affinity with streptavidin. On the other hand, its high affinity for streptavidin makes it difficult to purify biotinylated protein with a streptavidin-immobilized column because of denaturation of the target molecule. Although a linear SBP (streptavidin binding protein) tags have already been developed in previous studies, we aimed to develop more shorter cyclic peptide aptamer tags. In this study, we screened by cDNA display with a 20-residue cyclic peptide library and obtained some cyclic peptide tag candidates that bind to streptavidin.

The protein (GFP) fused with this peptide tag was expressed in *E.coli* and compared between the new SBP-tagged purification and His-tagged purification. As a result, the purification efficiency of SBP-tag purification is lower than that of His-tag purification, but the number of nonspecific bands is fewer. We will try to improve the purification efficiency by considering the elution conditions.

Keywords : *cDNA display, cyclic peptide aptamer, affinity tag*

ビオチンはストレプトアビジンとの高い親和性を有することが知られている。一方、ストレプトアビジン固定化カラムで精製する際は、その強力な結合力のために、厳しい条件下での分離となり、標的分子の変性が課題となる。先行研究ですでにリニアな SBP (streptavidin binding protein) タグが開発されているが、我々はより短い環状化ペプチドアプタマータグの開発を目指した。本研究では 20 残基の環状化ペプチドライブラリを提示する cDNA display を用いてスクリーニングを行い、ストレプトアビジンに結合する配列を取得した。

実際にこのタグを融合したタンパク質 (GFP) を大腸菌で発現させ新規 SBP タグ精製と His tag 精製とで比較した。その結果、新規 SBP タグ精製では His tag 精製に比べ精製効率は低いものの、非特異バンドは少なかった。溶出条件の検討で精製効率の改善を試みる。



リポソームで区画化した酵素代謝反応システム

(京大エネ研¹⁾ (京大エネ科²) ○小松原 風汰^{1,2}・Peng Lin¹・中田 栄司¹・小西 宏明^{1,2}・森井 孝¹

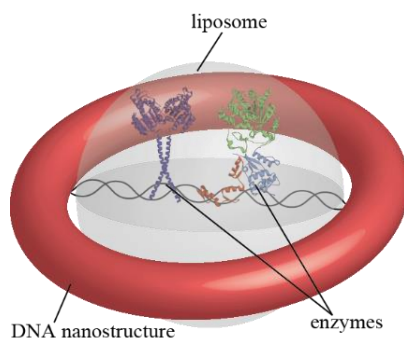
Enzymatic metabolic reactions compartmentalized in liposome with a skeletal DNA nanostructure (¹*Institute of Advanced Energy, Kyoto University*) (²*Graduate School of Energy Science, Kyoto University*)○Futa Komatsubara^{1,2}, Peng Lin¹, Eiji Nakata¹, Hiroaki Konishi^{1,2}, Takashi Morii¹

Metabolic reactions take place with high efficiency and precision in the cell, where an enormous number of molecules are densely mixed. It is believed that increasing the concentration of intermediates enhances the enzymatic reaction rate by compartmentalizing substrates and enzymes in intracellular organelles. Quantitative evaluation of such compartment is necessary for understanding its actual benefit and for the development of artificial organelles.

In this research, we have designed an enzymatic metabolic reaction system on a ring-shaped DNA nanostructure that could be compartmentalized with liposome to construct an artificial organelle. Controlling the number and location of enzymes within a defined size of liposome would allow quantitative evaluation of the metabolic reaction in the compartment.

Keywords : Enzyme metabolic reaction; DNA nanostructure; Compartment; Liposome

細胞内は様々な生体分子が高密度で共存した夾雑な環境にあるにもかかわらず、代謝反応が高精度かつ高効率で進行する。そのひとつの機構として、基質と酵素が特定の区画に分けられることによる局所的な反応中間体の濃度の上昇があげられる。本研究では、リング状 DNA ナノ構造体¹⁾に分子数を制御して配置した酵素^{2,3)}を、リポソームに内包して人工細胞小器官の作製することにより、区画化された代謝反応を定量的に評価する。



1) Self-assembly of size-controlled liposomes on DNA nanotemplates. Y. Yang, J. Wang, H. Shigemitsu, W. Xu, W. M. Shih, J. E. Rothman, C. Lin, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 476-483.

2) A modular zinc finger adaptor accelerates the covalent linkage of proteins at specific locations on DNA nanoscaffolds. E. Nakata, H. Dinh, T. A. Ngo, M. Saimura, T. Morii, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1016-1019.

3) Spatially Organized Enzymes Drive Cofactor-Coupled Cascade Reactions. T. A. Ngo, E. Nakata, M. Saimura, T. Morii, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3012-3021.

アンジオテンシン I 変換酵素阻害活性を有するプロリン含有トリペプチドの機械学習による予測と検証

(九州工業大学¹・バイタルリソース応用研究所²) ○田中瑞穂¹・藤本雄樹¹・
畠中登志也^{1,2}・加藤珠樹¹

Prediction and Validation of Proline-containing Tripeptides with Angiotensin I-converting Enzyme Inhibitory Activity (¹*Kyushu Institute of Technology*, ²*Vital Resources Applied Laboratory*) ○Mizuho Tanaka,¹ Yuki Fujimoto,¹ Toshiya Hatakenaka,^{1,2} Tamaki Kato¹

Angiotensin I-converting enzyme (ACE I) is an enzyme associated with increased blood pressure and various inhibition studies have been conducted to alleviate hypertension. Some short-chain peptides are known to have ACE I inhibitory potential and many of them contain proline. In this study, we focused on tripeptides that contain proline and have ACE I inhibitory activity and attempted to use machine learning to predict those with high inhibitory activity. First, the IC₅₀ of known inhibitory peptides were collected from an online database. Next, docking simulations of these inhibitory peptides and ACE I were performed using MOE to collect data on the interaction. The relationship between the collected data and IC₅₀ was learnt by PyCaret, and the learning results were used to predict candidate inhibitory peptides for tripeptides containing proline in the sequence. Several tripeptides predicted to have high ACE I inhibitory activity were selected and synthesized by conventional peptide solid-phase synthesis using the Fmoc strategy, and the ACE I enzyme inhibitory activity was measured in vitro.

Inhibitory activity measurements showed that some of the predicted tripeptides had inhibitory activity at μM to tens of μM levels. This demonstrates the applicability of machine learning prediction methods to the screening of peptides with inhibitory activity.

Keywords : Hypertension, Angiotensin I-Converting Enzyme, Machine learning, PyCaret

アンジオテンシン I 変換酵素 (ACE I) は血圧上昇に関連する酵素であり、高血圧の緩和に向けてさまざまな阻害研究が行われている。短鎖ペプチドにも ACE I 阻害能を持つものがあり、またその多くはプロリンを含んでいることが知られている。本研究では、プロリンを含み ACE I 阻害能を持つトリペプチドに着目し、機械学習を用いて阻害活性が高いものを予測する手法を試みた。まず、既知の阻害ペプチドの IC₅₀ をオンラインデータベースから収集した。次に、これら阻害ペプチドと ACE I のドッキングシミュレーションを MOE を用いて行い、相互作用に関するデータを収集した。収集したデータと IC₅₀ との関連を PyCaret により学習させ、この学習結果を配列内にプロリンを含むトリペプチドに用いて阻害ペプチド候補を予測した。ここで ACE I 阻害活性が高いと予測されたトリペプチドを複数選択し、Fmoc 戦略を用いた通常のペプチド固相合成法により合成し ACE I 酵素阻害活性の in vitro 測定を行った。

阻害活性測定の結果、予測されたトリペプチド中には μM レベルの阻害活性を有するものがあつた。機械学習による予測手法が阻害能を持つペプチドのスクリーニングに適用可能であることを示している。

1) Prediction and Validation of Proline-containing Tripeptides with Angiotensin I-converting Enzyme Inhibitory Activity Using Machine Learning Models. T. Hatakenaka, Y. Fujimoto, T. Kato, *Letters in Drug Design & Discovery*, **2023**, in press.

電子伝達鎖のスイッチングによる酸化酵素活性の外的制御

(早稲田大学¹) ○長谷川 悟史¹・加藤涼大¹・梅野 太輔¹

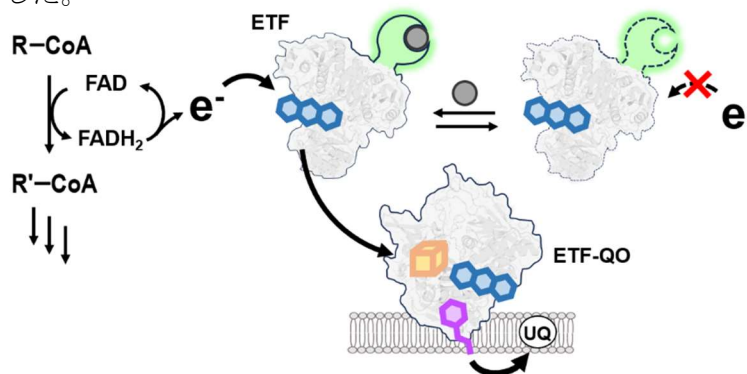
Functional Regulation of Oxidative Enzymes Through On/Off Switching of Electron Transfer Chain (¹Waseda University) ○Satoshi Hasegawa,¹ Ryota Kato,¹ Daisuke Umeno¹

Dynamic control of engineered metabolic pathways is often achieved by turning on and off the expression of biosynthetic genes. Here, we sought to implement the regulator domain directly to the key biosynthetic genes, specifically by controlling the electron transfer chain required for the catalytic turnover of oxidation enzymes. Electron transfer flavoprotein (ETF) is a protein that regenerates FAD necessary for oxidative reactions by discarding electrons drawn from the cofactor FADH₂ into quinone sink through a chain of electron transfers. In this study, we attempted to develop an on/off control system for the synthesis of fatty acids and organic acids by externally controlling the electron-transfer function of the ETF protein. We searched for peptide tag insertion sites in ETF_α, ETF_β, and ETF_{QO}, which are responsible for electron transfer, without impairing their functions. We found 2, 1, and 3 insertion sites for ETF_α, ETF_β, and ETF_{QO}, respectively. *E. coli* strain expressing the tag-inserted ETF_α exhibited conditional induction of oxidative process by the addition of targeted molecules.

Keywords: Synthetic Biology, Biosensor, Metabolic Engineering, Intracellular Electron Transfer

人工的な代謝経路のダイナミック制御は、おもに生合成遺伝子発現誘導の ON/Off によって実現することが多い。我々は、生体内の酸化反応で消費される補因子の再生サイクルに着目した。電子伝達フラボタンパク質 (ETF) は、補因子 FADH₂ から引き抜かれた電子を電子伝達の連鎖によってキノンに捨て、酸化反応に必要な FAD を再生させるタンパク質である。本研究では、ETF タンパク質の電子伝達機能を ON/Off することによって、脂肪酸・有機酸の合成を ON/Off 制御する系の開発を試みた。

電子伝達を担う ETF_α, ETF_β, ETF-QO に対し、機能を損なわずペプチドタグを挿入できる部位を探索した。それぞれ、2, 1, 3 箇所の挿入可能部位を見出すことができた。なかでも ETF_α にペプチドタグを挿入して作出した融合タンパク質を発現した大腸菌株は、ペプチドと相互作用する分子の培地添加によって有意にその生産が増加することを見出した。



酸化還元活性を付与した液液相分離材料によるタンパク質フォールディング促進

(農工大院工¹・神奈川産技総研²) ○山下 有希乃¹・村岡 貴博^{1,2}

Protein Folding Promotion Using Redox-Active Liquid-Liquid Phase Separation Materials

(¹*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, ²*KISTEC*)

○Yukino Yamashita,¹ Takahiro Muraoka,^{1,2}

Proteins are functional macromolecules notable for mediating various vital biological reactions as well as pharmaceuticals. Folding into the native conformation is essential for proteins to express the biological functions. Non-native and misfolded proteins cannot work properly and also aggregate via intermolecular contacts between exposed hydrophobic amino acid residues. The protein aggregation causes some serious problems such as decrease in the yields of functional proteins and pathology. Artificial materials that promote protein folding have been developed. Although a number of synthetic materials, such as nanogels and thiol compounds, that promote folding have been developed, the previous systems require time-consuming chromatographic purification at the final step.

In this study, we focus on liquid-liquid phase separation systems to facilitate the separation of native proteins after the folding reactions. Liquid-liquid phase separation triggered by hydrophobic interactions could isolate the non-native proteins that expose hydrophobic surfaces. We have developed the thermo-responsive phase separation materials based on elastin-like polypeptide.

Keywords : *Liquid-Liquid Phase Separation; Protein Folding; Elastin-like Polypeptide*

タンパク質はあらゆる生命現象に重要な役割を果たすとともに、製薬材料としても注目される機能性高分子である。タンパク質の生物学的機能の発現には、天然構造へのフォールディングが不可欠である¹⁾。非天然構造体は、生物学的機能を発現できないことに加え、露出した疎水部が分子間会合することで凝集を形成する。凝集体は天然構造形成の収率を低下させる原因であるとともに、神経変性疾患などの原因となる。凝集体の抑制と天然構造収率の増加の重要性から、天然構造形成を促す効果を持った人工材料が開発されてきた。例としてナノゲル²⁾やチオールを有した合成分子³⁾が報告されている。これら材料によるフォールディングは均一な系であり、最終的にはクロマトグラフィーによる分離が必要とされる。

本研究では、より簡便に天然構造体を分離可能な系の構築に向け、疎水性相互作用により形成する液液相分離を利用し、表面が比較的親水的な天然構造を分離することを着想した。温度応答的に相分離を形成するエラスチン類似ペプチドを基盤とする材料を開発した。

1) C. B. Anfinsen, *Science* **1973**, *181*, 4096.

2) T. Nishikawa, K. Akiyoshi, J. Sunamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6110-6115.

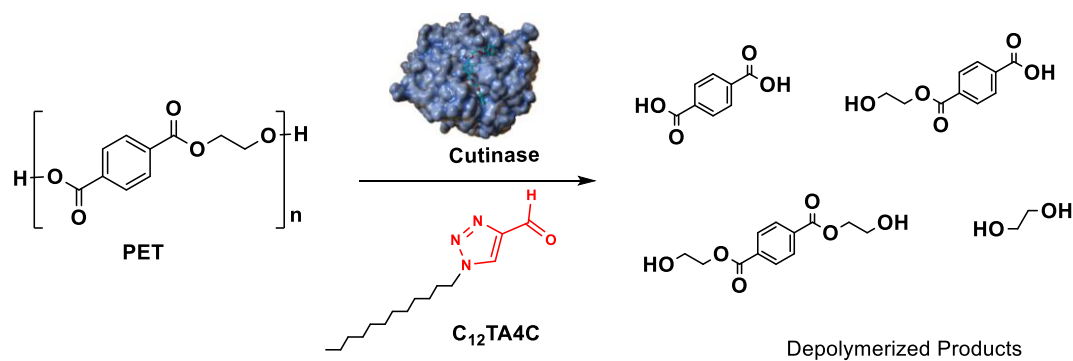
3) S. Okada *et al.*, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 7630-7636.

Improved Degradation of Polyethylene Terephthalate Film by Cutinase Using 1-Dodecyl-1*H*-1,2,3-Triazole-4-Carbaldehyde Surfactant

(¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ²Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University) ○Joel Muyomba,¹ MD Sadikur Rahman Shuvo,¹ Akira Onoda.^{1,2}

Keywords: PET; Biodegradation; Surfactants; Enzyme activity

The use of enzymes for the biodegradation of PET is still under investigation for improvement; Cutinase is one of the PET hydrolyzing enzymes that has been shown to have the highest degradation activity toward PET film compared to other enzymes.¹ Research to improve its activity has mainly focused on modifying cutinase through enzyme engineering. Our group previously reported that modified cutinase with 1-hexyl-1*H*-1,2,3-triazole-4-carbaldehyde (C₆TA4C) showed improved activity compared to the unconjugated enzyme.² However, due to the increased hydrophobic nature of the longer alkyl chain of triazole carbaldehydes, the conjugation of enzymes using longer alkyl triazoles became improbable. We therefore used 1-dodecyl-1*H*-1,2,3-triazole-4-carbaldehyde (C₁₂TA4C) as a surfactant to modify the PET film surface making PET chains more accessible for the enzyme. C₁₂TA4C was observed to improve the catalytic activity of cutinase without conjugation. The triazole surfactant was then compared to the effect of the anionic surfactant on cutinase since anionic surfactant had been demonstrated to improve PETase enzyme activity on PET.³



1) E. H. Acero, D. Ribitsch, *Bioconjugate Chem.* 2019, 30, 2427–2434. 2) A. Onoda, *ChemBioChem* 2020, 21, 1274 –1278. 3) M. Furukawa, *ChemSusChem* 2018, 11, 4018 –4025.

ベンゾオキサボロールで化学修飾されたキモトリプシンの調製とその性質

(金工大応化) ○土谷 涼翔・吉田 大和・小野 慎

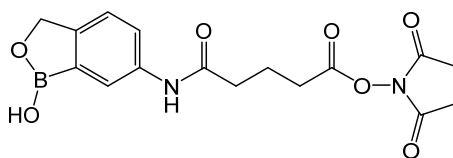
Preparation and properties of chymotrypsin chemically modified with benzoxaborole
(Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology) ○Ryoga Tsuchiya,
Yamato Yoshida, Shin Ono

Benzoxaborole is a derivative of phenylboronic acid and has a binding affinity for cis-diol compounds. Recently, benzoxaborole has attracted much attention for its application because of its sugar-binding ability even at neutral pH. We have introduced benzoxaboroles into the Lys side chains of enzymes and investigated the changes in the characteristics of the enzymes. In this study, we introduce several benzoxaboroles into the Lys side chains of chymotrypsin and report the changes in enzymatic activity and properties of the enzyme by adding sugar-binding properties.

Keywords : Benzoxaborole; Chemical modification; Chymotrypsin; Enzymatic activity; Sugar-binding ability

ベンゾキサボロール (benzoxaborole, Bob) は、ガラクトースやマンノースなどのシスジオール構造を持つ化合物に対して、選択的に認識して結合する特性を持っているため、医薬品や糖センサーへの応用が注目されている¹⁾。そこで、タンパク質の Lys 残基にランダムに Bob を導入することで糖鎖を認識する機能を付与し、既知タンパク質の機能を変換する研究を行っている。

今回、Bob のアミノ誘導体 (5-Amino-2-(hydroxymethyl)phenylboronic Acid Cyclic Monoester) をグルタリル化後、N-ヒドロキシサクシンイミド活性エステルに導いた Bob 修飾分子 (Bob-NH-Glt-NHS) を用い、既知タンパク質としてキモトリプシン (Csin) を採用して、Bob 誘導体が結合したランダム Bob (Bob'MCsin) を調製した。得られた Bob'MCsin のペプチド基質に対する加水分解速度は、天然の Csin のものに相当することがわかり、導入された Bob 部分はペプチド基質の加水分解活性には影響しないことが示された。さらに、Bob'MCsin のアガロースゲルやアルギン酸ゲルへの親和性を評価しているので合わせて報告する。



Bob-NH-Glt-NHS の構造

1) Recent Developments in the Chemistry and Biological Applications of Benzoxaboroles. A. Adamczyk-Woźniak, K. M. Borys, A. Sporzyński, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5224–5247.

OmpG ナノポア変異体のポア閉塞による TEV プロテアーゼの検出

(群大院理工¹) ○鈴木 遥香¹・登坂 俊行¹・神谷 厚輝¹

Detection of TEV protease by pore blockage in Outer Membrane Protein-G Nanopore mutation
(¹*Graduate School of Science and Engineering, Gunma University*) ○Haruka Suzuki,¹
Tosiyuki Tosaka,¹ Kouki Kamiya¹

Outer membrane protein (Omp) forms a nano-sized pore and transports ions and nutrients. The pore of outer membrane protein G (OmpG) that is one of the Omp family has a β -barrel structure. Recently, it has been reported that DNA and antibodies are detected using OmpG. The detection of protease which is the purpose of this study enables the sensing of diseases for the identification of kinds of cancer. In this study, we developed a detection method of protease using OmpG nanopore mutation that was conjugated with linker containing some kinds of protease recognition sites. First, we prepared the OmpG nanopore mutation with the linker containing the TEV protease recognition site and examined the length of the linker that induces pore blockage. We investigated differences in single-channel currents of OmpG before and after cutting the linker using a patch-clamp amplifier (Figure 1).

Keywords : Nanopore; TEV protease; Patch-clamp amplifier

外膜タンパク質 Omp (Outer membrane protein) は、ナノサイズの孔(ポア)を形成し、細胞内外のイオンや栄養物の輸送を行っている。Omp ファミリーのひとつである OmpG は β -バレル構造をもつ膜貫通外膜タンパク質であり、1 本のポリペプチド鎖からナノポアを形成する。近年、OmpG を用いて DNA や抗体の検出ができることが報告されている。本研究の目標であるプロテアーゼの検出が可能になれば、がんの種類同定など疾病のセンシングが可能になる。本研究では、複数種類のプロテアーゼ認識配列を含むリンカーをナノポアに付加することで、プロテアーゼの種類を検出する。まず、TEV プロテアーゼ認識配列をひとつ含む単純なリンカーを OmpG ナノポアに連結して、ポアの閉塞が起こるリンカーの長さを検討した。リンカー切断前後のイオン透過性の変化を人工膜のパッチクランプ法で測定した(Figure 1)。

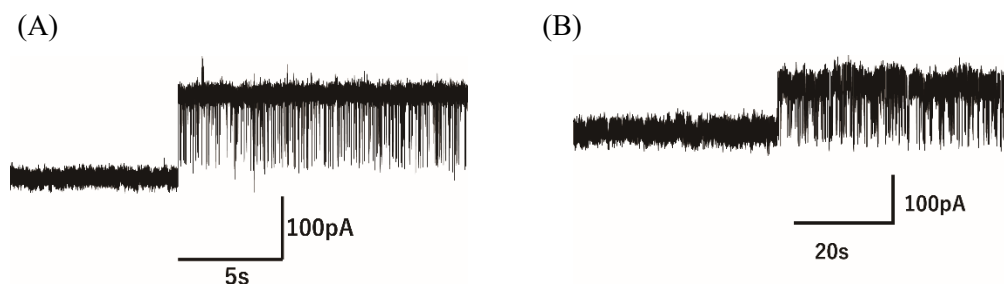


Figure 1 (A)The signal of OmpG mutation. (B)The signal of OmpG mutation with the linker.

大腸菌内での YK ペプチドタグ融合による酵素集積化と 3-ヒドロキシ酪酸合成への影響

(東京工大院生命理工¹・東大院工²) ○小笹 文吾¹・中山 彩恵¹・橋本 匡浩¹・三木 卓幸^{1,2}・三原 久和¹

Enzyme integration by YK peptide tag fusion in *E. coli* and its effect on 3-hydroxybutyrate synthesis(¹*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*School of Engineering, The University of Tokyo*). ○Bungo Kozasa¹, Sae Nakayama¹, Masahiro Hashimoto¹, Takayuki Miki^{1,2}, Hisakazu Mihara¹

Cells are leveraged as factories for mass production by modifying the metabolic pathways to produce desired compounds. The integration of enzymes is essential in this process. Local concentration of enzymes accelerates the cascade reactions by transferring the intermediates from one enzyme to another.

We aimed to establish a more straightforward strategy for enzyme accumulation by using self-assembling peptide tags. Previously, we have developed YK peptides, composed of repeats of tyrosine and lysine, self-assembled intracellularly. In this study, we fused the YK11 peptide to β -ketothiolase (PhaA), (*S*)-3-hydroxybutyryl-CoA reductase (Hbd), and propionate CoA transferase (Hbd) for efficient production of (*S*)-3-hydroxybutyrate. We expressed these enzymes in *E. coli*, and the yield of 3-hydroxybutyrate was evaluated. Unexpectedly, the fusion of the peptide tag resulted in a 60% decrease in yield.

To confirm the cause of the yield decrease, we examined each enzyme's activity in the soluble and insoluble fractions of the lysate. The results showed that PhaA lost its activity dramatically, while the expression of Hbd was significantly reduced. Of note, despite the significant decrease in the activity of the respective enzymes in the cell lysate, the intracellular evaluation showed only a 60% yield decrease. This study indicates the necessity to construct and evaluate in living cells.

Keywords: *Enzyme engineering, Peptide engineering, Self-assembling peptides, Metabolon*

細胞は物質生産の場として活用されている。細胞内の代謝経路を改変し、望みの化合物を生産する。その上で、酵素集積化が重要視される。酵素が濃縮することで、酵素間での中間体の受け渡しが迅速化され、カスケード反応が促進される。

我々は、より簡便に酵素を集積化する戦略として、自己集合化ペプチドタグを用いることを考案した。これまで、我々はチロシンとリシンを繰り返した YK ペプチドは、細胞内で自己集合することを見出している。そこで本研究では YK11 ペプチドを β -ケトチオラーゼ(PhaA)、(*S*)-3-ヒドロキシブチリル-CoA 還元酵素(Hbd)、プロピオン酸 CoA トランスフェラーゼ(Hbd)に融合し、(*S*)-3-ヒドロキシ酪酸の効率的な生成を目指した。その結果、予想外なことに、大腸菌内で 3-ヒドロキシ酪酸の生成量評価を行なったところ、ペプチドタグの融合によって 60%の収率の低下が見られた。

収率低下の原因を確認すべく、破碎液の可溶性画分、不溶性画分それぞれを用いて各酵素の活性の変化を調べた。その結果、PhaA はペプチド融合によって劇的に活性が失われ、また Hbd はペプチド融合によって発現量が大幅に低下したことが要因であることがわかった。同時に、興味深い点として、細胞破碎液中でのそれぞれの酵素活性は大幅に低下しているにも関わらず、細胞内での評価は 60%の収率低下にとどまった。本研究から、細胞内での直接的な酵素集積化の構築と評価の必要性が明白となった。

外部刺激応答による酵素の近接と反応効率の検討

(群馬大理工¹・群馬大院理工²) ○高沢桃花¹・神谷厚輝²

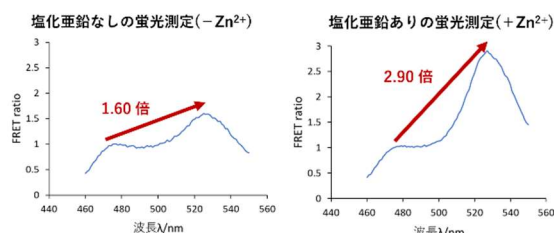
Examination of proximity and reaction efficiency of enzymes by external stimulation (¹ *School of Science and Technology, Gunma University*, ² *Graduate School Science and Technology, Gunma University*) ○Momoka Takazawa, Koki Kamiya²

It has been reported that cascade reactions of the multiple enzymes connected with a protein linker were more efficient than the reactions of isolated enzymes. The change of an active and inactive of enzyme cascade reactions by this approach is difficult because multiple enzymes are bonded to the linker. In this study, we introduce an amino acid sequence of zinc finger to the linker between multiple enzymes in order to change the active and inactive of the reactions. An accumulation of zinc finger domains that were promoted by an external stimulation such as metal ions caused a proximity of enzymes.

Keywords : Enzyme; Linker; Metal Ion

酵素カスケード反応が様々な細胞小器官で行われているため、近年では細胞小器官を模倣した人工細胞モデルの区画化の研究が進められている¹。人工細胞の区画化では、中間体の局所的な高濃度化などの利点があり、酵素反応を効率よくかつ連続的に進めることができる。人工系において、酵素の逐次反応を効率良く行うためには酵素の近接が重要である。我々の研究室では、DNA と RNA を利用した三又構造の酵素複合体を作製した²。この複合体はフリーな酵素と比較して反応効率が 7 倍程度上昇したことを明らかにしている。DNA は酵素の近接に多く利用されているが、DNA は負電荷を帯びているため、タンパク質機能の影響を及ぼす可能性があると考えた。

そこで本研究では、外部刺激に金属イオンを用いて、酵素の近接と反応効率の上昇を目指した。リンカーにジンクフィンガー配列を導入した ECFP と EYFP 複合体を大腸菌で発現させ、大腸菌を破碎した後、可溶化部を His tag 精製、ゲルろ過クロマトグラフィーを行った。SDS-PAGE をした結果、複合体の精製に成功した(Fig.1)。亜鉛イオンの有無による FRET 測定を行った結果、亜鉛イオンを含まない方は EYFP/ECFP 比が 1.6 倍だったのに対し、亜鉛イオンを加えて蛍光タンパク質を近接した方では 2.9 倍と FRET 効率が上昇した(Fig.2)。当日は、蛍光タンパク質を酵素に変え、酵素反応の効率上昇について発表する予定である。



- 1) Anna H., et al., *Trends Cell Biol.* **2012**,
- 2) Aoi Mameuda., et al., *Anal. Chem.* **2023**,

95, 9548-9554

無細胞タンパク質発現系で発現させた結晶化タンパク質の結晶化の検討

(群馬理工¹・群大院理工²) ○小菅 友萌¹・神谷 厚輝²

Investigation of crystallization of crystallized protein expressed using cell-free protein synthesis (¹*School of Science and Technology, Gunma University*, ²*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Yume Kosuge,¹ Koki Kamiya²

In living cells, biopolymers exist at high density is called a molecular crowding state. The proximity of the enzymes causes an efficient cascade reaction. Our goal constructs an efficiency bioreactor system that mimics intracellular conditions using an artificial cell model. In this study, we use Cry3Aa of a crystallized protein for generating the enzyme proximity. Cry3Aa proteins spontaneously form crystals in the bacterium *Bacillus thuringiensis* (*Bt*). Water-soluble proteins are entrapped within the nanoporous channels of Cry3Aa crystals. It takes about three days to form Cry3Aa crystals in *Bt* cells. In this study, we examine conditions of the crystal formation of Cry3Aa synthesized using a cell-free protein synthesis. Crystal formation of Cry3Aa was investigated using a dynamic light scattering (DLS) measurement, microscope observation, and protein electrophoresis.

Keywords : Cell-free protein synthesis; Protein; Crystallization

細胞内では、生体高分子が高密度に存在する状態を分子クラウディング状態という。この状態において、近接化した酵素によって効率的なカスケード反応が生じる。我々は、人工細胞モデルを用いて、細胞内の酵素近接状態を再現することで、効率的なバイオリアクターシステムの構築を目指している。酵素同士の近接の手段として結晶化タンパク質である Cry3Aa を用いる。Cry3Aa は、バチルス・チューリンゲンシス(*Bt*) 細菌の中で自然に結晶を形成するタンパク質であり、Cry3Aa 結晶のナノ多孔質チャネル内に酵素等を封入できることが報告されている¹⁾。Cry3Aa の発現と結晶形成を *Bt* 細胞で行うと、約 3 日の時間を要する²⁾。本研究では、無細胞タンパク質発現系を用い、Cry3Aa を発現させ、細胞外における結晶形成の条件を検討する。Cry3Aa の結晶形成は、動的光散乱(DLS)、顕微鏡観察、タンパク質電気泳動によって検討した (Fig.1)。

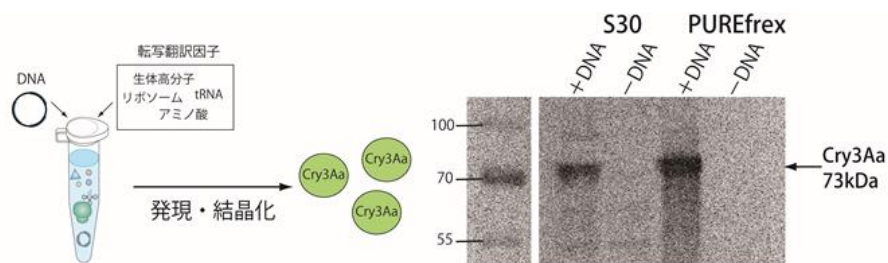


Fig.1 結晶化タンパク質 Cry3Aa の無細胞タンパク質発現

1) Bradley S. Heater. et al, Journal of the American Chemical Society, Vol.142 (2020), pp.9879-9883

2) Qian Sun. et al, Bioconjugate Chemistry, Vol.33 (2022), pp.386-396

Synthesis of self-assembling peptides conjugated with integrin-targeting peptides as biomaterials for cancer cell culture

(School of Life Science and Technology, Tokyo institute of Technology)

○Li Man, Hisakazu Mihara, Hiroshi Tsutsumi

Keywords: Self-assembling peptide, Integrin-targeting peptide

Malignancy of tumors is not only dependent on cellular properties, but also dependent on the milieu around tumor tissues, which is called tumor microenvironment. In the tumor microenvironment, one of the key components is extracellular matrices (ECMs). ECM proteins can bind to integrins on cancer cell membranes. The integrin can regulate various activities of cancer cells—adhesion, proliferation, apoptosis, metastasis and etc^{1,2}. Many biologically active motif sequences which can bind to integrins have been identified from ECM proteins.

Previously, we developed a short self-assembling peptide (FFiK)₂ which could self-assemble into beta-sheet structure and form stable and transparent hydrogel for cell culture scaffolds³. However, (FFiK)₂ does not have biological activities to regulate cancer cell functions. The conjugation of integrin-targeting bioactive sequences with (FFiK)₂ can regulate cancer cell bioactivities via ECM-integrin interaction.

In this research, (FFiK)₂ derivatives conjugated with integrin-targeting peptides were designed and synthesized. Then, cell adhesion and proliferation activities of functionalized (FFiK)₂ derivatives were investigated.

1. Desgrosellier, J. S. & Cheresh, D. A. Integrins in cancer: biological implications and therapeutic opportunities. *Nat. Rev. Cancer* **10**, 9–22 (2010).
2. Hamidi, H. & Ivaska, J. Every step of the way: integrins in cancer progression and metastasis. *Nat. Rev. Cancer* **18**, 533–548 (2018).
3. Chia, J. Y., Miki, T., Mihara, H. & Tsutsumi, H. Biofunctional supramolecular hydrogels fabricated from a short self-assembling peptide modified with bioactive sequences for the 3D culture of breast cancer MCF-7 cells. *Bioorg. Med. Chem.*, **46**, 116345 (2021).

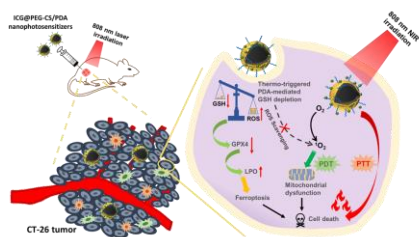
Enhancing antitumor efficacy by glutathione-depleted nanophotosensitizers with photo-triggered strong hyperthermia and ROS generation

(Department of Chemical Engineering, National Chung Hsing University, Taiwan)

Wen-Hsuan Chiang, Yu-Hsin Chen, I-Ju Liu

Keywords: Nanophotosensitizers; Polydoapmine, Thermo-enhanced GSH depletion; NIR-triggered ROS generation; Dual-modal cancer phototherapy

Dual-modal phototherapy based on the combination of photodynamic therapy (PDT) and photothermal therapy (PTT) has emerged as a promising strategy for cancer treatment. However, the poor photostability and photothermal conversion efficiency (PCE) of organic small-molecule photosensitizers, and the intracellular glutathione (GSH)-mediated reactive oxygen species scavenging result in unsatisfactory antitumor efficacy of dual-modal phototherapy. To address these issues, in this study, a versatile nanophotosensitizer system was successfully fabricated by ingenious incorporation of indocyanine green (ICG) into PEGylated chitosan (PEG-CS)-decorated polydopamine (PDA) via multiple π - π stacking, hydrophobic and electrostatic interactions. The attained ICG@PEG-CS/PDA nanophotosensitizers exhibited the outstanding photothermal stability, high PCE (ca 62.8 %), prominent singlet oxygen-generating and PDA-mediated GSH-consuming capability. After being internalized by CT26 cells, these nanophotosensitizers under 808 nm near-infrared (NIR) laser irradiation effectively produced singlet oxygen with the aid of thermo-enhanced intracellular GSH depletion to promote mitochondrial damage and lipid peroxide formation, thus eliciting ferroptosis and apoptosis. The in vivo antitumor efficacy studies further demonstrated that the ICG@PEG-CS/PDA nanophotosensitizers markedly inhibited CT26 tumor growth by NIR-activated intense hyperthermia and redox homeostasis disruption without systemic toxicity. Our study presents a new strategy to augment antitumor effect of dual-modal phototherapy by ICG@PEG-CS/PDA nanophotosensitizers.



- 1) L. Feng, R. Zhao, L. Yang, B. Liu, S. Dong, C. Qian, J. Liu, Y. Zhao, *ACS Nano* **2023**, 17, 1622.
- 2) X. Li, J. F. Lovell, J. Yoon, X. Chen, *Nat. Rev. Clin. Oncol.* **2020**, 17, 65.
- 3) N. Kwon, G. O. Jasinevicius, G. Kassab, L. Ding, J. Bu, L. P. Martinelli, V. G. Ferreira, A. Dhaliwal, H. H. L. Chan, Y. Mo, V. S. Bagnato, C. Kurachi, J. Chen, G. Zheng, H. H. Buzzá, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202305564.

肝細胞ガン標的ペプチドで修飾した金ナノロッドの合成とフォトサーマル効果の検証

(龍谷大先端理工)○藤本翔也¹・今井崇人¹・浅野昌弘²・山崎正幸³・富崎欣也¹

Synthesis of Gold Nanorods Modified with Hepatocellular Carcinoma Targeting Sequence Peptides and Verification of Their Photothermal Effects (¹*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University, Ecology and Environmental Engineering Course, Faculty of Advanced Science and Technology*, ²*Department of Food Sciences and Human Nutrition, Ryukoku University*) ○Shoya Fujimoto¹, Takahito Imai¹, Asano Masahiro², Masayuki Yamasaki³ and Kin-ya Tomizaki¹

Recently, photothermal therapy using gold nanorods with photothermal conversion properties has attracted attention as a minimally invasive therapeutic strategy for the selective treatment of cancers. In this study, we are focusing on DDS using SP94 peptide, which specifically binds to GRP78, a glucose-regulated protein on the cell membrane of hepatocellular carcinoma. In this study, we modified surfaces of gold nanorods with the hepatocellular carcinoma target peptide, characterized their complexation, and verified the difference in photothermal effects using two types of cancer cells.

First, gold nanorods were synthesized using the CTAB (hexadecyltrimethylammonium) method and surface-modified with mPEG-SH (polyethyleneglycol methyl ether thiol) in aqueous solution for 30 minutes. Then, SP94-tethering RU188 peptide was used to modify the surface of the nanorods in aqueous solution for 24 hours to synthesize the target product. The cytotoxicity of the target product was evaluated in human hepatocellular carcinoma (HepG2) and human cervical carcinoma (HeLa) after irradiation with 808 nm NIR at 2 W/cm² for 5 min.

Keywords : Peptide ; Gold nanorod ; Hepatocellular Carcinoma

近年、光熱変換特性をもつ金ナノロッドを用いたフォトサーマル療法が低侵襲治療戦略としてガン細胞の選択的治療に注目されている。本研究では、肝細胞ガンの細胞膜上に多く存在するグルコース制御タンパク質である GRP78 と特異的に結合する SP94 ペプチドを用いた DDS を指向している。今回、金ナノロッドに肝細胞ガン標的ペプチドを用いて表面修飾を行い、その複合化評価と二種類のガン細胞を用いた PTT の検証を行った。

まず、CTAB (ヘキサデシルトリメチルアンモニウム) 法を用いて金ナノロッドを合成し mPEG-SH (ポリエチレングリコールメチルエーテルチオール) を 30 分間水溶液中で表面修飾した。次いで SP94 配列を含む RU188 ペプチドにより 24 時間水溶液中で表面修飾し目的物の合成を行った。この目的物をヒト肝細胞がん(HepG2)とヒト子宮頸がん(HeLa)に添加し 808 nm NIR を 2W/ cm² の強度で 5 分間照射した際の細胞毒性を評価した。

Wireless charging-mediated angiogenesis and nerve repair by adaptable microporous hydrogels

(Department of Biomedical Engineering and Environmental Sciences, National Tsing Hua University, Hsinchu 300044, Taiwan.) ○Shang-Hisu Hu

Keywords: Drug delivery; functional polymer; wireless charging; hydrogel; traumatic brain injury

Traumatic brain injury causes inflammation and glial scarring that impede brain tissue repair, so stimulating angiogenesis and recovery of brain function remain challenging. Here we present an adaptable conductive microporous hydrogel consisting of gold nanoyarn balls-coated injectable building blocks possessing interconnected pores to improve angiogenesis and recovery of brain function in traumatic brain injury. We show that following minimally invasive implantation, the adaptable hydrogel is able to fill defects with complex shapes and regulate the traumatic brain injury environment in a mouse model. We find that placement of this injectable hydrogel at peri-trauma regions enhances mature brain-derived neurotrophic factor by 180% and improves angiogenesis by 250% in vivo within 2 weeks after electromagnetized stimulation, and that these effects facilitate neuron survival and motor function recovery by 50%. We use blood oxygenation level-dependent functional neuroimaging to reveal the successful restoration of functional brain connectivity in the corticostriatal and corticolimbic circuits.¹

1) R. S. Hsu, S. J. Li, J. H. Fang, I. C. Lee, L. A. Chu, Y. C. Lo, Y. J. Lu, Y. Y. Chen, S. H. Hu, Nat. Comm. **2022**, 13, 5172.

FRETプローブで標識したペプチドヘテロダイマーの細胞内挙動

(龍谷大先端理工¹・龍谷大農²) ○田中かれん¹・山崎正幸²・富崎欣也¹

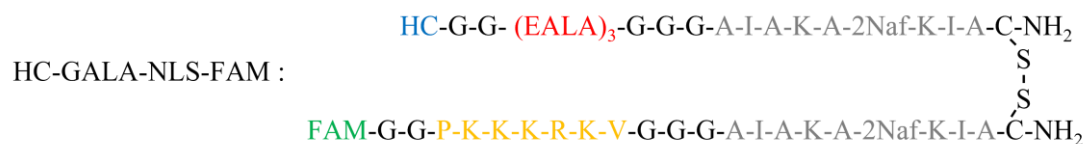
Intracellular behavior of peptide heterodimers labeled with FRET probes

(¹Department of Materials Chemistry, Ryukoku University, ²Department of Food Sciences and Human Nutrition, Ryokoku University) ○Karen TANAKA¹, Masayuki YAMASAKI², Kin-ya TOMIZAKI¹

In recent years, research on drug delivery systems targeting cellular organelles has attracted much attention. However, when drugs are taken into cells by endocytosis, endosomal escape of drugs is a bottleneck to cytoplasmic distribution. Therefore, disrupting the endosomal membrane facilitates endosomal escape of drugs and efficient drug delivery. In our previous study, to improve drug escape from endosomes, two different types of peptides were dimerized, in which the N-terminus of a drug carrier peptide (Cap-p)¹⁾ was modified with a pH-responsive fusogenic peptide (GALA peptide)²⁾ and a nuclear localization signal peptide (NLS) to form a disulfide bond-mediated peptide heterodimer (GALA-NLS), respectively. In this study, we synthesized a peptide labeled with two different fluorescent dyes (HC-GALA-NLS-FAM) and observed the localization of heterodimers in cells using FRET.

Keywords : *endocytosis; endosome; pH-responsive fusogenic peptide ; FRET*

近年、細胞小器官を標的としたドラッグデリバリーシステムの研究が注目されている。しかし、薬剤がエンドサイトーシスにより細胞内へ取り込まれる際、エンドソームによる内包が細胞質送達への障壁となる。したがって、エンドソーム膜を乱すことで薬物のエンドソーム脱出が促進され、効率的な薬物送達が可能となる。先行研究では、エンドソームからの薬物の脱出を誘導するために、薬物キャリアペプチド (Cap-p)¹⁾ の N 末端に pH 応答性膜融合ペプチド (GALA peptide)²⁾ および核移行シグナルペプチド (NLS) を修飾した 2 つのペプチドをヘテロ二量化し、ジスルフィド結合を介したペプチドヘテロダイマー (GALA-NLS) を合成した。本研究では、GALA-NLS を 2 種類の蛍光色素で標識したペプチド (HC-GALA-NLS-FAM) を合成し、細胞内還元環境におけるヘテロダイマーの挙動を FRET を利用して観察した。



- 1) Tomizaki, K.-Y. et al. *Molecules* **2017**, 22, 1916.
- 2) Nanda K.Subbarao, et al. *Biochemistry* **1987**, 26, 2964-2972.

・液-液相分離に基づくケージドコアセルベートによる RNA の内包および光応答的放出

(岡大院統合科学¹・近大総合理工²)○坂東 晃成¹・渡邊 和則¹・金崎 佑紀²・北松 瑞生²・大槻 高史¹

RNA encapsulation and photo-responsive release by caged coacervates based on liquid-liquid phase separation

(¹Grad. Sch. of Interdiscip. Sci. and Eng. in Health Sys., Okayama Univ, ²Dept. of Mol. and Mat. Eng., Grad. Sch. of Sci. and Eng., Kindai Univ.) ○Akinari Bando¹, Kazunori

Watanabe¹, Yuuki Kanazaki², Mizuki Kitamatsu², Takashi Ohtsuki¹

Recent studies have reported a His-rich peptide that forms microdroplets (coacervates) by liquid-liquid phase separation, which could deliver RNA into cells. Intracellular delivery of RNA is important for elucidating RNA functions and RNA-induced intracellular phenomena. Since the above peptide coacervates do not have the ability to transport RNA into target cells, this study aims to develop a mechanism to make these coacervates photoresponsive so that RNA is released from the coacervates and functions only in cells irradiated with light. Specifically, we prepared caged coacervating peptides with a lysine residue to which a photodegradable protecting group was added, and attempted to disperse and release RNA by light after their intracellular introduction. The mechanism of action proposed here is based on chemical changes in the peptide due to dissociation of the photodegradable protecting group. To date, we have prepared caged coacervating peptides and demonstrated that photodegradation of the peptides, formation of coacervates, and internalization of siRNA are possible.

最近、ある種の His-rich ペプチドが液-液相分離による微小液滴（コアセルベート）を形成し、RNA を内包して細胞内に運びうることで、報告されている。RNA の細胞内送達、RNA 機能や RNA の引き起こす細胞内現象を解明するうえで重要である。上記のペプチドコアセルベートは狙った細胞内に RNA を運ぶ能力がないため、本研究では、このコアセルベートに光応答性を付与し、光照射した細胞内のみで RNA を放出し機能させるような仕組みを開発する。具体的には、光分解性保護基を付加したリシン残基を導入したケージドコアセルベートペプチドを作成し、その細胞内導入後に光照射による分散と RNA 放出を試みた。ここで想定している作用機序は、光分解性保護基の解離によるペプチドの化学的変化に基づいている。現在のところ、ケージドコアセルベートペプチドを作製し、その光分解、および、コアセルベートを形成、siRNA の内包などが可能であることを証明できた。

尾部に脂肪酸アミドを有する両親媒性イミダゾリル亜鉛ポルフィリンの合成と二分子膜への導入

(東理大理二¹・奈良先端大物質²) ○大野幹¹・安原主馬²・佐竹彰治¹

Synthesis of Amphiphilic Imidazolyl Porphyrinatozinc Having a Fatty Amide Group, and Their Introduction to Lipid Bilayer Membrane. (¹ Faculty of Science Division II, Tokyo University of Science, ² Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology) ○ Miki Oono,¹ Kazuma Yasuhara,² Akiharu Satake¹

The purpose of this study is to functionalize liposomes based on self-organization of functional imidazolyl porphyrinatozinc (**ImZnP**). In our previous studies, we have observed that **ImZnP** having a fran-protected maleimide group self-organized in lipid bilayer membrane as a head-tail coordination manner. Here, we plan to prepare **ImZnP 1** having a fatty amide group, which is expected to self-organize in lipid bilayer membrane by the imidazolyl-zinc coordination with assist of hydrogen bonding interactions among the amide groups.

Keywords : Liposome; Porphyrin; Supramolecular polymer; Coordination; Hydrogen bond

リン脂質からなるリポソーム膜は生体膜モデルとして知られている。我々は機能性イミダゾリル亜鉛ポルフィリン(**ImZnP**)の脂質二分子膜内自己組織化を基軸としたリポソームの機能化を目指している。イミダゾリル部を頭部、その対角のメソ位置換基を尾部とすると、膜内で **ImZnP** を頭-尾型の配位ポリマーとして伸長させるためには、イミダゾール-亜鉛の配位に加え、尾部間の非共有結合性相互作用が有効と考えられる。そこで本研究では尾部に脂肪酸アミドを導入した **ImZnP 1** を新規に合成し、リン脂質リポソーム膜内での自己組織化挙動を調査することを目的とした。(結果) 様々な脂肪酸アミドを系統的に合成するために尾部に NHBoc 基を有する **ImH₂P 2** を合成した。続いてトリフルオロ酢酸を用いて Boc 基の脱保護を行ったところ、目的のアミノ体の他に複数の副生成物が観測された。これらの副生成物は脂肪酸アミド導入後も分離が困難であった。そこで脂肪酸アミドを有するアルデヒドとイミダゾールカルバルデヒド、エーテル鎖を有するジピロメタンの縮合反応によって **ImZnP 1** を合成することに成功した。合成した **ImZnP 1** を用いてリポソーム膜内自己組織化について発表予定である。

Fig. 1

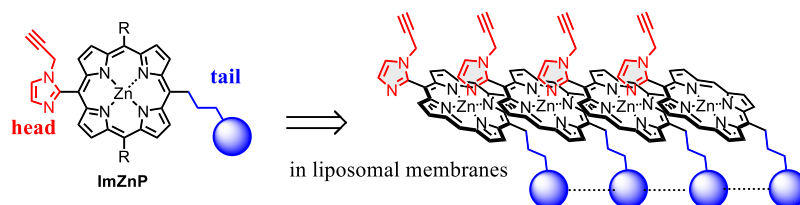
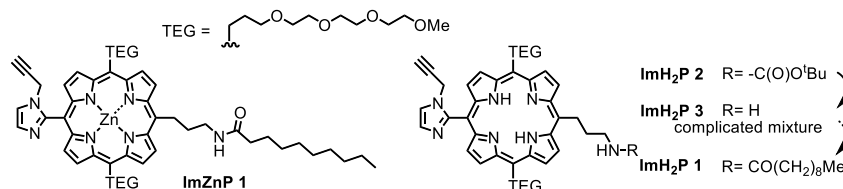


Fig. 2



異なるメチレン鎖長で架橋したマレイミド基を有する両親媒性イミダゾリル亜鉛ポルフィリンの合成と二分子膜中での自己組織化

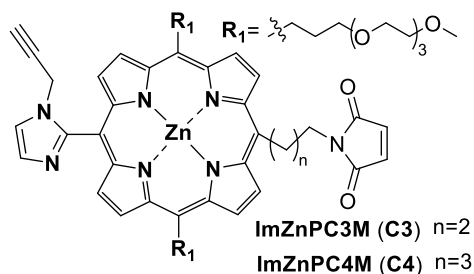
(東理大理二¹・奈良先端大院物質²) ○梁瀬遥平¹・安原主馬²・佐竹彰治¹

Synthesis of Imidazolyl Porphyrinatozinc Having a Maleimide Group Linked with Different Methylene Groups, and Their Self-organization in Lipid Bilayer Membrane. (¹ Faculty of Science Division II, Tokyo University of Science, ² Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology) ○ Yohei Yanase,¹ Kazuma Yasuhara,² Akiharu Satake¹

A liposomal bilayer membrane composed of phospholipids is a two-dimensional space with a few nm thick front and back surface. Our goal is to functionalize a vesicle by self-assembling functional imidazolyl zinc porphyrin (**ImZnP**) derivatives within the lipid bilayer. **ImZnP** having a maleimide group linked with propylene, **ImZnPC3M** (**C3**), gave coordination polymer in the membrane of POPC liposomes, whereas the corresponding head-head dimer is formed in acetonitrile and Triton X-100 aqueous solution. Here, another **ImZnP** having a butylene linker, **ImZnPC4M** (**C4**), was synthesized. The self-assemble property of **C4** in POPC liposome was compared with that of **C3** to assess the effect of methylene length between the porphyrin and the maleimide group.

Keywords : supramolecular polymer, liposome, zinc porphyrin, coordination

リン脂質で構成されるリポソームの二分子膜は厚さ数 nm の表裏のある 2 次元空間である。我々はこの二分子膜内で機能性イミダゾリル亜鉛ポルフィリン誘導体を自己組織化させ、二分子膜内の機能化を目指している。先行研究では亜鉛ポルフィリンの 1 つのメソ位 (頭部) に *N*-プロパルギルイミダゾリル基、そして対面するメソ位 (尾部) にメチレン基 3 つを介してフラン保護されたマレイミド基を連結した **ImPZnMFu** を合成した。**ImPZnMFu** はアセトニトリルやトリトン X-100 のミセル中では頭-頭型の二量体を選択的に形成するのに対し、リン脂質(POPC)リポソーム中では頭-尾型ポリマーを形成した。本研究では頭-尾型ポリマーを形成する要素として、マレイミドとポルフィリンをつなぐメチレン鎖の長さの影響を調べるために、プロピレン基とブチレン基をそれぞれ有するポルフィリン **ImZnPC3M** (**C3**) と **ImZnPC4M** (**C4**) を合成し、POPC リポソーム膜内での自己組織化挙動を比較した。(結果)メンブランフィルターを用いた押し出し法によって作成した直径 100 nm の POPC リポソームに **C3** の DMSO 溶液を添加し、吸収スペクトル変化を追跡すると 380~550 nm 領域にブロードな吸収帯が現れ、約 30 分で変化が緩やかになった。この観測は **C3** が膜内で頭-尾型ポリマーを形成していることを示している。一方、**C4** の 30 分後の 380~500 nm 領域の吸収帯は **C3** に比べて狭く、変化もまだ続いていたことから、頭-尾型ポリマーの形成速度が **C3** に比べて低いことがわかった。



光熱刺激に伴うがん細胞の ERK 活性モニタリング

(北海道大学情報科学院¹・名古屋工業大学²) ○大森 健司¹・山口 和志¹・Farsai Taemaitree¹・根本 知己² 雲林院 宏¹

Aziridination of Styrene Derivatives Using Iminoiodinane Catalyzed by Iodine and Ammonium Iodide (¹*Faculty of Information Science and Technology, Hokkaido University,* ²*Nagoya Institute of technology*) ○Kenji Omori,¹Kazushi Yamaguchi,¹ Farsai Taemaitree,¹ Tomomi Nemoto², Hiroshi Uji,¹

Prior research has focused on photothermal therapy, in which cancer is treated using gold nanoparticles that generate a photothermal effect when exposed to excitation light. The detailed bioactive response of cancer cells when they are exposed to heat in the course of this therapy is unknown.

In addition, ERK, a signaling molecule involved in the regulation of cell fate such as division and death, is known to be abnormally upregulated in cancer cells.

The purpose of this study was to observe the ERK activity response of cancer cells in real time using the corresponding fluorescence changes and to elucidate the dynamics of ERK activity upon local photothermal stimulation.

In the experiment, gold nanoparticles, which generate photothermal effects, were uniformly distributed on cancer spheroids, which are 3-dimensional multicellular systems, and the ERK activity was compared between the cells heated by irradiation with excitation light and those heated without excitation light.

Keywords : photothermal therapy; ERK activity

先行研究では、励起光を当てることで光熱効果を発生する金ナノ粒子を用いてがんを治療する光熱治療がある。この治療の過程において細胞が熱を受けた際のがん細胞の詳細な生理活性応答は不明となっている。

また、分裂や死といった細胞運命の制御に係わるシグナル分子である ERK はがん細胞で異常に上昇することが知られている。

本研究の目的はがん細胞の ERK 活性応答をそれに対応する蛍光変化を用いてリアルタイムで観察し光熱局所刺激を与えた時の ERK 活性動態を解明することである。

実験では3次元多細胞系であるがんスフェロイド上に光熱効果を発生させる金ナノ粒子をおおよそ均一に分布させ、励起光を照射することで細胞を加熱した際にさせなかったものとの ERK 活性の比較を行った。

異性化の光スイッチングに基づくジアリールエテンの光誘起細胞毒性

(龍谷大¹・産総研²) ○丸山 徳一¹・須丸 公雄²・森下 加奈²・内田 欣吾¹

Photoinduced cytotoxicity of diarylethene based on photoswitching isomerization

(¹Ryukoku University, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

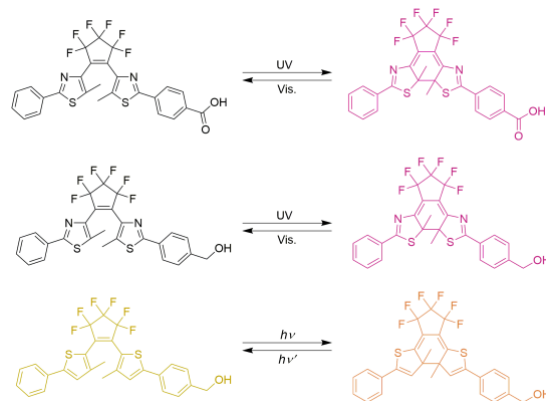
○Norikazu Maruyama,¹ Kimio Sumaru,² Kana Morishita,² Kingo Uchida.²

Diarylethene (DAE) is a photochromic compound that is reversibly isomerized by light. We have reported that the double-strand breaks of DNA are induced by repetitive cyclization and cycloreversion reactions when planar and hydrophobic DAE closed-ring isomers are intercalated between base pairs of DNA upon irradiation with blue light where both isomers have the absorbance. In this study, we report a new DAE derivative that exhibits photoinduced cytotoxicity (Scheme 1). Previous DAE derivatives were likely to stabilize between base pairs after DNA intercalation and remained in the DNA, causing side reactions. Therefore, we designed and synthesized DAE derivatives with additional hydrophilic substituents and investigated whether they could be expelled from DNA due to increased hydrophilicity. We also report the observation of cell killing by short-term irradiation with UV light at 365 nm using these derivatives, which is different from previously reported photocytotoxicity.

Keywords : Photochromism; Diarylethene; dark toxicity; Photoinduced cytotoxicity

ジアリールエテン(DAE)は光により可逆的に異性化するフォトクロミック化合物である。我々は分子平面性の高く疎水性の高いDAEの閉環体がDNAの塩基対間に挿入された状態で開環/閉環両異性化を起こす波長の光を照射することでDNAのdouble-strand breaksを誘起し、光照射部の細胞のみを殺傷することを報告している¹⁾。本研究では、新たに光誘起細胞毒性を示したDAE誘導体について報告する (Scheme 1)。過去のDAE誘導体はDNA挿入後、塩基対間で安定化しDNAに残留することで副反応の原因となる可能性が高い。その為、親水性置換基を追加したDAE誘導体を設計・合成し、親水性の増加によるDNAからの排出が可能であることを検討した。また、これらの誘導体を用いて以前に報告した光殺傷とは異なるUV光365 nmの短時間照射による細胞殺傷も観察された為、同時に報告する。

1) Y. Nakagawa, T. Hishida, E. Hatano, K. Sumaru, K. Morishita, K. Kirito, S. Yokojima, Y. Sakamoto, S. Nakamura, K. Uchida, *J. Med. Chem.*, **2023**, 66, 5937-5949.



Scheme 1. 本研究で使した DAE 誘導体の分子構造とフォトクロミック反応

FRET による細胞内 ATP 測定を指標とした BOD センサー

(東京工科大・応用生物)・○菅野祐斗・立野悠太・秋元卓央

A microbial BOD biosensor by FRET based intercellular ATP measurement.

(Sch. of Biosci. and Biotechnol., Tokyo Univ. of Technol.) ○Yuto Kanno, Yuta Tateno, Takuo Akimoto

Biochemical oxygen demand(BOD) is an important indicator of organic pollution, and is evaluated as oxygen consumptions by microorganisms to decompose organic materials. In this study, we focused on the relationship between the intercellular ATP of microorganisms and BOD to achieve a simple BOD measurement. For this, ϵ subunit, ATP-binding protein whose conformation can be changed by ATP, fused with fluorescent proteins of CFP and YFP was used. By using the microorganism expressing the fusion protein, it is expected that BOD can be measured by FRET based fluorescence change of microorganisms. Concretely, the microorganism exhibits blue fluorescence for high BOD, while yellow green fluorescence can be observed for low BOD. In this study, *Saccharomyces cerevisiae* BY4741 gph (Glycogen Phosphorylase) Δ strain expressing the fusion protein was used to measure FRET ratio at BOD concentrations of 0, 10, 20, 50, 100 and 500 mg/L. The FRET ratio was found to be increased with increasing BOD concentration. A calibration curve was obtained from 0 to 100mg/L, suggesting that it is possible to determine BOD from the FRET ratio.

Keywords : *Biosensor, FRET, BOD*

BOD(生物化学的酸素要求量)とは微生物が試料水中の有機物を分解するために必要な酸素量を表しており、有機汚染の重要な指標である。本研究では、BOD を簡単に測定するために微生物内の ATP 量が BOD と相関することに着目した。ATP に特異的に結合する ATP 結合タンパク質の ϵ サブユニットと蛍光タンパク質の CFP と YFP を用いることで BOD を微生物の蛍光変化によって測定できると期待される。本方法では BOD が高い試料水では微生物が青色に蛍光し、BOD が低い試料では黄緑色に微生物が蛍光すると考えられる。

実験では、 ϵ サブユニット遺伝子を導入した *Saccharomyces cerevisiae* BY4741 gph(Glycogen Phosphorylase) Δ 株を使用した。*S.cerevisiae* を SC 培地で 2 日間培養し、BOD 濃度が 0、10、20、50、100、500 mg/L の試料水に懸濁した時の蛍光スペクトルから FRET ratio を求めた。その結果、濃度増加に伴い FRET ratio が高くなることが分かった。また、0~100mg/L で検量線が得られ、FRET ratio から未知濃度の BOD を求めることが可能であると示唆された。

FRET を利用した地雷を検出する微生物バイオセンサーの開発

(東京工科大・応用生物) ○吉澤 太我・西村 快・仲島 紗那・秋元 卓央

Detection of landmines using FRET based Microbial biosensor

(Sch. of Biosci. and Biotechnol., Tokyo Univ. of Technol.)○Taiga Yoshizawa,Kai Nishimura, Suzuna Nakazima, Takuo Akimoto

2,4-dinitrotoluene (DNT) is a component of explosive material, and has been reported to be leaked into the soil around landmines. In this study, DNT responsive microbial biosensor was developed for detection of buried landmines. In this method, Tobacco Vein Mottling Virus (TVMV) protease was expressed in microbe using *yqjF* promoter which is DNT responsive gene promoter. The landmines were detected by fluorescence change of microbe based on Förster Resonance Energy Transfer (FRET). For FRET, a fusion protein consisting of GFP and RFP connected with a linker peptide containing TVMV protease recognition sequence was used. In absence of DNT, FRET based red fluoresce can be observed, while in the presence of DNT, green fluorescence can be observed.

In this experiment, TVMV protease was firstly added to GLR to examine the change of FRET ratio and, consequently, 0.124 to 0.082 decrease was evaluated. Next, TVMV was induced with a final concentration of 1 mM DNT, and the FRET ratio was measured

Keywords : 2,4-dinitrotoluene, Tobacco Vein Mottling Virus protease, Fluorescence Resonance Energy Transfer

地雷の周辺の土壌には、火薬成分の 2,4-dinitrotoluene(DNT)が漏出していることが報告されている。そこで本研究では、埋設地雷の発見を目的とする DNT をターゲットとした微生物バイオセンサーの開発を行った。本方法では、DNT に応答する *yqjF* promoter を利用し Tobacco Vein Mottling Virus (TVMV) protease を発現させ、Förster Resonance Energy Transfer (FRET)の蛍光変化による地雷の検出を目標とした。FRET には、GFP と RFP を TVMV が認識する Linker で繋げた融合タンパク質(GLR)を用いた。この場合 DNT 非存在下では、FRET により GLR の RFP が蛍光する。DNT 存在下では、TVMV Linker を切断されることで FRET が起きず GFP が蛍光する。

実験では、まず GLR と TVMV を混合した場合の FRET ratio の変化を調べた。その結果、FRET ratio が 0.124 から 0.082 まで減少した。次に終濃度 1mM DNT により TVMV を誘導し FRET ratio を測定した。

バクテリアヒドロゲルを用いた硫酸化ガラクトース間相互作用の裸眼評価

(東洋大院生命¹・東洋大生命²・東洋大バイオナノ³) ○Jiayu Dong¹・長谷川 輝明^{2,3}

Bacterial cellulose-based hydrogels carrying sulfated galactosides as naked-eye monitoring systems of carbohydrate-carbohydrate interactions (¹*Graduate School of Life Sciences, Toyo University, Department of Life Sciences, Toyo University*, ²*BNEL, Toyo University*) ○Jiayu Dong¹, Teruaki Hasegawa^{2,3}

Some bioprocesses are triggered by carbohydrate-carbohydrate interactions (CCIs) between glycosphingolipids (GSLs) on the surface of neighboring cells. For example, the myelin sheath is a multilayered membrane in the nervous system that encircles axons and promotes the saltatory conduction of neural signals. Galactosylceramide (GalCer) and 3-sulfogalactosylceramide (sulfatide, 3SGalCer) are believed to act as essential GSLs for triggering proper myelination, and knockout mice lacking one or both exhibit abnormal myelination and the resultant molecular and physiological defects.

To assess CCIs between GalCer and 3SGalCer, we prepared bacterial cellulose (BC) based hydrogels carrying galactosides (BC-Gal) and those carrying 3-sulfogalactosides (BC-3SGal). Cation-mediated self-assembly of the BC-based hydrogels was monitored in aqueous media. The most stable assembly between BC-Gal and BC-3SGal was achieved in the presence of Ca^{2+} , indicating strong interactions between Gal and 3SGal mediated by Ca^{2+} .

Keywords : *Carbohydrate-Carbohydrate Interactions, Bacterial Cellulose, Hydrogel*

スフィンゴ糖脂質は細胞表面に豊富に存在し、細胞間シグナル伝達、細胞接着、宿主免疫などの生物学的認識プロセスにおいて重要な役割を担っている。例えば神経系の跳躍伝導を誘導するミエリンの形成は、スルファチド (3SGalCer) とガラクトシルセラミド (GalCer) 間の強い相互作用により引き起こされており、片方または両方の欠損によって異常な髄鞘形成や様々な分子的・生理的欠陥を示すことが知られている。

我々は 3SGalCer と GalCer との間の CCIs のメカニズムを解明するため、3 位もしくは 4 位に *O*-硫酸基を導入したガラクトシルアジドを化学合成したのち、末端アルキンを導入したバクテリアセルロース (BC) から構成されるヒドロゲルとカップリングさせることで、各種硫酸化 Gal を導入したヒドロゲル (BC-3SGal および BC-4SGal) を合成した。水溶液中におけるこれらのヒドロゲルの会合挙動を裸眼観察することで、硫酸化ガラクトース間に働く糖鎖間相互作用を評価した。その結果、 Ca^{2+} 共存下においてガラクトースと 3 位硫酸化ガラクトースの間に強い CCIs が働くことが分かった。

抗原提示細胞の複数因子を標的とする脂質抗原-ペプチド抗原複合体の合成研究

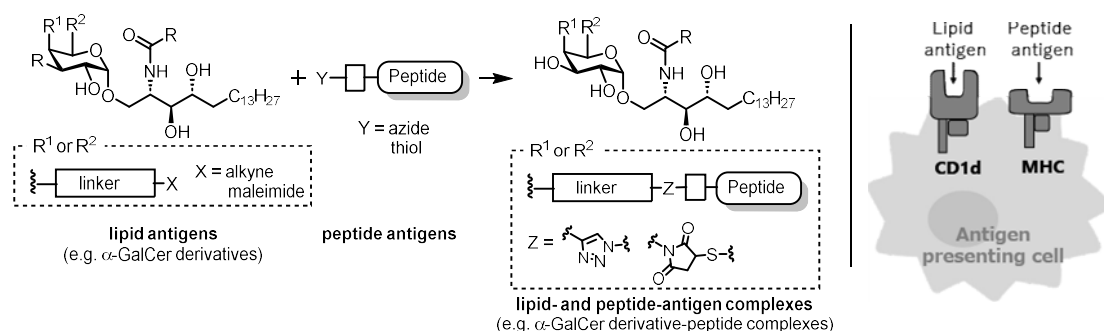
(慶大理工) ○菊地 隼矢・松丸 尊紀・藤本 ゆかり

Synthetic studies of lipid-peptide conjugation for targeting multiple factors on antigen-presenting cells (*Graduate School of Science and Technology, Keio University*) ○Shunya Kikuchi, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto

On antigen-presenting cells, MHC and related molecules recognize peptide- and lipid-antigens, and play a crucial role in the immunomodulatory system. In the case of lipid antigen presentation, CD1d presents lipid antigens to NKT cells via the TCR to induce various cytokines. In this study, we designed conjugated molecules that combine peptide antigens with lipid antigens such as α -GalCer and its derivatives¹⁾ to target multiple MHC-related factors expressed on antigen-presenting cells. For the conjugation of the antigens, linkers containing alkynes or maleimides was applied to the glycolipids, and azide lysines or cysteines was introduced to the peptide antigens. Using these linkers for the conjugation reaction with Huisgen cyclization or Mc-thiol reaction, we achieved the synthesis of the peptide- and lipid-antigen conjugated molecules and analyzed their functions.

Keywords : Organic Synthesis; Glycolipids; Antigen Presentation; Innate Immune Receptors; Complex Molecules

抗原提示細胞上には、ペプチドや脂質等の抗原を認識する MHC や関連分子が存在し免疫調節に関わっており、MHC 分子によるペプチド抗原提示とともに、CD1 特に CD1d により脂質抗原が NKT 細胞に提示され様々なサイトカインを誘導する。本研究では、抗原提示細胞上での抗原提示機能の詳細な解明のため、代表的な脂質抗原である α -GalCer やその誘導体¹⁾とペプチド抗原を複合化した分子を設計した。糖脂質の 4 位もしくは 6 位にアルキンやマレイミドを含むリンカーを結合し、ペプチド抗原には末端にアジド化リジンもしくはシステインを導入することで、Huisgen 環化や Mc-thiol 反応により目的の抗原複合化分子の合成を達成し、その機能を解析した。



- 1) Inuki, S.; Aiba, T.; Hirata, N.; Ichihara, O.; Yoshidome, D.; Kita, S.; Maenaka, K.; Fukase, K.; Fujimoto, Y. *ACS Chem. Biol.* **2016**, *11*, 3132.

膜融合性を有する pH 応答型マラカイトグリーンリポソーム

(奈良高専物質工) ○二階堂 楓・宇田 亮子

Fusogenic liposomes containing pH-responsive malachite green (*Department of Chemical Engineering, National Inst. of Tech., Nara College*) ○Kaede Nikaido, Ryoko Uda

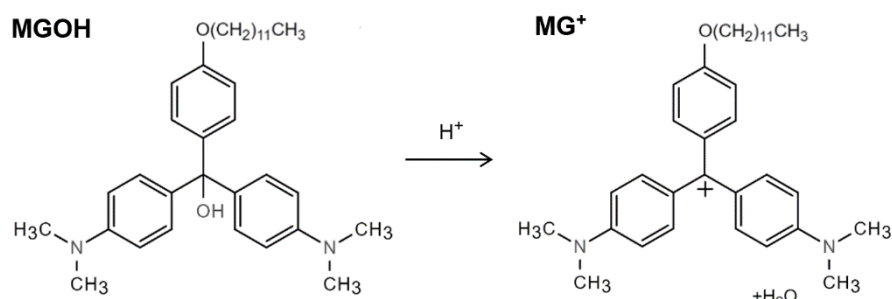
Malachite green carrying a long alkyl chain (MGOH) is ionized to become an amphiphilic molecule (MG^+) under acidic conditions (Scheme). In this work, we prepared liposomes containing neutral and lipophilic MGOH and investigated the fusogenicity of the liposomes under acidic conditions. After MGOH-containing liposomes are endocytosed, MGOH is expected to be ionized owing to endosomal acidic environment. The ionization of MGOH perturbs the membrane packing and promotes fusion with the endosomal membrane. MGOH-containing liposomes can be used as drug carriers which delivers drugs to cytoplasm by escaping from endosomes.

Membrane mixing assay revealed that MGOH-containing liposomes were fused under acidic conditions. The assay for mixing aqueous contents was carried out and the aqueous contents was mixed under the acidic conditions consistent with that for membrane mixing. The two assays also revealed that the ionization of MGOH promotes membrane fusion at the concentrations up to 2.0 mol%, above which it favors membrane solubilization over fusion.

Keywords : *Fusogenic; Liposome; pH; Malachite green*

長鎖アルキル基を有するマラカイトグリーン (MGOH) は酸性環境下でイオン化し両親媒性分子 MG^+ となる (Scheme)。そこで本研究では、中性体で脂溶性の MGOH をリポソーム膜に含有させたものを調整し、融合性を調べることを目的とした。MGOH 含有リポソームは、エンドサイトーシス後、エンドソームの低 pH 環境下で MG^+ となり、リポソーム膜を乱してエンドソーム膜との融合を誘起することが期待できる。MGOH 含有リポソームをドラッグキャリアとして用いれば、脱エンドサイトーシス経路での細胞質への効率の良い薬物送達が可能になる。

リポソームと MGOH 含有リポソームの膜融合実験の結果から、MGOH 含有リポソームは低 pH 環境下で膜融合することが明らかになった。内水相混合実験の結果から、膜融合実験と同条件下で内水相が混合することが明らかになった。また、これらの実験結果から、MGOH 濃度がリポソームの脂質の 2.0 mol% 以上では、リポソームの崩壊が促進することが明らかになった。



Scheme Ionization of malachite green carrying a long alkyl chain (MGOH) induced by acidic conditions.

pH によって蛍光色変化するタンパク質ペアの探索

(東京工科大学・応用生物) ○本間 柊蔵・宮崎 爽輝・秋元 卓央

Protein pairs whose fluorescent color changes depending on pH

(Sch. of Biosci. and Biotechol., Tokyo Univ. of Techol.) ○Shuzo Homma, Sohki Miyazaki, Takuo Akimoto

Abstract:Protein pairs whose fluorescent color can be changed by Förster Resonance Energy Transfer (FRET) have been developed to monitor intercellular pH, channels on cell membranes and to measure organophosphorus pesticides. By selecting pH-insensitive protein as a donor and pH-sensitive protein as an acceptor, FRET based fluorescence color can be changed depending on pH. A typical protein pair is CYP-YFP; however, the change of fluorescent color is not sufficient. In this study, we selected pHuji and pHoran4, red fluorescent proteins, as pH-sensitive fluorescent proteins and TagGFP and mAmetrine, green fluorescent proteins, as donor proteins to develop protein pairs that show sufficient change of fluorescence color depending on pH. The protein pairs of pHuji-TagGFP and pHuji-mAmetrine were constructed and suspended in different pH buffers. As a result, the protein pairs showed green color at lower pH due to low FRET ratio and red color at higher pH due to high FRET ratio with excitation light (430nm, 480 nm).

keyword: Förster Resonance Energy Transfer, pH, Fluorescent Protein

生体内 pH や細胞膜上チャネルのモニタリング、有機リン系農薬の測定をするために Förster Resonance Energy Transfer (FRET)により蛍光色変化するタンパク質ペアが開発されている。ドナータンパク質を pH 感受性が低く、アクセプタータンパク質を pH 感受性が高くすることで、pH によって FRET 効率の変化とともに蛍光色変化するタンパク質ペアを作製できる。代表的なタンパク質ペアとして CYP-YFP ペアが存在するが、蛍光色が大きく変化しないという問題点がある。本研究では、アクセプタータンパク質として pH 感受性蛍光タンパク質である赤色蛍光の pHuji と pHoran4、ドナータンパク質として緑色蛍光タンパク質の TagGFP と mAmetrine に着目し、pH による蛍光変化が明瞭になるタンパク質ペアを探索することを試みた。

pHuji-TagGFP、pHuji-mAmetrine のタンパク質ペアを異なる pH バッファー(pH5~9)に懸濁し、励起光(430nm, 480nm)を照射した。その結果、タンパク質ペアは pH5 では FRET ratio は低く、蛍光色は緑色を示した。一方で、pH9 では FRET ratio は高く、蛍光色は赤色を示した。

ゴシポールをコアとする新規糖クラスターの合成とその分子特性

(東洋大生命¹・東洋大バイオナノ²) ○石川 琴微¹・長谷川 輝明^{1,2}

Synthesis and molecular properties of gossypols having multiple carbohydrates (¹*Department of Life Sciences, Toyo University*, ²*BNEL, Toyo University*) ○Kotomi Ishikawa,¹ Teruaki Hasegawa^{1,2}

Gossypol (Gos) is a yellow pigment from cottonseed and is known to have antibacterial, anticancer, and antiviral activity. However, the unstable nature in various solvents, the highly light-sensitive nature, and the poor water-solubility of Gos make its application quite difficult. To overcome these problems and apply Gos to medicinal chemistry, we have been synthesizing Gos derivatives with improved stability, water solubility, and cell-targeting properties. Through our research, we have already reported on preparing Gos derivatives carrying two carbohydrate units through the chemical modification of the formyl groups of Gos.¹⁾ On the other hand, in this study, the hydroxyl groups of Gos were chemically modified using chloro 3,5-di(azidomethyl)benzoate. Since the resulting Gos derivative has 12 azide groups (GosAz₁₂), it is possible to introduce a variety of functional groups on the Gos scaffold through click chemistry. For example, in this work, we converted GosAz₁₂ into a gossypol derivative with 12 lactoside appendages (GosLac₁₂) using propargyl lactoside. Detailed synthetic procedures and the molecular properties of GosLac₁₂ will be presented in the poster session.

Keywords : gossypol; dendrimer; glycocluster

ゴシポール (Gos) は綿実由来の黄色色素であり、抗菌活性や抗酸化活性のほか、抗ウイルス活性やがん細胞増殖抑制効果など、多様な生理活性を有することも知られている。しかし溶媒や光に対する不安定さやナフタレン環に起因する難水溶性のため、これらの生理活性を有効利用した実例はあまり存在しない。本研究室では化学修飾によって安定性や水溶性を向上させ、同時に細胞標的性も付与した Gos 誘導体の合成に取り組んでおり、これまでに Gos のアルデヒド基に対する化学修飾により 2 残基の糖鎖を導入した Gos 誘導体の作成とその生理活性について報告している¹⁾。

一方で本研究では、Gos のヒドロキシ基に対して 3,5-ジ(アジドメチル)安息香酸クロライドを用いた化学修飾を行った。この結果得られた Gos 誘導体は 12 個のアジド基を有するため、クリック反応にて様々な機能性基を更に多数導入可能である。例えば今回の実験ではプロパルギルラクトシドを結合させることで、12 残基のラクトース (Lac) を導入した Gos 誘導体へと変換することに成功した。得られた Lac 修飾 Gos (GosLac₁₂) の特性評価を行ったところ、溶媒に対する安定性および水溶性が Gos と比べて大幅に向上した。今後、レクチンに対する親和性評価や大腸菌に対する抗菌活性についても評価を行い、その結果も併せて報告する予定である。

1) Y. Amano, M. Nakamura, S. Shiraishi, N. Chigira, N. Shiozawa, M. Hagio, T. Yano, and T. Hasegawa, *Carbohydr. Res.* 458-459 (2018) 67-76. DOI: 10.1016/j.carres.2018.02.001.

プラズモニクチップ上のホタルルシフェリン発光

(関西学院大¹) ○山中 瞳¹・名和 靖矩¹・田和 圭子¹

(¹*Graduate school of science and technology, Kwansei Gakuin Univ.*) Luminescence of a Firefly luciferin on the plasmonic chip ○Hitomi Yamanaka,¹ Yasunori Nawa,¹ Keiko Tawa¹

The bioluminescence of luciferin is excited by a chemical reaction with adenosine triphosphate (ATP) catalyzed by luciferase, and the bioluminescence from the excited state to the ground state is observed. In our laboratory, target molecules have sensitively detected using enhanced fluorescence with a plasmonic chip, which is a substrate with a wavelength-size periodic structure on its surface and coated with thin metal films. In this study, we aim to enhance bioluminescence using a plasmonic chip.

400 nm pitch-plasmonic chip with an array of concentric patterns called Bull's eyes was fabricated and coated with silver and SiO₂ films in which a film thickness was prepared as 100nm and 30nm, respectively. Just after luciferin, luciferase, and ATP were mixed, the mixed solution was dropped onto a glass substrate and a plasmonic chip, and then the luminescence image and microscopic luminescence spectra were measured using an upright microscope. As a result, plasmon-enhanced luminescence was observed in the emission spectra on the plasmonic pattern (Fig.1).

Keywords : Luciferin ; Plasmon ; Luminescence

ルシフェリンの生物発光はアデノシン三リン酸 (ATP) との化学反応がルシフェラーゼに触媒され、生成物が励起状態となり基底状態に戻る際に蛍光が発される現象である。ルシフェリン、ルシフェラーゼが過剰にあれば発光量は ATP 量に依存するため発光強度から ATP 量を定量することが可能であり、この定量法は食品の安全管理や細胞内の ATP 量の測定に利用されている。これまで当研究室ではプラズモニクチップとよばれる表面に波長サイズの周期構造を持ち、金属薄膜でコーティングされた基板を用いた増強蛍光イメージングによる高感度分子検出が研究されてきた。本研究では、プラズモニクチップを利用した生物発光増強を目指す。

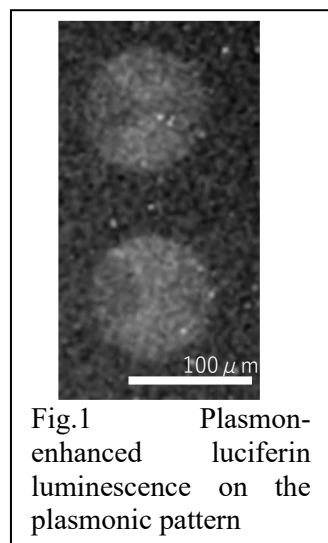


Fig.1 Plasmon-enhanced luciferin luminescence on the plasmonic pattern

ピッチ 400 nm の Bull's eye とよばれる同心円パターンがアレイ化された構造で、銀と SiO₂ がそれぞれ膜厚 100 nm、30nm に調製されたプラズモニクチップを作製した。ルシフェリン (0.41 mM)、ルシフェラーゼ (2.8 μM)、ATP (0.14 mM) で、混合後すぐにガラス基板とプラズモニクチップ上に滴下し、発光像と顕微発光スペクトルを顕微鏡で計測した。その結果、発光像においてプラズモニクチップパターン上でのプラズモン増強発光が観察された (Fig.1)。

[謝辞] 光硬化性樹脂をご提供いただいた東洋合成株式会社に感謝いたします。

組織深部への光線力学療法を志向した光増感剤含有高分子ミセルの開発

(米子高専物質¹・京大医²・国立台湾中興大理化) ○八尾 颯斗¹・Batbayar Altannavch¹・
梗間 由幸¹・小沼 邦重²・井上 正宏²・Chung-Yu Lin³・Ping-Shan Lai³

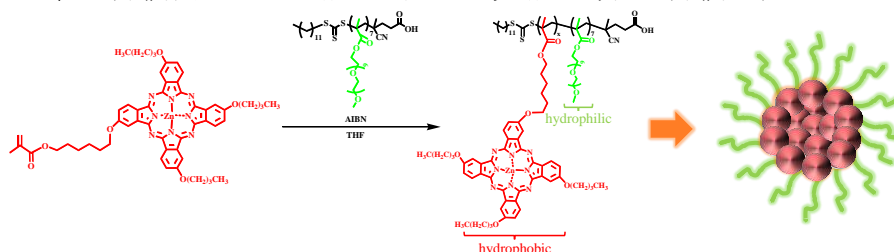
Development of polymeric micelles containing photosensitizer for deep tissue photodynamic therapy (¹National Institute of Technology, (KOSEN)Yonago College, ²Kyoto University, ³National Chung Hsing University)

○Hayato Yao¹, Batbayar Altannavch¹, Yoshiyuki Uruma¹, Kunishige Onuma², Masahiro Inoue², Chung-Yu Lin³, Ping-Shan Lai³

Recently, one of the promising treatments for cancer, photodynamic therapy (PDT), has been attracting attention because it is noninvasive, nontoxic, and nontoxic, with little risk of damaging normal cells. PDT is a treatment method that utilizes a photochemical reaction using light and a photosensitizer. However, there is a problem with photosensitizers remaining in the body after PDT treatment, which can cause photosensitivity to sunlight. The concept of drug delivery systems (DDS) is gaining attention as a methodology to solve this problem. We investigated the utilization of polymeric micelles as nanocarriers for DDS, which have advantages such as specific accumulation in tumors and low toxicity. In this study, we synthesized a block copolymer containing a photosensitizer and evaluated its micellization by NMR and its photocytotoxicity in HeLa cells.

Keywords : Photodynamic Therapy; Photosensitizer; Drug Delivery System; Polymeric Micelle

近年、癌の有望な治療法の一つである光線力学療法(PDT)は正常な細胞を傷つけるリスクが少なく、非侵襲的で患者の負担が少ないことから期待されている。PDTは、光と光増感剤を使用し、光化学反応を利用する治療法である。しかし、PDT治療後、体内に残った光増感剤が太陽光により光線過敏症を引き起こす問題がある。この問題を解決する方法として、ドラッグデリバリーシステム(DDS)の考え方が注目されている。DDSは体内での薬物分布を制御することで、薬物の効果を最大限に高め、副作用を最小限に抑えることを目的とした技術である。そこで私たちは、腫瘍への特異的集積、低毒性などの利点を持つ高分子ミセルをDDSのナノキャリアとして用いることを検討した。本研究では、光増感剤含有ブロック共重合体の合成を行い、NMRを用いてミセル化の評価及びHeLa細胞を用いた光細胞毒性の評価を行った。



- 1) Qinghao, Z.; Fathelrahman, M.; Yuheng, W.; Jingbo, W.; Nannan, L.; Junjie, L.; Zhishen, G. *J. Controlled Release*, **2021**, 339, 130–142.

生分解性ポリマーの微生物による分解のリアルタイム QCM 計測と電気化学的解析

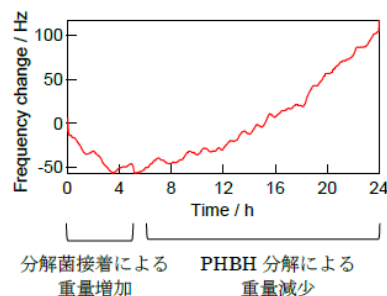
(東京工業大学¹・理化学研究所²) ○吉村 舞夏¹、大槻 拓馬¹、竹中 康将²、平石 知裕²、阿部 英喜²、朝倉 則行¹

Microbial degradation process of biodegradable polymer directly monitored by QCM and electrochemistry (¹Tokyo Institute of Technology, ²RIKEN) ○ Maika Yoshimura¹, Takuma Otsuki¹, Yasumasa Takenaka², Tomohiro Hiraishi², Hideki Abe², Noriyuki Asakura¹

Biodegradable polymers are decomposed by the action of microorganisms. Each biodegradable polymer is different in the properties of degradation because microbial community in the environment such as soil, ocean, river, etc. is not uniform. To clarify the properties provides important insight into development of biodegradable polymers that are suitable for utilizing in various environment. The biodegradation in the environment proceed through a few steps; that is adhesion of bacteria to the polymer, polymer degradation by extracellular enzymes of the bacteria, and then additional adhesion and degradation in the same time. In this study, real-time measurement of mass change in the biodegradation process was investigated. The biodegradable polymer PHBH (copolymer of hydroxybutanoic acid and hydroxyhexanoic acid) film was formed on the gold surface of quartz crystal and put the quartz crystal in mineral medium. PHBH degrading bacteria was injected into the medium, and mass change was monitored by QCM (Quartz Crystal Microbalance) method. Mass increase due to bacteria adhesion and mass decrease by PHBH degradation were observed. In order to analyze degree of degradation and to investigate PHBH film condition, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy were carried out.

Keywords : Biodegradable Polymer, Quartz Crystal Microbalance, Electrochemistry

生分解性ポリマーは自然環境中の微生物によって分解される。土壌や海など環境ごとに存在する微生物群は異なるので、ポリマーごとに分解される環境は異なる。そこで、微生物による分解過程を明らかにし、それをもとに様々な環境で分解されるポリマーを設計することが期待されている。環境中では分解菌がポリマー表面に接着し、その後分解菌が分泌した酵素によりポリマーの分解が開始する。本研究ではポリマーの重量変化を計測することによりこれらの過程をリアルタイムで観察した。生分解性ポリマーPHBH（ヒドロキシブタン酸とヒドロキシヘキサン酸の共重合体）の膜を水晶振動子金表面に作製し、培地中に静置した。その後分解菌を添加して QCM（水晶振動子マイクロバランス）法で重量変化を測定した。その結果、分解菌の接着による重量増加と PHBH の分解による重量減少が見られた。また、QCM と同時測定が可能なサイクリックボルタメトリーを用いて分解の進行を調べた。さらに、電気化学インピーダンス法を用いて膜の分解の詳細な解析を行った。



植物による有用物質生産技術に関するエンジニアリング観点の基礎検討及び特性理解

(千代田化工建設株式会社¹⁾ 松嶋 全人¹・○平林 翼¹・三枝 瑞季¹・村松 弘樹¹ 吉田 翔¹・西田 尚子¹

Fundamental investigation and understanding of characteristics from engineering aspects relating to the production of valuable material through plants (¹*Bio & Pharm Technology Development Section, Technology Development Department, Frontier Business Division, Chiyoda Corporation*) Akito Matsushima¹, ○Tsubasa Hirabayashi¹, Mizuki Saegusa¹, Hiroki Muramatsu¹, Sho Yoshida¹, Naoko Nishida¹

With the ongoing advancements in research and development for the production of valuable compounds from plants, there is still a lack of practical demonstration of such production. The implementation of engineering technologies aimed at commercialization is needed, yet there are few reports that systematically organize the production techniques for valuable compounds from plants, taking into consideration an engineering perspective. Especially in plant cultivation, which is a crucial step in production, it remains a personalized process and poses a hurdle for industrialization.

The process of compound production through plants can be divided into two processes: the upstream process, which involves cultivation and recombination, mainly relying on biotechnological approaches such as plants and microorganisms, and the downstream process, which involves extraction and purification and relies on chemical and industrial processes. The scientific fields to be considered for evaluation are diverse.

Through extensive study in our lab, we have identified and attempted to understand the challenges in plant production techniques. In this presentation, we aim to discuss the challenges and characteristics of compound production through plants, with the hope of contributing to the future development of plant-based compound production.

Keywords : hydroponic culture, recombinant, plant made pharmaceuticals, secondary metabolism, purification

植物の有用物質生産に関する研究開発が進む中、その生産実証は未だ少ない。商用化を目指したエンジニアリング技術の社会実装が求められる中、植物の有用物質の生産技術を整理した報告は少なく、エンジニアリング観点を持った一連の生産技術を俯瞰し議論した場は存在しなかった。特に、植物栽培は生産に重要な工程であるが、属人的な工程であり、工業化へのハードルとなる。

植物による物質生産工程は、栽培や遺伝子組換えから成る上流工程と、抽出・精製を成す下流工程に二分できるが、上流は植物や微生物等のバイオが主となる技術構成で、下流は化学・工業を主とした技術構成となり、検討する科学分野が多岐に渡る。

我々はラボでの検討を重ね、植物の生産技術の課題を抽出し、理解を試みた。本発表では、植物による物質生産の課題及びその特性を議論する事により、植物の物質生産の発展と今後に寄与することを期待する。

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

📅 2024年3月19日(火) 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)

[P1-2am] 20. 材料化学—基礎と応用

◆ 日本語

[P1-2am-01]

光メカニカル結晶の不均一光反応：反応率と結晶形状の同時追跡による協同効果の評価

○尾座本 晋¹、五月女 光¹、北川 大地²、小島 誠也²、宮坂 博¹ (1. 阪大院基礎工、2. 阪公大院工)

◆ 英語

[P1-2am-02]

Luminescent Properties of Room-Temperature Liquid-Crystalline Trinuclear Gold(I) Complex

○Abhilash Sahu¹, Tamon Nakao¹, Kohsuke Matsumoto¹, Ganesan Prabusankar², Osamu Tsutsumi¹ (1. Ritsumeikan University, 2. Indian Institute of Technology Hyderabad)

◆ 日本語

[P1-2am-03]

2-アミノピリジル基を有するメタクリルモノマーの合成および光接着材料への応用

○岡田 ひなた¹、古谷 昌大¹ (1. 福井高専)

◆ 日本語

[P1-2am-04]

トロロアオイ根粘液から分離した固形分の化学分析

河野 真琴¹、○古谷 昌大¹、嶋田 千香¹ (1. 福井高専)

◆ 日本語

[P1-2am-05]

ヒドロキシピリジル基を有するメタクリルモノマーの合成および光接着材料への応用

○松井 実玖¹、古谷 昌大¹ (1. 福井高専)

◆ 日本語

[P1-2am-06]

シート材を用いた異種接合技術の開発

○中澤 悠哉¹、原田 健司¹、尾崎 雅樹¹、文倉 篤志¹ (1. 住友大阪セメント株式会社)

◆ 日本語

[P1-2am-07]

透明な脂環式ポリイミドエアロゲルの作製と評価

○根来 大基¹、金森 主祥¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

[P1-2am-08]

ジアリールエテン真空蒸着膜の巨大表面電位の環境条件による劣化要因

○辻岡 強¹、沈 君偉²、中村 振一郎² (1. 大阪教育大学、2. 熊本大学)

◆ 日本語

[P1-2am-09]

置換ヘテロ芳香環を有する白金錯体からなる分子結晶の開発

○石川 倫太郎¹、関 朋宏¹ (1. 静大理)

◆ 日本語

[P1-2am-10]

 α 位をアルキル基で置換したジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体の合成と凝集誘起発光特性○市原 一模¹、小井出 遥斗¹、宮坂 直人¹、真壁 啓太¹、守谷 虎太郎¹、峯村 和光¹、藤本 悠史³、伊藤 冬樹^{2,3} (1. 長野県諏訪清陵高等学校、2. 信州大学教育、3. 信州大院総合理工)

◆ 日本語

[P1-2am-11]

ベンゾセレンフェン白金錯体からなる刺激応答性分子結晶の開発

○矢野 彰人¹、関 朋宏¹ (1. 静大理)

◆ 日本語

[P1-2am-12]

ビニルチオフェン構造を含む π 共役ニッケル錯体の製膜法と熱電変換特性○宮武 郁¹、矢尾板 朋也¹、ジョブス デフォンアディティア¹、村田 理尚¹ (1. 大阪工業大学)

◆ 日本語

[P1-2am-13]

架橋ビチオフェンを π スペーサーとする新規D- π -A型分子の合成と物性○上田 未侑¹、永山 諒²、鈴木 直弥^{1,2}、小玉 晋太郎^{1,2}、前田 壮志^{1,2}、八木 繁幸^{1,2} (1. 大阪公立大学大学院工学研究科、2. 大阪府立大学工学域)

◆ 日本語

[P1-2am-14]

TEMPO酸化セルロースナノファイバーを用いたフィルム材料の物性評価

○小板橋 優作¹、木村 悠二¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P1-2am-15]

解重合が可能なオキシムエーテル末端ポリフタルアルデヒドの合成とその光分解挙動

○林 寛一¹、舘 秀樹¹、陶山 寛志² (1. 地方独立行政法人 大阪産業技術研究所、2. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[P1-2am-16]

様々な反応条件でのゲル中におけるMOFの合成を利用したMOF801-PDMS複合膜の作製とガス分離特性

○西川 卓良¹、栗原 拓也¹、重田 泰宏¹、雨森 翔悟¹、井田 朋智¹、水野 元博¹ (1. 金沢大学)

◆ 日本語

[P1-2am-17]

ポリエチレンテレフタレートフィラメント上に積層した高分子電解質多層膜のイメージングX線光電子分析

○渡辺 銀雅¹、吉光 蒼生¹、安田 将大¹、平田 豊章¹、久田 研次¹ (1. 福井大学)

◆ 日本語

[P1-2am-18]

CO₂分離を目的としたPAMAM dendrimer/水溶性ポリマー膜の合成および物性評価○芹澤 佳翼¹、木村 悠二¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P1-2am-19]

短下肢装具に用いられるポリプロピレン材の加速劣化試験

○三原 義広¹、村原 伸¹、堀内 寿晃¹ (1. 北海道科学大学)

◆ 日本語

[P1-2am-20]

スギを基体とする固体酸触媒の合成とその物性評価

○井垣 侑生¹、秋永 拓未¹、池田 琉稀¹、爾見 優子²、宮内 俊幸² (1. 中部大院工、2. 中部大工)

◆ 日本語

[P1-2am-21]

水溶性希土類錯体ナノ粒子における光学特性評価

○小橋 俊介¹、岡安 祥徳¹、永井 邑樹¹、小林 洋一¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

[P1-2am-22]

フッ化四ケイ素雲母の層間にインターカレートされた芳香族アミンのクロミズムと分子配向の検討

○木下 麗羅¹、石丸 臣一¹ (1. 東京電機大学)

◆ 日本語

[P1-2am-23]

黄色発光Dy水酸化物ナノ粒子ベース複合膜の合成

○宮崎 英敏¹、加藤 航¹ (1. 島根大学)

◆ 日本語

[P1-2am-24]

層状複水酸化物への複合化によるめっき膜腐食抑制剤徐放材料の開発

○滝 純名¹、小玉 大雄²、河野 芳海³ (1. 静岡大院工、2. 神谷理研、3. 静岡大工)

◆ 日本語

[P1-2am-25]

安定な緑色着色材としてのクロロフィル/有機修飾粘土複合体

○上田 あすか¹、河野 芳海²、柴田 雅史³、渡部 綾²、福原 長寿² (1. 静岡大院総合科学技術、2. 静岡大工、3. 東京工科大応用生物)

◆ 日本語

[P1-2am-26]

カルボキシ基導入単分子磁石の合成と気液界面を利用した薄膜の構築

○山田 実季¹、溝口 茜子、堀井 洋司、梶原 孝志 (1. 奈良女子大学)

◆ 日本語

[P1-2am-27]

磁気応答性を持つ酸化鉄担持金ナノキューブの調製とアルコール酸化反応の触媒特性評価

○長船 六海¹、河原 莉子¹、伊村 芳郎¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-2am-28]

酸化セリウム担持半球状金ナノフラワーの調製とアルコール酸化反応に対する触媒性能

○神尾 悠太¹、春日 あすか¹、伊村 芳郎¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-2am-29]

層状無機-イミダゾリン共有結合体添加によるRu(II)メタロ超分子ポリマーのエレクトロクロミック特性向上

○藤井 和子¹、ディネス サントラ¹、マナス ベラ¹、坂田 和彦¹、若原 孝次¹、長畑 律子²、樋口 昌芳¹
(1. 物質・材料研究機構、2. 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P1-2am-30]

リン酸ジルコニウムへのジェミニ型第四級アンモニウムのインターカレーション

○勝崎 大耀¹、春日 丈¹、附木 貴行¹、吉村 治¹ (1. 金沢工業大学)

◆ 日本語

[P1-2am-31]

アルミナ担持表面凹型金ナノロッドの調製とアルコール酸化反応に対する触媒特性

○木下 公介¹、伊村 芳郎¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-2am-32]

光学材料を目指した金属酸化物積層体の電解析出

○渡辺 充¹、三枝 佑路²、伊藤 尚晃²、榎本 博行^{2,3}、渡瀬 星児¹ (1. 阪技術研、2. 阪電通大工、3. 阪電通大院工)

◆ 日本語

[P1-2am-33]

水中におけるメカノ殺菌効果評価法の検討

○鳥羽 悟史^{1,2}、山野 凌^{1,2}、宮崎 ゆかり²、根岸 信彰²、黒崎 直子¹ (1. 千葉工業大学、2. 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P1-2am-34]

立体的に微細加工した温度応答性ハイドロゲルの動的な変形

○長濱 峻助^{1,2} (1. 京都先端科学大学、2. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P1-2am-35]

ジスルフィド化合物を用いた揮発性硫黄化合物の分離分析法の検討

○三浦 秀太¹、丸尾 容子¹ (1. 東北工大院工)

◆ 日本語

[P1-2am-36]

多孔材料センサを用いたアセトン検出方法における基板種の検討

○村山 海斗¹、丸尾 容子¹、坂野 聖² (1. 東北工大院工、2. 東北工大)

光メカニカル結晶の不均一光反応：反応率と結晶形状の同時追跡による協同効果の評価

(阪大院基礎工¹・阪公大院工²) ○尾座本 晋¹・五月女 光¹・北川大地²・小畠誠也²・宮坂 博¹

Heterogeneous Photoreaction in Photomechanical Crystals: Evaluation of a Cooperative Effect by Simultaneous Tracking of Reaction Progress and Crystal Shape (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Shin Ozamoto,¹ Hikaru Sotome,¹ Daichi Kitagawa,² Seiya Kobatake,² Hiroshi Miyasaka¹

We have investigated a heterogeneous photoreaction in a photomechanical crystal using low-frequency Raman microscopy, aiming to elucidate correlation between the photoreaction at the molecular level and macroscopic change of crystalline shape. Raman mapping measurements under photoirradiation revealed that the photoreaction took place heterogeneously from the edge to the center of the crystal. Furthermore, simultaneous measurements of Raman spectra and transmission images showed that the crystal shape changes nonlinearly in proportion with the reaction progress at the molecular level. These results will be discussed in detail from the viewpoints of hierarchy of responses.

Keywords : *Photomechanical Crystals, Low-Frequency Raman Microscopy, Reaction Kinetics, Cooperative Effect, Organic Crystals*

光照射により変形する光応答性結晶は、電気回路などを必要とせず光照射のみで力学的な仕事を可能とするアクチュエータやソフトロボットとして有望な先端材料である。これらの結晶中の光反応は溶液中とは異なり、隣接する分子との相互作用により不均一に進行することが多く、協同効果に代表されるように特異的な反応挙動を示す場合も多い[1]。本研究では、光メカニカル挙動を示すジスチリルピラジン結晶を対象に、分子レベルの光反応と結晶形状との相関解明を目的として、顕微低波数ラマン分光を用いてその不均一光反応を調べた。光照射下でラマンマッピングを行うことにより、光反応が結晶の端から中央に向かって伝播する様子を確認した。さらに、併せて透過像を同時追跡することで、結晶形状が分子レベルの反応の進行に対して非線形に変化し協同的な光反応が進行していることが分かった。

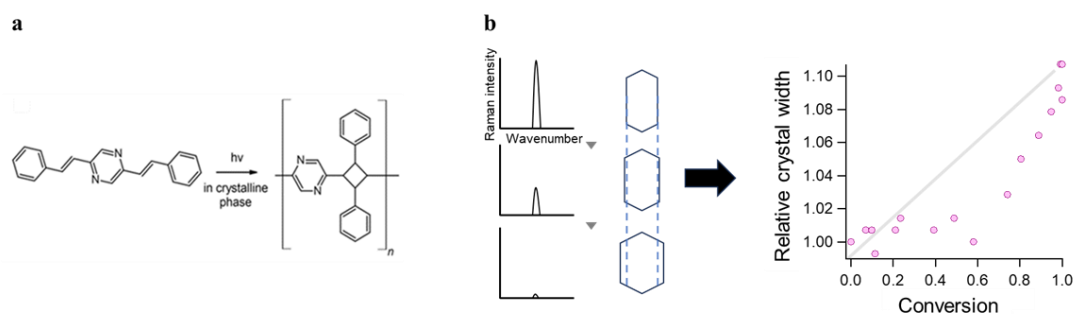


Figure 1. (a) Photopolymerization reaction of 2,5-distyrylpyrazine in the crystalline phase. (b) Correlation between relative crystal width and conversion

[1] K. Morimoto et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202212290.

Luminescent properties of Room-Temperature Liquid-Crystalline Trinuclear Gold(I) Complexes

(¹*Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University,* ²*Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Hyderabad*) ○Abhilash Sahu,¹ Tamon Nakao,¹ Kohsuke Matsumoto,¹ Ganesan Prabusankar,² Osamu Tsutsumi¹

Keywords: liquid-crystal, aggregation-induced emission, gold complexes

Aggregation-Induced Emission (AIE), characterized by photoluminescence only within aggregates, holds significant promise for applications in display devices and bioimaging. Given that luminescent properties are intricately tied to the aggregated structure, effective control of these aggregates is crucial to unleash their full potential in various applications. Utilizing liquid-crystalline trinuclear gold(I) complexes developed in our group, we have successfully altered their aggregated structure and photoluminescence behavior through a phase transition.¹⁾ In the present study, we meticulously explored the liquid-crystalline behavior and photophysical properties of trinuclear gold(I) complexes bearing branched alkyl chains via an ester linkage (Fig. 1).

Remarkably, the incorporation of branched chains led to a substantial reduction in the melting point, with the complex exhibiting an impressively low melting temperature of $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Consequently, this complex demonstrated a discotic nematic phase ranging from $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ to its thermal decomposition temperature of $285\text{ }^{\circ}\text{C}$, surpassing the temperature range reported in previous studies and extending into room temperature. In the discotic nematic phase at room temperature, the complex showed vibrant red phosphorescence at 730 nm , boasting an impressive quantum yield of 37%. The disappearance of phosphorescence in dilute solutions indicated the complex is AIE active, attributed to aurophilic interactions, similar to previously reported complexes.

Furthermore, the manipulation of molecular alignment in the discotic nematic phase through shearing stress enabled the complex to exhibit polarized luminescence. These findings contribute valuable insights into the design of room-temperature liquid-crystalline materials with enhanced luminescent features, showcasing their potential for diverse applications.

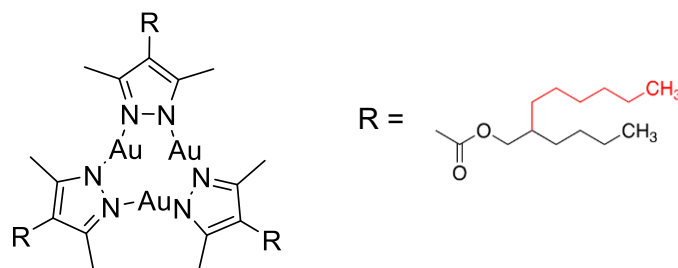


Figure 1. The molecular structure of Au complexes used in this study.

- 1) Kuroda, Y. *et al.*, *Commun Chem.* **2020**, *3*, 139.

2-アミノピリジル基を有するメタクリルモノマーの合成 および光接着材料への応用

(福井高専) ○岡田 ひなた・古谷 昌大

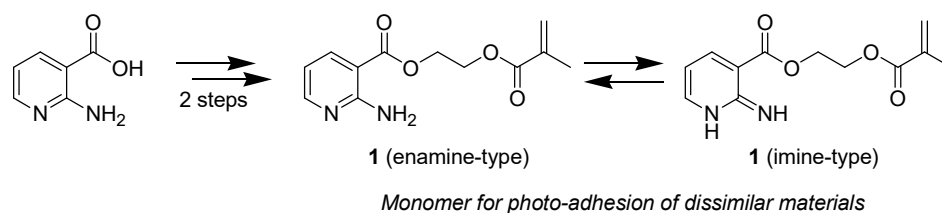
Synthesis of a Methacryl Monomer Having a 2-Aminopyridyl Group and Its Application to Photo-adhesive Materials (*National Institute of Technology, Fukui College*)

○Hinata Okada, Masahiro Furutani

Adhesion of dissimilar materials has been required for manufacturing processes of industrial products. In addition, photo-adhesion is one of useful manufacturing technologies because it realizes local adhesion in a short time without heating. On the other hand, it is known that keto-enol tautomerization reaction of 2-substituted pyridine changes polarity of the molecule. In this work, we designed and synthesized a photo-adhesive monomer **1** having a 2-aminopyridyl group that undergoes imine-enamine tautomerization reactions. Monomer **1** was used for a methacryl photo-adhesive material of dissimilar substrates. Monomer **1** was synthesized as a white solid in a 2.4% yield. UV-Vis spectral measurement revealed that monomer **1** was mainly tautomerized into imine-type structure. Monomer **1** was then mixed with 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), and a photo-radical initiator, which was used as a photo-adhesive material. In a glass-glass photo-adhesive sample, 11.4 MPa of shear stress was recorded. Photo-adhesion between glass and polypropylene was also observed.

Keywords : 2-Aminopyridyl Group; Methacryl Monomer; Photo-adhesive Material; Tautomerization; Radical UV Curing

今日の工業製品の製造過程において、異種材料どうしの接着は大きなニーズの一つである。また、加熱を伴わない光接着は、短時間で局所的な接着が可能であることから、その有用性が認められている。一方、2 位置換ピリジンのケト・エノール互変異性化反応では、分子の極性を変化させることが知られている。そこで本研究では、イミン・エナミン互変異性化反応を起こす 2-アミノピリジル基を光接着モノマーに導入することを試みた。そして、同モノマー**1** を異種材料用メタクリラート光接着材料に組込んだ。モノマー**1** の収率は 2.4% であり、白色固体として得られた。UV-Vis スペクトル測定より、**1** は主にイミン型で存在することがわかった。次に、**1** と 2-ヒドロキシエチルメタクリラート (HEMA) および光ラジカル開始剤を混合して溶液を調製し、光接着材料とした。ガラスーガラス光接着試料において接着強度は 11.4 MPa となった。また、ガラスーポリプロピレンの光接着を確認した。



トロロアオイ根粘液から分離した固形分の化学分析

(福井高専) 河野 真琴・○古谷 昌大・嶋田 千香

Chemical Analysis of Solid Components Separated from Mucilage of Roots of Tororo-aoi
(National Institute of Technology, Fukui College)

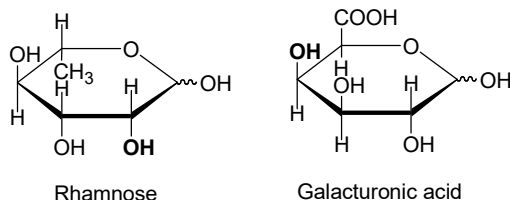
Makoto Kono, ○Masahiro Furutani, Chika Shimada

Mucilage extracted from roots of Tororo-aoi (*Abelmoschus manihot*), called as “Neri”, is used for producing Japanese traditional handmade papers. Main components of polysaccharides of the mucilage are rhamnose and galacturonic acid.¹⁾ It is known that the viscosity becomes low dramatically under preservation even in refrigerator in a few days. In this report, chemical substances of cooling mucilage samples were subjected to chemical analyses such as gel permeation chromatography (GPC) measurements and continuous ¹H-NMR spectral measurements. Solid components were obtained in yields of 3-5 mg per 1 g of mucilage, from each sample by freeze-drying. The analytical results were compared between individuals being subjected to different cultivation methods which watering was enough (**MW**) or not (**LW**).

Keywords : Tororo-aoi (*Abelmoschus manihot*); Chemical Analysis; Japanese Traditional Handmade Paper; Mucilage; Cultivation Method

トロロアオイ根粘液は「ねり」と呼ばれ、和紙の原料の一つとして使用される。その主成分は糖鎖であり、成分糖としては下図に示すラムノースやガラクトン酸が知られる¹⁾。通常、根粘液は冷蔵保存されるが、数日間でその粘性が著しく低下する。本研究では、粘性低下の化学的な原因の有無を調査するため、GPC や ¹H-NMR といった測定機器を用いて、冷蔵保存されている粘液試料中の化学物質について分析を試みた。試料としては、栽培時に水を多めに与えたトロロアオイ (**MW** 群) と、灌水を極力与えなかったトロロアオイ (**LW** 群) より、それぞれ根粘液を用意した (n = 3)。

各粘液試料を凍結乾燥することによって、粘液 1 g あたり 3~5 mg の分析用固形分を得た。これを DMF に溶解し GPC 測定を行ったところ、分子量約 50 万の高分子量成分が検出された。**LW** 群では、分子量約 20 万の成分も併せて検出された。一方、重水を用いた ¹H-NMR 測定ではポリラムノガラクトン酸由来ピークが見られたが、**LW** 群では低分子量成分由来と考えられるピークも高磁場側に検出された。各ピーク強度は、基準ピーク強度に対して時間経過とともに減少した。



1) Y. H. Han, M. Yanagisawa, T. Enomae, A. Isogai, T. Ishii, *JAPAN TAPPI JOURNAL* **2005**, 59, 1067.

ヒドロキシピリジル基を有するメタクリルモノマーの合成 および光接着材料への応用

(福井高専) ○松井 実玖・古谷 昌大

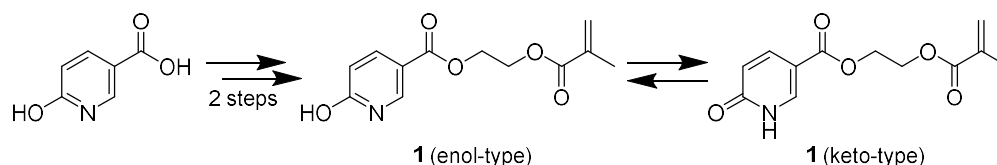
Synthesis of a Methacryl Monomer Having a Hydroxypyridyl Group and Its Application to Photo-adhesive Materials (National Institute of Technology, Fukui College)

○Miku Matsui, Masahiro Furutani

Various kinds of adhesives have been developed for adhesion between dissimilar materials, which the adhesives often mimic adhesive proteins secreted by mussels for adhesion to moist surfaces. It is well-known that such proteins contain catechol groups. In this work, hydroxypyridyl groups that were chemically similar to catechol group were introduced into adhesive methacryl monomers. We adopted 6-hydroxypyridyl group to exclude the possibility of intramolecular hydrogen bonding. By utilizing the keto-enol tautomerization reactions involving polarity change, photo-adhesive materials were designed. A novel adhesive monomer **1** was synthesized using 6-hydroxynicotinic acid and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as starting compounds in a 10% yield. A photo-adhesive material was consisted of **1**, HEMA, a photo-radical initiator, and at least amount of THF. Polypropylene, copper (untreated or treated with *conc.* HNO₃), stainless steel, aluminum, zirconia, and glass substrates were used to photo-adhesion toward glass substrates, resulting in *ca.* 3-7 MPa of adhesive strength.

Keywords : *Hydroxypyridyl Group; Methacryl Monomer; Photo-adhesive Material; Dissimilar Material; Keto-enol Tautomerization Reaction*

ムラサキイガイが湿った表面に固着する際に分泌する接着タンパク質を模倣して、様々な万能型の接着材料が合成されている。本研究では、接着タンパク質に多く含まれるカテコール構造に類似したヒドロキシピリジル基を有するメタクリルモノマーを設計、合成した。分子内水素結合の可能性を排除するため、6-ヒドロキシピリジル基を用いた。一方、極性変化を伴うケト-エノール互変異性化反応を利用するかたちで、万能型光接着材料を作製した。主原料として 6-ヒドロキシニコチン酸と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) を用いて、新規接着モノマー**1** を収率 10% で合成した。接着モノマー**1** と HEMA、光ラジカル開始剤、必要最少量の THF を用いて光接着材料を調製した。被着体としてポリプロピレン、銅 (未処理および濃硝酸処理)、ステンレス、アルミニウム、ジルコニア、およびガラスの各基板を用意し、それぞれガラスとの異種材光接着を試みたところ、約 3~7 MPa の接着強度を得た。



Monomer for photo-adhesion of dissimilar materials

シート材を用いた異種接合技術の開発

(住友大阪セメント株式会社) ○中澤 悠哉・文倉 篤志・原田 健司・尾崎 雅樹
Development of dissimilar bonding technology using sheet material (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.) ○Yuya Nakazawa, Atsushi Fumikura, Kenji Harada, Masaki Ozaki

Abstract: Sheet adhesives not only provides uniform layer thickness, but also reduces thermal stress between materials. However, the sheet adhesive has a problem in that if there is a recess on the adhesive surface, the adhesive layer is curved and a gap is generated between the adhesive layer and the material. In this work, we developed a method to form an adhesive layer with no gaps and a uniform thickness in the recesses on the surface of a substrate by using a combination of sheet adhesive and liquid adhesive.

Keywords: *Dissimilar bonding; Sheet adhesive; Heat curing*

[緒言]

異種材料の接合において、面内の接合強度や熱的特性のばらつき低減の観点から接合層厚みの均一化は重要である。接合技術として高分子材料からなるシート接着剤による接着は、層厚みが均一となることに加え、異種材料間の熱応力を緩和できるため有望である。しかし、シート接着剤では、接着面に局所的な凹部がある場合には、接着層が湾曲し、基材との間に隙間が発生する問題があった。本研究では、接着面に局所的な凹部がある基材に対して、シート接着剤と液状接着剤を併用することにより、凹部の部分に隙間がなく、層厚みが均一な接着層ができる手法を開発した。

[実験・結果]

評価サンプルは以下の手順で作製した； i)接着面がアルミ基材から凹んだセラミックス部を有する複合基材を準備、 ii)アルミ基材の平滑部上に凹部部分を取り除いたエポキシシート接着剤を仮貼り、 iii)凹んだセラミックス部上にシリコン液状接着剤を適量塗布、iv)別のセラミックス基材を両接着剤の上に載せ、130℃、0.5MPaにて加熱・加圧し接合。評価方法として、接着層の断面観察および層厚みを測定することにより、凹部においても平滑部と同様に接着層厚みが均一であることが確認された。

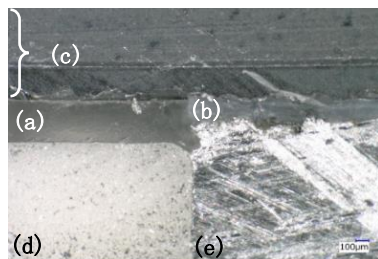


Fig.1 Cross-sectional SEM image of bonded body of dissimilar materials.

Adhesive layer of (a) Liquid, (b) Sheet, (c) Integrated ceramic plate,
(d) Ceramic material “recessed area”, (e) Aluminum plate “smooth area”

透明な脂環式ポリイミドエアロゲルの作製と評価

(京大院理¹⁾) ○根来 大基¹・金森 主祥¹

Preparation and Characterization of Transparent Alicyclic Polyimide Aerogels (¹Graduate School of Science, Kyoto University,) ○Masaki Negoro,¹ Kazuyoshi Kanamori¹

Aerogels are highly porous solids synthesized in liquid-phase systems and subsequent supercritical drying. Although aerogels are a good candidate for thermal insulation window due to their visible-light transparency and low thermal conductivity, their low mechanical strength limits the application. Various chemical compositions have been explored to improve their mechanical resistance; especially, polyimide aerogels have been widely studied because of their high mechanical strength. However, suppressing their yellowish color and opacity is still challenging. In this study, polyimide aerogels with suppressed color and opacity were prepared by using an alicyclic monomer.

Keywords : Aerogels; Porous Materials; Polyimides; Thermal Insulator

湿潤ゲルを超臨界乾燥することにより得られるエアロゲルは、低密度の多孔体であり、優れた断熱性および透明性を示すことから透明断熱材としての応用が期待されている。しかし、機械的強度が低く壊れやすいため、実用化は困難である。

ポリイミド系のエアロゲルは良好な機械的強度を示すため、透明断熱材への応用が期待できる。しかし、一般的な芳香族ポリイミドはその難溶性ゆえに、ゲル化する際に巨視的な相分離を起こし、粗大化した細孔構造を形成するため、エアロゲルの透光性は非常に低い。一方で、脂環式構造を有するポリイミドは溶媒に対し高い溶解性を示すため、巨視的な相分離の抑制とエアロゲルの透光性向上に有効であると考えられる¹⁾。本研究では、脂環式ポリイミドからなるエアロゲルの作製方法を探索し、細孔構造の粗大化を抑制することにより、高い透光性を示すエアロゲルの作製法を明らかにした。

作製したポリイミドエアロゲルは、9 mm 厚で文字を視認できる程度の透光性を示し、SEM 像より微細な細孔構造を有していることが確認できた (**Figure 1**)。以上より、脂環式構造の導入がポリイミドエアロゲルの細孔構造の微細化および透光性の向上に有効であることがわかった。

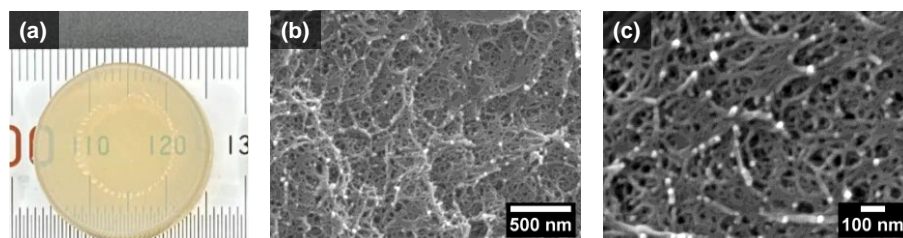


Figure 1. (a) Appearance and (b,c) SEM images of the prepared polyimide aerogel.

1) Properties of Alicyclic Polyimides with Bis-spiroornbornane Structure Prepared in Various Solvents. T. Matsumoto, H. Ozawa, E. Ishiguro, S. Komatsu, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2016**, 29, 237.

Degradation factors due to environmental conditions of giant surface potential of vacuum-deposited diarylethene films

(¹Osaka Kyoiku University, ²Kumamoto University) ○Tsuyoshi Tsujioka,¹ Junwei-W Shen,² Shinichiro Nakamura²

Keywords: Diarylethene; Giant surface potential; Vacuum deposition

In vacuum-deposited organic films, it is known that molecules spontaneously orient themselves, resulting in the generation of Giant Surface Potential (GSP).^{1,2)} In certain diarylethene vacuum-deposited films, the largest levels of negative GSP have been observed, but their magnitude decreases due to various environmental factors.³⁾ The primary factors include high temperature, light, and humidity.

Above the glass transition temperature, molecular orientation becomes disrupted, leading to the disappearance of GSP. As shown in Fig. 1, the negative GSP (-155 V) of a 1 μm -thick DE-2A film obtained by evaporation disappeared after only a few seconds of UV irradiation ($\lambda=365\text{ nm}$, $330\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$). Since the negative GSP did not recover even with visible light irradiation, photoisomerization reactions are ruled out as the cause. Due to the thick film ($\sim 1\text{ }\mu\text{m}$), UV penetration is limited to the surface, where light is completely absorbed. Therefore, the disappearance of GSP is attributed to the diffusion of carriers generated by surface light absorption. Photo-generated positive carriers are trapped on the negative GSP, while negative carriers flow out externally. Using a similar line of reasoning, the surface conductivity increases in a high-humidity environment and results in a decrease in GSP due to carrier influx from the external environment to the surface.

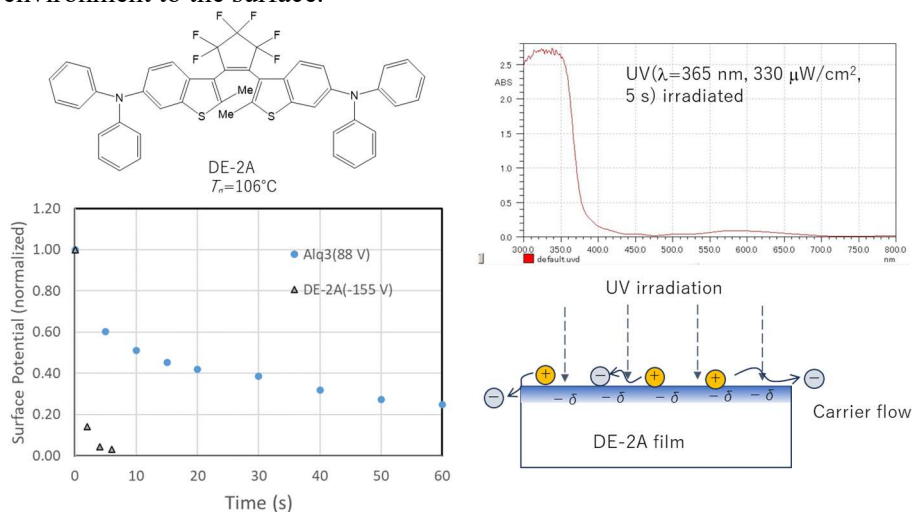


Fig. 1 GSP degradation of DE-2A upon UV irradiation

- 1) Y. Tanaka, et al., Sci. Rep., 10. 6648 (2020).
- 2) M. Tanaka, et al., Nat. Mater., 21. 819 (2022).
- 3) T. Tsujioka, et al., 10th International Symposium on Photochromism ISOP 2023 (Nara), CL25.

置換ヘテロ芳香環を有する白金錯体からなる分子結晶の開発

(静大理) ○石川 倫太郎・関 朋宏

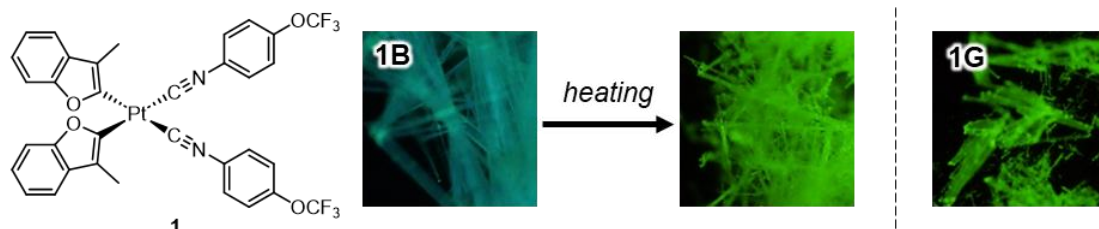
Development of Molecular Crystals of Platinum Complexes Equipped with Substituted Heteroaromatic Groups (*Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Rintaro Ishikawa, Tomohiro Seki

We have found that arylation of dichloroplatinum complexes is a promising molecular design strategy for imparting stimuli-responsiveness.¹⁾ In particular, introduction of unsubstituted benzofuran groups has been confirmed to produce a variety of stimuli-responsive properties. Herein, we prepared methylated analogue **1** to construct molecular arrangements different from the corresponding unsubstituted benzofuryl platinum complexes owing to steric repulsion. **1** showed stimulus-responsive properties such as luminescent mechano- and thermochromism. Blue-emitting crystal (**1B**) and green-emitting crystal (**1G**) of **1** can be selectively prepared by vapor diffusion methods using $\text{CHCl}_3/n\text{-pentane}$ and $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-pentane}$, respectively. The luminescent color of **1G** did not change by mechanical or thermal stimulation. Contrary, the solid sample of **1B** showed luminescent mechano- and thermochromism, to lead to emission color change from blue to green. In this presentation, we will discuss the details of the phase transition behavior of **1B** and the crystal structure obtained after external stimuli.

Keywords: molecular crystals; platinum complex; phase transition; photoluminescence

当研究室では最近、塩化白金錯体に対するアリール化が刺激応答性の付与を可能にする分子設計戦略であることを見出した¹⁾。特にアリール基としてベンゾフランのようなヘテロ芳香環を導入すると、多様な刺激応答性を発現することを明らかにしている¹⁾。本研究ではベンゾフランにメチル基を導入し、立体反発により無置換体とは全く異なる結晶構造の形成を目指し、メチル化体 **1** を合成した。**1** は発光性メカノクロミズムや温度変化に伴う相転移などの刺激応答性を示した。

1 は、 $\text{CHCl}_3/n\text{-pentane}$ の蒸気拡散法により青色発光結晶 (**1B**) と、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-pentane}$ の蒸気拡散法により緑色発光結晶 (**1G**) を形成した。**1G** に対し、機械的刺激の印可や温度変化を与えても発光色は変化しなかった。一方で、**1B** に対して機械的刺激を与えると、緑色発光へと変化する発光性メカノクロミズムを示した。同様に、**1B** を加熱することによっても発光色が緑色に変化した。本発表では、**1B** の相転移挙動の詳細や外部刺激を印可した後の結晶構造についても議論する。



1) T. Seki, D. Korenaga, *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29, e202302333.

α位をアルキル基で置換したジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体の合成と凝集誘起発光特性

(長野県諏訪清陵高等学校¹・信州大²) ○市原 一模¹・小井出 遥斗¹・宮坂 直人¹・真壁 啓太¹・守谷 虎太郎¹・峯村 和光¹・藤本 悠史²・伊藤 冬樹²

Synthesis and Aggregation-Induced Emission Properties of Dibenzoylmethanato Boron Difluoride Complex with Alkyl Group at α-position (¹*Suwa Seiryō High School, Nagano Prefecture*, ²*Shinshu University*) ○Kazunori Ichihara¹, Haruto Koide¹, Naoto Miyasaka¹, Keita Makabe¹, Kotaro Moriya¹, Kazumitsu Mineumura¹, Yushi Fujimoto², Fuyuki Ito²

Recently, organic molecules with aggregation-induced emission (AIE) properties have attracted much attention. While AIE molecules have weak emission in the solution states, strong emission shows in the crystalline states. Morris et al. have reported that BF₂DBM molecules substituted with a methyl group at the α-position exhibit AIE properties. In this study, we tried to synthesize BF₂DBM substituted by alkyl chains at the α-position in order to investigate the dependence of carbon numbers for the AIE properties.

Keywords : dibenzoylmethanato boron difluoride complex; aggregation-induced emission; alkyl group

近年、溶液中ではほとんど発光せず、固体状態で強く発光する凝集誘起発光 (AIE) 特性を有する有機分子が着目されている。

Morris らは、溶液中で高蛍光量子収率を示すジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体 (BF₂DBM) 誘導体について、そのα位プロトンをもチル基で置換した MeBF₂ は、AIE 特性を有することを報告している¹⁾。そこで、本研究では、MeBF₂ のメチル基を炭素数の異なる直鎖アルキル基 (エチル, *n*-プロピルおよび *n*-ブチル基) で置換した BF₂DBM 誘導体 (Fig. 1; それぞれ EtBF₂, *n*-PrBF₂ および *n*-BuBF₂) を新たに合成し、その AIE 特性を評価した。

異なる水の体積割合 (*f_w*) での、EtBF₂ および *n*-PrBF₂ の水/アセトン混合溶液の蛍光特性を調査した。Fig. 2 に各 *f_w* の蛍光スペクトルを示す。*f_w*=0-50% では、EtBF₂ および *n*-PrBF₂ のいずれも蛍光はほとんど観測されなかった。*f_w* の増加にともない蛍光強度は増強し、*f_w*=90% では、いずれの分子も 480 nm 付近にピークを有する蛍光スペクトルを示した。これは、溶解度の減少にともない凝集体を形成することで、AIE を発現したことを示唆している。さらに、EtBF₂ および *n*-PrBF₂ の単結晶の蛍光スペクトルは、それぞれ 505 および 514 nm 付近にピークを示した。当日は、*n*-BuBF₂ の光物理特性、および単結晶の蛍光特性を踏まえてそれぞれの分子での結晶多形の存在についても議論する。

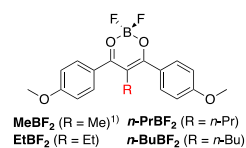


Fig. 1. アルキル置換 BF₂DBM 誘導体.

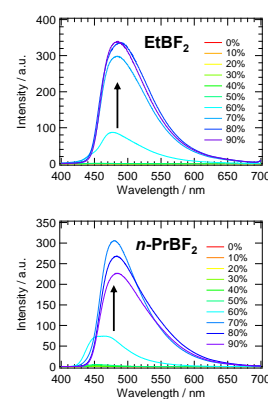


Fig. 2. *f_w* の異なる水/アセトン混合溶液中でのアルキル置換 BF₂DBM 誘導体の蛍光スペクトル.

1) W. A. Morris, M. Kolpaczynska, C. L. Fraser, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, 22539.

ベンゾセレンフェン白金錯体からなる刺激応答性分子結晶の開発

(静大理) ○矢野 彰人・関 朋宏

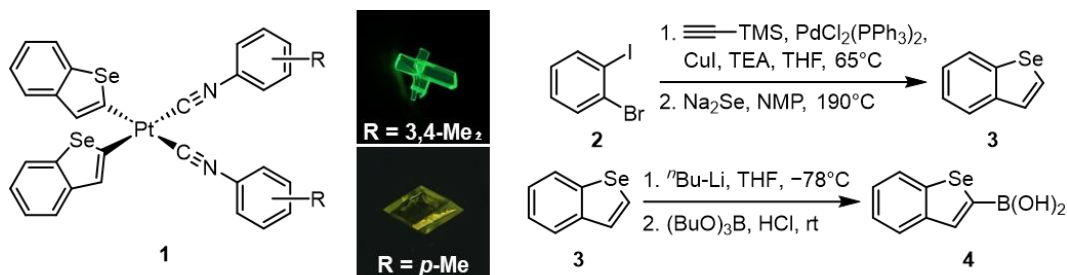
Development of Stimuli-Responsive Molecular Crystals of Benzoselenophene Platinum Complex (*Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Akihito Yano, Tomohiro Seki

Introduction of heteroaromatic rings such as benzofuran/thiophene to a dichloroplatinum complexes allowed to provide various stimuli-responsive properties¹⁾. Since benzofuryl and benzothiophenyl platinum complexes more often showed unique responses than those bearing other aryl groups, we focus on benzoselenophenyl platinum complexes **1** containing selenium, a homologue of oxygen and sulfur. The crystal of **1** showed the photoluminescence and stimuli-responses different from those of the benzofuryl platinum complexes. From compound **2**, precursor **4** was prepared by a three-step reaction²⁾. Novel benzoselenophenyl platinum complexes were prepared by the reaction with a dichloroplatinum complex. It was found that the solid sample of **1** often showed green or yellow luminescence irrespective of a substituent R. This is in contrast to the corresponding benzofuryl platinum complexes, which showed a wide range of emission colors from blue to orange. The origin of the luminescent color and stimuli-responsive properties of **1** will be also discussed in this presentation.

Keyword: molecular crystals; mechanochromism; platinum complex

我々は塩化白金錯体に対してベンゾフランやベンゾチオフェンなどのヘテロ芳香環を導入することで発光性メカノクロミズムやサーモ・バイポクロミズムなど様々な刺激応答性を発現することを報告している¹⁾。ベンゾフランやベンゾチオフェン白金錯体がその他のアリール基よりも豊富な応答を示したため、本研究では酸素と硫黄の同族元素に着目しヘテロ芳香環にセレンを含むベンゾセレンフェン白金錯体 **1** を合成した。その結果、**1** は対応するベンゾフラン白金錯体と比較して異なる発光色や刺激応答性を示したので報告する。

2 を出発物質として、2段階の反応によって **3** を合成し、そのホウ素化により **4** を得た²⁾。**4** と塩化白金錯体とのカップリングによりベンゾセレンフェン白金錯体を新規に合成した。配位子上に様々な置換基 R を有する **1** の結晶は、そのほとんどが緑色や黄色の発光を示す傾向にあることがわかった。これは、対応するベンゾフラン白金錯体の結晶が青色から橙色まで幅広い発光色を示すことと対照的である。本発表では、**1** の発光色の起源やその外部刺激応答性についても議論する。



1) T. Seki, D. Korenaga, *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29, e202302333

2) Y. He, J. Quinn, Y. Deng, Y. Li, *Org. Electron.*, **2016**, 35, 41–46

ビニルチオフェン構造を含む π 共役ニッケル錯体の製膜法と熱電変換特性

(阪工大工) ○宮武 郁・矢尾板 朋也・ジョブス デフォンアディティア・村田 理尚
 Fabrication of Thermoelectric Films Containing π -Conjugated Nickel Complexes with Vinylthiophene Units (*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Iku Miyatake, Tomoya Yaoita, Devon Aditya Jobs, Michihisa Murata

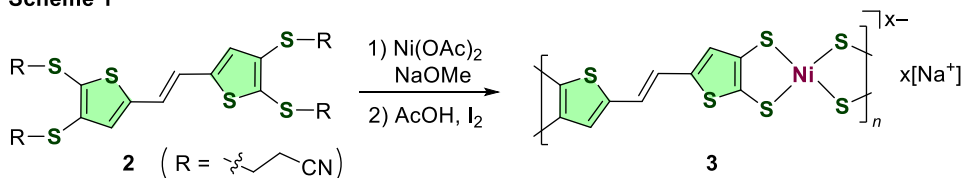
π -Conjugated nickel-ethenetetrathiolate (NiETT) has attracted substantial interest on account of the unusual properties, which include high conductivity in the solid state. However, given the insolubility in common solvents, new ligands and a facile coating method need to be developed. In this study, we designed and synthesized a π -conjugated ligand with a vinylthiophene structure. We will discuss the thermoelectric properties of the newly obtained film of the π -conjugated nickel complex.

Keywords : Thermoelectric Conversion; Nickel Complexes; Organic Semiconductors; π -Conjugated Systems; n-Type Semiconductors

ニッケルエテンテトラチオラート (NiETT) は、大気安定な n 型半導体として、フレキシブル熱電変換デバイスへの応用が期待されている^{1,2)}。当研究室では以前に、チエノチオフェン骨格を含むニッケル錯体 **1** を合成し、その塗布膜が高い導電性を示すことを報告した³⁾。本研究では、ビニルチオフェン骨格を含有する π 共役配位子を含むニッケル錯体を合成し、その塗布膜の熱電変換特性を調べた。

まず、ビニルチオフェン骨格を含有する配位子前駆体 **2** を独自に合成し、その構造を単結晶 X 線構造解析により確認した。次に、**2** の塩基による脱保護と錯形成を進行させた後、酸化することによりワンポットでニッケル錯体 **3** に変換した (Scheme 1)。得られた錯体 **3** は不溶性であったが、溶液プロセスによる製膜を行うことができた。熱電変換特性についても報告する。

Scheme 1



1) A. K. Menon, R. M. W. Wolfe, S. R. Marder, J. R. Reynolds, S. K. Yee, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1801620. 2) K. Ueda, Y. Yamada, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, Y. Asaumi, S. Fujii, S. Kawano, M. Muraoka, M. Murata, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 12319. 3) K. Ueda, R. Fukuzaki, T. Ito, N. Toyama, M. Muraoka, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, C.-J. Wu, S.-C. Chuang, S. Kawano, M. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 18744.

架橋ビチオフエンを π スペーサーとする新規 D- π -A 型分子の合成と物性

(阪公大院工¹・阪府大工²) ○上田 未侑¹・永山 諒²・鈴木 直弥^{1,2}・小玉 晋太郎^{1,2}・前田 壮志^{1,2}・八木 繁幸^{1,2}

Synthesis and Properties of Novel D- π -A Type Molecules Bearing Bridged Bithiophene π -Spacers (¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ²College of Engineering, Osaka Prefecture University) ○Miyu Ueda,¹ Ryo Nagayama,² Naoya Suzuki,¹ Shintaro Kodama,¹ Takeshi Maeda,¹ Shigeyuki Yagi¹

D- π -A type molecules consisting of electron donating and accepting groups linked by a π -conjugated spacer exhibit strong absorption in the visible region and emission with a large Stokes shift due to their intense intramolecular charge transfer (ICT) characters. However, the extension of the π -conjugation system in such molecules leads to a decrease in photostability due to the high reactivity of their π -electron-enriched structures. In this study, we have synthesized novel D- π -A type molecules bearing a carbonyl-bridged bithiophene as a π -conjugated spacer (Fig. 1) and evaluated the absorption and emission properties as well as the photostability. The absorption spectra of **1–3** in dichloromethane at room temperature showed absorption maxima (λ_{abs}) at 569 nm, 628 nm, and 667 nm, respectively, and the λ_{abs} of **2** and **3** were red-shifted in comparison with that of **1**, indicating that stronger acceptors in **2** and **3** enhanced the ICT character. In addition, **2** and **3** had a second absorption band in the visible region, showing panchromatic absorption properties.

Keywords : D- π -A Type Molecule; Photostability; Panchromatic Absorption; Stokes Shift; Intramolecular Charge Transfer

電子ドナー・アクセプターの両原子団を π 共役スペーサーで連結した D- π -A 型分子は、可視領域での強い光吸収や Stokes シフトの大きな発光など、特徴的な光学・発光特性を示し、これまで色素増感太陽電池やバイオイメージングなどに応用されてきた。本研究では、新規 D- π -A 型分子の創出を目的として、ドナー部位にジフェニルアミノフェニル基を、 π 共役リンカー部位にカルボニル架橋ビチオフエン骨格をそれぞれ有する一連の新規 D- π -A 型分子 **1–3** を合成し (Fig. 1)、それらの光学・発光特性および耐光性について評価

した。ジクロロメタン中、室温下において **1–3** の吸収スペクトルを測定したところ、それぞれ、569 nm、628 nm、667 nm に吸収極大 λ_{abs} を示し、**2** と **3** の λ_{abs} は **1** に比べて長波長化していることから、強いアクセプター基の導入による分子内電荷移動の促進が長波長化の原因であると考えられる。また、**2** と **3** は第二吸収帯を可視領域に有することから、全色吸収型のスペクトル特性を示した。

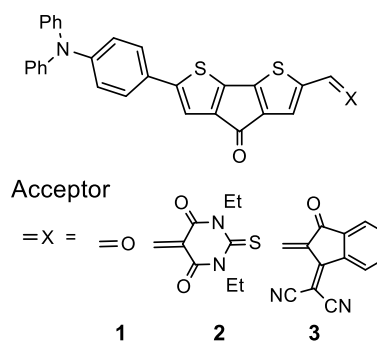


Fig. 1. Structures of **1–3**.

TEMPO 酸化セルロースナノファイバーを用いたフィルム材料の物性評価

(日本大学¹) ○小板橋 優作¹・木村 悠二¹

Evaluation of film materials using TEMPO oxidized CNF (¹Nihon University) ○Yusaku Koitabashi,¹ Yuji Kimura¹

Plastic products derived from petroleum are causing ocean pollution and fossil fuel depletion problems. Half of the plastic waste is packaging films and containers, and the development of alternative materials for these products is considered a solution to these problems. Biobased polymers are expected to be used to solve the problem.

In this study, we tried to develop a bioplastic. Currently, the cost and mechanical strength of bioplastics are inferior to those of petroleum-derived plastics. Therefore, we combined biobased polymers such as starch and TEMPO oxidized CNF to solve the problem. Results showed that stress and hardness increased with increasing amounts of TEMPO-oxidized CNF. Film materials can replace petroleum-derived plastic products.

Keywords : *film, starch, cellulose, natural resources, biomass*

石油由来のプラスチックは、海洋汚染や化石燃料の枯渇問題を引き起こす原因となっている。プラスチックゴミとして排出される大半は包装フィルムや容器であるため、これらの代替材料を開発することで環境問題の解決につなげることができる。

本研究では、石油由来の包装フィルムの代替品となるバイオプラスチックの開発を目指した。現状のバイオプラスチックは、コストと機械的強度において石油由来の包装フィルムに劣っているため、安価なデンプンと TEMPO 酸化 CNF などの天然由来高分子を組み合わせることで、これらの問題を解決できると考えた。

実験手順は、10 wt%のデンプン溶液、所定濃度の粘土鉱物分散液、セルロース(デンプンに対して 30 wt%)のポリマー溶液およびクリセリン(デンプンに対して 30 wt%)を混合してフィルム材料を作製した。その結果、セルロースを添加していない材料は形状の維持が困難な硬くて脆い材料であったが、セルロースを添加することで形状の維持が可能な硬い材料となった。セルロース添加有無の DSC を Fig.1 に示す。Fig.1 より、a と b のピークはフィルム材料が保持している H₂O であると考えられる。ピーク面積は a>b であるため、セルロースを添加したフィルム材料の方が H₂O を多く保持していると考えられる。また、セルロースの添加によって H₂O 量が増加したため、低温で蒸発しやすくなりピークが b から a にシフトしたと考える。ピーク面積とピークのシフトからセルロース添加の有無によって H₂O 量に差があり、材料物性に影響していると考ええる。このことから、形状の維持が不可能であった材料に、セルロースを添加することで形状の維持が可能となった。この結果から、セルロース添加により材料物性が向上し、包装フィルムなどの幅広い用途での使用が可能であると考ええる。

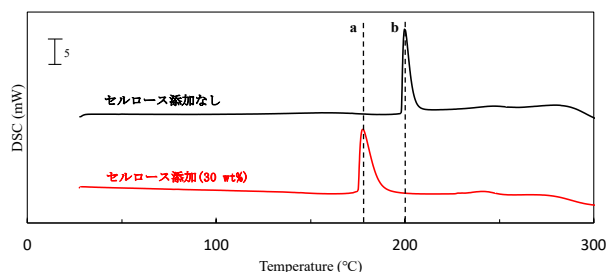


Fig.1 DSC of film materials.

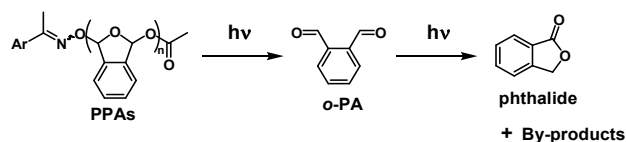
解重合が可能なオキシムエーテル末端ポリフタルアルデヒドの合成とその光分解挙動

(大阪技術研¹・阪公大 基幹教育²) ○林 寛一¹・舘 秀樹¹・陶山 寛志²

Synthesis and Photo-degradation behavior of polyphthalaldehydes with oxime ether terminals (¹ Izumi Center, Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, ² Faculty of Liberal Arts, Sciences and Global Education Osaka Metropolitan University)
○Hirokazu Hayashi,¹ Hideki Tachi,¹ Kanji Suyama²

The degradation and recycling of polymeric materials are growing public interests recently, and the molecular design of degradable polymers is highly important. Herein the syntheses and photochemical behavior of photolabile polyphthalaldehydes (PPAs) with oxime terminals are reported. *o*-Phthalaldehyde (*o*-PA) was polymerized with acetophenone oxime as initiators in the presence of DBU at -80°C and terminated with acetic anhydride. The incorporation of naphthyl oxime ether units and acetyl terminals was confirmed by NMR, UV, and IR spectral measurements. The repeating units in obtained PPAs were about 100. When PPAs were irradiated with UV light ($>310\text{ nm}$) in CHCl_3 , peaks due to *o*-PA appeared. These spectral changes clearly indicated the proceeding of photo-depolymerization of PPAs.
Keywords : Photo-depolymerization; Polyphthalaldehyde; Oxime ether

一般に、架橋樹脂の分解は難しく、リサイクルには適していない。本研究では、後で架橋樹脂に誘導可能なユニットを組み込んだ解重合性ポリマーを開発することを目的に、オキシムを重合開始剤として末端に導入したポリフタルアルデヒド(PPA)の重合を行い、その光分解性について調査した。PPA の重合例を次に示す。Ar 雰囲気下、*o*-フタルアルデヒド(*o*-PA)(7.16 mmol)の CH_2Cl_2 溶液に、1-アセトナフトンオキシム(0.092 mmol)と DBU(0.090 mmol)を加え、 -80°C でアニオン重合を行った。重合停止剤には無水酢酸 (0.18 mmol) を用いた。得られた PPA(1NaPPA)は、メタノールを用いて再沈殿を行い、白色固体を得た (ポリマー収率 42%)。この 1NaPPA の CDCl_3 溶液の光照射後の NMR スペクトルから、PPA の主鎖由来のピークの減少と、*o*-PA 由来のピークの出現を確認した。また、UV スペクトルから、290-320nm 付近の吸収スペクトルの減少が観測された。さらに NMR スペクトルでのベンジル位のメチレン基由来ピークの出現に加え、IR スペクトルからは、 $\text{C}=\text{O}$ (1780cm^{-1})由来の吸収の増加が観測された。これらのことから、本光反応では分解生成した *o*-PA から、フタリドへの光異性化の進行を推察した。予想される PPA の光分解反応を Scheme 1 に示す。また、Scheme 1. Plausible photoreaction of PPAs with 多置換 PPA の結果についても報告する。oxime ether terminals.



様々な反応条件でのゲル中における MOF の合成を利用した MOF801-PDMS 複合膜の作製とガス分離特性

(金沢大理工¹, 金沢大院自然², 金沢大ナノマリ³) ○西川卓良¹・栗原拓也²・重田泰宏^{2,3}・雨森翔悟^{2,3}・井田朋智²・水野元博^{2,3}

Gas separation property of MOF801-PDMS composite membranes fabricated by in situ synthesis of MOF in gel under various condition. (¹College of Science and Engineering, Kanazawa Univ.,²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.,³NanoMaterials Research Institute, Kanazawa Univ) ○Takara Nishikawa¹, Takuya Kurihara², Yasuhiro Shigeta^{2,3}, Shogo Amemori^{2,3}, Tomonori Ida², Motohiro Mizuno^{2,3}

Mixed-Matrix Membranes (MMM) compositing polymers and metal organic frameworks (MOF) are expected to have both self-standing nature and high gas separation properties. However, it remains a challenge to improve a dispersity of the MOF in the MMM. We have previously reported the MMM obtained by in situ synthesis of MOF801 in polydimethylsiloxane (PDMS) gel, demonstrating good dispersion of MOF801 in the MMM. However, optimal reaction conditions for the MMM have not been studied. In this work, we investigated effects of film thickness for the in situ synthesis method. MMMs were fabricated using PDMS with thicknesses of 300-400 μm and 600-700 μm . And IR spectra and PXRD measurements indicated successful hybridization of MOF801 and PDMS in both MMMs. We will also report the gas permeation properties of these fabricated MMMs.

Keywords: Metal-Organic Frameworks, PDMS, Mixed Matrixed Membrane, Gas Separation

金属-有機構造体 (Metal-Organic Frameworks, MOF) を高分子中に分散させた MOF-混合マトリックス膜 (Mixed-Matrix Membrane, MMM) は自立性と高いガス分離特性を持つガス分離膜として期待されている。一方、高分子中における MOF の凝集等が課題となっている。これまでに本研究室では MMM 内での MOF 分散向上を目的とし、ゲル内で MOF 合成を行う in situ 合成による MMM 作製を行ってきた (Fig.1)。具体的にはフマル酸と Zr オキシクラスターで構成される MOF801 とポリジメチルシロキサン (PDMS) の MMM を作製し、MOF のマクロな凝集の抑制を報告している¹⁾。一方、この MMM 作製においてガス分離に最適な作製条件の検討はされていない。そこで、本研究では異なる膜厚の PDMS を用い、膜厚が MMM 作製、ガス分離特性に及ぼす影響を検討した。実際に、膜厚が 300-400 μm と 600-700 μm の PDMS を用い、in situ 合成を行うことで MMM を作製した。IR スペクトル、PXRD 測定により、どちらも MOF801 と PDMS の複合化が確認された。当日は得られた MMM のガス透過試験の評価も合わせて報告する。

- 1) S. Amemori, T. Nishikawa, A. Tomura, S. Nagame, T. Kurihara, M. Mizuno al., MRM2023/ IUMRS-ICA2023, 2023, C1-O501-05

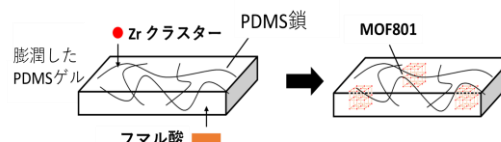


Fig.1. in situ 合成の概略図

ポリエチレンテレフタレートフィラメント上に積層した高分子電解質多層膜のイメージングX線光電子分析

(福井大院工) ○渡辺 銀雅・吉光 蒼生・安田 将大・平田 豊章・久田研次
 Imaging X-ray Photoelectron Analysis of Polyelectrolyte Multilayers Deposited on Polyethylene Terephthalate Filaments (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*)
 ○Ginga Watanabe, Aoi Yoshimitsu, Syota Yasuda, Toyoaki Hirata, Kenji Hisada

In the finishing process of synthetic fibers, it is desirable to establish a technology to coat each filament with a nanofilm. Polyelectrolyte multilayers (PEMUs) with alternating layers of polycations and polyanions have a nanometer-order periodic structure and can be a sustainable fiber finishing processing method because it is an organic solvent-free technique. Since the only ionizable functional group on the polyethylene terephthalate (PET) surface is the terminal carboxyl group, PEMUs were deposited after pretreatment with a photobase generator. Polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA) and sodium polystyrene sulfonate (PSS) were deposited on PET fabrics. The modified fabrics were etched by sputtering Ar gas cluster ion beams and analyzed for elemental composition distribution by imaging XPS measurements. The deposited PEMUs were slightly rich in PDDA, but both components were uniformly distributed in the in-plane and depth directions.

Keywords : Polyelectrolyte multilayers; Imaging X-ray photoelectron analysis; Polyethylene terephthalate; Photobase generator

合成繊維の機能加工において、各フィラメントをナノ薄膜で被覆する技術が望まれている。ポリカチオンとポリアニオンを交互積層した高分子電解質多層膜 (PEMU) はナノメートルオーダーの周期構造を有しており¹⁾、有機溶剤フリーの加工法であることから、繊維の持続可能な機能加工法として期待が持てる²⁾。ポリエチレンテレフタレート (PET) 表面にある電離可能な官能基は末端カルボキシル基のみであるため、光塩基発生剤により前処理した後に PEMU を積層した。ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (PDDA) とポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) の PEMU を積層した PET フィラメント表面に Ar ガスクラスターイオンビームをスパッタしてエッチングし、イメージング XPS 測定で元素組成分布を分析した (図 1)。積層された PEMU は若干 PDDA リッチであったが、面内および深さ方向に対して両成分が均一に分布していることが明らかになった。

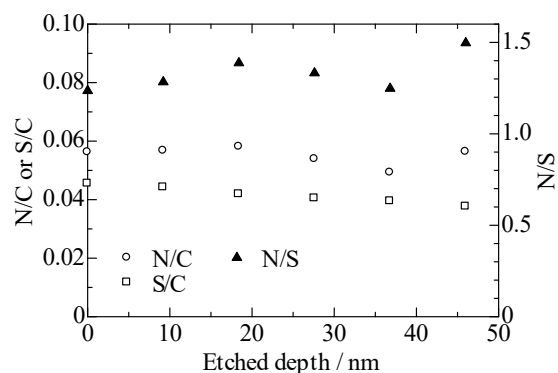


Fig. 1. PEMU を 5.0 サイクル積層した PET 布表面近傍の元素組成分布。
 ○: N/C, □: S/C および ▲: N/S.

- 1) Decher *et al.*, *Science*, **227**, 1232-1237 (1996).
- 2) Dubus *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3286-3290 (2006).

CO₂ 分離を目的とした PAMAM デンドリマー/水溶性ポリマー膜の合成および物性評価

(日本大学) ○芹澤 佳翼・木村 悠二

Synthesis and characterization of PAMAM dendrimer/water-soluble polymer membranes for CO₂ separation (*Nihon University*) ○Keisuke Serizawa, Kimura Yuji

Technologies to separate and capture CO₂ emitted from thermal power plants and factories are attracting attention as a countermeasure against global warming. Among these technologies, CO₂ separation using membranes is being considered because of its potential to reduce costs and energy consumption. In this study, membranes were synthesized by adding a water-soluble polymer to polyamidoamine (PAMAM) dendrimers¹⁾ that exhibit excellent affinity for CO₂. The physical properties of the membranes, such as stress and strain, were evaluated.

Figure 1 shows the results of stress and strain for the addition rates of PEG and PVA. 100% PEG resulted in membranes with high strain. The film with 100% PVA showed better stress and strain than the film with a mixture of PEG and PVA, although the strain was not as high as that of 100% PEG. I think that when PEG and PVA were mixed, the structure of the film became non-uniform, which adversely affected the physical strength of the film.

Keywords : PAMAM dendrimer; Water-soluble polymer; CO₂ separation

地球温暖化対策技術として、火力発電所や工場で排出される CO₂ を分離回収する技術が注目されている。中でも、コストや消費エネルギーの削減が期待できる膜を利用した CO₂ の分離が検討されている。本研究では、CO₂ と優れた親和性を示すポリアミドアミン (PAMAM) デンドリマー¹⁾ に水溶性高分子を添加し、膜を合成した。この膜の応力や歪みなどの物性を評価した。

PEG および PVA の添加率に対する応力と歪みの結果を図 1 に示す。PEG100% の場合歪みが大きい膜を得た。また、PVA100% の場合、PEG100% の歪みには劣るものの、PEG と PVA を混合したものに比べて応力と歪みに優れた膜を得た。PEG と PVA を混合した場合、膜の構造が不均一となり物理的な強度に悪影響をおよぼしたと考える。

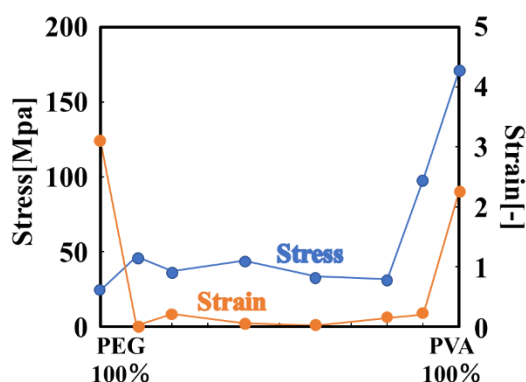


図1. PAMAM デンドリマー/PEG/PVA 膜の応力および歪み

1) J. H. Lee, J. Y. Lim, M. S. Park, J H Kim, *Macromolecules*, 2018, **51**, 8800-8807

短下肢装具に用いられるポリプロピレン材の加速劣化試験

(北海道科学大学¹) ○三原 義広¹・村原 伸¹・堀内 寿晃¹

Accelerated aging test of polypropylene material used in ankle-foot orthosis (¹*Hokkaido University of Science*) ○Yoshihiro Mihara,¹ Shin Murahara,¹ Toshiaki Horiuchi,¹

Ankle-foot orthosis (AFO) is primarily manufactured by stretching polypropylene sheet material. Oxidative degradation of polypropylene may occur due to temperature changes and exposure to light, resulting in crack initiation. In this study, we conducted surface observations and mechanical tests on used AFOs utilizing various spectroscopic methods. We investigated the efficacy of employing these techniques to diagnose orthotic degradation. The mechanical and structural properties of the AFOs were evaluated through X-ray Photoelectron Spectroscopy, tensile tests, Raman Microscopy, and Fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance before and after ultraviolet testing. Additionally, we examined the surface undulation of polypropylene after 8 years of use.

Keywords : Plastic, Aging, UV irradiation

プラスチック製短下肢装具は、おもにポリプロピレン(PP)のシート材を軟化し、吸引成形によって製作される。積雪寒冷地での装具の使用は、紫外線や温度変化の影響で PP 材が酸化促進され、PP の内部構造の変化により装具の劣化が加速される可能性がある。本研究では、使用された短下肢装具に対して、さまざまな分光学的手法による表面構造の観察および試料の力学的特性の測定を行い、これらの手法が装具の劣化判断に有効であるかを検討した。さらに、8 年間使用された短下肢装具を切断し、母趾球部、ふくらはぎ、くるぶし、かかとの各部位から試料を取得し、劣化状況を確認した。分光学的手法には、赤外分光光度計 (FTIR)、顕微ラマン分光装置、X 線光電子分光装置、原子間力顕微鏡を用い、酸化により生成されるカルボニル基(C=O)の測定や表面構造の観察を行った。力学的特性の測定には引っ張り試験を用いた。

PP 材の表面構造に関しては、紫外線照射時間が増加するにつれてカルボニル基が増加し、照射表面の変色や亀裂の発生も確認された。FTIR による測定では、紫外線照射 24 時間後の PP 試料で 1750cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動について、ピーク強度の増加が顕著であった。カルボニル基の増加に伴い、PP 材の引張強さが低下する傾向が認められた。さらに、装具歩行による変形外力の集中が考えられる箇所、カルボニル基のピーク強度が他の部分よりも大きかった。

装具に用いられるポリプロピレンは、使用環境や経年に伴い、高分子の主鎖の切断によって脆化し、表面に亀裂が生じることがある。装具の各部位において、カルボニル基のピーク強度に違いがあったことから、装具の劣化はポリプロピレン自体の経年劣化だけでなく、装具の使用に伴う変形外力などの影響も考えられる。

装具の劣化は、装具の形状、使用頻度および生活環境などによって異なる。分光学的な手法を活用することで客観的かつ迅速に PP の内部構造を把握できれば、交換時期の提案につながり、装具使用者の安全に寄与できる。

スギを基体とする固体酸触媒の合成とその物性評価

(中部大院工¹・中部大工²) ○井垣 侑生¹・秋永 拓未¹・池田 琉稀¹・爾見 優子²・宮内 俊幸²

Preparation and properties evaluation of solid acid catalyst on cedar (¹Graduate of Chubu University, ²Chubu University) ○Yui Igaki,¹ Takumi Akinaga,¹ Ryuki Ikeda,¹ Yuko Shikami,² Toshiyuki Miyauchi,²

Sulfuric acid is an important catalyst in the chemical industry, but it generates a lot of energy for disposal and separation from products. Solid acid is expected to reduce the environmental burden compared to sulfuric acid. Therefore, this research prepared the solid acid by pretreating cedar, a plant-derived biomass, and then introducing sulfonic acid group. The solid acid was characterized by measuring acidity, surface observation, and surface analysis, and its properties were evaluated. In addition, the solid acid will be used as a catalyst in the esterification. Ethyl acetate was observed by adding the solid acid to acetic acid and ethanol. Therefore, we report that the prepared solid acid could be used as a catalyst.

Keywords : Biomass; Solid acid; Catalyst

【背景】硫酸は化学工業において重要な触媒であるが、生成物との分離や廃棄処理に多くのエネルギーを生じる。それに代わり固体で酸性を示す固体酸触媒は分離が容易であり、繰り返し使用できるため環境負荷を軽減できると期待されている。さらに、固体酸触媒はエステル化や加水分解反応において利用が可能である。そこで、本研究では生体高分子である植物由来バイオマスを前処理した後、硫酸・発煙硫酸によってスルホン化することで固体酸を合成した。この固体酸の物性評価を行い、触媒としての応用を試みた。

【実験】植物由来バイオマスであるスギおが屑を塩酸で前処理し、樹皮等の不純物を除去した。その後、硫酸・発煙硫酸を直接作用させ、スルホン基を導入する直接法によって固体酸を合成した。合成した固体酸を SEM と XPS を用いて、表面観察、結合状態などの物性評価を行った。また、固体酸の評価において酸性度を滴定によって算出した。さらに、エステル化反応の触媒として利用を検討した。

【結果および考察】化学処理をしたスギの表面観察を SEM で行った(Fig.1)。化学処理を行う前のスギ(a)の表面はなめらかであるが、塩酸で前処理(b)をするとその表面は荒れ、硫酸処理(c)をするとさらに荒いものとなった。また、XPS を用いて表面の結合状態を測定したところ硫酸処理後では、168 eV 付近に-C-SO₃H 由来ピークが検出され、スルホン基の導入が明らかであった。さらに、酢酸とエタノールに触媒として固体酸を加えたところ、酢酸エチルが確認された。従って、合成した固体酸はエステル化の触媒として利用が可能であった。

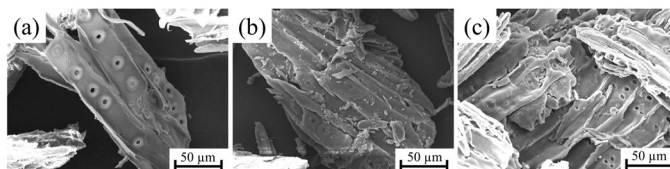


Fig. 1 SEM picture of chemical modified cedar sawdust
(a)Cedar sawdust; (b)Cedar sawdust-H; (c)Cedar sawdust-SO₃H.

水溶性希土類錯体ナノ粒子における光学特性評価

(立命館大生命科学¹・JST さきがけ²) 小橋 俊介¹・岡安 祥徳¹・永井 邑樹¹・小林 洋一^{1,2}

Evaluation of Optical Properties in Water-Soluble Lanthanide Complex Nanoparticles

(¹College of Life Sciences, Ritsumeikan Univ., ²PRESTO JST) ○Shunsuke Kobashi¹, Yoshinori Okayasu¹, Yuki Nagai¹, Yoichi Kobayashi^{1,2}

Europium (III) complexes have unique luminescent properties and are expected to be applied to fluorescence lifetime imaging. However, water dispersibility and high photodurability are indispensable for bioimaging applications. In this study, we prepared water-soluble Eu(III) complexes nanoparticles (NPs, Fig.1a) by the reprecipitation method, and evaluated their optical properties and photodurability.

The absorption and emission spectra of the Eu(PhDK)₃ in acetonitrile and Eu(PhDK)₃ NPs in water were similar. On the other hand, the luminescence quantum yield of NPs was significantly lower than that in acetonitrile. Repeated UV light irradiation experiments revealed that Eu(PhDK)₃ NPs exhibit higher photodurability than that in acetonitrile.

Keywords : Lanthanide complexes; photodurability; reprecipitation; water-soluble nanoparticles;

ユーロピウム (Eu(III)) 錯体は、色純度の高い発光やミリ秒程度の発光寿命などの特徴的な発光特性を有することから、センサーや発光材料として応用されている。一方、これらの性質を生命科学分野に応用するには、水分散性や連続観察に耐えうる高い光耐久性が求められる。本研究では、それらの機能を有する希土類錯体機能材料を見出すことを目的として、β-ジケトナート配位子を有する単核および複核の Eu(III) 錯体 (Eu(PhDK)₃、Eu₂(BTP)₃) の水溶性ナノ粒子 (NPs) を再沈法によって合成し、それらの光物性や安定性を評価したので報告する。

Eu(PhDK)₃ のテトラヒドロフラン (THF) 溶液をミリ Q 水に急速に加え、その後ドデシル硫酸ナトリウムを加えた。反応溶液を 65°C で 10 分間加熱攪拌することにより、それぞれの NPs 水溶液を調製した。Eu(PhDK)₃ NPs 水溶液と Eu(PhDK)₃ のアセトニトリル溶液の吸収、発光スペクトル形状はきわめて類似していた。一方、発光量子収率はアセトニトリル溶液では 32% であったのに対し、NPs 水溶液では 0.14% と大幅に減少した。また、それぞれの溶液に紫外光 (365 nm, 600 mW cm⁻²) を 60 分照射すると、アセトニトリル溶液では、配位子由来の吸収が 95% 減少した。一方、Eu(PhDK)₃ NPs 水溶液では、48% に留まることがわかった (Fig. 1b)。複核の Eu₂(BTP)₃ でも同様に、NPs 水溶液ではより高い光耐久性を示した。さらに Eu₂(BTP)₃ NPs では、水溶性ナノ粒子化による発光量子収率の減少が Eu(PhDK)₃ NPs よりも小さいことが明らかになった。

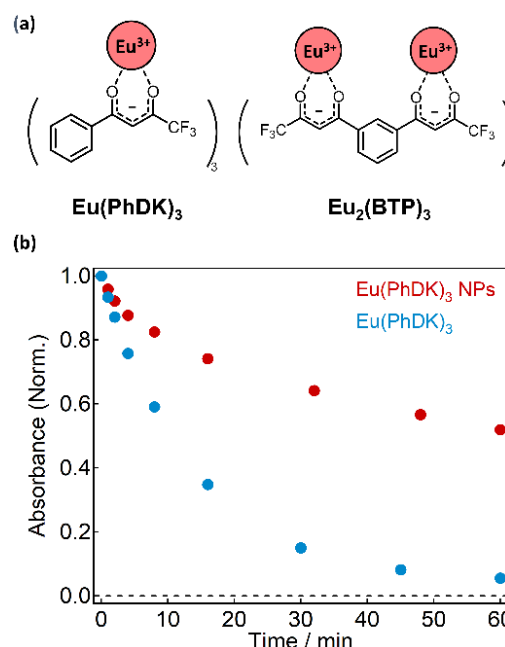


Fig.1 (a) Molecular structures of the Eu(III) complexes. (b) Relative absorbance at 321 nm under light irradiation (365 nm, 600 mW cm⁻²) to Eu(PhDK)₃ in acetonitrile and Eu(PhDK)₃ NPs in water.

フッ化四ケイ素雲母の層間にインターカレートされた芳香族アミンのクロミズムと分子配向の検討

(電機大院工) ○木下麗羅・石丸臣一

Investigation of chromism and molecular orientation of aromatic amine intercalated between layers of tetrasilicicfluormica (*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*)
○Reira Kinoshita, Shin'ichi Ishimaru

Chromism is a phenomenon in which the color of a substance changes reversibly in response to external stimuli. Vapochromism, in which a color change occurs due to vapor, is an example of a chemical substance that is used as external stimuli. Because it can detect volatile organic compounds with a color change, it is expected to be used as the chemical sensors to detect harmful organic compounds in the environment. Several vaporochromic materials have been reported so far, but most are complexes of minor metals such as platinum. Therefore lower-cost and more readily available materials are desirable. We have previously demonstrated that a composite material "TMB-mica" obtained from 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine (TMB), a simple organic compound, and a clay mineral (mica), which is an environmentally friendly substance, changes the color when exposed to acetonitrile and water. We found that the TMB molecules in the intercalation compounds took two orientations, parallel and perpendicular, to the clay layers. The higher the TMB content, the more the perpendicular component. The sample color was yellow with less TMB content and green with more TMB content. In this research, we investigated time variation of XRD patterns after exposure to solvent vapor to clarify the mechanism of chromism in this material. The orientation of TMB gradually changed from parallel to perpendicular as the amount of adsorbed solvent molecules increased. In the presentation, we also report on studies using different types of clay minerals.

Keywords : *Chromism; Clay minerals; Acetonitrile; Chemical sensors; 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine*

クロミズムとは、外部刺激によって物質の色が可逆的に変化する現象である。化学物質を外部刺激とするものとして、蒸気によって色変化が生じるベイポクロミズムが挙げられる。揮発性有機化合物を色の変化によって検知できるため、環境中の有害有機化合物を検知する化学センサーとしての利用が期待される。ベイポクロミック材料はこれまでもいくつか報告されているが、多くは白金などレアメタルの錯体であり、より安価で入手しやすい材料が望ましい。我々は以前に、単純な有機化合物である3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン(TMB)と環境調和性の高い粘土鉱物(mica)から得られる複合材料 TMB-mica のアセトニトリルや水に対するベイポクロミズムを報告した。以前の調査の結果、TMB は粘土層間で層に対して平行に配向している成分と垂直に配向している成分が混在していることがわかっている。TMB 含有量が多いほど垂直成分が多くなる。試料の色は TMB 含有量の少ないものは黄色で、多いものは緑色であった。そこで本報告では、TMB-mica のクロミズムのメカニズムを検討するため、色調に対して TMB の分子配向に違いがあることに着目し、溶媒蒸気曝露後の XRD パターンの時間変化を調査した。溶媒分子の吸着量の増加によって TMB の配向が徐々に平行から垂直に変化した。発表ではホストである粘土鉱物の違いによる変化についても報告する予定である。

黄色発光 Dy 水酸化物ナノ粒子ベース複合膜の合成

(島大院自然科学) ○宮崎 英敏・加藤 航

Fabrication of Yellow Luminescent Dy Hydroxide Nanoparticle-Based Composite Films
(¹Graduate School of Natural Science, Shimane University) Hidetoshi Miyazaki, Wataru, Kato

Dysprosium (Dy)-based phosphors are used as complementary color materials for blue light-emitting diodes. Furthermore, Dy-based fiber lasers are expected to be the next-generation high-power mid-infrared laser light source. In this study, yellow-emitting Dy-based composite films were prepared using anhydrous dysprosium nitrate $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ and urethane resin, and their microstructures and fluorescence properties were evaluated. By increasing the amount of water added during membrane synthesis, permeation was observed in the resulting membranes, but the Dy^{3+} derived 570 nm emission peak increased. Infrared absorption spectra showed that the Dy-OH absorption peak increased as the amount of water added in the sample increased, confirming that the 570 nm peak emission was derived from Dy-OH based particles. Transmission electron microscopy showed that the particles were a few nm in diameter, and it was inferred that Dy-OH nanoparticles were responsible for the yellow 570 nm emission.

Keywords : Composites; Dysprosium; photoluminescence

ジスプロシウム(Dy)を用いた蛍光体は青色発光ダイオードの補色材料に用いられ、さらには Dy 系ファイバー レーザーは次世代の高出力中赤外レーザー光源として期待されている。本研究では、無水硝酸ジスプロシウム $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ とウレタン樹脂を用いて、黄色発光 Dy ベース複合膜を作製し、微構造および蛍光特性を評価した。膜を合成する際に、水の添加量を増加させることで、得られた膜は失透が観察されたが、 Dy^{3+} 由来の 570nm 発光ピークは増大した。赤外吸収スペクトルで確認した所、試料中の水添加量が増加するに従って Dy-OH 吸収ピークが増大したことから、570nm ピークの発光は Dy-OH ベース粒子由来であることが確認された。透過型電子顕微鏡観察では粒子が数 nm であることが観察され、Dy-OH ナノ粒子が黄色 570nm 発光に起因することが推察された。

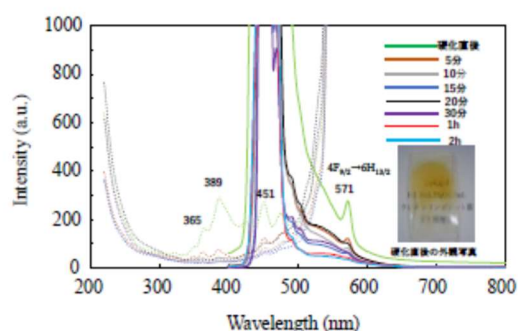


図 1. Dy-コンポジット膜の蛍光および励起スペクトル

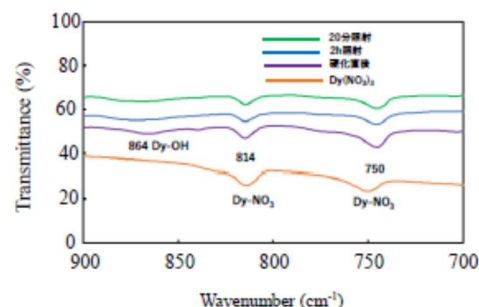


図 2. Dy-コンポジット膜の FT-IR スペクトル

層状複水酸化物への複合化によるめっき膜腐食抑制剤徐放材料の開発

(静岡大院工¹・神谷理研²・静岡大工³) ○滝 純名¹・小玉 大雄²・河野 芳海³

Development of slow-release material of corrosion inhibitor for plating film by the intercalation into layered double hydroxide (¹Graduate School of Engineering, Shizuoka University, ²Kamiya Riken Co., ³School of Engineering, Shizuoka University) ○Junna Taki,¹ Daiyu Kodama,² Yoshiumi Kohno³

Phosphinic acid (PA) can be expected to protect the plating film as an internal corrosion inhibitor. However, PA cannot work as the corrosion inhibitor for a long time because of its instability. In this study, PA was intercalated into the interlayer of anion-exchangeable layered double hydroxides (LDH) to give a slow-release ability.

The composites (PA/LDH) were prepared by coprecipitation method. Raw materials of LDH, divalent and trivalent metal nitrates, were mixed in an aqueous solution, and the sodium salt of PA was dropped into the solution with NaOH to incorporate PA into the interlayer during the formation of the LDH layered structure. PA/LDH was stirred in water to test the slow-release ability of PA from the interlayer of composites. The released PA was determined by oxidation-reduction titration with KMnO_4 to calculate the release rate of PA.

The result of the slow-release test is shown in Fig. 1. Continuous release of PA was still observed after 96 h of stirring, showing that PA remained in the interlayer of LDH. Therefore, we concluded that PA was composited not on the surface of LDH but in the interlayer and immobilized by an electrostatic interaction with the hydroxide sheet of LDH.

We will further report the effects of metal species and layer charge density of LDH on the amount of intercalated corrosion inhibitor and slow-release ability.

Keywords : *Phosphinic Acid; Corrosion Inhibitor; Plating; Layered Double Hydroxide; Slow-release*

次亜リン酸 (PA) をめっき膜中に添加すると腐食抑制剤として働くため、めっき膜の保護が期待される。しかし、PA は不安定な物質なので、腐食抑制効果の長期継続が課題である。本研究では、アニオン交換性を有する層状複水酸化物(LDH)の層間へ PA を複合化することで徐放性能を付与した。

複合体(PA/LDH)は、LDH の原料である二価と三価の金属硝酸塩の混合溶液に、PA のナトリウム塩を NaOH 水溶液と共に滴下し、得られた懸濁液を加熱して LDH 層構造の生成時に PA を層間に取り込む共沈法により調製した。得られた PA/LDH を水中で攪拌し、複合体の層間から溶出する PA の徐放性能を確認した。溶出した PA を過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定で定量し、PA の放出率を算出した。

Mg-Al LDH での徐放試験結果を Fig. 1 に示す。96 h 攪拌後も、PA の徐放が確認され、LDH の層間に PA が残存していた。このことから、PA は LDH の表面ではなく、層間に複合化され、LDH の水酸化物シートとの静電相互作用によって層間に PA が固定化されたと考えた。

さらに、LDH の金属種や層電荷密度が、腐食抑制剤の複合化量と徐放性能に与える影響を報告する。

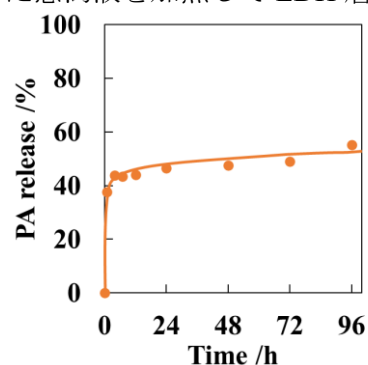


Fig. 1 Time course of released PA from PA/LDH prepared by coprecipitation.

安定な緑色着色材としてのクロロフィル/有機修飾粘土複合体

(静岡大院総合科学技術¹・静岡大工²・東京工科大応用生物³)

○上田 あすか¹・河野 芳海²・柴田 雅史³・渡部 綾²・福原 長寿²

Chlorophyll/organo-modified clay composites as a stable green colorant

(¹Graduate School of Engineering, Shizuoka University, ²School of Engineering, Shizuoka University, ³School of Biotechnology, Tokyo University of Technology)

○Asuka Ueda¹, Yoshiumi Kohno², Masashi Shibata³, Ryo Watanabe², Choji Fukuhara²

The use of chlorophyll (Chl) as a colorant requires improved stability. In this study, we tried to improve the photostability of Chl by the adsorption between hydrotalcite (HT) interlayers organo-modified with anionic surfactants.

Lauric acid (C12), myristic acid (C14), and stearic acid (C18) were used as surfactants. The organo-modified HT (o-HT) was prepared by a conventional reconstruction method. The composites Chl/o-HT were prepared by the adsorption of Chl dissolved in MeOH on o-HT. As a reference sample, a composite Chl/S was prepared by mixing silica (S) and Chl. Each composite was irradiated with visible light from 100 W halogen lamp, and the photostability was evaluated from the degradation rate approximated by a first-order reaction.

Fig. 1 shows the degradation rate analysis of each Chl composite under visible irradiation. Chl/o-HT was more photostable than Chl/S, showing that the adsorption between the layers inhibited the contact of Chl with oxygen. Since the stability of composites with C12 and C14 were especially high, we concluded that the stability depended on the packing density of the surfactant between the layers.

Keywords : light stability; colorant; hydrotalcite; chlorophyll; surfactant

クロロフィル(Chl)を着色材として使用するには安定性の向上が必要である。本研究では、ハイドロタルサイト(HT)層間をアニオン性界面活性剤で有機修飾し、層間を疎水性にすることで Chl を HT 層間へ吸着し、光安定性の向上を試みた。

界面活性剤として、ラウリン酸(C12)、ミリスチン酸(C14)、ステアリン酸(C18)を用いた。有機修飾した HT (o-HT)は再構築法で調製した。これに Chl のメタノール溶液を加え、Chl を疎水的相互作用により o-HT に自発吸着させた複合体を調製した(Chl/o-HT)。参照試料として多孔質シリカ(S)と Chl を物理混合した複合体を調製した(Chl/S)。各複合体に 100 W ハロゲンランプからの可視光を照射し、一次反応近似した劣化速度から光安定性を評価した。

Fig. 1 に各 Chl 複合体の可視光照射下での劣化速度解析を示す。Chl/o-HT は Chl/S よりも光安定性が高かった。Chl/o-HT では Chl が HT 層間で保護され、劣化要因である酸素と Chl との接触が抑制されたため光安定性が向上したと考えた。特に C12 と C14 での光安定性が高いことから、光安定性は HT 層間での界面活性剤の充填密度に依存すると考えている。

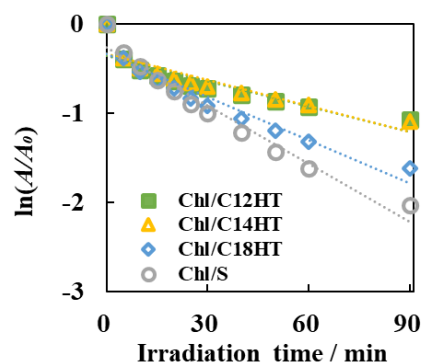


Fig.1 First-order degradation rate analysis of each Chl composites during 90 min of visible irradiation.

カルボキシ基導入単分子磁石の合成と気液界面を利用した薄膜の構築

(奈良女大理¹) ○山田 実季¹・溝口 茜子¹・堀井 洋司¹・梶原 孝志¹

Metal-organic nanosheet composed of single-molecule magnet (¹Nara Women's University)

○Miki Yamada,¹ Akane Mizoguchi,¹ Yoji Horii,¹ Takashi Kajiwara¹

Single-molecule magnets (SMMs) can be applied to ultrahigh-density magnetic memory because of their magnetic bistability at the molecular level. However, the formation of two-dimensional arrays with homogeneous and large areas to access an individual has been a challenge. Recently, our group has succeeded in constructing thin films with perpendicular magnetic anisotropy, by the reaction single-molecule magnets involving pyridyl groups and Pd²⁺ ions as linkers at air-liquid interface¹.

In this study, we synthesized a new SMM with carboxyl groups as coordination sites and reacted it with Cu²⁺ ions at air-liquid interface to construct a thin film (**1**) with a paddle-wheel structure. **1** deposited on a quartz substrate exhibited successive increase in absorbance upon layer-by-layer process, indicating successful stacking.

Keywords : single-molecule magnets, thin film, metal-organic frameworks

分子でありながら磁石としての性質を有する単分子磁石は、超高密度記録媒体への応用が期待されているが、均一かつ大面積な二次元配列の形成が課題となっている。当研究室では、配位サイトとしてピリジル基を有する単分子磁石とリンカーである Pd²⁺ イオンを気液界面で反応させることで磁気記録媒体に有利な垂直磁気異方性を有する薄膜を構築することに成功している¹。

今回、より強固な薄膜の構築を目指して、配位サイトとしてカルボキシ基を導入した単分子磁石を新規に合成し、気液界面でリンカーである Cu²⁺ イオンと反応させることでパドルホイール骨格を有する薄膜 (**1**) を構築した(図 1)。**1** を石英基板に転写し薄膜の吸収スペクトルを測定したところ、積層プロセスの繰り返しにともなう吸光度の上昇が見られ、layer-by-layer 法による積層化が可能であることが明らかになった(図 2)。

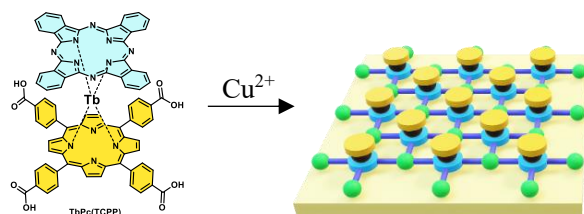


図 1. 単分子磁石と Cu²⁺ との気液界面における反応

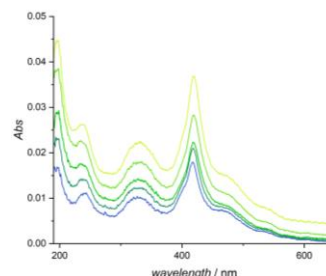


図 2. 積層化にともなう吸光度の上昇

¹ I. Aratani *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*, 2082–2088

磁気応答性を持つ酸化鉄担持金ナノキューブの調製とアルコール酸化反応の触媒特性評価

(東京理科大学) ○長船 六海・河原 莉子・伊村 芳郎

Preparation of Au nanocubes supported on magnetic Fe_3O_4 and its catalytic performance of alcohol oxidation reaction (*Tokyo University of Science*)○Mutsumi Nagafune, Riko Kawahara, Yoshiro Imura

The catalytic property of Au nanocrystals is changed by their shape and support.¹⁾ Au nanocrystals with magnetic response are expected as novel nanomaterials for easy recovery and reuse.¹⁾ Previously, we reported that the catalytic activity of alumina-supported Au nanocubes was higher than that of supported spherical Au nanoparticles of similar size. In this study, we prepared Fe_3O_4 -supported Au nanocubes with magnetic response and examined the catalytic performance. The Au nanocubes were prepared by reducing gold ions in an aqueous solution containing cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) and ascorbic acid. TEM image showed Au nanocubes were obtained (Figure 1). Au nanocubes were supported on Fe_3O_4 and washed with water for the removal of CTAC. Fe_3O_4 -supported Au nanocubes had a magnetic response and high catalytic performance for the oxidation reaction of 1-phenylethyl alcohol.

Keywords : Nanocube; Gold; Nanocrystal; Magnetic response

ナノキューブやナノフラワーなどの異方形態金ナノ結晶は、特異的な触媒特性を示すことが知られている¹⁾。また、磁気応答性を持つナノ結晶は、使用後の回収が容易なため、新規な機能性ナノ材料として期待されている¹⁾。これまでにアルミナ担持金ナノキューブが、1-フェニルエチルアルコールの酸化反応に対して、担持球状金ナノ粒子よりも高い触媒活性を示すことを報告した。そこで本研究では、磁気応答性を持つ四酸化三鉄に担持した金ナノキューブを調製し、その触媒特性について検討した。

金ナノキューブの調製は、保護剤であるセチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) 水溶液に塩化金酸を加えた後、アスコルビン酸を用いて還元することで行った。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ、Figure 1 のような金ナノキューブを形成していることがわかった。四酸化三鉄担持金ナノキューブは、金ナノキューブ分散溶液を水により数回洗浄し、四酸化三鉄を加えた後に 24 時間攪拌して調製した。担持後に水で洗浄し、CTAC の除去を行った。担持洗浄後もナノキューブの形状に変化はなかった。さらに、調製した四酸化三鉄担持金ナノ結晶は、磁気応答性を持つこともわかった。触媒特性は、1-フェニルエチルアルコールからアセトフェンを生成する酸化反応を用いて調べた。その結果、四酸化三鉄担持金ナノキューブは磁気応答性を持つだけでなく、アルミナ担持金ナノキューブと同様に高い触媒活性を示すことも分かった。

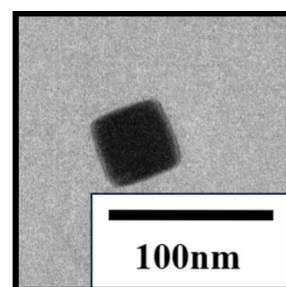


Figure 1. TEM image of Au nanocube.

- 1) Y. Imura, R. Kan, R. Akiyama, H. Saito, C. Morita-Imura, T. Kawai, *ACS Omega*, **2020**, *5*, 15755-15760.

酸化セリウム担持半球状金ナノフラワーの調製とアルコール酸化反応に対する触媒性能

(東京理科大学) ○神尾 悠太・春日 あすか・伊村 芳郎

Preparation of hemispherical gold nanoflowers supported on cerium oxide for alcohol oxidation reaction (*Tokyo University of Science*)○Yuta Jino, Asuka Kasuga, Yoshiro Imura

The catalytic properties of Au nanocrystals depend on shape and support. Previously, we reported Au nanoflowers supported on alumina showed high catalytic performance for alcohol oxidation.¹⁾ Cerium oxide support is expected to be more effective than alumina in improving catalytic activity. Moreover, it is known that increasing the Au/support interface leads to improvement of the catalytic activity. In this study, we prepared Au nanoflowers and hemispherical Au nanoflowers supported on cerium oxide and examined catalytic performance for the alcohol oxidation reaction. The catalytic performance of cerium oxide-supported Au nanoflowers was higher than alumina-supported Au nanoflowers. In addition, cerium oxide-supported hemispherical Au nanoflowers with large Au/support interface showed high catalytic performance compared to cerium oxide-supported Au nanoflowers.

Keywords : Nanoflower; Gold; Cerium Oxide; Alcohol oxidation

金ナノ結晶の触媒特性は、形態や担持する担体による影響を強く受けることが知られている。これまでに、アルミナ担持金ナノフラワーがアルコール酸化反応に対して高い触媒活性を持つことを報告した¹⁾。酸化セリウムはアルミナよりも触媒活性の向上効果が高いため、担体として酸化セリウムを用いることで更なる触媒活性の向上が期待できる。また、担体を用いた触媒活性の向上効果は、担体と金ナノ結晶との接合界面部が大きくなるにつれ増加する。そこで本研究では、酸化セリウム担持金ナノフラワーと担持半球状金ナノフラワーを調製し触媒特性を評価した。

保護剤であるメラミンと塩化金酸からなる水溶液にアスコルビン酸を添加し、30分経過すると金ナノフラワーが形成し、その後、担体(アルミナあるいは酸化セリウム)を加えると担持金ナノフラワーが得られた。ここで、アスコルビン酸を添加後すぐに酸化セリウムを添加することで、担体との接合界面が大きい担持半球状金ナノフラワーが形成した。これらの担持金ナノ結晶を水で繰り返し洗浄し、保護剤除去後も形態に変化は見られなかった (Figure 1)。

触媒特性は、1-フェニルエチルアルコールからアセトフェノン生成する酸化反応を用いて評価した。その結果、酸化セリウムを担体として用いることで、金ナノフラワーの触媒活性が向上することが示された。さらに、形状を半球状金ナノフラワーにすることでアセトフェノン生成速度が向上した。

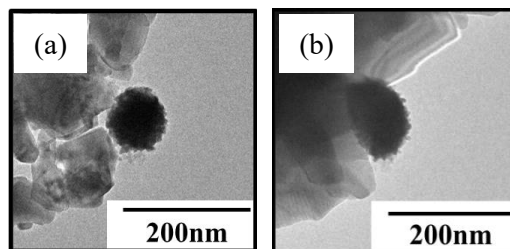


Figure 1 TEM images of (a) Au nanoflowers and (b) hemispherical Au nanoflowers supported on cerium oxide.

- 1) Y. Imura, S. Furukawa, K. Ozawa, C. Morita-Imura, T. Kawai, T. Komatsu, *RSC advances*, **2016**, 6, 17222-17227.

層状無機-イミダゾリン共有結合体添加による Ru(II)メタロ超分子ポリマーのエレクトロクロミック特性向上

(物材機構¹・産総研²) ○藤井 和子¹、Dines Chandra Santra¹、Manas Kumar Bera¹、坂田 和彦¹、若原 孝次¹、長畑 律子²、樋口 昌芳¹

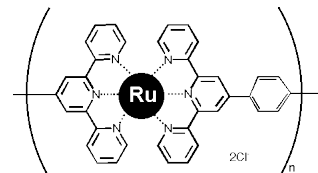
Improved Electrochromic Properties and Addition of Layered Inorganic-imidazoline Covalently Bonded Hybrid for Ru(II)-based Metallo-supramolecular Polymer

(¹National Institute for Materials Science, ²National Institute for Advanced Industrial Science and Technology) ○Kazuko Fujii,¹ Dines Chandra Santra,¹ Manas Kumar Bera,¹ Kazuhiko Sakata,¹ Takatsugu Wakahara,¹ Ritsuko Nagahata,² Masayoshi Higuchi¹

Metallo-supramolecular polymers (MSP) exhibit the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) absorptions in visible reason. The appearance/disappearance of MLCT absorption is switched by the electrochemical redox of the metal ion in MSPs, namely MSPs are electrochromic (EC) materials.¹⁾ We have previously reported improvements in the EC properties, e.g., optical memory of Ru(II)-based MSP (**polyRu**, **Scheme**) by adding layered inorganic-imidazoline covalently bonding hybrids (LIIm).²⁾ LIIm is an inorganic-organic hybrid consisting of inorganic layers and imidazolyl group locating between and covalently bonding with the inorganic layers.³⁾ In this work, we study properties of composites consisting of **polyRu** and LIIm and discuss the improved EC properties.

PolyRu and LIIm were synthesized as per previous reports.^{1, 3)} LIIm was added to **polyRu** to prepare **polyRu**-LIIm composites. Spin-coated films and EC devices of **polyRu**-LIIm composites were prepared. These samples were characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), cyclic voltammetry, *in-situ* spectro-electrochemical measurements, and so on.

Keywords : Metallo-supramolecular polymer, Electrochromism, Layered material, Layered inorganic-organic hybrid, Ruthenium



Scheme. Ru(II)-based MSP (polyRu)

メタロ超分子ポリマー(MSP)では、金属から有機リガンドへの電荷移動吸収 (MLCT) を制御することでエレクトロクロミック (EC) 特性が発現する¹⁾。MSP の記憶特性等 EC 特性の向上を層状無機-イミダゾリン共有結合体 (LIIm) との複合化により既に達成した²⁾。LIIm は層状の無機部分とイミダゾリン基が共有結合で一体化した層状の化合物である³⁾。本研究では、金属イオンがルテニウムの MSP (**polyRu**, **Scheme**)と LIIm の複合体の特性を評価し、EC 特性向上について議論する。

PolyRu 及び LIIm は、既報^{1, 3)}に従い合成した。**PolyRu** に LIIm を添加し、**polyRu**-LIIm 複合体を調製した。また、**polyRu**-LIIm 複合体のスピンコート膜やデバイスも作製した。これらの試料は、熱重量-示差熱分析 (TG-DTA)、サイクリックボルタンメトリー、*in-situ* 電気化学-分光測定等で評価した。これらの評価結果に基づき、**polyRu**-LIIm 複合体の EC 特性の向上について議論する。

1) Han, F. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, (2008)

2) Fujii, K. et al., *ACS Appl. Polym. Mater.* (2023)

3) Fujii, K. et al., *J. Inorg. Organometallic Polym. Mater.* (2021)

リン酸ジルコニウムへのジェミニ型第四級アンモニウムのインターカレーション

(金沢工業大学¹) ○勝崎 大耀¹・春日 丈¹・附木 貴行¹・吉村 治

Intercalation of gemini quaternary ammonium into zirconium phosphate (¹ *Kanazawa Institute of Technology*) ○Hiroaki Katsuzaki¹, Takeru Kasuga¹, Takayuki Tsukegi¹ and Osamu Yoshimura¹

Gemini quaternary ammonium salts (QAS) have two hydrophilic groups and two hydrophobic chains in one molecule or exhibit high antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria, as well as a broad antibacterial spectrum. The purpose of this research is to intercalate α -type zirconium phosphate (α -ZrP) and γ -type zirconium phosphate (γ -ZrP) into Gemini QAS salt, and evaluate and compare the antibacterial performance, heat resistance, and water resistance. As a result, it was found that the interlayer distance of the γ -composites was wider than that of the α -composites. Regarding heat resistance, weight loss was observed between 200°C and 330°C for both α - and γ -composites, and weight loss was suppressed compared to Gemini QAS alone, confirming improved heat resistance. Based on the content of Gemini QAS in the composites, Gemini QAS with short spacers such as **12-2-12** and **12-3-12** in α -ZrP is thought to bind to one adsorption site per molecule. Both α - and γ -composites showed high antibacterial activity. It was also found that the antibacterial performance depends on the antibacterial performance of the inserted Gemini QAS. The samples of **12-5-12**/ α -ZrP and **12-5-12**/ γ -ZrP exposed at 300°C for 10 minutes maintained high antibacterial performance without any significant decrease in antibacterial performance. **[197**

words]

Keywords : Gemini QAS; Antimicrobial; Inorganic layered compounds, Intercalation **[4 words]**

ジェミニ型第四級アンモニウム (QAS) は、1 分子中に親水基、疎水鎖を 2 つ有し、グラム陽性菌やグラム陰性菌に対して高い抗菌活性、また、広い抗菌スペクトルを持つ。本研究の目的は、 α 型リン酸ジルコニウム (α -ZrP) と γ 型リン酸ジルコニウム (γ -ZrP) にジェミニ型 QAS をインターカレートし、特性の評価を行い、抗菌性能、耐熱性、耐水性が優れた複合体の比較検討を行う。その結果、 γ -複合体の層間距離が α -複合体よりも広いことがわかった。耐熱性については、 α -複合体、 γ -複合体ともに 200°C-330°C の間で重量減少が見られたが、ジェミニ型 QAS 単体と比較して重量減少が抑制され、耐熱性が向上していることが確認された。複合体のジェミニ型 QAS の含有量から、 α -ZrP に **12-2-12** や **12-3-12** などの短いスペーサーのものは、1 分子あたり ZrP 層間の一つの吸着サイトに結合したと示唆された。 α -複合体および γ -複合体は、いずれも高い抗菌活性を示した。また、複合体の抗菌性能はインターカレートされたジェミニ型 QAS の抗菌性能に依存することが判明した。**12-5-12**/ α -ZrP、**12-5-12**/ γ -ZrP を 300°C、10 分間曝露した試料は、抗菌性能の大幅な低下もなく、高い抗菌性能を維持した。**[464 文字]**

アルミナ担持表面凹型金ナノロッドの調製とアルコール酸化反応に対する触媒特性

(東京理科大学) ○木下 公介・伊村 芳郎

Preparation of concave gold nanorods supported alumina for alcohol oxidation reaction
(Tokyo University of Science) ○Kousuke Kinoshita, Yoshiro Imura

Anisotropic nanocrystals are attractive as catalysts with novel catalytic performance. Previously, we reported that alumina-supported Au nanorods had a high catalytic performance for alcohol oxidation compared with alumina-supported spherical Au nanoparticles.¹⁾ In this study, we prepared concave Au nanorods (AuCNRs) supported on alumina and examined their catalytic performance for oxidation reaction from 1-phenylethyl alcohol to acetophenone. The AuCNRs were prepared with the seed growth method using cetyltrimethylammonium bromide as a capping agent. Alumina-supported AuCNRs were obtained by adding alumina powder to the dispersion. In addition, we prepared alumina-supported spherical Au nanoparticles by heating alumina-supported AuCNRs at 200°C to compare their catalytic activity. The acetophenone formation rate of alumina-supported AuCNRs was higher than that of alumina-supported spherical Au nanoparticles.

Keywords : Nanorod; Gold; Nanocrystal; Alcohol oxidation reaction

異方形金ナノ結晶は、球状金ナノ粒子とは異なる触媒特性を持つことが知られている¹⁾。これまでに、アルコール酸化反応に対して、アルミナ上に担持した金ナノロッドが球状金ナノ粒子よりも高い触媒活性を示すことを報告した¹⁾。金ナノロッドの側面が凹型となった表面凹型ナノロッドにおいても、高い触媒活性が期待できる。そこで、本研究ではアルミナ担持表面凹型金ナノロッドを調製し、その触媒特性を評価した。

表面凹型金ナノロッドは、保護剤にセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を用いたシード成長法により合成した (Fig.1)。さらに、表面凹型金ナノロッド分散液から CTAB を洗浄操作により取り除いた後に、アルミナを加えることでアルミナ担持表面凹型金ナノロッドを得た。担持表面凹型金ナノロッドに UV オゾン処理を行った後に、触媒特性評価を行った。また、形状による影響について調べるため、担持表面凹型金ナノロッドを 200°C で 3 時間焼成し、担持球状金ナノ粒子を調製した。触媒特性は、1-フェニルエチルアルコールからアセトフェノン生成する酸化反応により評価した。その結果、担持表面凹型金ナノロッドは、担持球状金ナノ粒子よりも高いアセトフェノン生成速度を示すことがわかった。

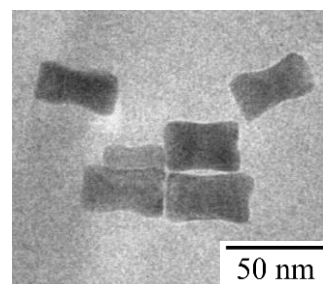


Fig. 1 TEM image of concave Au nanorods.

- 1) Y. Imura, K. Fukuda, H. Saito, M. Maniwa, Y. Kurihara, C. Morita-Imura, T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 1685-1689.

光学材料を目指した金属酸化物積層体の電解析出

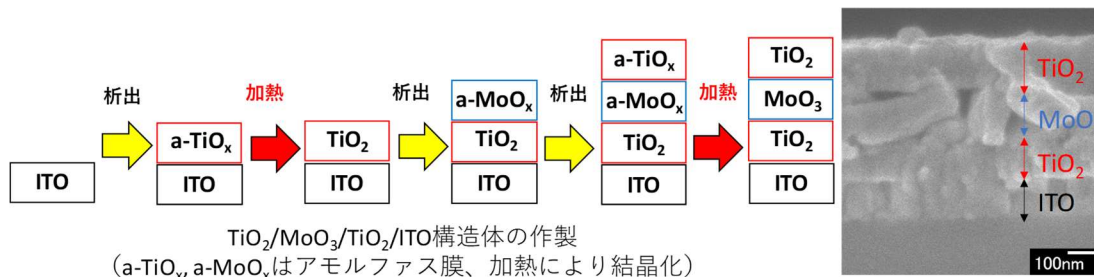
(阪技術研¹・阪電通大工²・阪電通大院工³) ○渡辺 充¹・三枝 佑路²・伊藤 尚晃²・榎本 博行^{2,3}・渡瀬 星児¹

Formation of Metal Oxide Multilayer for Optic Materials by Electrochemical Depositions (¹Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, ²Osaka Electro-Commun. Univ., ³Grad. Sch. Of Eng., Osaka Electro-Commun. Univ) ○Mitsuru Watanabe,¹ Yuro Saegusa,² Naoaki Ito,² Hiroyuki Enomoto^{2,3} Seiji Watase¹

We have been investigating the deposition of metal oxides by electrochemical method. Electrodeposition is a simple method, which is able to carry out under ambient condition of aqueous solution with relatively inexpensive apparatus. We have achieved the formation of transparent titanium oxide thin film on a transparent electrode by electrodeposition. In this report, we have tried the formation of transparent multilayer of titanium oxide and molybdenum oxide and achieved to obtain transparent $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ tri-layer structure. Such structure is potentially optic material because the difference of refractive index between titanium oxide and molybdenum oxide is sufficiently large. Since both TiO_2 and MoO_3 as-deposited films are amorphous, heat treatment of the films is required for the crystallization. Although MoO_3 layer will be broken by usual crystallization, transparent tri-layer structure could be obtained because MoO_3 layer was supported by TiO_2 layer in the both sides. Their formation conditions and optical properties will be reported.

Keywords : Electrodeposition; Transparent oxide films; Titanium oxide; Molybdenum oxide; Optic materials

電解析出法は比較的簡素な装置を用いて室温の水溶液から電極上に析出させる手法であり、我々はそれを用いて金属酸化物の析出について検討してきた。我々はこれまで、電解析出法によって透明電極上に透明な酸化チタン膜を形成することに成功している。今回、酸化チタンと酸化モリブデンの透明な積層体について検討した結果、 $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ という3層の構造体を作製することができた。酸化チタンと酸化モリブデンは比較的大きな屈折率差があるため、このような構造体は光学材料として利用できる可能性がある。As Depo の膜では酸化チタン、酸化モリブデンはいずれもアモルファスであり、結晶化のために熱処理が必要である。特に、酸化モリブデンは結晶化の際に膜が崩壊してしまうため、酸化チタン膜に挟んだ状態で熱処理を行うことで透明な構造体を得られた。構造体の作製条件やその光学特性について報告する。



水中におけるメカノ殺菌効果評価法の検討

(千葉工大院¹・産総研²) ○鳥羽 悟史^{1,2}・山野 凌^{1,2}・宮崎 ゆかり²・根岸 信彰²・黒崎 直子¹

Study of evaluation method for the mechano-bactericidal effect in water (¹ Graduate School, Chiba Institute of Technology, ² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Satoshi Toba,^{1,2} Ryo Yamano,^{1,2} Yukari Miyazaki,² Nobuaki Negishi,² Naoko Kurosaki,¹

Particularly in developing countries, drinking water contaminated with microorganisms is a significant issue, leading to the spreading of infectious diseases. This is due to economic factors such as the lack of water purification facilities. Meanwhile, developing countries have high solar radiation levels, so it's thought that water purification by inexpensive titanium dioxide photocatalysts using sunlight is feasible. However, there is a problem that the performance of photocatalytic disinfection is affected by weather conditions such as low UV radiation. Therefore, we focused on mechano-bactericidal phenomenon¹⁾. This effect is a phenomenon that which bacteria are sterilized when they pierce the needle structure. By supporting them on photocatalysts, we expect that mechano-bactericidal effect and photocatalytic sterilization will become a water purification technology unaffected by weather conditions.

This study evaluated the mechano-bactericidal effect using aragonite of needle structure supported on photocatalysts. Currently, little is known about the mechano-bactericidal effect in water and there is no established evaluation method. Therefore, an evaluation method for the mechano-bactericidal effect in water was investigated. As a result, the quantitative PCR method can be used to detect eluted DNA outside the bacteria due to the effect, and it is useful as an evaluation method for that effect in water.

Keywords: waterborne disease, photocatalyst, mechano-bactericidal effect, water purification, aragonite

途上国を中心に微生物汚染された飲料水による水系感染症が問題となっている。この原因として、経済的要因による水浄化設備の未整備が挙げられる。一方で、途上国は日射量が多いことから、太陽光を利用した安価な酸化チタン光触媒による水浄化が可能と考えられている。しかし、光触媒殺菌の性能が紫外線低照射時など天候に左右される問題がある。そのため、光触媒に針状構造を担持し、針状構造に細菌が刺さることで殺菌される現象であるメカノ殺菌効果¹⁾を付与することで、天候に左右されない水浄化技術になると期待できる。

本研究では、光触媒に担持した針状アラゴナイトの水中におけるメカノ殺菌効果の評価を行った。今まで水中におけるメカノ殺菌効果は殆ど知られておらず、確立された評価法がないことから、その評価法を検討した。その一つとして、定量 PCR によるメカノ殺菌効果由来の菌体外に溶出した DNA の検出を検討した。その結果、水中メカノ殺菌の評価法として定量 PCR は有用であることが確認された。

1) Ivanova, E. P. et al. *Small*, 8(16),2489-2494 (2012).

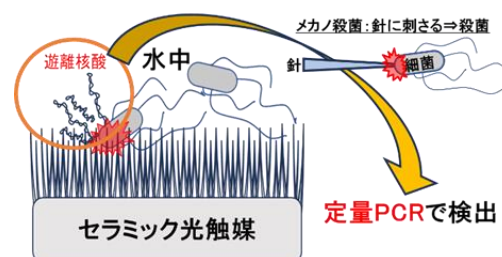


図. メカノ殺菌の概念図と研究概要

立体的に微細加工した温度応答性ハイドロゲルの動的な変形

(KUAS¹・早大²) ○長濱 峻介^{1,2}

Dynamic deformation of three-dimensionally microfabricated temperature-responsive hydrogels. (¹Nagamori Institute of Actuators, Kyoto University of Advanced Science, ²Future Robotics Organization, Waseda University)○Shunsuke Nagahama^{1,2}

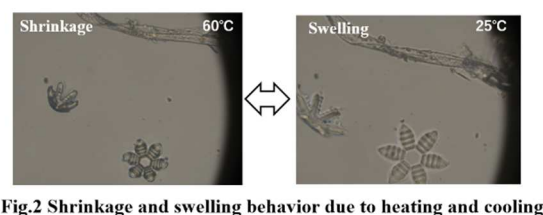
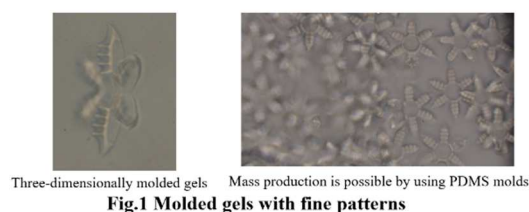
We fabricated a mass-producible mold by transferring a pattern fabricated by grayscale lithography onto a flexible material, and developed a method for fabricating a micro-structured hydrogel using the mold. Since polymerization using only stimuli-responsive polymers caused polymerization failure when using a mold made of PDMS¹⁾, the molded gel was obtained by polymerizing NIPAM gel in the mold using Agar gel, a physical cross-linked gel, as a scaffold.

Using this technique, a structure was fabricated in which the hydrogel had a pattern with different surface area on the top and bottom surfaces of the transfer, resulting in a difference in deformation during contraction and swelling by the temperature-responsive polymer and bending (Fig. 1; a pattern designed with a diameter of about 100 μm was used). Upon heating and cooling, the deformation behavior during heating and cooling in water was confirmed, as shown in Fig 2.

Keywords : Stimuli-responsive material; Hydro-gel; Micro-structure; Mold production;

グレースケールリソグラフィにより加工したパターンを柔軟材料に転写することで量産可能な型を製作し、その型を用いて微細構造を有するハイドロゲルを製作する手法を構築した。なお、PDMS で製作した型を用いた場合に刺激応答性ポリマーのみで重合すると重合不良を引き起こしたため¹⁾、物理架橋ゲルである Agar ゲルを足場として NIPAM ゲルを型内で重合することで成型されたゲルを得た。

本技術を用いて、転写上面と下面で表面積の異なるパターンをハイドロゲルに持たせることで、温度応答性高分子による収縮・膨潤時の変形量の差が生じ屈曲する構造を製作した（図 1。直径 100 μm 程度で設計したパターンを使用した）。加熱及び冷却により、図 2 のように水中での加熱・冷却時に変形する挙動が確認できた。



- 1) Polymerization failure when using PDMS molds has been reported. Shunsuke Nagahama, 71st SPSJ Annual Meeting, 2P3B021, 2022

ジスルフィド化合物を用いた揮発性硫黄化合物の分離分析法の検討

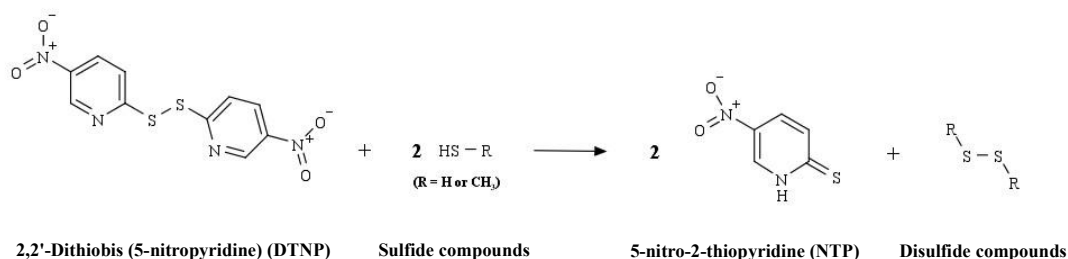
(東北工大院工¹⁾・○三浦 秀太¹・丸尾 容子¹

Separation and analysis of volatile sulfur compounds using disulfide compounds (¹*Graduate School of Engineering, Tohoku Institute of Technology*) ○Shuta Miura,¹ Yasuko Yamada Maruo¹

Hydrogen sulfide and methyl mercaptan, volatile sulfur compounds (VSCs) in exhaled breath, are known as biomarkers of periodontal disease. They have similar chemical structures, making them difficult for selective detection on various gas sensors, such as semiconductor gas sensors. We had developed a sensor element for VSC using a reaction between 2,2'-Dithiobis (5-nitropyridine) (DTNP) and VSC on fiber substrates. In this study, we focused on the reactivity and adsorption properties of hydrogen sulfide and methyl mercaptan on the sensor. When the sensor element was exposed to hydrogen sulfide and methyl mercaptan, respectively, both reacted with DTNP to generate 5-nitro-2-thiopyridine (NTP). The differences were observed in adsorption rate and NTP production rate between hydrogen sulfide and methyl mercaptan. Based on the results, we investigated a separation and analysis method for both chemicals and aimed to develop gas sensors capable of selective detection.

Keywords: *Materials chemistry; Colorimetric analysis; Adsorption; Volatile sulfur compounds; Separation.*

呼気中に含まれる揮発性硫黄化合物である硫化水素及びメチルメルカプタンは歯周病のバイオマーカーとして知られている。それらは化学構造が類似しており、半導体ガスセンサをはじめとした様々なガスセンサにおいてそれらを選択的に検出することが困難となっている¹⁾。本研究では、ジスルフィド化合物である 2,2'-Dithiobis (5-nitropyridine)(DTNP)と繊維基板を組み合わせることでガスセンサを作製し、ガス状硫化水素及びメチルメルカプタンのガスセンサに対する反応性、吸着特性の違いに着目した。作製したガスセンサを硫化水素及びメチルメルカプタンにそれぞれ曝露したところ、両者ともに DTNP と反応を示し、5-nitro-2-thiopyridine (NTP)が生成された。また、作製したガスに対する吸着速度、NTP 生成速度に有意差が見られた。これらを用いて両物質の分離分析法を検討し、選択的に検出可能なガスセンサを開発することを目的とした。



- 1) K. Lim et al. *Sensors and Actuators: B. Chemical* 2021, 348, 130665.

多孔材料センサを用いたアセトン検出方法における基板種の検討

(東北工大院工¹・東北工大²) ○村山 海斗¹・丸尾 容子¹・坂野 聖²

Effect of substrates on an acetone detection using porous material-substrate sensors (¹*Graduate School of Engineering, Tohoku Institute of Technology*, ²*Tohoku Institute of Technology*) ○ Kaito Murayama,¹ Yasuko Yamada Maruo,¹ Sei Sakano²

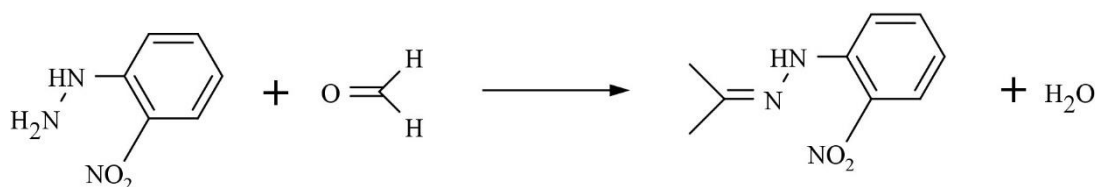
Human exhaled breath contains a variety of volatile organic compounds, some of which are associated with specific diseases. Since acetone in exhaled breath is associated with diabetes and lipid metabolism, we are developing a simple sensor element that could be a tool for health monitoring using the colorimetric reaction between acetone and nitrophenylhydrazine (NPH). In this study, we have evaluated the effect of substrate material on the sensor's performance. Three types of material were tested.

In the case of cellulose, the NPH reacted with the cellulose, and a spectral change was observed without exposing to acetone atmosphere. For a porous glass substrate, spectral changes dependent of the acetone concentrations were observed, and acetone could be detected in a short time with high sensitivity. When a quartz substrate containing organic binder was used, spectral changes similar to that of porous glass were observed, however the sensitivity was low (<one-tenth), and that thought to be different surface area.

Keywords : Acetone; Colorimetric Analysis; Porous Material

人間の呼気には様々な揮発性有機化合物が含まれており特定の疾患と関連のある物質が存在している。呼気に含まれるアセトンには糖尿病や脂質代謝に関連があることから、これを利用し健康管理のツールとして用いることのできる簡易センサを開発している。本研究では簡易センサにおいて検出に用いるアセトンとニトロフェニルヒドラジンの比色反応に及ぼす基板材料の影響について、3種類の材料を用いて評価したのでその結果を報告する。

セルロースの基板では検出試薬がセルロースと反応しアセトンを曝露せずともスペクトル変化が見られ、アセトンセンサに用いることは不可能という結果となった。次に多孔質ガラスを用いた結果、短時間かつ高感度にアセトンを検出可能であるという結果が得られた。さらに有機バインダー入り石英基板を用いた結果、多孔質ガラスと似たスペクトル変化が見られたが表面積が狭いことも起因し、感度は多孔質ガラスの数分の一となった。



アカデミックプログラム [ポスター] | 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー：ポスター

📅 2024年3月19日(火) 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)

[P2-2am] 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー

◆ 日本語

[P2-2am-01]

膨潤した繊維構造を有する硫酸エステル化セルロースパルプの合成と完全孤立型セルロースナノファイバーへの応用

○西村 朱十¹、大塚 園果¹ (1. 丸住製紙株式会社)

◆ 日本語

[P2-2am-02]

セルロースナノファイバーと紫外線吸収剤を利用した木材用水性塗料の開発と評価

○久間 俊平¹、田栗 有樹¹、帆秋 圭司¹、矢野 昌之¹ (1. 佐賀県工業技術センター)

◆ 日本語

[P2-2am-03]

フィチン酸カルシウム焼成物の結晶相に対する添加カルシウム塩の影響

○前田 和紀¹、青戸 義希¹、道志 智¹ (1. 地方独立行政法人 大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

[P2-2am-04]

透明な硫酸エステル化セルロースパルプ水分散液の調製

○森光 さくら¹、西村 朱十¹ (1. 丸住製紙株式会社)

◆ 日本語

[P2-2am-05]

リグニンの効率的分解法の開発とその応用に関する研究

○小島 翼¹、榎間 由幸¹、山田 知宏²、前川 博史²、土江 松美³、若松 寛⁴ (1. 米子工業高等専門学校、2. 長岡技術科学大学、3. 大阪公立大学、4. 岡山理科大学)

◆ 日本語

[P2-2am-06]

ポリエチレングリコール修飾リグニンの抗菌作用の検討

○三上 あかね¹、高木 美空¹、原 汀¹、山下 俊¹ (1. 東京工科大学)

◆ 日本語

[P2-2am-07]

エポキシ化水産油から作製したネットワークポリマーの機械特性とバイオベース複合材料の作製

○井上 陽太郎¹ (1. 大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

[P2-2am-08]

アゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸を配位子とする各種金属イオンを用いたMOFsの合成

○加賀谷 哲平¹、古川 茂樹¹ (1. 日本大学生産工学部)

◆ 日本語

[P2-2am-09]

環境水中の病原性ウィルスの簡易検出方法の開発とその応用

○植木 柚¹、高村 岳樹¹ (1. 神奈川工科大学)

◆ 日本語

[P2-2am-10]

カーボンナノチューブを担体とした担持Ni触媒の調製と還元反応への耐久性評価

○青木 唯夏¹、外山 直樹¹、木村 寛恵²、照井 教文²、古川 茂樹¹ (1. 日本大学、2. 一関工業高等専門学校)

◆ 日本語

[P2-2am-11]

球状中空シリカ担持遷移金属触媒の合成とその p -ニトロフェノールの還元反応

○上嶋 真季¹、出口 健三²、大木 忍²、最上 祐貴²、外山 直樹¹、古川 茂樹¹ (1. 日本大学、2. 物質・材料研究機構)

◆ 日本語

[P2-2am-12]

アミノ基を有するシリカを用いた低濃度CO₂の回収

○廖 瀚声¹、山添 誠司¹、吉川 聡一¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

[P2-2am-13]

固液相変化を用いた低濃度二酸化炭素の高効率回収放出システム

○LI XUANBING¹、CAO FURONG¹、吉川 聡一¹、山添 誠司¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

[P2-2am-14]

ボトルキャップからの有機溶媒抽出物の分析

○中川 景介¹、岩本 侑季美¹、古谷 昌大¹、片岡 智哉² (1. 福井高専、2. 愛媛大学)

◆ 日本語

[P2-2am-15]

ベトナムホーチミンの異常なオゾン濃度変動の原因解明

○竹中 規訓¹、藤井 佑介¹、Hien To Thi² (1. 大阪公立大学、2. ベトナム国家大学)

◆ 日本語

[P2-2am-16]

自然界の雪氷面における二酸化炭素からの亜硝酸生成

○日下 安里紗¹、山村 綺音¹、藤井 佑介¹、野口 泉²、本吉 弘岐³、佐藤 啓市⁴、竹中 規訓¹ (1. 大阪公立大学大学院、2. 北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 エネルギー・環境・地質研究所、3. 国立開発研究法人 防災科学技術研究所 雪氷防災研究センター、4. アジア大気汚染研究センター 大気圏研究部)

◆ 日本語

[P2-2am-17]

メソポーラス球状中空シリカ-チタニアの合成とそのメチレンブルー分解および水素生成反応

○外山 直樹¹、水村 光希¹、林 亜咲¹、古川 茂樹¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P2-2am-18]

*Microchloropsis gaditana*の油脂蓄積量とTriglyceride lipase遺伝子発現量に関する研究

○渡邊 歩¹、小森谷 友絵¹、古川 茂樹¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P2-2am-19]

テオフィリンパラジウム触媒を用いた銅フリー菌頭カップリング反応

○貝掛 勝也¹、新郷 明日真¹、金 仁華¹ (1. 神奈川大学)

◆ 日本語

[P2-2am-20]

水熱条件下でのポリ塩化ビニルの脱クロロ化反応における、可塑剤、添加剤、安定化剤の影響

○細川 さとみ¹、Douglas Hungwe¹、杉山 賢次¹、山崎 友紀¹ (1. 法政大学)

◆ 日本語

[P2-2am-21]

種々のバイオマスを基体とする陽イオン交換樹脂の合成と金属イオン吸着特性

○秋永 拓未¹、井垣 侑生¹、池田 琉稀¹、宮内 俊幸²、爾見 優子² (1. 中部大院工、2. 中部大工)

◆ 日本語

[P2-2am-22]

抗菌スパイク粒子のベイズ最適化を活用したフロー合成条件検討

○中江 隆博¹、伊藤 聡¹ (1. 株式会社K R I)

◆ 日本語

[P2-2am-23]

水棲生物からの抽出液を使用した色素増感太陽電池の作製および評価

○小松 真治¹ (1. 東海大学)

膨潤した繊維構造を有する硫酸エステル化セルロースパルプの合成と完全孤立型セルロースナノファイバーへの応用

(丸住製紙) ○西村 朱十・大塚 園果

Synthesis of sulfated cellulose pulp with a swollen fiber structure and application to completely dispersed cellulose nanofibers (*Marusumi Paper Co., Ltd.*) ○Ayato Nishimura, Sonoka Otsuka

Cellulose nanomaterials, such as cellulose nanofibers (CNFs) and cellulose nanocrystals (CNCs), have been prepared by the combination of chemical modification of cellulose pulp (CP) and its difibrillation. Chemically modified CPs can disintegrate a completely dispersed CNFs with a fiber width of 3-4 nm, which is the smallest unit of a cellulose fiber. CNFs have attracted attention as promising natural nanofibers with various useful properties, including extremely high aspect ratio, high stiffness, and low thermal expansion. In this study, sulfated CPs (SCPs) were synthesized by a CP/sulfamic acid/urea reaction system, and their fiber morphology was investigated. SCPs were synthesized by absorbing an aqueous solution of sulfamic acid ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, 0.62 mmol) and urea (H_2NCONH_2 , 0.25-2.5 mmol) onto CPs (100 g), removing water by drying, and reacting at 393 K for 30 min. In addition, the fiber morphology of SCPs is discussed in terms of the relationship between fiber shape and water retention value, which affects the defibration behavior of CNFs.

Keywords : Cellulose; Sulfation; Cellulose Nanofiber; Swollen Fiber Structure

近年、製紙原料のセルロースパルプ (CP) を用いたナノマテリアル調製に関する研究が数多くなされている¹⁾。本研究では、CP を硫酸エステル化した硫酸エステル化 CP (SCP) を合成し、繊維特性を評価した。さらに SCP スラリーを高圧ホモジナイザーで微細化処理 (解繊) しセルロースナノファイバー (CNF) への応用も行った。

SCP は水を介してスルファミン酸 ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, 0.62 mmol) と尿素 (H_2NCONH_2 , 0.25-2.5 mmol) を CP (100 g) に担持させ、393 K で 30 分反応させることにより高収率で得た。SCP の硫酸エステル基導入は 0.79-1.33 mmol/g であった。加えて、スルファミン酸 ≧ 尿素 (モル比) で得られた SCP は繊維幅方向への膨潤が観察された (**Figure 1**)。この膨潤繊維構造はパルプ保水度の向上に寄与していた。0.6 wt% SCP スラリーを 60 MPa で解繊したところ、5 回の処理以内に繊維幅 3-4 nm の CNF が得られた。この CNF 分散液はヘイズ 2% 以下の高透明性を示した。

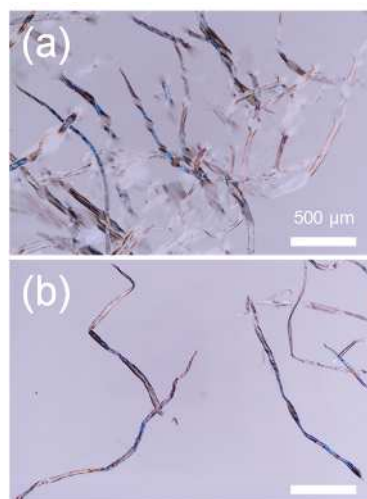


Figure 1 Optical micrographs of (a) SCPs and (b) original CPs.

1) Isogai, A.; Bergström, L. Preparation of cellulose nanofibers using green and sustainable chemistry. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2018**, 12, 15-21.

セルロースナノファイバーと紫外線吸収剤を利用した木材用水性塗料の開発と評価

(佐賀県工技セ¹) ○久間俊平¹・田栗有樹¹・帆秋圭司¹・矢野昌之¹

Development and evaluation of water-based paint for wood using cellulose nano fiber and ultraviolet absorber (¹*Industrial Technology Center of Saga*) ○Shunpei Kuma¹, Yuki Taguri¹, Keiji Hoaki¹, Masayuki Yano¹

There are increasing needs for wood paints that have a low environmental impact as well as woody feel and high weather resistance. However, transparent water-based paints that do not impair the woody feel and have a low environmental impact have a problem with weather resistance. In this study, water-based paints were developed with silicone, which has good weather resistance, as the main component and biomass-derived additives with low environmental impact were added. As additives, cellulose nano fiber (CNF), which is derived from bamboo and has high strength, high elasticity, and ferulic acid (figure1), which is manufactured from rice bran and has UV absorption ability and antioxidant properties, were added. In practice, a paint mixture of silicone emulsion and CNF was applied to quartz glass. As a result, transmittance was reduced due to light scattering. The addition of ferulic acid further reduced the transmittance due to absorption of ultraviolet rays (figure2). Next, after the aqueous paints were applied to the wood, the wood was irradiated with ultraviolet light. The results of the evaluation of the color change over time, painted wood's changes were suppressed.

Keywords : cellulose nano fiber; ultraviolet absorber; water-based paint

木材用塗料について、木質感や高耐候性等の性能と共に低環境負荷であることが求められている。しかし、木質感を損なわず低環境負荷である透明系水性塗料は、耐候性に課題がある。本研究では、耐候性に優れるシリコーンを主成分とし、低環境負荷のバイオマス由来添加剤を加えた水性クリア塗料を開発した。添加剤として、竹由来で、高強度・高弾性の性能を有するセルロースナノファイバー (CNF) 及び米ぬかより製造可能で、紫外線吸収能や酸化防止機能を有するフェルラ酸 (図1) 等を添加した。

実際に、シリコーンエマルジョンと CNF を混合した塗料を石英ガラスに塗布した。その結果、光散乱により透過率は低下した。また、さらにフェルラ酸を添加することで紫外線が吸収され、より透過率は低下した (図2)。次に、それらの水性塗料を木材に塗布した後、紫外線を照射した。色の経時変化を評価した結果、塗装木材の変色を抑制することができた。

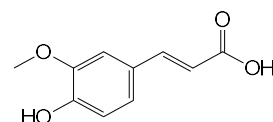


図1 フェルラ酸の構造式

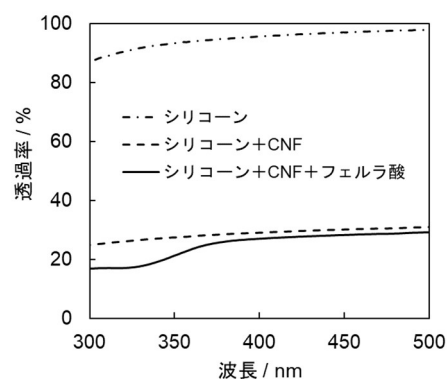


図2 塗膜の透過率

フィチン酸カルシウム焼成物の結晶相に対する添加カルシウム塩の影響

(大阪技術研) ○前田 和紀・青戸 義希・道志 智

Effect of calcium salt additives on the crystal phase of calcined calcium phytate (Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)○Kazuki Maeda, Yoshiki Aoto, Satoru Dohshi.

Calcium phosphates have been used in a variety of applications such as biomaterials, catalyst supports, and fluorescent materials. Hence, sustainable synthesis methods of calcium phosphates have been developed with natural calcium sources such as eggshells. However, natural phosphorus sources were rarely used for the synthesis of calcium phosphates. In this study, phytic acid found in plants was used as a biomass-phosphorus source, and the synthesis conditions of calcium phosphate using phytic acid were investigated. Calcium phytate was synthesized by the reaction of phytic acid with calcium chloride. Moreover, calcium phytate was mixed with various calcium salts (calcium chloride, calcium carbonate, and calcium oxide) to adjust the Ca/P ratio, and the mixture was calcined for 3 h in air at 1100 °C. When the Ca/P ratio was adjusted to 1.67, the X-ray diffraction patterns of the products were consistent with β -tricalcium phosphate (β -TCP), hydroxyapatite (HAP), and calcium oxide, respectively (Figure 1). However, the ratio of β -TCP to HAP for three products was changed dependent on the kind of the calcium salt additives, indicating that calcium salt additives can affect the reaction selectivity in the calcination process.

Keywords : Phytic acid; Calcium phosphates; Biomass

リン酸カルシウムは生体材料など様々な場面で用いられているが、持続可能なリン原料を用いたリン酸カルシウムの合成法は限られている。本研究では、植物バイオマスのフィチン酸をリン資源として活用したリン酸カルシウムの合成ルートについて検討した。まず、フィチン酸と塩化カルシウムを水溶液中で反応させてフィチン酸カルシウムを合成し、リン酸カルシウムの合成原料とした。続いてCa/P比を調整するためにフィチン酸カルシウムと各種カルシウム塩

(塩化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム)を物理混合した後、空气中で1100 °C、3時間焼成し、得られた生成物をX線回折によって定性した。Ca/P比を1.67に調整した場合、生成物は、ハイドロキシアパタイト、リン酸三カルシウム、および少量の酸化カルシウムであった。しかし、その生成比率は混合したカルシウム塩によって異なっており(図1)、添加塩が生成物の選択性に影響を与えることがわかった。

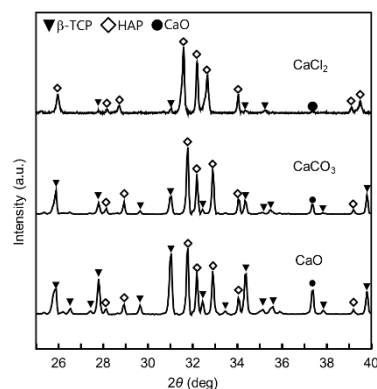


Fig. 1: XRD patterns of synthesized calcium phosphates from precursors containing different calcium salt.

透明な硫酸エステル化セルロースパルプ水分散液の調製

(丸住製紙) ○森光 さくら・西村 朱十

Preparation of transparent sulfated cellulose pulp dispersion (*Marusumi Paper Co., Ltd.*) ○ Sakura Morimitsu, Ayato Nishimura

Cellulosic fiber surface modification has attributed attention to an important technology for the preparation of cellulose-derived materials. Cellulose pulps (CPs), one of the most important abundant materials that can be easily produced in large quantities by pulping method using wood chips, figure fiber shape that the fiber length 1-3 mm and width 20-40 μm . In this study, we performed a sulfation of CP to synthesize sulfated cellulose pulp (SCP) with functional properties. The sulfation was performed as follows. CP was soaked in an aqueous solution mixed with sulfamic acid and urea. The mixture was heated in an oven for 3 h to remove water. After the drying process, the dried CP material containing sulfamic acid and urea was reacted in an oven at 140°C for 30 min, and washed with pure water and sodium bicarbonate. The SCP was adjusted at 0.6 wt% using pure water. The SCP showed high dispersibility in water and transparency.

Keywords : Cellulose; Cellulose Pulp; Sulfation; Swollen Fiber Structure; Transparency;

近年、セルロースパルプ (CP) の水酸基を化学修飾させることによって、新たな特性を見出すという研究結果が報告されている¹⁾。本研究では、CP にスルファミン酸と尿素を使った硫酸エステル化法を応用することで、硫酸エステル化セルロースパルプ (SCP) の合成を試みた。さらに SCP の繊維形態や分散液物性の評価を行った。

SCP の合成は、スルファミン酸と尿素を混合した水溶液に CP を含浸させ、水分を完全に飛ばした後、140°C で 30 分間加熱反応して行った。純水を用いて 0.6 wt% に調製した SCP 分散液を、石英セルに入れて 1 分間静置後の様子を観察した (**Figure 1**)。その結果、SCP は水中で未反応の CP に比べ高い分散性を維持していた。また、分散液の透明性について注目すると、SCP 分散液は高い透明性を有していることが示された。

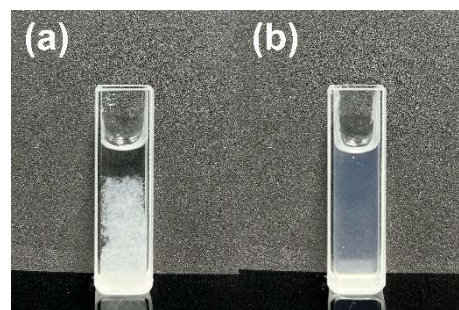


Figure 1 Dispersibility evaluation of (a) original CP and (b) SCP.

1) Yang, X.; Biswas, S. K.; Han, J.; Tanpichai, S.; Li, M. C.; Chen, C.; Sailing, Z.; Atanu K. D.; Yano, H. Surface and interface engineering for nanocellulosic advanced materials. *Advanced Materials* **2021**, 33(28), 2002264.

リグニンの効率的分解法の開発とその応用に関する研究

(・米子高専物質¹・長岡技科大²・大阪公大³・岡山理大⁴) ○小島 翼¹・櫻間 由幸¹・山田 知宏²・前川 博史²・土江 松美³・若松 寛⁴

Research on the development of an efficient degradation method for lignin and its application
(¹National Institute of Technology, (KOSEN) Yonago College, ²Nagaoka University of Technology, ³Osaka Metropolitan University, ⁴Okayama University of Science) ○Tsubasa Kojima¹, Yoshiyuki Uruma¹, Tomohiro Yamada², Hirofumi Maekawa², Matsumi Doe³, Kan Wakamatsu⁴

Woody biomass is attracting attention as a new biomass resource that may replace fossil resources. Lignin is one of the woody biomasses and an aromatic polymer in the cell walls of wood. Lignin has a complex structure makes it difficult to decompose and is currently not completely utilized. In general, lignin degradation is costly, requiring a lot of energy and chemicals. Therefore, it is necessary to develop an efficient and inexpensive lignin degradation method for utilizing lignin. Lignin is an aromatic polymer with phenylpropanoid as the basic unit, and about 50% of the bonds between unit to unit are β -O-4.¹⁾ In this study, four different lignin models with β -O-4, 2-(2-methoxyphenoxy)-1-phenylethanol (**1a**), 2-(2-methoxyphenoxy)-1-(4-methoxyphenyl)ethanol (**1b**), Guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether (**1c**), 1-(3, 4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-1, 3-diol (**1d**), were degraded by organic electrolysis, and the structure of the degradation products and the degradation mechanism of β -O-4 were clarified. ²⁾ Furthermore, electrolysis was performed on three isolated lignin samples, successfully achieving the cost-effective and efficient decomposition of lignin compared to conventional decomposition methods.

Keywords : Lignin, Organic Electrolytic Reaction, Carbon Electrode, Lignin models, β -O-4

木質バイオマスは化石資源に代わる新たなバイオマス資源として注目されている。リグニンは木質バイオマスの一つで、木材の細胞壁中に存在する芳香族高分子であり複雑な構造をしているため分解されにくく、現在では完全に利用されていない。一般的にリグニンの分解は多くのエネルギーと薬品を必要とするため利用にはコストがかかる。そのため木質資源の有効利用にはリグニンの安価で効率的な分解法の開発が必要である。リグニンはフェニルプロパノイドを構造単位とする芳香族高分子でありその単位間結合は約 50%が β -O-4 結合である。¹⁾本研究では β -O-4 結合を有する 4 種類のリグニンモデル 2-(2-methoxyphenoxy)-1-phenylethanol (**1a**), 2-(2-methoxyphenoxy)-1-(4-methoxyphenyl)ethanol (**1b**), Guaiacylglycerol - β - guaiacyl ether (**1c**), 1-(3, 4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-1, 3-diol (**1d**)を有機電解法によって分解し、分解物の構造と β -O-4 結合の分解メカニズムを明らかにした。²⁾さらに、3 種類の単離リグニンの電解を行い従来の分解法より低コストで効率的にリグニンの分解に成功した。

1) Chakar, F. S; Ragauskas, A. J. *Ind. Crops. Prod.*, **2004**, 20, 131-141.

2) Y. Uruma, T. Yamada, T. Kojima, T. Zhang, C. Qu, M. Ishihara, T. Watanabe, K. Wakamatsu, and H. Maekawa, *RSC Adv.*, **2023**, 13, 17991-18000.

ポリエチレングリコール修飾リグニンの抗菌作用の検討

(東京工科大¹)○三上 あかね¹、高木 美空¹、原 汀¹、山下 俊²

Antibacterial activity of Polyethylene Glycol (PEG)-Modified Lignin (¹*Department of Medical Technology, School of Healthsciences,* ²*Graduate School of Bionics, Computer and Media sciences, Tokyo University of Technology*)○Akane Sakaguchi-Mikami¹, Miku Takagi¹, Nagisa Hara¹, Takashi Yamashita²

Lignin, a major component of wood, is a polyphenolic polymer and its molecular structure varies depending on the plant species and the extraction process. Glycol lignin (GL) is extracted from Japanese cedar with polyethylene glycol. Since GL has less structural heterogeneity as well as high thermal stability, it has been thus expected as a sustainable alternative to petroleum polymer materials. Our previous study showed that a GL-containing plastic had a significant antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*, and its potential as a novel antibacterial plastic material. The mechanism for GL antibacterial activity is, however, still unclear.

Here, we report the antibacterial evaluation of free GL to investigate the potential of GL as a novel antibacterial substance and a functional plastic material. The number of viable Gram-positive (G+) and -negative(G-) bacteria significantly decreased by incubation in GL-containing solution, indicating that free GL had antibacterial activity against both G+ and G- bacteria. On the other hand, the antibacterial effect of GL-containing plastics varied depended on the polymer types, suggesting that GL affinity of polymer components and the surface structure of a plastic may affect its antibacterial function. Further studies on GL antibacterial mechanisms may enable its application as antibacterial substances and plastic materials.

Keywords : *Lignin, Antibacterial activity, Functional plastic materials*

植物細胞壁構成成分であるリグニンはフェノール性高分子化合物であり、由来植物種及び抽出法によって異なる分子構造を持つ。ポリエチレングリコール(PEG)を用いて抽出されたスギ由来 PEG 修飾グリコールリグニン(glycol lignin; GL)は、高い均一性と耐熱性を有し、プラスチック代替素材等として応用が期待されている。演者らはこれまでに、数種類の GL 含有プラスチックがグラム陽性細菌に対して抗菌活性を有することを示したが、その抗菌作用機序は明らかになっていない。そこで本研究では GL 単体の細菌に対する抗菌作用の評価を行い、GL の新規抗菌性物質及び機能性樹脂素材としての検討を行った。まずグラム陽性及び陰性細菌を GL 添加溶液中にてインキュベートしたところ非添加溶液に比べて生菌数の減少が見られ、GL がグラム陽性及び陰性細菌に対して抗菌性を有することが示された。また、GL 含有プラスチックに細菌培養液を添加しインキュベート後、プラスチック表面から回収された生菌数は、複数のポリマーにおいて、GL 含有量増加に伴って著しく減少し、その挙動はポリマー及び細菌の種類によって異なった。これらの結果から、ポリマー素材と GL の親和性、また評価材表面構造の違いが GL 含有プラスチックの抗菌作用に影響することが示唆された。今後、GL の抗菌活性機序の詳細解析を行うことで高抗菌性 GL の開発及び GL の抗菌性樹脂素材としての応用が期待される。

エポキシ化水産油から作製したネットワークポリマーの機械特性の評価とバイオベース複合材料の作製

(大阪技術研) ○井上 陽太郎

Mechanical properties of network polymers based on epoxidized marine oil and preparation of bio-based on composite materials (Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Yohtaro Inoue

Epoxidized fish oil (EFO) and epoxidized whale oil (EWO) were prepared by introducing epoxy groups to fish oil and whale oil rich in polyunsaturated fatty acids. Then EFO or EWO were mixed 4-methylcyclohexane-1,2- dicarboxylic acid anhydride (MHPA) and were cured to obtain network polymers. The breaking stress of the network polymer synthesized by EFO and 0.65 eq MHPA showed about 9.0 MPa. Paper (cellulose) was impregnated with EFO and MHPA solution, and were cured to obtain bio-based composite materials.

[緒言] 魚油は、フィッシュミールの製造過程で生産され、主に養殖魚飼料添加用油脂として利用されている。また、水産加工残滓(魚あら)を原料として魚油は製造されている。同じく水産動物油である鯨油は、かつては、灯火用、潤滑剤、農業資材など多岐にわたり使用され身近な存在であった。現在は鯨肉生産が主であり、鯨肉加工時に排出される鯨油は産業廃棄物として廃棄され、ほとんど活用されていない。水産廃棄物リサイクルの効率化はゴミ減量化の進展と食品廃棄物の再生利用の増大に直結するため、魚油および鯨油の高度利用に伴う付加価値の向上が望まれている。

[結果および考察] 図1に示すようにエポキシ化魚油(EFO) およびエポキシ化鯨油(EWO) を合成した。次に、EFOのエポキシ基に対し、0.5当量の4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物(MHPA)および1wt%の2-エチル-4-メチルイミダゾール(EMI)を混合し、80℃で3時間、続いて140℃で24時間加熱したところ、透明性を有し柔軟な熱硬化性樹脂を得た。得られた熱硬化性樹脂について引張試験を行ったところ、EFO-0.5eqMHPAでは、破断強度が約7.0MPaを示し、EWO-MHPAでは破断強度は約5.3MPaを示した。さらに、EFO-0.65eqのとき、破断強度は9.0MPaまで向上した(Fig. 2)。さらに、EFOおよび1wt%の熱潜在性硬化剤を含浸させ、熱プレス(150℃, 2hr, 2MPa)することにより、バイオベース複合材料を作製した(Fig. 3)。

[謝辞] JSPS 科研費 21K12318 の助成を受けて実施しました。

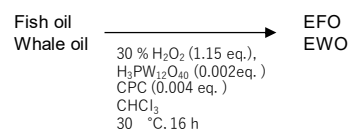


Fig. 1 Synthesis of EFO and EWO.

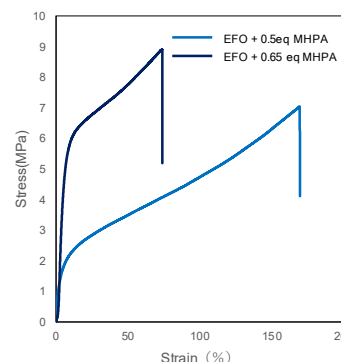


Fig. 2 Stress – strain curves of network polymers.

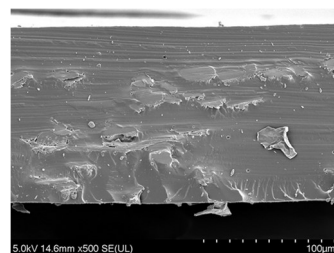


Fig. 3 SEM image of EFO-cellulose composite.

アゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸を配位子とする各種金属イオンを用いた MOFs の合成

(日本大学生産工学部¹⁾) ○加賀谷 哲平¹・古川 茂樹¹

Synthesis of MOFs using various metal ions with azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid ligands.

(¹College of Industrial Engineering, Nihon University) ○Teppei Kagaya,¹ Shigeki Furukawa,¹

We have focused on metal organic frameworks (MOFs), which have attracted attention as adsorbents that selectively adsorb atmospheric CO₂ and enable separation at low energy cost. In this study, we attempted to synthesized new MOFs with azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid (ADA) as a ligand, which are expected to undergo chromatic and structural changes¹⁾ during CO₂ adsorption. MOFs were synthesized using group 2 metal ions (M = Mg, Ca, Sr, Ba) and period 3 metal ions (Fe, Co, Cu, Zn) and Al, and their crystal structures, specific surface areas and CO₂ adsorption capacities were measured and compared. The results of CO₂ adsorption and desorption on MOF (M-ADA) by group 2 metal ions and ADA are shown in Figure 1. Among the group 2 metal ions, the Mg-MOF showed the highest value of CO₂ adsorption. Based on these results, it is suggested that this may be due to differences in the crystal structure of the metal ions. In addition, hysteresis adsorption/desorption behavior was observed depending on the interaction with the sorbent, confirming that the interaction between CO₂ and MOFs is not a simple physical adsorption.

Keywords : *Inorganic and Complex Chemistry, Organometallics Chemistry, Coordination Polymers, CO₂ Absorbent, MOFs*

我々は大気中の CO₂ を選択的に吸着し、エネルギーコストが低い分離を可能とする吸着材として注目されている金属有機構造体である MOFs (Metal Organic Frameworks)に着目した。

本研究ではアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸(ADA)を配位子とし、CO₂ の吸着時に色相変化に色相変化や構造変化¹⁾が期待できる新たな MOFs の合成を試みた。

MOFs の合成は、2 族の金属イオン(M = Mg, Ca, Sr, Ba)および第3 周期の金属イオン(Fe, Co, Cu, Zn), Al を用いて行い、両者の結晶構造や比表面積および CO₂ 吸着量の測定比較を行った。2 族の金属イオンと ADA による MOF(M-ADA)の CO₂ 吸脱着結果を図 1 に示した。2 族の金属イオンの中でも CO₂ の吸着量が高い値を示したのは、Mg-MOF であった。この結果を踏まえ金属イオンの結晶構造の違いに由来する可能性が示唆された。また、吸着質との相互作用によってヒステリシスな吸脱着の挙動が観測されたことから、CO₂ と MOFs 間の相互作用が単純な物理吸着ではない事を確認した。

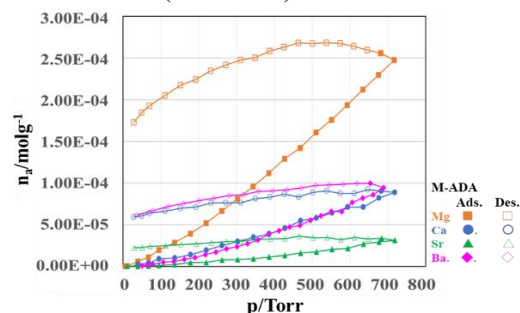


図 1 M-ADA の CO₂ 吸脱着等温線

1) Kun-Yu. Wang, Zhentao Yang, nature Protocols (2023) pp.604-625.

環境水中の病原性ウィルスの簡易検出方法の開発とその応用

(神奈川工科大学¹) 高村 岳樹¹・○植木 柚¹

Development of the detection method of pathogenic viruses in the environment water and its application (¹Kanagawa Institute of Technology) Takeji Takamura¹, ○Yuzu Ueki¹

Noroviruses (NoV) can contaminate water sources through sewage and survive for extended periods in the environment. This means they can accumulate in bivalves and other organisms in rivers, leading to human infection. To prevent the spread of disease and protect public health, it is crucial to analyze NoV in environmental water. Currently, the most common method for detecting NoV involves RNA extraction using the commercially available RNA kit, followed by rRT-PCR. However, this method can be complicated and time-consuming. We aimed to create a quick and easy method for detecting Norovirus. We discovered that RNA extraction using Chelex100, a simple nucleic acid extraction method, was effective for our purposes. In addition, using a microfluidic chip for real-time reverse transcription polymerase chain reaction (rRT-PCR) can reduce the operation time to 30 minutes. Currently, the sensitivity of this method is being verified, and researchers are testing its effectiveness in real-world samples.

Keywords : Environmental measurement, Pathogen

下水などを通じて環境水中に放出されたノロウイルス (NoV) は、同環境下で長期間生存することが知られている。そのため NoV は河川下流域の二枚貝等に濃縮され、最終的にヒトに対して感染を引き起こす可能性がある。このため、環境水中の NoV の分析は公衆衛生の観点や感染拡大状況を把握することに役立つことが期待される。現在の NoV の検出方法は、市販キットによる RNA 抽出、rRT-PCR 法が主流であるが、処理の煩雑さや判定結果を得るまでの時間が長いなどの欠点を有する。そこで、簡易かつ迅速な NoV の検出方法の開発について検討した。その結果、簡易な核酸抽出法として知られる Chelex100 を用い、かつマイクロ流路チップを用いる rRT-PCR 法を利用することで RNA 抽出から約 30 分で結果を得ることができた。同法の感度の確認、及び実環境試料からの回収について現在検討を行っている。

カーボンナノチューブを担体とした担持 Ni 触媒の調製と還元反応への耐久性評価

(日本大学¹・一関工業高等専門学校²) ○青木 唯夏¹・外山 直樹¹・木村 寛恵²・照井 教文²・古川 茂樹¹

Preparation of supported Ni catalysts using carbon nanotubes as supports and the investigation of their permanence in reduction reactions (¹*Nihon University*, ²*National Institute of Technology, Ichinoseki College*) ○Yuika Aoki,¹ Naoki Toyama,¹ Hiroe Kimura,² Norifumi Terui,² Shigeki Furukawa¹

Carbon nanotubes (CNTs) are used in various fields due to their unique structure and shape. When the CNTs are used as supports, the Ni catalyst are probably supported on the defective of the surface on the CNTs. In this study, we prepared supported Ni catalysts using multi-walled CNTs with many defective structures and evaluated their effect on the reduction reaction of *p*-nitrophenol. As a result of examining the concentration of Ni precursor supported on multi-walled CNTs, the catalyst prepared at 15 mass% shows high activity. Furthermore, this catalyst showed rate of decrease relative to the initial concentration of over 90% up to the 10th test, and was more permanent than the single-walled CNTs supported Ni catalysts as shown in Figure 1. **Keywords** : Carbon Nanotubes; Supported Catalysts; Reduction Reaction; Nickel

カーボンナノチューブ(CNTs)は、その構造および形状の特異性から、さまざまな分野に利用されている。CNTs を担体とした場合、Ni 触媒は CNTs の表面の欠陥に担持されることが考えられる。そこで本研究では、担体として欠陥構造の多い多層 CNTs を用いて担持 Ni 触媒を調製し、*p*-ニトロフェノールの還元反応に与える影響と耐久性について評価した。多層 CNTs に担持させる Ni 前駆体濃度について検討した結果、15 mass%で調製した触媒が高い活性を示すことがわかった。さらに図 1 に示すようにこの触媒は、10 回目まで 90%以上の減少率を示し、比較対象である単層 CNTs 担持 Ni 触媒より耐久性があることがわかった。

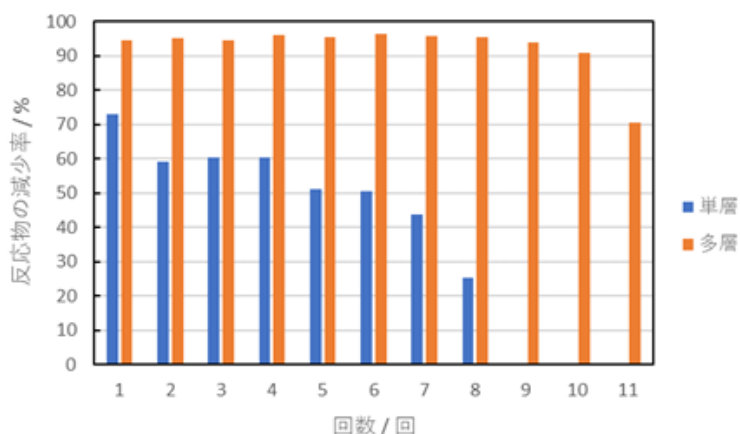


図 1 多層および単層 CNTs 担持 Ni 触媒を繰り返し使用したときの反応物の減少率

球状中空シリカ担持遷移金属触媒の合成とその *p*-ニトロフェノールの還元反応

(日本大学¹・物質・材料研究機構²) 上嶋真季¹・出口健三²・大木忍²・最上祐貴²・外山直樹¹・古川茂樹¹

Synthesis of silica hollow spheres supported on transition metal catalysts and their reduction of *p*-nitrophenol

(¹Nihon University, ²National Institute for Materials Science) Maki Ueshima¹, Kenzo Deguchi², Shinobu Ohki², Yuuki Mogami², Naoki Toyama¹, Shigeki Furukawa¹

Hollow spheres expected to increase the specific surface area due to the presence of hollow spaces. In this study, we synthesized transition metals such as Ni, Co, and Fe catalysts were supported on silica hollow spheres, and investigated the effects of their catalysts on the reduction reaction of *p*-nitrophenol. Silica hollow spheres were synthesized using polystyrene particles as templates. Ni, Co, and Fe precursors were supported on the surface of the synthesized silica hollow spheres using an impregnation method to obtain the desired supported catalysts. Co, Ni, and Fe catalysts supported on silica hollow spheres were evaluated in the reduction reaction of *p*-nitrophenol, and the first-order reaction rate constants were calculated as shown in Figure 1. From this result, the first-order reaction rate constant of Co, Ni, and Fe catalysts supported on silica hollow spheres were 0.0576, 0.0232, and 0.0002 min⁻¹, respectively. Meanwhile, the activation energy was calculated from the results of activities at various temperatures, it was confirmed that the value of the activation energy in the presence of Co supported catalyst was the lowest in the all catalysts.

Keywords : Silica Hollow Spheres; Transition Metal Catalysts; *P*-nitrophenol

球状中空体は、中空空間の存在により比表面積を増加させることが期待できる。本研究では、球状中空シリカに Co, Ni および Fe といった遷移金属を担持させた触媒の合成を行い、それぞれの触媒が *p*-ニトロフェノールの還元反応に与える影響について検討した。球状中空シリカは、ポリスチレン粒子をテンプレートした方法で合成した。合成した球状中空シリカに Co, Ni および Fe 前駆体を含浸法で表面に担持させ、目的の担持触媒を得た。これらの触媒を *p*-ニトロフェノールの還元反応で評価し、一次反応速度定数を算出した結果を図 1 に示す。この結果から、球状中空シリカ担持 Co, Ni および Fe 触媒の一次反応速度定数は、それぞれ 0.0576, 0.0232 および 0.0002 min⁻¹ であった。また、各温度で活性試験を行った結果から活性化エネルギーを算出したところ Co を担持させた触媒の値が最も低くなることを確認できた。

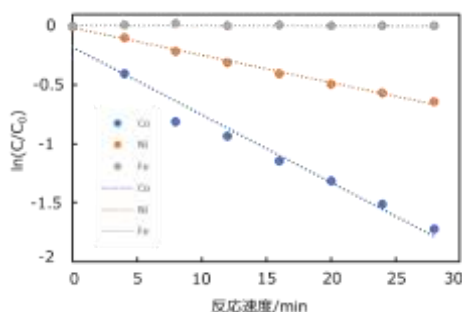


図 1 球状中空シリカ担持 Co, Ni および Fe 触媒を用いたときの一次反応速度式図

アミノ基を有するシリカを用いた低濃度 CO₂ の回収

(都立大院理) 廖瀚声, 吉川聡一, 山添誠司

Capture of low concentration CO₂ by using silica with amino groups

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University)

Hansheng Liao, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe

Direct air capture (DAC) that captures emitted low-concentration CO₂ directly from the atmosphere has achieved great attention in recent years. Solid CO₂ adsorbents, such as silica modified the surface with amines, are expected to be suitable for DAC due to their ease of recovery and regeneration, selectivity for CO₂ adsorption, and moisture resistance¹⁾. We have previously reported the solid CO₂ adsorbents with a high density of amines that was obtained by the sol-gel synthesis of silica having organic functional group, and following modification of the surface organic functional group with diamines²⁾. The resulting material can efficiently adsorb 400 ppm CO₂, desorb the captured CO₂ at 80°C with the absorption/desorption repeatedly out of degradation. As this method can be widely applied to compounds containing amino groups, this study examines the optimization of synthesis conditions, scale-up, and survey of types of amines modified, with the aim of developing silica materials with even greater low-concentration CO₂ adsorption performance. **Keywords:** Carbon dioxide, Low concentration, Silica gel, Amine functionalization, CO₂ Absorption/Desorption

これまでに排出された大気中の低濃度 CO₂ を直接回収する Direct Air Capture (DAC) が近年注目されている。シリカなどの表面にアミンを修飾した固体 CO₂ 吸着剤は、回収・再生が容易であり、CO₂ 吸着への選択性や耐湿性があるため DAC に向けた CO₂ 吸収剤として期待される¹⁾。我々はこれまでに、ゾルーゲル法により有機修飾シリカを合成し、表面有機鎖をジアミンで修飾することで、高密度なアミンを有する固体 CO₂ 吸着剤を報告してきた²⁾。得られた材料は 400 ppm の CO₂ を高効率で吸着し、回収した CO₂ を 80°C で脱離可能であり、繰り返し吸着・脱離に対しても劣化せず使用できる。本手法はアミノ基を有する化合物に広く適用できるため、本研究では、本手法の合成条件最適化、スケールアップ、及び用いるアミン種を検討し、更なる低濃度 CO₂ の吸着性能を有するシリカ材料の開発を検討した。

1) E. S. Sanz-Perez *et al.*, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11840.

2) 吉川, 片岡, 山添, 第 103 回日本化学会春季年会, K207-3pm-05.

固液相変化を用いた低濃度二酸化炭素の高効率回収放出システム

(都立大院理) ○李 烜冰, Furong Cao, 吉川 聡一, 山添 誠司

Highly efficient capture and release system of low-concentration carbon dioxide using solid-liquid phase change of diamine (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) Xuanbing Li, Furong Cao, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe

It is essential to establish a direct air capture (DAC) system that capture already emitted atmospheric CO₂ in order to reduce atmospheric CO₂ concentration. The solid-liquid phase separation type of amine absorbent, which captures CO₂ as a solid deposit, has attracted attention because of highly efficient reaction rate of amine absorbent with low-concentration CO₂¹⁾. We reported that a DMSO solution of diamine can absorb low-concentration CO₂ with high efficiency and can also release the captured CO₂ at a low temperature of 60°C²⁾. In this study, we developed a CO₂ absorption system based on gas-liquid contact between diamine and low-concentration CO₂ gas to achieve highly dense CO₂ capture. When 400 ppm CO₂ gas was distributed at 50 sccm to diamine (1.0 mmol), >99% CO₂ absorption efficiency was maintained for >13 h. The presentation will show the absorption of low concentration of CO₂ and desorption property of the captured CO₂ by this system.

Keywords: Absorption and desorption of carbon dioxide, low concentration of carbon dioxide, contact of gas and liquid phase

既に排出された CO₂ を回収し大気中の CO₂ 濃度を低減するには、大気中の CO₂ を直接回収する (DAC) システムの確立が必須である。CO₂ を固体析出物として回収する固液相分離型のアミン吸収液は、アミン吸収液と低濃度 CO₂ の高効率な反応を実現できるため注目されている¹⁾。我々は、ジアミンの DMSO 溶液が低濃度 CO₂ を高効率で吸収し、また、60°C の低温で CO₂ を放出できることを報告した²⁾。本研究では、より高密度での CO₂ 捕集を実現するため、ジアミンと低濃度 CO₂ ガスとの気液接触による CO₂ 吸収システムを検討した。400 ppm の CO₂ ガスを 50 sccm でジアミン (1.0 mmol) に流通したところ、13 時間以上にわたって >99% の CO₂ を吸収できることを確認した。発表では、本システムによる低濃度 CO₂ の回収、及び、回収した CO₂ の脱離特性について報告する。

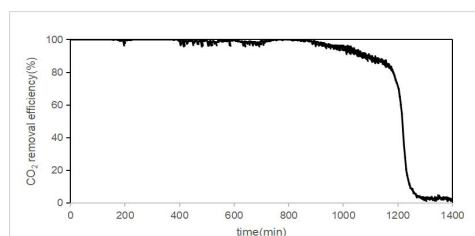


Figure 1. CO₂ removal efficiency

1) a) P. Luis *et. al.*, *Desalination* **2016**, 380, 93–99. b) X. Jin *et. al.*, *Sep. Purif. Technol.* **2022**, 298, 120630. c) F. Inagaki *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4639–4642., 2) S. Kikkawa *et. al.*, *ACS Environ. Au* **2022**, 2, 354–362.

ボトルキャップからの有機溶媒抽出物の分析

(福井高専¹・愛媛大学²) ○中川景介¹・岩本侑季美¹・古谷昌大¹・片岡智哉²
Analyses of Extracted Compounds from Bottle Caps with Organic Solvents
(¹National Institute of Technology, Fukui College, ²Ehime University)
○Keisuke Nakagawa,¹ Yukimi Iwamoto,¹ Masahiro Furutani,¹ Tomoya Kataoka²

It is known that plastic wastes are fragmented by external stimuli such as ultraviolet light and heat, although the mechanism is still unknown. In addition, efflux behavior of low-molecular-weight additives is also unknown which are used in manufacturing of plastic products. In this preliminary work, we focused on bottle caps made from polyethylene, and tried to extract low-molecular-weight compounds from them by using several organic solvents. Acetone and tetrahydrofuran (THF) were used, for example, and the extracted amounts were measured. Identification of the extracted compounds was also tried by GC-MS and ¹H-NMR measurements. Instead of conventional Soxhlet method, we adopted an extraction method without any heating.

It was found that THF extracted chemical compounds better than other organic solvents from a bottle cap per unit mass where it took total 3 h and *ca.* 200 mL of solvent amount. After preparative thin layer chromatography (PTLC, using chloroform as eluent) purification, a low-molecular-weight compound that had both aromatic and alkyl moieties was suggested by ¹H-NMR spectral measurement.

Keywords: Bottle Cap; Extracted Compound; Plastic Waste; Polyethylene; Soxhlet Method

プラスチックごみは、紫外線や熱などの外部刺激に曝されることによって微細化される。しかし、その機構の詳細はわかっていない。また、プラスチック製品の製造において種々の低分子量化合物が添加されるが、微細化過程におけるそれらの流出挙動についても明らかになっていない。本研究では、プラスチックごみからの添加物の流出状況を把握するための前段階として、効率的な抽出操作に向けた予備的知見の取得を目的とした。ポリエチレン製ボトルキャップを対象試料とし、種々の有機溶媒を用いた低分子量化合物の抽出を試みた。抽出量を計測するとともに、GC-MS 測定や¹H-NMR スペクトル測定などによる化学構造の推定を試みた。また、従来のソックスレー抽出の代替方法として、非加熱での抽出方法を検討した。

試料 1 g から得られる抽出物の量を有機溶媒間で比較したところ、テトラヒドロフラン (THF) の場合が最も多くなった。抽出は非加熱で行われ、抽出時間は計 3 時間、必要な溶媒量は計 200 mL 程度であった。得られた抽出物を分取薄層クロマトグラフィー (PTLC, 展開溶媒: クロロホルム) によって精製し、精製物の一つについて¹H-NMR スペクトルを測定したところ、芳香環やアルキル部分を有する化合物の存在が示唆された。

ベトナムホーチミンの異常なオゾン濃度変動の原因解明

(阪公大院現シス¹・ベトナム国家大学ホーチミン校²) ○竹中 規訓¹・藤井 佑介¹・Hien To Thi²

Research in the cause of abnormal daily variation of ozone concentration in Ho Chi Minh City, Vietnam (¹*Graduate School of Sustainable System Sciences, Osaka Metropolitan University*, ²*Faculty of Environmental Sciences, Vietnam National University-Ho Chi Minh City*) ○ Norimichi Takenaka,¹ Yusuke Fujii,¹ Hien To Thi²

As a result of measuring the concentration of pollutants in the air with automatic measuring instruments from 2012 to 2014 in Ho Chi Minh City, Vietnam, abnormal fluctuations only in the ozone concentration during the rainy season were observed. The reason for this is expected to be due to HONO because HONO is one of the main sources of OH radical. HONO is formed mainly by the reaction of NO₂ with water on the particle surface. The concentration of PM_{2.5} is extremely high, and this is a major air pollution problem in Ho Chi Minh City. In fact, when we measured the HONO concentration using the filter pack method in Ho Chi Minh City, it is found that the HONO concentration itself was higher than that in Osaka, and the ratio of HONO/NO₂ was the highest among those measured in the world. Therefore, it was assumed that HONO is efficiently generated from NO₂ due to the high humidity and high PM_{2.5} concentration during the rainy season in Ho Chi Minh. It is speculated that the abnormal fluctuations in ozone concentration during the rainy season were due to a combination of several factors, including high humidity during the rainy season, and HONO being easily dissolved in water.

Keywords : Ozone concentration variation, Gaseous nitrous acid , PM_{2.5}, Nitrogen dioxide, Ammonia

ベトナムホーチミンで 2012 年から 2014 年にかけて大気中の種々の汚染物質濃度を自動測定器で測定した結果、雨期のオゾン濃度変動だけ異常な変動を観測した。その原因として、HONO の関与が推測された。HONO は、OH ラジカルの主発生源の 1 つであるためであり、粒子表面上で NO₂ と水との反応により生成される経路がその大きな発生源であると報告されている。また、PM_{2.5} の濃度は極めて高く、これがホーチミン市の大気汚染の大きな問題となっている。実際に、ホーチミン市でフィルターパック法で HONO 濃度を測定したところ、HONO 濃度自体も大阪よりも高く、さらに NO₂ との比は HONO/NO₂ は世界で報告されている中でも最も高い値を示した。従って、ホーチミンの雨期の高湿度と高い PM_{2.5} 濃度により、効率よく NO₂ から HONO が生成していると推定された。雨期は湿度も高く、HONO は水に溶解しやすいなど、いくつかの要因が重なったために、雨期のオゾン濃度は異常な変動を示したものと推察した。

雪表面における二酸化窒素からの硝酸や亜硝酸生成

(大阪公立大学大学院¹・北海道立総合研究機構²・国立研究開発法人 防災科学技術研究所³・アジア大気汚染研究センター⁴) ○日下 安里紗¹・山村 綺音¹・藤井 佑介¹・野口 泉²・本吉 弘岐³・佐藤 啓市⁴・竹中 規訓¹

Production of Nitric Acid and Nitrous Acid from Nitrogen Dioxide on Snow and Ice Surfaces (¹Osaka Metropolitan University, ²Industrial Technology and Environment Research Department, Hokkaido Research Organization, ³Snow and Ice Research Division, National Research Institute for Earth Science and Disaster Resilience, ⁴Asia Center for Air Pollution Research, Japan Environmental Sanitation Center) ○Arisa Hinoshita,¹ Ayane Yamamura,¹ Yusuke Fuji,¹ Izumi Noguchi², Hiroki Motoyoshi³, Keiichi Sato⁴, and Norimichi Takenaka.¹

During dendritic snowfall, there was an increase in nitric acid in the snow. However, no research has been conducted on the cause so far. It is expected that nitrogen dioxide will react on the snow surface, producing nitric acid and nitrous acid, and that nitrous acid will change to nitric acid through volatilization or oxidation with ozone or hydrogen peroxide. Therefore, we expected that nitrate ions would increase in dendritic snow with a large surface area. In this research, we filled a glass tube with the artificial snow and poured nitrogen dioxide into it. Then, we conducted experiments to see if there was a change in the concentration of the gas generated before and after the reaction between the snow and ice surface and nitrogen dioxide. We used NO_x meter and a continuous nitrous acid concentration measuring device to measure the gas concentration and analyzed the snow after the experiment using by ion chromatograph.

In fact, as a result of reacting snow made using ultrapure water with nitrogen dioxide, when nitrogen dioxide and nitrogen monoxide are removed from the total product, most of it is nitric acid, and more than ten percent is nitrous acid. In the future, we will conduct similar experiments using natural snow and aim to elucidate this process.

Keywords : *nitrogen dioxide; nitrous acid; nitric acid; snow; surface reaction*

樹枝状の降雪時に、雪に硝酸が増加するという結果があった¹⁾。しかし、その原因についての研究はこれまで行われていない。二酸化窒素が雪の表面で反応し、硝酸と亜硝酸を生じ、亜硝酸は揮散もしくはオゾンや過酸化水素による酸化で硝酸に変化するプロセスが予想される。そのため、表面積の大きな樹枝状の雪の時に硝酸イオンの増加が起こるのではないかと予想した。そこで本研究では、ガラス管に、人工雪を詰め、その中に二酸化窒素を流し、雪氷面と二酸化窒素の反応の前後で発生する気体の濃度に変化が生じるかどうか実験を行った。気体の濃度測定には、NO_x 計、亜硝酸濃度の連続測定装置を用い、実験後の雪はイオンクロマトグラフを用い、分析をした。

実際に、超純水を用いて作製した雪と二酸化窒素を反応させた結果、全生成物から二酸化窒素と一酸化窒素を除いた場合、ほとんどが硝酸となり、十数%が亜硝酸である結果を得た。今後は自然雪を用いた同様な実験を行い、このプロセスの解明を目指す。

1) Influence of the growth mechanism of snow particles on their chemical composition. Tsuneya Takahashi, Tatsuo Endoh, Kenichiro Muramoto, Chie Nakagawa, And Izumi Noguchi, Atmos. Environ. 1996, **30**, 1683-1692.

メソポーラス球状中空シリカ-チタニアの合成とそのメチレンブルー分解および水素生成反応

(日本大学) ○外山 直樹・水村 光希・林 亜咲・古川 茂樹

Synthesis of mesoporous silica-titania hollow spheres and their methylene blue decomposition and hydrogen generation reactions (*Nihon University*) ○Naoki Toyama, Kouki Mizumura, Asa Hayashi, Shigeki Furukawa

In this study, mesoporous silica-titania hollow spheres with various Si/Ti molar ratios were synthesized, and we investigated their activities influence on the hydrolysis of ammonia borane and the methylene blue decomposition reaction. Mesoporous silica-titania hollow spheres were synthesized by a sol-gel method using polystyrene particles as templates. First, transmission electron microscopy (TEM) results for samples synthesized at Si/Ti molar ratios of 10, 30, and 100 were shown in Figure 1. The presence of hollow space was observed the difference contrast. Furthermore, the shell thickness and void spaces were similar morphologies. The photocatalytic activity of these samples was evaluated by the methylene blue decomposition. These results suggested that the activity increased with decreasing Si/Ti molar ratios. In addition, we found that the hydrolysis of ammonia borane was produced high hydrogen generations in the presence of sample with Si/Ti molar ratio of 30.

Keywords : Mesoporous, Hollow Spheres, Silica-Titania, Methylene Blue, Ammonia Borane

本研究では、各 Si/Ti モル比のメソポーラス球状中空シリカ-チタニアの合成を行い、アンモニアボラン加水分解およびメチレンブルーの分解反応に与える影響について検討した。メソポーラス球状中空シリカ-チタニアは、ポリスチレン粒子をテンプレートとしたゾル-ゲル法で合成した。まず、Si/Ti モル比 10, 30 および 100 で合成した試料を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果を図 1 に示す。コントラストの差から、中空空間の存在が確認できた。さらに、中空壁厚や粒径は同程度であることが示唆された。これらの試料を用いてメチレンブルーの分解で光触媒を評価した。この結果から、Si/Ti モル比が減少するに伴い活性が増大した。さらにアンモニアボラン加水分解反応は、Si/Ti モル比 30 の試料の水素発生量が多いことがわかった。

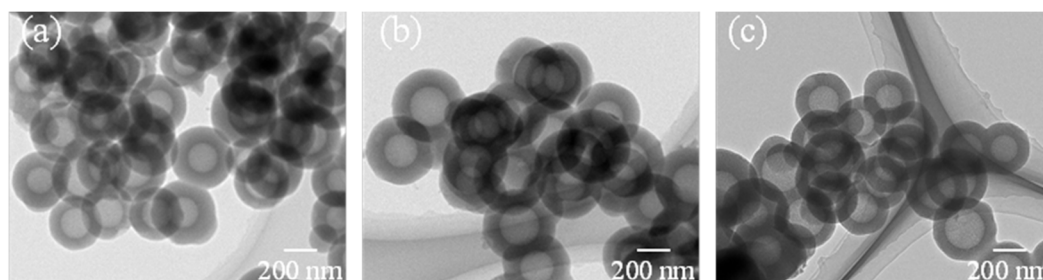


図 1 メソポーラス球状中空シリカ-チタニアの TEM 写真
Si/Ti モル比 / - (a)10, (b)30, (c)100

Microchloropsis gaditana の油脂蓄積量と Triglyceride lipase 遺伝子発現量に関する研究

(日本大学) ○渡邊 歩, 小森谷友絵, 古川茂樹

Studies on Oil and Fat Accumulation and Triglyceride Lipase Gene Expression in

Microchloropsis gaditana

(Nihon University) ○Ayumu Watanabe, Tomoe Komoriya, Shigeki Furukawa

Microalgae produce large amounts of Triacylglycerol, a feedstock for biodiesel fuel. TAG is accumulated in large amounts when microalgae are cultured under stress conditions. However, when the stress is removed, TAG is degraded to Diacylglycerol and Free fatty acid by the hydrolytic enzyme Triglyceride lipase. Therefore, it is difficult to maintain growth and TAG accumulation in microalgae.

In this study, we investigated the relationship between TAG accumulation and Triglyceride lipase gene expression under stress and non-stress conditions by nitrogen source (NaNO_3) concentration, aiming to regulate the expression level of Triglyceride lipase gene for increasing TAG accumulation. Microalgae *Microchloropsis gaditana* were first cultured for 15 days at NaNO_3 concentrations (0, 75 and 150 mg/L) and light intensity of $20 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. During incubation, microalgae were sampled over time, and TAG accumulation was measured using lipid fluorescence analysis and Triglyceride lipase gene expression was measured using quantitative real-time PCR. The results showed that TAG accumulated in larger amounts in the NaNO_3 concentration of 0 mg/L (under stress) than in other conditions, but there was no relationship between TAG accumulation and Triglyceride lipase gene expression. On the other hand, at NaNO_3 concentration of 150 mg/L (non-stressed), there was a relationship between TAG accumulation and Triglyceride lipase gene expression.

Keywords : Triglyceride lipase; Triacylglycerol accumulation; *Microchloropsis gaditana*

微細藻類はバイオディーゼル燃料の原料である Triacylglycerol(以後 TAG)を多量に生産できるため着目されている。TAG は微細藻類をストレス環境下で培養することにより多量に蓄積されるが、ストレスの解消により、TAG は加水分解酵素 Triglyceride lipase により Diacylglycerol と Free fatty acid に分解される。そのため藻類の増殖と TAG の微細藻類内の蓄積を維持することは難しい。

そこで本研究では TAG 蓄積量の増加のための Triglyceride lipase 遺伝子の発現量の制御を目的とし、窒素源(NaNO_3)濃度によるストレスと非ストレス下における TAG 蓄積量と Triglyceride lipase 遺伝子発現量の関係性を調査した。実験は、微細藻類 *Microchloropsis gaditana* を NaNO_3 濃度 0, 75, 150 mg/L, 光強度 $20 \mu\text{mol photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で 15 日間培養させた。培養中は経時的にサンプリングし、TAG 蓄積量は脂質蛍光分析を用いて、Triglyceride lipase 遺伝子発現量は定量的リアルタイム PCR を用いて測定した。その結果、 NaNO_3 濃度 0 mg/L(ストレス下)では、他の条件と比較して全体的に多く TAG を蓄積したが、TAG 蓄積量と Triglyceride lipase 遺伝子発現量との関係性は見られなかった。一方で、 NaNO_3 濃度 150 mg/L(非ストレス下)では、TAG 蓄積量と Triglyceride lipase 遺伝子発現量の関係性があることがわかった。

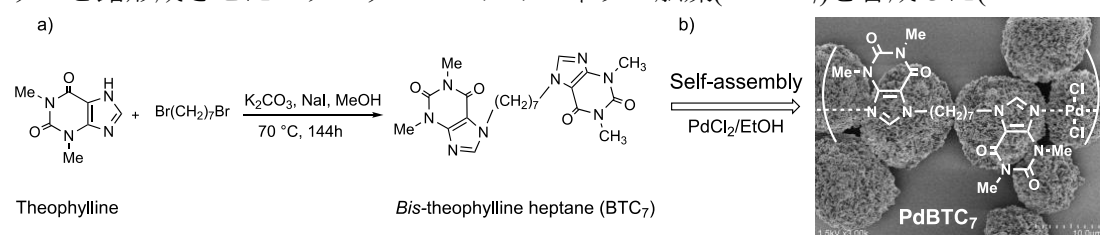
テオフィリンパラジウム触媒を用いた銅フリー菌頭カップリング反応

(神奈川大化学生命) ○貝掛 勝也・新郷 明日真・金 仁華

Copper free Sonogashira coupling reaction catalyzed by a complex of palladium-bistheophyllines (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Biochemistry, Kanagawa University*) ○Katsuya Kaikake, Asuma Shingo, Ren-Hua Jin

The catalytic performance of a bisteophylline palladium catalyst (PdBTC₇), which has high catalytic activity and excellent recycling performance in the Suzuki-Miyaura coupling reaction, were investigated for the Sonogashira coupling reaction. PdBTC₇ effectively played as catalyst for the Sonogashira coupling reaction at low temperature (40 °C) under the air. Moreover, it was revealed that the reaction proceeds well without copper additive in the presence of triethylamine. **Keywords** : *Theophylline; Palladium; Sonogashira coupling reaction; copper free; green catalyst*

2分子のテオフィリンをヘプチル鎖により連結した配位子(BTC₇)を合成し、パラジウムと錯形成させたパラジウムビステオフィリン触媒(PdBTC₇)を合成した(Scheme 1)。



Scheme 1. a) Synthesis of bis-theophylline heptane (BTC₇) as a ligand, b) the preparation of PdBTC₇ catalyst.

PdBTC₇を鈴木-宮浦カップリング反応における触媒として用いたところ、ブロモベンゼンとフェニルボロン酸を用いたモデル反応において、PdBTC₇が連続10回の使用に耐えうること、さらに、反応系中に塩素イオンを添加すると、触媒は20回のリサイクルにも適応できることが判明した¹⁾。その堅牢性から触媒をカラム充填した循環式反応装置では、驚異的な50回リサイクルも可能であった²⁾。そこで本研究はPdBTC₇触媒が菌頭カップリング反応用触媒として機能するかを検討するためハロゲン化アリルとエチニルベンゼンを基質に条件検討を行った。水/40°C/トリエチルアミンの条件下、高転化率で反応が進行した。本条件下でエチニルピリジンも容易に反応した。本触媒を用いることで、通常必要とされる銅助触媒が存在しなくても反応が効率的に進行した。すなわち、PdBTC₇は完全に銅フリーパラジウム触媒として機能することが明らかとなった。

【参考文献】 Suzuki-Miyaura coupling reaction using bis-theophylline-palladium catalyst has been reported. 1) K. Kaikake, N. Jou, G. Shitara, R.-H. Jin, *RSC Advances.*, **2021**, 11, 35311–35320. 2) K. Kaikake, K. Matsuo R.-H. Jin, *Catal. Commun.*, 181 **2023**, 106727.

水熱条件下でのポリ塩化ビニルの脱クロロ化反応における、可塑剤、添加剤、安定化剤の影響

(法政大経多摩研究開発センター¹・法政大生命²・法政大経済³) ○細川 さとみ¹・Douglas Hungwe¹・杉山 賢次²・山崎 友紀³

Dechlorination of Polyvinyl Chloride with Amines under Hydrothermal Conditions (¹Research & Development Center, Hosei University, ²Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University, ³ Faculty of Economics, Hosei University) ○Satomi Hosokawa,¹ Hungwe Douglas,¹ Kenji Sugiyama,² Yuki Yamasaki³

Polyvinyl chloride (PVC) has been widely used as a general-purpose resin. However, most incinerated PVC wastes including the chlorine are supposed to cause the environmental hazardous pollution. We have been successfully established the dechlorination of PVC in the presence of sodium hydroxide under hydrothermal conditions¹⁾. In this study, the effects of plasticisers, additives and stabilizers on the hydrothermal treatment of PVC have been investigated in a viewpoint of practical application. The significant effect of the plasticizer was found to cause the decrease of dechlorination, while the additives and stabilizers showed little effect under the same condition.

Keywords : PVC; Dechlorination; Plasticiser; Additive; Stabilizer

ポリ塩化ビニル (PVC) は、その強度、耐候性、難燃性の高さから、電線被覆、サッシや水道管などに広く利用されている。一方で、PVC のケミカルリサイクルは困難であり、これ等に関する知見は、いまだ不足している。当研究室では、水熱システムを用いた実用的な PVC 脱クロロ化反応の確立を目的とし、これまでに NaOH 水溶液やアミン類存在下、回転軸付き電気炉を用いた水熱反応により、効率的に PVC の脱クロロ化反応が進行することを明らかにしている¹⁾。

本研究では、水熱条件下での PVC の脱クロロ化反応における添加剤（炭酸カルシウム）、安定化剤（ステアリン酸亜鉛およびカルシウム）、可塑剤（フタル酸ジイソノニル）の影響を検討した。可塑剤存在下で脱クロロ化率が大きく低下した一方で、添加剤や安定化剤の影響はわずかだった。本発表では、さらに、実際のプロダクトを用いた脱クロロ化反応に関しても言及する。

塩基存在下でのPVC脱クロロ化率 (%)

反応条件	PVC	PVC + 添加剤	PVC + 安定化剤	PVC + 可塑剤
NaOH (1 M), 230 °C, 1 h	30	44	47	8
Urea (10 mmol), 180 °C, 3 h	61	63	63	10
Et ₃ N (10 mmol), 180 °C, 1 h	58	53	55	52

PVC: TK-1000 (信越工業株式会社, 100 mg), 添加剤 (CaCO₃, 20 mg), 安定化剤 (ステアリン酸亜鉛, 0.3 mg + ステアリン酸カルシウム, 0.5 mg), 可塑剤 (フタル酸ジイソノニル, 100 mg)

1) 山崎友紀, 細川さとみ, ダグラス・ホンゴウィ: 廃棄物資源循環学会論文誌, 34 巻, pp. 30-43 (2023)

種々のバイオマスを基体とする陽イオン交換樹脂の合成と金属イオンの吸着特性

(中部大院工¹・中部大工²) ○秋永 拓未¹・井垣 侑生¹・池田 琉稀¹・宮内 俊幸²・爾見 優子²

Preparation of a cation exchanger based on some biomass and adsorption characteristics of metal ions (¹Graduate of Chubu University, ²Chubu University) ○Takumi Akinaga,¹Yui Igaki,¹Ryuki Ikeda,¹Toshiyuki Miyauchi,²Yuko Shikami,²

Using of biomass contributes to the SDGs. The biomass were pretreated with autoclave or hydrochloric acid. Untreated cedar, autoclaved cedar and cedar treated by HCl each were oxidized with solid potassium permanganate to give a weakly acidic cation exchange resins with a carboxyl group. Since density of the cation exchange resins were more than 1.0 g mL^{-1} , ion cation exchange resin did not float in the water, and was able to be applied to the column operation. Then copper ion was adsorbed on cation exchange resin using a batch method. From this result the best maximum adsorption capacities was untreated cedar 70.4 mg g^{-1} .

Keywords : Cation exchange resin; Woody biomass; Herbaceous biomass; Exchange Capacity; Copper ion

【背景】本研究では、SDGsの達成を目指し、バイオマスを基体とする化学材料の開発を行っている。これまでのバイオマスに関する研究では、主成分であるセルロース、リグニンおよびヘミセルロースを分離し利用してきたが、本研究では、植物由来バイオマスに官能基を導入することで、陽イオン交換樹脂を合成したのでここに報告する。

【実験】陽イオン交換樹脂を合成するために、種々のバイオマスへ前処理として塩酸およびオートクレーブを用いた。次に前処理をしたバイオマスへカルボキシ基を交換基として導入するために、過マンガン酸カリウムで酸化処理し、弱酸性型陽イオン交換樹脂を得た。

【結果および考察】前処理をしたスギの表面観察をSEMで行った(Fig.1)。前処理を行う前のスギ(a)と比較して、オートクレーブ処理(b)をすると可溶性有機成分が取り除かれたため表面はなめらかになった。一方、塩酸で前処理(c)を行うと表面は荒いものとなった。バイオマスを化学材料として扱うときの欠点としては、水に浮くことだが、酸化処理を加えることで、ほとんどのバイオマスにおいて密度が 1.0 g mL^{-1} 以上になり、その欠点を克服することが出来た。さらに、バッチ法で Cu^{2+} の飽和吸着量を算出したところ、前処理を加えなかったスギが最も高い値であった(70.4 mg g^{-1})。この結果から 2.22 meq g^{-1} の交換容量を得ることができた。市販の陽イオン交換樹脂と比較しても本研究で合成した陽イオン交換樹脂の方が良好の値が得られた。

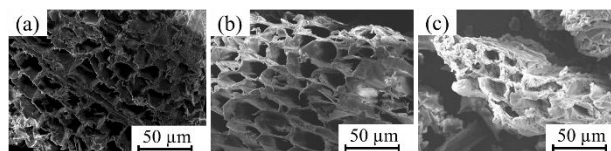


Fig.1 SEM picture of chemical modified cedar sawdust
(a)Cedar sawdust; (b)Autoclaved cedar sawdust;
(c)Cedar sawdust treated by HCl

抗菌スパイク粒子のベイズ最適化を活用したフロー合成条件検討

(株式会社KRI) ○中江 隆博・伊藤 聡

Investigation of flow synthesis conditions utilizing Bayesian optimization of antimicrobial spike particles (KRI, Inc.) ○Takahiro Nakae, So Ito

Dragonfly and cicada wings have antimicrobial properties derived from their nano-sized spike structures, and nanostructures that mimic them have been reported to exhibit structural bactericidal properties.¹⁾ KRI has been studying antimicrobial spike particles that mimic these structures.²⁾ A method to prepare antimicrobial spike particles with desired properties in a highly reproducible, high-yield, and scalable synthetic method will be essential for industrial applications. Flow synthesis is one of the low environmental impact chemical processes due to its reproducibility and scalability by numbering up. In addition, flow synthesis has less uncertainty derived from experimental manipulations, making it suitable for the use of machine learning.³⁾ In this presentation, we will report the results of our study by utilizing Bayesian optimization to examine the conditions of flow synthesis.

Keywords : *flow synthesis, Bayesian optimization, Antimicrobial spike particles, biomimetics*

トンボやセミの羽根はナノサイズのスパイク構造に由来する抗菌性を有しており、これを模したナノ構造は構造殺菌を示すことが報告されている¹⁾。構造殺菌は物理ダメージに由来し長期的効果が期待できることと、細菌類だけでなくカビに対して有効であり、ウィルスへの効果も期待されている。KRI ではこれを模した抗菌スパイク粒子に関する研究に取り組んでいる²⁾。所望の特性を発揮する抗菌スパイク粒子を高い再現性、高い収率、かつスケーラブルな合成手段で調製する手法は工業利用の応用に必須となる。フロー合成は再現性とナンバリングアップによるスケールアップ性から、低環境負荷な化学プロセスの1つです。また、フロー合成では実験操作に由来する不確かさが少なく、機械学習の活用に適している³⁾。フロー合成の条件検討にベイズ最適化を活用し検討を行った結果について報告する。

1) Bactericidal activity of black silicon. E. P. Ivanova, J. Hasan, H. K. Webb, G. Gervinskas, S. Juodkazis, V. K. Truong, A. H. Wu, R. N. Lamb, V. A. Baulin, G. S. Watson, J. A. Watson, D. E. Mainwaring, R. J. Crawford *Nat Commun.* **2013**, *4*, 2838.

2) 昆虫の羽の機能を再現した抗菌、防カビ、抗ウイルス機能表面の開発, KRI プレスリリース 2021 年 3 月 3 日。 https://www.kri-inc.jp/press/1275615_11456.html

3) Exploration of flow reaction conditions using machinelearning for enantioselective organocatalyzed Rauhut–Currier and [3+2] annulation sequence. M. Kondo, H. D. P. Wathsala, M. Sako, Y. Hanatani, K. Ishikawa, S. Hara, T. Takaai, T. Washio, S. Takizawa, H. Sasai, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1259-1262.

水棲生物からの抽出液を使用した色素増感太陽電池の作製および評価

(東海大海洋) ○小松 真治

Fabrication and Evaluation of Dye-sensitized Solar Cells Using Extracts from Aquatic Organisms (*School of Marine Science and Technology, Tokai University*) ○Masaharu Komatsu

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) use natural dyes to replace expensive chemical synthesis processes with easily extractable dyes that are non-toxic and environmentally friendly. Pigments obtained from organisms such as bacteria, cyanobacteria, microalgae, and yeast are poorly developed and could represent a promising potential alternative source. The photovoltage and I - V characteristics of the fabricated DSSC were measured under irradiation with LED light. The open-circuit photovoltage measured under visible light irradiation of DSSC was about 370 mV for both DSSC purified from wakame extract and Aplysia extract. This photovoltage remained stable for 1 hour. The maximum output was $1.57 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ for DSSC purified from extract from wakame and $2.57 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ from extract from Aplysia. Currently, batteries are being created and evaluated using other aquatic organisms. In addition, we have created a DSSC in which individual photosynthetic pigments separated from the extract by chromatography are adsorbed onto titanium oxide electrodes, and are exploring requirements for battery optimization.

Keywords : *Aquatic Organisms; Extract; Photosynthetic Pigment; Dye-sensitized Solar Cells*

色素増感太陽電池 (DSSC) は、希少金属としてルテニウムや有害金属の鉛を使う太陽電池で、高く 13~16% の光エネルギー変換効率が達成されている。天然色素の使用で、高価な化学合成プロセスを、毒性がなく環境に優しい容易に抽出可能な色素に置き換えられる。細菌、シアノバクテリア、微細藻類、酵母などの生物から得られる色素は、十分に開発されておらず、有望で潜在的な代替源になり得る。本研究では、DSSC に利用する水圏生物に由来する新規増感色素の開発を行うことで、カラフルで高効率な DSSC を開発する。本講演では、様々な水棲生物からの抽出液を用いた色素吸着操作によって作製した DSSC の光起電力および I - V 特性について報告する。

酸化チタン電極を各種水棲生物からの抽出液中への浸漬処理することで、DSSC を作製した。作製した DSSC への可視光照射下で、光起電力および I - V 特性を測定した。

DSSC への可視光照射下にて測定した開回路下での光起電力は、ワカメからの抽出液から作製した DSSC では 366 mV、アメフラシからの抽出液からのものでは 370 mV であった。この光起電力は、1 時間安定に保持された。最大出力は、ワカメからの抽出液から作製した DSSC で $1.57 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、アメフラシからの抽出液からのもので $2.57 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。現在、他の水棲生物でも電池を作製し、評価しているところである。また、抽出液からクロマトグラフィーにて分離された個々の光合成色素を酸化チタン電極へ吸着させた DSSC を作製し、電池の最適化についての要件について模索している。