2024年3月20日(水)

アカデミックプログラム［ポスター］ | 01. 化学教育・化学史：ポスター

2024年3月20日(水) 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)

[P1-3am] 01. 化学教育・化学史

日本語

[P1-3am-01]

アルカリ土類金属イオン存在下におけるプルシアンブルー液のアルカリ加水分解反応

○山口 忠承[1] (1. 兵庫教育大学)

日本語

[P1-3am-02]

アスパルテームの分解反応を用いた教材の開発

○内山 亜希乃[1]、高見 静香[2]、山口 忠承[1] (1. 兵庫教育大学、2. 新居浜工業高等専門学校)

日本語

[P1-3am-03]

ろ紙電気泳動を利用した遷移金属イオンおよび錯イオンの流体力学的半径の評価

○小泉 秀介[1]、有井 秀和[1] (1. 宮崎大学)

日本語

[P1-3am-04]

食品中の動物性鉄化合物によって加速される油脂の酸化

○竹之内 紀子[1]、井上 正之[1] (1. 東理大理)

日本語

[P1-3am-05]

鉄（III）塩を触媒とする油脂の空気酸化におけるアミノ酸の抑制効果

○谷川 千乃[1]、井上 正之[2] (1. 東理大院理、2. 東理大理)

日本語

[P1-3am-06]

硫酸シリカゲルを用いたアルキンの水和

○山田 康平[1]、井上 正之[2] (1. 東理大院理、2. 東理大理)

日本語

[P1-3am-07]

塩基性水溶液中における銅（II）化合物による糖類の酸化のメカニズム

○松原 朱里[1]、井上 正之[2] (1. 東理大院理、2. 東理大理)

日本語

[P1-3am-08]

芳香族カルボン酸を中和反応で区別するマイクロスケール実験教材

○上田 竜也[1]、松岡 雅忠[1] (1. 福岡大学)

日本語

[P1-3am-09]

時計反応を利用した定量実験の開発 －反応時間から濃度を推定する実験－

○實藤 匠汰[1]、松岡 雅忠[1] (1. 福岡大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P1-3am-10]

陰イオン界面活性剤を用いたパラジウム触媒層の形成とグルコース形燃料電池の作製

○鈴木 崇広[1] (1. 大妻嵐山高等学校)

日本語

[P1-3am-11]

マイクロスケール実験の新しい展開:コロナ後のサイエンス展

○川田 茉里奈[1]、森脇 ゆな[1]、小野 玲奈[1]、高橋 智香[1]、高木 由美子[1]、荻野 和子[2] (1. 香川大学、2. 東北大学)

日本語

[P1-3am-12]

アセトアルデヒドを用いたビニロン合成における形状制御と物性比較の方法の検討

○藍 ことね[1]、渡辺 美緒[2]、今井 泉[1] (1. 東邦大学、2. 山梨県立富士河口湖高等学校)

日本語

[P1-3am-13]

中等教育の化学実験における環境負荷及び安全性を可視化する評価方法の開発

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

日本語

[P1-3am-14]

分子パズル PuzMol（パズモル）の開発と教育実践

○山本 典史[1] (1. 千葉工業大学)

日本語

[P1-3am-15]

水素結合を磁力で再現した体感型分子模型「BasePairPuzzle」

○近藤 次郎[1]、中村 昇太[2] (1. 上智大学、2. （株）スタジオミダス)

日本語

[P1-3am-16]

加藤セチをロールモデルに理系女子人材育成を

○栗山 恭直[1]、吉祥 瑞枝[1,2] (1. 国立大学法人山形大学、2. サイエンススタジオ・マリー)

日本語

[P1-3am-17]

恒温槽を備えた，簡便で高精度な目視型の旋光計の開発

○鵜沢 哲丸[1]、今井 泉[1] (1. 東邦大学)

日本語

[P1-3am-18]

白色LEDと色センサーICを用いる簡易な比色計の開発

○鈴木 保任[1]、坂井 夏実[1]、大嶋 俊一[1]、坂本 宗明[1] (1. 金沢工業大学)

日本語

[P1-3am-19]

親水性高分子を用いた化学実験の授業導入

○豊島 雅幸[1]、髙橋 龍也[1] (1. 東京都立産業技術高等専門学校)

日本語

[P1-3am-20]

蝶豆から粗抽出したアントシアニンのpH変化による呈色反応

© 2024 公益社団法人日本化学会

野澤 賢[1]、二星 聖英[1]、伊藤 凪[1]、岡 宏樹[1]、後藤 詩歩[1]、○髙橋 龍也[1]、豊島 雅幸[1] (1. 都立産業技術高等専門学校)

日本語

[P1-3am-21]

化学実験の動画教材を制作する学生グループChem Tube (4)

○高梨 咲[1]、岡本 蒼奈[1]、伊藤 慈朗[1]、安宅 純哉[1]、猪股 諒太[1]、小川 悠太朗[1]、二村 映成[1]、谷田 育宏[1]、小野 慎[1] (1. 金沢工大応化)

日本語

[P1-3am-22]

化学実験の動画教材を制作する学生グループChem Tube (5)

○小野 慎[1]、谷田 育宏[1] (1. 金沢工大応化)

日本語

[P1-3am-23]

マイクロスケール実験の新しい展開:コロナ後の実習授業

○小野 玲奈[1]、森脇 ゆな[1]、川田 茉里奈[1]、高橋 智香[1]、高木 由美子[1]、荻野 和子[2] (1. 香川大学、2. 東北大学)

日本語

[P1-3am-24]

北海道北見地方のハッカを題材とした多面的リベラルアーツ教育の深耕
－歴史を伝える人々の想いを化学実験教材に織り込む試み－

○和泉 光則[1] (1. 東海大学)

日本語

[P1-3am-25]

高専における探究型実験への生成AIの活用

○佐藤 洋俊[1]、福本 晃造[2]、大塩 愛子[1] (1. 神戸市立工業高等専門学校、2. 琉球大学)

日本語

[P1-3am-26]

量子化学シミュレーションを用いた学生実験教材の開発－有機化合物のXPSスペクトルの推定－

○高瀬 つぎ子[1]、宮沢 風我[1]、山口 克彦[1] (1. 福島大学)

日本語

[P1-3am-27]

化学に対する苦手意識の払拭を目指した化学系教養科目の試み

○杉森 保[1] (1. 富山大学)

日本語

[P1-3am-28]

高専のモデルコアカリキュラムにおける一般化学の現状と課題

○二宮 純子[1] (1. 大分工業高等専門学校)

日本語

[P1-3am-29]

化学実験における対面実習とオンデマンド実習の教育効果

○勝又 敏行[1] (1. 東京医科歯科大学)

日本語

[P1-3am-30]

芳香族化合物を用いる大学生のための有機化学実験の授業構築

© 2024 公益社団法人日本化学会

○木戸 晶子[1]、岩崎 直也[1]、鈴木 隆之[1] (1. 東京電機大学)

日本語

[P1-3am-31]

高大接続に焦点を当てた生物教育への化学的アプローチ

○甲斐 由理子[1]、押鐘 浩之[2] (1. 神奈川工科大学、2. 大阪大学)

日本語

[P1-3am-32]

「共鳴」から「非局在化」へ：有機化学の基礎教育のための共役系での電子の非局在化を表す用語について

○伊藤 眞人[1] (1. 創価大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［ポスター］ | 08. 触媒：ポスター

2024年3月20日(水) 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)

[P1-3vn] 08. 触媒

日本語

[P1-3vn-01]

酸素発生反応における酸化ルテニウム触媒の劣化機構

○帯金 一貴[1]、別府 孝介[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学)

日本語

[P1-3vn-02]

放射線照射法による樹脂基材表面へのPdナノ粒子触媒固定化技術における低エネルギー電子線の適用

○岩野 凌平[1]、清野 智史[1]、上垣 直人[1]、石黒 文康[1]、大久保 雄司[1]、中川 貴[1] (1. 大阪大学)

日本語

[P1-3vn-03]

精密ニッケルクラスターを触媒とした温室効果ガス変換反応

○森合 達也[1,2]、塚本 孝政[2,3,4]、田邊 真[2,5]、神戸 徹也[1,2]、今岡 享稔[1,2]、山元 公寿[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JST-ERATO、3. 東大・生研、4. JST-さきがけ、5. 福島県医大・総合科学教育研究セ)

英語

[P1-3vn-04]

V族金属酸化物クラスターのサイズが塩基触媒作用に与える影響

○ホンプアク スピサラ[1]、吉川 聡一[1]、山添 誠司[1] (1. 東京都立大学)

英語

[P1-3vn-05]

Precise separation of mixed metal oxide clusters by HPLC

○Nattamon Panichakul[1], Tomoki Matsuyama[1], Soichi Kikkawa[1], Koichi Kikuchi[1], Seiji Yamazoe[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

日本語

[P1-3vn-06]

種々のGaN:ZnO粉末の光電気化学特性と光触媒活性の相関の検討

○関森 柊二[1]、三大寺 広花[1]、阿部 慎太郎[1]、岩佐 捺伽[2]、久富 隆史[3,4]、堂免 一成[3] (1. 信州大学総合理工学研究科、2. 信州大学総医合理工学研究科、3. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、4. JST さきがけ)

日本語

[P1-3vn-07]

出発原料の含水量に応じたGaN:ZnO固溶体の合成条件最適化

○三大寺 広花[1]、岩佐 捺伽[2]、久富 隆史[3,4]、堂免 一成[3] (1. 信州大学大学院総合理工学研究科、2. 信州大学大学院総合医理工学研究科、3. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、4. JST さきがけ)

日本語

[P1-3vn-08]

光照射下の水系懸濁液中における光触媒近傍の温度が水素生成速度に与える影響

○平田 美佳[1]、犬塚 寛人[1]、影島 洋介[1,2]、手嶋 勝弥[1,2]、錦織 広昌[1,2] (1. 信州大学、2. 信州大学先鋭材料研)

日本語

[P1-3vn-09]

© 2024 公益社団法人日本化学会

水素生成用光触媒粉末表面へのリン酸系官能基含有ポリマーの修飾

○山村 清遥[1]、山本 雅隆[1]、影島 洋介[1,3]、手嶋 勝弥[1,3]、堂免 一成[2]、錦織 広昌[1,3] (1. 信州大学、2. 東京大学、3. 信州大学先鋭材料研)

日本語

[P1-3vn-10]

種々の合成法により調製したRu微量ドーピング$SrTiO_3$光触媒を用いた可視光水分解

○花房 ちさと[1]、植木 義也[1]、安藤 宗徳[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

[P1-3vn-11]

MOF前駆体を経由したCdS/ZnS複合光触媒を用いた有機廃棄物の光改質による水素生成

○隈井 祐成[1]、永田 衞男[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P1-3vn-12]

炭素系メタルフリー光触媒を用いた水分解による水素生成

○西村 英太郎[1]、永田 衞男[1] (1. 東京理科大学)

英語

[P1-3vn-13]

Pelletized photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting

○Surya Pratap Singh[1], Kosuke Beppu[1], Fumiaki Amano[1] (1. Tokyo Metropolitan University, Faculty & Graduate School of Urban Environmental Sciences)

日本語

[P1-3vn-14]

グルコースを殺菌剤に変換する可視光応答型光触媒の開発

○秋田 真那[1]、臼杵 翔[1]、中田 一弥[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P1-3vn-15]

メカノ殺菌効果を発現するアラゴナイト担持光触媒の合成と評価

○五味 彩子[1,2]、五十嵐 香[1]、宮崎 ゆかり[2]、根岸 信彰[2]、山野 凌[1,2]、鳥羽 悟史[1,2] (1. 千葉工業大学、2. 産業技術総合研究所)

日本語

[P1-3vn-16]

助触媒担持酸化タングステン光触媒による水と空気からの硝酸生成

○宮田 和樹[1]、白石 康浩[1]、平井 隆之[1] (1. 大阪大学)

日本語

[P1-3vn-17]

イオン交換樹脂複合レゾルシノール半導体樹脂による光触媒型過酸化水素生成

○西山 佳宏[1]、白石 康浩[1]、平井 隆之[1] (1. 大阪大学大学院)

日本語

[P1-3vn-18]

過酸化水素生成能を有する金属イオンを原子上に固定した赤外光応答性共有結合性有機骨格(COF)光触媒の開発

○大山 慧[1] (1. 九州工業大学)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P1-3vn-19]
フェノール分解活性の高いg-C_3N_4の開発

○瀧 奈緒子[1]、臼杵 翔[1]、中田 一弥[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P1-3vn-20]
グラファイト型窒化炭素(PCN)を用いた可視光応答性光触媒反応によるメタン生成

○金澤 辰紀[1]、横野 照尚[1] (1. 九州工業大学)

日本語

[P1-3vn-21]
窒素リッチな窒化炭素（C_3N_5）による光触媒水素生成と選択的CO_2還元

○伊藤 皇聖[1]、野田 啓[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語

[P1-3vn-22]
Fe-ZrO_2触媒を使用したCO_2光還元の反応機構の理論的解明

○尾亦 彩奈[1]、原 慶輔[1]、大弓 知輝[1]、二木 かおり[1]、泉 康雄[1] (1. 千葉大学)

日本語

[P1-3vn-23]
単糖の電気化学的酸化による希少糖の生成

○川勝 葵央[1]、臼杵 翔[1]、栄長 泰明[2]、中田 一弥[1] (1. 東京農工大学、2. 慶応義塾大学)

日本語

[P1-3vn-24]
強塩基水溶液中に溶解したセルロースの直接酸化を志向したPt/C電極触媒の開発

○前田 賢汰[1]、影島 洋介[1]、手嶋 勝弥[1]、錦織 広昌[1] (1. 信州大学)

日本語

[P1-3vn-25]
cis型芳香族ウレアを骨格としたらせん分子触媒の開発

○武田 史[1]、工藤 まゆみ[2]、小倉 麻珠華[1]、折原 弥生[3]、小田木 陽[3]、長澤 和夫[3]、棚谷 綾[1] (1. お茶の水女子大学、2. 群馬工業高等専門学校、3. 東京農工大学)

日本語

[P1-3vn-26]
酸化状態を変化させた炭素触媒表面での過硫酸塩活性化による有機色素分解のメカニズム

○漆舘 琉介[1]、下田 周平[2]、鈴木 啓太[3]、福岡 淳[2]、髙田 知哉[1] (1. 公立千歳科技大、2. 北大触媒研、3. 北大院工)

日本語

[P1-3vn-27]
振動エネルギーを利用した新規触媒反応系の開拓

○藤掛 隆一[1]、吉川 聡一[1]、山添 誠司[1] (1. 東京都立大学)

日本語

[P1-3vn-28]
$CoAl_n$(n=10-13)カチオンクラスターによるアンモニアの脱水素反応の検討

○小平 和輝[1]、工藤 翔慈[1]、松澤 秀則[1] (1. 千葉工業大学)

日本語

[P1-3vn-29]
低周波振動による触媒反応とそのメカニズムの考察

© 2024 公益社団法人日本化学会

○大庭 佑斗[1]、宇野 太喜[1]、吉川 聡一[1]、山添 誠司[1] (1. 東京都立大学大学院)

日本語

[P1-3vn-30]

鉄担持アルミナを用いたジブロモメタンの気相分解における反応温度の影響

○藤本 大輔[1]、劉 丹[1] (1. 有明工業高等専門学校)

日本語

[P1-3vn-31]

植物由来有機分子触媒によるエポキシド不斉開環反応に及ぼす塩化ナトリウムの影響

○和田 浩一[1]、加藤 康夫[2]、日比 慎[2]、竹内 祐希[1]、浅野 健裕[1] (1. 協和ファーマケミカル株式会社、2. 富山県立大学)

日本語

[P1-3vn-32]

複合金属酸化物の電解還元によるナノ粒子合成

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

2024年3月20日(水) 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)

[P1-3pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

日本語

[P1-3pm-01]

単核バナジウム(II)フェノキシド錯体の合成と反応

○外山 雄大[1]、石田 豊[1]、川口 博之[1] (1. 東京工業大学)

日本語

[P1-3pm-02]

嵩高い三脚型四座[O_3C]配位子を用いたチタンおよびジルコニウム錯体の合成

○小村 公人[1]、石田 豊[1]、川口 博之[1] (1. 東京工業大学)

日本語

[P1-3pm-03]

大気下における銅(II)-フェノキシルラジカル錯体を用いた第一級アルコールの触媒的酸化

○吉井 万里奈[1]、島崎 優一[1] (1. 茨城大学理学部)

日本語

[P1-3pm-04]

2,2':4',4''-terpyridineに橋かけされた新規なCu(I)-エチレン配位高分子の合成と構造

○吉村 祥[1]、前川 雅彦[1]、杉本 邦久[1]、黒田 孝義[1] (1. 近畿大学)

日本語

[P1-3pm-05]

バルビエ反応による六員環シラサイクル骨格の構築

○野口 香織[1]、津ヶ谷 真唯[1]、河内 敦[2] (1. 法政大院理工、2. 法政大生命)

日本語

[P1-3pm-06]

オリゴシラン末端へのアルキニル基の導入

○分目 瑞希[1]、河内 敦[2] (1. 法政大院理工、2. 法政大生命)

日本語

[P1-3pm-07]

シリレン架橋パラジウム6核クラスターへのチオラート導入と機能開拓

○須田 鉄郎[1]、砂田 祐輔[2,3,4] (1. 中央大理工、2. 東大院工、3. 東大生研、4. JSTさきがけ)

英語

[P1-3pm-08]

架橋型ビスピリジン分子によるコバルト四核錯体の置換反応

○石川 航[1]、永田 央[1] (1. 名城大学)

日本語

[P1-3pm-09]

ベンゾジアザボロラニル基を有するシリルリチウムの合成研究

○角石 凱[1]、河内 敦[2] (1. 法大院理工、2. 法大生命科学)

英語

[P1-3pm-10]

© 2024 公益社団法人日本化学会

立体障害の異なるN-ジピコリルアミンの銅錯体の合成と電気化学挙動

○北村 優美子[1]、永田 央[1] (1. 名城大学)

日本語

[P1-3pm-11]

電子供与性ジアミド配位子を導入した低原子価コバルト錯体の合成および分子内C-H結合活性化

○小林 翠穂[1]、畑中 翼[1]、舩橋 靖博[1] (1. 阪大院理)

日本語

[P1-3pm-12]

オキソーモリブデン二核錯体$(^{t}BuC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ のシリル化反応

○早川 武流[1]、猪俣 慎二[1] (1. 福島大学)

英語

[P1-3pm-13]

Redox Properties of a Composite Material of Boron-oxide Layers and a Pentanuclear Cluster

○Nicole Sallier de la Tour[1,2], Maho Imai[1], Tetsuya Kambe[1], Yutaka Saga[1], Mio Kondo[1,3,4], Shigeyuki Masaoka[1] (1. Osaka University, 2. Heidelberg University, 3. Tokyo Institute of Technology, 4. JST PRESTO)

日本語

[P1-3pm-14]

強い電子的相互作用を有する異種金属多核錯体の合成および物性評価

○長谷川 暉[1]、坂本 雅也[1]、友田 美紗[1,2,3]、嵯峨 裕[1]、神戸 徹也[1]、近藤 美欧[4,1,5]、正岡 重行[1] (1. 大阪大学、2. 分子科学研究所、3. 総合研究大学院大学、4. 東京工業大学、5. JSTさきがけ)

日本語

[P1-3pm-15]

四価金属カチオンとテトラカルボン酸を用いた新規配位高分子の合成

○久住 遥香[1]、貞清 正彰[1] (1. 東理大)

日本語

[P1-3pm-16]

ジエチルスルフィドが配位した非対称白金複核錯体の構造と多核反応性

○宮村 洵之介[1]、金森 章大[2]、植村 一広[1] (1. 岐大工、2. 岐阜大院自然科技)

日本語

[P1-3pm-17]

直座状四座ホスフィン配位子に支持された銅9核ヒドリドクラスターの合成

○島田 円香[1]、小村 優理花[1]、坂部 靖奈[1]、中島 隆行[1]、棚瀬 知明[1] (1. 奈良女子大学)

日本語

[P1-3pm-18]

新規シッフ塩基型[2+2]環状体の合成と金属蛍光センサー評価

○松岡 みちる[1]、山口 優貴[1]、宮坂 誠[1] (1. 東京電機大学)

日本語

[P1-3pm-19]

ターピリジン骨格により構築した鉄配位子$[Fe(tppz)_2]^{2+}$の合成と構造

○木原 真生[1]、じいらん ぐう[1]、前川 雅彦[1]、黒田 孝義[1]、杉本 邦久[1] (1. 近畿大学)

英語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P1-3pm-20]

Syntheses and Structures of Aminoalcohol-ligated Mononuclear and Dinuclear Samarium Complexes

○Kulsum Bano[1], Tetsuro Kusamoto[1], Hayato Tsurugi[1] (1. Osaka University)

日本語

[P1-3pm-21]

ビピリドナート配位子を有する四核鉄オキソ錯体の合成

○阪本 愛菜[1]、浦 康之[1] (1. 奈良女子大学)

日本語

[P1-3pm-22]

酸素あるいは窒素ドナー配位子による三重架橋構造を有するコバルト二核錯体の合成

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

日本語

[P1-3pm-23]

三座アブノーマルNHC配位子を有するPd（II）錯体の合成と性質

○渡邉 愛[1]、柳生 剛義[1] (1. 名古屋工業大学)

日本語

[P1-3pm-24]

2つのビスイミノピロール部位からなる環状配位子を有するルテニウム錯体の合成

○安江 華鈴[1]、三澤 智世[1]、舩橋 靖博[2]、長尾 宏隆[1] (1. 上智大理工、2. 阪大院理)

日本語

[P1-3pm-25]

柔軟なペプチド異種環状金属錯体の選択的形成における多核化の影響

○長谷川 遥香[1]、三宅 亮介[1] (1. お茶の水女子大学)

日本語

[P1-3pm-26]

トリメシン酸誘導体を配位子とする金属錯体菱形十二面体の合成

○吉田 亮平[1]、宮田 彩名[1]、徳田 駿[1]、古川 修平[1] (1. 京都大学)

日本語

[P1-3pm-27]

金属及び有機配位子の両方が水素化されたRu(Ⅱ)錯体に及ぼす軸配位子の影響

○森原 麻斗[1]、大山 大[1]、高瀬 つぎ子[1]、伊藤 敬哉 (1. 福島大学)

日本語

[P1-3pm-28]

複数の発光中心を組み込んだ三元金属MOFの開発

○周 堯[1] (1. 九州大学)

日本語

[P1-3pm-29]

ピリジルチアゾール配位子を含む新規白金(II)錯体における結晶多形と固体発光特性

○橋本 廉[1]、中村 瞭汰[1]、小澤 芳樹[1]、阿部 正明[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語

[P1-3pm-30]

バナジウムおよびクロムを用いた異種二核窒素錯体の構造と反応性

© 2024 公益社団法人日本化学会

○梶田 裕二[1]、小久保 佳亮[2] (1. 愛知工業大学、2. 東京工業大学)

日本語

[P1-3pm-31]

高配位鉄錯体が与えるレドックスフロー電池性能への影響

○児玉 創志[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

[P1-3pm-32]

キャスト法による二次元配向膜[NPr_4][$MnCr(C_2O_4)_3$]の作製

○舟橋 友紀[1]、張 啓原[1]、原口 知之[1] (1. 東理大院理)

日本語

[P1-3pm-33]

三種の有機配位子を含むFe^{II} W^{IV}オクタシアノ錯体の合成と磁気特性の評価

○小林 大輝[1]、長島 俊太郎[1]、王　駿豪[1]、大越 慎一[2]、所 裕子[1] (1. 筑波大学、2. 東大)

日本語

[P1-3pm-34]

Pt(II)Pd(II)錯体混合結晶における混合比による発光励起状態制御

○瀬川 海斗[1]、吉田 将己[2]、加藤 昌子[2] (1. 関学大院理工、2. 関学大生命環境)

日本語

[P1-3pm-35]

2,3’ービピリジンを有する白金錯体の合成と物性

○橋本 雅司[1]、竹本 和司[1]、今野 英雄[2] (1. 城西大、2. 産総研)

日本語

[P1-3pm-36]

配位高分子を用いた新規カルシウムイオン伝導体の創出

○江利川 貴大[1]、貞清 正彰[1] (1. 東理大)

日本語

[P1-3pm-37]

二価カチオン含有配位高分子中におけるゲスト誘起イオン伝導のカチオン種依存性

○谷口 香[1]、貞清 正彰[1] (1. 東理大)

英語

[P1-3pm-38]

テルピリジン部位をもつポルフィリンの金属イオンによる自己集合挙動

○阿部 智哉[1]、大月 穣[1]、須川 晃資[1] (1. 日大)

日本語

[P1-3pm-39]

フッ素修飾された三次元多孔性金属錯体の合成とガス吸着特性

○齋藤 結大[1]、鄭 キン[1]、野呂 真一郎[1,2] (1. 北大院地球環境、2. 北大院環境)

日本語

[P1-3pm-40]

キャスト法によるピラードレイヤー型MOF配向膜の作製とスピンクロスオーバー挙動の評価

○張 啓原[1]、原口 知之[1] (1. 東京理科大学)

英語

[P1-3pm-41]

© 2024 公益社団法人日本化学会

5 位および 15 位にフェニルビスビピリジンを導入したポルフィリンの錯形成挙動

○秋冨 称李[1]、大月 穣[1]、須川 晃資[1] (1. 日大)

日本語

[P1-3pm-42]

チエニル基を有する*C*3対称シッフ塩基ニッケル錯体の電気化学的性質

大島 百合[1]、古川 照人[1]、○桑村 直人[2]、力石 紀子[1]、廣津 昌和[1] (1. 神奈川大学理学部、2. 工学院大学)

日本語

[P1-3pm-43]

キラルな希土類錯体のトリボルミネッセンス発現とエネルギー緩和過程のπ電子系依存性

○早内 大介[1]、大野 礼雄[1]、大曲 仁美[1]、長谷川 美貴[1] (1. 青山学院大理工)

英語

[P1-3pm-44]

Ligand- and aggregation-dependent photoluminescence in nitrogen-centered pentagold(I) clusters protected by *N*-heterocyclic carbenes

○Leonado Hayato Takeshige[1], Xiao-Li Pei[1], Pei Zhao[2], Koichi Nagata[1], Hitoshi Ube[1], Zhen Lei[1], Masahiro Ehara[2], Mitsuhiko Shionoya[1] (1. The University of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science)

日本語

[P1-3pm-45]

金属錯体の配位子としてのアゾフェニン類の溶液内におけるプロトン脱着挙動の研究

○中丸 稚也[1]、稲垣 優花[1]、大野 桂史[2]、藤原 隆司[3] (1. 埼玉大院理工、2. 日女大理、3. 埼玉大分セ)

日本語

[P1-3pm-46]

N-ヘテロ環状構造単位を外周部に導入したトリス(salen)型大環状配位子の合成と性質

○北島 拓実[1]、田代 省平[1]、塩谷 光彦[1] (1. 東大院理)

日本語

[P1-3pm-47]

ビラジカル配位子で架橋した１次元Cu(II)錯体の磁性

○落合 一稀[1]、金友 拓哉[1]、榎本 真哉[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P1-3pm-48]

金属–有機構造体中の脂肪酸の相転移挙動の探索

○吉井 嶺[1]、畠山 元気[1]、Kunyi Leng[1]、山田 鉄兵[1] (1. 東大院理)

日本語

[P1-3pm-49]

分極性官能基を持つカチオンを挿入したジチオシュウ酸架橋鉄混合原子価錯体の構造及び物性評価

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

英語

[P1-3pm-50]

フッ素基およびアルキル基を有するフタロシアニン錯体の合成と光化学的性質

○劉 宏楓[1]、村田 慧[1]、石井 和之[1] (1. 東大生研)

日本語

[P1-3pm-51]

© 2024 公益社団法人日本化学会

リノール酸とフェナントロリン誘導体を配位子とするガラス状ユウロピウム錯体の発光スペクトル

○力石 洸太[1]、大曲 仁美[1]、長谷川 美貴[1] (1. 青山学院大理工)

日本語

[P1-3pm-52]

時間分解CPL分光法によるΔ(Λ)-Co(III)錯体によるEu(III)錯体の誘起CPLに関与する発光種の同定

○山下 珠梨[1]、岩村 宗高[1]、野﨑 浩一[1]、坪村 太郎[2] (1. 富山大院理工、2. 成蹊大)

英語

[P1-3pm-53]

嵩高い置換基を有する発光性コバルト(II)錯体の固体および溶液中でのスピン状態変化

○仲谷 学[1]、泉山 直輝[1] (1. 城西大院理)

日本語

[P1-3pm-54]

含アルキル鎖バリンアミド-ビピリジン骨格を有する希土類錯体の発光スペクトル

○大野 礼雄[1]、大曲 仁美[1]、長谷川 美貴[1] (1. 青山学院大理工)

日本語

[P1-3pm-55]

硫黄原子架橋型thia-TriQuinoline (t-TQ)の合成とその錯化挙動の精査

○尾谷 亮[1]、小林 透威[1]、熊谷 直哉[1,2] (1. 慶大院薬、2. 微化研)

英語

[P1-3pm-56]

Synthesis and Characterization of Iron (II) Complex with an Unsymmetrical Heterocyclic Multidentate Azine Ligands, (2-Pyridyl)(4-imidazolyl)azine

○Kennedy Mawunya Hayibor[1], Yukinari Sunatsuki [2], Takayoshi Suzuki[1,3] (1. Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 2. Advanced Science Research Center, Okayama University, Okayama , 3. Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Okayama)

日本語

[P1-3pm-57]

フォトクロミズムと偏光発光を共存させた希土類錯体LB膜の開発

○近藤 淳也[1]、大曲 仁美[1]、長谷川 美貴[1] (1. 青山学院大学理工)

英語

[P1-3pm-58]

コバルトテルピリジン錯体結晶における水分子の吸脱着および相転移の機構の解明

○小林 佑朔[1]、大月 穣[1]、須川 晃資[1] (1. 日本大学)

日本語

[P1-3pm-59]

混合原子価クラスターを用いた可視透明ー紫外・近赤外吸収色素の開発とクロミズム制御

○鎌田 知希[1]、森野 喬[1]、下元 直樹[1]、小阪田 泰子[2]、藤塚 守[2]、小澤 芳樹[1]、阿部 正明[1] (1. 兵庫県立大院理、2. 阪大産研)

日本語

[P1-3pm-60]

希土類フタロシアニンダブルデッカー錯体の合成とそのキラル誘起

○森 智仁[1]、村田 慧[1]、石井 和之[1] (1. 東大生研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P1-3pm-61]

蒸気応答性付与を志向したFe(III)イオンを有する柔粘性イオン結晶の合成と相挙動

○重田 泰宏[1]、水野 元博[1] (1. 金沢大学ナノマテリアル研究所)

日本語

[P1-3pm-62]

嵩高い配位子を持つRh複核錯体を基盤とした新規ドナー-アクセプター集合体の合成

○木村 文紀[1]、大坪 主弥[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P1-3pm-63]

磁性錯体金属鎖のキラル誘起スピン選択性の解明

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

日本語

[P1-3pm-64]

トリプチセン骨格を基盤とした三脚型配位子によるPd_6L_8型とPd_6L_4型ケージの合成

○山本 大夢[1]、山科 雅裕[1]、豊田 真司[1] (1. 東工大)

日本語

[P1-3pm-65]

$[Au(CN)_2]^-$会合体の発光物性に及ぼすカチオン性界面活性剤の影響

○岡田 涼[1]、井上 大知[1]、野﨑 浩一[1]、岩村 宗高[1] (1. 富山大理)

英語

[P1-3pm-66]

アルカリカチオンとグリシンを含むオクタシアノ金属イオン結晶の光学特性及び磁気特性

○小西 達也[1]、Kunal Kumar[1]、中村 一輝[1]、峯尾 侑希[1]、坂口 大輝[1]、中林 耕二[1]、大越 慎一[1] (1. 東京大学)

日本語

[P1-3pm-67]

配位結合によるポルフィリン二量体の形成と超分子ホスト機能

○宮﨑 茂樹[1]、佐藤 賢[1]、須川 晃資[2]、大月 穣[2] (1. 日本大学大学院理工学研究科、2. 日本大学理工学部)

日本語

[P1-3pm-68]

三核亜鉛クリプタンド錯体による迅速CO_2回収、及びその構造状態の解析

○村瀬 雅和[1]、前川 佳史[1]、大橋 雅卓[1]、後藤 康友[1]、坂本 直柔[1]、野中 敬正[1]、宇山 健[1]、荒井 健男[1] (1. 株式会社 豊田中央研究所)

英語

[P1-3pm-69]

Heterogenized Cationic Ru(II) Polypyridine Complexes for Visible-Light Photoredox Catalysis

○Seong Huh[1], Jongseo Kim[1] (1. Hankuk University of Foreign Studies)

日本語

[P1-3pm-70]

[ONO]型配位子を有するアニオン性バナジウムチオニトロシル錯体の合成と反応

○菅原 大地[1]、石田 豊[1]、川口 博之[1] (1. 東京工業大学)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P1-3pm-71]
Re(I)単核錯体を触媒、カルバミン酸塩をCO_2源として用いた電気化学的CO_2還元反応

○根本 賢周[1]、石谷 治[1,2] (1. 東工大理、2. 広島大院先進理工)

英語

[P1-3pm-72]
ロジウム触媒を用いるカルボニル化合物のヒドロシリル化機構：2つの近接したSi-H基による加速効果

○永島 英夫[1]、塩田 淑仁、吉澤 一成 (1. 九州大学)

日本語

[P1-3pm-73]
鉄触媒を用いた14族水素化物の脱水素化カップリング反応

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

日本語

[P1-3pm-74]
キラル希土類リン酸錯体を用いた不斉Friedel-Craftsアルキル化反応の開発

○鈴木 祥子[1]、塚田 雄大[1]、大山 菜摘[1]、惣元 美咲[1]、横山 保夫[2] (1. 京都教育大学、2. 秋田工業高等専門学校)

日本語

[P1-3pm-75]
三座ホスフィン配位子に支持された銅四核ヒドリド錯体を触媒としたCO_2のヒドロシリル化反応

○馬場 好花[1]、中島 隆行[1]、棚瀬 知明[1] (1. 奈良女子大学)

日本語

[P1-3pm-76]
ITO電極上のAl含有メソポーラスシリカ薄膜へのRu錯体の固定化と光・電気化学特性

○中野 成美[1]、原田 駿平[1]、山田 綾乃[1]、岡村 将也[1]、引地 史郎[1] (1. 神奈川大学)

日本語

[P1-3pm-77]
アンモニア検知及び選択的な触媒反応を可能とするイリジウム錯体を内包した架橋ドメイン構造を有するハイドロゲルの合成

○古川 翔一[1]、伊田 翔平[2]、藤田 健一[1] (1. 京大院人環、2. 滋賀県大工)

英語

[P1-3pm-78]
Photoinduced carbon-heteroatom cross-coupling with nickel naphthyridine complexes

○ヴァルダナプ パヴァン[1]、 Bahri Janet[1]、Khusnutdinova Julia[1] (1. Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University)

日本語

[P1-3pm-79]
パラジウム/鉄触媒系を用いる末端アルケンからの末端アセタール合成反応

○福井 奈々子[1] (1. 奈良女子大学)

日本語

[P1-3pm-80]
PNNP型四座配位子を有するイリジウム錯体の光活性化によるCO_2の触媒的水素化

○多賀 光希[1]、Bendik Grømer[1]、Jieun Jung[1]、斎藤 進[1,2] (1. 名大院理、2. 名古屋大学学際統合物質科学研究機構)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P1-3pm-81]

β-ケトイミンホウ素錯体を光増感剤とする光触媒的二酸化炭素還元

○瓜田 陸[1]、久田 悠磨[2]、森本 樹[1] (1. 東京工科大学大学院、2. 東京工科大学)

日本語

[P1-3pm-82]

金属量の低減によるカップリング反応における選択性および置換基効果の発現

柴田 智浩[1]、○佐賀 皓斗[1]、木村 花[1]、川瀬 美紗[1]、松村 吉将[1]、下村 修[1]、大高 敦[1] (1. 大阪工業大学)

英語

[P1-3pm-83]

光触媒部位を有するUio-67MOFの合成と特性評価

○鄭 卿恩[1]、山内 幸正[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

日本語

[P1-3pm-84]

銅錯体による亜硝酸還元反応に関する理論的研究

○塩田 淑仁[1]、亀谷 陽平[1]、吉澤 一成[1] (1. 九大)

日本語

[P1-3pm-85]

二つのα-シアノカルボアニオン配位子を有するニッケル錯体の反応性

○野垣 夏槻[1]、亀尾 肇[1]、松坂 裕之[1] (1. 大阪公立大学)

日本語

[P1-3pm-86]

単座ホスフィンを基盤としたCu-MOFを用いた触媒反応

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

英語

[P1-3pm-87]

ホスフィン配位する金クラスターで光加速するアンモニアボランの分解反応

○厳 韶璟[1]、中島 朋隆[1]、七分 勇勝[1,2]、平井 遥[3]、佃 達哉[3]、小西 克明[1,2] (1. 北大院環境、2. 北大院地球環境、3. 東大院理)

日本語

[P1-3pm-88]

銅錯体上での分子内プロトン移動を伴う一酸化窒素還元の理論研究：DFT計算による反応機構解析

○亀谷 陽平[1]、豊嶋 凌我[1]、塩田 淑仁[1]、吉澤 一成[1] (1. 九大先導研)

日本語

[P1-3pm-89]

サリチリデンアニリン配位子を有する金属錯体の抗微生物特性

○新延 亜利紗[1]、大村 聡[1] (1. 新居浜工業高等専門学校)

日本語

[P1-3pm-90]

還元型酸化グラフェンに固定化した三座*N*-ヘテロ環カルベン配位子を有するPd(II)錯体触媒の開発

○山田 緋奈[1]、柳生 剛義[1] (1. 名古屋工業大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P1-3pm-91]

[Ni(dmit)$_2$]錯体とアゾベンゼン類を複合したPMMA膜の偏光誘起光学的異方性

○今江 太河[1]、本田 暁紀[2]、中根 大輔[1]、秋津 貴城[1]、宮村 一夫[1] (1. 東京理科大学大学院、2. 中央大学)

日本語

[P1-3pm-92]

オリゴエチレングリコキシ鎖を導入した新規レドックス活性白金錯体の合成とカチオン認識能

○井上 颯大[1]、本田 暁紀[2]、中田 明伸[2,3]、張 浩徹[2] (1. 中大院理工、2. 中大理工、3. 京大院工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

2024年3月20日(水) 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)

[P2-3pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

日本語

[P2-3pm-01]

ヒドロキシアルキル置換アゾリウム塩からのNHC-RuおよびNHC-Pd錯体の合成

○臼井 亮汰[1]、坂口 聡[1] (1. 関西大学)

日本語

[P2-3pm-02]

ルテニウムヒドリド錯体と水素受容体を用いたアルコールの触媒的脱水素反応の開発

○越智 政希[1]、小宮 雄太朗[1]、藤井 愛奈[1]、牧野 宏章[1,2]、末木 俊輔[1,2]、穴田 仁洋[1,2] (1. 武蔵野大薬、2. 武蔵野大薬研)

日本語

[P2-3pm-03]

ポリマー担持NHC-Ir錯体を触媒とするエナンチオ選択的なケトンのシラン還元反応

○小薮 正宗[1]、坂口 聡[1] (1. 関西大学)

日本語

[P2-3pm-04]

ヒドロキシアミドあるいはヒドロキシアルキル置換アゾリウム塩からのNHC-Rh錯体の合成と触媒反応への利用

○松尾 将吾[1]、坂口 聡[1] (1. 関西大学)

日本語

[P2-3pm-05]

イリジウム触媒を用いたアンモニア水とアルコールからの第二級アミンの高選択的合成

○LYU JING[1]、藤田 健一[1] (1. 京都大学)

日本語

[P2-3pm-06]

機能性高分子配位子を有するイリジウム錯体触媒を用いたアルコールの脱水素化

○前田 紘希[1]、久野 太希[1]、丁 在瑛[1]、森崎 泰弘[2]、藤田 健一[1] (1. 京都大学、2. 関西学院大学)

日本語

[P2-3pm-07]

イリジウム錯体触媒を用いた水溶媒中におけるアルコールのメチルアミノ化反応

○久保 舞実[1]、吉田 七瀬[1]、藤田 健一[1] (1. 京都大学大学院人間・環境学研究科)

日本語

[P2-3pm-08]

リン酸とヨウ化ナトリウムを用いる白金触媒によるアルキンのヒドロヨウ素化反応

○柳沢 萌華[1]、木下 英典[1]、三浦 勝清[1] (1. 埼玉大学)

日本語

[P2-3pm-09]

白金触媒によるアルキンの逆マルコフニコフ型ヒドロ塩素化反応：隣接官能基の効果

○池島 崇貴[1]、三浦 勝清[1]、木下 英典[1] (1. 埼玉大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P2-3pm-10]

白金触媒によるアルキニルシランの水和二量化反応とアレーン合成への応用

○安倍 智夏[1]、三浦 勝清[1]、木下 英典[1] (1. 埼玉大学)

日本語

[P2-3pm-11]

二置換ベンゼンとポリフルオロアレーンの脱水素型クロスカップリング反応における位置選択性と反応性の評価

○熊 天雅[1]、飯田 智希[1]、神原 貴樹[1]、桑原 純平[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語

[P2-3pm-12]

シクロオクタテトラエン配位子を有するニッケルシートサンドイッチクラスターの反応性調査

○根本 悠史[1]、酒井 元気[1]、重田 翼[1]、山本 浩二[2]、村橋 哲郎[1] (1. 東工大、2. 防衛大)

日本語

[P2-3pm-13]

軸不斉を有するシンナムアミド型不斉配位子を用いたパラジウム触媒による不斉アリル位アミノ化反応

○秋本 南椰[1]、水野 広登[1]、髙谷 香帆[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1] (1. 千葉大学)

日本語

[P2-3pm-14]

３つの1-テトラロンイミン部位を有する新規ホスフィン配位子とそのパラジウム錯体の合成

○脇本 有紀子[1]、太田 英俊[1]、林 実[1] (1. 愛媛大院理工)

日本語

[P2-3pm-15]

シンナミル基を有するP,オレフィン型不斉配位子を用いたPd触媒による不斉アリル位アミノ化反応

○水野 広登[1]、髙谷 香帆[1]、鳥羽 結斗[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1] (1. 千葉大学)

日本語

[P2-3pm-16]

【講演取り下げ】新規銀ナノ粒子複合体の合成と光遮蔽効果

○松尾 一貴[1]、伊東 謙吾[2] (1. プレミアアンチエイジング株式会社、2. 株式会社伊都研究所)

日本語

[P2-3pm-17]

金属バリウムを用いたイサチンイミン類のベンジル化反応

○曾根 洸人[1]、柳澤 章[1] (1. 千葉大学)

日本語

[P2-3pm-18]

ルイス塩基が配位した（クロロ）テトラフェニルガラシクロペンタジエンの合成，構造および反応性

山内 彩花[1]、○村岡 貴子[1]、片山 晴留香[1] (1. 群馬大学大学院理工学府)

日本語

[P2-3pm-19]

ヒドロシランを触媒としたエポキシドの開環反応

© 2024 公益社団法人日本化学会

○橋本 徹[1]、錦村 康平[1]、北條 信[1] (1. 山陽小野田市立山口東京理科大学)

日本語

[P2-3pm-20]

二価チタン反応剤を用いて発生するアレニルチタンをニトロアルケンの立体選択的付加反応

○大川 理玖[1]、岡本 専太郎[1]、伊部 公太[1] (1. 神奈川大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

2024年3月20日(水) 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)

[P2-3am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

日本語

[P2-3am-01]

フォトクロミックジアリールエテン薄膜の球晶における中空ロッド結晶の生成機構の解明

○磯辺 茉実[1]、北川 大地[1,2]、小畠 誠也[1,2] (1. 阪公大院工、2. 阪市大院工)

日本語

[P2-3am-02]

ダブル光延環化反応を用いたベンゼン-1,3-ジスルホンアミドを含有する複素環の構築と構造解析

○金田 京介[1,2]、小出谷 貴登[1]、戸島 竜二[1]、今野 良季[1]、山岸 丈洋[1,2] (1. 北海道科学大学、2. 北の大地ライフサイエンス創生研究所)

日本語

[P2-3am-03]

接近した３つの*N*,*N*,*O*三座キレート配位部位をもつ大環状配位子trispapの合成

○趙 佳晨[1]、Nadiia Varzhel[2]、川本 優也[1]、中村 貴志[1] (1. 筑波大、2. キーウ大)

日本語

[P2-3am-04]

フタロシアニンからなる導電性弾性結晶の構築

○渡邉 千遥[1]、堀井 洋司[1]、梶原 孝志[1] (1. 奈良女子大学)

日本語

[P2-3am-05]

アントラセン骨格を有するボロン酸誘導体のメカノクロミズム特性

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

日本語

[P2-3am-06]

サレン大環状配位子の構造変化を伴うランタノイド多核錯体の合成

○劉 譯夫[1]、Guzman Gil-Ramirez[2]、中村 貴志[1] (1. 筑波大、2. リンカーン大)

日本語

[P2-3am-07]

発光性キラルビスオキサゾリン配位子の合成と特性評価

○島田 渓[1]、湯浅 順平[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P2-3am-08]

ドロップキャスト法を用いた銀色光沢効果を有する微結晶膜の作製を可能とするピレン誘導体の分子設計

○前田 龍冶[1]、中川 優磨[2]、西村 涼[3]、森本 正和[3]、横島 智[4]、中村 振一郎[5]、内田 欣吾[1] (1. 龍谷大学、2. 滋賀医科大学分子工学研究所、3. 立教大学、4. 東京薬科大学、5. 熊本大学)

英語

[P2-3am-09]

Synthesis of azobenzene-containing salen-based macrocycle

© 2024 公益社団法人日本化学会

○Mads Nybo Sørensen[1], Masaru Kondo[2], Takashi Nakamura[1] (1. Univ. of Tsukuba, 2. Univ. of Shizuoka)

日本語

[P2-3am-10]

8位にエーテル結合を有するキノフタロン化合物の結晶構造

○中村 建斗[1]、長谷川 怜勇[2]、赤染 元浩[2]、伊藤 理人[3]、三上 譲司[3]、矢内 宏幸[3]、松本 祥治[2] (1. 千葉大工、2. 千葉大院工、3. トーヨーカラー株式会社)

日本語

[P2-3am-11]

周囲に親水性基を有するNiポルフィリンービピリジン直交型環状化合物の合成と溶液中でのコンフォメーション変化

○鈴木 健太[1]、倉持 悠輔[1]、佐竹 彰治[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P2-3am-12]

ハロサリチリデンアルキルアミン結晶の相転移とクロミズム特性の変化

○宮里 俊次[1]、鯉渕 領[1]、吉川 功[1]、北條 博彦[1] (1. 東京大学)

日本語

[P2-3am-13]

アザイリド形成によるホスフィン配位サイトをもつ両親媒性分子の合成と集合能評価

○内藤 翔[1]、秋山 善守[2]、山科 雅裕[2]、豊田 真司[2]、井手 智仁[1] (1. 国立高等専門学校機構　東京工業高等専門学校、2. 東京工業大学)

日本語

[P2-3am-14]

O,*N*,*O* 三座キレート配位部位を内孔に集積した大環状配位子hexasapの合成

○上坂 守[1]、Sara Machleit[1,2]、中村 貴志[1] (1. 筑波大、2. ベルリン自由大)

日本語

[P2-3am-15]

置換基を有する低分子有機半導体の結晶構造多様性と系統性

○峯廻 洋美[1] (1. 産総研)

日本語

[P2-3am-16]

一次元細孔内部に複素環をもつ多孔性配位高分子の合成と溶媒の吸脱着挙動

○奥山 達也[1]、秋田 素子[1] (1. 城西大院理)

日本語

[P2-3am-17]

トロポロンと水素結合ドナーおよびアクセプター分子を用いた共結晶のX線構造解析

○野村 拓夢[1]、齋藤 英樹[1] (1. 埼玉大学)

日本語

[P2-3am-18]

環境応答性蛍光色素を有するホスト-ゲストコンジュゲートの包摂挙動および光学特性の評価

○堤 大洋[1]、宮﨑 隆聡[1]、林田 修[1] (1. 福岡大学大学院理学研究科)

日本語

[P2-3am-19]

スピン局在型ニトロキシラジカルを縮環導入したジヒドロフェナジンカチオンラジカル誘導体の合成と物理化学的性質

© 2024 公益社団法人日本化学会

○大髙 遼[1]、大場 重幸[1]、三浦 洋平[1]、吉岡 直樹[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語

[P2-3am-20]

ベンゾジチオフェノン分子の合成と刺激応答性分子結晶への展開

○池田 昌弘[1]、関 朋宏[1] (1. 静大理)

日本語

[P2-3am-21]

ビピリジン類を配位子として持つ金属ポルフィリンの錯形成挙動

○佐藤 賢[1]、宮﨑 茂樹[1]、須川 晃資[1]、大月 穣[1] (1. 日大)

英語

[P2-3am-22]

フェニル基を介さないPEG化ポルフィリン

○追榮 優里[1]、廣田 大樹[1]、須川 晃資[1]、大月 穣[1] (1. 日大)

日本語

[P2-3am-23]

テトラ(N-アルキルピリジニウム)ポルフィリンからなるカチオン性分子ケージの構築とその2次元配列化

○林 大輔[1]、西野 智雄[1]、ラッペン ゲナエル[1,2] (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. トゥールーズ大学)

日本語

[P2-3am-24]

ピラジン縮環分子で構成される水素結合性有機フレームワークへのヨウ素およびハロゲン化物イオンの導入

○田畑 萌花[1]、鈴木 悠斗[2]、桶谷 龍成[2]、久木 一朗[2] (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工)

日本語

[P2-3am-25]

メチル置換有機ホウ素錯体の結晶構造と蛍光特性

○松本 楓子[1]、大垣 拓也[1]、宮崎 栞[2]、宮田 潔志[2]、恩田 健[2]、松井 康哲[1]、池田 浩[1] (1. 阪公大、2. 九州大)

日本語

[P2-3am-26]

ヒノキチオールとヒドロキノンの共結晶化とその物性

武内 寛至[1]、竹田津 京香[1]、富田 惇輝[2]、井上 裕[3]、○鈴木 光明[1] (1. 城西大理、2. 城西大機器分析センター、3. 城西大薬)

日本語

[P2-3am-27]

ブタジインを導入したクリセン誘導体の合成と結晶構造及び蛍光挙動

○神山 凌弥[1]、桶谷 龍成[1]、久木 一朗[1] (1. 阪大)

日本語

[P2-3am-28]

π共役拡張型テトラアリールエチレンを基本骨格とするジアミジンのカルボン酸認識

○上谷 涼[1]、中島 茜音[1]、楠川 隆博[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語

[P2-3am-29]

テトラフェニルエチレン骨格を有するジアミジンのカルボン酸認識

© 2024 公益社団法人日本化学会

○渡辺 亮[1]、楠川 隆博[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語

[P2-3am-30]

複数のカチオン性側鎖と蛍光性のピレン部位を有する水溶性シクロファンの合成

○大熊 春菜[1]、宮﨑　隆聡[1]、林田 修[1] (1. 福岡大学)

日本語

[P2-3am-31]

イミン結合を利用したアミドシクロデキストリン多量体の合成検討

○遠藤 智也[1]、中村 貴志[1] (1. 筑波大)

日本語

[P2-3am-32]

非対称星型分子の合成とSTMによる測定

○関 颯汰[1]、Gwenael Rapenne[1,4]、川井 茂樹[2]、尾本 賢一郎[3] (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、3. 長崎大学、4. トゥールーズ大学)

日本語

[P2-3am-33]

アルコキシ基とヒドロキシ基の置換パターンが異なるトリフェニレン誘導体の固液界面における自己集合構造

○潘 王杰[1]、前田 松祐[1]、田原 一邦[2] (1. 明大院理工、2. 明大理工)

日本語

[P2-3am-34]

ジメチル α-シクロデキストリンからの超分子構造体の作製と利用

○宮坂 萌々香[1]、石田 遥也[1]、重光 孟[1]、木田 敏之[1] (1. 大阪大学)

日本語

[P2-3am-35]

3位と17位に様々なアルキルエステルを有するクロロフィル誘導体の固体状態ならびに物理的刺激による集積挙動の変化

○山田 皓貴[1]、宮武 智弘[1] (1. 龍谷大学先端理工)

日本語

[P2-3am-36]

腕部分を種々改変したトリアリールメタンの配位自己集合

○小林 将也[1]、中村 洋介[1]、堂本 悠也[1] (1. 群馬大学)

日本語

[P2-3am-37]

高度に絡まったアセチレン配位型多面体構築の立体効果による制御

○中林 蓮[1]、中村 洋介[1]、堂本 悠也[1] (1. 群馬大)

日本語

[P2-3am-38]

酸化還元応答性大環状クラウンエーテルとジアンモニウムカチオンからなるロタキサンの合成と性質

壁谷 菜月[1]、○太田 哲[1] (1. 信州大学)

日本語

[P2-3am-39]

安定カルボカチオン分子の自己集合による超分子光触媒の創成と機能

© 2024 公益社団法人日本化学会

○飯室 祐也[1]、重光 孟[1]、山本 紗玖楽[1]、木田 敏之[1] (1. 大阪大学)

日本語

[P2-3am-40]

ベンゾチエニルベンゾチアジアゾール誘導体のメカノクロミック発光特性

○古川 陽斗[1]、伊藤 傑[1,2] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

日本語

[P2-3am-41]

ペリレン置換ビナフトール誘導体の結晶構造と発光特性

○矢野 理子[1]、伊藤 傑[1,2] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

日本語

[P2-3am-42]

フタロシアニンおよびポルフィリン発光体からの円偏光電界発光(CPEL)

鈴木 聖香[1]、山本 優太[1]、志倉 瑠太[2]、鈴木 仁子[3]、八木 繁幸[2]、○今井 喜胤[1] (1. 近畿大学、2. 大阪公立大学、3. 日本分光)

日本語

[P2-3am-43]

π 共役を拡張したチエノチオフェン環を有するジアリールエテンの合成と光物性

○古仙 愛美[1]、金子 響[1]、西村 涼[1]、森本 正和[1] (1. 立教大学)

日本語

[P2-3am-44]

化学結合が流動的に変化する新規カゴ型分子の合成検討

○横山 寛義[1]、嘉山 怜央[1]、小阪 敦子[1]、庄子 良晃[1]、福島 孝典[1] (1. 東工大化生研)

日本語

[P2-3am-45]

長い軸分子を導入したロタキサン型超分子メカノフォアの刺激応答特性

○山本 陸[1]、相良 剛光[1] (1. 東京工業大学)

日本語

[P2-3am-46]

アゾベンゼン結晶が示す光誘起移動のメカニズム

○齊川 誠[1,2]、キーガン マギー[1,2]、真部 研吾[2]、齋藤 滉一郎[2]、吉川 佳広[2]、則包 恭央[2,1] (1. 筑波大、2. 産総研)

日本語

[P2-3am-47]

アクリジン骨格を基盤とした一次元性ダブルウォールナノチューブの構築と固体電子移動反応場としての応用

○岸 寛之[1]、緒方 大二[1]、湯浅 順平[1] (1. 東京理科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

2024年3月20日(水) 10:00 ~ 11:30 ポスター会場3(理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P3-3am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

日本語

[P3-3am-01]

Poecillastrin類の構造解析に向けた分解反応の試み

入江 樂[1]、韓 子安[1]、○及川 雅人[1] (1. 横浜市立大学)

日本語

[P3-3am-02]

マクロラクタム抗生物質ヒタチマイシン生合成における推定異性化酵素の機能解析

○坪井 一馬[1]、池崎 睦実[1]、川村 紘一[1]、江口 正[1]、工藤 史貴[1] (1. 東京工業大学)

日本語

[P3-3am-03]

新規IPP/DMAPP比スクリーニング法を用いた4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテニル二リン酸レダクターゼIspHの生産物特異性の改変

○長島 綾[1]、石原 大地[1]、梅野 太輔[1] (1. 早稲田大学)

日本語

[P3-3am-04]

様々な香気成分配糖体がグリコシダーゼ活性に与える影響

○都 詞織[1]、河合 靖[1] (1. 長浜バイオ大学大学院)

日本語

[P3-3am-05]

ハイマンノース型糖鎖を有するインターロイキン-8アナログの合成研究

○赤山 泰斗[1]、菅野 遥南[1]、和泉 雅之[1] (1. 高知大理工)

日本語

[P3-3am-06]

Desmosine-キャリアタンパク質複合体抗原の作製

○劉 美佳[1]、臼杵 豊展[1]、小高 愛悠[1]、横尾 玲子 (1. 上智大学)

日本語

[P3-3am-07]

Desmosine/isodesmosine-$^{13}C_3$,$^{15}N_1$のChichibabinピリジニウム合成

○近藤 沙季[1]、広瀬 美香、谷川 貴寛、臼杵 豊展[1] (1. 上智大学)

日本語

[P3-3am-08]

動的イミン結合を用いたβ-ヘアピンペプチドの構築

○本田 陽紀[1]、中間 貴寛[1]、藤田 誠[1,2,3] (1. 東大院工、2. 東大国際高等研、3. 分子研)

日本語

[P3-3am-09]

チオエステルまたはセレノエステルを経由するペプチドヒドラジドのチオラクトンへのワンポット変換反応

○船生 悠貴[1]、佐々木 沙也佳[1]、和泉 雅之[1] (1. 高知大理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P3-3am-10]

光開裂リンカー固定化ビーズを用いたβバレル型ペプチドナノポアの作製

○仮屋 拓斗[1]、栢森 史浩[1]、川野 竜司[2]、臼井 健二[1] (1. 甲南大学、2. 東京農工大学)

日本語

[P3-3am-11]

多価リンカーを用いた環状オリゴ糖の合成研究

○西田 ひかり[1]、谷口 透[2]、門出 健次[2] (1. 北大院生命、2. 北大院先端生命)

日本語

[P3-3am-12]

ミドリイガイ殻皮主成分の解析

○池谷 玲奈[1] (1. 慶応義塾大学大学院)

日本語

[P3-3am-13]

TICT機構に基づいたhROS検出近赤外蛍光プローブの開発

○大野 久史[1]、明珍 琢也[2]、炭谷 峻[3]、花岡 健二郎[1,3] (1. 慶應大院薬、2. 東大院薬、3. 慶應大薬)

英語

[P3-3am-14]

標的同定に向けた天然物修飾金ナノ粒子フォトプローブの開発

○小野 雅貴[1]、阿部 光太郎[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P3-3am-15]

アセトアルデヒドを用いた生体内合成化学治療

○石田 晃一[1]、熊倉 蓮[1]、大出 雄大[1]、プラディプタ アンバラ[1]、張 宗哲[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語

[P3-3am-16]

新規光誘起型環化反応の開発に基づく抗腫瘍活性の光化学制御

○岡村 秀紀[1,2]、川森 有沙[1,2]、飯田 百香[1,2]、金山 唯[1,2]、小澤 眞美子[1]、永次 史[1,2] (1. 東北大多元研、2. 東北大院理)

日本語

[P3-3am-17]

微生物由来糖6位修飾型グリセロ糖脂質および類縁化合物の合成と機能

○望月 慎吾[1]、松丸 尊紀[1]、藤本 ゆかり[1] (1. 慶大理工)

日本語

[P3-3am-18]

アシル化部位構造制御を志向した糖脂質GlcNCer合成法の開発

○白坂 謙[1]、末吉 耕大[1]、松丸 尊紀[1]、藤本 ゆかり[1] (1. 慶大理工)

日本語

[P3-3am-19]

免疫調節性分子創製を志向したシクロペンタンテトラオール構造を含む新規糖脂質分子の合成

○青木 優人[1]、関田 大輝[1]、松丸 尊紀[1]、藤本 ゆかり[1] (1. 慶大理工)

英語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P3-3am-20]

蛍光上昇型近赤外Ca^{2+}センサータンパク質dNIR-GECOの改良

○小林 拓己[1]、橋爪 里奈[1]、Yong Qian[2]、那須 雄介[1]、寺井 琢也[1]、Robert Campbell[1,2] (1. 東大院理、2. アルバータ大化学)

日本語

[P3-3am-21]

有機溶媒中の水分量を簡便に制御する核磁気共鳴法のための新規サンプリング法

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

日本語

[P3-3am-22]

Pyrus communis 由来の脂肪酸エステルの抗変異活性

○柿沼 勇輝[1]、都丸 望[1]、小柏 敦詩[1]、宮下 海光[1]、友坂 秀之[1] (1. 群馬工業高等専門学校)

日本語

[P3-3am-23]

ピリジニウム塩の光分解反応の検討

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［ポスター］ | 18. 高分子：ポスター

2024年3月20日(水) 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)

[P2-3vn] 18. 高分子

日本語

[P2-3vn-01]

トリメチレンカルボナートと4位に置換基を有するトリメチレンカルボナート誘導体との共重合体の合成と物性

○寺西 愛[1]、中野 幸司[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P2-3vn-02]

チオアセタール構造を有するジオールを用いた酸化分解性ポリエステル

○本間 美帆[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語

[P2-3vn-03]

5-シアノ-2-メトキシフェノール酸化重合体の不純構造同定

○武智 士門[1]、中野 晟志[1]、大島 貴宏[2]、東村 秀之[1,2] (1. 岡山理大院理、2. 岡山理大院理工)

日本語

[P2-3vn-04]

ロフィン部位を有する2官能性芳香族分子レゴブロックを用いたリサイクル性ポリマーの合成と解重合

○森下 航[1]、田口　竜平[2]、足立 馨[3]、塩月 雅士[1,2]、岩村 武[1,2] (1. 都市大院総合理工、2. 都市大理工、3. 京工繊大工芸科学)

日本語

[P2-3vn-05]

イソシアネートによるポリ乳酸共重合体およびホモポリマーの末端修飾とステレオコンプレックス化

○チェ ジェヨン[1]、広治 網代[2] (1. サンパドン注民センター、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

日本語

[P2-3vn-06]

半導体製造装置への利用に向けた機械学習による樹脂材料の耐薬性予測

○國枝 省吾[1]、山家 暢[1]、塙 洋祐[1]、上島 仁[2]、新谷 俊了[2]、奥出 拓生[2]、林 慶浩[3]、吉田 亮[3] (1. 株式会社SCREENホールディングス、2. 株式会社システム計画研究所、3. 統計数理研究所)

日本語

[P2-3vn-07]

機能性高分子ハイドロゲルにおける側鎖末端官能基による物性への影響

○福岡 陸[1]、若山 佑香[1]、呉羽 拓真[1] (1. 弘前大学)

日本語

[P2-3vn-08]

水蒸気膨潤・乾燥に伴うカルボキシメチルセルロースナノファイバーゲル中の水の構造変化

○髙原 裕大[1]、関根 由莉奈[2]、南川 卓也[2]、深澤 倫子[1] (1. 明治大学理工学部、2. 日本原子力研究開発機構物質科学研究センター)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P2-3vn-09]
架橋点間の長さがハイドロゲルの力学特性に与える効果

○畠山 優騎[1]、平山 拓杜[1]、呉羽 拓真[1] (1. 弘前大学)

日本語

[P2-3vn-10]
脂肪族ポリカルボナートとビニルポリマーとのブレンド系の物性に及ぼすブロック共重合体の添加効果

○中村 まい[1]、菅野 孝佑[1]、齋藤 拓[1]、中野 幸司[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P2-3vn-11]
乳酸オリゴマーの水溶液の特異な温度依存性

○生井 克幸[1]、佐藤 信一郎[1] (1. 北海道大学)

日本語

[P2-3vn-12]
カルボキシメチルセルロースナノファイバーハイドロゲル中の水の構造

○紅 裕介[1]、関根 由莉奈[2]、南川 卓也[2]、深澤 倫子[1] (1. 明治大学、2. 日本原子力研究開発機構物質科学研究センター)

日本語

[P2-3vn-13]
芳香族ポリイミドにおける含有カルボニル基が及ぼす光学特性への影響

○平島 大地[1]、平山 智之[1]、宮内 大樹[1] (1. 九州産業大学大学院)

日本語

[P2-3vn-14]
ビス（ベンジリデン）フェニレンジアミン基を主鎖骨格中に有する液晶ポリウレタンの秩序構造

○清家 綾[1]、西村 諒雅[2]、那谷 雅則[3]、氏家 誠司[3] (1. 大分大学理工学部応用化学コース、2. 大分大学大学院工学研究科応用化学コース、3. 大分大学理工学部生命・物質化学プログラム)

日本語

[P2-3vn-15]
メソゲン基を有するジオールとそれらの重付加ポリマーの液晶性と配向挙動

○宮脇 香乃子[1]、那谷 雅則[2]、氏家 誠司[2] (1. 大分大学理工学部応用化学コース、2. 大分大学理工学部生命・物質化学プログラム)

日本語

[P2-3vn-16]
アリル基含有ベンゾオキサジン/マレイミド硬化物の物性と架橋構造の解明

○中尾 秀一[1]、岩井 利之[1]、三原 正稔[1]、大塚 恵子[1]、高城 順一[2]、小畑 心平[2]、齋藤 宏典[2] (1. 大阪産業技術研究所、2. パナソニック インダストリー株式会社)

日本語

[P2-3vn-17]
セルロースナノファイバーのπ吸着特性解明に向けたgel-state NMR分析法の改良

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

日本語

[P2-3vn-18]
リグニン由来2-ピロン-4,6-ジカルボン酸（PDC）から成る木材接着剤ポリエステルの開発と生分解性評価

© 2024 公益社団法人日本化学会

○金 易介[1]、荒木 拓馬[2]、上村 直史[3]、政井 英司[3]、中村 雅哉[3]、道信 剛志[1] (1. 東京工業大学、2. 森林総合研究所、3. 長岡技術科学大学)

英語

[P2-3vn-19]

金ナノ粒子を含む均一なネットワークを持つ熱応答性星型共重合体ゲルの合成

○王 一安[1]、竹岡 敬和[1] (1. 名大)

日本語

[P2-3vn-20]

主鎖にインドロキノキサリンを持つポリマーの合成と性質

○林 英樹[1]、小田 三都郎[1]、小泉 武昭[2] (1. 名古屋市工業研究所、2. 静岡理工科大学先端機器分析センター)

日本語

[P2-3vn-21]

ワイヤレスな電気化学ゲルアクチュエーターの設計

○程野 颯真[1]、今任 景一[1]、日野 太一[1]、今榮 一郎[1]、大山 陽介[1] (1. 広島大学)

英語

[P2-3vn-22]

Supramolecular Assembly of Biodegradable Amphiphilic Block Copolymers Built through Biomolecule Folic Acid as a Hydrogen Bonding Moiety

○Rongjian Lang[1], Yusuke Miyazaki[1], Masaki Nakahata[2], Kazuki Fukushima[1], Takashi Kato[1] (1. The University of Tokyo, 2. Osaka University)

日本語

[P2-3vn-23]

光誘起電子移動における高分子マトリックス効果

曹 芸霖[1]、五月女 光[2]、伊都 将司[2]、○山口 浩靖[1] (1. 阪大院理、2. 阪大院基礎工)

日本語

[P2-3vn-24]

4位にオリゴフェニレンを有する3,5-ジヒドロキシメチルフェニルアセチレンの重合と生成ポリマーの性質

○田口 裕規[1]、青木 俊樹[1]、金子 隆司[1]、寺口 昌宏[1] (1. 国立大学法人新潟大学)

日本語

[P2-3vn-25]

Zwitterionの配列制御を利用したリチウムイオン伝導性電解質の開発

○横山 智美[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P2-3vn-26]

シリコーン系マルチブロック共重合体の合成とエポキシ樹脂の改質効果

○岩田 寛和[1]、浅野 到[1] (1. 東レ株式会社)

日本語

[P2-3vn-27]

β-1,3-グルカン誘導体の三重らせん構造形成に基づく機能発現

○奥江 眞海[1] (1. 崇城大院工)

日本語

[P2-3vn-28]

© 2024 公益社団法人日本化学会

サケ白子由来DNAとジスルフィド結合を有するカチオン性脂質からなるポリイオンコンプレックス微粒子の作製

○大向 康太[1]、柴田 充弘[1]、寺本 直純[1] (1. 千葉工大)

日本語

[P2-3vn-29]

分子量とアセチル化度がキトサンの溶解性に与える影響

○荒木 美穂[1]、井澤 浩則[1] (1. 宮崎大学)

日本語

[P2-3vn-30]

カゼインベース材料の開発

○中島 弘貴[1]、井澤 浩則[1] (1. 宮崎大学)

日本語

[P2-3vn-31]

EDTAグラフト化によるセルロースナノファイバー表層改質と金属吸着性評価

○佐々 涼水[1]、木下 七海[1]、岸本 亮太[1]、藤田 彩華[1]、甲野 裕之[1]、田島 健次[2] (1. 苫高専、2. 北大)

日本語

[P2-3vn-32]

MOF細孔内に閉じ込められたポリスチレンの熱分解挙動

○辰巳 遥真[1]、西島 杏実[2]、亀谷 優樹[2]、植村 卓史[2] (1. 東大工、2. 東大院工)

日本語

[P2-3vn-33]

光学活性アクリルアミド連鎖を有する熱応答性ブロックポリマーの有機基質存在下における会合挙動と分子認識への利用

○高群 佳佑[1]、石船 学[1] (1. 近畿大学)

英語

[P2-3vn-34]

Non-catalytic Hydrothermal Dechlorination Kinetics of Polyvinyl chloride

○Douglas Hungwe[1], Satomi Hosokawa[1], Yuki Yamasaki[1] (1. Hosei University)

日本語

[P2-3vn-35]

グルタミン酸由来側鎖－Sc(III)錯体構造を有する光学活性熱応答性高分子を用いた水中アルドール反応

○青柳 光瑠[1]、石船 学[1] (1. 近畿大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［ポスター］ | 19. コロイド・界面化学：ポスター

2024年3月20日(水) 15:45 ~ 17:15 ポスター会場3(理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P3-3vn] 19. コロイド・界面化学

英語

[P3-3vn-01]

単分散構造色粒子の円偏光発光のキラル反転

○何 佳磊[1]、竹岡 敬和[1] (1. 名古屋大学)

日本語

[P3-3vn-02]

PtSnナノ粒子の合成と可視局在表面プラズモン共鳴特性評価

○イ ヒョンジ[1]、竹熊 晴香[1,2]、佐藤 良太[2]、飯田 健二[3]、寺西 利治[1,2] (1. 京大院理、2. 京大化研、3. 北大触媒化学研)

日本語

[P3-3vn-03]

3-モルホリノプロパンスルホン酸を保護剤に用いた金ナノワイヤーの合成とアルコール酸化反応に対する触媒特性

○石井 勇輝[1]、伊村 芳郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-04]

溶媒添加によるアルミナ担持金ナノフラワーの色調への影響

○久下 稔[1]、春日 あすか[1]、伊村 芳郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-05]

UVオゾン処理による担持小型金ナノフラワーの触媒活性向上

○佐々木 省吾[1]、春日 あすか[1]、伊村 芳郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-06]

長鎖アミンによる水と有機溶媒に分散性を持つ金および銀ナノ粒子

○岡田 昂士[1]、伊村 芳郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-07]

マイクロパウダードライ法を活用したコロイド状磁性酸化鉄ナノ粒子の乾燥技術の研究

○清野 智史[1]、西垣 紘汰[1]、中川 貴[1] (1. 国立大学法人大阪大学)

日本語

[P3-3vn-08]

表面改質シリカ上の金ナノ粒子をシードに用いた担持異方形態ナノ結晶の調製

○河原 莉子[1]、伊村 芳郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-09]

シスプラチンの腫瘍選択的送達を指向したpoly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-2-carboxyisopropylacrylamide)ゲル微粒子の合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○田島 義基[1]、北山 雄己哉[1]、弓場 英司[1]、原田 敦史[1] (1. 大阪公立大学大学院)

日本語

[P3-3vn-10]

水熱条件における三相乳化エマルションの安定性の検討

○髙橋 政志[1]、木村 りいな[1]、今井田 和樹[1]、豊川 宏士朗[1]、宮坂 佳那[2]、今井 洋子[2]、田嶋 和夫[2] (1. 東京都市大学、2. 神奈川大学)

日本語

[P3-3vn-11]

中性化合物の粘土ナノシートへの吸着

○深澤 優希[1]、西田 奈那子[2]、嶋田 哲也[2]、石田 玉青[2,3]、高木 慎介[2,3] (1. 都立大都市環境、2. 都立大院都市環境、3. 都立大水素エネルギー社会構築推進研究セ)

日本語

[P3-3vn-12]

X線小角散乱とレオロジーを用いたジェミニ型カチオン界面活性剤が形成する会合体の構造解析

○守田 つかさ[1]、矢田 詩歩[2]、吉村 倫一[1] (1. 奈良女子大学、2. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-13]

ジェミニ型およびトリメリック型カチオン界面活性剤による固体表面の濡れ性と抗菌性

○河合 里紗[1,2]、兼松 秀行[1]、矢田 詩歩[3]、吉村 倫一[2] (1. 鈴鹿高専、2. 奈良女大、3. 東理大工)

日本語

[P3-3vn-14]

単一鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩系アニオン界面活性剤 / 酢酸ベタイン型両性界面活性剤混合系における泡沫特性

○松本 悠汰[1]、近藤 行成[1]、矢田 試歩[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-15]

有機色素の添加で誘起される両イオン性界面活性剤のゲル形成

○桂井 望[1]、伊村 くらら[1] (1. お茶の水女子大学)

日本語

[P3-3vn-16]

アミドアミン型界面活性剤を用いた低分子ゲルへのアミノ酸添加の効果

○敦井 晴香[1]、伊村 くらら[1] (1. お茶の水女子大学)

日本語

[P3-3vn-17]

ライスブランワックスのゲル化能評価と分離剤への応用

○伊藤 和明[1]、高橋 明日香[1]、山田 清香[1]、井上 隆典[2] (1. 山形大学、2. 三和油脂株式会社)

日本語

[P3-3vn-18]

4-(トリデカフルオロヘキシル)エチルチオ安息香酸フェニル誘導体における末端アルキル鎖が有機ゲルの熱物性に与える影響

○牟田口 颯馬[1]、山口 潤也[1]、杉浦 巧[1]、松本 健太[1]、森田 由紀[1]、岡本 浩明[1] (1. 山口大学)

日本語

[P3-3vn-19]

© 2024 公益社団法人日本化学会

4-アルコキシ安息香酸4-(セミフルオロアルキルチオ)フェニル誘導体で形成した有機ゲルにおける熱物性と末端アルキル鎖長の相関関係

○鈴木 陽生[1]、金只 晃太郎[1]、梶山 大貴[1]、松本 健太[1]、森田 由紀[1]、岡本 浩明[1] (1. 山口大学)

日本語

[P3-3vn-20]

分子両末端にフルオロアルキル基を有する安息香酸誘導体とビフェニルカルボン酸誘導体で形成した有機ゲルの熱物性およびレオロジー特性

○古城 敦基[1]、竹中 稜太郎[1]、金光 壮太[1]、松本 健太[1]、森田 由紀[1]、岡本 浩明[1] (1. 山口大学)

日本語

[P3-3vn-21]

四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体の気/水界面における単分子膜形成

○堂本 泰晴[1]、河合 里紗[1,2]、矢田 詩歩[3]、吉村 倫一[2] (1. 鈴鹿高専、2. 奈良女大、3. 東理大工)

日本語

[P3-3vn-22]

プラズモニック金属ナノ粒子への近赤外光照射に伴うMOFsの局所生成

○冨井 律来[1]、須川 晃資[1]、大月 穣[1] (1. 日本大学)

日本語

[P3-3vn-23]

電解析出法による透明電極上での銀ナノ粒子の作製と形態制御

○西 弘泰[1]、山本 望弥[1] (1. 富山大)

日本語

[P3-3vn-24]

金属ナノ粒子／金属ポルフィリンMOF複合体の近赤外光励起一重項酸素生成特性

○山中 圭一[1]、須川 晃資[1]、大月 穣[1] (1. 日本大学)

日本語

[P3-3vn-25]

インスリンアミロイド形成速度に対する脂質膜と溶質組成の影響

○後藤 了[1]、鶴元 辰伍[1]、堀住 祐介[1]、槌田 智裕[1]、長谷川 寛治[1]、古賀 遼太郎[1]、奥村 勇太[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-26]

サーファクチンエマルションの安定性のin situ顕微測定

○近藤 千智[1,2]、塚原 聡[3] (1. 大阪府立豊中高等学校、2. 大阪大学SEEDSプログラム、3. 大阪大学大学院理学研究科)

日本語

[P3-3vn-27]

化学修飾による半導体ナノ結晶のマイクロコンタクトプリンティング

○岡本 拓也[1]、Vasudevanpillai Biju[1] (1. 北海道大学)

日本語

[P3-3vn-28]

球形のコロイドクラスターにおける構造色を用いた構造形成プロセスの観察

○大貫 良輔[1]、竹岡 敬和[2]、吉岡 伸也[1] (1. 東京理科大学、2. 名古屋大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

2024年3月20日(水) 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)

[P4-3vn] 21. エネルギーとその関連化学，地球・宇宙化学

日本語

[P4-3vn-01]

層状複水酸化物へのカーボネートイオンの電気化学的挿入－脱離

○佐藤 颯馬[1]、新井 進[1]、清水 雅裕[1] (1. 信州大学)

日本語

[P4-3vn-02]

金属カチオンフリー水系電解質中におけるOlivine型$FePO_4$の電気化学的プロトン挿入－脱離特性

○市川 朋法[1]、新井 進[1]、清水 雅裕[1] (1. 信州大学)

日本語

[P4-3vn-03]

Benitoite 型リン酸塩$KCa_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の合成とプロトン導電特性

○黄 友香[1]、廣瀬 和彦[1]、松田 泰明[1] (1. 千葉工業大学)

日本語

[P4-3vn-04]

Benitoite型リン酸塩$KMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3 \cdot yH_2O$の合成、結晶構造とプロトン導電特性

○廣瀬 和彦[1]、黄 友香[1]、松田 泰明[1] (1. 千葉工業大学)

日本語

[P4-3vn-05]

逆加硫体と硫黄/アルコール複合体の蓄電特性

○松島 諒[1]、若松 勝洋[1]、吉川 浩史[1] (1. 関西学院大学)

日本語

[P4-3vn-06]

水素結合性有機構造体における構造異性体の蓄電特性への影響

○古野 壮一郎[1]、若松 勝洋[1]、山口 慶彦[1]、大嶋 萌生[1]、吉川 浩史[1] (1. 関西学院大学)

日本語

[P4-3vn-07]

二次元層状構造金属有機構造体の蓄電特性

○大方 俊佑[1]、若松 勝洋[1]、小柳 友貴[1]、清水 剛志[2]、吉川 浩史[1] (1. 関西学院大学、2. 米子工業高等専門学校)

日本語

[P4-3vn-08]

過酸化水素酸性溶液製造のための有機p-n接合体系光カソードのフィルム厚と活性の関係

○坂口 唯香[1]、阿部 敏之[1] (1. 弘前大学大学院 理工学研究科)

日本語

[P4-3vn-09]

コロイド量子ドット太陽電池作製に向けたSb_2Se_3コロイド量子ドット合成と塩析を用いた製膜法の確立

○小林 莉詠[1]、清水 大雅、大竹 才人[1] (1. 県立広島大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

英語

[P4-3vn-10]

短工程合成可能なスピロ型ドーパントフリーホール輸送材料を用いたペロブスカイト太陽電池

○小野澤 伸子[1]、土屋 大輔[2]、井上 真一[2]、古郷 敦史[1]、村上 拓郎[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 日本精化株式会社)

日本語

[P4-3vn-11]

ペロブスカイト太陽電池におけるカリウム・チオシアン酸イオン添加の影響評価

○永田 裕樹[1]、永田 衞男[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P4-3vn-12]

還元型酸化グラフェンを酸化還元体に用いた色素増感太陽電池の作製および評価

○二十里 文人[1]、永田 衞男[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P4-3vn-13]

固体型色素増感太陽電池の作製における二層アナターゼTiO_2電極の熱処理効果

○和田 諭佳[1]、松井 芽以[1]、Shinapol Toranathumkul[1]、杉浦 隆[1]、萬関 一広[1] (1. 岐阜大学)

日本語

[P4-3vn-14]

ギ酸を生成する人工光合成システム　－リン酸カリウム電解液からのギ酸の単離－

○塩澤 真人[1]、菊澤 良弘[1]、加藤 直彦[1]、竹田 康彦[1] (1. 株式会社 豊田中央研究所)

日本語

[P4-3vn-15]

デュアルアニヒレーター三重項対消滅型アップコンバージョン系の発光波長制御とプラズモン誘起効果

○久住川 東吉[1] (1. 日本大学)

日本語

[P4-3vn-16]

内閣府エビデンスシステム（e-CSTI）の論文・特許情報を活用した環境・エネルギー関連技術の分析

○三村 直樹[1]、面 和成[1]、池田 虎三[1]、河野 英子[1]、永井 博昭[1]、柏原 直明[1] (1. 内閣府)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［ポスター］ | 01. 化学教育・化学史：ポスター

2024年3月20日(水) 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)

[P1-3am] 01. 化学教育・化学史

日本語

[P1-3am-01]

アルカリ土類金属イオン存在下におけるプルシアンブルー液のアルカリ加水分解反応

○山口 忠承[1] (1. 兵庫教育大学)

日本語

[P1-3am-02]

アスパルテームの分解反応を用いた教材の開発

○内山 亜希乃[1]、高見 静香[2]、山口 忠承[1] (1. 兵庫教育大学、2. 新居浜工業高等専門学校)

日本語

[P1-3am-03]

ろ紙電気泳動を利用した遷移金属イオンおよび錯イオンの流体力学的半径の評価

○小泉 秀介[1]、有井 秀和[1] (1. 宮崎大学)

日本語

[P1-3am-04]

食品中の動物性鉄化合物によって加速される油脂の酸化

○竹之内 紀子[1]、井上 正之[1] (1. 東理大理)

日本語

[P1-3am-05]

鉄（III）塩を触媒とする油脂の空気酸化におけるアミノ酸の抑制効果

○谷川 千乃[1]、井上 正之[2] (1. 東理大院理、2. 東理大理)

日本語

[P1-3am-06]

硫酸シリカゲルを用いたアルキンの水和

○山田 康平[1]、井上 正之[2] (1. 東理大院理、2. 東理大理)

日本語

[P1-3am-07]

塩基性水溶液中における銅（II）化合物による糖類の酸化のメカニズム

○松原 朱里[1]、井上 正之[2] (1. 東理大院理、2. 東理大理)

日本語

[P1-3am-08]

芳香族カルボン酸を中和反応で区別するマイクロスケール実験教材

○上田 竜也[1]、松岡 雅忠[1] (1. 福岡大学)

日本語

[P1-3am-09]

時計反応を利用した定量実験の開発 －反応時間から濃度を推定する実験－

○實藤 匠汰[1]、松岡 雅忠[1] (1. 福岡大学)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P1-3am-10]
陰イオン界面活性剤を用いたパラジウム触媒層の形成とグルコース形燃料電池の作製
○鈴木 崇広[1] (1. 大妻嵐山高等学校)

日本語
[P1-3am-11]
マイクロスケール実験の新しい展開:コロナ後のサイエンス展
○川田 茉里奈[1]、森脇 ゆな[1]、小野 玲奈[1]、高橋 智香[1]、高木 由美子[1]、荻野 和子[2] (1. 香川大学、2. 東北大学)

日本語
[P1-3am-12]
アセトアルデヒドを用いたビニロン合成における形状制御と物性比較の方法の検討
○藍 ことね[1]、渡辺 美緒[2]、今井 泉[1] (1. 東邦大学、2. 山梨県立富士河口湖高等学校)

日本語
[P1-3am-13]
中等教育の化学実験における環境負荷及び安全性を可視化する評価方法の開発
○工藤 萌香[1]、山田 将司[2]、今井 泉[1] (1. 東邦大学、2. 東邦大学大学院理学研究科)

日本語
[P1-3am-14]
分子パズル PuzMol（パズモル）の開発と教育実践
○山本 典史[1] (1. 千葉工業大学)

日本語
[P1-3am-15]
水素結合を磁力で再現した体感型分子模型「BasePairPuzzle」
○近藤 次郎[1]、中村 昇太[2] (1. 上智大学、2. （株）スタジオミダス)

日本語
[P1-3am-16]
加藤セチをロールモデルに理系女子人材育成を
○栗山 恭直[1]、吉祥 瑞枝[1,2] (1. 国立大学法人山形大学、2. サイエンススタジオ・マリー)

日本語
[P1-3am-17]
恒温槽を備えた，簡便で高精度な目視型の旋光計の開発
○鵜沢 哲丸[1]、今井 泉[1] (1. 東邦大学)

日本語
[P1-3am-18]
白色LEDと色センサーICを用いる簡易な比色計の開発
○鈴木 保任[1]、坂井 夏実[1]、大嶋 俊一[1]、坂本 宗明[1] (1. 金沢工業大学)

日本語
[P1-3am-19]
親水性高分子を用いた化学実験の授業導入
○豊島 雅幸[1]、髙橋 龍也[1] (1. 東京都立産業技術高等専門学校)

日本語
[P1-3am-20]

© 2024 公益社団法人日本化学会

蝶豆から粗抽出したアントシアニンのpH変化による呈色反応

野澤 賢[1]、二星 聖英[1]、伊藤 凪[1]、岡 宏樹[1]、後藤 詩歩[1]、○髙橋 龍也[1]、豊島 雅幸[1] (1. 都立産業技術高等専門学校)

日本語

[P1-3am-21]

化学実験の動画教材を制作する学生グループChem Tube (4)

○高梨 咲[1]、岡本 蒼奈[1]、伊藤 慈朗[1]、安宅 純哉[1]、猪股 諒太[1]、小川 悠太朗[1]、二村 映成[1]、谷田 育宏[1]、小野 慎[1] (1. 金沢工大応化)

日本語

[P1-3am-22]

化学実験の動画教材を制作する学生グループChem Tube (5)

○小野 慎[1]、谷田 育宏[1] (1. 金沢工大応化)

日本語

[P1-3am-23]

マイクロスケール実験の新しい展開:コロナ後の実習授業

○小野 玲奈[1]、森脇 ゆな[1]、川田 茉里奈[1]、高橋 智香[1]、高木 由美子[1]、荻野 和子[2] (1. 香川大学、2. 東北大学)

日本語

[P1-3am-24]

北海道北見地方のハッカを題材とした多面的リベラルアーツ教育の深耕
－歴史を伝える人々の想いを化学実験教材に織り込む試み－

○和泉 光則[1] (1. 東海大学)

日本語

[P1-3am-25]

高専における探究型実験への生成AIの活用

○佐藤 洋俊[1]、福本 晃造[2]、大塩 愛子[1] (1. 神戸市立工業高等専門学校、2. 琉球大学)

日本語

[P1-3am-26]

量子化学シミュレーションを用いた学生実験教材の開発－有機化合物のXPSスペクトルの推定－

○高瀬 つぎ子[1]、宮沢 風我[1]、山口 克彦[1] (1. 福島大学)

日本語

[P1-3am-27]

化学に対する苦手意識の払拭を目指した化学系教養科目の試み

○杉森 保[1] (1. 富山大学)

日本語

[P1-3am-28]

高専のモデルコアカリキュラムにおける一般化学の現状と課題

○二宮 純子[1] (1. 大分工業高等専門学校)

日本語

[P1-3am-29]

化学実験における対面実習とオンデマンド実習の教育効果

○勝又 敏行[1] (1. 東京医科歯科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P1-3am-30]

芳香族化合物を用いる大学生のための有機化学実験の授業構築

○木戸 晶子[1]、岩崎 直也[1]、鈴木 隆之[1] (1. 東京電機大学)

日本語

[P1-3am-31]

高大接続に焦点を当てた生物教育への化学的アプローチ

○甲斐 由理子[1]、押鐘 浩之[2] (1. 神奈川工科大学、2. 大阪大学)

日本語

[P1-3am-32]

「共鳴」から「非局在化」へ：有機化学の基礎教育のための共役系での電子の非局在化を表す用語について

○伊藤 眞人[1] (1. 創価大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

アルカリ土類金属イオン存在下におけるプルシアンブルー液のアルカリ加水分解反応

（兵教大）○山口 忠承 [1]

Alkaline Hydrolysis Reaction of Prussian Blue Suspension in the Presence of Alkaline Earth Metal Ions (*Hyogo University of Teacher Education*) ○Tadatsugu Yamaguchi[1]

A Prussian blue suspension undergoes a hydrolysis reaction with an alkaline solution such as an aqueous sodium hydroxide solution or an aqueous potassium hydroxide solution. The reaction rate of hydrolysis of a Prussian blue suspension varies greatly depending on the coexisting potassium ions and sodium ions. In this study, I analyzed the reaction rate of Prussian blue suspension in the presence of alkaline earth metal ions, with the aim of using it as teaching materials for experiments on reaction rates.

Keywords : Alkaline earth metal ions; Prussian blue; Alkaline hydrolysis reaction; Teaching Material

プルシアンブルー液は、水酸化ナトリウム水溶液、または、水酸化カリウム水溶液のアルカリ溶液の添加により加水分解反応が起こることが報告されている。[1)]プルシアンブルー液の加水分解の反応速度は、共存するカリウムイオンやナトリウムイオンによって反応速度が大きく異なる。本研究では、アルカリ土類金属イオンとプルシアンブルーを用いた反応速度に関する実験教材の開発を目的として、アルカリ土類金属イオン存在下におけるプルシアンブルー液の反応速度の解析を行った。

アルカリ金属を用いた場合の実験方法 [2)] を参考にして、プルシアンブルー液の分解反応は分光光度計で測定することにより解析を行った。市販試薬から調製したプルシアンブルー液 3.0 mL に、0.01 M (mol/L) の水酸化マグネシウム溶液、0.01 M の水酸化ストロンチウム溶液、0.01 M の水酸化バリウム溶液をそれぞれ 0.3 mL 加えると、水酸化マグネシウム溶液、水酸化ストロンチウム溶液の添加した場合は、白色沈殿生成と共に藍色のプルシアンブルーが凝集する現象が見られた。唯一、水酸化バリウム溶液の添加の際は凝集せず、プルシアンブルーのアルカリ加水分解反応が起こった。また、水酸化バリウム溶液を添加した場合は、同一周期の水酸化セシウム溶液と比べて大きな反応速度の差があることが確認できた。

この実験結果を元にして、プルシアンブルーの含まれる市販のあいいろの水彩絵の具液を用いて、同一物質量の水酸化物イオン添加時に、目視により反応速度の差が確認できるかについて検討を行った。図 1 の写真に示すように添加する陽イオンの種類によって反応速度に関する差が確認できた。

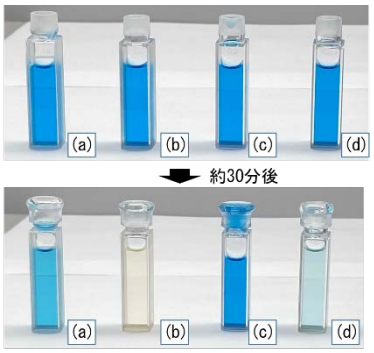


図1 プルシアンブルーの分解反応
(a) NaOH, (b) KOH, (c) CsOH, (d) $Ba(OH)_2$

1) 山口忠承，八木春佳，尾關徹，科学教育研究，**2022**，46，154-173.

2) 山口忠承，化学と教育，**2023**，71，150-151.

© The Chemical Society of Japan

アスパルテームの分解反応を用いた化学実験教材の開発

（兵教大[1]・新居浜高専環境材料工[2]）○内山亜希乃[1]・高見 静香[2]・山口 忠承[1]

Development of Chemical Experiment Teaching Materials Using a Decomposition reaction on Aspartame ([1]*Hyogo University of Teacher Education*, [2]*Department of Environmental Materials Engineering*, *National Institute of Technology, Niihama College*) ○ Akino Uchiyama,[1] Shizuka Takami,[2] Tadatsugu Yamaguchi[1]

Aspartame, which is known as an artificial sweetener, is decomposed by acid into two types of amino acids: aspartic acid and phenylalanine. We developed teaching materials for chemical experiments using aspartame as a starting material, with the aim of developing teaching materials for teaching how to purify the two types of amino acids produced and how to analyze amino acids. We tried to practice teaching materials in lectures at the University.

Keywords : Aspartame; Amino Acid; Paper Chromatography; Nuclear Magnetic Resonance

人工甘味料として知られているアスパルテームは、酸による分解反応によりアスパラギン酸とフェニルアラニンの２種類のアミノ酸が得られる。生成する２種のアミノ酸の精製の方法や、アミノ酸の分析の方法が学べる化学教材の開発を目的として、アスパルテームを原料にした化学実験教材の開発を行った。

アスパルテームの分解反応を、アミノ酸自動分析の試料調製法を参考にして行った。アスパルテーム 0.5 g を、６M 塩酸存在下 110℃の条件下で 24 時間加熱還流を行った。原料が、２種類のアミノ酸に分解したことは、No.50 のろ紙を用いたペーパークロマトグラフィー（展開溶媒：１-ブタノール:水：酢酸=４：１：２）の混合溶媒を用いて試料を展開した。ニンヒドリン溶液を噴霧後、加熱することによりに確認できた。この際、市販の２種類のアミノ酸と原料のアスパルテームをペーパークロマトグラフィーの分析のために比較として用いると、反応が起こっていることを確認できた。また、原料と生成物の化学構造の違いを調べるため、アスパルテーム分解後のアミノ酸の試料を、陽イオン交換樹脂に酸性条件下で吸着させ、流出時の液のｐH を大きくすることによる手法を用いてアミノ酸の分離を試みた。pH1～pH5 程度の条件下の流出液（A）試料では、アスパラギン酸が得られ、pH11 程度の条件下の流出液（B）試料はフェニルアラニンが主に得られることを、ペーパークロマトグラフィーによって確認した（図１）。（A）試料と（B）試料から水を蒸発させた２つの試料を、それぞれ、卓上型核磁気共鳴装置で調べると、（A）試料からはアスパラギン酸が得られていることと、(B) 試料からはフェニルアラニンが多く含まれていることを確認した。令和５年 10 月に大学院の講義で、上記の方法を用いて教材実践を行った。アミノ酸の確認の手法と精製の必要性が学べる化学教材であることを確認した。

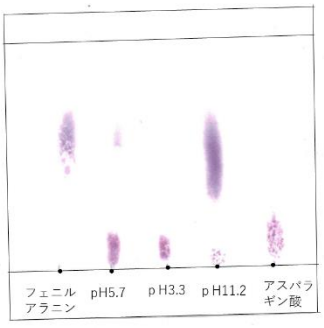


図１. 流出液の分析の結果

© The Chemical Society of Japan

ろ紙電気泳動を利用した遷移金属イオンおよび錯イオンの流体力学的半径の評価

（宮崎大教育）○小泉 秀介・有井 秀和
Estimation of the Stokes radius for transition metal ions and complexes by electrophoresis on filter (*Faculty of Education, University of Miyazaki*) ○Shusuke Koizumi, Hidekazu Arii

An electrophoresis on a filter is well known one of experiments to understand an ion in the lecture of junior high school. We focus on the evaluation of scale and charge of ions by the electrophoresis. We present about the estimation of hydrodynamic radius (Stokes radius) of transition metal ions and complexes bearing monodentate or bidentate ligands. The Stokes radii of Cu^{2+} and Co^{2+} for electrophoresis on a filter were 2.8 and 3.2 Å, respectively, estimated from the migration distance and time. The radii are consistent with those calculated from the corresponding limiting molar conductivities. For the complexes, the Stokes radii of $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ and $[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$ were obtained at 4.7 and 7.0 Å (Figure 1), respectively, which depends on the bulkiness of ligand although they are more than the expected radii.
Keywords : Stokes Radius; Transition Metal Ion; Complex; Electrophoresis on Filter

ろ紙上での金属イオンの電気泳動は、中学校でイオンが電荷を帯びていることの理解に利用される実験手法の一つである。電圧を印加した水中をイオンが移動するとき、イオンの大きさや電荷により移動速度が変化することが知られている。これを踏まえて我々は、ろ紙電気泳動を用いて金属イオンの大きさや電荷を簡便に比較できる実験手法の確立を目指している。本研究では、遷移金属イオンや、単座あるいは二座配位子を持つ錯イオンを用いて、それぞれの流体力学的半径を評価した。

0.1 M KNO_3水溶液を染み込ませたろ紙に塩化銅を置き、電圧を一定時間印加するとCu^{2+}イオンの移動が観測された。移動距離と電圧の印加時間から移動速度を求め、それを用いて流体力学的半径を算出すると2.8 Åであった。同様にCo^{2+}イオンで実験を行うと3.2 Åであり、これらの値は対応するイオンの極限モル伝導率から求めた流体力学的半径と一致していた。錯イオンである$[Co(NH_3)_6]^{3+}$や$[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$ (Figure 1) ではそれぞれ4.7 Åと7.0 Åであった。流体力学的半径は配位子の嵩高さにより増加していると考えられるが、その値は予測されたものよりも大きかった。発表では、その他の遷移金属イオンや錯イオンとも比較・検討し、その詳細を述べる。

© The Chemical Society of Japan

食品中の動物性鉄化合物によって加速される油脂の酸化

（東理大理 [1]）○竹之内紀子 [1]・井上正之 [1]
Aerobic oxidation of oils accelerated by iron compounds of animal origin in foods（*1Faculty of Science, Tokyo University of Science*）○Kiko Takenouchi[1], Masayuki Inoue[1]

Oils are used in various subjects such as "Chemistry", "Science and Our Daily Life", "Home Economics" and "Art and Design" at the high school level. Oils in food are thermally oxidized under aerobic conditions during the cooking process. In our laboratory, we have studied the effects of food ingredients on the aerobic oxidation of oils and the possibility of using them as teaching materials for experiments. In this study, iron (II) phthalocyanine and hemin were investigated as model compounds to explore the catalytic activity of iron compounds of animal origin such as hemoglobin.
Keywords : Oils; Aerobic oxidation; Catalyst; Iron compounds of animal origin

油脂は高等学校理科（「化学」，「科学と人間生活」）や「家庭科」，「美術」など複数の教科で扱われ，日常生活に密着した素材である。我々の研究室では食品の成分が油脂の酸素酸化に与える影響を検討し，実験教材化するための検討を行っている。食品中に含まれる油脂は，金属イオンの触媒作用によって加熱時に空気酸化される。本研究では，ヘモグロビンなどの動物性の鉄化合物の触媒作用を探索するために，モデル化合物であるフタロシアニン鉄（Ⅱ）FePc と鉄（Ⅲ）イオンを含むヘミン（図 1）およびヘモグロビン Hb を用いる検討を行った。

触媒における Fe^{2+} と Fe^{3+} の物質量をヘモグロビン 1.00 g における Fe^{2+} の量に相当する 62.4 μmol に揃えてアマニ油 11.0 g に添加し，空気を送りながら 30 分間加熱したところ，触媒としてフタロシアニン鉄（Ⅱ）が最も効率よく作用したがヘモグロビンでは酸化が進行しなかった。なお反応の進行は ^{1}H-NMR（溶媒：$CDCl_3$）を測定し，酸化の影響を受けやすい油脂分子中のビスアリル位における水素原子数の減少によって評価した（図 2）。

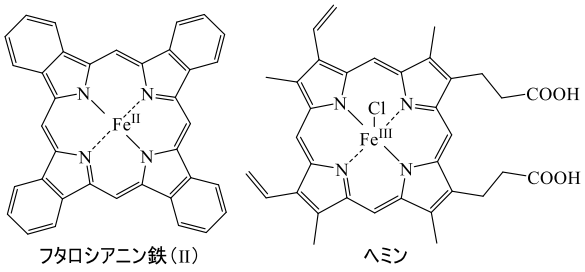


図 1　検討した触媒

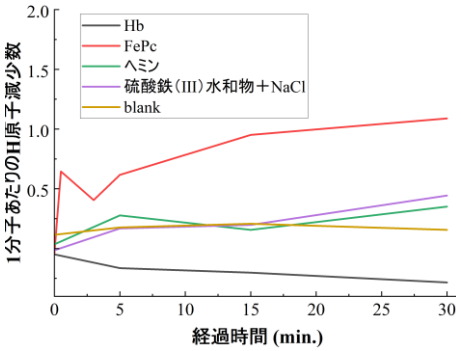


図 2　ビスアリル位における水素原子数の変化

© The Chemical Society of Japan

鉄（III）塩を触媒とする油脂の空気酸化におけるアミノ酸の抑制効果

（東理大院理[1]・東理大理[2]）○谷川 千乃[1]・井上 正之[2]
Suppression effect of amino acids on air oxidation of lipids plant oils catalyzed by iron (III) salts ([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*, [2]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Yukino Tanigawa,[1] Masayuki Inoue[2]

In our laboratory, the effect of food components on the aerobic oxidation of oils has been studied in order to use as a teaching material for experiments. We have already studied an experimental method for rapid oxidation of linseed oil by adding a mixture of hydrated iron (III) sulfate and sodium chloride as a catalyst and blowing air into the mixture while heating. In this study, we investigated the effect of moisture in the air on the oxidation of linseed oil. We also investigated the effect of some α-amino acids as catalytic inhibitors.
Keywords : Aerobic oxidation of oils; Ferric salts; Amino acids

我々の研究室では食品中の成分が油脂の空気酸化に与える影響に着目し，これを実験教材とするための検討を行っている。当研究室では既に硫酸鉄（III）水和物と塩化ナトリウムの混合物（mol 比 $Fe^{3+}:Cl^{-}=1:4$）を，触媒として油脂に対して 0.50wt%添加し，97℃に加熱しながら空気を吹き込むことでアマニ油を迅速に酸化させる実験法が検討されている。本研究では，この反応における空気中の水分の影響を調査すると共に，食品中に含まれ酸化防止効果が報告されているアミノ酸のうち，4 種類の α-アミノ酸をアマニ油 11 g に対して 0.5 mmol 添加し，酸化に与える影響を過酸化物価（POV）[1]および ^{1}H-NMR（溶媒：$CDCl_3$）によって評価した。その結果，本検討で用いた α-アミノ酸のうち，アスパラギン酸以外には顕著な抑制効果が見られた（図 1）ことから，アミノ酸の側鎖の種類によって触媒を抑制する効果が異なることが分かった。また FT-IR による分析によって，そのメカニズムを考察した。

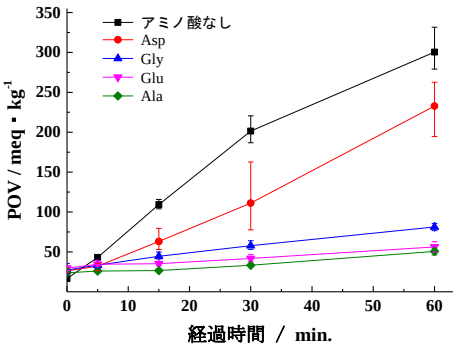


図 1　POV の時間変化

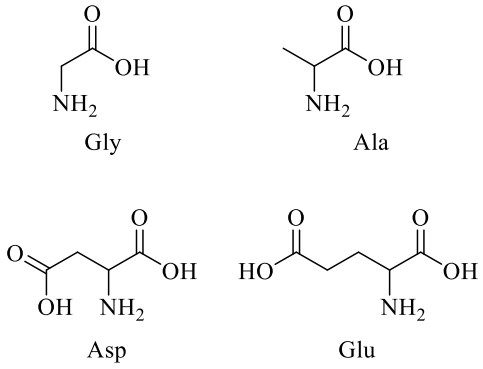


図 2　検討した α-アミノ酸

1)　日本油化学会，日本油化学会制定基準油脂分析試験法，日本油化学会，**2013**，p.2.5.2.2-2013.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

硫酸シリカゲルを用いたアルキンの水和

（東理大院理[1]・東理大理[2]）○山田 康平[1]・井上 正之[2]
Hydration of alkynes with sulfuric acid silica gel([1]Graduate School of Science, Tokyo University of Science, [2] Faculty of Science, Tokyo University of Science)○Kohei Yamada[1], Masayuki Inoue[2]

The hydrationof unsymmetrical alkynes can serve as an advanced experimental material for learning keto-enol equilibrium and the Markovnikov rule. We have previously reported experiments about the hydration of phenylacetylene using concentrated sulfuric acid solution and surfactants, which posed challenges due to the long reaction time and the handling of high-concentration sulfuric acid solution at high temperatures.

In this study, we explored experimental materials about the hydration of alkynes with a short reaction time using sulfuric acid-supported silica gel (sulfuric acid silica gel). When phenylacetylene was reacted with sulfuric acid silica gel, a mixture of concentrated sulfuric acid and silica gel at a mass ratio of 1:1, acetophenone was formed with a low yield (17% yield) due to the progressing carbonization. However, phenylacetylene was reacted with sulfuric acid silica gel, prepared with 12 mol/L sulfuric acid solution and silica gel at a mass ratio of 1:1, the yield of acetophenone increased to 48% in 1 minute.

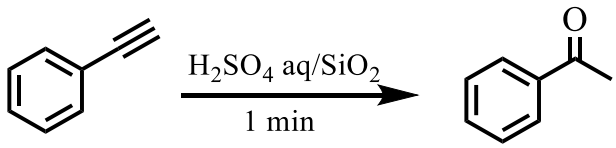
We also investigated detection of acetophenone utilizing iodoform reaction, 2,4-dinitrophenylhydrazine solution, and commercially available ketone paper for urine testing.

Keywords : *Hydration of Phenylacetylene* ; *Sulfuric Acid Supported on Silica Gel* ; Acetophenone

非対称アルキンの水和反応は、ケト-エノール平衡およびマルコフニコフ則を学習する発展的な実験教材になる。すでに当研究室では、濃度の高い硫酸水溶液と界面活性剤の組み合わせによるフェニルアセチレンの水和の実験を報告している[1)]。この方法では反応時間が長いこと、高濃度の硫酸水溶液を高温で扱うことに問題があった。

本研究では、当研究室で継続的に用いられている硫酸担持シリカゲル（硫酸シリカゲル）を使用して、短時間で進むアルキンの水和反応の実験教材を検討した。フェニルアセチレンを濃硫酸とシリカゲルを質量比 1：1 で混合した硫酸シリカゲルと反応させると、炭化が進行して生成物であるアセトフェノンは低収率（17%）でしか生成しなかった。しかしフェニルアセチレンを、12 mol/L 硫酸水溶液とシリカゲルを質量比 1：1 で混合した硫酸シリカゲルと、加熱することなく 1 分間反応させることで、アセトフェノンの収率が 48%に向上した。

あわせてヨードホルム反応や 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液、市販の尿検査用ケトン紙を用いるアセトフェノンの検出法を検討した。



1）上原智，井上正之，化学と教育 **2015**，*64*，244.

© The Chemical Society of Japan

塩基性水溶液中における銅（Ⅱ）化合物による糖類の酸化のメカニズム

（東理大院理 [1]，東理大理 [2]）○松原朱里 [1]・井上正之 [2]

Mechanism of oxidation of sugars by copper (II) compounds in alkaline aqueous solutions

([1]*Graduate School of Science Tokyo University of Science,* [2]*Faculty of Science Tokyo University of Science*) ○Akari Matsubara,[1] Masayuki Inoue[2]

Monosaccharides such as glucose, mannose and fructose are known to have reducibility. We have previously reported that the reducibility of sugars is attributed to the α-hydroxycarbonyl structure by comparing reaction rates[1)]. In this study, the mechanism of oxidation of such reducing sugars under basic conditions was discussed by HPLC analysis of the reaction products of glucose, mannose and fructose with Benedict's reagent.

Keywords : Products of Benedict's Reaction; *Glucose*; *Mannose*; *Fructose*

グルコース，マンノース，フルクトースなどの単糖は塩基性水溶液中で還元作用を示す。すでに我々は，反応速度を比較することで還元性の原因が α-ヒドロキシカルボニル構造であることを報告している [1)]。本研究では，実際にグルコース，マンノース，フルクトースとベネジクト試薬との反応生成物を分析することによって，生成物の観点から塩基性条件における糖の酸化のメカニズムについて考察した。

試料糖とベネジクト試薬を反応させ HPLC を用いて得られた試料を分析したところ，生成物の出現ピークパターンに共通部分が見られた（図 1)。この結果から各糖とベネジクト試薬との反応は共通の中間体（エンジオラート）を経由して進行していると考えられる（図 2)。詳細について，講演で報告する。

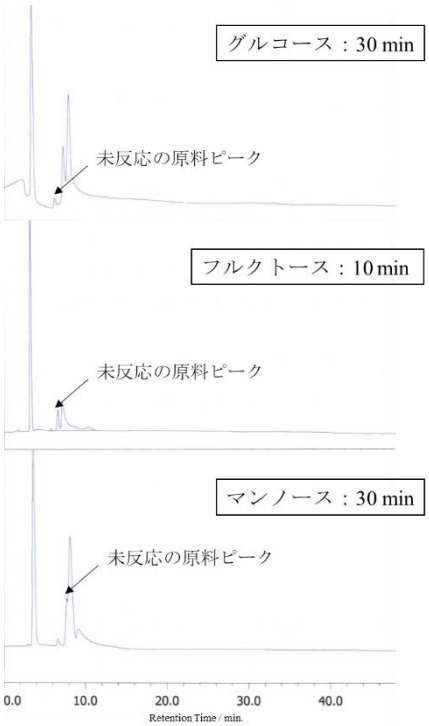


図 1　HPLC による糖とベネジクト試薬との反応生成物の分析結果

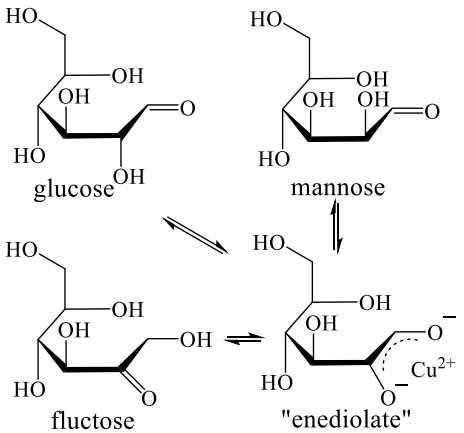


図 2　各糖の酸化における中間体

1)　増田泰大，今野貴幸，井上正之，化学と教育，**2020**，*68*，434.

© The Chemical Society of Japan

芳香族カルボン酸を中和反応で区別するマイクロスケール実験教材

（福岡大理）○上田　竜也・松岡　雅忠

Development of microscale experimental teaching materials to distinguish aromatic carboxylic acid through neutralization reactions.

(*Faculty of Science, Fukuoka University*)
○Ueda Tatsuya and Matsuoka Masatada

Based on the awareness of the issue in chemical education of promoting the understanding of quantification of chemical reactions through experiments, a student experiment to determine the molecular weight of aromatic carboxylic acid by neutralization reaction was investigated. Since aromatic carboxylic acid is poorly soluble in water, a solution prepared by dissolving aromatic carboxylic acid in ethanol was used for titration with aqueous sodium hydroxide. As a result of the experiment, the molecular weights of benzoic acid, salicylic acid, and acetylsalicylic acid were determined almost accurately. Then, a microscale experiment using a plastic dropper was developed and practiced in a high school class. This experimental method's advantage is avoiding the use of glassware and electronic balance.

Keywords : Acid-base Titration, Microscale Experiment, Molecular Weight, Aromatic Carboxylic Acid

実験を通じて化学反応の定量性への理解を促進するという視点から，中和反応により芳香族カルボン酸の分子量を求める生徒実験[1,2]の反応条件を検討した。

芳香族カルボン酸は水に難溶なため，エタノール溶液を調製し，これを水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。実験の結果，代表的な芳香族カルボン酸（安息香酸，サリチル酸，アセチルサリチル酸）でほぼ正確に分子量を求めることができた。

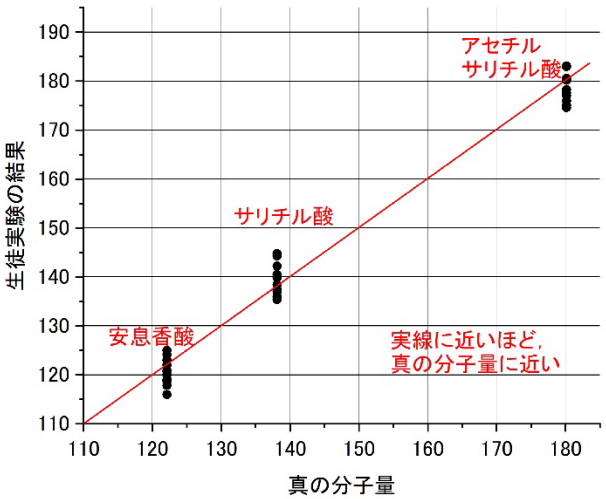


図　中和滴定を利用した分子量の推定

そして，プラスチックスポイトを用いるマイクロスケール実験を開発した。この実験方法は，生徒実験では電子天秤を使用しないことや，逆滴定を回避できることがメリットといえる。

模擬授業の結果からは，分子量の離れた 3 種類の芳香族カルボン酸を区別することが可能であることがわかり，質量，物質量，分子量を関連付ける生徒実験として適していると考えられる。

1) 松岡雅忠，化学と教育 **2023**, *71*, 152.　2) 志賀裕樹，化学と教育 **2007**, *55*, 168.

© The Chemical Society of Japan

時計反応を利用した定量実験の開発 －反応時間から濃度を推定する実験－

（福岡大理）○實藤　匠汰・松岡　雅忠

Development of Quantitative Experiments Using Iodine Clock Reaction -Experiments to estimate the concentration of an unknown sample from the reaction time-

(*Faculty of Science, Fukuoka University*)
○Sanefuji Shota and Matsuoka Masatada

A clock reaction is a chemical reaction in which the entire solution changes color instantaneously after a certain time. It is popular as a chemical demonstration, and is often used in experiments to calculate the reaction rate. This study attempted to develop the clock reaction (Landolt reaction) into an experiment to quantify an object. First, the relationship between the molar concentration of two aqueous reagent solutions and the time required for the color change was investigated to find appropriate reaction conditions. Then, based on the graph of concentration and time, an experimental teaching material was developed to estimate the concentration of an aqueous potassium iodate solution of unknown concentration. Such quantitative experiments deepen the learning about reaction rates and are also suitable for learning activities involving group discussions.

Keywords : Clock Reaction; Landolt Reaction; Reaction rate

時計反応とは，一定時間後に溶液全体が瞬間的に色変化する化学反応を指す。化学デモンストレーションとして人気があるほか，反応速度を算出する実験もよく実践される[1,2]。

本研究では時計反応（ランドルト反応）を，対象物を定量する実験へと発展させることを試みた。まず，2 種類の試薬水溶液のモル濃度と色変化までの時間との関係を調査し，適切な反応条件を模索した。

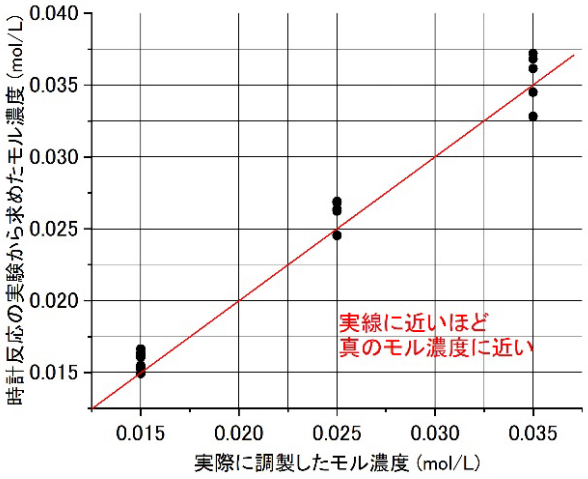


図　時計反応を利用した未知溶液の定量

そして，モル濃度と時間のグラフをもとに，濃度未知のヨウ素酸カリウム水溶液の濃度を推定する実験教材の開発を行った。高校生を対象とする模擬授業では，ヨウ素酸カリウム水溶液のモル濃度を大まかに見積もることが可能であることが判明した。呈色までの時間変化に着目する定量実験は，反応速度に関する学習事項の深化につながるだけでなく，グループでの話し合いを取り入れた学習活動を行う上でも適していると考えられる。

1) Xavier Creary and Karen M. Morris, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 530-531.　2) 池本勲訳，B. Z. Shakhashiri 著，教師のための化学実験　ケミカルデモンストレーション 6，丸善，**1998**.

© The Chemical Society of Japan

陰イオン界面活性剤を用いたパラジウム触媒層の形成とグルコース形燃料電池の作製

（大妻嵐山高[1]）○鈴木　崇広[1]

Formation of a Palladium Catalyst Layer Using an Anionic Surfactant and Subsequent Fabrication of a Glucose Fuel Cell ([1]*Otsuma Ranzan Junior and Senior High School*)

○Takahiro Suzuki[1]

In this experiment, students fabricated a glucose fuel cell, checked the operation of a solar motor, and investigated the cell performance. First, a fuel cell catalyst was prepared by plating palladium on two nickel wire meshes using an aqueous palladium chloride solution containing sodium dodecyl sulfate, an anionic surfactant that helped in achieving uniform palladium plating. Next, a cell was fabricated by sequentially placing a potassium hydroxide solution containing glucose, nickel wire mesh with the palladium catalyst, cellophane membrane, and another nickel wire mesh with the palladium catalyst in a plastic container. Using this method, a glucose fuel cell was easily fabricated in ~30 min, which is extremely short compared to the time required in conventional fabrication processes.

Keywords：Oxidation/Reduction, Electrochemistry, Plating, Metals

グルコース燃料電池（式 1、2）の触媒として、電極（ニッケル金網）にパラジウムめっきを施す際に、塩化パラジウム水溶液に陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムを添加することによって、均一で剥がれにくい触媒層を形成することができた（図 1）。次に、プラスチック製容器にグルコースを含む水酸化カリウム溶液、パラジウム触媒付きニッケル金網、セロハン膜、パラジウム触媒付きニッケル金網を順に重ねて電池を作製した（図 2）。この方法により、グルコース燃料電池を約 30 分で簡単に製造できた。この実験は、グルコース燃料電池の作製を実際に体験できるだけでなく、めっきの原理やグルコースの還元性についても学ぶことができる。

陰極　$C_6H_{12}O_6 + 2OH^- \rightarrow C_6H_{12}O_7 + H_2O + 2e^-$　$E° = -0.853$ V　（式 1）

陽極　$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 4OH^-$　$E° = 0.403$ V　（式 2）

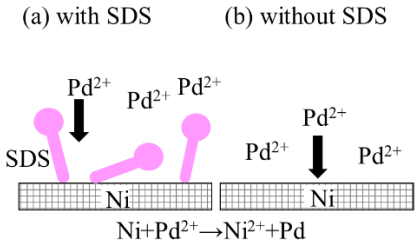


図 1　パラジウムめっきの概要

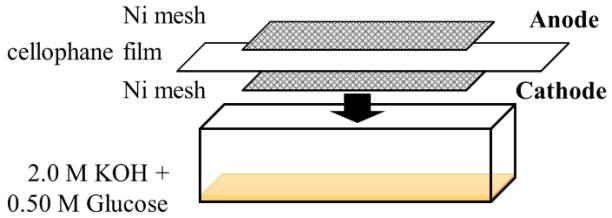


図 2　グルコース燃料電池の構成

1) Takahiro Suzuki, Misaki Fujino, Yoji Yamada, *J. Chem. Educ.* **2023**, *100* (12), 4780–4785.

© The Chemical Society of Japan

マイクロスケール実験の新しい展開：コロナ後のサイエンス展

(香川大教育[1]・東北大理[2]) ○川田 茉里奈[1]・森脇 ゆな[1]・小野 玲奈[1]・高橋 智香[1]・高木 由美子[1]・荻野 和子[2]

New Development of Microscale Experiments: Science exhibitions after Covid-19 ([1]*Faculty of Education, Kagawa University*, [2]*Faculty of Science, Tohoku University*) Marina Kawata,[1] Yuna Moriwaki,[1] Reina Ono,[1] Chika Takahashi,[1] Yumiko Takagi,[1] Kazuko Ogino[2]

Microscale chemistry can be used to conduct environmentally friendly experiments by setting up appropriate reaction systems. Various reports have been made on this method as a way to recapture the concept of experimentation. It has been reported that microscale experiments can be used to experimental classes that take into account the prevention of COVID-19 infection. It is reported that the detail of a new science exhibition under micro-scaling and infection control consideration of the SDGs.

Keywords : Microscale Chemistry; Science Exhibition

マイクロスケールケミストリーには様々な利点があり、３蜜を回避するのに有効であることから，コロナ感染予防に配慮した実験授業ができることが報告されている[1-3]。オンラインサイエンス展においてもマイクロスケール化は有効であった。コロナ下で実施したオンラインサイエンス展の工夫や，質疑応答に対する好意的な評価は多く，オンライン実施の良さを体感できた。2023年度は、感染対策を講じた上で、従来の対面での児童生徒を対象にしたサイエンス展に加えて、海外協定大学と合同の食育プログラム、本年採択されたJST女子中高生の理系進路選択支援プログラムを共同で開催した。本年度実施の概要及び、実施の工夫について紹介する（図１）。

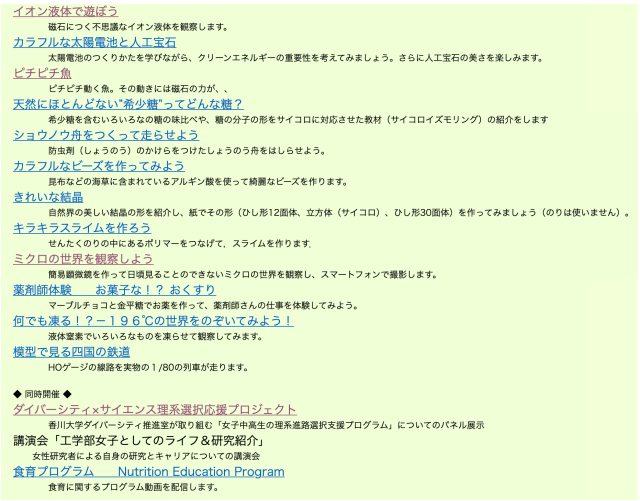


Fig. 1 実施プログラム一覧
http://www.kms.ac.jp/~yakubutu/wakuwaku2023.html

1) S. Thompson, Chemtrek-Small Scale Experiments for General Chemistry, 1st ed., Prentice Hall, New Jersey, 1989, Chap.7, pp.114-136.
2) マイクロスケール化学実験-マイクロスケール実験の広場から-荻野 和子編, 日本化学会関東支部, 2005年
3) COVID-19蔓延下におけるマイクロスケール実験の有用性，荻野和子，片岡久美子，猪俣慎二，生田博将，高瀬つぎ子，高木由美子，高橋智香，化学と教育, 70(1), 44-47, 2022.

© The Chemical Society of Japan

アセトアルデヒドを用いたビニロン合成における形状制御と物性比較の方法の検討

（東邦大[1]・山梨県立富士河口湖高[2]）○藍 ことね[1]・渡辺 美緒[2]・今井 泉[1]
Consideration of Methods for Shape Control and Comparison of Physical Properties in Vinylon Synthesis Using Acetaldehyde ([1]*Toho University*, [2]*Fuzikawaguchiko High School*) ○Kotone Ai,[1] Mio Watanabe,[2] Izumi Imai[1]

This research aims to develop experimental teaching materials synthesizing vinylon using Acetaldehyde. Specifically, the first step was to control the product shape, and the second was to compare the product's physical properties (tensile strength) before and after acetalization. In the first step, we added 10 mL of 9 % polyvinyl alcohol (PVA) solution and 5 mL of Na_2SO_4 solution to a petri dish and then heated for 10 minutes to dry. As a result, we synthesized thin and uniform vinylon with thicknesses ranging from 0.13 to 0.37 mm. In the second step, we added 5 mL of Na_2SO_4 solution to 10 mL of PVA solution, heated and dried, and acetalized by reacting with 10 mL of Acetaldehyde. Also, we synthesized vinylon acetalized with formaldehyde, which is conventionally used, for comparison[1)]. We measured tensile strength with a digital force gauge (IMADA Corporation, DST-500N) using each 1 cm x 3 cm sample. As a result, the vinylon with Acetaldehyde had greater tensile strength (Fig. 1). Therefore, the developed experimental teaching materials are more helpful and exploratory regarding safety and quantitatively measurable.
Keywords : Vinylon; Acetaldehyde; Tensile Strength

本研究では，アセトアルデヒドを用いたビニロン合成の実験教材の開発を目的とする。具体的には，第一段階として生成物の形状制御，第二段階としてアセタール化前後の物性比較（引張強度）を実施した。第一段階として，9 %ポリビニルアルコール（PVA）水溶液 10 mL，Na_2SO_4 水溶液 5 mL をシャーレに加えた後，10 分間加熱して乾燥させた。その結果，厚さが 0.13～0.37 mm の均一なビニロンが合成された。第二段階として，PVA 水溶液 10 mL に Na_2SO_4 水溶液 5 mL を加え，加熱・乾燥させた後，アセトアルデヒド 10 mL を反応させてアセタール化した。また，比較のために従来用いられるホルムアルデヒドでアセタール化したビニロンも合成した[1)]。引張強度の測定は，1 cm×3 cm の各試料を用いてデジタルフォースゲージ（株式会社イマダ，DST-500N）で実施した。その結果，アセトアルデヒドを用いたビニロンの方が，引張強度が大きくなった（図 1）。よって，開発した実験教材は，安全性及び定量的に測定可能な観点から，より活用しやすく探究的な教材であることが示唆された。

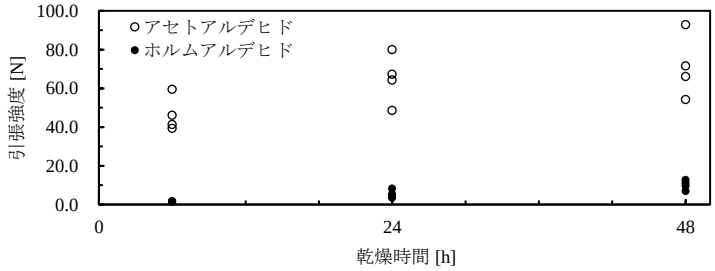


図 1. アセトアルデヒドとホルムアルデヒドを用いたビニロンの引張強度

1）守本昭彦，化学と教育，**1990**，38，194-195

© The Chemical Society of Japan

中等教育の化学実験における環境負荷及び安全性を可視化する評価方法の開発

（東邦大[1]・東邦大院理[2]）○工藤 萌香[1]・山田 将司[2]・今井 泉[1]

Development of an evaluation method to visualize the environmental impact and safety of chemical experiments in secondary education ([1]*Toho University*, [2]*Graduate School of Science, Toho University*) ○Moeka Kudo,[1] Masashi Yamada,[2] Izumi Imai[1]

This research aims to develop an evaluation method that visualizes experiments' environmental load and safety in junior high school sciences (chemistry field) and high school chemistry. Specifically, we evaluate using the three indicators of environmental load, "energy," "reagents," and "waste," and the three indicators of safety, "several labels under the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals," "concentration used," and "experiment time."

We configured the standards as 1 for the first quartile from the minimum value, 2 for the median value from the first quartile, 3 for the third quartile from the median value, and 4 for the maximum value from the third quartile. Then, we visualized the environmental load and safety level on a 12-point scale by adding the evaluation results of the three indicators (Figure 1). In Figure 1, Experiments in the first quadrant are more concerned with environmental impact and safety. However, the results suggested that it is necessary to pursue further improvements in environmental load and safety in many experiments.

Keywords： experimental teaching materials evaluation; green and sustainable chemistry

本研究では、中学校『理科』（化学分野）（n＝21）、高等学校『化学基礎』・『化学』（n＝31）の実験における環境負荷及び安全性を可視化する評価方法の開発を目的とする。具体的には、環境負荷の指標として「エネルギー」、「試薬」、「廃棄物」の 3 指標、安全性の指標として「化学品の分類および表示に関する世界調和システムのラベル数」、「使用濃度」、「実験時間」の 3 指標を用いて評価する。

最小値から第一四分位値を 1、第一四分位値から中央値を 2、中央値から第三四分位値を 3、第三四分位値から最大値を 4 と基準を設定し、3 指標の評価結果を足し合わせた 12 段階で環境負荷と安全性の程度をそれぞれ可視化した（図 1）。図 1 では右上に位置する実験ほど環境負荷と安全性に配慮した実験であるが、多くの実験において環境負荷及び安全性の向上をさらに追求する必要があることが示唆された。

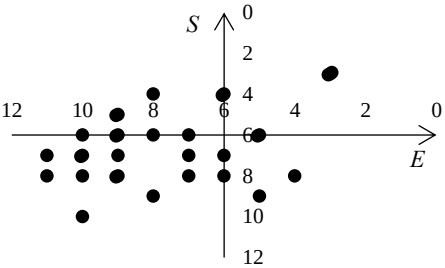


図 1　環境負荷（E）・安全性（S）評価の結果

参考文献
相原惇一，中村暢男ほか(2023)：化学基礎／化学，実教出版.
井本英夫，尾中篤，松村道雄ほか(2022)：高等学校化学基礎／化学，啓林館.
小川桂一郎，松尾基之ほか(2022)：化学基礎／化学，東京書籍.
辰巳敬ほか(2023)：化学基礎／化学，数研出版.
山内薫ほか(2023)：化学基礎／化学，第一学習社.
有馬敬人ほか(2019)：理科の世界 1／理科の世界 2／理科の世界 3，大日本図書.

© The Chemical Society of Japan

分子パズル PuzMol（パズモル）の開発と教育実践

（千葉工業大学）山本 典史

PuzMol: Molecule-Building Puzzle

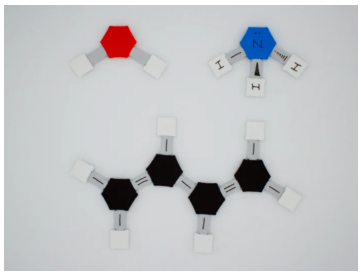
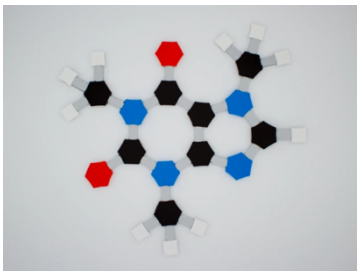
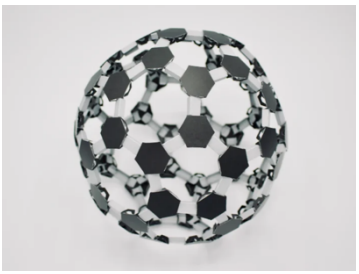
(*Chiba Tech*) Norifumi Yamamoto

PuzMol[1] is a molecular puzzle that serves as both a paper craft and a web application, with the aim of improving accessibility in chemistry education. The papercraft version can be easily assembled without the use of scissors or glue, making it suitable even for young children. The web application allows instant access from any location with an Internet connection, using devices such as PCs, smartphones, or tablets. PuzMol is commonly employed in educational settings as an affordable molecular model, making it an ideal tool for teaching students about molecular structures while engaging their interests through the enjoyment of puzzle-solving. In this presentation, I will demonstrate how PuzMol can be utilized as both a learning resource to promote learning in the classroom and a means of communication to convey the excitement of scientific discoveries.

Keywords : Molecular Model; Educational Toy; Communicative Tool; Teaching Aid

PuzMol[1]は「**化学の学びをもっと身近に**」することをめざして、身近で安価な材料の紙製の**ペーパークラフト**として、さらに、いつでもどこでもだれでもすぐに使える**ウェッブアプリ**として開発した、**分子のパズル**です。紙でつくったペーパークラフト版の PuzMol は、ハサミや接着剤を用いずに、**幼児や小学生でも、安全に・簡単に**組み立てることができます。ウェッブアプリ版は、パソコン・スマートフォン・タブレットなどのインターネットのアクセス環境があれば、**いつでも・どこでも・だれでも・すぐに**使うことができます。

PuzMol は学校の授業などで、**手軽に組み立て・自由に組み替えができる分子模型、分子のカタチの成り立ちをパズルのように解きながら楽しく学べる教材**として、幅広く活用されてきました。本発表では、ペーパークラフト版 PuzMol を実際に手に取っていただきながら、開発の経緯、そして、子どもたちの探究心を育む**知的玩具**、授業での主体的な学びを促す**学習教材**、科学の楽しさを伝える**コミュニケーションツール**として PuzMol を活用したいくつかの教育実践について、ご紹介します。

1) https://puzmol.com

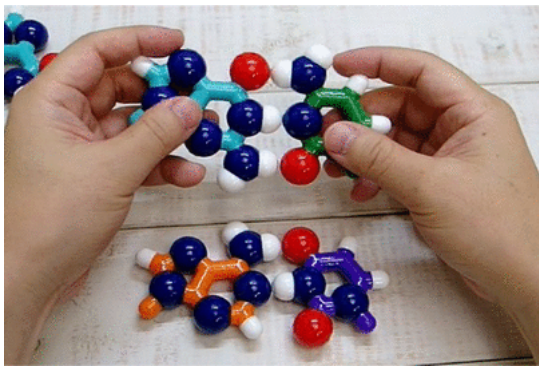
© The Chemical Society of Japan

水素結合を磁力で再現した体感型分子模型「BasePairPuzzle」

（上智大理工[1]・㈱スタジオミダス[2]）○近藤 次郎[1]・中村 昇太[2]
BasePairPuzzle: An experiential molecular model that reproduces hydrogen bonds with magnetic force ([1]*Faculty of Science and Technology, Sophia University*, [2]*StudioMIDAS Inc.*)
○Jiro Kondo,[1] Shota Nakamura[2]

Various molecular models and computer graphics applications have been developed to understand chemical structures and life phenomena based on them. However, these existing tools do not allow us to experience the attraction and repulsion between molecules. Therefore, we have developed a new experiential molecular model, "BasePairPuzzle," that focuses mainly on molecular interactions in which hydrogen bonds are reproduced by the magnetic force of neodymium magnets.[1)]

The S and N poles of a neodymium magnet are placed at the positions of a hydrogen atom (hydrogen bond donor) and a lone pair (hydrogen bond acceptor) of the models, respectively, so that the user can experience hydrogen bonding as a magnetic force between their fingers and hands. As the students play with several models, they will stick to each other on their own with the assistance of the neodymium magnets, and the students will notice for themselves that there are some attractive and repulsive forces between the models. The BasePairPuzzle is truly a puzzle that helps users understand the principles and diversity of molecular interactions for themselves.



Keywords: Molecular Model, Nucleic Acids, Base Pair, Hydrogen Bond, Active Learning

化学構造やそれに基づく生命現象を理解するために、様々な分子模型やコンピューターグラフィックスのアプリケーションが開発されてきた。しかし、これらの既存のツールでは、分子同士が「引き合う・反発する」という性質を体感することはできない。そこで我々は、分子の相互作用に主眼を置き、水素結合をネオジム磁石の磁力で再現した新しい体感型分子模型「BasePairPuzzle」を開発した。[1)]

ネオジム磁石の S 極と N 極を分子模型の水素原子（ドナー）と非共有電子対（アクセプター）の位置にそれぞれ配置しており、水素結合を磁力として手のひらで体感することができる。いくつかの模型で遊んでいるうちに、ネオジム磁石の助けを借りて分子模型同士が勝手に引き合うため、学習者は分子間に引力や斥力があることに自然と気が付くはずである。BasePairPuzzle はまさに分子間相互作用の原理や多様性を学習者自身で理解するためのパズルとして教育現場で使うことができる。

1) J. Kondo, S. Nakamura, "BasePairPuzzle: Molecular Models for Manipulating the Concept of Hydrogen Bonds and Base Pairs in Nucleic Acids" *J. Chem. Edu.* **2023**, *100*, 946.

© The Chemical Society of Japan

加藤セチをロールモデルに理系女子人材育成を

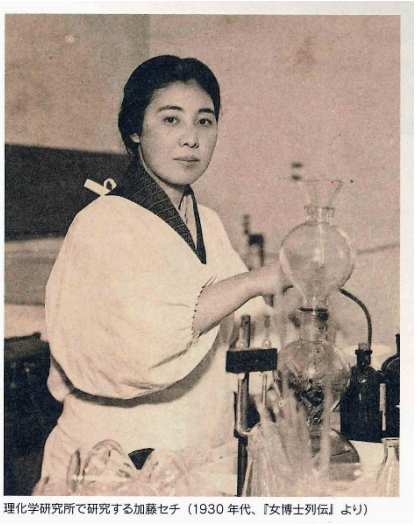
（山形大理[1]・サイエンススタジオマリー[2]）○栗山　恭直[1]・吉祥　瑞枝[2]
Developing Human Resources for Women in Science with Sechi Kato as a Role Model
([1]*School of Science, Yamagata University*, [2]*Science Studio Marie*) ○Yasunao Kuriyama,[1] Mizue Kissho[2]

Sechi Kato was the third woman from Yamagata to receive a PhD in Japan. She worked as a researcher at RIKEN. We will present her activities and the program for human resource development for women in science using her as a role model.
Keywords : Sechi Kato; Woman in Science

山形大学では、平成 3 年度から JST の理系女子進路選択支援プログラムに採択され「ヤマガタ夢☆未来 Girls プロジェクト」を実施している。その中で現役の女性研究者や技術者をロールモデルとして紹介してきた。[1)]

女性理学博士の先人として黒田チカは有名であり、東北大の博物館等でも資料として公開されている。黒田チカに続いて日本で 3 番目に理学博士になったのが山形県出身の加藤セチである。山形県出身の加藤セチをロールモデルとして多くの人に知ってもらい、理系女子を増やすことをプロジェクトに取り入れることにした。

加藤セチは、1893 年の山形県三川町で生まれ、鶴岡高等女学校を退学後、山形県女子師範学校（現　山形大学地域教育文化学部）を卒業後、小学校教師になるが東京女子高等師範学校に進学、卒業後北海道の北星高等女学校で教えながら北海道帝国大学に全科目履修専科生として入学、修了後に結婚した。その後理化学研究所に勤務し、1931 年に京都帝国大学より「アセチレンの重合」を主論文として理学博士を授与された。理化学研究所で研究を続けた。1960 年から 15 年間理科ゼミとよばれる勉強会を毎月開催した。一般向けだが、高校の教員が参加者の中心だった。1989 年に死去した。[2)]


理化学研究所で研究する加藤セチ（1930 年代、『女博士列伝』より）

加藤セチの誕生日の前日の 10 月 2 日に山形大学で生誕 120 年のイベントを開催した。午前中が加藤セチが研究に使用した分光に関する親子対象の実験講座、午後には、加藤セチとマリキュリーに関する講演と大学と県試験場の研究者の座談会を行った。

1)　ヤマガタ夢☆未来 Girls プロジェクト https://yumemirai-girlsproject.aiyweb.com/.
2)　前田侯子：『加藤セチ博士の研究と生涯』ジェンダー研究, 第 7 号（2004）, p.87

© The Chemical Society of Japan

恒温槽を備えた，簡便で高精度な目視型の旋光計の開発

（東邦大学[1]）○鵜沢 哲丸[1]・今井 泉[1]
Development of a simple and highly accurate visual polarimeter equipped with a constant temperature bath ([1]*Toho University*) ○Tetsumaru Uzawa,[1] Izumi Imai

We developed a simple and sophisticated polarimeter by converting the light from a light source into two types of polarization using two polarizing plates with different planes of polarization and measuring the light by comparing the transmittance. This polarimeter can control the temperature since it has a constant temperature bath that supplies water at a constant temperature, which is adjusted by a thermostat and a water pump (Figure 1). Furthermore, this polarimeter operates even while stirring a solution with a stirrer bar, as is commonly done in typical chemical reactions, so it can be measured using the same equipment used for conventional reactions. Therefore, the reaction rate of sucrose hydrolysis was measured from 10 °C to 30 °C in 5 °C increments. By graphing the results, we could accurately confirm the temperature dependence (Figure 2).
Keywords： Polarimeter, Reaction Rate, Arrhenius plot, Sucrose, Constant Temperature Bath

光源からの光を，異なる偏光面をもつ 2 枚の偏光板で 2 種類の偏光にして，透過率を比較することで測定する，簡便で精巧な旋光計を開発した。また旋光計に，サーモスタットと水流ポンプで調整した恒温水を流す恒温槽を備えることで温度制御を可能とした（Figure 1）。さらに，本旋光計は，一般的な化学反応で行うように，撹拌子を入れて溶液を撹拌した状態でも使用できる。そのため，反応容器のまま旋光度の測定ができ，反応追跡が容易である。そこで，ショ糖の加水分解の反応速度[1)]を 10 ℃から 5 ℃刻みで，30 ℃まで測定した。その結果をグラフ化すると精度よく温度依存性を確認することができた（Figure 2）。

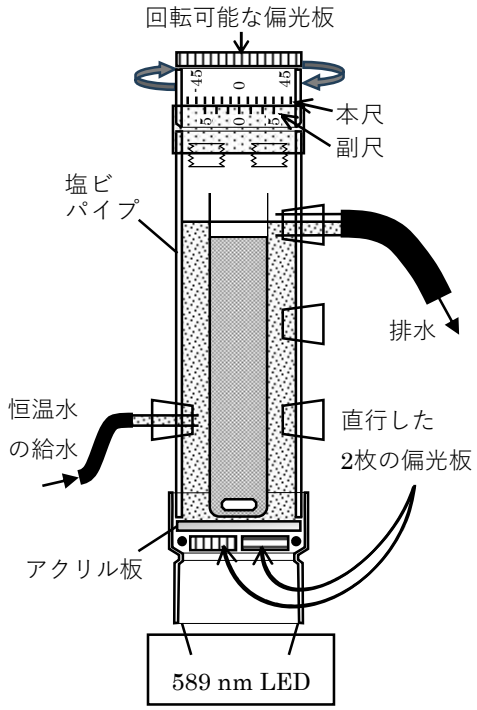


Figure 1. 恒温槽を備えた旋光計

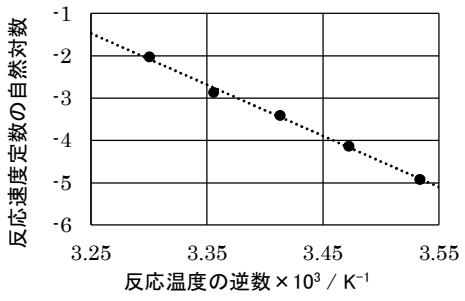


Figure 2. ショ糖の加水分解のアレニウスプロット

1) 千原秀昭, 物理化学実験法, 第 5 版, 東京化学同人, **2011**, 134.

© The Chemical Society of Japan

白色 LED と半導体色センサーを用いる小型・簡易な光電比色計の開発と分析化学・環境化学の教材としての利用

（金工大バイオ化学[1]）○鈴木 保任[1]・坂井 夏美[1]・大嶋 俊一[1]・坂本 宗明[1]

Keywords : White-color LED; Color sensor; Photometric colorimeter; Educational materials
e-mail : y.suzuki@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【緒言】 高校の科学部などの活動において、実験結果を評価するには何らかの分析操作が必要であり、一般にパックテスト、検知管といった簡易分析法が用いられている。分光光度計は安価な装置であるが、高校への導入は困難である。一方、LED を光源に用いる比色計は、波長が限定されるものの実用的な性能を有する。以前、サイエンスパートナシッププログラムの援助で比色計キットを開発し、高校生らの実習に提供できた。近年はマイクロコントローラー (マイコン) や光センサーの機能が向上していることから、より簡便な比色計を開発し、高校科学部の実験体験の教材に用いた。

【装置】 光源には可視域に平坦な発光スペクトルを有する太陽光 LED を用いた。検出器には赤、緑、青の 3 色の強度を測定できる色センサーを用いた。色センサーは個別の波長の LED を組み合わせるよりも測定波長の半値幅が大きく、感度が低下するという欠点があるが、光源が一つで済み、アナログデジタル変換機能を内蔵することから、部品点数を大幅に減らせた。マイコンに測光値を取り込み、吸光度を計算してディスプレイに表示した。電源は USB から供給し、PC と接続すれば吸光度データを送信することもできる。筐体は光造形型 3D プリンターで製作した。セルホルダーは光路長 10 mm のセルに対応する。大きさは 64×57×55 mm と小型である。

図 1 比色計の外観

【結果と考察】 石川県内高校理科部の生徒が実験体験に訪れた際に、ナフチルエチレンジアミンとスルファニルアミドを用いる亜硝酸体窒素の定量実験を行った。4 台の比色計を製作し、1 グループ 5 人程度で標準溶液および河川水のピペッティング、メスフラスコによる希釈などの操作を行い、試作した比色計で緑色の吸光度を測定した。1 グループが調製に失敗したが、他のグループの検量線の決定係数は 0.99 以上であり、失敗したグループも含めて得られた検量線の式の平均は、$Abs = (1.03 \pm 0.04)\, C + (0.009 \pm 0.003)$ と機差も小さかった。

今回は小型化のために表面実装部品を用いて製作したが、より大きい部品を用いて設計しなおし、高校生や学部生が自分達で組み立てられるようキット化も試みる。

1. 鈴木保任，高橋徹，高柳俊夫，本水昌二，川久保進，分析化学，**59**，125 (2010).

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金「基盤研究（C）」（21K1227900）の支援によりなされたことを付記し、ここに謝意を表します。

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

親水性高分子を用いた化学実験の授業導入

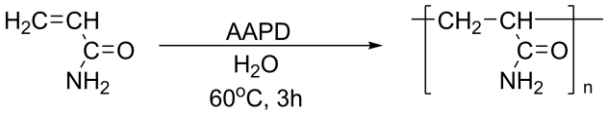
（都立産業技術高等専門学校[1]）〇豊島 雅幸[1]・髙橋　龍也[1]

Introduction to chemical experiments in class using hydrophilic polymer

(*[1]Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology*) 〇Masayuki Toyoshima,[1] Tatsuya Takahashi[1]

We incorporated a series of experiments into the class, selecting hydrophilic acrylic amide as the monomer and utilizing radical polymerization with water as the solvent. After polymerization (Scheme), the obtained polymer underwent dialysis purification, and a comparative analysis between the monomer and polymer was conducted using NMR and FT-IR. As a result, we successfully synthesized the polymer using a straightforward method. While pre-experiment lectured faced challenges in student comprehension, post-experiment focused on comparative changes allowed students to appreciate the correspondence of ^{1}H NMR peaks to specific hydrogen atoms (Fig.), facilitating enhanced understanding. Additionally, the difficulty in observing changes through FT-IR emphasized the need to approach measurements from multiple perspectives, enabling the exploration of advanced concepts.

Keywords : Radical polymerization, Hydrophilic polymer, Analysis of structure, Chemical experiment



Scheme Polymerization of acrylamide

親水性物質であるアクリルアミドをモノマーに選択し、水を溶媒としてラジカル重合により、重合し(Scheme)、得られた高分子を透析精製した上で、NMR, FT-IR によるモノマーとポリマーの比較を一連の実験手法を授業に組み込んだ。その結果、簡便な手法で重合進行を確認できた。さらに実験前に解析についての講義では学生の理解が進まなかったが、実験後は変化の比較に注目させることで、^{1}HNMR (Fig.) のピークがどの水素に対応しているかを実感し、理解促進が図られた。また FT-IR では変化が検出しにくいことから、測定に関して複数の視点から検討する必要性を学ぶ発展的内容まで実施できた。

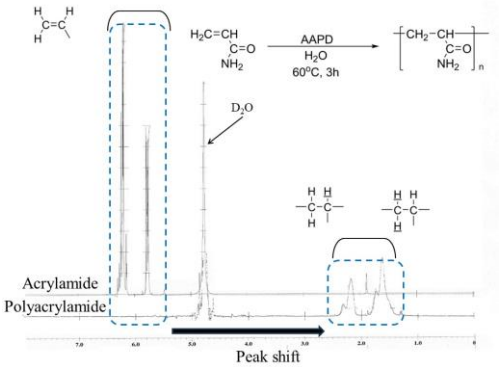


Fig. ^{1}HNMR of monomer and polymer.

© The Chemical Society of Japan

蝶豆から粗抽出したアントシアニンの pH 変化による呈色反応

（都立産業技術高等専門学校[1]）野澤　賢[1]・二星　聖英[1]・伊藤　凪[1]・岡　宏樹[1]・後藤　詩歩[1]・○髙橋　龍也[1]・豊島　雅幸[1]

Color reaction of pH change using anthocyanin of rough extract via Butterfly pea ([1]*Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology*) Ken Nozawa[1], Masahide Niboshi[1], Nagi Itou[1], Hiroki Oka[1], Shiho Goto[1], Tatsuya Takahashi[1] and Masayuki Toyoshima[1]

Butterfly pea contained lots of anthocyanin and became the subject of beautiful tea due to vibrant color change.

We attempted rough extract of anthocyanin by boiling commercially available butterfly pea. After extraction, we observed distinct color change at pH levels using the freeze-dried anthocyanin extract such as pink at pH 1, purple at pH 4, blue at pH 7, green at pH 10 and yellow at pH 14. Additionally, when used as an indicator for neutralization titration, as the same results to phenolphthalein were obtained, confirming its functionality as a simple indicator.

Keywords : Neutralizing titration, Anthocyanin, Color reaction, Indicator

バタフライピー(蝶豆) はアントシアニン類の一種であるテルナチンを豊富に含み、その鮮やかな色調変化から”映え茶”として近年話題となっている。

本研究では市販のバタフライピーを煮出すことで、アントシアニンを粗抽出を試みた。抽出後、凍結乾燥させただけのアントシアニン含有物を用いて、既知 pH による色調変化を確認したところ、pH 1 において桃色、pH 4 において紫色、pH 7 において青色、pH 10 において緑色、そして pH 14 において黄色を呈色し (Fig. 1)、明確な変化が確認された。また、中和滴定の指示薬として用いたところ、フェノールフタレインのような簡易的な指示薬としての機能が確認 (Fig. 2) できた。

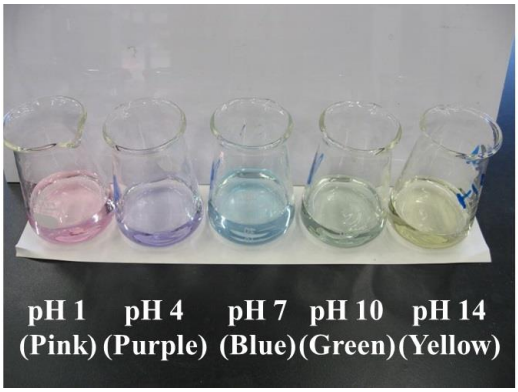


Fig. 1 Color change of pH level

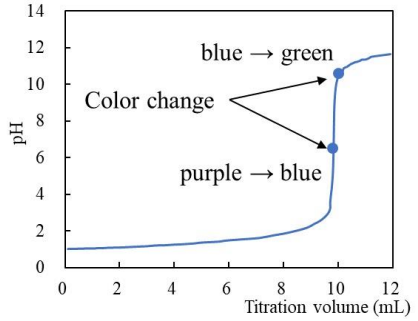


Fig. 2 The curve of neutralization titration (0.1 M HCl – 0.1 M NaOH)

© The Chemical Society of Japan

化学実験の動画教材を制作する学生グループ Chem Tube (4)

（金工大応化）○高梨 咲・岡本 蒼奈・伊藤 慈朗・安宅 純哉・猪股 諒太・小川 悠太朗・二村 映成・谷田 育宏・小野 慎
Chem Tube: A group of students for producing video teaching materials for chemistry experiments (4) (*Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology*) ○Saki Takanashi, Sona Okamoto, Jiro Ito, Junya Ataka, Ryota Inomata, Yutaro Ogawa, Akinari, Futamura, Ikuhiro Tanida, Shin Ono

Chem Tube is an extracurricular activity group composed of students belonging to Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology, and its purpose is to support chemistry education by producing videos that explain the principles and experimental operations of chemistry experiments. We will introduce the latest activities and the educational effects.
Keywords : Chem Tube; Chemistry experiments; Extracurricular activity; Video teaching materials

Chem Tube は金沢工業大学応用化学科に所属する学生で構成された課外活動グループで，化学実験の原理や実験操作を説明する動画制作とそれを利用した化学教育の支援を目的としている．Chem Tube の前身である化学実験・研究紹介動画制作プロジェクト（2017～2019）において，「マイクロピペット使用法」と「光学顕微鏡の使い方」の動画を制作し，基礎実験の予習用動画教材として継続して利用している．2020 年よりプロジェクト名を Chem Tube に改め，下表に示す動画を制作してきた [1–3].

2023 年ではまず初めに，新人メンバーが早く動画制作に慣れるように，全メンバーを縦割りにして各学年を含む 3 グループに分け，同一のテーマ（ホールピペットの使い方）に関する動画を制作し，互いにその動画に対する意見を出し合って評価する機会を作った．また，各学年グループでの実験動画制作や実験以外の化学教育用動画の制作も行っているので，2023 年の Chem Tube の活動を紹介する．

表 1. ChemTube で制作してきた動画の例

活動年	制作した動画タイトル
2020	メスフラスコの洗浄法，ポリアニリンの合成，PCR のやりかた
2021	緩衝液の調製，アガロースゲル電気泳動，抗酸化作用の測定
2022	テスター・ノギスの使用法，分光光度計の使用法
2023	ホールピペットの使い方，pH メーターの校正方法，色が変わる粘土

1) 化学実験の動画教材を制作する学生グループ Chem Tube，高鳥萌・大橋滉樹・古谷幸一・坂上晴香・谷田育宏・小野慎，第 101 春季年会，P1-2am-05，2021 年 3 月.
2) 化学実験の動画教材を制作する学生グループ Chem Tube (2)，和田佳純・山口紗生・山村凛・水野皓太・松井景亮・阿部雅美・嶺村一稀・小間大和・谷田育宏・小野慎、第 102 春季年会，P1-3am-03，2022 年 3 月.
3) 化学実験の動画教材を制作する学生グループ Chem Tube (3)，阿部雅美・嶺村一稀・小間大和・猪又冬花・谷田育宏・小野慎、第 103 春季年会，P1-3pm-07，2023 年 3 月.

© The Chemical Society of Japan

化学実験の動画教材を制作する学生グループ Chem Tube (5)

（金工大応化）○小野 慎・谷田 育宏
Chem Tube: A group of students for producing video teaching materials for chemistry experiments (5) (*Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology*) ○Shin Ono, Ikuhiro Tanida

Chem Tube is an extracurricular activity group composed of students belonging to Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology, and its purpose is to support chemistry education by producing videos that explain the principles and experimental operations of chemistry experiments. We will present our extra-curricular activities from 2017 to date and discuss their educational effects.
Keywords : Chem Tube; Chemistry experiments; Extracurricular activity; Video teaching materials

Chem Tube は金沢工業大学応用化学科に所属する学生で構成された課外活動グループで，化学実験の原理や実験操作を説明する動画制作とそれを利用した化学教育の支援を一つの目的としている．Chem Tube の前身である化学実験・研究紹介動画制作プロジェクト（2017～2019）は，授業などの正課以外で応用化学科の学生が集まる機会を作る試みとして，プロジェクト参加を希望した 2 年次生 1 名と 4 年次生 1 名が共同して「マイクロピペット使用法」の動画を制作することから始まった．このプロジェクト活動は，応用化学科のオナーズプログラムとして 2017 年度から採用されたものである．当該 4 年次生は自らの卒業研究（学生実験用動画教材の作成とその効果）のために，制作した動画を 2 年次生の基礎実験の予習用動画教材として提供し，学生へのアンケート調査を実施して，その教育効果を検証した．一方我々も，この活動の経緯と教育効果をまとめて報告した [1,2]．その後，本プロジェクトに参加する学生たちが増え，2020 年よりプロジェクト名を Chem Tube に改めて，課外活動を継続している．

現在，実験に限らず動画教材は大いに活用され，大学だけでなく，予備校や高校の教員らによって，YouTube にアクセスフリーの動画が投稿されており，有用なものが数多く見受けられる．このような動画教材の活用に教育効果があることは広く認識されている．一方，本プロジェクトのように，動画教材を制作するという経験を通して学生自身がどのように変化したのかという観点からの報告はあまりない．

今回，2017 年から現在までの本プロジェクト活動を紹介し，この活動に参加した学生たちの変化や成長について議論したい．

1) 学生実験用動画の制作と化学教育における活用，小野慎・谷田育宏，教育改革 ICT 戦略大会，2018 年 9 月．
2) 学生実験用動画教材の開発と e-シラバスを利用した視聴システムによる教育的効果，谷田育宏・小野慎，工学教育研究（KIT Progress），No.27，pp.153-162，2019.

© The Chemical Society of Japan

マイクロスケール実験の新しい展開:遠隔教育における改良

(香川大教育[1]・東北大学[2]) ○小野 玲奈[1]・森脇 ゆな[1]・川田 茉里奈[1]・高橋 智香[1]・高木 由美子[1]・荻野 和子[2]
New Developments in Microscale Experiments: Improvements in Distance Learning Education (*Faculty of Education, Kagawa University*) Reina Ono, Yuna Moriwaki, Marina Kawata, Chika Takahashi, Yumiko Takagi, Kazuko Ogino

Microscale experiments have various advantages such as saving reaction and handling time, cutting costs and using reagents, reducing the amount of waste chemicals by setting an appropriate reaction system. Because of it does not use a laboratory and/or expensive equipment, it is a method that can utilize the ingenuity of the teachers and review the concept of the experimental education. It is used that the findings to micro-scale our current student experiments without changing the concept of those experiments.

Keywords : Micro Scale Chemistry; Small Scale Chemistry; Distance Learning Education

マイクロスケールケミストリー[1,2]は、スケールを小さくした適切な反応系を設定することで、１）反応時間が短縮できる、２）生徒一人一人が実験に参加できる、３）試薬と経費の節約と廃棄物の少量化を図ることができる、４）実験結果が一目瞭然であるなどの利点がある。さらに、場所を選ばす実験できるため、従来の実験室や実験器具は必ずしも必要でなく、実験のコンセプトそのものを捉え直すことができる方法として、様々な報告がなされてきた[2]。マイクロスケール実験は３蜜を回避するのに有効であることから，コロナ感染予防に配慮し，マイクロスケール実験を大幅に導入してきた。[3]また、香川大学は全学をあげて SDGs 教育を実施している。

2023 年前期は、人数制限を撤廃し実験授業でマイクロスケール化を行ったものを工夫して実施することにした。１）分族実験，２）Ｉ族～Ⅳ族の金属の陽イオンの各個反応及び系統分析について、マイクロスケール実験を行った。必要に応じて、各自のスマートホンのカメラ機能を使って画像写真を撮影し、その結果は、レポートとともに Moodle に提出させた。系統分析の場合は，沈殿および溶液を採取するために遠心分離を行い、各個実験と同様ラボトップの指示に従って実験を行った。実施の詳細について報告する。

1) S. Thompson, Chemtrek-Small Scale Experiments for General Chemistry, 1st ed., Prentice Hall, New Jersey, 1989, Chap.7, pp.114-136.
2) マイクロスケール化学実験-マイクロスケール実験の広場から-荻野 和子編，日本化学会関東支部, 2005年
3) COVID-19蔓延下におけるマイクロスケール実験の有用性，荻野和子，片岡久美子，猪俣慎二，生田博将，高瀬つぎ子，高木由美子，高橋智香，化学と教育, 70(1), 44-47, 2022.

© The Chemical Society of Japan

北海道北見地方のハッカを題材とした多面的リベラルアーツ教育の深耕　ー歴史を伝える人々の想いを化学実験教材に織り込む試みー

（東海大生物）和泉 光則

Development of Multi Sided Liberal Arts Educaion Based on Historical Peppermint Industry of Kitami, Hokkaido
- An attempt to create an educational material which incorporate feelings of people (*School of Biological Sciences, Tokai University*) ○Mitsunori Izumi

Kitami used to be known as the city of the world's No.1 Hakka (japanese peppermint) production in early 20th century. Its history started from the reclamation by Tondenhei in 1901 and ended in 1983 with the closure of the Hokuren Kitami Hakka Factory. It may construct effective liberal-arts educational materials, from the multiple viewpoints of chemistry, biochemistry, industry and industrial history. I'm practicing it at the university chemical experiment class. I carried out interviews to nine persons who promotes the historical Kitami Hakka. Although the mint industry in Kitami faded away regrettably in 1983, most of the respondents mentioned, "I don't remember much." Such valuable information without evidence is difficult to remain in the literature. So I am going to create an educational booklet on the peppermint in Kitami region, which notes the feelings and passions of them.
Keywords : japanese peppermint; kitami city; liberal arts; educational booklet

[目的] かつて生産量世界一を誇った北海道北見地方の薄荷は、水蒸気蒸留→遠心分離→再結晶という天然物の単離工程、明治～平成の産業史、さらには天然物化学、タンパク質の構造と機能といった多彩かつ文理融合的な教育の素材と言え、大学基礎化学実験の有効な文理融合的リベラル・アーツ教育素材となり得る[1]。今回、授業の副教材として利用するブックレットを作製するために、北見在住の 9 名の人物から聞き取りを行った。

[方法] 対象者は北見市内の主要観光施設等、販売会社、保存団体のメンバーおよび元メンバー、教師から計 9 名を選んだ。原則として一人ずつ、北見市において 40 分～2 時間程度の聞き取りを行った。聞き取りの内容は①幼少期の想い出、②業務等に関わっている中で思うこと、③未来に向けて思うこと、等。

[結果と考察] 惜しまれながら消えていった北見の薄荷産業であるが、1983 年のホクレン北見薄荷工場閉鎖というセンセーショナルな出来事について、聞き取った対象者の殆どが「あまり覚えていない」と語るなど、エビデンスを伴う歴史文献にはない、人間味ある情報が、聞き取り結果には織り込まれていた。現在、2024 年度の授業に活用することを目指し、ブックレットを作製中である。

※本研究は東海大学総合研究機構「クラウドファンディング型社会発信研究補助計画」の援助を受けて行ったものである。

1) 北海道北見地方のハッカ（薄荷）（講座 ご当地の化学［北海道／北海道支部］），和泉光則，化学と教育 2016，64 巻（4），188-191.

© The Chemical Society of Japan

高専における探究型実験への生成 AI の活用

(神戸市立高専一般科[1]・琉球大学教育学部[2]) ○佐藤　洋俊[1]・福本　晃造[2]・大塩　愛子[1]
Application of Generative AI to Inquiry Based Experiments at College of Technology
([1]*Department of General Education, Kobe City College of Technology*, [2]*Faculty of Education, University of the Ryukyus*) ○Hirotoshi Sato,[1] Kozo Fukumoto,[2] Aiko Oshio[1]

Generative AI was applied actively for inquiry-based experiments in chemistry class at a college of technology. After a brief lecture on the use of generative AI, students used generative AI to obtain hints and conducted experiments. If the hints didn't work, students reused the generation AI or did trial and error by using their investigation to achieve their goal. After the experiment, students submitted the initial pair of their questions and answers generated by the AI, and the final pair. The pairs of questions and answers showed difference of students' skills and answers from generative AI accordingly. Results of questionnaire showed the usefulness, limitations, and precautions of generative AI in chemical experiments. Through the questionnaire, students compared and evaluated the answers from generative AI with their own trial and error.

Keywords：Generative AI, Inquiry Based Experiment, College of Technology

高専の教養化学において、探究型実験に生成 AI を活用した。生成 AI 利用について簡単なレクチャーを行った後、学生は iPad とブラウザのチャット機能を通して生成 AI に質問を入力し、実験遂行のためのヒントを得た上で実験を行った。その通りに実験がうまくいかない場合は生成 AI を再活用したり自分たちで調べた内容を試したりして、目標を達成した。実験後に学生が初期に作成した質問と生成 AI の回答、最終の質問と回答を提出してもらい、学生の活用スキルの変化とそれに合わせた AI の回答の変化を観察した。アンケートを実施し、生成 AI からの回答と自分たちの試行錯誤を比較して評価してもらい、化学実験における生成 AI の有用性とその限界、注意点などを探った。

© The Chemical Society of Japan

量子化学シミュレーションを用いた学生実験教材の開発
－有機化合物の XPS スペクトルの推定－

（福島大学 [1]）○高瀬 つぎ子 [1]、宮沢 風我 [1]、山口 克彦 [1]

Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemical simulations: An estimate of XPS spectra of organic compounds

([1]Fukushima University) Tsugiko Takase[1], Fuga Miyazawa[1], Katsuhiko Yamaguchi[1]

X-ray Photo-electron Spectroscopy (XPS) is an effective analytical tool for analyzing the chemical state of a surface. Conventionally, it has been used to compare measured XPS spectra with a database that covers chemical shifts in XPS spectra due to functional groups. By doing this, the chemical state of the surface has been analyzed. This time, we used quantum chemical simulation to estimate the influence of functional groups on the electron energy level (C1s, N1s, O1s F1s, Cl2p, S2p,Si2p) in the ground state, and compared it with the actually measured XPS spectrum.. *Keywords：Quantum chemical simulation, XPS, Polymer*

X 線光電子分光分析（XPS）は，表面の化学状態を分析するための有効な分析手段であり, 従来,「官能基による XPS スペクトルの化学シフトを網羅したデータベース」と実測の XPS スペクトルを比較することで, 表面の化学状態の解析が行われてきた. 量子化学シミュレーション（DFT 計算）を用いて XPS スペクトルの推定を行う場合、通常の UV-VIS 領域での電子遷移と異なり、束縛状態から連続状態（真空中）への電子遷移であるため、汎用の DFT 計算ソフトを用いて推定することは困難であったが, 近年、「DFT 計算(基底状態の分子軌道のエネルギー(C1s）推計)を用いて，官能基を含むグラフェン結晶の XPS スペクトルの帰属を行う」という試みも行われている [1)]. 今回，この手法を利用して，DFT 計算を用いて，特性の異なる官能基（CHO 系官能基，N, F, Cl 等を含む官能基）がポリマーの分子軌道のエネルギー（C1s 等）に対して与える影響を推定し，実測の XPS スペクトル [2)]との相関を検討した（Fig.1 参照；官能基含むポリマー約 50 種類）. その結果，①広いエネルギー領域で，DFT 計算によって推計されたポリマーの分子軌道のエネルギー(C1s, O1s, F1s 等)と実測 XPS スペクトルのピークエネルギーが非常に良い相関を示すこと②推計された C1s のエネルギーを用いて，官能基の違いによる XPS スペクトル（C1s）の化学シフトが定性的説明できることが明らかになった. このように，基底状態の分子軌道のエネルギーと XPS スペクトルとの相関を明らかにすることは，XPS の原理を理解するための一助になると考えられる.

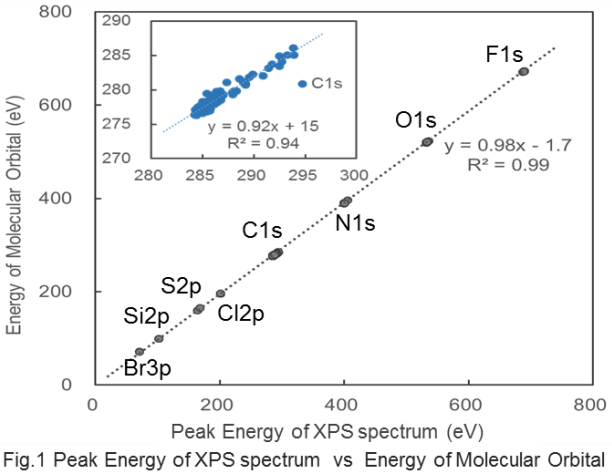


Fig.1 Peak Energy of XPS spectrum vs Energy of Molecular Orbital

1) Y. Yamada. H. asuda *et.al.*, *J Mater Sci* **2013** *48:8171–8198*
2) The XPS of Polymer Database **2000**

© The Chemical Society of Japan

化学に対する苦手意識の払拭を目指した化学系教養科目の試み

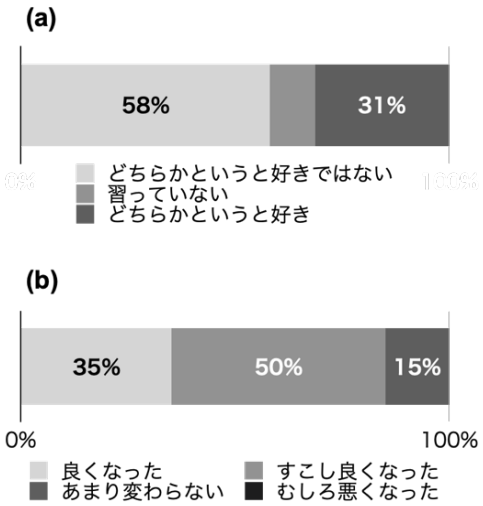
（富山大教養[1]）○杉森 保[1]
Attempts to develop chemistry-based liberal arts for students who are not good at chemistry
([1]*Institute of Liberal Arts and Sciences, University of Toyama*) ○Tamotsu SUGIMORI[1]

We designed and implemented a course to give students who had avoided chemistry an opportunity to approach chemistry from a medium- to long-term perspective, and to provide them with the opportunity to learn chemistry on their own throughout their lives. The course was designed to provide a chemical perspective based on a policy of focusing on the properties of water, a familiar chemical substance, and then delving into what is responsible for its characteristics, so that the course would not be limited to rote memorization. The majority of the students were not very good at chemistry in the first class, but their awareness improved by the end of the class.

Keywords : general education, scientific literacy, class design, lifelong learning, teaching plactice

大学入学時までに科学（化学）を避けてきた学生に，中長期的な視点で化学に近づく機会を与え，生涯にわたって自ら学ぶきっかけとなる授業を設計し実施することを試みた．シラバスに「化学が苦手な学生向け」と明示した上で，特に事項の暗記ばかりにならないように工夫しながら構成した．

この授業では「身の回りにあふれる化学物質の代表としての水」に目を向けることから，「そもそもなぜ水はいろいろなものを溶かすのか」「水に溶けないものにはどういう特徴があるのか」といった直感的で素朴な疑問を掘り下げることで，まず「その物質が持つ性質が何に起因するのか」「物質は何によって特徴付けられるのか」といった観点を提供することから始める形で授業を構築した．履修者には初回の授業で入学前の理科（物理・化学・生物）に対する印象などを回答してもらった．毎回の授業，および最終回にも Moodle のフィードバック機能を利用してアンケートを適宜実施し，回答を得た．初回の授業時に履修者の過半数は化学に苦手意識をもっていたが，終了時にはその意識に改善傾向がみられた（図）．自由記述の内容から，満足度は高く，内容に加えて毎回の授業で双方向的な要素を含めたことも一定の効果があったと考えている．発表では 2023 年度の授業実践も含めた取り組みと結果についても報告する．



図．2022 年度の当該授業における（a)初回授業時の化学に対する印象（回答数 123），(b)終了時に尋ねた化学への印象の変化（回答数 108）

© The Chemical Society of Japan

高専のモデルコアカリキュラムにおける一般化学の現状と課題

（大分工業高等専門学校）○二宮 純子[1]
Current State and Challenges in General Chemistry Education within the Model Core Curriculum of the National Institute of Technology
([1] *National Institute of Technology, Oita College*) ○Junko Ninomiya,[1]

Commencing from the academic year of 2018, all National Institutes of Technology in Japan, henceforth denoted as KOSEN, have instituted educational curricula in conformity with the Model Core Curriculum (MCC). Approximately 60-70% of the comprehensive syllabus at each KOSEN aligns with the MCC, while the remaining segment capitalizes on the distinctive characteristics and uniqueness of each KOSEN. The General Chemistry component within the MCC mirrors the content covered in "Basic Chemistry" and "Chemistry" within a conventional high school setting. However, it is imperative to note that the General Chemistry program at MCC omits the topics of reaction rates/chemical equilibrium, inorganic chemistry, and organic chemistry.

Conversely, owing to the revision of the Courses of Study slated for the year 2022, certain aspects of high school chemistry will undergo modification. Specifically, alterations will be introduced to enthalpy notation, mandatory inclusion of entropy, electron orbitals, and composite orbitals. These adjustments have been deliberated from the vantage point of fostering a seamless transition between high school and university levels of education. Given that numerous KOSEN students proceed to higher education institutions, it becomes imperative for them to attain proficiency in the realm of chemistry, encompassing the aforementioned modifications in KOSEN General Chemistry. Our investigation will scrutinize the prevailing status of general chemistry education at Oita National College of Technology, an establishment lacking a dedicated department for chemistry, and delve into the associated challenges.
Keywords : the Model Core Curriculum; general chemistry education

2018 年度から全国の工業高等専門学校（以下 KOSEN）ではモデルコアカリキュラム（MCC）に準拠した教育プログラムが実施され、各 KOSEN では全カリキュラムの 60～70%を MCC に対応し、残りを各 KOSEN の特徴や独自性を活かしたカリキュラムが設定されている。MCC の一般化学は、普通科の高等学校の「化学基礎」「化学」の学習内容に相当する。しかし、MCC の一般化学には、反応速度・化学平衡、無機化学と有機化学は含まれていない。一方、2022 年度から学習指導要領の改訂により、高校化学の内容が一部変更され、特にエンタルピー表記、エントロピー必修化、電子軌道、混成軌道については、高大接続の観点から議論されてきた。KOSEN では、大学へ進学する学生が多いことから、KOSEN の一般化学においても、これらの変更点を含めた化学の内容を習得する必要が生じている。化学系の専門学科をもたない大分高専の一般化学教育の現状を分析し、その課題について検討する。

© The Chemical Society of Japan

化学実験における対面実習とオンデマンド実習の教育効果

勝又 敏行 (東京医科歯科大学教養部)

Educational Effectiveness of Face-to-Face and On-Demand Practice in Chemistry Experiments
(*College of Liberal Arts and Sciences, Tokyo Medical and Dental University*) Toshiyuki Katsumata

We introduced on-demand experiments with video assignments in chemistry experiments. We tested whether there was a change in the educational effect of both face-to-face and on-demand experiments on the analysis of metal ions. The experiments were conducted twice for the analysis of metal ions using hydrogen sulfide, and the detection rate of metal ions in the experiments and the progress of the experiments were compared. The experiments compared whether there was a change in the detection rate of metal ions between the group that performed the face-to-face experiment and the group that performed the on-demand experiment first and the group that performed the on-demand experiment and then performed the face-to-face experiment, but no significant difference was found. The progress of the experiments was also similar. We also examined differences in educational effects due to changes in the teaching format of the face-to-face experiments.

化学実験において、ビデオ課題を用いたオンデマンド実習の導入を行った。金属イオンの分析実験を対象として、対面の実験とオンデマンド実験の両方の実験を行うことにより、教育効果に変化があったのかを検証した。実験は硫化水素を用いた金属イオンの第１属から５属までの分析を２回にわたり行い、実験における金属イオンの検出率や実験の進捗状況を比較した。実験は対面実験を行ってからオンデマンド実験を行うグループと、オンデマンド実験を行ってから対面実験を行うグループで金属イオンの検出率に変化があるかを比較したが、有意な差は見られなかった。実験の進捗状況も同程度であった。対面実験の授業形態の変更による教育効果の差についても検討を行った。

© The Chemical Society of Japan

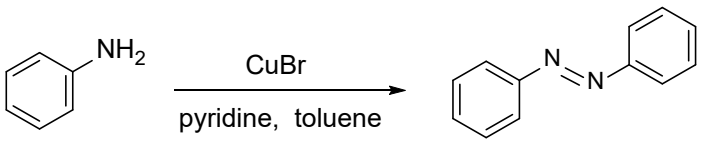
日本化学会 第104春季年会 (2024)

芳香族化合物を用いる大学生のための有機化学実験の授業構築

（電機大工）○木戸 晶子・岩﨑 直也・鈴木 隆之
Designing of Organic Chemistry Experiment Classes for University Students Using Aromatic Compounds（*Sch. Eng., Tokyo Denki Univ.*）○Akiko KIDO, Naoya IWASAKI, Takayuki SUZUKI

In organic chemistry experiments for university students, we study teaching methods with the aim of helping students master basic skills in organic synthesis and deepen their understanding of reaction mechanisms and analytical methods. In the present study, an attempt was made to introduce the new one-step synthesis of aniline to azobenzene[1] to student experiments, instead of the previously conducted synthesis of nitrobenzene to azobenzene. With this synthesis method, it is expected to understand the sequential synthesis scheme following the synthesis of nitrobenzene to aniline in the previous year. To identify the product, the simple TLC method was employed. In addition, the isomerization behavior of the resulting azobenzene was also observed in the class. Specifically, the operations of irradiating the solution samples with UV light of a certain wavelength using a handy LED light followed by UV-visible spectroscopic measurement were repeated and the obtained absorption spectra were analyzed. This is expected to provide students with an understanding of various analytical methods in organic chemistry.
Keywords : organic chemistry experiment, aniline, azobenzene, isomerization, UV-visible spectroscopy

大学生のための有機化学実験授業において、有機合成の基礎的な操作の習得と、反応機構および分析方法の理解を深めることを目的とした指導について検討している。今回は、従来行っていたニトロベンゼンからアゾベンゼンへの合成に替え、新たにアニリンからアゾベンゼンへの一段階による合成[1]の学生実験への導入を試みた。この合成方法により、前年次のニトロベンゼンからアニリンへの合成に続く連続的な合成スキームの理解が期待される。生成物の確認方法としては簡便なTLC法を用いた。さらに得られたアゾベンゼンの異性化挙動の観察も授業内で行った。具体的には、ハンディタイプのLEDライトを用い溶液サンプルに一定波長の紫外線を照射した後、紫外可視分光法による測定を行うことを繰り返し、得られた吸収スペクトルを解析した。これにより様々な分析方法の理解が期待される。



1) Zhang, C.; Jiao, N. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, *49*, 6174.

© The Chemical Society of Japan

高大接続に焦点を当てた生物教育への化学的アプローチ

（神工大教育開発センター[1]・阪大院薬[2]）○甲斐　由理子[1]・押鐘　浩之[2]
Chemistry-based Approach to High School Biology in Closer Connection with University Education ([1] *Educational Development Center, Kanagawa Institute of Technology,* [2] *Graduate School of Pharmaceutical Sciences*, *Osaka University*) ○Yuriko Kai,[1] Hiroyuki Oshikane[2]

In recent years, the connections between school stages have been greatly focused in view of scientific education, thus regarded to be of high importance. In addition, the Course of Study in Japan high school was drastically revised in 2008, where updated molecular biology contents were newly described. However, it makes much harder for high school students to grasp molecular biological subjects such as PCR and electrophoresis since basic knowledge in chemistry is strictly required [1)]. Although the best way to understand the principles of the experiments is to perform the experiments, however, it has been quite demanding to carry out molecular biological experiments due to the limited equipment in high schools. We have thus developed the experimental protocols for high school students without any special need for expensive laboratory equipment [2)].

We herein introduce the educational effects of molecular biology experiments in high schools combined with the rigid chemical backgrounds through the development of DNA barcoding experiments, where each student can freely choose the samples of interest for species identification.

Keywords :　High School-University Connection; Biological Chemistry; Molecular Biological Experiments

近年、上級学校への進学にともなう学修者の学業面でのつまずきが問題となっており、理科教育においても各学校間における学びの円滑な接続が重要視されている。一方、平成 20 年の学習指導要領改訂以降、高等学校の生物分野では分子生物学の内容が新しく加わったが、PCR 法や電気泳動法といった分子生物学実験の原理を理解するためには、生物学だけではなく化学的な基礎知識も必要となるため、高校・大学間における学びのハードルの一因となってきた [1)]。実験原理を理解するための最良の方法は、実習を通した涵養に他ならないが、一般的な高等学校では設備面、予算面等の問題により、分子生物学的な実習を取り入れることは難しかった。そこで、発表者らはこれまで一般的な高等学校でも実施可能な、出来るだけ高額な設備・機器に頼らない分子生物学実験プロトコールを考案してきた [2)]。

本発表では、高校化学の知識をベースとした DNA バーコーディング技術を応用し、生徒が自由に持ち寄った身近なサンプルにより生物種同定を実施できるプロトコールの導入およびその教育効果の検証について紹介する。

1) 甲斐 由理子, 押鐘 浩之「理系学生の初年次教育における異学年合同学習の実践と効果」神奈川工科大学研究報告（紀要）A47 号, pp 45-48, 2023 年
2) 針谷 桃華, 橋場 美穂, 甲斐 由理子, 押鐘 浩之 「高等学校の授業実態に即した 分子生物学実験の実践と考察」神奈川工科大学研究報告（紀要）A47 号, pp. 29-37, 2023 年

© The Chemical Society of Japan

「共鳴」から「非局在化」へ:有機化学の専門基礎教育のための共役系での電子の非局在化に関する用語について

（創価大理工）○伊藤 眞人

From “Resonance” to “Delocalization”: the Terms and Usages on Electron Delocalization in Conjugated Systems for Organic Chemistry in University Fundamental Education

(*Faculty of Science and Engineering, Soka University*) ○Masato M. Ito

Delocalization of π-electrons in a conjugated system has been Referred to as "resonance", without any description of its theoretical basis. So are the "resonance formula", which combines classical structural formulas to understand the delocalized electron distribution, and "resonance effect" which refers to the electronic effect of the substituent on the conjugated system. The concepts underlying these terms are very useful in understanding the delocalization of π-electrons in conjugated systems, based on traditional structural formula. Indeed, it is much more widely used than its synonym “mesomery” [1], especially in the basic education of organic chemistry in universities, including in Fundamental education. However, the electronic theory (hypothesis) concerning the "resonance" in its name is now known to have no proper theoretical background. Therefore, in the previous annual meeting, it was proposed to use an alternative term "delocalization", which expresses the essence of the behavior of electrons that make up a conjugated system, instead of "resonance", to express the contents corresponding to the above concept.[2] This time, by using this term, an attempt is exemplified to construct teaching materials for organic chemistry in basic university education. An overview of the teaching materials is available on the website.[3]

Keywords : Organic Chemistry, University Fundamental Education, Conjugated System, Mesomery, Delocalization Effect

共役系でのπ電子等の非局在化には「共鳴」という用語が用いられている。その理論的基盤が示されることはない。非局在化の様子を理解するために古典的な構造式を複数組み合わせて用いる「共鳴式」や、置換基の共役系に対する電子効果をさす「共鳴効果」も同様である。これらの根底にある概念は，共役系でのπ電子の非局在化の様子を，伝統的な構造式に基づいて理解するには非常に有用である。実際，「共鳴」という用語は，特に大学有機化学の基礎教育以上では，同義語「メソメリー」[1]よりもはるかに広範囲に用いられている。しかしながらその名前にある「共鳴」に関する電子理論（仮説）は，今日では正当な理論的基盤を持たないことがわかっている。そこで一昨年の年会では，「共鳴」ではなく，共役系を構成する電子の挙動の本質を表す「非局在化」という用語を用いて上記に対応する内容を表現することを提案した[1]。今回は，この用語を用いて，大学の基礎教育での有機化学の教材を構築する試みを例示する。教材の全体像はホームページに公開されている[3]。

1) P. Sykes (久保田尚志訳), 「有機反応機構 第 5 版」東京化学同人 (1984) p. 26 など.
2) 日化第 102 春季年会講演予稿集, D202-2pm-03 (2022).
3) 伊藤眞人「有機化学のページ」, url = https://home.soka.ac.jp/chem/yuki/shiryo.html.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［ポスター］ | 08. 触媒：ポスター

2024年3月20日(水) 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)

[P1-3vn] 08. 触媒

日本語

[P1-3vn-01]

酸素発生反応における酸化ルテニウム触媒の劣化機構

○帯金 一貴[1]、別府 孝介[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学)

日本語

[P1-3vn-02]

放射線照射法による樹脂基材表面へのPdナノ粒子触媒固定化技術における低エネルギー電子線の適用

○岩野 凌平[1]、清野 智史[1]、上垣 直人[1]、石黒 文康[1]、大久保 雄司[1]、中川 貴[1] (1. 大阪大学)

日本語

[P1-3vn-03]

精密ニッケルクラスターを触媒とした温室効果ガス変換反応

○森合 達也[1,2]、塚本 孝政[2,3,4]、田邊 真[2,5]、神戸 徹也[1,2]、今岡 享稔[1,2]、山元 公寿[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JST-ERATO、3. 東大・生研、4. JST-さきがけ、5. 福島県医大・総合科学教育研究セ)

英語

[P1-3vn-04]

V族金属酸化物クラスターのサイズが塩基触媒作用に与える影響

○ホンプアク スピサラ[1]、吉川 聡一[1]、山添 誠司[1] (1. 東京都立大学)

英語

[P1-3vn-05]

Precise separation of mixed metal oxide clusters by HPLC

○Nattamon Panichakul[1], Tomoki Matsuyama[1], Soichi Kikkawa[1], Koichi Kikuchi[1], Seiji Yamazoe[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

日本語

[P1-3vn-06]

種々のGaN:ZnO粉末の光電気化学特性と光触媒活性の相関の検討

○関森 柊二[1]、三大寺 広花[1]、阿部 慎太郎[1]、岩佐 捺伽[2]、久富 隆史[3,4]、堂免 一成[3] (1. 信州大学総合理工学研究科、2. 信州大学総医合理工学研究科、3. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、4. JST さきがけ)

日本語

[P1-3vn-07]

出発原料の含水量に応じたGaN:ZnO固溶体の合成条件最適化

○三大寺 広花[1]、岩佐 捺伽[2]、久富 隆史[3,4]、堂免 一成[3] (1. 信州大学大学院総合理工学研究科、2. 信州大学大学院総合医理工学研究科、3. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、4. JST さきがけ)

日本語

[P1-3vn-08]

光照射下の水系懸濁液中における光触媒近傍の温度が水素生成速度に与える影響

○平田 美佳[1]、犬塚 寛人[1]、影島 洋介[1,2]、手嶋 勝弥[1,2]、錦織 広昌[1,2] (1. 信州大学、2. 信州大学先鋭材料研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P1-3vn-09]

水素生成用光触媒粉末表面へのリン酸系官能基含有ポリマーの修飾

○山村 清遥[1]、山本 雅隆[1]、影島 洋介[1,3]、手嶋 勝弥[1,3]、堂免 一成[2]、錦織 広昌[1,3] (1. 信州大学、2. 東京大学、3. 信州大学先鋭材料研)

日本語

[P1-3vn-10]

種々の合成法により調製したRu微量ドーピング$SrTiO_3$光触媒を用いた可視光水分解

○花房 ちさと[1]、植木 義也[1]、安藤 宗徳[1]、山口 友一[1,2]、工藤 昭彦[1,2] (1. 東理大理、2. 東理大総研カーボンバリュー)

日本語

[P1-3vn-11]

MOF前駆体を経由したCdS/ZnS複合光触媒を用いた有機廃棄物の光改質による水素生成

○隈井 祐成[1]、永田 衞男[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P1-3vn-12]

炭素系メタルフリー光触媒を用いた水分解による水素生成

○西村 英太郎[1]、永田 衞男[1] (1. 東京理科大学)

英語

[P1-3vn-13]

Pelletized photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting

○Surya Pratap Singh[1], Kosuke Beppu[1], Fumiaki Amano[1] (1. Tokyo Metropolitan University, Faculty & Graduate School of Urban Environmental Sciences)

日本語

[P1-3vn-14]

グルコースを殺菌剤に変換する可視光応答型光触媒の開発

○秋田 真那[1]、臼杵 翔[1]、中田 一弥[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P1-3vn-15]

メカノ殺菌効果を発現するアラゴナイト担持光触媒の合成と評価

○五味 彩子[1,2]、五十嵐 香[1]、宮崎 ゆかり[2]、根岸 信彰[2]、山野 凌[1,2]、鳥羽 悟史[1,2] (1. 千葉工業大学、2. 産業技術総合研究所)

日本語

[P1-3vn-16]

助触媒担持酸化タングステン光触媒による水と空気からの硝酸生成

○宮田 和樹[1]、白石 康浩[1]、平井 隆之[1] (1. 大阪大学)

日本語

[P1-3vn-17]

イオン交換樹脂複合レゾルシノール半導体樹脂による光触媒型過酸化水素生成

○西山 佳宏[1]、白石 康浩[1]、平井 隆之[1] (1. 大阪大学大学院)

日本語

[P1-3vn-18]

© 2024 公益社団法人日本化学会

過酸化水素生成能を有する金属イオンを原子上に固定した赤外光応答性共有結合性有機骨格(COF)光触媒の開発

○大山 慧[1] (1. 九州工業大学)

日本語

[P1-3vn-19]

フェノール分解活性の高いg-C_3N_4の開発

○瀧 奈緒子[1]、臼杵 翔[1]、中田 一弥[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P1-3vn-20]

グラファイト型窒化炭素(PCN)を用いた可視光応答性光触媒反応によるメタン生成

○金澤 辰紀[1]、横野 照尚[1] (1. 九州工業大学)

日本語

[P1-3vn-21]

窒素リッチな窒化炭素（C_3N_5）による光触媒水素生成と選択的CO_2還元

○伊藤 皇聖[1]、野田 啓[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語

[P1-3vn-22]

Fe-ZrO_2触媒を使用したCO_2光還元の反応機構の理論的解明

○尾亦 彩奈[1]、原 慶輔[1]、大弓 知輝[1]、二木 かおり[1]、泉 康雄[1] (1. 千葉大学)

日本語

[P1-3vn-23]

単糖の電気化学的酸化による希少糖の生成

○川勝 葵央[1]、臼杵 翔[1]、栄長 泰明[2]、中田 一弥[1] (1. 東京農工大学、2. 慶応義塾大学)

日本語

[P1-3vn-24]

強塩基水溶液中に溶解したセルロースの直接酸化を志向したPt/C電極触媒の開発

○前田 賢汰[1]、影島 洋介[1]、手嶋 勝弥[1]、錦織 広昌[1] (1. 信州大学)

日本語

[P1-3vn-25]

cis型芳香族ウレアを骨格としたらせん分子触媒の開発

○武田 史[1]、工藤 まゆみ[2]、小倉 麻珠華[1]、折原 弥生[3]、小田木 陽[3]、長澤 和夫[3]、棚谷 綾[1] (1. お茶の水女子大学、2. 群馬工業高等専門学校、3. 東京農工大学)

日本語

[P1-3vn-26]

酸化状態を変化させた炭素触媒表面での過硫酸塩活性化による有機色素分解のメカニズム

○漆舘 琉介[1]、下田 周平[2]、鈴木 啓太[3]、福岡 淳[2]、髙田 知哉[1] (1. 公立千歳科技大、2. 北大触媒研、3. 北大院工)

日本語

[P1-3vn-27]

振動エネルギーを利用した新規触媒反応系の開拓

○藤掛 隆一[1]、吉川 聡一[1]、山添 誠司[1] (1. 東京都立大学)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P1-3vn-28]
$CoAl_n$(n=10-13)カチオンクラスターによるアンモニアの脱水素反応の検討

○小平 和輝[1]、工藤 翔慈[1]、松澤 秀則[1] (1. 千葉工業大学)

日本語

[P1-3vn-29]
低周波振動による触媒反応とそのメカニズムの考察

○大庭 佑斗[1]、宇野 太喜[1]、吉川 聡一[1]、山添 誠司[1] (1. 東京都立大学大学院)

日本語

[P1-3vn-30]
鉄担持アルミナを用いたジブロモメタンの気相分解における反応温度の影響

○藤本 大輔[1]、劉 丹[1] (1. 有明工業高等専門学校)

日本語

[P1-3vn-31]
植物由来有機分子触媒によるエポキシド不斉開環反応に及ぼす塩化ナトリウムの影響

○和田 浩一[1]、加藤 康夫[2]、日比 慎[2]、竹内 祐希[1]、浅野 健裕[1] (1. 協和ファーマケミカル株式会社、2. 富山県立大学)

日本語

[P1-3vn-32]
複合金属酸化物の電解還元によるナノ粒子合成

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

酸素発生反応における酸化ルテニウム触媒の劣化機構

（東京都立大院都市環境科学[1]）○帯金 一貴[1]・別府 孝介[1]・天野 史章[1]

Degradation Mechanism of Ruthenium Oxide Electrocatalysts during Oxygen Evolution Reaction ([1]*Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*)
○Kazuki Obigane,[1] Kosuke Beppu,[1] Fumiaki Amano[1]

The electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) at high current density are exposed to harsh conditions including high anodic potential and acidity. Ruthenium oxide (RuO_2) catalysts exhibit high OER activity, but the stability under acidic conditions is lower than that of expensive iridium oxides. The degradation mechanism and strategy to enhance stability remain unclear for RuO_2 electrocatalysts. This study investigates the dissolution of Ru species from the RuO_2 particles with different crystallinity, aiming to understand the degradation mechanism of RuO_2 during acidic OER. Among the tested catalysts, RuO_2 calcined at 350 °C showed the highest stability in the durability test. Figure 1 summarizes the amount of Ru species that remained on the electrode surface and dissolved in the electrolyte solutions after the deactivation. The residues were determined by SEM-EDS analysis, while the dissolved amounts were quantified using ICP-OES. The samples prepared at calcination at 280 and 300 °C had significant missing in the Ru species detection, attributed to the detachment of RuO_2 aggregates during the stability test.
Keywords: Oxygen Evolution Anode; Ruthenium Dioxide; Deactivation; Water Splitting

大電流での水素製造を指向した場合、酸素発生反応（OER）触媒の表面は酸性かつ高電位条件となる。酸化ルテニウム（RuO_2）はこのような条件下でも高い OER 活性を示すが、耐久性の低さに問題がある。しかし、RuO_2 触媒の劣化機構や耐久性向上のための触媒設計指針はいまだ明らかとなっていない。本研究では、焼成温度を変えることで作製した結晶化度の異なる RuO_2 触媒を用いて、耐久性試験前後の触媒状態や Ru 種の溶出量を評価し、劣化機構の差異を調べた。

調製した触媒の中で、350ºC で焼成した RuO_2 が最も高い耐久性を示した。耐久性試験後の Ru 種の定量結果を図 1 に示す。電極表面上に残留した RuO_2 は SEM-EDS 分析により求めた。電解液中に溶出した Ru 種は ICP-OES により定量した。280°C および 300°C で焼成して調製した試料では、Ru 種の検出量が大幅に少ないことがわかった。これは、耐久性試験中に RuO_2 粒子凝集体が電極から脱落したためである。

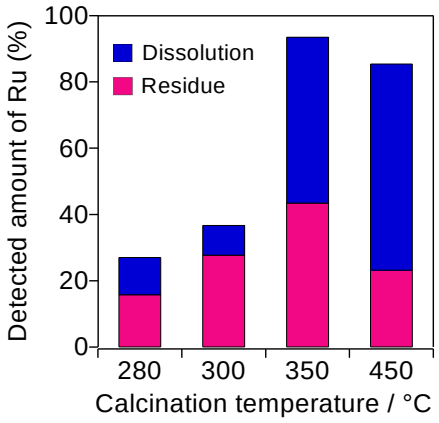


Figure 1. Amount of Ru species remained on the electrode surface and dissolved in the electrolyte solutions after the stability test.

© The Chemical Society of Japan

放射線照射法による樹脂基材表面への Pd ナノ粒子触媒固定化技術における低エネルギー電子線の適用

（阪大院工）○岩野 凌平・清野 智史・上垣 直人・石黒 文康・大久保 雄司・中川 貴
Utilization of low-energy electron beam for the immobilization of Pd nanoparticle catalyst on polymer substrate by radiation irradiation method (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Ryohei Iwano, Satoshi Seino, Naoto Uegaki, Fumiyasu Ishiguro, Yuji Ohkubo, Takashi Nakagawa

Palladium (Pd) nanoparticle catalysts can be immobilized on polymer substrates by irradiating that substrate immersed in Pd ion aqueous solution. Previous investigations have predominantly focused on employing high-energy electron beams or gamma-rays as radiation sources. The utilization of low-energy electron beams stands as a preferable option, particularly in industrial applications and for materials exhibiting low radiation resistance. In this study, we investigated the applicability of low-energy electron beams in a radiation-based method of immobilizing Pd nanoparticles on polymer substrates. Synthesis conditions and the chemical state of the Pd nanoparticles and the polymer substrates are discussed.

Keywords : Low-energy electron beam, Polymer substrate, Nanoparticles, Palladium, Catalyst

Pd イオン水溶液に浸漬した樹脂基材に放射線を照射することで、Pd ナノ粒子触媒を基材表面に固定化できることが報告されている[1]。既往研究では、高エネルギー電子線（4.8 MeV）やガンマ線を利用した検討が行われている。低エネルギー電子線を線源として利用することで、工業的応用の可能性が広がり、また低放射線耐性物質への適用も期待できる。本研究では、当該手法における低エネルギー電子線の適用可能性の検討を行った。Pd イオン水溶液に浸漬した ABS 樹脂基板に 175 keV の電子線を照射することで、Pd ナノ粒子を固定化した。得られた Pd/ABS の Pd3d-XPS スペクトルを Figure 1 に示す。高エネルギー電子線を用いた場合と同様、Pd の電子状態として、金属状態および樹脂表面に導入された官能基に配位した状態とが共存していることが分かった。適用する放射線種が、Pd の固定化状態や、無電解めっき触媒としての性能に及ぼす影響について議論する。

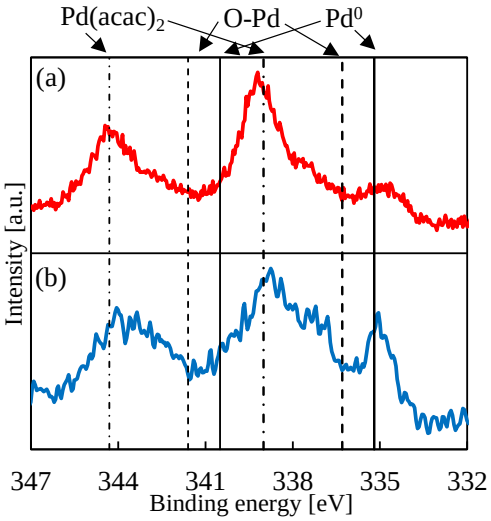


Figure 1. Pd3d-XPS spectra of Pd/ABS prepared by irradiated with (a) 4.8 MeV electron beams (previous research), and (b) 175 keV electron beams.

1) N. Uegaki et al., *Nanomaterials*, 12(9), 1463.

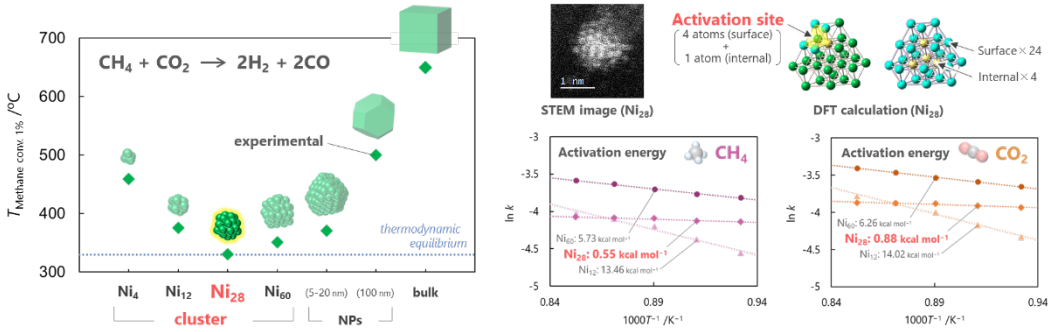
© The Chemical Society of Japan

精密ニッケルクラスターを触媒とした温室効果ガス変換反応

（東工大化生研 [1]・JST-ERATO[2]・東大生研 [3]・JST-さきがけ [4]・福島県医大総合科学教育研究セ [5]）○森合 達也 [1,2]・塚本 孝政 [2,3,4]・田邊 真 [2,5]・神戸 徹也 [1,2]・今岡 享稔 [1,2]・山元 公寿 [1,2]
Greenhouse gas conversion reaction catalyzed by precise nickel clusters ([1]*Lab. for Chemistry and Life Science, Tokyo Tech*, [2]*JST-ERATO*, [3]*Inst. of Industrial Science, The Univ. of Tokyo*, [4]*JST-PRESTO*, [5]*Ctr. for Integrated Sciences and Humanities, Fukushima Medical Univ.*) ○ Tatsuya Moriai,[1,2] Takamasa Tsukamoto,[2,3,4] Makoto Tanabe,[2,5] Tetsuya Kambe,[1,2] Takane Imaoka,[1,2] Kimihisa Yamamoto[1,2]

Metal clusters have attracted much attention due to their unique structure and reactivity not found even in nanoparticles (NPs). We have successfully synthesized various clusters by using the original phenyl azomethine dendrimer as a template molecule[1)]. In this work, we prepared Ni clusters with a fine-controlled atomicity and evaluated their catalytic performance through dry reforming of methane (DRM). These clusters were identified by STEM/EDS observation and XAFS analysis while their properties were evaluated through XPS measurements and temperature-programmed reduction. Furthermore, they were applied to DRM as catalysts, revealing a size and atomicity-dependent catalytic performance. Among them, the 28-atom cluster exhibited outstanding performance and low activation energy due to its unique structure.
Keywords : Cluster; Dendrimer; Nickel; Greenhouse gas; Catalyst

金属クラスターは、粒径約 1 nm の極微小物質であり、従来のナノ粒子にも見られない構造や反応性を有することから近年注目を集めている。我々は、これまでに独自に開発した樹状高分子であるデンドリマーを用いた鋳型合成法により、様々な金属クラスターの合成に成功してきた [1)]。本研究では、核数を制御した Ni クラスターを合成し、これらをメタンのドライリフォーミング（DRM）反応に対する触媒能を評価した。合成したクラスターについて、STEM/EDS 観察や XAFS 解析から同定を行い、XPS 分析や昇温還元測定により化学状態を評価した。また、これらを DRM 触媒として応用したところ、触媒活性が触媒のサイズ・核数に依存して変化することが明らかとなった。その中でもとくに 28 核クラスターが特異な幾何構造に起因する優れた活性を持つことが示され、反応の活性化エネルギーを大きく低下させることに成功した。



1) T. Moriai *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23051–23055.

© The Chemical Society of Japan

Size effect of V group metal oxide clusters on base catalytic property

(*[1]Tokyo Metropolitan University*) ○Supisara Hongpuek,[1] Hiroki Nagakari,[1] Soichi Kikkawa,[1] Seiji Yamazoe[1]

Keywords: Polyoxometalate; group V metal oxide cluster; base catalysis

Acid and base catalysts are essential for industrial processes in petroleum chemistry and biomass conversion. Group V transition metal oxide clusters, such as $[Ta_6O_{19}]^{8-}$,[1)] $[Nb_6O_{19}]^{8-}$,[1)] and $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$,[2)] have been reported as base catalyst to show the Brønsted and Lewis base catalysis for Knoevenagel condensation reaction and CO_2 fixation reaction, respectively. The base property came from highly negative natural bonding charge of the surface O atoms, as calculated by DFT calculations. However, the origin of the strong basicity of V group metal oxide clusters is not fully understood yet. In this study, we synthesized group V transition metal oxide clusters composed of different number of metal oxo units by microwave-assisted hydrothermal method and the following bottom-up condensation synthesis, and investigated their base catalytic property to understand size-dependent reactivity trends and the origin of their basicities (Figure 1).

Tetra-*n*-butylammonium (TBA) salt of $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ (**TBA-Ta6**) was synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method as reported.[3)] **TBA-Ta6** was synthesized by acidification of $K_8[Ta_6O_{19}]\cdot nH_2O$ to obtain $Ta_2O_5\cdot nH_2O$, which then reacted with 10% tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) aqueous solution using microwave-assisted hydrothermal method. TBA salt of $[Ta_{10}O_{28}]^{6-}$ (**TBA-Ta10**) was obtained by heating **TBA-Ta6** in toluene for 30 hours and keeping it to stand at −20°C for a couple days, as reported.[4)] The obtained samples were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, electrospray ionization-mass spectroscopy, and other techniques and plied to Knoevenagel condensation reaction to evaluate their base catalytic property.

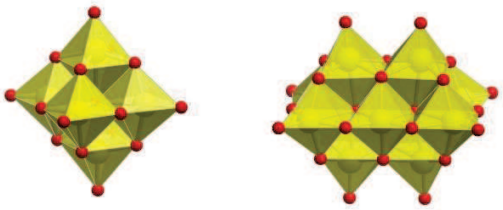


Figure 1. The structure of $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ and $[Ta_{10}O_{28}]^{6-}$.

1) S. Hayashi *et al*., *J. Phys. Chem. C*, **2018** ,*122*, 29398. 2) S. Hayashi *et al*., *Chem. Asian J* **2017**, *12*, 1635. 3) M. A. Rambaran *et al*., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 3913 (2019). 4) M. Matsumoto *et al*., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7825.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis, separation, and purification of V group metal oxide clusters

(Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University) ○Nattamon Panichakul, Tomoki Matsuyama, Soichi Kikkawa, Koichi Kikuchi, Seiji Yamazoe
Keywords: Anionic cluster; Polyoxometalate, Base catalysis; HPLC techniques; Microwave-assisted synthesis

Metal oxide clusters (polyoxometalates, POMs) have been known as acid catalysts, photocatalysts, and redox catalysts. Recently, the findings and application of metal oxide clusters as base catalysts have been reported, such as Lindqvist-type V-group metal oxide clusters $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M = Nb, Ta) for Knoevenagel condensation and CO_2 fixation reactions due to the highly negative natural bonding charge of the surface O atoms.[1] We have reported that the Lindqvist-type Ta-Nb mixed hexametalates with tetrabutyl ammonium cation, $TBA_6H_2[Ta_xNb_{6-x}O_{19}]$ (will be called as TBA-$Ta_xNb_{6-x}O_{19}$), exhibited activity for CO_2 fixation reaction to styrene oxide (SO) and the product selectivity toward the CO_2 fixation reaction to form styrene carbonate (SC) could be tuned by the composition of the clusters.[2] Precisely, a single TaO_6 unit doped TBA-$Ta_1Nb_5O_{19}$ exhibited selective formation of SC with suppression of an undesired byproduct formation came from SO polymerization (Figure 1). We considered that the terminal oxygen site coordinated to a single Ta atom act as a CO_2 activation site and the activated CO_2 attacked SO to form SC. By obtaining the TBA-$Ta_2Nb_4O_{19}$ with two TaO_6 units surrounded by NbO_6 units, the catalytic activity shall be improved. Thus, composition and geometric isomer control of $[Ta_xNb_{6-x}O_{19}]^{8-}$ ions should have great influences upon the catalytic trends. In this study, we synthesized TBA-$Ta_xNb_{6-x}O_{19}$ and applied HPLC techniques to gain further insights on purification of $[Ta_xNb_{6-x}O_{19}]^{8-}$ ions.

Accordingly, TBA-$Ta_xNb_{6-x}O_{19}$ were prepared by modified microwave-assisted hydrothermal method. The mixture of $K_8Ta_6O_{19}{\cdot}nH_2O$ and $K_8Nb_6O_{19}{\cdot}nH_2O$ in a certain molar ratio was treated by HCl aq. Then, the mixture was dispersed in TBAOH aq. and irradiated by the microwave in a glass tube to obtain the TBA-$Ta_xNb_{6-x}O_{19}$. Characterization of obtained samples were done via ESI-MS and FT-IR prior to the CO_2 fixation reaction to SO to confirm the product selectivity reproduced as reported. In addition, the results on cluster separation and purification of $[Ta_xNb_{6-x}O_{19}]^{8-}$ ions by HPLC techniques will be reported in the presentation.

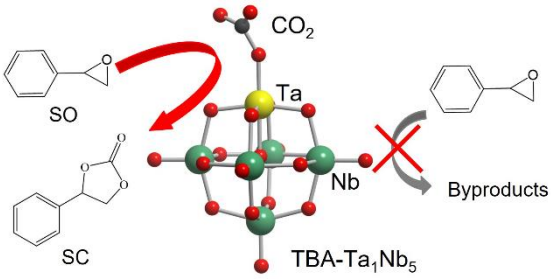


Figure 1. CO_2 fixation mechanism into SO to form SC over TBA-$Ta_1Nb_5O_{19}$.[2]

1) S. Hayashi, N. Sasaki, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 29398. 2) V. Chudatemiya, M. Tsukada, H. Nagakari, S. Kikkawa, J. Hirayama, N. Nakatani, T. Yamamoto, S. Yamazoe, *Catalysts*, **2023**, *13*, 442.

© The Chemical Society of Japan

種々の GaN:ZnO 粉末の光電気化学特性と光触媒活性の相関の検討

(信大院総合理工[1]・信大院総合医理工[2]・信大先鋭材料研[3]・JST さきがけ[4])○関森 柊二[1]・三大寺 広花[1]・阿部 慎太郎[1]・岩佐 捺伽[2]・久富 隆史[3,4]・堂免 一成[3]

Study on the correlation between photoelectrochemical properties and photocatalytic activities of various GaN:ZnO powders ([1]*Graduate School of Science and Technology*, *Shinshu University*, [2]*Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University,* [3]*Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University,* [4]*PRESTO, JST*) ○Shuji Sekimori,[1] Hiroka Sandaiji,[1] Shintaro Abe,[1] Natsutogi Iwasa,[2] Takashi Hisatomi,[3,4] Kazunari Domen[3]

GaN:ZnO photocatalyst powders with different compositions were synthesized in sealed evacuated tubes by varying the synthesis and post-treatment conditions. The powders were then processed into photoelectrodes by the particle transfer method and their photoelectrochemical properties were investigated. The samples with improved water splitting activity tended to exhibit photocurrent onset potential at more negative potentials, suggesting a correlation between photoelectrochemical properties and photocatalytic water splitting activity.
Keywords: Oxynitride, particle transfer, visible light, composition, band gap

真空封管法を用いることで波長 550 nm までの光を吸収して水分解反応に活性な GaN:ZnO 粉末を合成できる[1]。しかし、水素生成活性や水の完全分解活性は酸素生成活性に比べて低く、高効率な可視光水分解の実現に向けて原因の究明が望まれる。本研究では真空封管加熱及び後処理の条件を変えることで組成の異なる種々の GaN:ZnO 粉末を合成し、それを粒子転写法により光電極に加工して、光電気化学的特性と光触媒活性の相関を検討した。

Zn_3N_2、Ga_2O_3、$ZnCl_2$ を真空封管中で反応させて GaN:ZnO を得た。調製した GaN:ZnO は種々の助触媒を担持してもほとんど水分解活性を示さなかったが、溶融塩処理すると吸収端が短波長化して明瞭な可視光水分解活性を示すようになった。GaN:ZnO の電流電位特性を比較すると、溶融塩処理により水分解反応に活性化された試料では、光電流開始電位及び光照射時の開回路電位がともに卑な電位にシフトしていた（図 1）。これらは電荷分離効率の向上を反映していると考えられる。

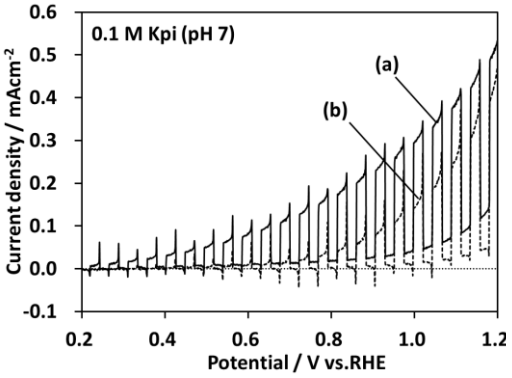


図 1　IrO_2 を担持した GaN:ZnO の疑似太陽光照射下における電流電位特性。(a) 溶融塩処理なし、(b) 溶融塩処理あり。

1) Liu *et al. ACS Catal.* **2022**, *12*, 14637.

© The Chemical Society of Japan

出発原料の含水量に応じた GaN:ZnO 固溶体の合成条件最適化

（信大院工[1]・信大先鋭材料研[2]・ JST さきがけ[3]）○三大寺 広花[1]・岩佐 捺伽[1]・久富 隆史[2,3]・堂免 一成[2]

Optimization of the synthesis conditions for GaN:ZnO solid solution depending on water content of starting materials ([1]*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University,* [2]*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University,* [3]*PRESTO, JST*) ○ Hiroka Sandaiji,[1] Natsutogi Iwasa,[1] Takashi Hisatomi,[2,3] Kazunari Domen[2]

ZnO-rich GaN:ZnO solid solutions with high oxygen evolution activity can be synthesized by heating a mixture of Zn_3N_2, poorly crystalline Ga_2O_3, Zn, and zinc halide in sealed evacuated tubes. In this study, in order to improve the reproducibility of the GaN:ZnO synthesis and the controllability of its composition, the relationship between the water content in Ga_2O_3 and the amount of Zn added was investigated. The addition of Zn was found to suppress the formation of oxide impurities resulting from the water content in the poorly crystalline Ga_2O_3.

Keywords : Water content, Oxygen source、*Sealed evacuated tube*、*Visible light*、*Water splitting*

Zn_3N_2、低結晶性 Ga_2O_3、Zn、ハロゲン化亜鉛の混合物を真空封管中で加熱することで、ZnO 含有量が高く、硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に優れた活性を発揮する GaN と ZnO の固溶体（GaN:ZnO）を合成できる[1)]。本研究では、低結晶性 Ga_2O_3 の含水量と原料中に添加する Zn の量の関係を検討し、GaN:ZnO 合成の組成の制御性及び再現性の向上を図った。

低結晶性 Ga_2O_3 は $Ga(NO_3)_3{\cdot}xH_2O$ を 200℃で 18 時間熱分解して調製した。熱重量分析により求めた含水量は 16 wt%であった。低結晶性 Ga_2O_3、Zn_3N_2、ZnI_2、Zn を 1:1:2:y（y = 0-1）のモル比で混合し、真空封管中で加熱して GaN:ZnO を合成した。

Zn 添加量 y が低い領域では不純物として $ZnGa_2O_4$ が生成したが、y が 0.35 以上の場合に GaN:ZnO が単相で生成した。添加した Zn は低結晶性 Ga_2O_3 の水分に由来する酸化物の副生を抑制する役割をしていると考えられる。GaN:ZnO の酸素生成活性は Zn 添加量 y によらず同程度であった（図 1）。講演では、調製条件に応じて低結晶性 Ga_2O_3 の含水量が異なる場合に Zn 添加量 y を検討した結果について議論する。

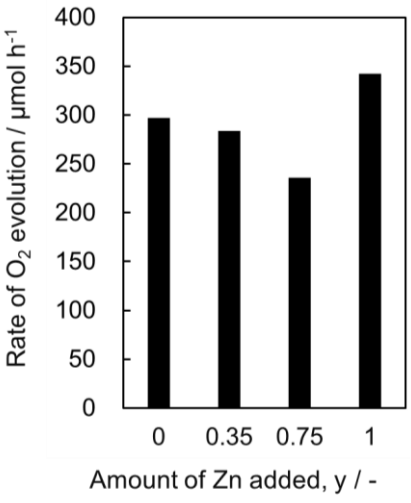


図 1　Zn 添加量 y を変化させて合成した GaN:ZnO の酸素生成活性。原料中 Ga_2O_3 の含水量は 16 wt%。

1) 三大寺ら、第 132 回触媒討論会 1C13 A1(2023)

© The Chemical Society of Japan

光照射下の水系懸濁液中における光触媒近傍の温度が水素生成速度に与える影響

(信州大工 [1]・信州大先鋭材料研 [2]) ○平田 美佳 [1]・犬塚 寛人 [1]・影島 洋介 [1,2]・手嶋 勝弥 [1,2]・錦織 広昌 [1,2]

Effects of Temperature near the Photocatalyst under Light Illumination in Aqueous Suspension on Hydrogen Evolution Rate ([1]*Faculty of Engineering*, *Shinshu University*, [2]*Research Initiative for Supra-Materials*, *Shinshu University*) ○ Mika Hirata,[1] Hiroto Inuzuka,[1] Yosuke Kageshima,[1,2] Katsuya Teshima,[1,2] Hiromasa Nishikiori[1,2]

We have previously reported that the local heat induced by visible and infrared light absorption by electronic defects and cocatalysts on TiO_2 particles accelerates the photocatalytic hydrogen production rete. In this study, we tried to increase the number of defects introduced into TiO_2 particles and to further promote the hydrogen production reaction by using $NaBH_4$, which has stronger reducing power, as a reducing agent during preparation of the reduced TiO_2. The effect of temperature near the photocatalytic particles in an aqueous suspension under light irradiation on the photocatalytic reaction rate was also evaluated.

Fig. 1 shows the dependence of hydrogen evolution activity of the $NaBH_4$-reduced TiO_2 on $NaBH_4$ mass ratio. During the photocatalysis, Pt nanoparticles were loaded on the reduced TiO_2 as a cocatalyst. Although the photocatalytic activities showed the volcano-type trend according to the amount of $NaBH_4$, all the reduced TiO_2 specimens unfortunately suffered from the deteriorated activity compared with the pristine TiO_2. Thus, improvement of reduction method might be necessary. In the presentation, the effect of temperature of the reaction solution under light irradiation on the hydrogen production rate will also be discussed.

Keywords : Photocatalysts; Black Titania; Oxide; Photothermal Effects; Reaction Temperature

これまでに、TiO_2 粉末上の電子欠陥や助触媒微粒子の可視～赤外域での光吸収に起因する光発熱が、光触媒的な水素生成反応を促進することを報告している [1)]。本研究では、還元 TiO_2 調製時に、還元力がより強い $NaBH_4$ を還元剤として使用することで、TiO_2 微粒子への欠陥導入量の増大及びそれによる水素生成反応の更なる促進を試みた。また、光照射下の水系懸濁液中における光触媒微粒子近傍の温度が、光触媒反応速度へ及ぼす影響についても評価した。

$NaBH_4$ 還元 TiO_2 の水素生成活性の、$NaBH_4$ 質量比依存性を Fig.1 に示す。活性評価時には助触媒として Pt 微粒子を還元 TiO_2 に担持した。$NaBH_4$ 添加量に対して水素生成活性は火山型を示す傾向にあるが、未処理の TiO_2 の場合と比べ活性は低下しており、還元方法の改善が必要と考えられる。発表では、光照射下の反応溶液の温度が水素生成速度に与える影響についても議論する。

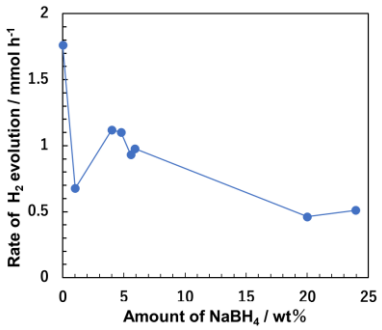


Fig. 1 The dependence of H_2 evolution rate on the amount of $NaBH_4$ used during the reduced TiO_2 preparation.

1) Y. Kageshima, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 37, 18327–18339.

© The Chemical Society of Japan

水素生成用光触媒粉末表面へのリン酸系官能基含有ポリマーの修飾

(信州大工[1]・信州大先鋭材料研[2]・東大[3]) ○山村 清遥[1]・山本 雅隆[1]・影島 洋介[1,2]・手嶋 勝弥[1,2]・堂免 一成[2,3]・錦織 広昌[1,2]
Modification of Polymer Layer Containing Phosphate Functional Groups to Surface of Hydrogen-Evolving Photocatalytic Particles ([1]*Faculty of Engineering, Shinshu University*, [2]*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*, [3]*The University of Tokyo*) ○ Kiyoharu Yamamura,[1] Masataka Yamamoto,[1] Yosuke Kageshima,[1,2] Katsuya Teshima,[1,2] Kazunari Domen,[2,3] Hiromasa Nishikiori[1,2]

We have reported that modification of visible-light responsive photocatalyst surface using silane-coupling reagents containing phosphonate groups enhances the photocatalytic hydrogen evolution activity. In this study, the surface of Rh-doped $SrTiO_3$ (Rh:STO) was modified with polymer layer containing phosphate functional groups, intended for increasing of concentration of buffering groups at the vicinity of photocatalyst surface and the resultant further improvement of the hydrogen evolution activity. Figure 1 shows the XPS spectra of Rh:STO without the surface modification, specimen modified with the conventional silane coupling reagent containing one phosphonate group per molecule, and specimen modified with phosphate-polymer layer. The Si and P signals observed from the polymer-modified specimen were significantly larger than the case of the conventional phosphonate-modified one, implying the increased concentration of buffering groups at the surface. In the presentation, more detailed characterizations and hydrogen evolution activity obtained by the polymer-modified Rh:STO will also be discussed.
Keywords : Photocatalysts, Hydrogen Evolution, Phosphate Groups, Silane-Coupling Treatment, Polymerization

これまでに、可視光応答型光触媒表面にホスホン基を有するシランカップリング剤を修飾することで、水素生成活性を向上可能であることを報告している[1)]。本研究では、光触媒近傍の緩衝性官能基の濃度の増大とそれによる更なる水素生成活性の向上を目指し、Rh ドープ $SrTiO_3$ (Rh:STO)表面へのリン酸系官能基を有するポリマーの修飾を試みた。未修飾の Rh:STO、1 分子あたり 1 つのホスホン基を有する既往のシランカップリング剤で修飾した試料、及びリン酸系ポリマーで修飾した試料の XPS スペクトルを Fig. 1 に示す。ポリマー修飾体から得られた Si 及び P のシグナルは、既往のホスホン基修飾体に比べ大幅に増大しており、表面近傍の緩衝性官能基濃度の増大が示唆された。発表では、ポリマー修飾した Rh:STO のより詳細なキャラクタリゼーションや水素生成活性についても議論する。

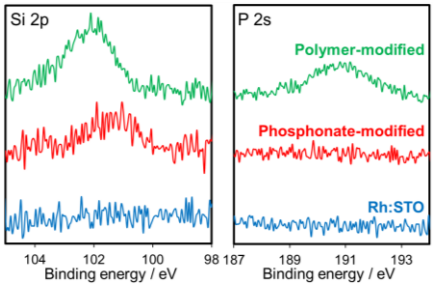


Fig. 1 XPS spectra of Rh:STO with and without surface modification.

1) Y. Kageshima, *et al.*, *Angew. Chem. int. Ed.* **2021**, *60*, 7, 3654-3660.

© The Chemical Society of Japan

種々の合成法により調製した Ru 微量ドーピング $SrTiO_3$ 光触媒を用いた可視光水分解

（東理大理[1]・東理大総研カーボンバリュー[2]）○花房 ちさと[1]・植木 義也[1]・安藤 宗徳[1]・山口 友一[1,2]・工藤 昭彦[1,2]

Water Splitting under Visible Light Irradiation over a Tiny Amount of Ru-Doped $SrTiO_3$ Photocatalyst Prepared by Various Synthesis Methods ([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, [2]*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Chisato Hanafusa[1], Yoshiya Ueki[1], Motonori Ando[1], Yuichi Yamaguchi[1,2], Akihiko Kudo[1,2]

We have reported that the photocatalytic water splitting activity under visible light over $SrTiO_3$:Ru,Sb,Al extensively enhanced by doping a small amount of Ru, the $SrCl_2$-flux treatment, and loading CrO_x/Rh and CoOOH cocatalysts[1,2] by the photodeposition method.[3] However, the activity is low at the present stage. In the present study, we investigated the photocatalytic water splitting under visible light over fine $SrTiO_3$:Ru,Al particles prepared by various synthesis methods.

SEM images showed that fine $SrTiO_3$:Ru,Al particles were obtained by the polymerized complex method following the $SrCl_2$-flux treatment compared with the samples prepared by a solid-state reaction following the $SrCl_2$-flux treatment. Additionally, the sample showed the efficient water splitting activity under visible light irradiation.

This presentation is based on results obtained from a project commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

Keywords : water splitting; metal oxide; doping Ru; visible light; green hydrogen production

当研究室では微量ドーピング，フラックス処理，および光電着法による CrO_x/Rh および CoOOH 助触媒の共担持[1,2]によって，$SrTiO_3$:Ru,Sb,Al 光触媒を用いた可視光水分解の高活性化に成功している[3]．しかし，未だ活性は低いという課題がある．水分解活性を向上させるためには光触媒粒子の微小化が重要である．そこで本研究では，錯体重合法などの種々の合成法を用いて $SrTiO_3$:Ru,Al 微粒子を調製することで可視光水分解の高活性化を目指した．

錯体重合法を用いて調製した後，フラックス処理を施した試料の SEM 像を観察したところ，従来の固相合成後にフラックス処理を施した試料よりも小粒径の粒子が得られたことがわかった．そして，本光触媒は可視光照射下における水分解において従来のものよりも高い活性を示した．

この成果は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）の委託業務の結果得られたものである．

1) T. Takata, K. Domen *et al.*, *Nature*. **2020**, *581*, 411.
2) K. Maeda, K. Domen *et al.*, *Nature*. **2006**, *440*, 295.
3) 植木，山口，工藤，第 132 回触媒討論会，2C10 (2023).

© The Chemical Society of Japan

MOF 前駆体を経由した CdS/ZnS 複合光触媒を用いた有機廃棄物の光改質による水素生成

（東京理科大工 [1]）○隈井 祐成 [1]・永田 衞男 [1]
Hydrogen production by photoreforming of organic waste using CdS/ZnS composite photocatalyst via MOF precursor([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*)
○Yusei Kumai,[1] Morio Nagata,[1]

The use of photocatalysts to decompose household waste and hydrogen production can solve both waste and energy problems. We are aiming to improve the activity of hydrogen production by photoreforming of organic waste using sulfide photocatalysts. The sulfide photocatalyst via MOF precursor reported so far is a stand-alone photocatalyst. Therefore, we aimed to further improve the hydrogen production activity by combining cadmium sulfide (CdS) and zinc sulfide (ZnS).

In this study, the composite of CdS and ZnS was prepared via cadmium (Cd) and zinc (Zn) MOF precursors. Hydrogen production was significantly enhanced in the CdS and ZnS composite photocatalyst compared to the single photocatalyst.

Keywords : photocatalyst, photoreforming, Hydrogen production, Metal Organic Frameworks

光触媒を用いて、家庭ごみを分解し、水素を生成することでごみ問題とエネルギー問題を同時に解決できる。我々は硫化物系光触媒を用いて有機廃棄物の光改質による水素生成活性の向上を目指している。これまでに報告した有機金属骨格(MOF)前駆体経由の硫化物系光触媒は単体である [1]。そこで、硫化カドミウム(CdS)と硫化亜鉛(ZnS)の複合で更なる水素生成活性向上を目指した。

本研究では、CdS と ZnS との複合をカドミウム(Cd)と亜鉛(Zn)の MOF 前駆体を経由して作製した。CdS と ZnS の複合光触媒において単体と比較して水素生成量が著しく向上した(下図)。

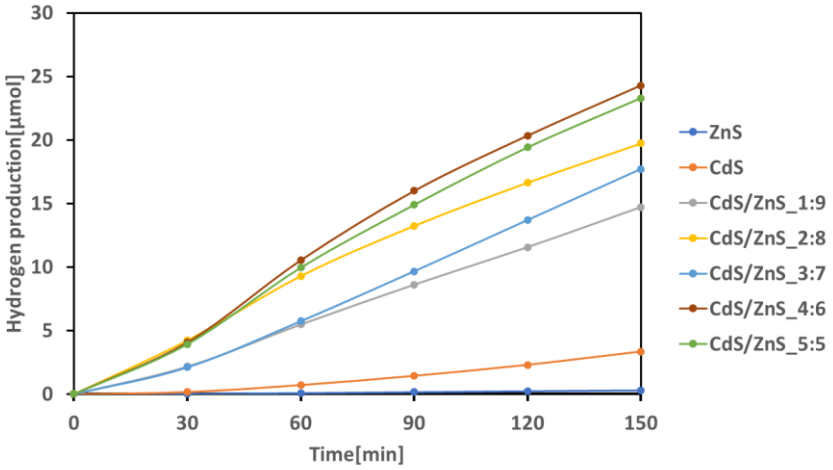


Figure 1：ZIF-8 前駆体を経由した光触媒の光改質による水素生成

1) H. Nagakawa, M. Nagata, *Adv. Mater. Interface*, **2022**, 9, 2101581.

© The Chemical Society of Japan

炭素系メタルフリー光触媒を用いた水分解による水素生成

（東京理科大工 [1]）○西村 英太郎 [1]・永田 衞男 [1]

Hydrogen production by water splitting using carbon-based metal-free photocatalyst ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Eitaro Nishimura,[1] Morio Nagata[1]

Photocatalytic hydrogen production is attracting attention because it does not emit carbon dioxide. The use of metal co-catalysts such as Pt on photocatalysts has been considered as highly efficient method, but high cost is one of the problems. Reduced Graphene Oxide (rGO) has been gathering attention as an alternative material to metal co-catalysts. Although photocatalytic studies using rGO have been widely researched, many of them require complicated processes and extreme conditions[1)]. In this study, we aimed to prepare graphitic carbon nitride($g\text{-}C_3N_4$)/rGO metal-free composite photocatalysts by a simple method and to improve the hydrogen production.

Using one-pot hydrothermal synthesis, we successfully reduced GO to rGO and loaded rGO on $g\text{-}C_3N_4$ simultaneously, resulting in improved hydrogen production. When we loaded 12.5 wt% rGO on $g\text{-}C_3N_4$, hydrogen production rate was four times higher than that of pure $g\text{-}C_3N_4$.
Keywords : Photocatalyst; Hydrogen Production; Metal-free; Carbon Materials; Reduced Graphene Oxide

光触媒による水素生成は二酸化炭素を排出しない製法として注目されている。高効率な水素生成法として Pt などの金属助触媒を光触媒に担持する研究が知られているが、コストが高いという問題がある。金属助触媒の代替物として、還元型酸化グラフェン(rGO)が注目を集めており、rGO を用いた光触媒の研究は広く行われているが、複雑なプロセスや過激な条件を要するものが多い[1)]。本研究では、簡易的な方法によりカーボンナイトライド($g\text{-}C_3N_4$)/rGO メタルフリー複合光触媒を作製し、水素生成量を向上させることを目的とした。

水熱合成法を用いて、GO の還元・$g\text{-}C_3N_4$ への rGO の担持をワンポットで同時に達成し、水素生成量を向上させることができた。$g\text{-}C_3N_4$ に 12.5wt%の rGO を担持した時、水素生成速度は $g\text{-}C_3N_4$ 単体の 4 倍となり、水素生成量の向上を達成した(下図)。

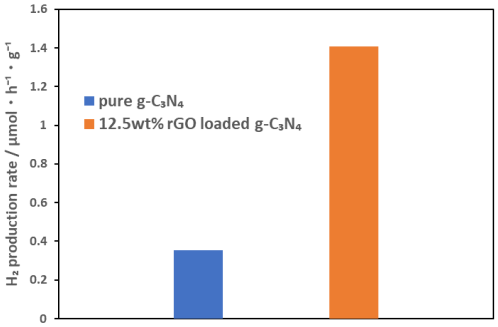


Figure 1. $g\text{-}C_3N_4$ 単体と rGO を担持した $g\text{-}C_3N_4$ の水素生成速度の比較

1) Quanjun Xiang, Jiaguo Yu, and Mietek Jaroniec, J. Phys. Chem. C **2011**, 115, 15, 7355–7363

© The Chemical Society of Japan

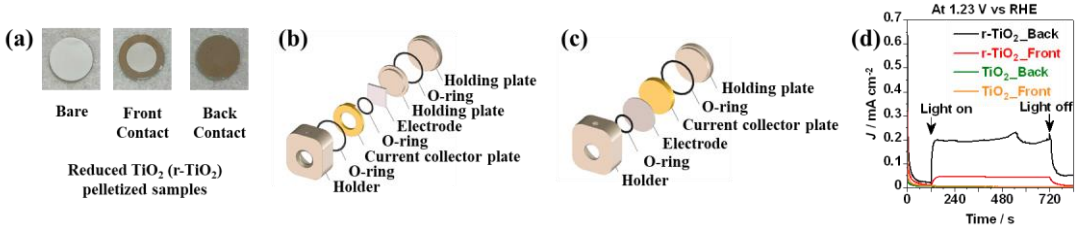
Pelletized Photoelectrodes for Photoelectrochemical Water Splitting

([1]*Faculty and Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*) ○Surya Pratap Singh,[1] Kosuke Beppu,[1] Fumiaki Amano[1]

Keywords: Bismuth Vanadate; Titanium Dioxide; Pelletized Photoelectrode; PEC; Water Splitting

Photoelectrochemical (PEC) water splitting to produce molecular oxygen and hydrogen is a promising method to address the energy problems in modern times.[1] Usually, metal oxide semiconductors supported on two-dimensional (2D) substrates such as fluorine-doped tin oxide (FTO) or indium tin oxide (ITO), and three-dimensional (3D) substrates such as titanium felt (Ti-felt) are used as the electrodes in the PEC water splitting cells.[2] In the present study, we developed the pelletized electrodes of metal oxide semiconductors such as titanium dioxide (TiO_2) and bismuth vanadate ($BiVO_4$) and used them as photoanodes for the PEC water splitting in a neutral aqueous media.

$BiVO_4$ was prepared by ball milling followed by calcination at 923 K. XRD patterns showed the formation of monoclinic fergusonite $BiVO_4$. Commercial TiO_2 (99.99 % rutile) was used. The pelletized sample was prepared by mixing the powder with a 5% polyvinyl alcohol (PVA) binder and then pressing it into a pellet of 0.5 mm thickness. The pellet was calcined at 773 K and then sintered at 1073 K. The TiO_2 pellet was further reduced in a hydrogen flow at 973 K to increase the conductivity. Ohmic contacts were made by sputtering gold (Au) layer (sputtering time 1 min, thickness ~70 nm) on the front and rear side of the pelletized samples (Fig. a). The Au front- and back-contacted pelletized samples were fit into the front- (Fig. b) and back-contact (Fig. c) current collecting holders (EC Frontier). The PEC cell consisted of the pelletized photoelectrodes as working electrodes (irradiation area 0.5 cm^2), Ag/AgCl as a reference electrode, Pt wire as a counter electrode, and 0.2 M Na_2SO_4 (pH 6.8) as the electrolyte in a conventional three-electrode system. Upon UV-light irradiation (365 nm LED, intensity 40 mW cm^{-2}), a photocurrent developed with reduced TiO_2 (r-TiO_2) pelletized photoanodes and Au-back contacted photoanode showed enhanced photocurrent (0.2 mA cm^{-2} at 1.23 V vs RHE) (Fig. d) possibly due to low diffusion length. $BiVO_4$ pelletized photoanode also showed a small photocurrent upon visible light irradiation.



1) T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7520. 2) C.X.M. Ta, Y. Furusho, F. Amano *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *548*, 149251.

© The Chemical Society of Japan

グルコースを殺菌剤に変換する可視光応答型光触媒の開発

（農工大 BASE）○秋田真那・臼杵翔・中田一弥
Development of Visible-Light Photocatalyst for Conversion of Glucose to Fungicide (*Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Mana Akita, Sho Usuki, Kazuya Nakata

Bacteria that cause food poisoning and infectious diseases and deteriorate the sanitary environment are a constant problem. Especially for bacteria that are difficult to sterilize, disinfectants with a broad antimicrobial spectrum are needed. Peracetic acid is one of the organic peroxides and has been used as a disinfectant with a broad antimicrobial spectrum. However, it is manufactured by adding hydrogen peroxide and sulfuric acid to acetic anhydride and distilling it, which is problematic because of its high environmental impact. Previously, our laboratory has successfully converted EtOH to peracetic acid and inactivated highly durable spores by using a visible light-responsive WO_3 photocatalyst. Based on this result, in this study, we used glucose, a biomass-derived compound, as a raw material and PdO_x-loaded WO_3 (PdO_x/WO_3) photocatalyst. The formation of organic peroxides with strong bactericidal activity was examined under mild conditions of visible light and ambient temperature and pressure. As a result, the formation of organic peroxides was confirmed by dispersing PdO_x/WO_3 in a glucose solution and irradiating it with visible light (Fig. 1). When antimicrobial tests were conducted using this organic peroxide solution, the survival rate of *E. coli* was reduced by 5.3 log in 15 min.
Keywords : Photocatalyst; Organic peroxides; Fungicide; Glucose; Biomass

食中毒や感染症を引き起こし、衛生環境を悪化させる細菌が恒常的に問題となっている。特に殺菌が困難な細菌に対しては抗菌スペクトルの広い殺菌剤が必要となる。過酢酸は有機過酸化物の一つであり、抗菌スペクトルが広い殺菌剤として使用されているが、無水酢酸に過酸化水素および硫酸を加えて蒸留することで製造されているため環境負荷が高いことが問題であった。これまで当研究室では、可視光応答型である WO_3 系光触媒を用いることで EtOH を過酢酸へと変換し、高耐久性の芽胞を不活化することに成功した[1]。この知見を踏まえ、本研究ではバイオマス由来の化合物であるグルコースを原料として、PdO_x を担持した WO_3 光触媒を用いて、可視光下かつ常温常圧の温和な条件下で、強力な殺菌作用をもつ有機過酸化物の生成を検討した。

実際に、グルコース水溶液に PdO_x を担持した WO_3 (PdO_x/WO_3)を分散し、可視光を照射することで、有機過酸化物の生成が確認された(Fig. 1)。また、この有機過酸化物溶液を用いて抗菌試験を行ったところ、大腸菌の生存率は 15 分で 5.3 log 減少した。

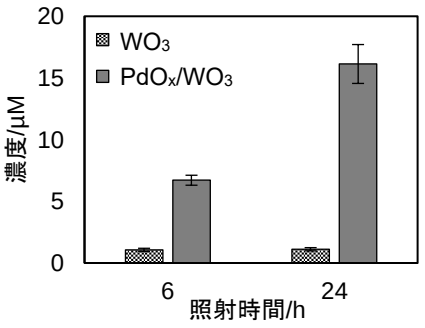


Fig. 1 WO_3 または PdO_x/WO_3 を用いたグルコース転換による有機過酸化物の生成

1) Y. Yamaguchi, K. Nakata *et al., Sci. Rep.,* **2016**, *6*, 33715.

© The Chemical Society of Japan

メカノ殺菌効果を発現するアラゴナイト担持光触媒の合成と評価

(千葉工大院工[1]・産総研[2])○五味 彩子[1,2]・五十嵐 香[1]・宮崎 ゆかり[2]・根岸 信彰[2]・山野 凌[1,2]・鳥羽 悟史[1,2]

Synthesis of aragonite immobilized photocatalysts exhibiting mechano-bactericidal effects and its evaluation of bactericidal performance ([1]Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology, [2]National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Ayako Gomi,[1,2] Kaoru Igarashi,[1] Yukari Miyazaki,[2] Nobuaki Negishi,[2] Ryo Yamano,[1,2] Satoshi Toba[1,2]

The lack of access to safe and controlled drinking water services is particularly prevalent in developing countries, thus necessitating the development of low-cost and simple bacterial purification systems in drinking water for such areas. As a solution, attention was paid to inexpensive photocatalysis and the mechano-bactericidal effect, in which bacteria pierce the needle-like shape and cause a physical bactericidal effect.

In a previous study, aragonite with a needle-like crystal, was successfully deposited on a photocatalyst by using Contrex, and aragonite was observed to sting bacteria[1)].

Therefore, we prepared an artificial mineral water that simulate the composition of Contrex, and the research aimed at synthesizing nanoneedles from it, evaluating their bactericidal effect, and creating a path toward industrial production. It was found that nanoneedles could be stably deposited on photocatalysts by using a photocatalytic reaction. We also found conditions for the selective synthesis of aragonite nanoneedles.

keywords: photocatalyst; Mechano-bacterial effect; Drinking water purification; Aragonite

安全に管理された飲料水サービスを受けられていないのは特に途上国に多いのが現状であるため、このような地域に向けた低コストかつ簡易的な飲料水中細菌汚染浄化システムの開発が必要である。この解決策の一つとして、安価な光触媒と針状形状(ナノニードル)に細菌が刺さることで物理的な殺菌効果をもたらすメカノ殺菌効果に注目した。

先行研究では、市販のミネラル水である Contrex を用いることで針状結晶であるアラゴナイトの光触媒上への析出に成功し、アラゴナイトが細菌に刺さる様子も観察した[1)]。

そこで、本研究では Contrex の組成を模倣した人工的なミネラル水を調製し、それを原料としたナノニードル合成、その殺菌効果評価、さらに工業的な生産に向けた筋道を作ることを目的とした研究を行った。光触媒反応を用いることでナノニードルを安定して光触媒上に析出させられることが分かった。さらに選択的にアラゴナイトナノニードルを合成する条件も見出した。

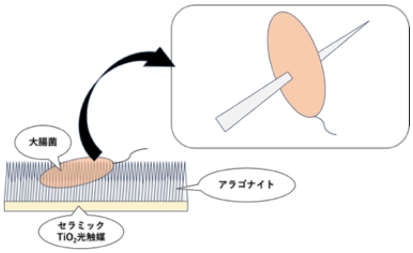


図. アラゴナイト担持光触媒による メカノ殺菌効果模式図

1) N. Negishi. et. al , Aqueous mechano-bactericidal action of acicular aragonite crystal, Scientific reports, **11**, 19218 (2021).

© The Chemical Society of Japan

助触媒担持酸化タングステン光触媒による水と空気からの硝酸生成

（阪大院基礎工）○宮田 和樹・白石 康浩・平井 隆之
Photocatalytic nitrate generation from water and air on tungsten oxide loaded with noble metal (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Kazuki Miyata, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

NO_3^- is a versatile chemical for the synthesis of fertilizers, polymers, and dyes. Currently, nitrate is manufactured by the Ostwald process under high temperature conditions. In addition, the process needs NH_3 produced by the Haber-Bosch process with H_2 and N_2 under high temperature and high pressure conditions. Therefore, photocatalytic NO_3^- production from water and air under ambient condition is desirable. Here, we report that tungsten oxide (WO_3) photocatalyst loaded with noble metal cocatalysts such as Pt and Pd successfully generates NO_3^-. Noble metals were loaded by means of microwave heating of ethylene glycol solutions containing metal precursors and WO_3 particles. The noble metal cocatalysts trap the photoexcited electrons and enhance the charge separation, resulting in an enhancement of N_2 oxidation.
Keywords : Photocatalyst; tungsten oxide; noble metal; nitrate

NO_3^- は、肥料、火薬、染料の原料となる、化学工業の根幹をなす重要な化合物である。現在、NO_3^- は、NH_3 を高温条件下で酸化するオストワルト法により合成されている。また、NH_3 は高温・高圧条件下、多量の水素を用いるハーバー・ボッシュ法により製造されている。したがって、光触媒により空気中の N_2 を直接酸素酸化する反応（$1/2N_2 + 5/4O_2 + 1/2H_2O \rightarrow HNO_3$, $\Delta G^o = +25.3$ kJ mol^{-1}）が可能となれば、常温常圧下で NO_3^- を合成する省エネルギープロセスとなる。本研究では、可視光応答型光触媒である WO_3 に Pt および Pd を助触媒として担持した Pt(x)/WO_3、Pd(x)/WO_3 光触媒 [x = Pt, Pd 仕込み量 (wt%)] が本反応を進行させることを見出した。

助触媒の担持は、Pt および Pd 源を溶解したエチレングリコールに WO_3 粒子を懸濁させ、マイクロ波を照射する方法により行った。Figure 1 には、各触媒を水に懸濁させ、空気流通下で紫外光（$\lambda > 300$ nm）を 96 時間照射した場合の HNO_3 生成量をまとめている。無担持の WO_3 はほとんど活性を示さないが、助触媒を担持することにより活性が飛躍的に増大することが分かる。WO_3 上で生成した励起電子を助触媒粒子が捕捉することにより正孔との再結合を抑制され、N_2 分子の酸化が促進されたと考えられる。

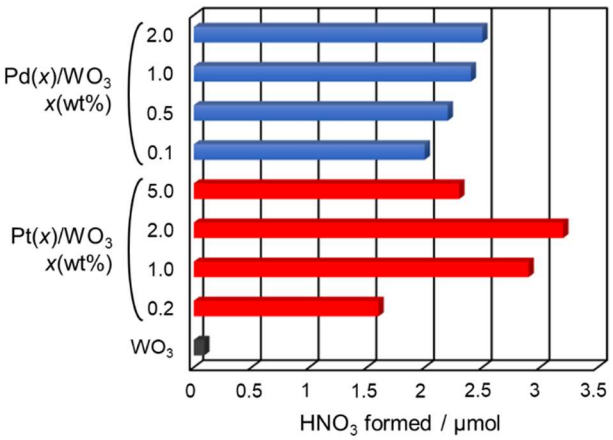


Figure 1. Amount of HNO_3 formed by photoreaction in pure water containing the respective catalysts under UV light (96 h).

© The Chemical Society of Japan

イオン交換樹脂複合レゾルシノール半導体樹脂による光触媒型過酸化水素生成

（阪大院基礎工）○西山　佳宏・白石 康浩・平井　隆之
Photocatalytic hydrogen peroxide generation on ion-exchange resin-incorporated resorcinol-formaldehyde semiconducting resins (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Yoshihiro Nishiyama, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

We prepared ion-exchange resin (Amberlite)-incorporated resorcinol-formaldehyde (RF) semiconducting resin. The pristine RF resin is spherical particles with ~3 μm diameter owing to its slow polymerization. In contrast, the Amberlite-incorporated resin is smaller particles with ~200 nm diameters owing to rapid polymerization with ion-exchange resin as a crystallization nuclei. The incorporated resins have enlarged specific surface area and exhibited ~1.3 times higher photocatalytic activity than pristine RF resin for H_2O_2 generation owing to the enhanced water oxidation and oxygen reduction reactions. However, the incorporation of excess amount of Amberlite decreased the photocatalytic activity because the large amount of insulator incorporated decreased the electronic conductivity of the resin.
Keywords : Photocatalysis, Hydrogen peroxide, RF resin, Ion exchange resin, Particle size

レゾルシノールーホルムアルデヒド（RF）半導体樹脂は、太陽光照射下、水と酸素からの H_2O_2 を進行させる光触媒として機能する [1]。本研究では、さらなる高活性化を目的とした。自動乳鉢により粉砕した強酸性陽イオン交換樹脂（Amberlite）の存在下で RF 樹脂を合成し、イオン交換樹脂複合 RF（RF(*x*)）を調製した（*x* はレゾルシノール 800 mg に対して複合した Amberlite 量(mg)を示す）。RF 樹脂生成における重縮合は遅く、粒径 3 μm 程度の球状粒子が生成する。一方、複合樹脂では、Amberlite のポリスチレン骨格を結晶核とした重縮合が進行すること、ならびに末端スルホン酸基の静電反発による会合の抑制により、粒径 200 nm 程度の小粒子が生成する。これらの樹脂を光触媒反応に用いたところ（Figure 1）、複合樹脂はその大きな比表面積により反応が促進された。特に、RF(60)触媒では、RF 樹脂の 1.3 倍程度の H_2O_2 生成活性を示した。一方、過剰に Amberlite を複合した RF(200)は、さらに比表面積が増加するものの活性は低下した。これは絶縁体である Amberlite を多量に複合することにより、導電性が低下したためと考えられる。したがって、適切な量の Amberlite を結晶核として用いることにより、比表面積の大きな高活性 RF 半導体樹脂を調製できることが分かった。

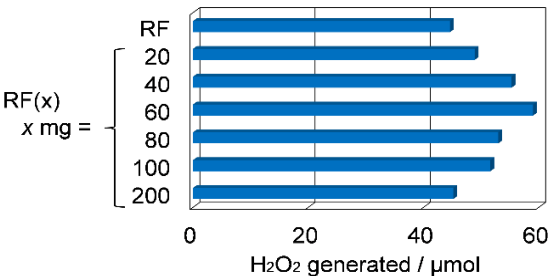


Figure 1. Amount of H_2O_2 generated on the respective RF and RF(*x*) resins during visible light irradiation [conditions: water (30 mL), catalyst (50 mg), O_2 (1 atm), Xe lamp (λ >420 nm), 298 K, 6 h.]

1)Y. Shiraishi, T. Takii, T. Hagi, S. Mori, Y. Kofuji, Y. Kitagawa, S. Tanka, S. Ichikawa, T. Hirai, *Nat. Mater*. **18**, 985 (2019)

© The Chemical Society of Japan

過酸化水素生成能を有する金属イオンを原子上に固定した赤外光応答性共有結合性有機骨格(COF)光触媒の開発

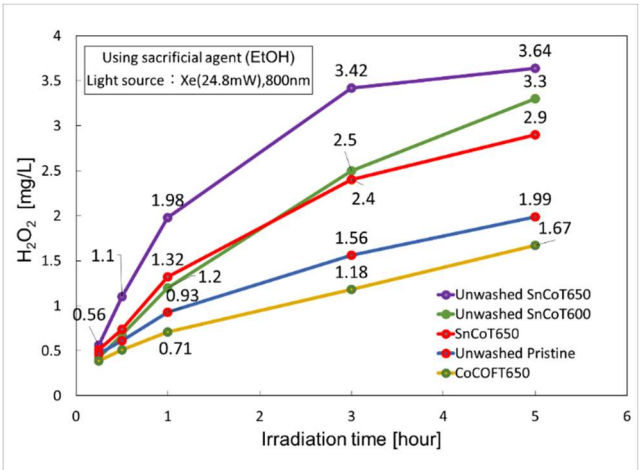
（九州工業大学[1]）○大山 慧[1]・横野 照尚[1]
Infrared-responsive covalent organic framework (COF) photocatalysts with metal ions atomically immobilized with hydrogen peroxide generation ability ([1]*Kyushu Institute Technology*)○Kei Oyama,[1]Teruhisa Ohno[1]

Infrared light, which accounts for about 51% of sunlight, has low energy, making it difficult for conventional photocatalysts to synthesize H2O2 in infrared light. The covalent organic framework (COF) has an ultra-high porosity and a huge internal surface area exceeding 6.000m2g-1. The band gap (Eg) can be controlled in the range of 1.29~2.34 eV by selecting the precursor, and the synthesis of H2O2 can be extended from visible light to infrared light. In this study, we attempted to control the band gap and improve the hydrogen peroxide production ability by loading a metallic element on a covalent organic framework (COF). In fact, when 5 wt% of tin was mixed with unsupported COF, the desired amount of hydrogen peroxide production was about 2.3 times higher than that of unsupported COF. Furthermore, when 5 wt% of sodium cobalt phosphate was added there, the hydrogen peroxide production was significantly improved.
Keywords : Photocatalyst; Water splitting; Covalent organic frameworks; Hydrogen peroxide

太陽光の約 51%を占める赤外線はエネルギーが低く、従来の光触媒では赤外光での H_2O_2 合成が困難である。共有結合性有機骨格(COF)は、超高空隙率と 6.000m^2g^{-1} を超える巨大な内部表面積を有する。また前駆体の選択によりバンドギャップ(Eg)の制御が 1.29~2.34 eV の範囲で可能であり、H_2O_2 の合成を可視光から赤外光まで拡張することが可能となる。

本研究では、共有結合性有機骨格(COF)に金属元素を担持させることでバンドギャップを制御し、過酸化水素生成能を向上させることを試みた。

実際に、スズを 5wt%分、無担持 COF に混合させた場合、目的の過酸化水素生成量が無担持のものと比べて約 2.3 倍向上した。さらに、そこにリン酸コバルトナトリウムを 5wt%添加したところ、過酸化水素生成量は著しく向上した。



© The Chemical Society of Japan

フェノール分解活性の高い g-C_3N_4 の開発

（農工大 BASE）○瀧 奈緒子・臼杵 翔・中田 一弥
Development of g-C_3N_4 with high degradation activity for phenol (*Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Naoko Taki, Sho Usuki, Kazuya Nakata

Endocrine disrupting chemicals (EDCs) affects living organisms even in trace amounts, and their effects on living organisms have been reported mostly in aquatic environments. As a means to safely remove EDCs from water, photocatalyst which can decompose organic chemicals under light irradiation is expected. Photocatalysts have the advantage that reactions can be controlled by turning light irradiation on and off, and have a low environmental impact because they do not produce the byproducts that are produced when oxidants or reducing agents are used. Especially, g-C_3N_4 is a metal-free photocatalyst consisting only of carbon and nitrogen atoms, and is expected to have a low impact on the human body. However, g-C_3N_4 has a low specific surface area due to its layered structure, and its degradation activity for phenol, a typical model chemical for organic pollutants, is low. In this study, we examined the characterization and evaluation of phenol-degrading activity using g-C_3N_4 by preparing thin layered structure. As a result, it was found that the phenol degradation activity of g-C_3N_4 was improved by preparing thin layered structure.
Keywords : Water purification; Photocatalyst; Graphitic carbon nitride; Phenol

内分泌系かく乱化学物質(EDCs)は、微量でも生物に影響を与える化学物質として知られており、その生物への影響は多くが水域にて報告されている。安全に水中の EDCs を除去する手段として、光照射下で有機物を分解可能な光触媒が注目されている。光触媒は光照射の ON/OFF によって反応を制御でき、かつ酸化剤や還元剤を利用した際に生成するような副生成物がなく環境負荷が小さい利点をもつ。特に g-C_3N_4 は炭素および窒素のみから構成されるメタルフリー光触媒であることから人体への影響も小さいことが期待される。しかし、既往の g-C_3N_4 は層状構造をもつため比表面積が小さく、有機系汚染物質の代表的なモデル物質であるフェノールの分解活性が低い [1]。本研究では、フェノール分解活性の高い g-C_3N_4 の開発を目指し、g-C_3N_4 の層状構造を薄層化し、物性およびフェノールの分解活性を調査した。その結果、薄層化により g-C_3N_4 のフェノール分解活性は向上したことが明らかとなった（図 1）。

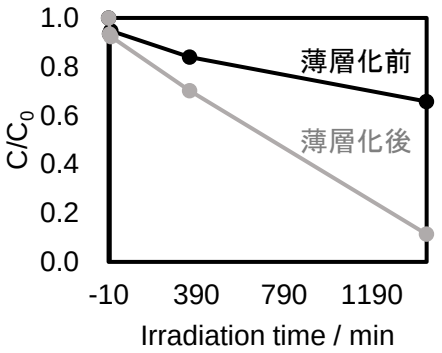


図 1. 薄層化した g-C_3N_4 によるフェノール分解の経時変化

1) An optimized and general synthetic strategy for fabrication of polymeric carbon nitride nanoarchitectures. J. Zhang, F. Guo, X. wang. *Adv. Funct. Mater*. **2013**, 23, 3008-3014.

© The Chemical Society of Japan

グラファイト型窒化炭素(PCN)を用いた可視光応答性光触媒反応によるメタン生成

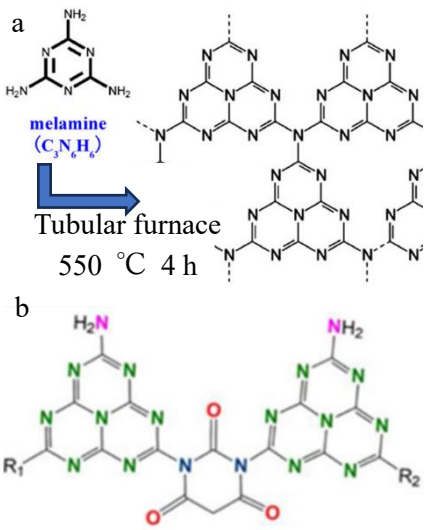
(九州工業大学大学院工学部工学専攻[1]) 金澤 辰紀[1], 横野 照尚[1]
(Kyushu Institute Of Technology graduate school[1]) Kanazawa tatuki[1], Ohno Teruhisa[1]

The photocolbe reaction, in which methane is produced from acetic acid by exposing a photocatalyst to ultraviolet light in an aqueous acetic acid solution, has been reported. In order to develop a methane production system with less environmental impact by using sunlight, a renewable energy source, we focused on PCN, a visible light responsive photocatalyst. However, PCN has the disadvantage of low charge separation efficiency. To solve this problem, we aimed to improve the methanogenic performance of PCN by supporting Pt as an auxiliary catalyst and doping heteroatoms in the CN heterocyclic ring structure.

Pt-loaded PCN showed maximum activity at 0.5 wt% to 1.0 wt% Pt. PCNBA, in which the band structure was controlled by modifying the PCN structure, showed higher activity at lower BA concentrations.

酢酸水溶液中で光触媒に紫外線を当てると酢酸からメタンが生成する光コルベ反応が報告されている。この反応を再生可能エネルギーである太陽光を利用することで環境負荷の少ないメタン生成システムの開発を目指すために可視光応答性の光触媒であるPCNに注目した。しかし電荷分離効率が低いという欠点があり、これを解決するためにPt助触媒の担持や、CN複素環構造内へのヘテロ原子ドープなどの方法を取り、PCNのメタン生成性能の向上を目指した。

白金担持PCNは0.5wt%から1.0wt% Ptで最大活性を示した。またPCN構造を修飾してバンド構造を制御したPCNBAは、BA濃度が低いほど高い活性を示した。



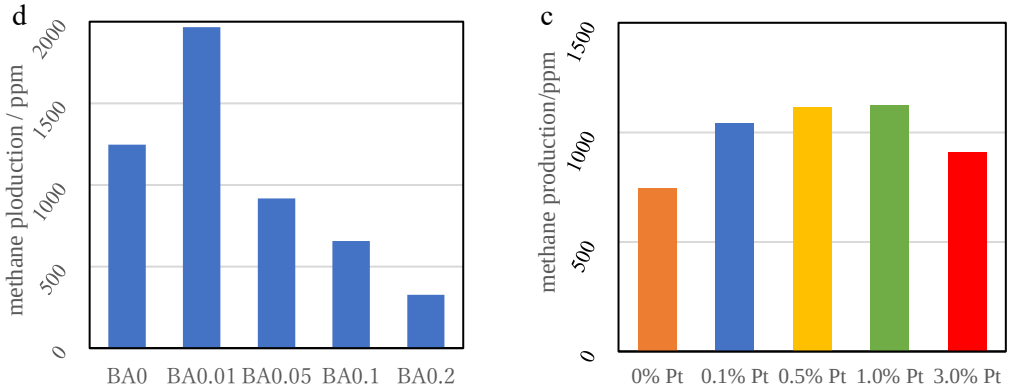


Figure 1. a) Synthesis and structure of PCN, b) Structure of PCNBA, c) Methane production of Pt-loaded PCN, d) Methane production of PCNBA (0.5 wt% Pt-loaded)

© The Chemical Society of Japan

窒素リッチな窒化炭素（C_3N_5）による光触媒水素生成と選択的 CO_2 還元

（慶大院理工 [1]）○伊藤 皇聖 [1]・野田 啓 [1]

Photocatalytic hydrogen production and selective CO_2 reduction using nitrogen-rich carbon nitride (C_3N_5)

([1]*Graduate School of Science Engineering, Keio University*,) ○Kosei Ito,[1] Kei Noda,[1]

Carbon nitride (g-C_3N_4) is attracting attention as an inexpensive, semi-permanently synthesizable, visible light responsive, metal-free photocatalyst. On the other hand, the low reaction efficiency and the tendency of catalyst degradation have been major impediments to its practical application.

The nitrogen-rich carbon nitride (C_3N_5) synthesized in this study showed improved reduction efficiency of nitro blue tetrazolium chloride solution, H_2 production from Triethanolamine solution (10%), and oversaturated CO_2 solution compared to g-C_3N_4. In addition, multiple cycle experiments showed that C_3N_5 did not exhibit catalytic degradation. Investigation of the surface structure, internal structure, and energy bands of C_3N_5 indicates that the increase in π-electrons due to the nitrogen enrichment induced a negative shift of valence band and a narrowing of band gap, and that this effect probably contributed most to the enhancement and stability of the photocatalytic properties.

Keywords : photocatalyst; nitrogen-rich carbon nitride*; H_2 production; CO_2 reduction; π electron*

窒化炭素（g-C_3N_4）は安価かつ半永久的に合成可能な可視光応答を有する金属フリー光触媒として注目を集めている。一方、反応効率が低く、触媒劣化が起こりやすいことが実用化への大きな足かせとなっていた。

本研究で作成した窒素リッチな窒化炭素（C_3N_5）は、g-C_3N_4 に対してニトロブルーテトラゾリウムクロリド溶液の還元効率、トリエタノールアミン溶液(10%)からの H_2 生成効率、過飽和 CO_2 溶液の還元効率が向上していた。さらに複数回のサイクル実験の結果、触媒劣化を示さなかった。C_3N_5 の表面構造、内部構造、エネルギーバンドを調査した結果、窒素リッチになったことでのπ電子の増加が価電子帯の負方向へのシフトとバンドギャップの縮小を誘発しており、この影響が光触媒特性の向上と安定に最も寄与したと考えている [1)]。

g-C_3N_4

C_3N_5

1) Highly efficient hydrogen production and selective CO_2 reduction by C_3N_5 photocatalyst using only visible light. K. Ito, K. Noda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**,*26,153-160*.

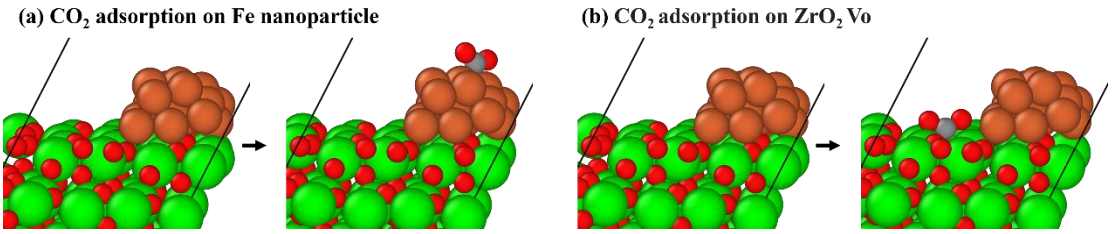
© The Chemical Society of Japan

Fe–ZrO_2 による CO_2 の光還元反応の理論的考察

（千葉大院理 [1]）○尾亦 彩奈 [1]・大弓 知輝 [1]・原 慶輔 [1]・二木 かおり [1]・泉 康雄 [1]
Theoretical Study of CO_2 Photoreduction Reaction Using Fe–ZrO_2 ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Chiba University*) ○Ayana Omata,[1] Tomoki Oyumi,[1] Keisuke Hara,[1] Kaori Niki,[1] Yasuo Izumi[1]

The catalytic reduction of carbon dioxide (CO_2) by zirconium oxide (ZrO_2), which has oxygen vacancy with the emission of carbon dioxide (CO_2) to convert it into fuel, has attracted attention. In previous studies, detailed calculations of activation energy revealed the photocatalytic cycle when using Co–ZrO_2 photocatalyst. [1-3] In this study, a process for the conversion of CO_2 to CH_4 using inexpensive iron is proposed. The site-dependent adsorption energy of CO_2 was calculated to be −0.71 eV on Fe nanoparticles and −2.48 eV on the ZrO_2, suggesting the contribution of V_O¨ sites. In this presentation, the optimization of catalyst design and the pathway from CO_2 to CH_4 using Fe–ZrO_2 are discussed.
Keywords : Zirconium Oxides; Iron supported Zirconium Oxide; Photoreduction; Methanation; Carbon dioxide reduction

排出された二酸化炭素(CO_2)を回収して燃料に変換する、酸素欠陥(V_O¨)を持つ酸化ジルコニウム(ZrO_2)による CO_2 の光触媒的還元が注目されている。以前の研究では活性化エネルギーを詳細に計算することで、Co–ZrO_2 光触媒使用時に V_O¨が関与した光触媒反応サイクルを提唱した。[1-3] 本研究では安価な鉄を使用した CO_2 の CH_4 への変換過程を提案する。CO_2 吸着エネルギーは、鉄ナノ粒子上には−0.71 eV、 ZrO_2 上には −2.48 eV で吸着することが計算され、やはり V_O¨の関与が示された。発表では触媒設計の最適化と、Fe–ZrO_2 が CO_2 を CH_4 に変換するプロセスを提案する。



1) H. Zhang, Y. Izumi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 6292.
2) H. Zhang, Y. Izumi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 9045.
3) K. Hara, Y. Izumi et al., *J. Phys. Chem. C*, **2023**, *127*, 1776.

© The Chemical Society of Japan

単糖の電気化学的酸化による希少糖の生成

（農工大 BASE[1]・慶應大理 [2]）○川勝 葵央 [1]・臼杵 翔 [1]・栄長 泰明 [2]・中田 一弥 [1]
Production of Rare Sugars by Electrochemical Oxidation of Monosaccharide ([1]*Tokyo University of Agriculture and Technology,* [2]*Keio University*) ○Kio Kawakatsu,[1] Sho Usuki,[1] Yasuaki Einaga,[2] Kazuya Nakata[1]

“Rare sugars” is defined by the International Society of Rare Sugars as "monosaccharides and their derivatives being rare in nature." Currently, rare sugars are expected to be utilized in various fields such as pharmaceuticals, pesticides, and food additives, and there is a demand for the development of new methods to produce rare sugars. The typical synthetic methods for rare sugars are broadly classified into biological methods using enzymes and chemical methods using oxidizing agents. In the former, challenges include the high cost of enzymes and constraints related to reaction conditions derived from factors such as the optimal temperature and pH for enzymes. In the latter, challenges include the need for hazardous reagents in the reaction, complex reaction pathways, and difficulties in isolating the target chemicals. In our research laboratory, we confirmed the generation of the rare sugar erythrose from the natural monosaccharide glucose using a photocatalyst. Electrocatalysis, similar to photocatalysis, allows reactions to proceed under mild conditions at room temperature and atmospheric pressure, with the additional advantage of being able to control the reaction through factors such as the applied potential etc. However, there are few reports of rare sugar production from monosaccharides using electrocatalysis. In this study, we examined the oxidation of the monosaccharide glucose to generate the rare sugars erythrose and glycolaldehyde using electrochemical decomposition with a boron doped diamond electrode.
Keywords : Rare sugar; Boron doped diamond electrode; Electrochemical oxidation

希少糖は「自然界での存在量が少ない単糖とその誘導体」と国際希少糖学会により定義されている。現在、希少糖は医薬品や農薬、食品添加物など多様な分野での利用が期待されており、希少糖を生産する新たな方法の開発が求められている。希少糖の代表的な合成方法は、酵素を用いた生物学的な方法と、酸化剤などを用いた化学的な方法に大別される。前者では、酵素自体が高価であることや、酵素の至適温度や至適 pH などに由来する反応条件の制約等の課題がある。後者では、反応に危険な試薬が必要、反応経路が煩雑で目的物質の単離が難しい等の課題がある。当研究室では、光触媒を用いて、天然型単糖であるグルコースから希少糖であるエリトロースが生成されることを確認した。電極触媒は光触媒と同様に常温常圧の穏やかな条件下で反応を進めることができ、さらには電位などによって反応を制御できる利点を有する。しかし、電極触媒を用いた単糖からの希少糖の生成の報告例はほとんど無い。本研究では、ボロンドープダイヤモンド電極を用いた電気分解により、単糖であるグルコースを酸化して希少糖であるエリトロースおよびグリセルアルデヒドを生成することを明らかにした。

© The Chemical Society of Japan

強塩基水溶液中に溶解したセルロースの直接酸化を志向した Pt/C 電極触媒の開発

(信州大工[1]・信州大先鋭材料研[2]) ○前田 賢汰[1]・影島 洋介[1,2]・手嶋 勝弥[1,2]・錦織 広昌[1,2]

Development of Pt/C-Based Electrocatalysts Intended for Direct Oxidation of Cellulose Dissolved in a Strong Alkaline Aqueous Solution ([1]*Faculty of Engineering, Shinshu University,* [2]*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*) ○ Kenta Maeda,[1] Yosuke Kageshima,[1,2] Katsuya Teshima,[1,2] Hiromasa Nishikiori[1,2]

We have reported that cellulose dissolved in a strong alkaline aqueous solution could be directly oxidized in an electrochemical manner by using various metal electrodes. However, previous study mainly focused on a fundamental investigation employing disk electrodes. Intended for future application to fuel cell devices, improvement in current through designing of electrocatalyst materials should be necessary. In this study, we developed Pt-based electrocatalysts loaded on carbon black supports to improve the electrocatalytic activity for direct oxidation of cellulose in liquid.

The current-potential curves of Pt rotating disk electrode (RDE) and Pt catalyst loaded on carbon black (Pt/C) in aqueous cellulose solution are compiled in Fig. 1. The Pt/C exhibited higher cellulose oxidation current than the planar electrode possibly due to the increased electrochemically active surface area (ECSA). In the presentation, more detailed characterizations for Pt/C catalysts, such as ECSA, double layer capacitance, and oxygen evolution/reduction reaction activities, will also be discussed.

Keywords : Cellulose, Oxidation, Fuel Cell, Biomass, Electrocatalysts

これまでに、種々の金属電極を用いて、強塩基水溶液中に溶解させたセルロースを電気化学的に直接酸化可能であることを報告してきた[1)]。しかしこれまでの検討はディスク電極を用いた基礎検討であり、将来的に燃料電池デバイス等への展開を志向した際には、電極触媒材料の設計による電流向上が不可欠となる。本研究では、液相中セルロースの直接酸化活性の向上を志向して、カーボンブラック担体に担持した Pt 系電極触媒を開発した。

Pt 回転ディスク電極 (RDE) 及びカーボンブラック担持 Pt 触媒 (Pt/C) の、セルロース水溶液中における電流-電位曲線を Fig.1 に示す。電気化学的活性表面積 (ECSA) の増大により、Pt/C は平板電極に比べ高いセルロース酸化電流を示した。発表では、ECSA、二重層容量、酸素生成／還元活性等、Pt/C 触媒のより詳細なキャラクタリゼーションについても議論する。

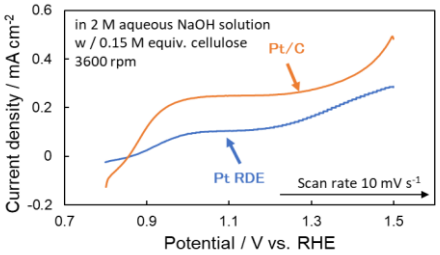


Fig. 1 Current-potential curves for Pt disk and Pt/C in 2 M aqueous NaOH solution containing cellulose equivalent to 0.15 M glucose.

1) Y. Kageshima, *et al.*, *J. Phys. Chem.* C **2021**, *125*, 27, 14576–14582.

© The Chemical Society of Japan

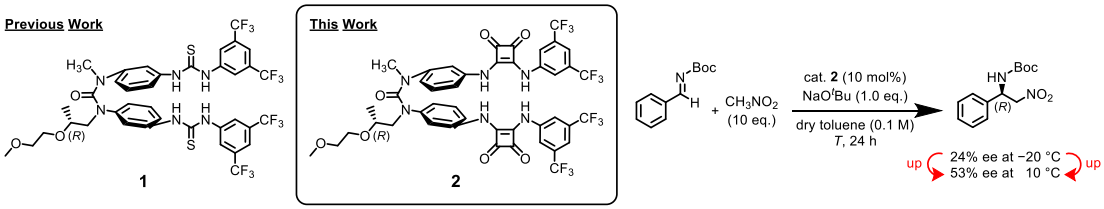
cis 型芳香族ウレアを骨格としたらせん分子触媒の開発

（お茶大院理[1]・群馬高専[2]・東京農工大院工[3]）○武田史[1]・工藤まゆみ[2]・小倉麻珠華[1]・折原弥生[3]・小田木陽[3]・長澤和夫[3]・棚谷綾[1]
Development of Helical Organocatalyst Based on (*cis*, *cis*)-Diphenylurea ([1]*Graduated School of Science, Ochanomizu University,* [2]*National Institute of Technology, Gunma College,* [3]*Graduated School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Fumi Takeda, Mayumi Kudo, Mamika Ogura, Yayoi Orihara, Minami Odagi, Kazuo Nagasawa, Aya Tanatani

Asymmetric organocatalysts generally have rigid chiral backbones, while those with flexible backbones are expected to respond to external stimuli, such as solvents, pressure, and temperature in an entropy-driven manner. We have studied the development of asymmetric organocatalysts by using the dynamic helical structure of (*cis*, *cis*)-diphenylurea as a backbone, and one of the derivatives with preferential one-handed helical conformation was shown to act as an organocatalyst in the asymmetric aza-Henry reaction. In this work, we designed and synthesized (*cis*, *cis*)-diphenylurea derivative **2** bearing squaramides. The organocatalyst **2** was also effective for the asymmetric aza-Henry reaction, and it showed the entropy-driven behavior in the enantioselection process.
Keywords : Asymmetric Organocatalyst; (cis, cis)-Diphenylurea; Dynamic Helical Structure

不斉有機触媒は一般に堅固な骨格を有しているが、一方で、柔軟な不斉骨格を有する触媒は溶媒や温度などの外部環境応答性を有するユニークな機能を発揮する可能性がある。演者らは、動的らせん構造を形成する cis 型芳香族ウレア [1]を骨格とした不斉有機触媒の開発を試みた。先行研究において、光学活性側鎖を導入することで一方のらせんの巻き方向を優先させた cis 型芳香族ウレアに、基質認識部位としてチオウレア基を導入した化合物 **1** が、aza-Henry 反応において不斉触媒として働くことを見いだした [2]。

本研究では、化合物 **1** の基質認識部位をスクアルアミド基に代替した化合物 **2** を合成し、立体構造の解析および触媒機能の検討を行った。その結果、化合物 **2** も aza-Henry 反応の不斉触媒として機能した。興味深いことに **2** は、温度の上昇とともに反応性およびエナンチオ選択性が向上することがわかり、熱力学的な解析からエントロピー駆動型触媒であることが明らかとなった。



1) Kudo, M. *et al*. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8154–8163.
2) Kudo, M. et al. Proceedings of the Symposium on Molecular Chirality 2018, P.136.

© The Chemical Society of Japan

酸化状態を変化させた炭素触媒表面での過硫酸塩活性化による有機色素分解のメカニズム

(公立千歳科技大[1]・北大触媒研[2]・北大院工[3])○漆舘 琉介[1]、下田 周平[2]、鈴木 啓太[3]、福岡 淳[2]、髙田 知哉[1]

Mechanism of organic dye decomposition using persulfate activated by carbon catalysts with varied surface oxidation states ([1]*Chitose Institute of Science and Technology,* [2]*Institute for Catalysis, Hokkaido University,* [3]*Faculty of engineering, Hokkaido University*) ○Ryusuke Urushidate[1], Shuhei Shimoda[2], Keita Suzuki[3], Atsushi Fukuoka[2], Tomoya Takada[1]

We studied the influence of surface oxidation state of carbon catalyst surface on oxidative Rhodamine B (RhB) decomposition through persulfate activation. The mechanism of the RhB decomposition was also discussed. The RhB decomposition was enhanced by using the highly reduced carbon catalysts. Rhodamine 110 (Rh110) was also formed as a product of the RhB decomposition; the carbon catalysts with oxidized surface preferentially provided Rh110. The main active species produced were OH• and $^1O_2$. The catalysts with oxidized surface contributed to the generation of $^1O_2$. Consequently, $^1O_2$ converted RhB into Rhodamine 110 (Rh110), while OH• directly decomposed RhB into final decomposition products. Generation of both $^1O_2$ and OH• was suppressed under existence of positive charge scavenger. Formation of positive charge is thus essential for the generation of the active species.

Keywords : carbon catalyst, persulfate, oxidation state, oxidative decomposition

Advanced Oxidation Processにおいて炭素触媒表面で過硫酸塩 (PS) を活性化させて有機物を分解する方法は、メタルフリーかつPSが安価という利点から注目を集めている。この方法での分解速度や活性種は炭素触媒表面の化学構造の違いに影響されると考えられている。本研究では、化学構造のうち酸化状態に着目し、PS活性化によるRhBの触媒的酸化分解のメカニズムと炭素触媒表面の酸化状態の関係について検討した。

RhBの分解過程でRh110の生成が確認され（Fig.1）、その生成量は炭素触媒表面の酸化が進むほど増加した。一方、RhBの分解速度はより還元された炭素触媒ほど速くなった。生成する活性種は主にOH•と$^1O_2$であり、触媒表面の酸化が進行すると、分解反応に対する$^1O_2$の寄与が大きくなった。OH•を捕捉するとRh110の生成量が増加し、$^1O_2$を捕捉するとRh110の生成量が減少したことから、$^1O_2$はRhBをRh110へと変化させ、OH•はRhBを最終分解生成物まで分解することが示唆された。正電荷を消去する条件ではRhBが分解されなかったため、両方の活性種の生成に正電荷の存在が関与すると考えられる。

本研究は、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）事業および触媒科学計測共同研究拠点のオンデマンド型共同利用・共同研究の一環として実施された。

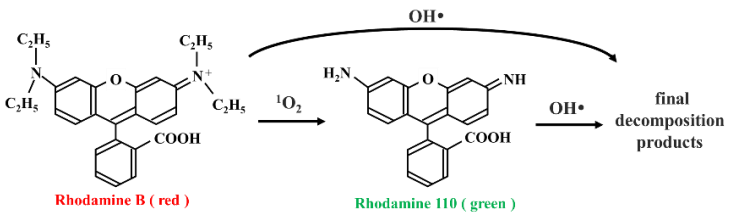


Fig. 1 Proposed RhB decomposition pathway.

© The Chemical Society of Japan

振動エネルギーを利用した新規触媒反応系の開拓

（都立大理[1]）○藤掛　隆一[1]・吉川　聡一[1]・山添　誠司[1]
Development of vibro-catalytic reaction system utilizing vibration energy ([1]*Tokyo Metropolitan University*) ○Ryuichi Fujikake,[1] Soichi Kikkawa,[1] Seiji Yamazoe[1]

Piezo-catalysts, which drive redox reactions by utilizing mechanical energy input to piezoelectric elements, are attracting attention from the viewpoint of energy harvesting in recent years. For example, it is reported that $BiTiO_3$ can promote mechanochemical organic synthesis by mixing in ball milling[1)] and that $BiFeO_3$ nanosheet is active for water splitting and dye degradation by irradiation of ultrasonic[2)]. We focused on a low frequency vibration that generated in our daily lives and reported that reaction system that a piezoelectric element made of $Pb(Zr,Ti)O_3$ coated with Ag acted as the vibro-catalyst that promoted H_2 oxidation by applying vibration at 200 Hz (Figure 1)[3)]. We proposed that the electronic state of Ag could be tuned accompanied by the potential change of the surface of piezo-electric material under vibration to promote the reaction. In this research, we attempted to develop a new vibro-catalytic reaction using other substrates.
Keywords : vibro-catalyst, piezoelectric material, hydrogen production

圧電素子に加わった機械的エネルギーを用いて酸化還元反応を起こす，圧電触媒がエネルギーハーヴェスティングの観点から近年注目を集めている．例えば，圧電材料である $BaTiO_3$ をボールミルで攪拌するメカノケミカル有機合成や[1)]，$BiFeO_3$ のナノシートに超音波振動を印加する水分解や色素分解[2)]が報告されている．我々は，生活環境中で発生する低周波振動に着目し，Ag を蒸着した $Pb(Zr,Ti)O_3$（PZT）圧電素子が 200 Hz 程度の振動印加により H_2 酸化反応を駆動する振動触媒として機能することを報告した（図１）[3)]．振動に伴う圧電材料表面の電位変化に伴い Ag 種の電子状態が変調し反応が進行したと考えている．本研究では振動触媒反応を異なる基質へと展開し，その結果について報告する．

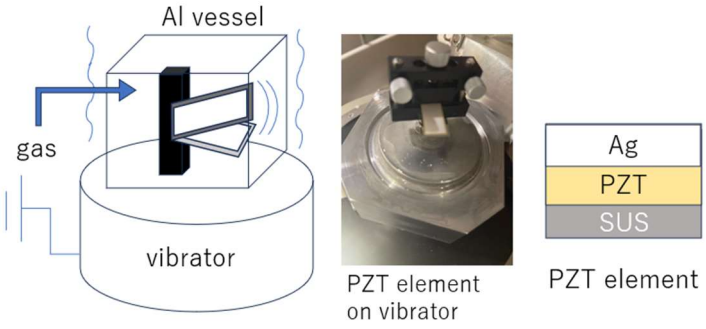


図１．PZT圧電素子を用いた振動触媒反応系

1) K. Kubota *et al.*, *Science*. **2019**, *366*, 6472. 2) H. You *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2019**, *131*, 11905.
3) 宇野，山添ら，第 128 回触媒討論会 A1，1F10 (2021)

© The Chemical Society of Japan

$CoAl_n$(n=10-13)カチオンクラスターによるアンモニアの脱水素反応の検討

（千葉工大院工）○小平 和輝・工藤 翔慈・松澤 秀則

Dehydrogenation of Ammonia on the $CoAl_n$(n=10-13) Cation Clusters (*Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology* ○ Kazuki Kodaira, Shoji Kudo, Hidenori Matsuzawa

The dehydrogenation of ammonia (NH_3) on the $CoAl_n^+$ (n=10-13) clusters were examined theoretically. Three intermediates (INT) and three transition states (TS) are appeared in the reaction. The reaction pathway of dehydrogenation is classified according to the adsorption site of NH_3. One is the adsorption of NH_3 on the Al atom (Path1), and another is that on the Co atom (Path2). The activation energies of the reaction of Path1 are lower than those of Path2 except n=13. From the energetic analyses of the difference in the total energy of TS1 between Path1 and Path2, it is found that the difference in the adsorption energy of the NH_2 on the cluster surface affects the stability of TS1. Furthermore, electron transfer from the cluster to NH_2 is related to the adsorption energy.

Keywords : Dehydrogenation; Metal Cluster

近年水素社会の実現のため、金属クラスターを触媒とした NH_3 の脱水素反応により水素を得る研究が行われている [1]。そこで我々は新規触媒の開発を目指し、Al クラスターに Co を 1 原子ドープした $CoAl_n^+$ (n=10-13)クラスターを触媒とする NH_3 の脱水素反応の反応経路を理論的に検討した。検討したすべてのクラスター上で NH_3 の脱水素反応が進行し、n=13 を除いて Fig. 1 の $CoAl_{11}^+$のように NH_3 が Al 原子に吸着した経路（Path1）の方が、Co 原子に吸着した経路（Path2）よりも活性化エネルギーがより低かった。Path1 と Path2 の TS1 のエネルギー差はΔE=-26.8kcal/mol (Paht1 が安定なときはマイナス)で、クラスターのエネルギー差（+13.2 kcal/mol）＋NH_2 の吸着エネルギー差(-27.8kcal/mol)＋H 原子の相互作用の差(-11.0 kcal/mol)は-25.6kcal/mol でΔE に近い。したがって、NH_2 の吸着エネルギーの差が TS1 のエネルギー差に大きく影響しており、この吸着エネルギーの大きさは、NH_2−クラスター間の電子移動量が、Path1 で 0.49eC、Path2 で 0.23eC という結果と矛盾しない。

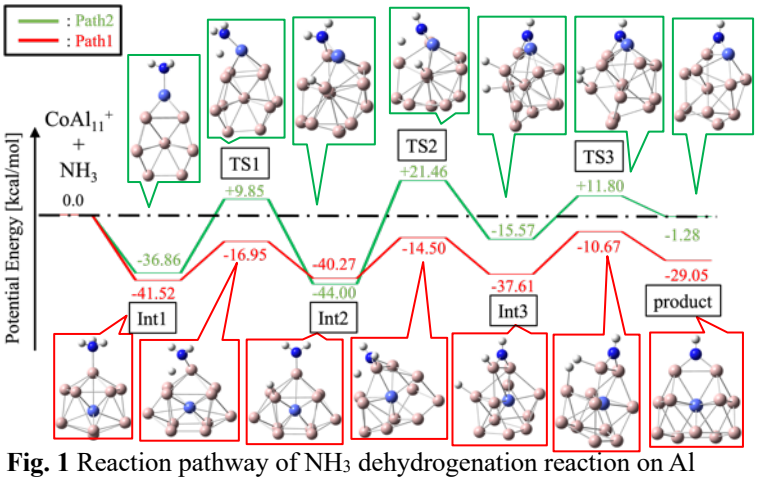


Fig. 1 Reaction pathway of NH_3 dehydrogenation reaction on Al adsorption and Co adsorption of NH_3 in $CoAl_{11}^+$

1) L. Geng, C. Cui, Y. Jia, H. Wu, H. Zhang, B. Yin, Z. Sun, Z. Luo, *J. Phys. Chem. A*, **2020**, 124, 5879.

© The Chemical Society of Japan

低周波振動による触媒反応とそのメカニズムの考察

（都立大院理）○大庭 佑斗・宇野 太喜・吉川 聡一・山添 誠司

Catalytic reaction and the mechanism over vibro-catalyst using low-frequency vibration (*Tokyo Metropolitan University*) ○Yuto Oba, Taiki Uno, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe

Low-frequency vibration of 1~200 Hz that is emitted by ambient vibrations such as automobile engines and factory operations is one of unutilized energy. Catalytic systems utilizing mechanical energies represented by vibration as electronic energy that was converted by piezoelectric materials have been studied. However, while catalytic reactions by irradiation of ultrasound to piezoelectric materials are numerously reported, there are only a few reports on catalytic reactions using <1000 Hz unutilized vibrations, such as ambient vibrations. We have reported the vibro-catalytic system that promotes H_2 oxidation reactions by applying 150 Hz resonance vibration to a piezoelectric thick film device consisting of $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) thick film having a perovskite structure fixed on a stainless steel plate with Ag electrode deposited on PZT surface. In this study, we studied on the mechanism of the vibro-catalytic reactions and fabrication of the PZT thick film device to design the catalytic active sites on the catalyst surface.

Keywords : Vibrocatalyst; Piezoelectric material; Ambient vibration;

自動車のエンジンや工場の操業などの環境振動に伴い排出される 1~200 Hz 程度の低周波振動は未利用エネルギーの一種である. 振動に代表される機械エネルギーを圧電材料を用いて電気エネルギーへと変換し利用する触媒システムが検討されている. しかし, これまでに圧電材料に超音波を照射する触媒反応は多く報告されている一方で, 環境振動のような 1000 Hz 以下の未利用振動を利用した触媒反応例はごくわずかである [1]. 我々は, ペロブスカイト型の構造を持つ $Pb(Zr,Ti)O_3$（PZT）の厚膜をステンレス板に成型し Ag 電極を塗布した圧電厚膜素子に 150 Hz の共振振動を印加することで H_2 酸化反応が進行する振動触媒システムを報告してきた [2]. 本研究では, このような振動触媒反応のメカニズムについて考察を行なうとともに, 触媒表面の活性点制御の観点から圧電厚膜素子の作製を検討した.

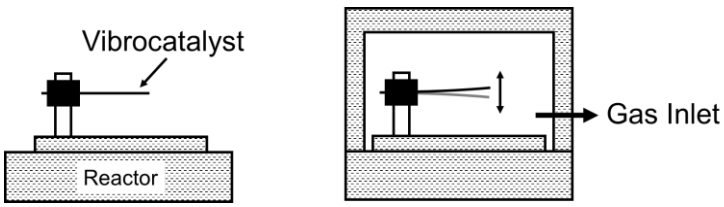


Fig. Reaction vessel

1) M. B. Starr, J. Shi, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 5962.
2) 宇野，山添ら，第 130 回触媒討論会 P12 (2022).

© The Chemical Society of Japan

鉄担持アルミナを用いたジブロモメタンの気相分解における反応温度の影響

（有明高専[1]）○藤本 大輔[1]、劉 丹[1]
Effect of reaction temperature on gas phase decomposition of dibromomethane using iron-supported alumina ([1]*National Institute of Technology, Ariake College*) ○FUJIMOTO, Daisuke,[1] LIU, Dan[1]

The iron-supported catalyst was prepared by passing iron-rich spring water through activated alumina. Decomposition experiment using this catalist was carried out. dibromomethane at a concentration of approximately 1000 ppm was passed through the reaction tube at 300 °C that this catalist set. The removal rate was always showed around 50% for 6 hours from the start of the decomposition experiment. At that time, it was found that the removal rate changed significantly by changing the amount of water vapor contained in the gas and the temperature of the reaction tube.

Keywords : Iron supported catalysts; dibromomethane

鉄担持アルミナを設置した300 ℃の反応管に、約 1000ppm のジブロモメタン(DBM)を流速 2.5 L/min で、水蒸気添加量を変化させて 2 時間通気した際の DBM 分解率の経時変化を図 1 に示した。シリカゲルを通気させた乾燥空気(6.2×10^3ppm)では分解実験開始直後から 2 時間まで、常に分解率約 50%程度を示したが、水蒸気量を 1.7×10^4ppm とした際、DBM 分解率は約 70%まで上昇した。しかし、それ以上の水蒸気量では分解率 70%を示し、分解率に変化はなかった。

次に水蒸気量を 1.7×10^4ppm とし、反応管温度を 250℃、350℃として分解実験を行った結果を図 2 に示す。反応管温度を 250℃とした場合は約 60%の分解率を示した。また同じ触媒を用いて 250℃で同様の実験を繰り返したところ、分解実験を繰り返すたびに分解率は徐々に低下し、10%程度となった。それに対して反応管温度 350℃では、約 80%の分解率を示し、同じ触媒を用いて同様の実験を繰り返し行っても分解率は変化しなかった。

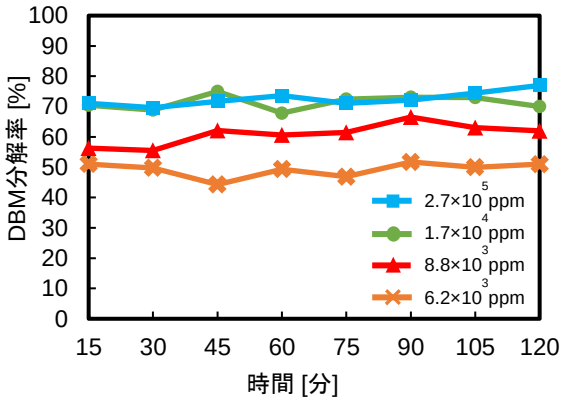


図 1 各水蒸気濃度における DBM の気相分解実験の結果

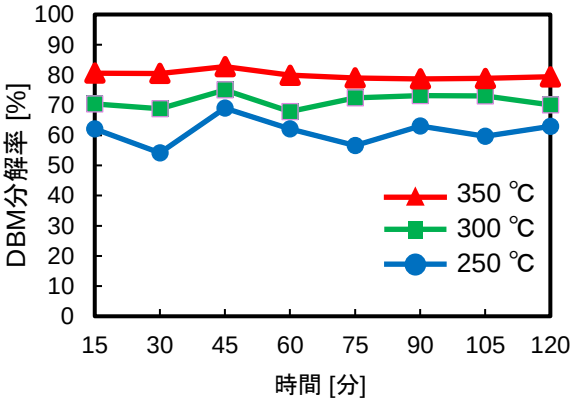


図 2 各反応管温度における DBM の気相分解実験の結果

© The Chemical Society of Japan

植物由来有機分子触媒によるエポキシド不斉開環反応に及ぼす塩化ナトリウムの影響

（富山県大・生医工研セ [1]・協和ファーマケミカル(株) [2]）○和田浩一 [2]・加藤康夫 [1]・日比 慎 [1]・竹内祐希 [2]・浅野健裕 [2]

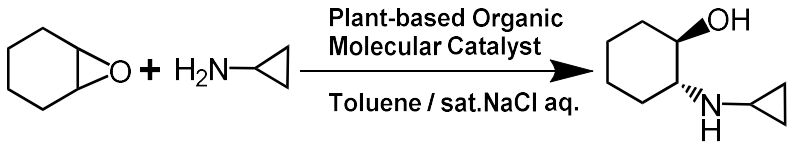
Effect of sodium chloride on the asymmetric ring-opening reaction of epoxides by Plant-based Organic Molecular Catalyst

([1] *Biotechnol. Res. Cent., Toyama Pref. Univ.,* [2] *Kyowa Pharma Chemical Co., Ltd.*) ○Koichi Wada,[2] Yasuo Kato,[1] Makoto Hibi,[1] Yuki Takeuchi,[2] Tatsuhiro Asano [2]

Keywords : organocatalyst, epoxide, asymmetric ring opening, sodium chloride, aminoalcohol

我々はこれまで、植物の乾燥粉末が有機溶媒中でアミン付加を伴うエポキシドの不斉開環反応を触媒することを報告している [1-3]。その触媒活性には酵素タンパク質ではなく多糖類が関与していると推定されることから、植物由来有機分子触媒 (Plant-based Organic Molecular Catalyst：POMC) と名付けた。

本触媒反応の立体選択性発現のためには塩化ナトリウムと少量の水を添加した有機溶媒中での反応が必須であったが、検討の結果、80%以上の飽和食塩水中でも立体選択性を示すことが分かった。加えて、トルエン/飽和食塩水の二相系反応を用いることで、触媒の入れ替えなしに 21 回の繰返し反応(総反応時間約 1000 時間)を行うことができた。なお、有機溶媒中での反応において、塩化カリウムは塩化ナトリウムと同様の添加効果を示したが、二相系反応では飽和塩化カリウム溶液を用いた場合立体選択性は発揮されなかった。



1) Catalytic asymmetric amination of meso-epoxide using soy polysaccharide. (Soyafibe S-DN) Y. Takeuchi, T. Asano, K. Tsuzaki, K. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 678.
2) Asymmetric amination of meso-epoxide with vegetable powder as a low-toxicity catalyst. Y. Takeuchi, T. Asano, K. Tsuzaki, K. Wada, H. Kurata, *Molecules* **2020**, *25*, 3197
3) 国際特許公開 WO/2023/191088

We have reported a catalytic asymmetric amination of epoxides catalyzed by plant powder and the activity was attributed to polysaccharides but not proteins[1-3], which resulted to name the catalyst as “Plant-based Organic Molecular Catalyst” (POMC). For the expression of the stereoselectivity, the reaction was carried out in an organic solvent system supplemented with sodium chloride (NaCl) and small amount of water. In this study, we found that POMC showed enough stereoselectivity in an aqueous solution over 80% saturation of NaCl. We also succeeded a repeated (21 times, nearly 1000 h) batchwise reaction by using two-phase (toluene/sat. NaCl aq.) reaction system. The selectivity was drastically decreased in two-phase system when saturated potassium chloride was used as an additive although it was comparable when the reaction was carried out in organic solvent.

© The Chemical Society of Japan

複合金属酸化物の電解還元によるナノ粒子合成

（都立大理）○岡 俊明[1]・吉川 聡一[1]・山添 誠司[1]
Fabrication of metal nanoparticles by electrolytic reduction of composite metal oxides
(*Department of Chemistry*, *Tokyo metropolitan University*) ○Toshiaki Oka, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe

Alloy nanoparticles (NPs) consist of more than two elements have attracted attention because their geometric and electronic interaction lead to their superior catalytic property compared to single-element metal NPs catalysts. To increase the effective surface area for catalytic reaction, alloy NPs are often dispersed on a support material. The supported alloy NPs is synthesized by thermal decomposition of metal salt precursor, however, the active surface area is limited due to aggregation by high temperature treatment. We focused on alloy NPs synthesis method by electrochemical reduction in liquid phase, which can avoid the heat treatment. We have found that intermetallic compound NPs can be obtained by electrochemical reduction of Cu-In mixed metal oxide over carbon powder. In this study, we synthesized Ag-In mixed metal oxide, $AgInO_2$, and evaluated the structure of metal NPs formed by electrochemical reduction of $AgInO_2$. In addition, we evaluated the electrocatalytic property of obtained metal NPs for electrochemical reduction of CO_2, confirming the production of H_2, CO and HCOOH.

Keywords： *Electrochemical reduction, Metal nanoparticles, Electrocatalyst*

複数の元素からなる合金ナノ粒子は，その幾何・電子的作用により単一元素の金属ナノ粒子に比べて優れた触媒機能を示すことから注目されている[1)]．触媒反応に有効な表面積を増やすため，このような合金ナノ粒子は支持体に分散担持して用いられる．担持合金ナノ粒子の合成は，担体上での金属塩前駆体の熱分解により行われるが，高温での熱処理を経るため生成するナノ粒子は凝集しており，触媒として有効な表面積が低いことが課題である．我々は，熱処理を経ない合金ナノ粒子の合成法として，液相中での電気化学的還元による合金ナノ粒子合成に着目した．これまでに，Cu と In の複合金属酸化物粒子をカーボン粉末と混合し，電極上で電気化学的に還元することで，金属間化合物のナノ粒子が得られることを見出している[2)]．本研究では，本手法の一般化のため，Ag と In からなる複合金属酸化物 $AgInO_2$ を合成し，電解により形成する金属ナノ粒子の構造を評価した．また，得られたナノ粒子について CO_2 の電気化学還元に対する電極触媒特性を評価し，H_2，CO，および HCOOH の生成を確認した．

1) Y. Nakaya, S. Furukawa, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 5859.
2) 幸林，吉川，山添，第 90 回 電気化学大会，3M04.

© The Chemical Society of Japan

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

2024年3月20日(水) 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)

[P1-3pm] 09. 錯体化学・有機金属化学

日本語

[P1-3pm-01]

単核バナジウム(II)フェノキシド錯体の合成と反応

○外山 雄大[1]、石田 豊[1]、川口 博之[1] (1. 東京工業大学)

日本語

[P1-3pm-02]

嵩高い三脚型四座[O_3C]配位子を用いたチタンおよびジルコニウム錯体の合成

○小村 公人[1]、石田 豊[1]、川口 博之[1] (1. 東京工業大学)

日本語

[P1-3pm-03]

大気下における銅(II)-フェノキシルラジカル錯体を用いた第一級アルコールの触媒的酸化

○吉井 万里奈[1]、島崎 優一[1] (1. 茨城大学理学部)

日本語

[P1-3pm-04]

2,2':4',4''-terpyridineに橋かけされた新規なCu(I)-エチレン配位高分子の合成と構造

○吉村 祥[1]、前川 雅彦[1]、杉本 邦久[1]、黒田 孝義[1] (1. 近畿大学)

日本語

[P1-3pm-05]

バルビエ反応による六員環シラサイクル骨格の構築

○野口 香織[1]、津ヶ谷 真唯[1]、河内 敦[2] (1. 法政大院理工、2. 法政大生命)

日本語

[P1-3pm-06]

オリゴシラン末端へのアルキニル基の導入

○分目 瑞希[1]、河内 敦[2] (1. 法政大院理工、2. 法政大生命)

日本語

[P1-3pm-07]

シリレン架橋パラジウム6核クラスターへのチオラート導入と機能開拓

○須田 鉄郎[1]、砂田 祐輔[2,3,4] (1. 中央大理工、2. 東大院工、3. 東大生研、4. JSTさきがけ)

英語

[P1-3pm-08]

架橋型ビスピリジン分子によるコバルト四核錯体の置換反応

○石川 航[1]、永田 央[1] (1. 名城大学)

日本語

[P1-3pm-09]

ベンゾジアザボロラニル基を有するシリルリチウムの合成研究

○角石 凱[1]、河内 敦[2] (1. 法大院理工、2. 法大生命科学)

英語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P1-3pm-10]
立体障害の異なるN-ジピコリルアミンの銅錯体の合成と電気化学挙動
○北村 優美子[1]、永田 央[1] (1. 名城大学)

日本語
[P1-3pm-11]
電子供与性ジアミド配位子を導入した低原子価コバルト錯体の合成および分子内C-H結合活性化
○小林 翠穂[1]、畑中 翼[1]、舩橋 靖博[1] (1. 阪大院理)

日本語
[P1-3pm-12]
オキソーモリブデン二核錯体($(^{t}BuC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ のシリル化反応
○早川 武流[1]、猪俣 慎二[1] (1. 福島大学)

英語
[P1-3pm-13]
Redox Properties of a Composite Material of Boron-oxide Layers and a Pentanuclear Cluster
○Nicole Sallier de la Tour[1,2], Maho Imai[1], Tetsuya Kambe[1], Yutaka Saga[1], Mio Kondo[1,3,4], Shigeyuki Masaoka[1] (1. Osaka University, 2. Heidelberg University, 3. Tokyo Institute of Technology, 4. JST PRESTO)

日本語
[P1-3pm-14]
強い電子的相互作用を有する異種金属多核錯体の合成および物性評価
○長谷川 暉[1]、坂本 雅也[1]、友田 美紗[1,2,3]、嵯峨 裕[1]、神戸 徹也[1]、近藤 美欧[4,1,5]、正岡 重行[1] (1. 大阪大学、2. 分子科学研究所、3. 総合研究大学院大学、4. 東京工業大学、5. JSTさきがけ)

日本語
[P1-3pm-15]
四価金属カチオンとテトラカルボン酸を用いた新規配位高分子の合成
○久住 遥香[1]、貞清 正彰[1] (1. 東理大)

日本語
[P1-3pm-16]
ジエチルスルフィドが配位した非対称白金複核錯体の構造と多核反応性
○宮村 洵之介[1]、金森 章大[2]、植村 一広[1] (1. 岐大工、2. 岐阜大院自然科技)

日本語
[P1-3pm-17]
直座状四座ホスフィン配位子に支持された銅9核ヒドリドクラスターの合成
○島田 円香[1]、小村 優理花[1]、坂部 靖奈[1]、中島 隆行[1]、棚瀬 知明[1] (1. 奈良女子大学)

日本語
[P1-3pm-18]
新規シッフ塩基型[2+2]環状体の合成と金属蛍光センサー評価
○松岡 みちる[1]、山口 優貴[1]、宮坂 誠[1] (1. 東京電機大学)

日本語
[P1-3pm-19]
ターピリジン骨格により構築した鉄配位子$[Fe(tppz)_2]^{2+}$の合成と構造
○木原 真生[1]、じいらん ぐう[1]、前川 雅彦[1]、黒田 孝義[1]、杉本 邦久[1] (1. 近畿大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

英語

[P1-3pm-20]

Syntheses and Structures of Aminoalcohol-ligated Mononuclear and Dinuclear Samarium Complexes

○Kulsum Bano[1], Tetsuro Kusamoto[1], Hayato Tsurugi[1] (1. Osaka University)

日本語

[P1-3pm-21]

ビピリドナート配位子を有する四核鉄オキソ錯体の合成

○阪本 愛菜[1]、浦 康之[1] (1. 奈良女子大学)

日本語

[P1-3pm-22]

酸素あるいは窒素ドナー配位子による三重架橋構造を有するコバルト二核錯体の合成

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

日本語

[P1-3pm-23]

三座アブノーマルNHC配位子を有するPd（II）錯体の合成と性質

○渡邉 愛[1]、柳生 剛義[1] (1. 名古屋工業大学)

日本語

[P1-3pm-24]

2つのビスイミノピロール部位からなる環状配位子を有するルテニウム錯体の合成

○安江 華鈴[1]、三澤 智世[1]、舩橋 靖博[2]、長尾 宏隆[1] (1. 上智大理工、2. 阪大院理)

日本語

[P1-3pm-25]

柔軟なペプチド異種環状金属錯体の選択的形成における多核化の影響

○長谷川 遥香[1]、三宅 亮介[1] (1. お茶の水女子大学)

日本語

[P1-3pm-26]

トリメシン酸誘導体を配位子とする金属錯体菱形十二面体の合成

○吉田 亮平[1]、宮田 彩名[1]、徳田 駿[1]、古川 修平[1] (1. 京都大学)

日本語

[P1-3pm-27]

金属及び有機配位子の両方が水素化されたRu(Ⅱ)錯体に及ぼす軸配位子の影響

○森原 麻斗[1]、大山 大[1]、高瀬 つぎ子[1]、伊藤 敬哉 (1. 福島大学)

日本語

[P1-3pm-28]

複数の発光中心を組み込んだ三元金属MOFの開発

○周 堯[1] (1. 九州大学)

日本語

[P1-3pm-29]

ピリジルチアゾール配位子を含む新規白金(II)錯体における結晶多形と固体発光特性

○橋本 廉[1]、中村 瞭汰[1]、小澤 芳樹[1]、阿部 正明[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P1-3pm-30]
バナジウムおよびクロムを用いた異種二核窒素錯体の構造と反応性
○梶田 裕二[1]、小久保 佳亮[2] (1. 愛知工業大学、2. 東京工業大学)

日本語
[P1-3pm-31]
高配位鉄錯体が与えるレドックスフロー電池性能への影響
○児玉 創志[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
[P1-3pm-32]
キャスト法による二次元配向膜$[NPr_4][MnCr(C_2O_4)_3]$の作製
○舟橋 友紀[1]、張 啓原[1]、原口 知之[1] (1. 東理大院理)

日本語
[P1-3pm-33]
三種の有機配位子を含むFe^{II} W^{IV}オクタシアノ錯体の合成と磁気特性の評価
○小林 大輝[1]、長島 俊太郎[1]、王　駿豪[1]、大越 慎一[2]、所 裕子[1] (1. 筑波大学、2. 東大)

日本語
[P1-3pm-34]
Pt(II)Pd(II)錯体混合結晶における混合比による発光励起状態制御
○瀬川 海斗[1]、吉田 将己[2]、加藤 昌子[2] (1. 関学大院理工、2. 関学大生命環境)

日本語
[P1-3pm-35]
2,3’ービピリジンを有する白金錯体の合成と物性
○橋本 雅司[1]、竹本 和司[1]、今野 英雄[2] (1. 城西大、2. 産総研)

日本語
[P1-3pm-36]
配位高分子を用いた新規カルシウムイオン伝導体の創出
○江利川 貴大[1]、貞清 正彰[1] (1. 東理大)

日本語
[P1-3pm-37]
二価カチオン含有配位高分子中におけるゲスト誘起イオン伝導のカチオン種依存性
○谷口 香[1]、貞清 正彰[1] (1. 東理大)

英語
[P1-3pm-38]
テルピリジン部位をもつポルフィリンの金属イオンによる自己集合挙動
○阿部 智哉[1]、大月 穣[1]、須川 晃資[1] (1. 日大)

日本語
[P1-3pm-39]
フッ素修飾された三次元多孔性金属錯体の合成とガス吸着特性
○齋藤 結大[1]、鄭 キン[1]、野呂 真一郎[1,2] (1. 北大院地球環境、2. 北大院環境)

日本語
[P1-3pm-40]

© 2024 公益社団法人日本化学会

キャスト法によるピラードレイヤー型MOF配向膜の作製とスピンクロスオーバー挙動の評価

○張 啓原[1]、原口 知之[1] (1. 東京理科大学)

英語

[P1-3pm-41]

5 位および 15 位にフェニルビスビピリジンを導入したポルフィリンの錯形成挙動

○秋冨 称李[1]、大月 穣[1]、須川 晃資[1] (1. 日大)

日本語

[P1-3pm-42]

チエニル基を有する*C*3対称シッフ塩基ニッケル錯体の電気化学的性質

大島 百合[1]、古川 照人[1]、○桑村 直人[2]、力石 紀子[1]、廣津 昌和[1] (1. 神奈川大学理学部、2. 工学院大学)

日本語

[P1-3pm-43]

キラルな希土類錯体のトリボルミネッセンス発現とエネルギー緩和過程のπ電子系依存性

○早内 大介[1]、大野 礼雄[1]、大曲 仁美[1]、長谷川 美貴[1] (1. 青山学院大理工)

英語

[P1-3pm-44]

Ligand- and aggregation-dependent photoluminescence in nitrogen-centered pentagold(I) clusters protected by *N*-heterocyclic carbenes

○Leonado Hayato Takeshige[1], Xiao-Li Pei[1], Pei Zhao[2], Koichi Nagata[1], Hitoshi Ube[1], Zhen Lei[1], Masahiro Ehara[2], Mitsuhiko Shionoya[1] (1. The University of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science)

日本語

[P1-3pm-45]

金属錯体の配位子としてのアゾフェニン類の溶液内におけるプロトン脱着挙動の研究

○中丸 稚也[1]、稲垣 優花[1]、大野 桂史[2]、藤原 隆司[3] (1. 埼玉大院理工、2. 日女大理、3. 埼玉大分セ)

日本語

[P1-3pm-46]

N-ヘテロ環状構造単位を外周部に導入したトリス(salen)型大環状配位子の合成と性質

○北島 拓実[1]、田代 省平[1]、塩谷 光彦[1] (1. 東大院理)

日本語

[P1-3pm-47]

ビラジカル配位子で架橋した１次元Cu(II)錯体の磁性

○落合 一稀[1]、金友 拓哉[1]、榎本 真哉[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P1-3pm-48]

金属–有機構造体中の脂肪酸の相転移挙動の探索

○吉井 嶺[1]、畠山 元気[1]、Kunyi Leng[1]、山田 鉄兵[1] (1. 東大院理)

日本語

[P1-3pm-49]

分極性官能基を持つカチオンを挿入したジチオシュウ酸架橋鉄混合原子価錯体の構造及び物性評価

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

英語

[P1-3pm-50]

フッ素基およびアルキル基を有するフタロシアニン錯体の合成と光化学的性質

○劉 宏楓[1]、村田 慧[1]、石井 和之[1] (1. 東大生研)

日本語

[P1-3pm-51]

リノール酸とフェナントロリン誘導体を配位子とするガラス状ユウロピウム錯体の発光スペクトル

○力石 洸太[1]、大曲 仁美[1]、長谷川 美貴[1] (1. 青山学院大理工)

日本語

[P1-3pm-52]

時間分解CPL分光法によるΔ(Λ)-Co(III)錯体によるEu(III)錯体の誘起CPLに関与する発光種の同定

○山下 珠梨[1]、岩村 宗高[1]、野﨑 浩一[1]、坪村 太郎[2] (1. 富山大院理工、2. 成蹊大)

英語

[P1-3pm-53]

嵩高い置換基を有する発光性コバルト(II)錯体の固体および溶液中でのスピン状態変化

○仲谷 学[1]、泉山 直輝[1] (1. 城西大院理)

日本語

[P1-3pm-54]

含アルキル鎖バリンアミド-ビピリジン骨格を有する希土類錯体の発光スペクトル

○大野 礼雄[1]、大曲 仁美[1]、長谷川 美貴[1] (1. 青山学院大理工)

日本語

[P1-3pm-55]

硫黄原子架橋型thia-TriQuinoline (t-TQ)の合成とその錯化挙動の精査

○尾谷 亮[1]、小林 透威[1]、熊谷 直哉[1,2] (1. 慶大院薬、2. 微化研)

英語

[P1-3pm-56]

Synthesis and Characterization of Iron (II) Complex with an Unsymmetrical Heterocyclic Multidentate Azine Ligands, (2-Pyridyl)(4-imidazolyl)azine

○Kennedy Mawunya Hayibor[1], Yukinari Sunatsuki [2], Takayoshi Suzuki[1,3] (1. Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 2. Advanced Science Research Center, Okayama University, Okayama , 3. Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Okayama)

日本語

[P1-3pm-57]

フォトクロミズムと偏光発光を共存させた希土類錯体LB膜の開発

○近藤 淳也[1]、大曲 仁美[1]、長谷川 美貴[1] (1. 青山学院大学理工)

英語

[P1-3pm-58]

コバルトテルピリジン錯体結晶における水分子の吸脱着および相転移の機構の解明

○小林 佑朔[1]、大月 穣[1]、須川 晃資[1] (1. 日本大学)

日本語

[P1-3pm-59]

© 2024 公益社団法人日本化学会

混合原子価クラスターを用いた可視透明ー紫外・近赤外吸収色素の開発とクロミズム制御

○鎌田 知希[1]、森野 喬[1]、下元 直樹[1]、小阪田 泰子[2]、藤塚 守[2]、小澤 芳樹[1]、阿部 正明[1] (1. 兵庫県立大院理、2. 阪大産研)

日本語

[P1-3pm-60]

希土類フタロシアニンダブルデッカー錯体の合成とそのキラル誘起

○森 智仁[1]、村田 慧[1]、石井 和之[1] (1. 東大生研)

日本語

[P1-3pm-61]

蒸気応答性付与を志向したFe(III)イオンを有する柔粘性イオン結晶の合成と相挙動

○重田 泰宏[1]、水野 元博[1] (1. 金沢大学ナノマテリアル研究所)

日本語

[P1-3pm-62]

嵩高い配位子を持つRh複核錯体を基盤とした新規ドナー-アクセプター集合体の合成

○木村 文紀[1]、大坪 主弥[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P1-3pm-63]

磁性錯体金属鎖のキラル誘起スピン選択性の解明

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

日本語

[P1-3pm-64]

トリプチセン骨格を基盤とした三脚型配位子によるPd_6L_8型とPd_6L_4型ケージの合成

○山本 大夢[1]、山科 雅裕[1]、豊田 真司[1] (1. 東工大)

日本語

[P1-3pm-65]

$[Au(CN)_2]^-$会合体の発光物性に及ぼすカチオン性界面活性剤の影響

○岡田 涼[1]、井上 大知[1]、野﨑 浩一[1]、岩村 宗高[1] (1. 富山大理)

英語

[P1-3pm-66]

アルカリカチオンとグリシンを含むオクタシアノ金属イオン結晶の光学特性及び磁気特性

○小西 達也[1]、Kunal Kumar[1]、中村 一輝[1]、峯尾 侑希[1]、坂口 大輝[1]、中林 耕二[1]、大越 慎一[1] (1. 東京大学)

日本語

[P1-3pm-67]

配位結合によるポルフィリン二量体の形成と超分子ホスト機能

○宮﨑 茂樹[1]、佐藤 賢[1]、須川 晃資[2]、大月 穣[2] (1. 日本大学大学院理工学研究科、2. 日本大学理工学部)

日本語

[P1-3pm-68]

三核亜鉛クリプタンド錯体による迅速CO_2回収、及びその構造状態の解析

○村瀬 雅和[1]、前川 佳史[1]、大橋 雅卓[1]、後藤 康友[1]、坂本 直柔[1]、野中 敬正[1]、宇山 健[1]、荒井 健男[1] (1. 株式会社 豊田中央研究所)

© 2024 公益社団法人日本化学会

英語

[P1-3pm-69]

Heterogenized Cationic Ru(II) Polypyridine Complexes for Visible-Light Photoredox Catalysis

○Seong Huh[1], Jongseo Kim[1] (1. Hankuk University of Foreign Studies)

日本語

[P1-3pm-70]

[ONO]型配位子を有するアニオン性バナジウムチオニトロシル錯体の合成と反応

○菅原 大地[1]、石田 豊[1]、川口 博之[1] (1. 東京工業大学)

日本語

[P1-3pm-71]

Re(I)単核錯体を触媒、カルバミン酸塩をCO_2源として用いた電気化学的CO_2還元反応

○根本 賢周[1]、石谷 治[1,2] (1. 東工大理、2. 広島大院先進理工)

英語

[P1-3pm-72]

ロジウム触媒を用いるカルボニル化合物のヒドロシリル化機構：2つの近接したSi-H基による加速効果

○永島 英夫[1]、塩田 淑仁、吉澤 一成 (1. 九州大学)

日本語

[P1-3pm-73]

鉄触媒を用いた14族水素化物の脱水素化カップリング反応

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

日本語

[P1-3pm-74]

キラル希土類リン酸錯体を用いた不斉Friedel-Craftsアルキル化反応の開発

○鈴木 祥子[1]、塚田 雄大[1]、大山 菜摘[1]、惣元 美咲[1]、横山 保夫[2] (1. 京都教育大学、2. 秋田工業高等専門学校)

日本語

[P1-3pm-75]

三座ホスフィン配位子に支持された銅四核ヒドリド錯体を触媒としたCO_2のヒドロシリル化反応

○馬場 好花[1]、中島 隆行[1]、棚瀬 知明[1] (1. 奈良女子大学)

日本語

[P1-3pm-76]

ITO電極上のAl含有メソポーラスシリカ薄膜へのRu錯体の固定化と光・電気化学特性

○中野 成美[1]、原田 駿平[1]、山田 綾乃[1]、岡村 将也[1]、引地 史郎[1] (1. 神奈川大学)

日本語

[P1-3pm-77]

アンモニア検知及び選択的な触媒反応を可能とするイリジウム錯体を内包した架橋ドメイン構造を有するハイドロゲルの合成

○古川 翔一[1]、伊田 翔平[2]、藤田 健一[1] (1. 京大院人環、2. 滋賀県大工)

英語

[P1-3pm-78]

© 2024 公益社団法人日本化学会

Photoinduced carbon-heteroatom cross-coupling with nickel naphthyridine complexes

○ヴァルダナプ パヴァン[1]、 Bahri Janet[1]、Khusnutdinova Julia[1] (1. Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University)

日本語

[P1-3pm-79]

パラジウム/鉄触媒系を用いる末端アルケンからの末端アセタール合成反応

○福井 奈々子[1] (1. 奈良女子大学)

日本語

[P1-3pm-80]

PNNP型四座配位子を有するイリジウム錯体の光活性化によるCO_2の触媒的水素化

○多賀 光希[1]、Bendik Grømer[1]、Jieun Jung[1]、斎藤 進[1,2] (1. 名大院理、2. 名古屋大学学際統合物質科学研究機構)

日本語

[P1-3pm-81]

β-ケトイミンホウ素錯体を光増感剤とする光触媒的二酸化炭素還元

○瓜田 陸[1]、久田 悠磨[2]、森本 樹[1] (1. 東京工科大学大学院、2. 東京工科大学)

日本語

[P1-3pm-82]

金属量の低減によるカップリング反応における選択性および置換基効果の発現

柴田 智浩[1]、○佐賀 皓斗[1]、木村 花[1]、川瀬 美紗[1]、松村 吉将[1]、下村 修[1]、大高 敦[1] (1. 大阪工業大学)

英語

[P1-3pm-83]

光触媒部位を有するUio-67MOFの合成と特性評価

○鄭 卿恩[1]、山内 幸正[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

日本語

[P1-3pm-84]

銅錯体による亜硝酸還元反応に関する理論的研究

○塩田 淑仁[1]、亀谷 陽平[1]、吉澤 一成[1] (1. 九大)

日本語

[P1-3pm-85]

二つのα-シアノカルボアニオン配位子を有するニッケル錯体の反応性

○野垣 夏槻[1]、亀尾 肇[1]、松坂 裕之[1] (1. 大阪公立大学)

日本語

[P1-3pm-86]

単座ホスフィンを基盤としたCu-MOFを用いた触媒反応

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

英語

[P1-3pm-87]

ホスフィン配位する金クラスターで光加速するアンモニアボランの分解反応

○厳 韶璟[1]、中島 朋隆[1]、七分 勇勝[1,2]、平井 遥[3]、佃 達哉[3]、小西 克明[1,2] (1. 北大院環境、2. 北大院地球環境、3. 東大院理)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P1-3pm-88]

銅錯体上での分子内プロトン移動を伴う一酸化窒素還元の理論研究：DFT計算による反応機構解析

○亀谷 陽平[1]、豊嶋 凌我[1]、塩田 淑仁[1]、吉澤 一成[1] (1. 九大先導研)

日本語

[P1-3pm-89]

サリチリデンアニリン配位子を有する金属錯体の抗微生物特性

○新延 亜利紗[1]、大村 聡[1] (1. 新居浜工業高等専門学校)

日本語

[P1-3pm-90]

還元型酸化グラフェンに固定化した三座*N*-ヘテロ環カルベン配位子を有するPd(II)錯体触媒の開発

○山田 緋奈[1]、柳生 剛義[1] (1. 名古屋工業大学)

日本語

[P1-3pm-91]

$[Ni(dmit)_2]$錯体とアゾベンゼン類を複合したPMMA膜の偏光誘起光学的異方性

○今江 太河[1]、本田 暁紀[2]、中根 大輔[1]、秋津 貴城[1]、宮村 一夫[1] (1. 東京理科大学大学院、2. 中央大学)

日本語

[P1-3pm-92]

オリゴエチレングリコキシ鎖を導入した新規レドックス活性白金錯体の合成とカチオン認識能

○井上 颯大[1]、本田 暁紀[2]、中田 明伸[2,3]、張 浩徹[2] (1. 中大院理工、2. 中大理工、3. 京大院工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

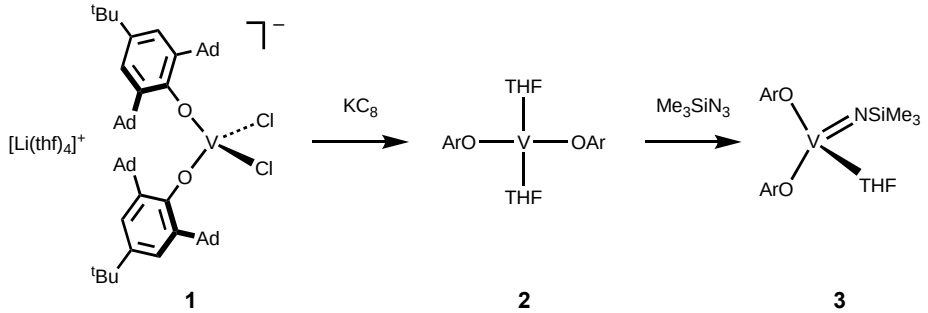
単核バナジウム(II)フェノキシド錯体の合成と反応

（東工大理）○外山 雄大・石田 豊・川口 博之
Synthesis and Reactions of Mononuclear Vanadium(II) Phenoxide Complexes (*School of Science*, *Tokyo Institute of Technology*) ○Yudai Toyama, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

Coordinatively unsaturated low-valent vanadium complexes are expected to be reactive and offer an opportunity to study novel transformations of inactive molecules. Here we report the synthesis and the reactions of mononuclear vanadium(II) complexes having ortho-adamantyl-substituted phenoxides (OAr). When $VCl_3(thf)_3$ was treated with 2 equiv of LiOAr, the bis(phenoxide) vanadium(III) compound **1** was obtained as an ate complex. Reduction of **1** with KC_8 afforded the neutral V(II) complex **2**. The geometry of **2** was found to be square planar with the phenoxide ligands arranged in a trans fashion. Next we investigated the reducing capability of **2**. For example, treatment of **2** with trimethylsilyl azide produced the imido complex **3** along with oxidation of the metal center from V(II) to V(IV). The complex **3** adopts a tetrahedral geometry with an imido, one THF molecule, and two phenoxide ligands.

Keywords : vanadium; phenoxide ligand; low-valent complex

配位不飽和な低原子価バナジウム錯体は高い反応性を示すことが知られている。本発表では、アダマンチル基(Ad)をオルト位に導入した嵩高いフェノキシド配位子(OAr)を用いた単核バナジウム錯体の合成と反応について報告する。フェノキシド配位子のリチウム塩 LiOAr と $VCl_3(thf)_3$ を 2:1 で反応させることで、錯体 **1** が得られた。続いて、錯体 **1** に KC_8 を作用させると、バナジウムは V(III)から V(II)に還元され、単核錯体 **2** が生成した。X 線構造解析の結果、錯体 **2** は平面四配位構造をとり、フェノキシド配位子は trans 位に位置していることが明らかになった。次に、錯体 **2** の反応を検討した。例えば、錯体 **2** と Me_3SiN_3 を反応させると、錯体 **3** が得られた。反応過程で錯体 **2** は 2 電子還元剤として作用している。錯体 **3** はイミド基、THF、および 2 つのフェノキシド配位子が結合した四面体構造をとる。



1 **2** **3**

© The Chemical Society of Japan

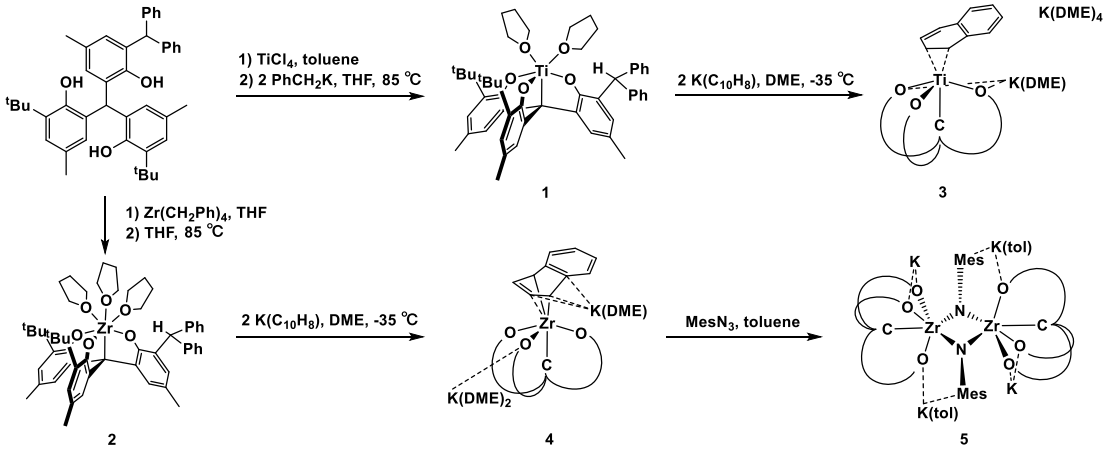
嵩高い三脚型四座[O_3C]配位子を用いたチタンおよびジルコニウム錯体の合成

（東工大理）○小村 公人・石田 豊・川口 博之
Synthesis of Titanium and Zirconium Complexes Having Sterically Hindered Tripodal Tetradentate [O_3C] Ligands (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Masato Komura, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

We have studied the coordination chemistry of multidentate phenoxide ligands and their use in the synthesis of metal complexes capable of activating small molecules. Here we report on titanium and zirconium complexes with tripodal the tetradentate [O_3C] ligand having an ortho-diphenylmethyl-substituted phenoxide unit. Treatment of $TiCl_4$ with 1 equiv of the ligand precursor $H_3[O_3CH]$ followed by addition of 2 equiv of $PhCH_2K$ afforded the titanium complex **1**. The analogous zirconium complex **2** was prepared by the reaction of $Zr(CH_2Ph)_4$ with $H_3[O_3CH]$. The reaction of **1** and **2** with 2 equiv of $K(C_{10}H_8)$ produced the corresponding naphthalene complexes **3** and **4**, respectively. The X-ray crystal structures revealed that the naphthalene unit is bound to Ti and Zr in an η^2 and η^4 mode, respectively. The complexes **3** and **4** can behave as a two-electron reductant along with release of naphthalene. For example, the reaction of **4** with mesityl azide resulted in extrusion of N_2 and naphthalene, giving the imido-bridged dinuclear complex **5**.

Keywords : zirconium; titanium; multidentate ligand

我々は多座フェノキシド配位子を用いた錯体の合成と反応について研究を進めている。[1] 本発表では、フェノキシド部位のオルト位にジフェニルメチル基を導入した三脚型四座配位子[O_3C]を用いたチタンおよびジルコニウム錯体の合成と反応について報告する。チタン金属への[O_3C]配位子の導入は段階的に行った。配位子前駆体 $H_3[O_3CH]$と $TiCl_4$ を 1:1 で反応させたのち、2 当量の $PhCH_2K$ を加えることで、チタン錯体 **1** が得られた。一方、ジルコニム錯体 **2** は $Zr(CH_2Ph)_4$ と $H_3[O_3CH]$の反応から得られた。錯体 **1** および **2** に $K(C_{10}H_8)$を作用させると、ナフタレン錯体 **3** および **4** が得られた。X 線構造解析より、ナフタレンは Ti および Zr 金属にそれぞれ η^2 および η^4 配位していることが明らかになった。これらナフタレン錯体は 2 電子還元剤として働く。例えば、錯体 **4** と有機アジド $MesN_3$ の反応では、ナフタレンと N_2 が脱離するとともに、イミド架橋二核錯体 **5** が得られた。



1) Y. Nakanishi, Y. Ishida, H. Kawaguchi. *Dalton Trans*. **2016**, *45*, 15879.

© The Chemical Society of Japan

大気下における銅(II)-フェノキシルラジカル錯体を用いた第一級アルコールの触媒的酸化

（茨城大学理学部）○吉井 万里奈・島崎 優一
Catalytic primary alcohol oxidation by copper(II)-phenoxyl radical complexes under aerobic condition (*College of Science, Ibaraki University*) ○Marina Yoshii, Yuichi Shimazaki

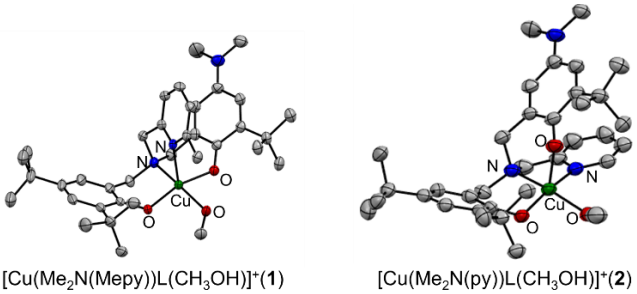
Galactose oxidase is the phenoxyl radical containing enzyme, which catalyzes a primary alcohol of the 6-position of galactose to the corresponding aldehyde by oxygen molecule. In order to know catalytic reactivity of the Cu(II)-phenoxyl radical, two Cu complexes were synthesized using tetradentate tripodal ligand having two phenol moieties, one of which has a *p*-*N*,*N*-dimethylamino group.

Reaction of Cu(II) ion with the phenolate ligands gave phenoxyl radical complexes in the presence of oxygen molecule. These Cu(II)-phenoxyl radical complexes showed the catalytic oxidation reactivity of benzyl alcohol to form benzaldehyde.

Keywords : Copper complexes, phenoxyl radical, oxidation, oxygen molecule, catalyst

ガラクトースオキシダーゼは銅含有酵素であり、酸素分子を用いて一級アルコールをアルデヒドへ酸化する酵素である。この活性種は銅(II)-フェノキシルラジカルであることが知られている。そこで本研究では、銅(II)-フェノキシルラジカルを用いた酸素分子による一級アルコールの酸化触媒の構築について検討した。

2 つの異なるフェノール部位を有し、一方のパラ位にジメチルアミノ基を導入した四座配位子を用いて、2 種の銅(II)-フェノキシルラジカル錯体の合成に成功した。 フェノキシルラジカルがエカトリアル位に配位した[Cu(Me_2N(Mepy))L(CH_3OH)]ClO_4 (**1**)[1] を室温、大気下で過剰のベンジルアルコールと反応させたところ、触媒として機能し、GC-MS により触媒回転数はおおよそ 5 と見積もられた。一方、フェノキシルラジカルがアキシャル位に配位した類似の錯体[Cu(Me_2N(py))L(CH_3OH)]ClO_4（**2**）を用いたところ、ベンズアルデヒドの生成が確認されたが、錯体 **1** と比べて触媒としての機能は低下していることが判明した。これらの実験結果から、錯体 **1** は酸素分子と反応し触媒として回転していることが示唆され、フェノキシルラジカルがアキシャル位に配位している方が有利であることが判明した。



[Cu(Me_2N(Mepy))L(CH_3OH)]$^+$(**1**)　　[Cu(Me_2N(py))L(CH_3OH)]$^+$(**2**)

図 1. 銅(II)-フェノキシルラジカル錯体(**1**)、(**2**)の結晶構造

1) T. Suzuki *et. al*., *Chem Eur. J.,***2019**, *25*, 15805-15814

© The Chemical Society of Japan

2,2':4',4''-terpyridineに橋かけされた新規なCu(I)-エチレン配位高分子の合成と構造

(近畿大理工[1]，理工総研[2]) ◯吉村 祥[1]，前川 雅彦[2]，杉本 邦久[1]，黒田 孝義[1]
Syntheses and crystal structures of novel Cu(I)-C_2H_4 coordination polymers bridged by 2,2':4',4''-terpyridine; (Kindai University) ◯Sho Yoshimura, Masahiko Maekawa, Kunihisa Sugimoto, Takayoshi Kuroda-Sowa

The reactions of $[Cu(MeCN)_4]X$ (X=BF_4, PF_6) with 2,2':4',4''-terpyridine (2,2':4',4''-terpy) in MeOH under C_2H_4 preferentially afforded trinuclear Cu(I) complex $[Cu_3(4,4\text{-terpy})_2(C_2H_4)_2](BF_4)_3$ (**1**) and 1D zigzag chain Cu(I) coordination polymer $[Cu(4,4\text{-terpy})(C_2H_4)]PF_6\}_n$ (**2**) depending on counter anions.
Keywords : Cu complexes, C_2H_4 adducts, Coordination polymers, X-ray Crystal structures, multidentate nitrogen ligands

【目的】これまでキレート部位とターミナル部位を有する多座窒素配位子である2,2':5',4''-terpyridineや2,2':6',4''-terpyridineとCu(I)イオンを反応させると，合成溶媒や対アニオン選択的に多様なメタラマクロサイクリックや配位高分子錯体が自己組織化すること報告してきた(M. Maekawa et al, *Inorg. Chim. Acta*, **497**, 2019, 119088; **528**, 2021, 120628)。本研究では類縁配位子として2,2':4',4''-terpyridine (4,4-terpy)を新たに合成し，対アニオンの異なるCu(I)イオンと反応させ，新規なCu(I)-4,4-terpy/C_2H_4錯体の単離・単結晶化を試み，そのX線構造および性質を特徴付けた。

【実験・結果】(1) 2,2':4',4''-terpyridine (4,4-terpy)の合成. 4,4-terpyは無水トルエン中，$[Pd(PPh_3)_2]Cl_2$を触媒とし，4-bromo-2,2'-bipyridineと4-trimethylstannylpyridineを反応させ合成した (収率: 0.74 g, 61.0 %)。

(2) Cu(I)-4,4-terpy/C_2H_4錯体の合成および構造. C_2H_4雰囲気下，MeOH中，$[Cu(MeCN)_4]X$ (X=BF_4, PF_6)と4,4-terpyをモル比2:1で反応させ，反応溶液をエーテルで拡散させると，対アニオン選択的に$[Cu_3(4,4\text{-terpy})_2(C_2H_4)_2](BF_4)_3$ (**1**)の赤色結晶と$[Cu(4,4\text{-terpy})(C_2H_4)]PF_6\}_n$ (**2**)の黄色結晶が得られた。X線構造解析の結果，錯体**1**は2つの4,4-terpyがtail-to-tail形式を取り，ターミナル部位のCu(I)イオンは二配位構造を，またキレート部位のCu(I)イオンはC_2H_4が配位し三配位構造を取り，三核Cu(I)-4,4-terpy/C_2H_4錯体であることが明らかとなった(Fig. 1)。一方，錯体**2**は異なる2つの一次元ジグザグ鎖構造から構成されたCu(I)-4,4-terpy/C_2H_4高分子錯体であり，同形のいずれの鎖状構造も4,4-terpyはhead-to-tail形式を取り，4,4-terpyのキレート部位と橋かけ部位とC_2H_4が配位した四配位構造のCu(I)イオンが*c*軸に沿って，順次繋がった構造を有することが明らかとなった(Fig. 2)。

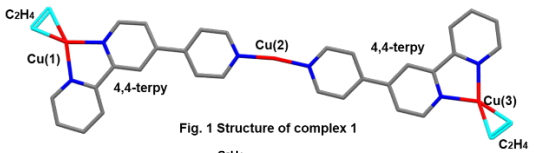


Fig. 1 Structure of complex 1

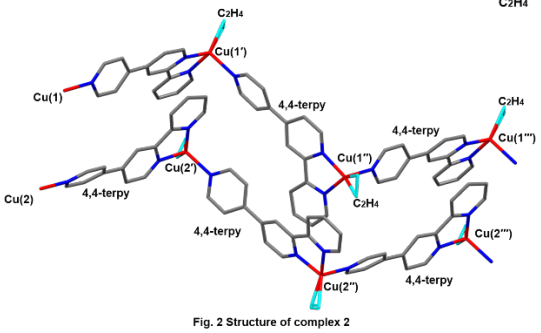


Fig. 2 Structure of complex 2

© The Chemical Society of Japan

バルビエ反応による六員環シラサイクル骨格の構築

(法政大院理工[1]・法政大生命[2])○野口香織[1]・津ヶ谷真唯[1]・河内敦[2]

Construction of Six-membered Silacycle Frameworks by Barbier Reaction ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Hosei University*, [2]*Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University*) ○Kaori Noguchi,[1] Mai Tsugaya,[1] Atsushi Kawachi[2]

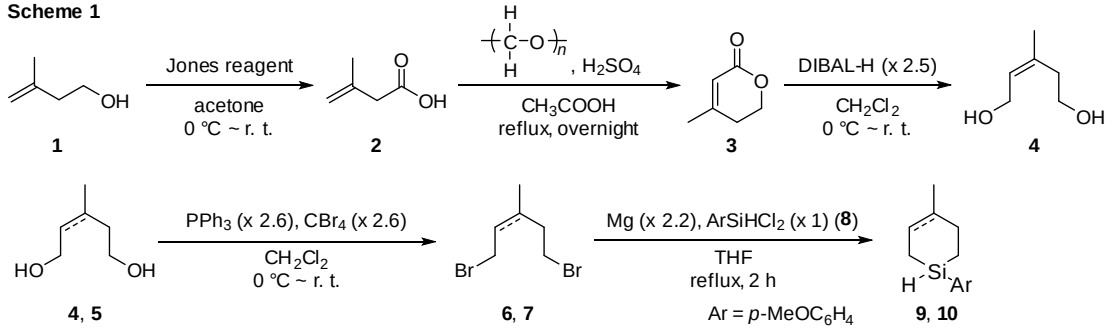
Six-membered cyclic compounds containing silicon atoms and their analogues are attracting attention from the viewpoint of pharmaceuticals and functional material synthesis. Here, we synthesized silacyclohexene and silacyclohexane frameworks **9** and **10** by Barbier reaction of a mixture of dibromopentene **6** or dibromopentane **7**, magnesium metal, and dichlorosilane **8**. The structures of **9** and **10** were determined by NMR spectroscopies and mass spectrometry. Dearylation-chlorination on the silicon atoms in **9** and **10** and introduction of organic groups will be also reported.

Keywords : Barbier Reaction; Silane; Silacyclohexane; Silacyclohexene; Cyclization Reaction

生物活性化合物の炭素原子をケイ素原子に置換する“silicon switch”が医薬品や機能性分子合成の分野で注目を集めている。環状モノテルペンは，リモネンなど多くの天然物の基本骨格を成している。今回我々は，このケイ素置換体である 1-シラ-3-シクロヘキセンおよび 1-シラ-3-シクロヘキサン骨格の構築をおこなった[1)]。

ホモアリルアルコール **1** を出発物質とし，Jones 酸化によりカルボン酸 **2** を得た。酢酸中でカルボン酸 **2**，パラホルムアルデヒド，硫酸を加熱還流することでラクトン **3** を得た。ラクトン **3** を DIBAL により還元しジオール **4** を得た。ジオール **4** および **5** をそれぞれジクロロメタン中，四臭化炭素，トリフェニルホスフィンと反応させ，ジブロモペンテン **6** およびジブロモペンタン **7** を得た。これらと金属マグネシウムおよびアリールジクロロシラン **8** を THF 中で混合し加熱することで(Barbier 反応)，1-シラ-3-シクロヘキセン **9** および 1-シラ-3-シクロヘキサン **10** を合成することに成功した。生成物の構造は各種 NMR スペクトルおよび質量分析により決定した。ケイ素原子上の脱アリール塩素化と有機基の導入についても検討したので併せて報告する。

Scheme 1



1) 津ヶ谷真唯，野口香織，河内敦，第 50 回有機典型元素化学討論会，PO-85（2023）.

© The Chemical Society of Japan

オリゴシラン末端へのアルキニル基の導入

（法政大院理工[1]・法政大生命[2]）○分目 瑞希[1]・河内 敦[2]

Introduction of Alkynyl Groups to the Ends of Oligosilanes

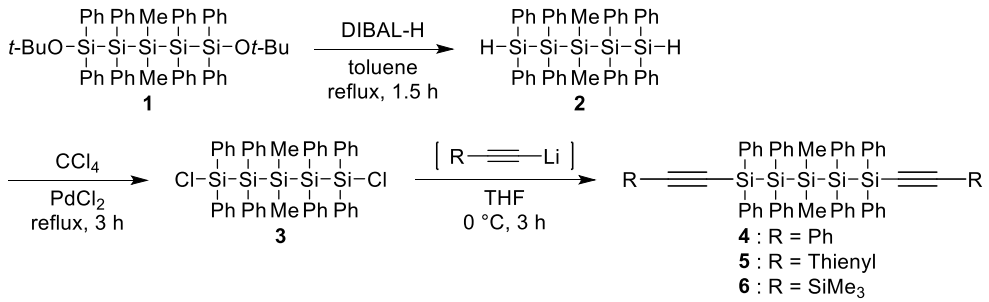
（[1]*Graduate School of Science and Engineering, Hosei University*, [2]*Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University*） ○Mizuki Wamme,[1] Atsushi Kawachi[2]

Oligosilanes have unique properties due to the σ-conjugation of Si-Si bonds. Our group has reported the synthesis of oligosilanes by the reaction of [2-(alkoxy)disilanyl]lithium with various chlorosilanes. In this study, we introduced alkynyl groups to the ends of oligosilanes for the purpose of expanding the conjugated system. Dihydropentasilane **2** was prepared by reduction of di(*tert*-butoxy)pentasilane **1** with DIBAL-H. Dichloropentasilane **3** was obtained from chlorination of **2**. α,ω-Bis(phenylethynyl, thienylethynyl, or silylethynyl) pentasilanes **4-6** were prepared by reaction of the corresponding lithium acetylides and dichloropentasilane **3**. UV-vis absorption spectroscopy and TD-DFT calculations of the bis(alkynyl)pentasilanes were performed.

Keywords : Oligosilane; σ-Conjugation; UV-vis Spectra; TD-DFT Calculation

当研究室ではこれまでに[2-(アルコキシ)ジシラニル]リチウムと種々のクロロシランとの反応によるオリゴシランの合成を報告している[1)]。本研究では共役系の拡張を目的として，ペンタシラン末端へのフェニルエチニル，チエニルエチニルおよびシリルエチニル基の導入をおこなった。DIBAL-H でジ(*tert*-ブトキシ)ペンタシラン **1** を還元することで，ジヒドロペンタシラン **2** を得た(Scheme 1)。これをパラジウム触媒存在下で四塩化炭素と加熱還流することで，ジクロロペンタシラン **3** を得た。各種リチウムアセチリドとジクロロペンタシラン **3** との反応により，α,ω-ビス(アルキニル)ペンタシラン **4-6** の合成をおこなった。得られたビス(アルキニル)ペンタシラン **4-6** の UV-vis スペクトル測定と TD-DFT 計算をおこなった。

Scheme 1



1） Matsuo, T.; Yamaguchi, T.; Hirohata, T.; Nakamoto, M.; Yamamoto, Y.; Maeda, Y.; Kawachi, A. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2021**, 4096-4102.

© The Chemical Society of Japan

シリレン架橋パラジウム 6 核クラスターへのチオラート導入と機能開拓

(中央大理工[1]・東大生研[2]・JST さきがけ[3]) ○須田鉄郎[1]・砂田祐輔[2,3]
Development of thiolate-introduced palladium hexanuclear cluster supported by silylene ligands ([1]Faculty of Science and engineering, Chuo University, [2]Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, [3]JST PRESTO) ○Tetsuro Suda,[1] Yusuke Sunada[2,3]

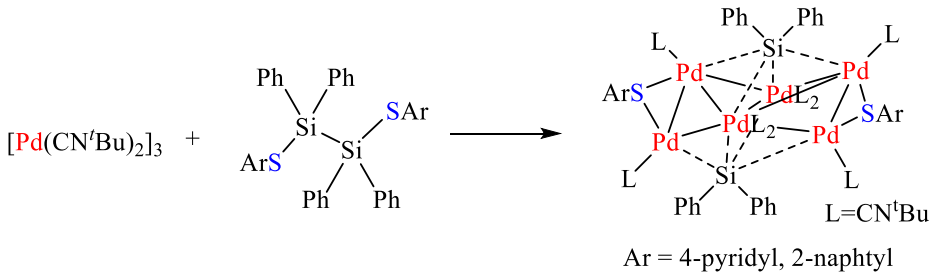
We have focused on the synthesis of metal clusters bearing organosilicon ligands, and their catalytic functions in organic synthesis. In our previous study, it has been discovered that hexanuclear palladium cluster supported by both Cl and silylene ligands was found to be facilely synthesized by the reaction of $[Pd(CN^tBu)_2]_3$ and $Si_2Ph_4Cl_2$.[1]

In this presentation, we wish to describe the synthesis of a silylene-bridged hexanuclear palladium cluster in which thiolate ligands were introduced in an aforementioned hexanuclear palladium cluster. In addition, structural details of the obtained cluster as well as its functions will also be reported.

Keywords : Palladium; Cluster; Silylene; Insertion; Thiolate ligand

当研究室では、有機ケイ素配位子を有する金属クラスターの合成およびその触媒機能開発に関する研究を行ってきた。特に、低原子価遷移金属種の Si-Si 結合への挿入活性に立脚した金属クラスター合成を行っている。例えば、cyclotetrasilane への低原子価 Pd 種の挿入により得られる平面状 Pd4 核クラスターが、アルケンの水素化に対し高活性を示すことを見出している。さらに最近、パラジウム前駆体として $[Pd(CN^tBu)_2]_3$、ケイ素化合物として $Si_2Ph_4Cl_2$ を反応させることでシリレンおよび塩素架橋配位子を有するパラジウム 6 核クラスターの合成を報告した。本研究では、disilane 内に事前にチオラート部位を導入した $Si_2Ph_4(SR)_2$ (R=4-pyridyl, 2-naphtyl)と $[Pd(CN^tBu)_2]_3$ との反応から、チオラート部位を有するパラジウム 6 核クラスターの合成を行った(Scheme 1)。本反応では、定量的に 6 核クラスターのみが得られることを NMR スペクトルによる反応追跡から明らかにしている。得られたクラスターの構造や反応性についても併せて報告する。

(1) Shimamoto, K.; Sunada, Y., *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3761–3765.



Scheme 1. Synthesis of Pd6 clusters supported by both thiolate and silylene ligands.

© The Chemical Society of Japan

Substitution reactions of cobalt cubane complexes by bridging bis-pyridine molecules

(*Graduate School of Science and Technology, Meijo University*) ○Wataru Ishikawa, Toshi Nagata

Keywords: Cobalt Cubane, Pyridine, Ligand Exchange

Background. Cobalt cubane complexes (such as $Co_4O_4(OAc)_4(py)_4$) have attracted much attention as candidate for water oxidation catalyst in artificial photosynthesis system.[1] The feature of these complexes is that they are capable of cooperative actions of multiple cobalt centers, and they can be treated as well-defined molecules from a synthetic point of view. We aim to synthesize highly functional molecules based on the cobalt cubane structure. In order to establish synthetic strategies, we carried out substitution reactions on cobalt cubane complexes by bridging bis-pyridine molecules.

Synthesis. The cobalt cubane complexes are prepared from $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, CH_3COONa, pyridine derivative and 30% hydrogen peroxide by stirring under reflux for 4 h in methanol.[2] Substitution reactions were conducted by stirring cobalt cubane complexes and pyridine derivatives under reflux for 16 h in CH_3CN.

Results and discussion. We tried to synthesize $Co_4O_4(OAc)_4(DMAP)_4$ (Y=N$(CH_3)_2$) by substitution reactions (Figure 1). When $Co_4O_4(OAc)_4(py)_4$ (X=H) was used as the starting material, the product contained much impurities as revealed by ^{1}H NMR. On the other hand, when $Co_4O_4(OAc)_4(4\text{-CNpy})_4$ (X=CN) was used as the starting material, the reasonably pure product was obtained in 42% isolation yield. These results suggested that substitution reaction proceeded smoothly when the pyridine derivative in the starting material had an electron-withdrawing group. We also synthesized $Co_4O_4(OAc)_4(4\text{-MeOpy})_4$ (Y=OMe) and $Co_4O_4(OAc)_4(4\text{-Mepy})_4$ (Y=Me) by substitution reactions of $Co_4O_4(OAc)_4(4\text{-CNpy})_4$ (X=CN) (Figure 1). The isolated yields of the products were 64% and 31%, respectively. These results suggested that the pyridine derivatives that had electron-donating groups substituted smoothly. Finally, we synthesized cobalt cubane complexes with bridging structure by substitution reactions of $Co_4O_4(OAc)_4(4\text{-CNpy})_4$ and bpop (1,3-bis(4-pyridyloxy)propane). After column chromatography, the product was obtained in 15% isolated yield (Figure 2).

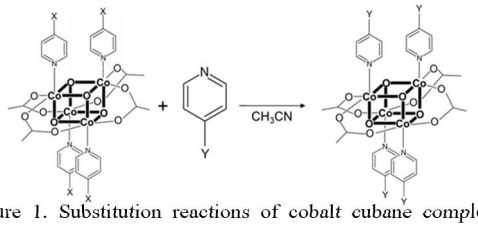


Figure 1. Substitution reactions of cobalt cubane complexes

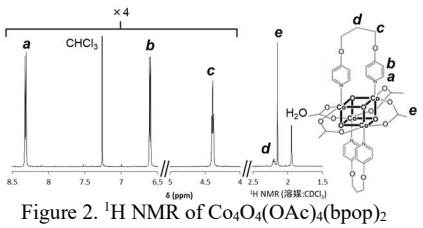


Figure 2. ^{1}H NMR of $Co_4O_4(OAc)_4(bpop)_2$

1) N. S. McCool *et al*., *J. Am. Chem. Soc.,* **2011**, *133*, 11446-11449.

2) R. Chakrabarty *et al*., *Inorg. Chem.,* **2007**, *46*, 9450-9462.

© The Chemical Society of Japan

ベンゾジアザボロラニル基を有するシリルリチウムの合成研究

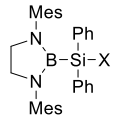
（法政大院理工[1]・法政大生命科学[2]）○角石 凱[1]・河内 敦[2]

Synthetic Study of Silyllithium Bearing Benzodiazaborolanyl Group（[1]*Graduate School of Science and Engineering, Hosei University*, [2]*Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University*）○Gai Kadoishi,[1] Atsushi Kawachi[2]

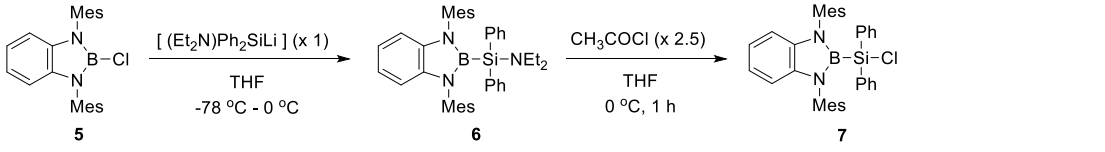
We previously reported the preparation and reactions of boron-substituted silyllithium **2** bearing cyclic diaminoboryl group. Here, we report the preparation of silyllithium **4** bearing benzodiazaborolanyl group. (Borylsilyl)stannane **3** as the precursor of **4** was prepared in a manner similar to that of **1**. Reaction of **3** with *n*-BuLi afforded boron-substituted silyllithium **4**, which was reacted with chlorotrimethylsilane to afford disilane **8**.

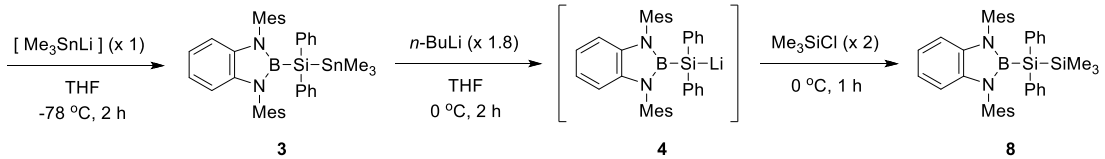
Keywords ; Silyllithium, Silylstannane, Borylsilane, Silane, Borane

われわれは昨年の日本化学会春季年会で，シリルスタンナン **1** のスズ-リチウム交換反応によるホウ素置換シリルリチウム **2** の合成と反応について報告している[1)]。今回，同様の手法により，ベンゾジアザボロラニル基を有するシリルスタンナン **3** からシリルリチウム **4** を合成することに成功したので報告する。クロロボラン **5** を(アミノシリル)リチウムと反応させることでアミノボリルシラン **6** を合成し，**6** を官能基変換することでクロロボリルシラン **7**，シリルスタンナン **3** を合成した。シリルスタナン **3** を *n*-ブチルリチウムと THF 中，0℃で 2 時間反応させたところホウ素置換シリルリチウム **4** が生成した。これをクロロシランで捕捉することで，ホウ素置換ジシラン **8** を得た。



1: X = $SnMe_3$
2: X = Li





1) 小和田雄太，河内敦，日本化学会第 103 春季年会，K503-2am-06 (2023).

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of Copper Complexes of Dipicolylamines with Various Degrees of Steric Hindrance and Their Electrochemical Behaviors

(Graduate School of Science and Technology, Meijo University) ○Yumiko Kitamura, Toshi Nagata

Keywords: Copper complex, Dipicolylamine, Steric Hindrance

Introduction. Cu(I) complexes with dipicolylamine derivative ligands have been reported to possess interesting reactivity, such as reduction of carbon dioxide [1]. In this study, 15 copper complexes were synthesized with dipicolylamine derivatives having primary to tertiary alkyl groups on amine nitrogen ($[L_RCu(I)(CH_3CN)]$, $[L_RCu(I)Cl]$, $[L_RCu(II)Cl_2]$, $[L_RCu(II)Cl](ClO_4)$, $[L_RCu(II)(ClO_4)_2]$; L = ligand, R = *n*-Pr, *i*-Pr or *t*-Bu), and their redox properties were evaluated.

Synthesis. L_{tBu} (*t*-butyldipicolylamine) was obtained by overnight reaction of 2-chloromethylpyridine hydrochloride, *t*-butylamine, K_2CO_3, and KI in CH_3CN. L_{iPr} and L_{nPr} ligands were obtained by reaction of 2-pyridine carboxyaldehyde, *i*-propyl- or *n*-propylamine, and sodium triacetoxyborohydride in CH_2Cl_2 for 18 h. Cu(I) complexes were obtained by stirring the corresponding ligands with $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ or CuCl in CH_3CN for 1 h. Cu(II) complexes were obtained by heating the ligands with $CuCl_2$ or $Cu(ClO_4)_2$-$6H_2O$ in MeOH at reflux overnight. The structures of Cu(II) complexes were determined by X-ray structure analysis (Fig. 1a), whereas the structures of Cu(I) complexes were estimated by quantum chemical calculations (Fig. 1b).

Electrochemistry. The voltammograms of $[L_RCu(II)Cl](ClO_4)$ for the three ligands are shown in Fig. 2. The Cu(I) state becomes more stable with the alkyl group having larger steric hindrance of the ligand. The similar tendency was found for the other complexes synthesized in this study.

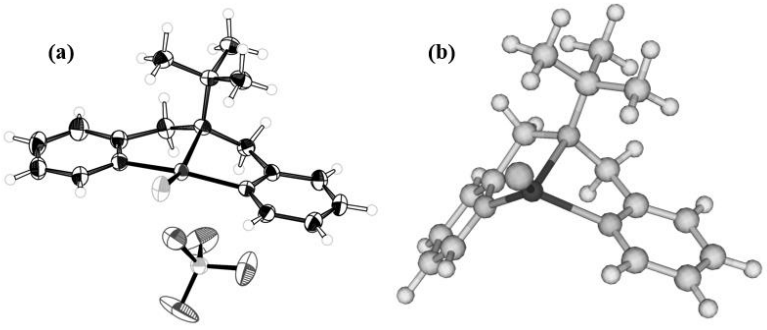


Figure 1 (a) X-ray structure of $[L_{tBu}Cu(II)Cl](ClO_4)$ (b) Calculated structure of $[L_{tBu}Cu(I)Cl]$

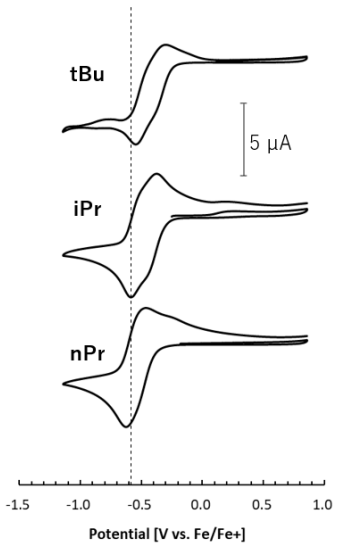


Figure 2 Voltammograms of $[L_RCu(II)Cl](ClO_4)$

[1] Angamuthu. R.; Byers. P.; Lutz. M.; Spek. A. L.; Bouwman. E., *Science*, **2010**, *327*, 313-315.

© The Chemical Society of Japan

電子供与性ジアミド配位子を導入した低原子価コバルト錯体の合成および分子内 C-H 結合活性化

（阪大院理）○小林 翠穂・畑中 翼・舩橋 靖博

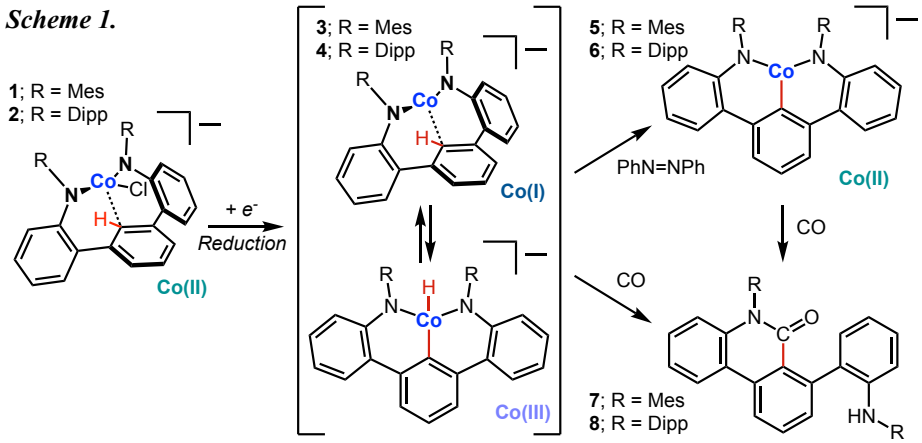
Synthesis and Intramolecular C–H Bond Activation of Low-valent Cobalt Complexes Supported by Electron-Donating Diamide Ligands (*Osaka Univ.*) ○Suiho Kobayashi, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

To achieve stoichiometric C–H bond activation by low-valent cobalt, we performed synthesis and reactions of cobalt complexes having terphenyl diamide ligands. The cobalt(II) complexes **1** and **2** were synthesized by reaction of cobalt chloride with potassium salts of the ligands. Reduction of complexes **1** and **2** was found to provide anionic cobalt(I) complexes **3** and **4**, respectively. Reactions of the reduced complexes **3** and **4** with azobenzene resulted in C–H bond cleavage to form cobalt(II) complexes **5** and **6**. Furthermore, reactions of the complexes **3**-**6** with CO were found to afford C–C/C–N bond formation between the ligands and CO to produce organic compounds **7** or **8**.
Keywords : C-H Bond Activation; Coordinatively Unsaturated Complexes; Electron-donating Ligands; Low-valent Cobalt; Oxidative Addition

低原子価コバルト錯体は、C–H 結合活性化における有用な触媒として注目を集める一方、同じく重要となる量論反応については報告例が限られている。本研究では、低原子価コバルト錯体による量論的 C–H 結合活性化を観察するために、ターフェニルジアミド配位子を有するコバルト錯体の合成と反応を行った。

窒素原子上の置換基が異なる 2 種類の配位子のカリウム塩に対して塩化コバルトを反応させることで Co(II)錯体 **1**、**2** をそれぞれ得た。さらに、得られた錯体の還元反応を行うことで、アニオン性 Co(I)錯体 **3** および **4** を得ることができた(**Scheme 1**)。錯体 **3** や **4** にアゾベンゼンを作用させた場合には分子内 C–H 結合切断反応が進行し錯体 **5**、**6** が得られること、また CO を作用させた場合には C–H 結合修飾反応が進行し有機化合物 **7**、**8** が得られることがわかった。以上の反応から、錯体 **3** や **4** は溶液状態において可逆的な C–H 結合切断反応を起こしていることが示唆された。

Scheme 1.



© The Chemical Society of Japan

オキソーモリブデン二核錯体($(^tBuC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$)のシリル化反応

(福島大共生システム理工[1]) ○早川 武流[1]・猪俣 慎二[1]
Silylation of an oxo-molybdenum dimeric complex ($(^tBuC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$) (*[1]Faculty of Symbiotic System Science, Fukushima University)* ○Takeru Hayakawa,[1] Shinji Inomata [1]

Oxo-molybdenum complexes can serve as models for metal-containing proteins such as a molybdenum oxidase.[1)] Previously, we succeeded the synthesis of organometallic type oxo-molybdenum complexes $(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$, from thermal reaction of $(RC_5H_4)_2Mo_2(CO)_6$ (R = H, Me, ^{t}Bu, $SiMe_3$) with grey selenium.[2)] We report here the reactivity of an oxo complex $(^tBuC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ towards trimethylchlorosilane.

The reaction of $(^tBuC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ with two equiv. of Me_3SiCl in xylene at room temperature afforded a complex $[(^tBuC_5H_4)_2Mo_2Se_2(OSiMe_3)_2]^{2+}(Cl^-)_2$ in 46% yield, in which both oxo ligands were silylated. In the IR absorption spectrum, the Mo=O stretching band at 892 cm^{-1} observed in the starting material disappeared and a Si-O stretching band newly appeared at 1153 cm^{-1}. Interestingly, the product was easily hydrolyzed to give the starting oxo-molybdenum complex in 53% yield.
Keywords : Molybdenum complex; Oxo complex; Silylation

オキソーモリブデン錯体は，モリブデンオキシダーゼ等のモデル錯体となりうる，生物無機化学的に重要な化合物である。[1)]我々は，モリブデンカルボニル二核錯体$(RC_5H_4)_2Mo_2(CO)_6$ (R = H, Me, ^{t}Bu, $SiMe_3$)と灰色セレンとの熱反応により，2 つのオキソモリブデン部位($(RC_5H_4)Mo=O$)が 2 つのセレニド配位子で架橋された有機金属型の二核錯体$(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ の合成を報告している。[2)]今回，$(^tBuC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ とトリメチルクロロシランの反応について報告する。

キシレン中室温で反応を行ったところ，2 つのオキソ配位子がどちらもシリル化された二核錯体$[(^tBuC_5H_4)_2Mo_2Se_2(OSiMe_3)_2]^{2+}(Cl^-)_2$ が収率 46%で得られた。赤外吸収スペクトルは，出発物質でみられた 892 cm^{-1} の Mo=O 伸縮振動が消失し，1153 cm^{-1} に Si-O 伸縮振動があらわれた。また，生成物は容易に加水分解され，出発物質であるオキソーモリブデン二核錯体が収率 53%で得られることがわかった。

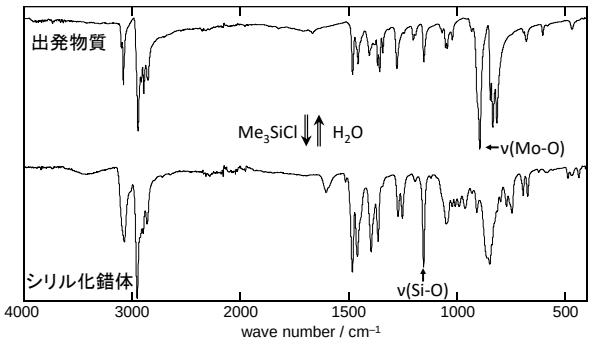


図　赤外吸収スペクトルの変化

1) Donahue, J. P.; Goldsmith, C. R.; Nadiminti, U.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12869
2) Takeru Hayakawa, Tsugiko Takase, Shinji Inomata, The 103rd CSJ Annual meeting (2023)

© The Chemical Society of Japan

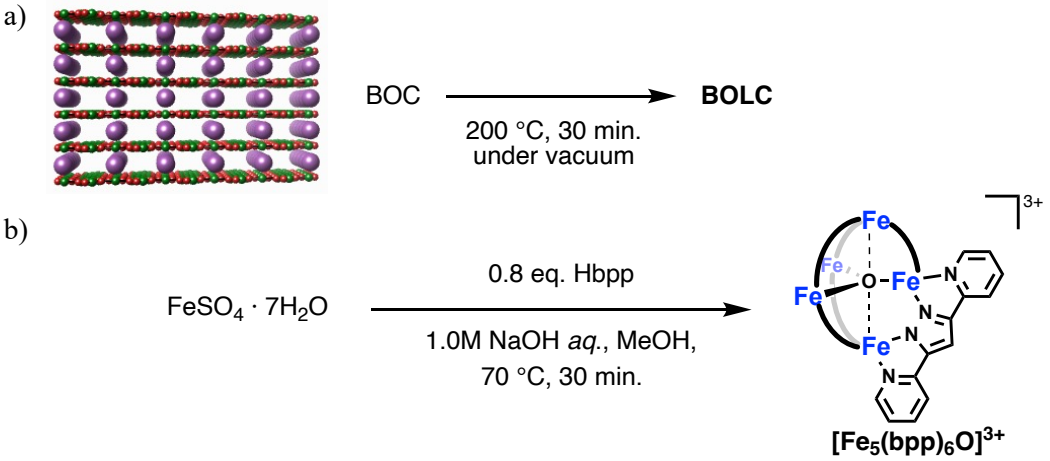
Redox Properties of a Composite Material of Boron-oxide Layers and a Pentanuclear Cluster

([1]*Osaka University,* [2]*Heidelberg University,* [3]*Tokyo Institute of Technology,* [4]*JST PRESTO*)
○ Nicole Sallier de la Tour[1,2], Maho Imai[1], Tetsuya Kambe[1], Yutaka Saga[1], Mio Kondo[1,3,4], Shigeyuki Masaoka[1]

Keywords: Multinuclear metal complex, Boron-oxide layers, Redox activity

The boron oxide layer is a new type of inorganic material with liquid crystallinity, anisotropic electron transfer and high thermal stability.[1] The reduction and oxidation properties are essential for tuning the electronic properties of the two-dimensional structure.[2] In this work, we have investigated oxidation or reduction properties of a boron oxide layer by combining it with a pentanuclear iron cluster. The pentanuclear iron cluster with highly promising catalytic activity has been reported by our group, demonstrating multi-step redox behavior.[3]

The boron oxide liquid crystal (BOLC) is achieved by heating the boron oxide crystal (BOC) (Scheme 1a). The preparation of the pentanuclear iron cluster was conducted as follows with bpp^- ligands (Hbpp: 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole) (Scheme 1b). This study investigates the chemical and electronic interactions between the boron oxide layer and the pentanuclear iron cluster using cyclic voltammetry, revealing notable changes in the redox properties of both materials.



Scheme 1. Preparations of a) boron oxide liquid crystal and b) $[Fe_5(bpp)_6O]^{3+}$.

[1] T. Kambe, S. Imaoka, M. Shimizu, R. Hosono, D. Yan, H. Taya, M. Katakura, H. Nakamura, S. Kubo, A. Shishido, K. Yamamoto, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1037.[2] T. Kambe, H. Nishihara, K. Yamamoto, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 15297–15302. [3] M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature* **2016**, *530*, 465–468.

© The Chemical Society of Japan

強い電子的相互作用を有する異種金属多核錯体の合成および物性評価

(阪大院工[1]・東工大院理[2]・JST さきがけ[3]) ○長谷川 暉[1]・坂本 雅也[1]・友田 美紗[1]・嵯峨 裕[1]・神戸 徹也[1]・近藤 美欧[1,2,3]・正岡 重行[1]
Synthesis and properties of heterometallic multinuclear complexes with an intense electronic interaction among metal centers ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Univ.;* [2]*School of Science, Tokyo Institute of Technology;* [3]*JST PRESTO*) ○ Akira Hasegawa[1] ・ Masaya Sakamoto[1] ・ Misa Tomoda[1] ・ Yutaka Saga[1] ・ Tetsuya Kambe[1] ・ Mio Kondo[1,2,3] ・ Shigeyuki Masaoka[1]

Heterometallic multinuclear complexes can exhibit specific functions including reactivities, magnetic properties, and luminescence properties. Such properties can be tuned by the kind of metal ions with the arranged positions. In this work, we have investigated heterometallic multinuclear complexes with ruthenium ions, including Ru_2Cu_3, Ru_2Cu_2, Ru_2Cu_2Zn, Ru_2CuZn and Ru_2Ni_3 with bpp^- ligands (Hbpp = 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazole). In our presentation, we report on the synthesis by using the metal-substitution method with tetrabutylammonium hydroxide as a base and properties of prepared complexes.
Keywords: Heterometallic Multinuclear Complex; Substitution of Metal Ions

異種金属多核錯体は多電子の移動に起因した特異な反応性・磁気特性および光物性等が発現できる物質であり、構成する金属イオンの種類・配置を制御することで新規機能の発現や電子物性の精密な制御が期待できる。今回、Tetrabutylammonium Hydroxide (TBAOH)を用いた金属イオンの置換手法を駆使することで、Ru イオンを含む異種金属多核錯体：**Ru_2Cu_3**, **Ru_2Cu_2**, **Ru_2Cu_2Zn**, **Ru_2CuZn**, **Ru_2Ni_3** を架橋配位子である 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp)を用いて構築した。

まず、$RuCl_3 \cdot nH_2O$ と Hbpp を反応させ、単核錯体$[Ru(Hbpp)_3](ClO_4)_2$ を得た[1]。得られた錯体を Cu^{2+}と反応させ、$[Ru_2Cu_3OH(bpp)_6](ClO_4)_3$ (**Ru_2Cu_3**)を合成した (Fig. 1)。

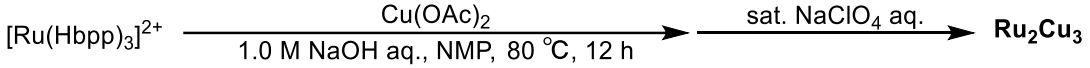


Fig. 1 **Ru_2Cu_3** の合成スキーム

次に、TBAOH の処理により生成した欠損四核錯体 **Ru_2Cu_2** を Zn^{2+}と反応させ、**Ru_2Cu_2Zn** を合成した。そして、塩基処理により、欠損４核錯体 **Ru_2CuZn** が得られていることが ESI-TOF-MS により示唆された。これを駆使した５種金属混合型５核錯体 **$RuCuZnM^1M^2$** (Fig. 2)の合成について検討した。中央部分の金属を Ni に変更した **Ru_2Ni_3** についても合成し、その金属脱離特性についても検討した。当日は、これら多核金属錯体の合成および反応性を含む物性の評価について発表する。

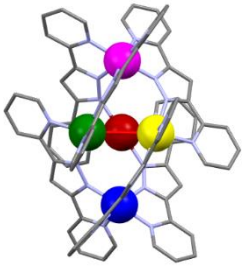


Fig. 2 異種金属五核錯体

1) H. Izu et al., ChemRxiv Preprint, DOI: 10.33774/chemrxiv-2021-n3jtl.

© The Chemical Society of Japan

四価金属カチオンとテトラカルボン酸を用いた新規配位高分子の合成

（東理大[1]）○久住 遥香[1]・貞清 正彰[1]
Synthesis of a Novel Metal–Organic Framework Consisting of Tetravalent Metal Cation and Tetracarboxylate Ligand ([1]*Tokyo University of Science*) ○ Haruka Kusumi,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Metal–organic frameworks (MOFs) are the porous solids constructed by metal ions or metal oxide clusters and organic ligands. MOFs have various porous structures and have been applied for gas storage, separation, and catalysis in recent years. Therefore, thermal and chemical stabilities are important for diverse applications. MOFs constructed with tetravalent metal ions have been widely studied because of their excellent thermal and chemical stabilities. However, there are not many reports on various structures of MOFs with tetravalent metal ions. In this study, we synthesized a novel Zr-based MOF with a tetracarboxylate ligand, TCPP (Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin). The obtained samples were identified by X-ray powder diffraction (XRPD) and nitrogen adsorption isotherms measurements. Results of XRPD showed that a novel framework was formed. Nitrogen adsorption isotherm measurements at 77 K also indicated the apparent porosity of the novel compound.
Keywords : Metal–organic framework; Porous solid

金属イオンまたは金属酸化物クラスターと架橋配位子が自己組織化することにより形成される構造体は配位高分子(PCP または MOF)として知られている。MOF は、その多様な細孔構造を用いて、ガス貯蔵、分離、触媒などへの応用が期待され、近年盛んに研究されている。熱的・化学的安定性は様々な分野で MOF を利用する際に重要な要素となるが、これまでの研究から、高価数の金属カチオンを用いた MOF は優れた熱的・化学的安定性を示す傾向があることが知られている[1)]。一方で、MOF は二価および三価の金属カチオンを用いたものが多く、これらと比較して四価金属カチオンにより骨格構造が構築された多孔性 MOF の報告例は未だ限られている。本研究では、Zr^{4+}とテトラカルボン酸である TCPP (Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin)を用いた新規な多孔性 MOF の合成を試みた。合成した試料は粉末 X 線回折(XRPD)測定、窒素吸着等温線測定等を用いて同定した。様々な合成条件で合成を行ったところ、原料および既存の MOF とは異なる XRPD パターンを示す試料が確認され、新規 MOF(化合物 1)の合成が示唆された。77 K における窒素吸着等温線測定を行った結果(図 1)、低圧部分から多量の吸着を示したことから、合成した試料が多孔性を有していることが確認された。

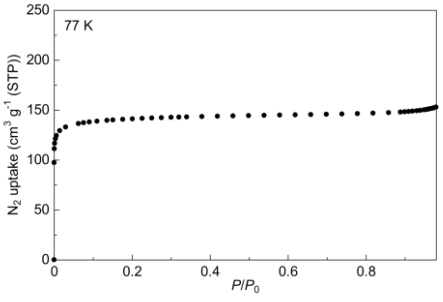


図 1. 化合物 1 の窒素吸着等温線

1) J. H. Cavka, S. Jakobsen, U Olsbye, et al., *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, *130*, 13850-13851.

© The Chemical Society of Japan

ジエチルスルフィドが配位した非対称白金複核錯体の構造と多核反応性

(岐阜大工[1]・岐阜大院自然科技[2]) ○宮村 洵之介[1]・金森 章太[2]・植村 一広[1]

Synthesis, structure, and multinuclear reactivities of unsymmetrical dinuclear platinum complex containing diethyl sulfides as co-ligands

([1]*Faculty of Engineering, Gifu University*, [2]*Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University*) ○Junnosuke Miyamura,[1] Shota Kanamori,[2] Kazuhiro Uemura[1]

Toward the multinuclear one-dimensional compounds with metal-metal bonds, we have tried to synthesize mononuclear platinum complex containing diethyl sulfide (Et_2S) as co-ligands, because it is possible to be removed- in the synthetic process. According to the previous report, *cis*-$[Pt(Et_2S)_2Cl_2]$ was synthesized, which was stirred with $AgNO_3$ in H_2O. After removing white powder, the addition of *cis*-$[Pt(piam)_2(NH_3)_2]$ (piam = pivalamidate) and excess $NaClO_4$ afforded dinuclear *cis*-$[Pt_2(piam)_2(NH_3)_2(Et_2S)_2](ClO_4)_2$. Each Pt is bridged by two piam ligands with Pt---Pt distance of 3.1317(5) Å, where one Pt are coordinated with two NH_3, and the other is with two Et_2S as co-ligands.

Keywords : Dinuclear Complex; Unsymmetrical; Ligand Exchange; Multinucleation;

我々は、白金にアンモニアとピバルアミダートが 2 つずつ配位した、*cis*-$[Pt(piam)_2(NH_3)_2]$ (piam = pivalamidate)を用いて、一次元多核化を検討している。この白金単核錯体は配位フリーの酸素原子が他の金属を補足するため、容易に複核および三核化することが可能である。本研究では、アンモニアの替わりに、脱離可能なジエチルスルフィド（Et_2S）を補助配位子に、同様の白金単核錯体および多核化を検討した。既報を参考に、*cis*-$[Pt(Et_2S)_2Cl_2]$を合成した。H_2O 中で 2 等量の硝酸銀を加え、析出した白色粉末を除去後、*cis*-$[Pt(piam)_2(NH_3)_2]$を加え、過剰量の $NaClO_4$ を加えると緑色粉末が析出した。この緑色粉末を再結晶し、単結晶 X 線構造解析したところ、複核錯体の $[Pt_2(piam)_2(NH_3)_2(Et_2S)_2](ClO_4)_2$（図 1）であった。白金は 2 つの piam で架橋され、白金間距離は 3.1317(5) Å であった。また、片方の白金には 2 つの NH_3 が、他方には 2 つの Et_2S が配位した非対称構造であり、白金の酸化数は＋2 と考えられる。さらに、銅との三核化、さらなる多核化の検討結果も発表する予定である。

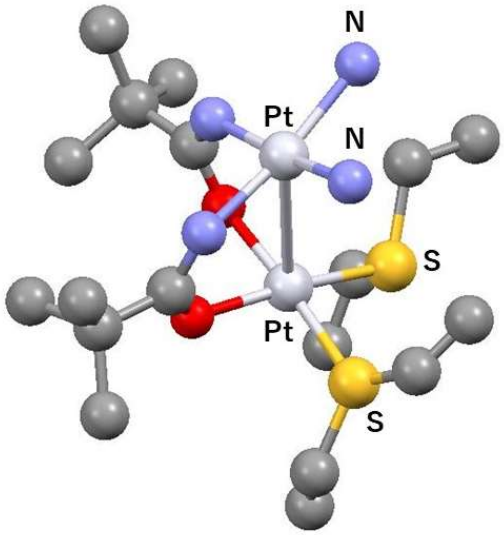


図 1 の結晶構造

1) W. Chen, K. Matsumoto, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *342*, 88–96, K. Uemura, K. Yamasaki, K. Fukui, K. Matsumoto, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 2623–2630.

© The Chemical Society of Japan

直座状四座ホスフィン配位子に支持された銅９核ヒドリドクラスターの合成

（奈良女子大学）○島田 円香・小村 優理花・坂部 靖奈・中島 隆行・棚瀬 知明

Synthesis of Cu9 Hydride Clusters Supported by Linear Tetraphosphine Ligand (*Nara Women's University*) ○Madoka Shimada, Yurika Komura, Seina Sakabe, Takayuki Nakajima, Tomoaki Tanase

Reaction of *meso*-**L** with Cu^{I} salts, PPh_3, and $NaBH_4$ in MeCN/MeOH gave copper hydride cluster $[Cu_9H_7(meso\text{-}\mathbf{L})_3]X_2$ (**1**). Furthermore, complex **1** reacted with $LiBH_4$ in THF to form $[Cu_9H_8(meso\text{-}\mathbf{L})_3]X$ (**2**). X-ray crystallography confirmed that complexes **1** and **2** had similar structures, and their hydride positions were determined by DFT calculations. Variable temperature NMR showed the fluxional behavior of hydride ligands only in the case of **1**.

Keywords : Copper, Hydride, Metal Cluster, Phosphine Ligand

貴金属の代替材料として安価な銅を用いた銅ヒドリドクラスターは，水素化反応，CO_2 還元反応などの触媒反応への応用や水素貯蔵材料設計への可能性から近年注目されている。

当研究室では，多座ホスフィン配位子を用いた銅ヒドリドクラスターの合成並びに，それらを触媒とするギ酸分解反応や CO_2 の水素化反応などの反応開発を行っている [1]。本研究では、四座ホスフィン配位子 *meso*-dpmppp (*meso*-**L**) を支持配位子とする２種類の銅９核ヒドリドクラスターの合成を行った (**Figure 1**)。*meso*-**L** を Cu^{I}塩, PPh_3, $NaBH_4$ と MeCN/MeOH で反応させると$[Cu_9H_7(meso\text{-}\mathbf{L})_3]X_2$ (**1**) (X = PF_6, BF_4) が生成し，**1** に THF 中 $LiBH_4$ を反応させることで$[Cu_9H_8(meso\text{-}\mathbf{L})_3]X$ (**2**) が得られた (**Scheme 1**)。X 線結晶構造解析から錯体 **1** と **2** は類似構造を有することが分かり，各々のヒドリドは DFT 計算により位置決定を行った。温度可変 NMR の測定により，錯体 **1** のヒドリドのみ動的挙動がみられた。

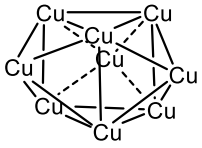
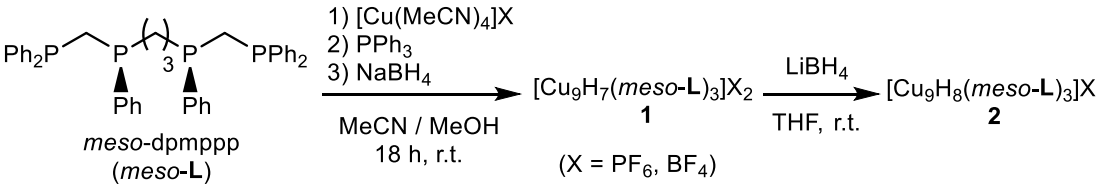


Figure 1.
Metal framework of **1** and **2**.



Scheme 1.

1) T. Nakajima, K. Nakamae, Y. Ura, and T. Tanase, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *23*, 2211-2226.

© The Chemical Society of Japan

新規シッフ塩基型[2+2]環状体の合成と金属蛍光センサー評価

（東電大工）○松岡　みちる・宮坂　誠

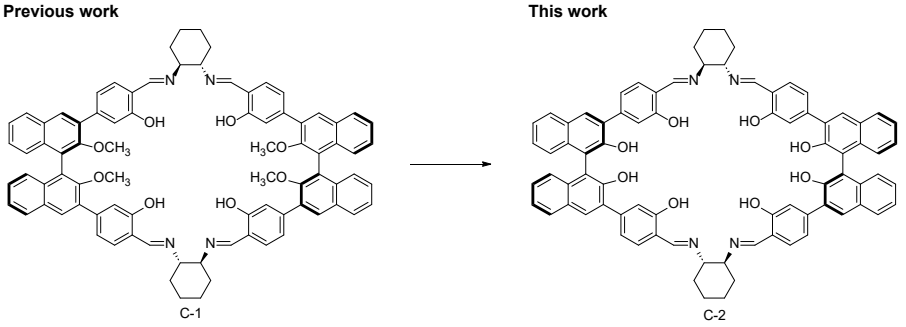
Synthesis and Evaluation as Metal Fluorescent Sensor of Novel Schiff Base [2+2] Macrocycles (*School of Engineering, Tokyo Denki University*) ○Michiru Matsuoka, Makoto Miyasaka

Schiff bases are easily synthesized by the dehydration-condensation reaction of amine and carbonyl compounds, and bind to metal ions via the nitrogen atom of the azomethine group to function as a sensor. In addition, a Schiff base cyclic compound composed of a diamine and a dicarbonyl compound forms a chelate complex with a metal ion and stabilizes it. Therefore, they have been extensively studied as fluorescent chemical sensors in recent years due to their ease of operation and high sensitivity. In our laboratory, we have synthesized Schiff base type cyclic compounds composed of 1,2-cyclohexanediamine and (*R*)-1,1'-bi-2-naphthol and evaluated their metal coordination ability. In this study, we synthesized a new cyclic compound in which the methoxy moiety of the binaphthol moiety was changed to a hydroxy moiety, and evaluated the metal coordination ability of the new cyclic compound.

Keywords; Schiff Base; Macrocyclic Compound; Complex; Fluorescence Sensor

シッフ塩基はアミンとカルボニル化合物の脱水縮合反応で容易に合成でき、アゾメチン基の窒素原子を介して金属イオンと結合しセンサーとして機能する。また、ジアミンとジカルボニル化合物で構成されるシッフ塩基型環状体は、金属イオンとキレート錯体を形成し安定化する[1]。このことから、近年操作の容易さや高感度の点で蛍光化学センサーとして幅広く研究されている[2]。

当研究室では、1,2-シクロヘキサンジアミンと(*R*)-1,1’-ビ-2-ナフトールからなるシッフ塩基型環状体 **C-1** の合成および金属配位能を評価してきた。本研究では、ビナフトール部位のメトキシ基部分をヒドロキシ基に変更した新規環状体 **C-2** の合成及び金属配位能を報告する。



1) J. K. Kapoor *et al., Inorganica Chemica Acta,* **2023***, 546*, 121300.
2) D. Ezhumalai *et al., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* **2018***, 199,* 209-219.

© The Chemical Society of Japan

ターピリジン骨格により構築した鉄錯体$[Fe(tppz)_2]^{2+}$の合成と構造

（近畿大理工[1]，理工総研[2]）○木原真生[1]，Goo Zi Lang[1]，前川 雅彦[2]，黒田 孝義[1]，杉本 邦久[1]

Synthesis and structure of $[Fe(tppz)_2]^{2+}$ constructed by terpyridine moiety; ([1]*Department of Chemistry,* [2]*Science and Technology Research Institute, Kindai university*) ○Mao Kihara,[1] Zi Lang Goo,[1] Masahiko Maekawa,[2] Takayoshi Kuroda-Sowa,[1] Kunihisa Sugimoto[1]

Porous coordination polymer and metal-organic frameworks are highly pore polymeric structures composed of metal ions and organic ligands, which are reported with various applications, such as storage, separation, and catalysts. Our study aims to synthesize new multi-dimensional metal coordination polymers and characterize their structure based on a terpyridine skeleton and property. In our research, tetra-2-pyridinyl-pyrazine(tppz) with a terpyridine skeleton is selected as a bridging ligand. A single crystal was successfully obtained by reaction with $Fe(BF_4)_2$•$6H_2O$ by hydrothermal synthesis. X-ray structure analysis determined a molecular structure of $[Fe(tppz)_2](BF_4)_2$ (**1**) in Fig. 1. Furthermore, CV measurement was performed by dissolving **1** in acetonitrile and the reversible redox peak shown in Fig. 2 was observed. And, since the chloroform solution of **1** is available for NMR measurement, it is suggested that it has a low spin state that corresponds with Fe－N distance obtained from structural analysis.

Keywords: Iron; Pyridyl ligand; Crystal structure; Coordination polymer

多孔性配位高分子および金属有機構造体は、金属イオンと有機配位子からなる細孔を有する構造であり、物質の分離や貯蔵、触媒などの幅広い機能を発現することが報告されている。本研究では、ターピリジン骨格を基盤とした新規な多次元金属配位高分子の合成および構造解析を行い、その特性について明らかにすることを目的とした。合成では、ターピリジン骨格を有する配位子として tetra-2-pyridinyl-pyrazine(tppz)を用い、水熱合成によって $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ と反応させた後、室温になるまで放冷することにより単結晶を得た。得られた単結晶は、X 線構造解析により Fig. 1 に示す $[Fe(tppz)_2](BF_4)_2$ (**1**)の分子構造であることを決定した。さらに、電気化学的な知見を得るために **1** をアセトニトリルに溶解し CV 測定を行ったところ、Fig. 2 に示す可逆的な酸化還元波を観測した。また、**1** のクロロホルム溶液は NMR 測定が可能であることから低スピンであることが示唆され、構造解析から得られた Fe－N 間距離とも矛盾しない。

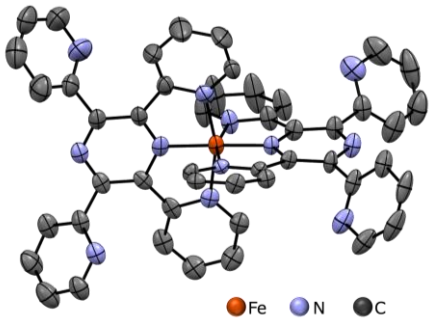


Fig. 1 Structure of $[Fe(tppz)_2](BF_4)_2$

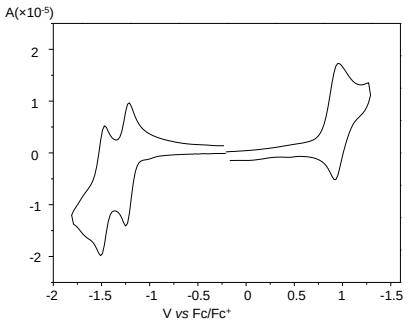


Fig. 2 CV of 1mM $[Fe(tppz)_2](BF_4)_2$

© The Chemical Society of Japan

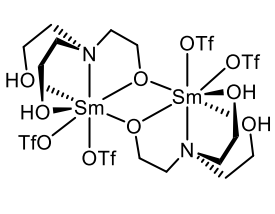
Syntheses and Structures of Aminoalcohol-ligated Mononuclear and Dinuclear Samarium Complexes

(*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Kulsum Bano, Tetsuro Kusamoto, Hayato Tsurugi

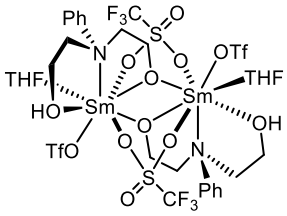
Keywords: Samarium; Aminoalcohol; Multi-nuclear Complex

Samarium complexes with aminoalcohol ligands have been explored as versatile reductants in organic transformations *via* proton-coupled electron transfer (PCET) process.[1] Utilization of the bifunctional characteristics of amino (-NH_2) and hydroxy (-OH) groups for the aminoalcohols results in a diverse range of coordination fashion to the central metal, and the protons at the hydroxy groups play an important role for the reduction of unsaturated organic compounds. Herein, we report on the synthesis and structures of samarium(III) complexes having aminoalcohol ligands, and we evaluated the reactivity toward decamethylcobaltocene (Cp^*_2Co) as a reductant for the samarium(III) center.

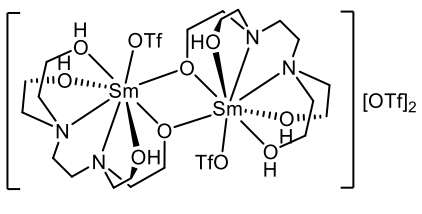
We first treated $Sm(OTf)_3$ with triethanolamine ($H_3\mathbf{L^1}$) in THF at room temperature for 24 h, and two $H_3\mathbf{L^1}$-ligated samarium(III) complex, $[Sm(H_3\mathbf{L^1})_2(THF)][OTf]_3$ (**1**) was isolated as colorless microcrystals; overall structure of **1** was clarified by the X-ray diffraction study, revealing that two $H_3\mathbf{L^1}$ ligands coordinate to the samarium(III) center as a tetradentate fashion with dissociating three triflate anions from the metal center. In sharp contrast, longer reaction time (over 3 days) at 60 °C gave a dimeric samarium(III) complex **2** containing two singly deprotonated ligands $H_2\mathbf{L^1}$, which was characterized by the ESI-MS analysis. Reactions of $Sm(OTf)_3$ with other aminoalcohol ligands such as $PhN(CH_2CH_2OH)_2$ ($H_2\mathbf{L^2}$) and $(HOCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ ($H_4\mathbf{L^3}$) produced dimeric samarium complexes $Sm_2(H\mathbf{L^2})_2(OTf)_4$ (**3**) and $[Sm_2(H_3\mathbf{L^3})_2(OTf)_2][OTf]_2$ (**4**) without forming the monomeric complexes. The dimeric structures of **3** and **4** are characterized by the X-ray diffraction study, clearly showing two bridging alkoxide ligations. Reduction of **1-4** with Cp^*_2Co rapidly formed H_2 gas along with precipitation of the samarium(III) complexes, while further addition of proton sources such as colidinium triflate to the reaction mixture regenerated the dimer species as the major products.



2



3



4

This paper is based on results obtained from a project, JPNP21020, commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

1) Boekell, N. G.; Bartulovich, C. O.; Maity, S.; Flowers II, R. A. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 5040-5045.

© The Chemical Society of Japan

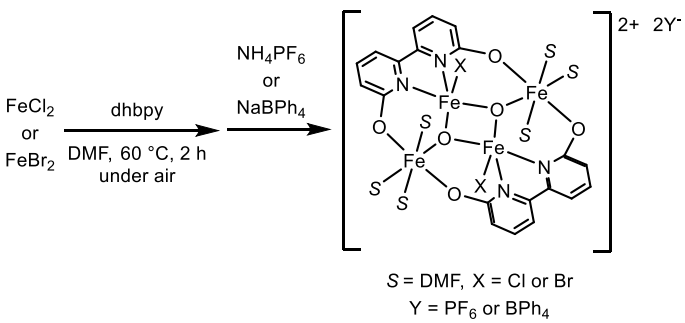
ビピリドナート配位子を有する四核鉄オキソ錯体の合成

（奈良女大理）○阪本 愛菜・浦 康之
Synthesis of Tetranuclear Iron-oxo Complexes Having Bipyridonate Ligands (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Aina Sakamoto, Yasuyuki Ura

Iron is one of the most abundant, inexpensive, and low-toxicity transition metals, and multinuclear iron complexes are of interest for their reactivity and catalytic functions based on multi-electron oxidation/reduction. In this study, we found that the reaction of iron halides with 6,6'-dihydroxy-2,2'-bipyridine (dhbpy) produces novel tetranuclear iron-oxo complexes. The reaction of $FeCl_2$ or $FeBr_2$ with dhbpy in DMF at 60 °C under air was followed by anion exchange using salts such as NH_4PF_6 and $NaBPh_4$. Single crystal X-ray structure analysis revealed the formation of dicationic tetranuclear iron-oxo complexes with two bipyridonate ligands, two μ_3-oxo ligands, two halogens, and six DMF ligands. The geometric structures around the inner (Fe1, Fe1*) and outer (Fe2, Fe2*) iron atoms were tetragonal pyramidal and octahedral, respectively, and the oxygen atoms of the bipyridonate and oxo ligands coordinated meridionally to the outer iron atoms.

Keywords：*iron complex, tetranuclear complex, bipyridonate ligand, oxo ligand*

鉄は遷移金属の中でも豊富・安価・低毒性であり，多核鉄錯体では多電子酸化/還元に基づく反応性および触媒機能に興味が持たれる。本研究では，ハロゲン化鉄と 6,6'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジン（dhbpy）との反応によって新規四核鉄オキソ錯体が生成することを見出した。空気下，塩化鉄(II)または臭化鉄(II)と dhbpy を DMF 溶媒中，60 °C で反応させ，NH_4PF_6 または $NaBPh_4$ などの塩を用いてアニオンを交換し，結晶化を行ったところ，いずれの場合も濃褐色結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析によって，2 個のビピリドナート配位子，2 個の μ_3-オキソ配位子，2 個のハロゲンおよび 6 個の DMF 配位子をもつジカチオン性の四核鉄オキソ錯体が生成していることが明らかとなった。内側(Fe1, Fe1*)および外側(Fe2, Fe2*)の鉄原子周りの幾何構造はそれぞれ四角錐構造および八面体構造であり，ビピリドナート配位子およびオキソ配位子の酸素原子は外側の鉄原子に対してメリディオナルに配位座を占めていた。



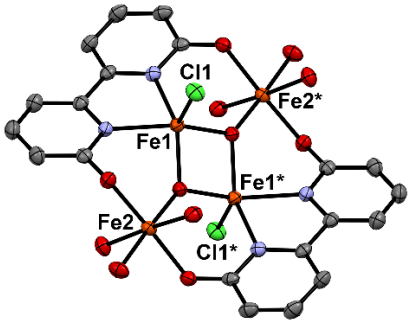


Fig. 四核鉄オキソ錯体のカチオン部分の ORTEP 図 (X＝Cl, Y＝BPh_4, DMF の O 原子以外は省略)

© The Chemical Society of Japan

酸素あるいは窒素ドナー配位子による三重架橋構造を有するコバルト二核錯体の合成

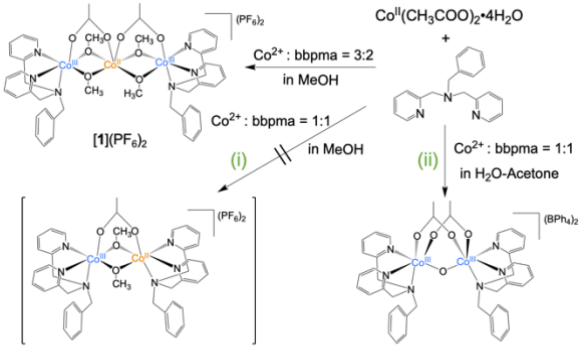
（上智大理工）伊東 稜晟・三澤 智世・長尾 宏隆
Synthesis of dinuclear cobalt complexes, triply bridged by the oxygen- or nitrogen-donor ligands (*Faculity of Science and Technology., Sophia University*) Ryosei Ito, Tomoyo Misawa, Hirotaka Nagao

Multinuclear transition metal complexes could have multiple electronic structures depending on the kind of the metal centers and the bridging structures. They are capable of multi-electron transfer and are expected to function as reaction centers for material conversion. The reaction of cobalt(II) acetate tetrahydrate and benzylbis(2-pyridylmethyl)amine (bbpma) in methanol with a 3:2 molar ratio affords a linear-type trinuclear complex bridged by two methoxido and one acetato ligands having the Co(III)-Co(II)-Co(III) centers ([**1**]$(PF_6)_2$).[1)]

In this study, we investigated the synthesis of dinuclear complexes through a reaction of cobalt(II) acetate tetrahydrate and bbpma at a 1:1 molar ratio in methanol or water (Scheme (i), (ii)). In methanol, [**1**]$(PF_6)_2$ is formed instead of a dinuclear complex bridged by two methoxido and an acetato ligands. In water, a dinuclear complex bridged by two acetato and one oxido ligands is formed. We also investigated the synthesis of dicobalt complexes having the hydroxido-bridged core by the reactions of dichloridocobalt(II) complex ([$Co^{II}Cl_2$(bbpma)]) in pH 9 ~ 11 aqueous solution, by inducing chlorido ligand dissociation.
Keywords : dinuclear complex, electrochemical behaviors, spectrochemical properties

多核遷移金属錯体は、中心金属や配位子の種類や架橋構造により複数の電子構造を取り、多電子移動反応が可能であることから、物質変換反応場として期待される。これまでに、メタノール中における酢酸コバルト四水和物とベンジルビス（2-ピリジルメチル）アミン（bbpma）の物質量比 3:2 での反応を行い、2 つのメトキシドと 1 つのアセタトが三重に架橋した Co(III)-Co(II)-Co(III)の三核錯体（[**1**]$(PF_6)_2$）を得た [1)]。

本研究では、フレームワークの異なる二核錯体を創製するため、同じ原料において物質量比 1:1 の反応をメタノールや水中で行い、コバルト二核錯体の合成を検討した（スキーム (i), (ii)）。メタノール中では、$[\mathbf{1}]^{2+}$と類似骨格の二核錯体は生成せず、[**1**]$(PF_6)_2$ を得た。水中では、2 つのアセタトと 1 つのオキシドにより三重に架橋した二核錯体の単離が示唆された。また、bbpma を有するジクロリドコバルト(II)錯体[$Co^{II}Cl_2$(bbpma)]の pH 9 ~ 11 の水溶液中での反応により、ヒドロキシド架橋構造を有する二核錯体の合成についても検討した。



スキーム． Co^{2+}とbbpmaの反応

1) 伊東、三澤、長尾 第 103 回日本化学会春季年会 P1-1am-10。

© The Chemical Society of Japan

三座アブノーマル NHC 配位子を有する Pd(II)錯体の合成と性質

（名工大院工[1]）○渡邉 愛[1]・柳生 剛義[1]

Synthesis and Characterization of Tridentate Abnormal NHC Pd(II) Complexes([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Ai Watanabe,[1] Takeyoshi Yagyu[1]

Pd complexes have shown high catalytic performance in organic synthesis, and complexes with *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands, which bind strongly to the metal center, have attracted much attention. Although NHC ligands usually coordinate to the metal center at C2 carbons, abnormal NHC complexes that are coordinated at C4 and C5 carbons with stronger electron-donating properties have also been reported. But there are a few reports of abnormal NHC complexes and the details of their catalytic activity have not been clarified.

In this laboratory, we have synthesized Pd(II) complexes with a tridentate abnormal NHC ligands, which are highly stable and active due to the chelating effect, and investigated various catalytic reactions. In this study, we synthesized new Pd(II) abnormal NHC complexes with extended chelate rings and investigated their catalytic abilities in order to clarify the steric and electronic effects.

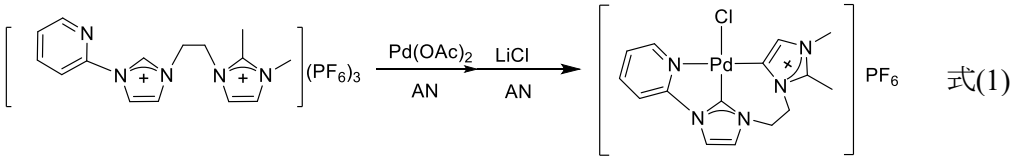
Tridentate Abnormal NHC complexes with terminal pyridyl group were synthesized using the corresponding ligand precursor and palladium(II) acetate, as shown in equation (1).

Keywords : Palladium complex; Abnormal NHC

Pd 錯体は有機合成において高い触媒性能を示しており、その中でも中心金属と強く結合する *N*-ヘテロ環カルベン(NHC)を配位子とする錯体が注目されている。NHC は通常 C2 炭素を介して金属中心に配位するが、より強い電子供与性を持つ C4 及び C5 炭素を介して配位するアブノーマル型 NHC 錯体も報告されている。このようなアブノーマル型 NHC 錯体の合成例は少なく、触媒活性への影響の詳細は明らかになっていない。

本研究室では、キレート効果により高い安定性と反応活性を兼ね備えた三座アブノーマル NHC 配位子を有する Pd(II)錯体を合成し、種々の触媒反応を検討している。本研究では、三座アブノーマル型 NHC 錯体の更なる立体的及び電子的効果の検討のために、キレート環を拡張した新規 Pd(II)錯体を合成し、その触媒能を評価することを目的とした。

ピリジル基を末端に有する三座アブノーマル型 NHC 錯体は、式(1)に示すように、対応する配位子前駆体と酢酸パラジウム(II)を用いて合成した。



式(1)

© The Chemical Society of Japan

2 つのビスイミノピロール部位からなる環状配位子を有するルテニウム錯体の合成

（上智大理工[1]・阪大院理[2]）○安江 華鈴[1]・三澤 智世[1]・舩橋 靖博[2]・長尾 宏隆[1]

Syntheses of ruthenium complexes bearing a macrocyclic ligand consisting of two bis(imino)pyrrole units ([1]*Fac. of Sci. and Tech., Sophia Univ.*, [2]*Osaka Univ.*) ○Karin Yasue,[1] Tomoyo Misawa,[1] Yasuhiro Funahashi,[2] Hirotaka Nagao[1]

A macrocyclic ligand ($H_2^{Et}L_{Pr}$; Figure) having two bis(imino)pyrrole units, that function as multiple coordination sites of *N*-donors, forms a dinuclear complex. Dinuclear metal complexes bearing $H_2^{Et}L_{Pr}$ are expected to give new insights into the metal-metal interactions. In this work, we studied the syntheses of ruthenium complexes using $Ru^{III}Cl_3 \cdot nH_2O$, Ru-Blue solution, $[RuCl_2(dmso)_4]$, or $K_2[RuX_5(NO)]$ (X = Cl, I) as starting complexes. In a reaction of $H_2^{Et}L_{Pr}$ and $[RuCl_2(dmso)_4]$ in acetone under refluxing conditions, absorption bands at 365 and 440 nm were observed by UV-vis spectroscopy, indicating the formation of a new complex. A reaction product obtained by a reaction using Ru-Blue solution in the presence of hydrochloric acid showed redox waves at 0.41 and -0.57 V, which were attributed to the redox of the Ru complex. We will also report synthetic reactions and characterization of products by spectroscopic and electrochemical methods.

Keywords : macrocyclic ligand; multinuclear complex; bis(imino)pyrrole

2 つのビスイミノピロール部位を有する環状配位子（$H_2^{Et}L_{Pr}$; Figure）は、環内の大きな空間に 6 つの窒素ドナー部位が存在するため、二核錯体の形成が期待される。2 つの金属間距離が制限された二核錯体について、金属間相互作用に関する知見が得られる。

本研究では、原料として三塩化ルテニウム、Ru-Blue 溶液、$[Ru^{II}Cl_2(dmso)_4]$、$K_2[RuX_5(NO)]$ (X = Cl, I)を用い、ルテニウム錯体の合成について検討した。$H_2^{Et}L_{Pr}$ と $[Ru^{II}Cl_2(dmso)_4]$の反応では、アセトン中で加熱還流をすることにより吸収スペクトルで 365 と 440 nm に吸収帯が観測され、錯体生成が進行していることを確認した。Ru-Blue 溶液との反応において、塩酸を加えた条件下で得られた生成物は、電気化学的測定により 0.41 と-0.57 V にルテニウム中心の酸化還元と考えられる酸化還元波が観測された。さらに、他の原料との反応および生成したルテニウム錯体の分光学的、電気化学的性質についても報告する。

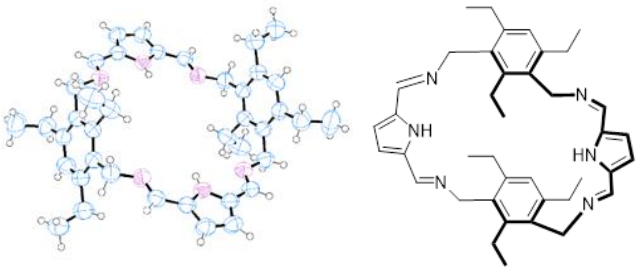


Figure　Cyclodi(*N*-dimethyl-1,3,5-triethylphenyl-2,5-bismethyliminopyrrole) ($H_2^{Et}L_{Pr}$)

© The Chemical Society of Japan

柔軟なペプチド異種環状金属錯体の選択的形成における多核化の影響

（お茶大理）○長谷川　遥香・三宅　亮介

Effect of multinuclear structures on the selective formation of heterometallic cyclic complexes using flexible tripeptides

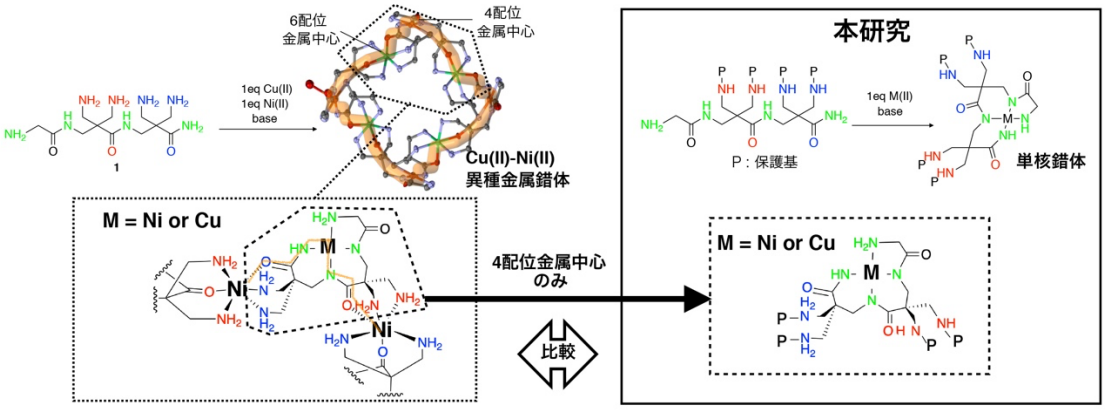
（*Ochanomizu University*）○Haruka Hasegawa, Ryosuke Miyake

We previously reported a flexible tripeptide **1**, which formed cyclic complexes possess two kinds of metal center (square-planar and octahedral) connected through its amide groups[1]. The tripeptide selectively forms heterometallic cyclic metal complexes caused by selective coordinaiton at the square planar center[2]. Herein, we discuss the effect of multinuclear structures on this selective formation of the heterometallic complexes by comparison with mononuclear complexes possessing square-planar metal center.

Keywords : multinuclear structures, selective formation, metal complex of flexible peptide

我々は、柔軟なトリペプチド **1** を用いれば、平面４配位と八面体６配位の金属中心がアミド基を介して交互に連結した環状錯体を合成できることを報告した（図左）[1]。この錯体では、柔軟な骨格を用いているにも関わらず、金属イオンの混合比によらずCu(II)-Ni(II)異種金属錯体が選択的に形成できる [2]。これは、Cu(II)イオンの平面４配位金属中心への選択的結合に起因していた。本研究では、これら異種金属錯体の選択的形成の要因を詳細に調べるため、平面４配位金属中心のみを持つ単核錯体を新規合成し、選択的形成における多核構造の影響について検討を行った。

まず、**1** の八面体６配位を形成する部分のみを保護した配位子を設計・合成し、その錯体形成挙動を調べた。UV-Vis スペクトル測定や Mass 測定から異種金属錯体の平面４配位中心と類似の構造を持つ単核錯体の形成が示唆された（図右）。一方、金属イオンの当量によっては、構造の異なる単核錯体の形成も示唆され、環状に連結することで形成可能な金属錯体を制限している可能性が明らかになった。



図：柔軟なペプチド **1** の Cu(II)-Ni(II)異種金属錯体と
本研究で合成した平面４配位金属中心のみを持つ単核金属錯体

1) Miyake, R.; Ando, A.; Ueno, M.; Muraoka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8675-8679.
2) Miyake, R; Suganuma, E.; Kimura, S.; Mori, H.; Okabayashi, J.; Kusamoto, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60,* 5179-5183.

© The Chemical Society of Japan

トリメシン酸誘導体を配位子とする金属錯体菱形十二面体の合成

（京大工[1]・京大院工[2]・京大 iCeMS[3]）○吉田 亮平[1,3]・徳田 駿[2,3]・宮田 彩名[2,3]・古川 修平[2,3]

Synthesis of metal-organic rhombic dodecahedra with trimesic acid derivatives

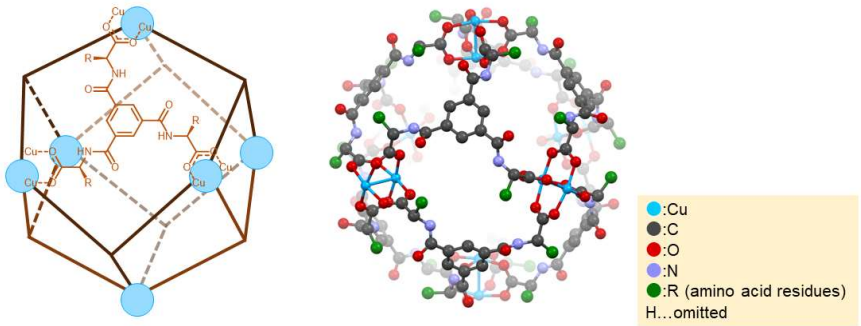
([1]*Undergraduate School of Engineering,* [2]*Graduate School of Engineering,* [3]*Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University*) ○Ryohei Yoshida[1,3], Shun Tokuda[2,3], Ayana Miyata[2,3], Shuhei Furukawa[2,3]

Metal-organic polyhedra (MOPs) assembled from metal ions and bidentate organic ligands have been widely investigated, thanks to their structural designability and potential microporosity. The synthesis of MOPs with tridentate ligands is still challenging due to the structural complexity. Here, we synthesized novel MOPs based on trimesic acid derivatives. The tridentate ligands were prepared by the condensation reaction between trimesoyl chloride and various L-amino acids and further reacted with copper(II) ions, leading to the formation of a series of novel MOPs. Single-crystal X-ray diffraction analysis determined the rhombic dodecahedral topology composed of six dicopper(II) paddlewheels linked with eight tricarboxylate ligands. We found that the size and shape of the pore window of the MOPs are readily altered by the choice of amino acid residues on the MOP surface. This result suggests the high potential of the rhombic dodecahedral MOP family as a new porous materials platform.

Keywords : metal-organic polyhedra; porous materials

金属錯体多面体（MOPs）は中空かご状の分子であり、多孔性材料の構成要素として注目されている。この MOPs の分子表面の修飾や幾何構造の制御は、使用される配位子設計を工夫することで実現できる。二座配位子を用いた MOPs の合成は数多く報告されている一方で、三座以上の配位点を持つ多座配位子は、異なる多くの MOP 構造を取りうるため積極的に利用されていない。

本研究では、トリメシン酸クロリドと種々の L-アミノ酸との縮合反応により合成される三座配位子と銅イオンとを反応させることで、新規の MOPs を合成した。単結晶 X 線構造解析により、これらの MOPs は 6 つの銅パドルウィール構造と 8 つの三座配位子からなる菱形十二面体構造を形成していることを確認した（下図）。加えて、MOP 表面に導入されるアミノ酸側鎖の違いが細孔窓サイズに大きな影響を与えることが明らかになった。この新規 MOP 群は、ゲスト分子拡散機能を調整可能な新しい多孔性材料のプラットフォームとなりうる。



© The Chemical Society of Japan

金属及び有機配位子の両方が水素化された Ru(II)錯体に及ぼす軸配位子の影響

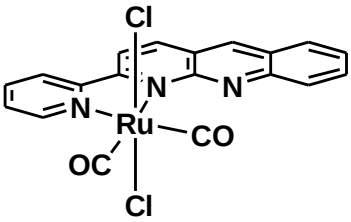
（福島大院理工）○森原 麻斗・伊藤 敬哉・高瀬 つぎ子・大山 大
Effects of axial ligand on Ru(II) complexes with both hydrogenated metal and organic ligand (*Graduate School of Science and Engineering, Fukushima University*) ○Asato Morihara, Keiya Ito, Tsugiko Takase, Dai Oyama

We have reported the synthesis and reactivity of a Ru(II) complex in which both the metal and organic ligand were hydrogenated. However, it is unclear regarding the effect of axial ligands on reactivities of the complex. To elucidate influences of axial ligands on hydrogenation, we synthesized a new complex with tricyclohexylphosphine (PCy_3) as axial ligands and compared some properties with those of the reported complex.

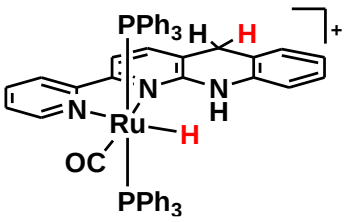
Keywords : Ruthenium Hydride complex Phosphine Axial ligand Crystal structure

我々は，金属および有機配位子の両方が水素化された Ru(II)錯体の合成および反応性について報告した [1]。しかし，錯体の反応性に及ぼす軸配位子の影響は明らかになっていない。軸配位子が水素化反応に及ぼす影響を明らかにするため，本研究ではトリシクロヘキシルホスフィン(PCy_3)を軸配位子とする新規錯体を合成し，既報のトリフェニルホスフィン(PPh_3)錯体との間で構造や反応性を比較した。

下に示す既報ヒドリド錯体(PPh_3 錯体)の合成とは異なり [1]，ギ酸ナトリウムを用いて Cl 錯体から一段階の反応で PCy_3 を軸配位子とする新規ヒドリド錯体の合成に成功した。得られた新規錯体について，分光測定(MS, IR, ^{1}H NMR)および X 線構造解析(**図 1**)により分析を行い，既報錯体の各データと比較した。Ru–H 結合長に有意な差は見られなかったが(PCy_3 錯体: 1.39(8) Å, PPh_3 錯体: 1.39(3) Å), ^{1}H NMR 測定ではルテニウムに結合したヒドリド由来のシグナルが高磁場側に観測された(PCy_3 錯体: –12.9 ppm, PPh_3 錯体: –11.8 ppm)。また, IR 測定における CO 伸縮振動は PCy_3 錯体において 1926 cm^{-1} に観測され，PPh_3 錯体と比較して約 25 cm^{-1} 低波数シフトした。これらの結果は，軸配位子の変更により中心金属の電子密度が上昇していることを示しており，PPh_3 錯体と比較して Ru–H 部位の反応性は向上していると考えられる。



Cl 錯体
$[Ru(paa)(CO)_2Cl_2]$



既報ヒドリド錯体
$[Ru(paaHH)(CO)(H)(PPh_3)_2]^+$

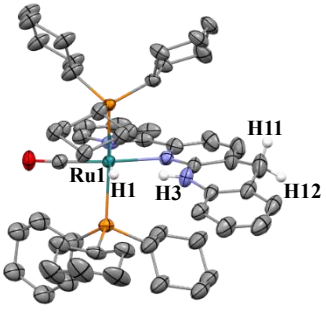


図 1. 新規ヒドリド錯体の結晶構造.

1) 伊藤ほか，錯体化学会第 68 回討論会, 2PA-009 (2018).

© The Chemical Society of Japan

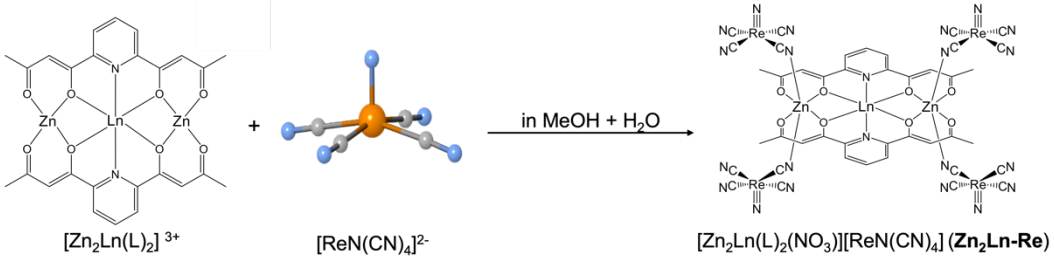
複数の発光中心を組み込んだ三元金属 MOF の開発

（九大院理 [1]）周堯 [1]・ルウェ バンジャマン [1]・大谷 亮 [1]・大場 正昭 [1]
Development of Ternary Metallic MOFs Incorporating Multiple Luminescent Centers (*Graduate School of Chemistry, Kyushu University*) Zhou Yao[1], Benjamin Le Ouay[1], Ryo Ohtani[1], Masaaki Ohba

In Metal-organic frameworks (MOFs) incorporated multiple luminescent centers, a wide range of luminescence color changes is expected; eg. guest-dependent changes in the intensity of one of the two emissions. We have symthesized MOFs with two emission centers by combining the luminescent $[ReN(CN)_4]^{2-}$, lanthanide ions and 1,10-phenanthroline as an antenna ligand. However, dual emission (DE) at room temperature could not be achieved in this system because of energy transfer between Re(V) and Ln(III). In order to suppress the energy transfer, we designed new ternary metallic MOFs consisting of a trinuclear complex with diamagnetic Zn(II) and Ln(III) (Zn_2Ln) and $[ReN(CN)_4]^{2-}$. In this system, $[ReN(CN)_4]^{2-}$ forms a network with coordinating to Zn(II) centers, which prevents the formation of bridges between Ln(III) and Re(V) and and surpresses the energy transfer. Currently, systematic synthesis of the MOF is carrying out using $[ReN(CN)_4]^{2-}$ and an analogue $[MnN(CN)_4]^{2-}$ with Zn_2Ln (Ln= Eu, Dy, Tb), in order to achieving DE and guest-responsive luminescence changes.
Keywords : Metal Organic Frameworks , Dual Emission, Luminescenc, Energy Transfer.

二種類の発光中心を組み込んだ MOF においては、二つの発光のうちの一方の発光強度がゲストに応じて変化することで、幅広い発光色変化が期待できる。当研究室では、発光性の $[Re^{V}N(CN)_4]^{2-}$ とランタノイドイオンを組合せて、1,10-phenanthroline をアンテナ配位子として導入することで、二つの発光中心を有する MOF を合成した。しかし、この系では発光中心間のエネルギー移動により、室温での Dual emission (DE) は達成できなかった。そこで本研究では、エネルギー移動を抑制するために、反磁性の Zn(II) と Ln(III) による三核錯体 (Zn_2Ln)[1)] と $[ReN(CN)_4]^{2-}$ を集積した三元金属 MOF を発案した。$[ReN(CN)_4]^{2-}$ と Zn(II) に結合させることでネットワークを形成するとともに、発光中心である Ln(III) と Re(V) 間の架橋形成を妨げてエネルギー移動を抑制し、DE およびゲスト応答的発光特性変化を示す MOF の合成を目指している。

現在は、$[ReN(CN)_4]^{2-}$ および類縁体 $[MnN(CN)_4]^{2-}$ を用いて、Zn_2Ln (Ln = Eu, Dy, Tb) との集積化、ならびに構造と発光特性の評価を進めている。



1) T. Shiga, M. Ohba, et al., *Inorg. Chem.,* **2004**, 43, 4435-4446

© The Chemical Society of Japan

ピリジルチアゾール配位子を含む新規白金(II)錯体における結晶多形と固体発光特性

(兵庫県立大院理[1]) ○橋本　廉[1]・中村瞭汰[1]・小澤芳樹[1]・阿部正明[1]

Structures and Solid-State Photoluminescence of Novel Polymorphic Platinum(II) Complexes Containing a Pyridylthiazole Ligand ([1] *Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Ren Hashimoto,[1] Ryota Nakamura,[1] Yoshiki Ozawa,[1] Masaaki Abe[1]

2,2'-Pyridylthiazole derivatives, which are potentially redox-active and photoluminescent, potentially form coordination compounds with transition-metal ions in a bidentate chelating mode and may also yield network structures in the solid state assisted by various intermolecular interactions. In our earlier study, we have systematically synthesized transition-metal complexes and network structures using the ligand ppt, one of the pyridylthiazole derivatives, and shown the solid-state photoluminescence (PL) tuned by external stimuli such as temperature, pressure, vapors, and mechanical grinding. Herein we have synthesized and characterized a new derivative, a mononuclear Pt(II) complex with ppt *cis*-[Pt(ppt)Cl_2] (**1**) (Fig. 1). This presentation will address the synthesis, structures of the polymorphic crystals, phase-transition behavior between the polymorphs and amorphous, and the thermochromic PL behavior including the determination of the PL lifetimes and quantum yields.

Keywords：Platinum(II) complex; Pyridylthiazole; Solid-state photoluminescence; Polymorph; Network structure

2,2’-ピリジルチアゾール誘導体[1)]は、レドックス活性能と発光特性を併せ持つ二座キレート配位子として機能するとともに、チアゾール環 S 原子および π 共役系芳香環を起点とした分子間相互作用により集積型ネットワーク錯体の構築が期待される化合物である。我々は先に、チアゾール環 4 位にフェニル基を導入した配位子 ppt を用いて遷移金属錯体の合成を系統的に行い、それらを単位とした発光性ネットワーク結晶を作製するとともに、その固体発光挙動における温度、超高圧、有機溶媒蒸気、すりつぶし等の外部刺激応答性について検討を進めてきた。本研究では新たに、単核 Pt(II)錯体 *cis*-[Pt(ppt)Cl_2] (**1**) (Fig. 1) を合成し、その結晶構造と固体発光特性について検討した。本発表では、錯体 **1** の再結晶法による多形作製とその構造解析、多形―アモルファス間のすりつぶし-蒸気曝露による相転移挙動、さらに固体発光スペクトルと発光寿命・発光量子収率などの固体発光特性に見られる多形依存性について報告する。

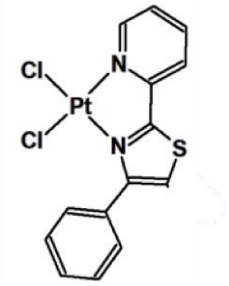


Fig. 1. 錯体**1**の構造

1) T. Murai et al., *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10742-10756.

© The Chemical Society of Japan

バナジウムおよびクロムを用いた異種二核窒素錯体の構造と反応性

（東工大 ZC 研[1]・愛工大院工[2]）○小久保 佳亮[1]・梶田 裕二[2]
Structures and Reactivity of Heterogeneous Dinuclear Dinitrogen Complexes using Vanadium and Chromium Ions ([1]*Laboratory for Zero-Carbon Energy, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Engineering, Aichi Institute of Technology*) ○Yoshiaki Kokubo,[1] Yuji Kajita[2]

To investigate effect of metal center in regards to protonation of dinitrogen complex, we have synthesized two heterodinuclear dinitrogen complexes bearing triamidoamine ligands which have same structure each ([MK(L^{Cy2})(N_2)(18-crown-6)(THF)], M = V, Cr). We will report the structures and reactivity in detail.
Keywords : Vanadium; Chromium; Dinitrogen Fixation; Triamidoamine Ligand

近年、多くの窒素錯体が報告されており、その反応性も検討されてきた。しかし、金属中心を変えて同様の配位子を用いても構造が異なることが多く、反応性の違いを単純に金属中心の違いとするのは難しい。我々は、以前より tren 骨格を有する配位子を用いて異種二核バナジウム窒素錯体の合成に成功している。今回、同様の配位子を用いて同様の構造を持つ異種二核クロム窒素錯体の合成に成功し、金属中心が異なる窒素錯体の構造と反応性の違いを検討した。

今回、ジシクロヘキシルメチル基を置換基として持つトリアミドアミン配位子を合成し (**L^{Cy2}**)、窒素雰囲気下で $CrCl_3$、金属カリウムおよび 18-crowon-6-ether を反応させることによって異種二核クロム窒素錯体([CrK(**L^{Cy2}**)(N_2)(18-crown-6)(THF)]) (Cr 錯体)の合成に成功した。この Cr 錯体は単結晶 X 線結晶構造解析により同定した。

今回、合成した Cr 錯体は、異種二核バナジウム窒素錯体([VK(**L^{Cy2}**)(N_2)(18-crown-6)(THF)]) (V 錯体)と同様の構造を持っていた。Cr 錯体の N≡N の結合長は 1.160(3) Å で V 錯体 (1.152(3) Å) と比べると伸長しており、逆に Cr—N_2 の結合長は 1.761(2) Å であり V 錯体 (V—N_2: 1.853(3) Å) と比べると短くなっていた。

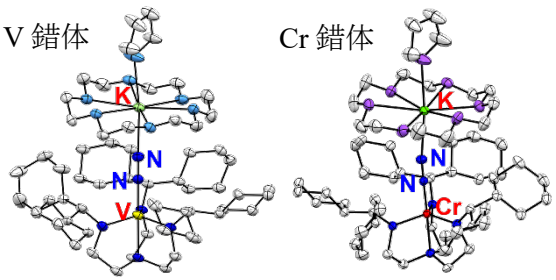


図. 窒素錯体の結晶構造

次に架橋窒素のプロトン化を窒素雰囲気下で行ったところ、V 錯体は、アンモニアが 80 % / V 得られておりヒドラジンも 7 % / V 検出したが、Cr 錯体の方は、アンモニアが検出できず、ヒドラジンのみ 4.5 % / Cr で得られた。本発表では、これらの錯体の構造と化学的諸性質について詳細に報告する。

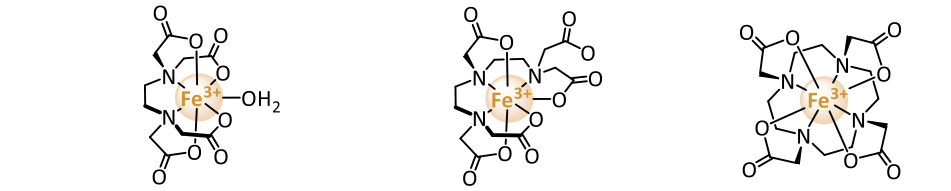
© The Chemical Society of Japan

高配位鉄錯体が与えるレドックスフロー電池性能への影響

（早大先進理工）○児玉創志・岡澤 厚・川合航右、大久保將史
Effect of Highly-Coordinated Iron Complex on Redox Flow Battery Performance (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Soshi Kodama, Atsushi Okazawa, Kosuke Kawai, Masashi Okubo

Redox flow batteries (RFBs) have a longer cycle life than other secondary batteries owing to their limited electrode deterioration upon charge/discharge cycling. However, commercial RFBs use vanadium, causing severe disadvantages such as high cost. Although iron-based complexes are a promising catholyte active material for RFBs in terms of cost, elemental abundance and environmental-friendliness, the formation of ferric hydroxides in aqueous media during charge/discharge should be suppressed, for example, by stabilizing the complex structure with a chelating effect. In this study, we improved the stability of iron complexes by controlling the coordination number of chelating ligands. With a DOTA iron complex of an 8-coordinated structure, we successfully achieved a higher redox potential than that of a DTPA one. The solubility and charge-discharge properties of the DOTA complex will also be discussed.

レドックスフロー電池（RFB）は酸化還元能を有する活物質が電気化学セル外のタンクに貯蔵され、リチウムイオン電池と比較してメンテナンス性に優れた蓄電デバイスである。しかし、商用の RFB は高コストで稀少なバナジウムを使用しているため、再生可能エネルギーの電力を平準化する定置用大型電池としての普及を妨げている。従って、安価で資源豊富な鉄錯体を活物質として使用した水系 RFB を開発することが喫緊の課題である。そのためには水酸化鉄を経由する鉄錯体の分解反応を抑制する必要があり、キレート配位子を活用した分子設計が不可欠である。本研究では、キレート配位子の配位数を制御し、鉄錯体の安定性を改善することを目指した。具体的には、8 配位構造を持つ DOTA 鉄錯体を用いて、7 配位 DTPA 鉄よりも高いレドックス電位を得た。当日はこれらの物質の溶解度や充放電特性についても議論する。



1) S. E. Waters, B. H. Robb, M. P. Marshak, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1758.

© The Chemical Society of Japan

キャスト法による[NPr_4][$MnCr(C_2O_4)_3$] MOF 配向膜の作製

（東理大院理[1]）○舟橋　友紀[1]・張　啓原[1]・原口　知之[1]

Fabrication of two-dimensional oriented thin film [NPr_4][$MnCr(C_2O_4)_3$] by casting method

([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Yuki Funahashi[1], Qiyuan Zhang[1], Tomoyuki Haraguchi[1]

Recently, highly oriented crystalline thin films of Metal-Organic Frameworks (MOFs) have been intensively desired, which are expected to be applied as functional devices such as gas sensors and electrode materials. We have already succeeded in fabricating oriented crystalline MOF thin films by casting method using a colloidal solution of charge-neutral MOF nanosheets.[1)] In this study, we fabricated [NPr_4][$MnCr(C_2O_4)_3$] thin film on a substrate using the casting method. First, we synthesized [NPr_4][$MnCr(C_2O_4)_3$] MOF nanosheets with reference to a previous report.[2)] Next, we fabricated 2D MOF thin film on a substrate using the casting method. 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 : interface; thin film; Metal-Organic Frameworks

近年、多孔性配位高分子(MOF)薄膜はセンサーや電極材料への応用が期待され盛んに研究されている。我々は、電荷中性の MOF ナノシートのキャスト法による MOF 配向膜の構築に既に成功しているが、本研究ではアニオン性フレームワークを有する MOF である [NPr_4][$MnCr(C_2O_4)_3$]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。まず、既法[2)]を参考に[NPr_4][$MnCr(C_2O_4)_3$]のナノシートを合成し、次に[NPr_4][$MnCr(C_2O_4)_3$]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。Fig1. に示すように X 線回折(XRD)測定を行ったところ、Out-of -Plane 方向(基盤垂直方向、図左)ではレイヤー間の周期構造由来の(00*l*)の回折ピークのみが、In-plane(基盤水平方向、図右)ではレイヤー内の周期構造由来の(*hk*0)の回折ピークのみが観測され、薄膜が高い配向性を示すことが明らかになった。

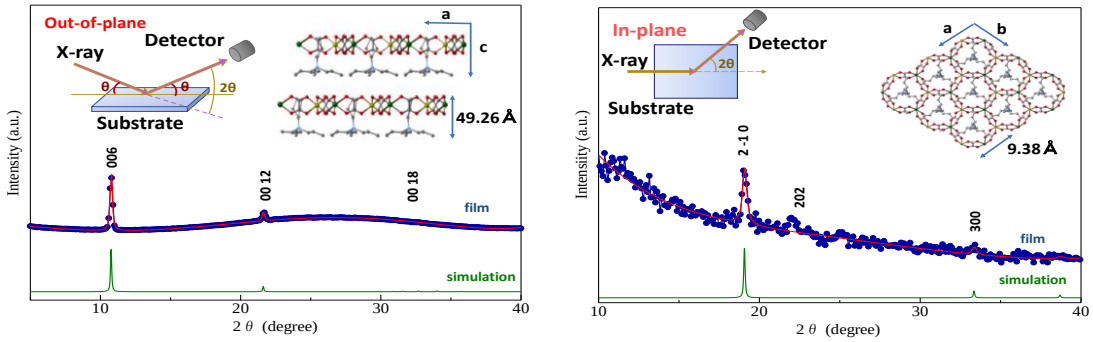


Fig1. XRD patterns of thin film : (Left) out-of-plane, (Right) in-plane

1) T. Haraguchi, et al., *The 72nd Conference of JSCC,* **3A-06** (2020).
2) Rene Pellaux et al., *Inorganic Chemistry*, 1997, 36, 2301-2308

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and magnetic properties of cyano-bridged Fe^{II}-W^{IV} complex incorporated three-types of organic ligands

(*[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*)
○D. Kobayashi [1], S. Nagashima [1], J. Wang [1], S. Ohkoshi [2], H. Tokoro [1]

Keywords: Molecule-based magnets, spin crossover, cyanide complex

Introduction : Molecule-based magnets constitute an intriguing category of magnetic materials that can demonstrate various magnetic functionalities through the selection of metal ions, coordinated ligands, and other factors.[1] In this study, we synthesized a new cyanide-bridged Fe^{II}-W^{IV} complex incorporating three types of organic ligands, $[Fe^{II}(4\text{-chloropyridine})_{1.5}(4\text{-iodopyridine})_{1.5}(\text{pyrazole})]_2$-$[W^{IV}(CN)_8]$ (**FeW**) and investigated its crystal structure and magnetic properties.

Experiment : Target crystals were prepared by slow diffusion of $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.2 mmol), 4-chloropyridine hydrochloride (1.0 mmol), 4-iodopyridine (1.0 mmol) and pyrazole (1.0 mmol) aqueous solution into $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ (0.5 mmol) aqueous solution at room temperature for a week. The crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The physical properties were evaluated using infrared and UV-Vis spectroscopy. Magnetic properties were measured using a SQUID magnetometer.

Result : Single-crystal structural analysis revealed that **FeW** belongs to a tetragonal system (space group: $I4_122$) with a three-dimensional network structure of Fe and W connected by groups (Fig. 1a). Each Fe^{II} additionally coordinates to four organic ligands, randomly occupied by cyanide the mentioned three different types, which are statistically in the proportions of 1.5 4-iodopyridine, 1.5 4-chloropyridine and 1 pyrazole. In the IR spectrum, a peak due to the CN stretching mode of Fe^{II}-NC-W^{IV} was observed at 2118 cm^{-1}. From UV-vis spectrum, a peak due to the d-d transition of W was observed around 400 nm. The $\chi_M T$-T plot shows a value of 7.4 K cm^3 mol^{-1} at 300 K, which is in good agreement with the calculated spin-only value of 7.3 K cm^3 mol^{-1} considering Fe^{II}_{HS} (S = 2) and W^{IV} (S = 0) (Fig. 1b). As the temperature is lowered, the $\chi_M T$ value begin to decrease from around 170 K, reaching 5.1 K cm^3 mol^{-1} at 40 K. This is due to the spin crossover of Fe^{II}, suggesting that 30 % of the Fe^{II} high-spin state changed to the low-spin state Fe^{II}_{LS} (S = 0).

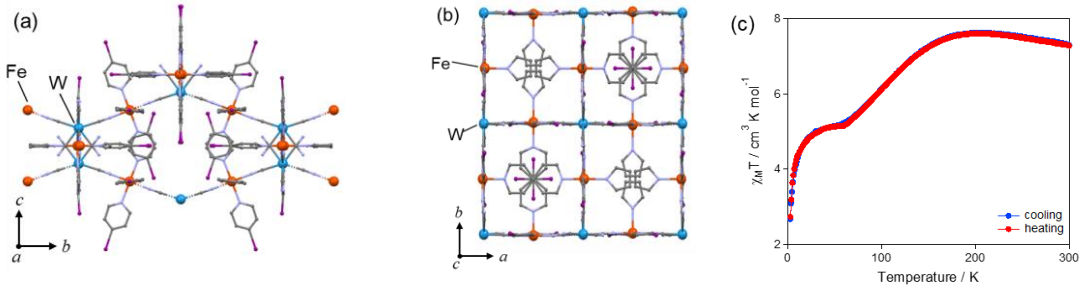


Figure 1. (a)crystal structure of **FeW** view along the *a* axis. (b) crystal structure of **FeW** view along the *c* axis. (c)$\chi_M T$-T plots of **FeW** under 5000 Oe.

Reference :1) S. Ohkoshi, A, Namai, H. Tokoro, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 380, 572.

© The Chemical Society of Japan

Pt(II)Pd(II)錯体混合結晶における混合比による発光励起状態制御

(関学大院理工[1]・関学大生命環境[2])○瀬川 海斗[1]・吉田 将己[2]・加藤 昌子[2]

Control of Emission Excited States of Mixed Crystals of Platinum(II)/Palladium(II) Complexes by Mixing Ratio ([1]*Kwansei Gakuin Univ. Graduate school of Science and Technology.*, [2]*Kwansei Gakuin Univ. School of Biological and Environmental Sciences.*)○Kaito Segawa[1], Masaki Yoshida[2], Masako Kato[2]

Square-planar Pt(II) and Pd(II) complexes exhibit characteristic luminescence by assembly but quite different temperature dependence due to the different metal-metal interactions. In the present study, we have succeeded in changing the luminescence energy of mixed crystals of Pt(II)/Pd(II) complexes by controlling the excited states depending on the mixing ratio. The mixed crystals exhibited emission color changes from dark red (l_{em} = 685 nm) to yellow (l_{em} = 583 nm) depending on the Pt(II)/Pd(II) mixing ratio. The emissive excited states of mixed crystals are discussed on the basis of the variable temperature measurement.

Keywords: Cyclometalated Pt(II), Pd(II) complexes, Co-crystal, Metal-Metal interactions, Excited states, Luminescence

平面四配位型 Pt(II)錯体は集積により Pt 間相互作用に基づく特異な吸収・発光を示すことができ、温度に依存して励起の非局在化状態が変化する[1)]。一方で、Pd(II)錯体は、Pt(II)錯体と同形の結晶構造を形成しても励起状態による温度依存性が見られなかった[2)]。本研究では、温度依存性の異なる Pt(II), Pd(II)錯体を混合結晶化することにより、混合比によって発光エネルギーを変化させることに成功した。

K[Pt(CN)$_2$(dFppy)]および K[Pd(CN)$_2$(dFppy)] (dFppy = 4,6-difluorophenylpyridinate)を各比率で acetonitrile に加熱溶解させ、自然冷却することで針状結晶を得た。これらの Pt/Pd 混合結晶は混合比率に応じて 1/0.5 の暗赤色(λ_{em} = 685 nm)から 1/13 の黄色(λ_{em} = 583 nm)まで発光色が変化した。さらに、室温では単一成分の減衰曲線を持つ発光であったが、77 K では 3 成分の発光ピークに分裂した。各成分は、異なる Pt/Pd 集積ドメインの励起状態に由来していると考えられる。当日は発光スペクトルの温度変化挙動に基づいて Pt/Pd 混合結晶の発光励起状態について議論を行う。

1) S. Sakaki *et al., J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 10453.
2) T. Saito et. al, The 71st JSCC Conference, **2021**, 4Ab-05.

© The Chemical Society of Japan

2,3’－ビピリジンを有する白金錯体の合成と物性

（城西大理[1]・産総研[2]）○橋本 雅司[1]・竹本 和司[1]・今野 英雄[2]
Synthesis and Properties of Platinum Complexes with 2,3'-Bipyridine ([1]*Faculty of Science, Josai University*, [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*)
○Masashi Hashimoto,[1] Kazushi Takemoto,[1] Hideo Konno[2]

The cyclometalated platinum(II) complex with a 2,3′-bipyridine ligand is difficult to synthesize using the general method because the 2,3′-bipyridine ligand has two coordination sites.We demonstrate a new synthetic strategy for the construction of platinum complexes with a 2,3′-bipyridine ligand by selective oxidation and reduction at 3' position nitrogen on the ligand.We synthesized the platinum complexes with a 2,3-bipyridine ligand. The platinum complexe with 2,3’-bipyridine ligand wes showed blue phosphorescence in dichloromethane solution, with an emission maximum at 462 nm.
Keywords : Platinium; Luminescent; phosphorescent

無置換の 2,3’-ビピリジンの選択的酸化により３’位の窒素を酸化することで配位サイトをブロックした Nーオキシド配位子を有する白金（Ⅱ）錯体(1)を合成した。その後、1,4-ジヒドロピリジン誘導体存在下での光反応で酸化された３’位の窒素を還元することで無置換 2,3’-ビピリジンを発光性配位子として有する白金（Ⅱ）錯体(2)を合成した。

Nーオキシド錯体(1)とビピリジン錯体(2)のジクロロメタン中の吸収スペクトルと発光スペクトルを Fig. 2 に示した。どちらの錯体も 250~300nm 付近にモル吸光係数の大きい(ε 25000) π-π*性の吸収帯が観測された。また 300~450nm 付近にモル吸光係数の小さい(ε≦5000)吸収帯が観測された。発光スペクトルでは、Nーオキシド錯体(1)は、λmax=566 nm のブロードな黄色発光を示した。一方、錯体(2)は、明確な振動構造を持つλmax=462 nm の青色発光を示した。また、ジクロロメタン中での発光収率は、Nーオキシド錯体(1)では Φ=0.22 錯体(2)では Φ=0.04 であった。

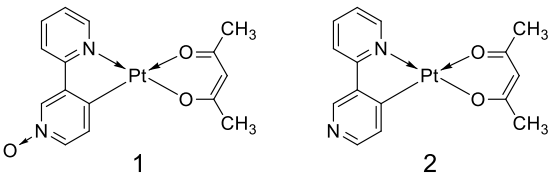


Fig. 1. Structure of Pt(II) complexes

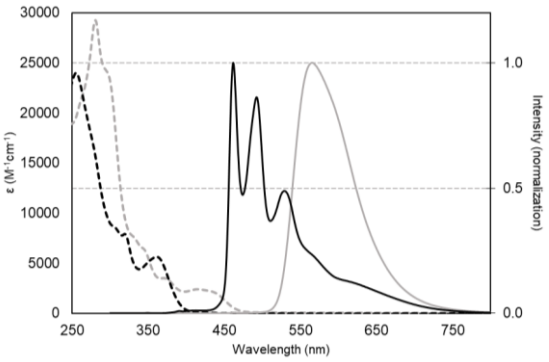


Fig. 2. Absorption and Emission spectra of 1 (▬) and 2 (▬)

Table 1. Optical physics of 1 and 2

	Abs, λ_{max} (in CH_2Cl_2)	Emission (in CH_2Cl_2)	
Complex	λ (nm) {ε($10^{-3}cm^{-1}M^{-1}$)}	λ_{max} (nm)	Φ_{PL}
1	281(29), 348(5.4), 371(2.9), 413(1.9)	566	0.22
2	255(23), 305(8.6), 316(7.7), 364(5.5)	462	0.04

© The Chemical Society of Japan

配位高分子を用いた新規カルシウムイオン伝導体の創出

（東理大 [1]）○江利川 貴大 [1]・貞清 正彰 [1]

Creation of a Novel Calcium Ion Conductor Using a Metal–Organic Framework ([1]*Tokyo University of Science*) ○Takahiro Erikawa,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Metal–organic frameworks (MOFs) are the crystalline porous solids showing various functionalities. In the field of ion-conductive MOFs, proton (H^+) or lithium ion (Li^+)-conductive MOFs have been widely studied. However, multivalent ion-conductive MOFs were rarely reported. We have focused on creation of divalent cation (such as magnesium ion (Mg^{2+}) or calcium ion (Ca^{2+})) conductors with MOFs. We attempted to improve the conductivity of the divalent ions by employing the optimal framework as the ion-conducting pathway. Very high conductivity of around 10^{-3} S cm^{-1} was observed in both magnesium and calcium ion-containing samples.

Keywords : Ionic conductor; Metal–organic framework; Calcium Ion

配位高分子(PCP または MOF)は、金属イオンと有機配位子が自己組織化することで形成される多孔性の結晶性固体である。配位高分子のナノ細孔に電荷担体を導入したイオン伝導体の研究は広く行われているが、我々は二価カチオンに着目して研究を行っている。これまでに先行研究として、MIL-101 を母骨格に用いたマグネシウムイオン(Mg^{2+})含有配位高分子がゲスト分子である MeCN の蒸気存在下で 1.9×10^{-3} S cm^{-1} の超イオン伝導性を示すことが報告され、細孔内の Mg^{2+}に MeCN 分子が配位した化学種が生成することで高イオン伝導性を示すことが示唆されていた [1]。本研究では、先行研究で提唱されていた配位性のイオンキャリアがより伝播しやすいと考えられる母骨格を用いることで、先行研究 [1]を上回る Mg^{2+}伝導体を創出するとともに、細孔内に導入する塩をカルシウムイオン(Ca^{2+})の塩に変更し、Ca^{2+}伝導体の創出を試みた。母骨格として MOF-808 に着目し、既報 [2]に従い合成した MOF-808 に、二価カチオンの塩である $M(TFSI)_2$ (M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}; $TFSI^-$ = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)を導入した試料 MOF-808⊃$\{M(TFSI)_2\}_x$ を合成した。種々の測定により試料の同定を行い、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定した (図 1.)。

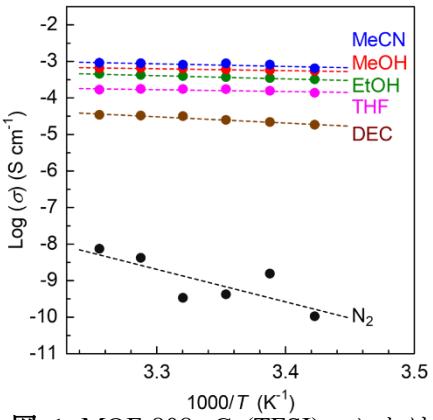


図 1. MOF-808⊃$Ca(TFSI)_{1.4}$ における各種ゲスト分子蒸気圧存在下でのイオン伝導度

Mg^{2+}塩を包接した試料においては先行研究 [1]を凌駕するイオン伝導性を発現し、Ca^{2+}塩を包接した試料においても Mg^{2+}塩を包接した試料と同等の超イオン伝導性を発現することがわかった。イオン伝導度におけるカチオンの寄与を調べるために非ブロッキング電極を用いた直流分極測定を行った結果、いずれの試料においてもカチオンの伝播が確認された。

1) Y. Yoshida, M. Sadakiyo et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8669–8675.

2) H. Furukawa et al., *J. Am. Chem. Soc*. **2014**, *136*, 4369–4381.

© The Chemical Society of Japan

二価カチオン含有配位高分子におけるゲスト誘起イオン伝導のカチオン種依存性

（東理大[1]）○谷口 香[1]・貞清 正彰[1]

Dependence of Guest-Induced Ionic Conductivity on Cationic Species in Divalent Ion-Containing Metal–Organic Frameworks ([1] *Tokyo University of Science*) ○Kaori Taniguchi,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Metal–organic frameworks (MOFs) are well known as porous materials, which are formed by self-assembly of metal ions and organic ligands. In recent years, there has been much interest in the development of ionic conductors with its nanospaces as conduction pathways. We have focused on ionic conduction of divalent ions in MOFs. We previously reported that the MOF containing $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), MIL-101⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_x$, shows high ionic conductivity of 1.9×10^{-3} S cm^{-1} at room temperature under the presence of guest vapor (acetonitrile). In this study, we aimed to compare the conductivity and conduction mechanisms of the MOF samples that includes different divalent metal ions (e.g., Ca^{2+}) in MIL-101. We measured ionic conductivity under the controlled partial pressure of guest vapors. As a result, superionic conductivity around 10^{-3} S cm^{-1} was observed in each sample.

Keywords : Ionic Conductor; Metal; Metal–organic framework; Divalent ion

配位高分子(MOF または PCP)は、金属イオンと架橋配位子が自己集積することでできる多孔質の結晶性固体である。近年、配位高分子の細孔をイオン伝導経路として応用した研究開発が盛んに行われている。我々は特に、一般に伝導が困難とされる二価金属イオンの伝導に着目して研究を行っている。先行研究として、MIL-101 と呼ばれる配位高分子の細孔内に $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)) を導入した試料である、MIL-101⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_x$が、特定の有機ゲスト分子の蒸気存在下で高いイオン伝導性を示すことが報告されている[1)]。特に、アセトニトリル蒸気下では室温で最大 1.9×10^{-3} S cm^{-1} の超イオン伝導性が観測されている。本研究では、イオンキャリアを Mg^{2+}から Ca^{2+}等の別の二価の金属イオン種に変化させた際のイオン伝導度評価し、伝導メカニズムの考察を行った。試料の同定は粉末 X 線回折測定、窒素吸着等温線測定及び ICP 発光分析によって行った。イオン伝導度の測定は交流インピーダンス法により、ゲスト蒸気の相対圧を変化させた環境で行った(図 1)。その結果、いずれの試料においても特定のゲスト蒸気下において、室温で最大 10^{-3} S cm^{-1} 程度の超イオン伝導性を示すことが明らかとなった。

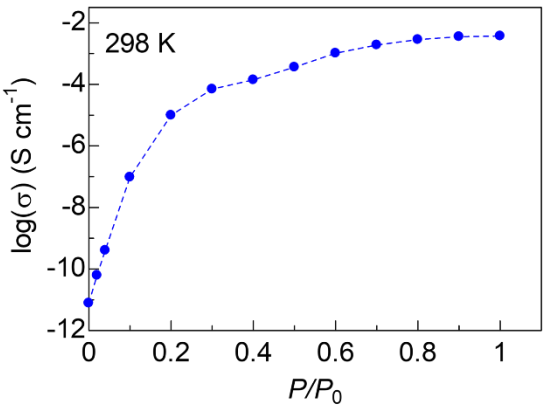


図 1　MIL-101⊃$\{Ca(TFSI)_2\}_x$のイオン伝導度

1) Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8669–8675.

© The Chemical Society of Japan

テルピリジン部位をもつポルフィリンの金属イオンによる自己集合挙動

（日大理工[1]）大月 穣[1]・○阿部 智哉[1]・須川 晃資[1]
Self-Assembly behavior of porphyrins having terpyridine sites induced by metal ions ([1]*College of Science and Technology, Nihon University*) Joe Otsuki,[1] ○Tomoya Abe,[1] Kosuke Sugawa,[1]

Porphyrins can be organized to have new functions, and examples of porphyrins forming various assemblies with different substituents have been reported. Our laboratory found that a porphyrin with bipyridine moieties forms a face-to-face dimer with the two rings facing each other by making coordination bonds with zinc ions (Figure (a)).[1)] However, it was not clear how the structure of the coordination bonding site affected the dimer formation. In this study, we designed ZnPor(tpy)$_4$ with terpyridine moieties and achieved its synthesis. We investigated the type of porphyrin aggregates that form upon the addition of various metal ions (Figure (b)). The addition of zinc ions to ZnPor(tpy)$_4$ resulted in the formation of ranges of aggregates, which were reduced to several stable structures upon annealing. On the other hand, the addition of silver ions resulted in the formation of dimers similar to those of porphyrins with bipyridine side chains in mM-order concentrations.
Keywords : Complex Chemistry, Porphyrin Self-Assembly,

ポルフィリンは組織化することで新たな機能を発揮することができ、置換基の違いによって様々な集合体を形成する例が報告されている。当研究室でも、側鎖にビピリジンを導入したポルフィリンが、亜鉛イオンとの配位結合により、２つの環が正面で向かい合った face-to-face 二量体を形成することを見出した（Figure (a)）[1)]。しかし、配位結合部位の構造が二量体の構築にどれだけ影響するかは明らかになっていない。

本研究では、側鎖にテルピリジンを導入した ZnPor(tpy)$_4$ を設計し、その合成を達成した。その後、各種金属イオンを添加した際にどのようなポルフィリン集合体を形成するか調査した（Figure (b)）。ZnPor(tpy)$_4$ に亜鉛イオンを添加すると凝集体を形成し、加熱処理することでいくつかの安定な構造に絞られることが分かった。一方で銀イオンを添加すると mM オーダーの溶液中では側鎖にビピリジンをもつポルフィリンの場合と同様の二量体が構築されていることが示唆された。

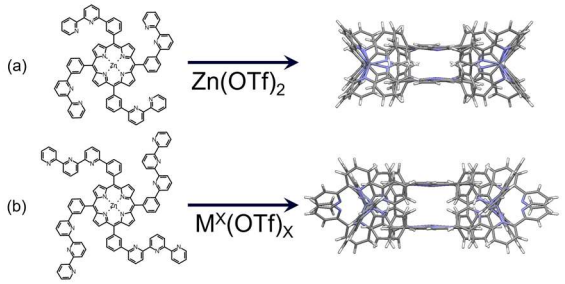


Figure. Face-to-face porphyrin dimers from (a) porphyrins with bipyridine coordination sites and (b) porphyrins with terpyridine coordination sites

1) K. Sato *et al*, *The 73rd Conference of Japan Society of Coordination Chemistry*, **2023**, 2PA-62.

© The Chemical Society of Japan

フッ素修飾された三次元多孔性金属錯体の合成とガス吸着特性

（北大院地球環境）○齋藤 結大・鄭 キン・野呂 真一郎
Synthesis and gas adsorption properties of the fluorinated three-dimensional porous coordination polymer (*Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University*) ○Yuki Saito, Xin Zheng, Shin-ichiro Noro

[$Cu(SiF_6)$(bis(4-pyridinyl)acetylene)$_2$] (SIFSIX-2-Cu-i) is a porous 3D porous coordination polymer consisting of Cu ion, bis(4-pyridinyl)acetylene ligand, and SiF_6 anion, which shows remarkable CO_2 adsorption properties in practical conditions. However, there are very limited studies on introducing substituted ligands, and the effect of the surface modification on the adsorption properties has not been examined. In this work, we used bis(3-fluoro-4-pyridinyl)acetylene as a ligand to synthesize a SIFSIX-2 derivative and investigated its fluorine substitution effects on gas adsorption and separation.
Keywords : Porous coordination polymer, CO_2, Fluorine, Gas separation

金属イオンと有機配位子から構成される多孔性配位高分子（Porous Coordination Polymer, PCP）は、孔の大きさや表面の化学環境を自在に設計できることから、近年最も注目を集める材料の一つである。これまで 10 万種近い PCP が報告されており、中には非常に高選択的に二酸化炭素（CO_2）を吸着する PCP も報告されている。その一つが、Cu イオン、bis(4-pyridinyl)acetylene (bpa)、SiF_6 から成る三次元の相互貫通型 PCP である[$Cu(SiF_6)(bpa)_2$] (SIFSIX-2-Cu-i)であり、実使用条件下で高い CO_2 吸着分離特性を示すことが報告されている。[1] 本研究では、ピリジン環の三位にフッ素を導入した bis(3-fluoro-4-pyridinyl)acetylene (bfpa)を配位子に用いて SIFSIX-2-Cu-i 誘導体[$Cu(SiF_6)(bfpa)_2$] (**1**)を合成し、ガス吸着分離能に対するフッ素の効果を調べた (Figure)。その結果、**1** の CO_2 吸脱着等温線（298 K）において、わずかであるがヒステリシスが表れることがわかり、導入したフッ素と CO_2 間相互作用により構造変化している可能性が示唆された。本発表では結晶構造と吸着特性の詳細について説明する。

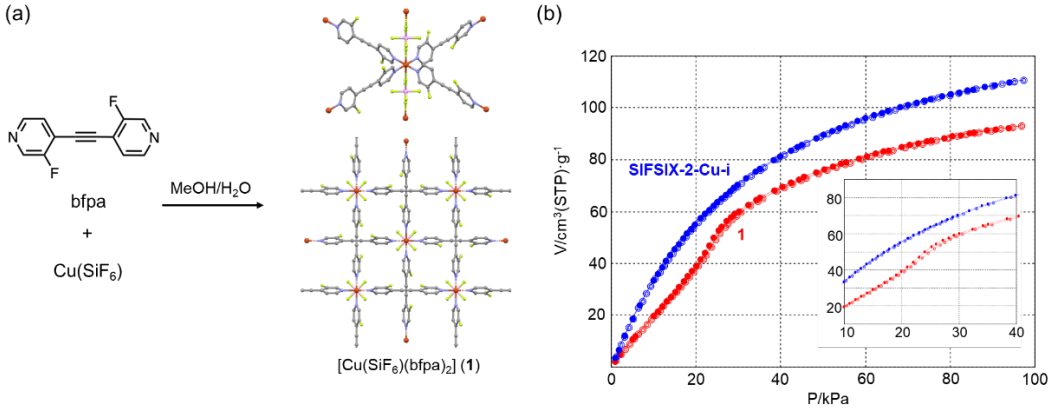


Figure. (a) Synthesis and crystal structure of **1**. (b) CO_2 sorption isotherms for SIFSIX-2-Cu-i and **1** at 298 K.

1) M. J. Zaworotko *et al., Nature* **2013**, 495, 80.

© The Chemical Society of Japan

キャスト法によるピラードレイヤー型 MOF 配向膜の作製とスピンクロスオーバー挙動の評価

（東理大院理[1]）○張　啓原[1]・原口　知之[1]

Fabrication of Oriented Crystalline Pillared-Layer-Type MOF Thin Film Using the Casting Method and Analysis of the Spin-Crossover Phenomena

([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Qiyuan Zhang[1], Tomoyuki Haraguchi[1]

Recently, significant research has focused on fabricating crystalline-oriented Metal-organic frameworks (MOFs) thin films, with potential applications as proton-conducting membranes or gas sensors. In this study, we formed oriented crystalline pillared-layer-type MOF: Fe(pz)[Pt(CN)$_4$] thin film (**Film-pz**) by the casting method. The high crystallinity and controllable orientation of **Film-pz** in both in-plane and out-of-plane directions were confirmed by thin film X-ray diffraction measurement. The magnetic susceptibility measurement was also carried out on **Film-pz**. A spin-crossover behavior accompanied by a hysteresis loop distinct from the bulk sample (**Bulk-pz**) was observed within the temperature range of 200 K to 320 K.
Keywords: Thin film; Metal-Organic Frameworks; Magnetism

近年、高配向性と結晶性を有する多孔性配位高分子（MOF）薄膜はプロトン伝導膜やセンサーとしての機能性表面材料への応用が期待されている。本研究では、キャスト法を用いてピラードレイヤー型 MOF である Fe(pz)[Pt(CN)$_4$]の結晶性配向膜(**Film-pz**)を作製した。薄膜 X 線回折測定により、**Film-pz** が面外と面内における高い結晶性と配向性を確認した。また、**Film-pz** の磁化率測定を行ったところ、200K から 320K の温度範囲において、バルクサンプルとは異なるヒステリシスループを伴うスピンクロスオーバー挙動が観測された。

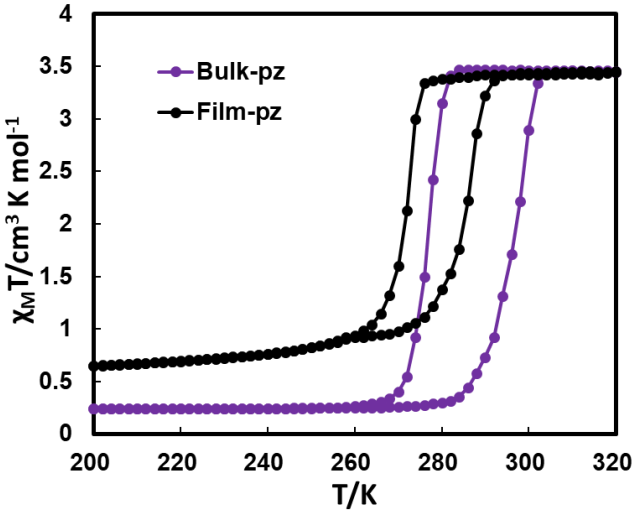


Fig.　$\chi_M{}^T$ vs T plot for **Bulk-pz** (purple line), **Film-pz** (black line) powder sample

© The Chemical Society of Japan

5 位および 15 位にフェニルビスビピリジンを導入したポルフィリンの錯形成挙動

（日大理工 [1]）大月 穣 [1]・須川 晃資 [1]・○秋冨 称李 [1]
The complex formation behavior of porphyrins with phenylbisbipyridine introduced at positions 5 and 15 ([1]*College of Science and Technology, Nihon University*) Joe Otsuki,[1] Kosuke Sugawa,[1] ○Aguri Akitomi[1]

Porphyrins exhibit distinctive optical and electronic properties, and their functionalities can be further enhanced through self-assembly. In this study, we examined the structures of aggregates of porphyrins, in which two bipyridine moieties were introduced at the trans positions, formed by coordination with zinc ions. The investigations were conducted on both solution and solid states. In the solution state, adding more than 8 μM of zinc ions to a 10 μM acetonitrile solution of porphyrin caused a red shift in the Soret band of the absorption spectrum. In the solid state, we used AFM to observe the morphology of samples on a substrate. These were prepared by dropcasting solutions with varying molar ratios of porphyrin to zinc ions (5:0, 5:4, 5:10, and 5:20) onto a mica substrate. Porphyrin alone and the 5:4 samples exhibited a particle-like morphology, while the 5:10 and 5:20 samples displayed a film-like morphology. *Keywords: Bipyridine; Porphyrin; Self assembly; Zinc Complex*

ポルフィリンは、特徴的な光・電子特性をもち、さらに自己組織化させることで新たな機能を持たせることができる。本研究ではテトラフェニルポルフィリンのトランス位に 2 つのビピリジンを導入し(Figure 1)、亜鉛イオンとの錯形成により生成する集合体の構造を溶液状態および基板上の固体状態で検討した。溶液状態では、ポルフィリン 10 μM のアセトニトリル溶液に対し亜鉛イオンを 8 μM 以上添加すると吸収スペクトルにおいて等吸収点の移動が起こり、ソーレー帯の長波長シフトが始まった。基板上の固体として、ポルフィリン単独の溶液およびポルフィリンと亜鉛イオンを 5:4、5:10、5:20 の割合で含む溶液をマイカ基板上にドロップキャストして得られた固体を AFM で観察した。ポルフィリン単独および 5:4 試料では粒子状の形状像が観察されたのに対し、5:10、5:20 の試料では層状の形状像が観察された(Figure 2)。

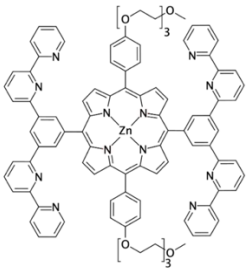


Figure 1. Molecular structure.

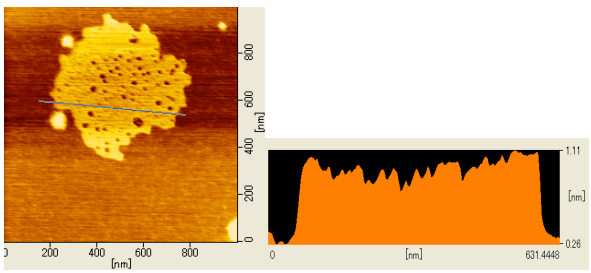


Figure 2. AFM image of porphyrin:Zn^{2+} = 5:20 on mica.

© The Chemical Society of Japan

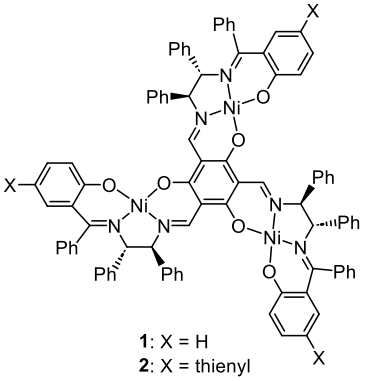
チエニル基を有する C_3 対称シッフ塩基ニッケル錯体の電気化学的性質

（神奈川大[1]・工学院大[2]）大島 百合[1]、古川 照人[1]、○桑村 直人[2]、力石 紀子[1]、廣津 昌和[1]

Electrochemical Properties of C_3-Symmetric Schiff Base Nickel Complexes with Thienyl Groups ([1]*Faculty of Science, Kanagawa University*, [2]*Center for Promotion of Higher Education, Kogakuin University*) Yuri Oshima,[1] Teruto Furukawa,[1] ○Naoto Kuwamura,[2] Noriko Chikaraishi,[1] Masakazu Hirotsu[1]

Oxidation of salen-type nickel(II) complexes leads to the formation of electroactive polymeric films. This characteristic behavior can be applied to the construction of two-dimensional (2D) polymers from C_3-symmetric complex units, as reported for 2D covalent organic frameworks (COFs) and 2D metal-organic frameworks (MOFs). In this study, we prepared trinuclear nickel(II) complexes **1** and **2** by using a C_3-symmetric Schiff base ligand and its derivative with three thienyl groups, respectively, and the formation of polymer films **poly-1** and **poly-2** was confirmed by cyclic voltammetry. The electropolymerization of **2** occurs at lower potentials than that for **1**, suggesting the intermolecular C-C bond formation between the thienyl groups, which is related to the enhanced stability of **poly-2**. The surface morphology and electrochromism of **poly-1** were also investigated.
Keywords : C_3 symmetry, Schiff base, thienyl group, nickel complex, electropolymerization

サレン配位子をもつニッケル(II)錯体は、電解酸化によりフェノール酸素のパラ位の炭素が分子間でカップリングして、電気活性ポリマーを生成することが報告されている。この特性を C_3 対称錯体に適用することで、共有結合性有機構造体（COF）や金属－有機構造体（MOF）に見られるような、２次元シート状ポリマーの構築に応用展開できることが期待される。我々は、C_3 対称シッフ塩基配位子をもつ平面型ニッケル(II)三核錯体のサイクリックボルタモグラム測定を行うと、電極表面上で電解酸化重合が進行し、ポリマーフィルムが形成することを見出している。本研究では、ポリマーフィルムの表面観察、C-C 結合形成部位へのチエニル基の導入による重合特性の向上を検討した。



C_3 対称シッフ塩基ニッケル三核錯体 **1** および 3 つのチエニル基を導入した類似錯体 **2** を合成した。いずれの錯体もサイクリックボルタンメトリーにより電極表面上で電解酸化重合が進行し、ポリマーフィルム（**poly-1**, **poly-2**）を形成することを確認した。**poly-2** は **poly-1** よりも低電位で生成することから、錯体 **2** ではチエニル基の酸化により C-C 結合が形成すると考えられる。ポリマーフィルムのサイクリックボルタモグラムでは、**poly-2** は **poly-1** よりも安定であることが示唆された。また、**poly-1** について、表面構造とエレクトロクロミズムを調査した。

© The Chemical Society of Japan

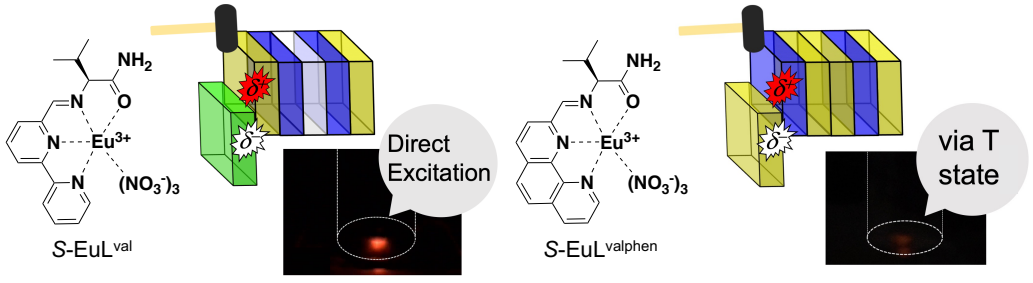
キラルな希土類錯体のトリボルミネッセンス発現とエネルギー緩和過程のπ電子系依存性

（青山学院大理工）○早内 大介・大野 礼雄・大曲 仁美・長谷川 美貴
The π-electronic system-dependence on the energy relaxation process of triboluminescence of the chiral lanthanide complexes (*Coll. Sci. & Eng, Aoyama Gakuin University*) ○Daisuke Hayauchi, Reo Ohno, Hitomi Ohmagari, Miki Hasegawa

Recently, the triboluminescence (TL) of lanthanide (Ln) complexes has attracted much attention. However, the exact principle of TL is still investigated due to the complex mechanism. The TL phenomena of LnL^{val} including bipyridine moiety were reported. In the present study, we examined TL of chiral Ln complexes, $LnL^{valphen}$, which has phenanthroline skeleton instead of bipyridine to elucidate π-electronic system-dependences in Ln complexes. For example, the intensity of TL of $EuL^{valphen}$ appears much weaker than that of EuL^{val}. Furthermore, no TL and PL in $TbL^{valphen}$ was observed. Here, we determined molecular and packing structures($P3_1$) of $LnL^{valphen}$ by single crystal X-ray structure analyses. It suggests that the TL is caused by the charge separation when the crystal was crushed. Finally, the TL of LnL^{val} is induced by the direct excitation of the ff transition, while $LnL^{valphen}$ done by the excited state of the ligand.
Keywords : Luminescence; Triboluminescence; Lanthanide complex

近年、トリボルミネッセンス(TL)を示すランタニド(Ln)錯体の報告が増えてきている [1]が、その発光の原理は不明瞭な点が多い化合物群である。本研究では TL 活性であり、π電子系の大きさが異なる 2 つのキラル Ln 錯体 LnL^{val} [2]および $LnL^{valphen}$ を用い、光学特性および構造解析から、TL におけるエネルギー緩和過程のπ電子系依存性を考察することを目的とした。以前の報告で、EuL^{val} はキラル結晶を形成しその空間群は $P6_5$ である。この錯体の TL は、ff 遷移の直接励起で起こる。

$EuL^{valphen}$ のキラル結晶が得られたので、単結晶構造解析を行ったところ、分子構造は EuL^{val} と類似しており空間群は $P3_1$ であった。$EuL^{valphen}$ は、PL と同様の位置に Eu イオン特有の TL を示し、$TbL^{valphen}$ は PL も TL も示さないことから、この系の TL は配位子の励起状態を経由して発現する。すなわち、π電子系の広がりの違いが TL 機構に影響する。なお、TL 発現の駆動力は、いずれも機械的刺激による劈開面での電荷分離状態が寄与している。



1) M. Hasegawa, Y. Hasegawa, '7. Triboluminescence of Lanthanide Complexes', Ed. M. Kato, K. Ishii *"Soft Crystals"*, Springer-Nature, **2023**, pp.105-130.
2) M. Hasegawa, T. Kawaguchi, and H. Ohmagari, *et al*., *ChemPlusChem*, **2020**, *85*, 294-300.

© The Chemical Society of Japan

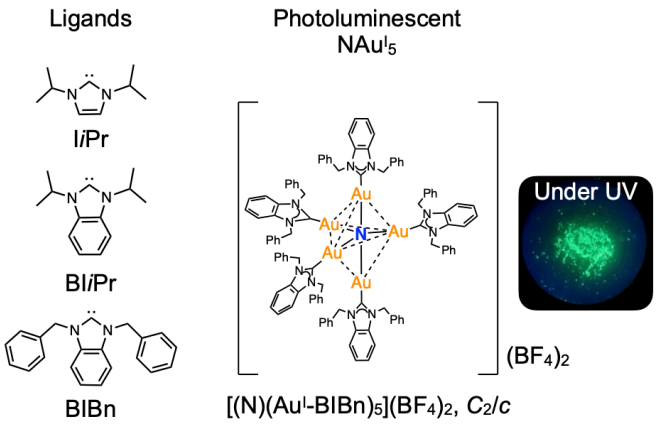
Ligand and aggregation-dependent photoluminescence in *N*-heterocyclic carbene-protected nitrogen-centered pentagold(I) clusters

([1]*The University of Tokyo,* [2]Institute for Molecular Science)
○ Leonardo Hayato Takeshige,[1] Xiao-Li Pei,[1] Pei Zhao,[2] Koichi Nagata,[1] Hitoshi Ube,[1] Zhen Lei,[1] Masahiro Ehara,[2] Mitsuhiko Shionoya[1]

Keywords: Gold clusters, *N*-Heterocyclic carbene ligands, Luminescence, Ligand effects, Aggregation state

In recent years, the chemistry of gold clusters has gained great attention due to their numerous applications in size-dependent catalysis, luminescence, and theranostics. Our group has successfully developed a series of carbon-centered hexagold(I) clusters protected by *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands with strong ligand dependence.[1–7] These findings provided valuable insights into the influence of external protecting ligands on the properties of gold clusters. However, the effect of doping gold(I) clusters with main group atoms remained unexplored. In contrast to the well-known *C*-centered hexagold(I) clusters, this study presents a series of nitrogen-centered pentagold(I) clusters protected by NHC ligands. The ligand-dependent photophysical properties were investigated experimentally and theoretically.

Several NHC ligands were used to synthesize nitrogen-centered pentagold(I) clusters. First, a diisopropylimidazolylidene ligand (I*i*Pr) was utilized. However, the digold(I) cluster $[(N)(Au^{I}\text{-}I\mathit{i}Pr)_2H_2](BF_4)$ was formed preferentially to the pentagold(I) cluster $[(N)(Au^{I}\text{-}I\mathit{i}Pr)_5](BF_4)_2$. Next, the diisopropylbenzimidazolylidene ligand (BI*i*Pr) gave a pentagold(I) $[(N)(Au^{I}\text{-}BI\mathit{i}Pr)_5](BF_4)_2$ cluster, which did not show photoluminescence (PL). Finally, a dibenzylbenzimidazolylidene ligand (BIBn) was used to synthesize a pentagold(I) cluster $[(N)(Au^{I}\text{-}BIBn)_5](BF_4)_2$, which crystallized in three different pseudopolymorphs, one of which showed green PL (λ_{em}^{max} = 519 nm). These results suggest that the aggregation state of nitrogen-centered gold(I) clusters plays a fundamental role in determining their photophysical properties. The origin of the photoluminescence of the cluster $[(N)(Au^{I}\text{-}BIBn)_5](BF_4)_2$ is currently under investigation.



1) H. Ube, *et al*., *Organometallics* **2018**, *37*, 2007; 2) Z. Lei *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *917*, 121271; 3) Z. Lei, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *143*, 5406; 4) X.-L. Pei, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2156; 5) Z. Lei, *et al.*, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 4288; 6) Z. Lei *et al.*, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 6207; 7) L. H. Foianesi-Takeshige, *et al.*, *Adv. Optical Mater.* **2023**, *11*, 2301650.

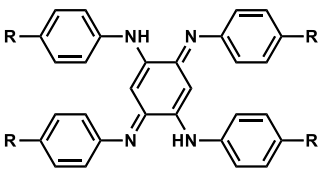
© The Chemical Society of Japan

金属錯体の配位子としてのアゾフェニン類の溶液内におけるプロトン脱着挙動の研究

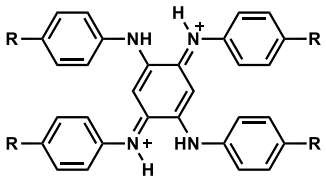
（埼玉大院理工[1]・日女大理[2]・埼玉大分セ[3]）○中丸稚也[1]・稲垣優花[1]・大野桂史[2]・藤原隆司[3]
Investigation of protonation-deprotonation behavior of azophenines as ligands for metal complexes in solution ([1]*Grad. Sch. Sci., Eng., Saitama Univ.*, [2]*Fac. Sci., Jpn. Women's Univ.*, [3]*CACS, Saitama Univ.*) ○Noriya Nakamaru,[1] Yuka Inagaki,[1] Keiji Ohno,[2] Takashi Fujihara [3]

Substances, that show remarkable color changes by protonation-deprotonation depending on the acid-base concentration in solution, are used as acid-base indicators. The acid dissociation constant (pK_a) of acid-base indicators is an important factor for determining the acid-base concentration in solution. However, there are only a few reports about pK_a values of the indicator in organic solvents such as chloroform, and accordingly, calculation of the pK_a values can lead to visualizing the acid-base concentration in organic solution. Azophenines ($RApH_2$) act as a bis(N^NH chelating) ligand. Although protonation-induced color changes in azophenines were reported, their pK_a have not been calculated yet. In this study, we synthesized azophenines with different electron-donating groups, and their pK_a in chloroform were determined by spectroscopic measurements. Electronic effects of the substituent on their pK_a were discussed. In addition, the deprotonation-induced changes in spectroscopic and structural properties of 4-EtApH_2 and its mononuclear complexes in THF were investigated.
Keywords : Complexes; ligands; Azophenines; Acid dissociation constant

酸塩基濃度に応じたプロトン化-脱プロトン化によって顕著な色変化を示す物質は，酸塩基指示薬として利用され，その酸解離定数（pK_a）は溶液中の酸塩基濃度を知る上で重要である．しかしながら，クロロホルムのような水と混和しにくい有機溶媒中における指示薬の pK_a を調査した例は少なく [1]，これを明らかにすることができれば，有機溶媒中の酸塩基濃度を直接知ることが可能になる．2 つの N^NH キレート配位部を有するアゾフェニン類（$RApH_2$，下図）は，酸によるプロトン化によって顕著な色変化を示すが，その pK_a は明らかになっていない [2]．本研究では，置換基を導入した種々の $RApH_2$ を合成し，クロロホルム中におけるそれらの pK_a を分光学的手法より明らかにし，pK_a に対する置換基の電子的な影響について検討した．また，THF 中における $RApH_2$ およびその単核錯体の脱プロトン化による分光学的性質および構造の変化についても明らかにした．

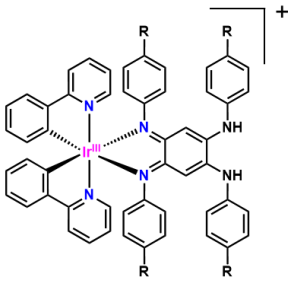


$RApH_2$



$RApH_2$ のプロトン化体

1) Agnes Kütt, *et. al*., *Tetrahedron Letters*, **2018**, *59*, 3738-3748.
2) Keiji Ohno, *et. al*., *Polyhedron*, **2014**, *81*, 715-722.



単核錯体の一例

© The Chemical Society of Japan

N-ヘテロ環状構造単位を外周部に導入したトリス(salen)型大環状配位子の合成と性質

(東大院理[1]) ○北島 拓実[1]・田代 省平[1]・塩谷 光彦[1]

Synthesis and Properties of Tris(salen)-Type Macrocyclic Ligands with *N*-Heterocyclic Building Blocks Introduced onto the Outer Periphery

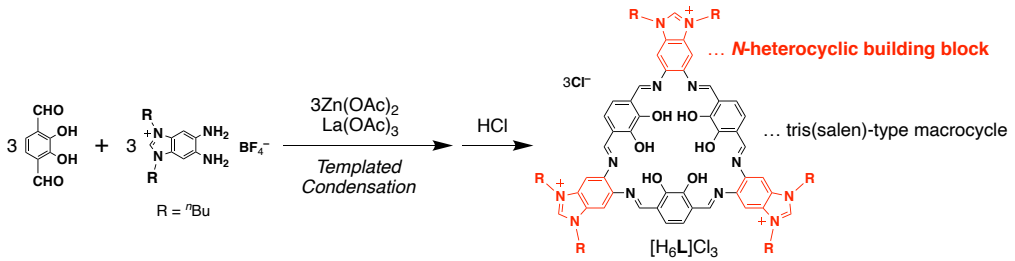
([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Takumi Kitajima,[1] Shohei Tashiro,[1] Mitsuhiko Shionoya[1]

Introducing metal ion accumulation sites into a coordination network structure enables template synthesis of various metal clusters within the coordination nano-space. As a ligand for this purpose, we focused on the tris(salen)-type macrocyclic ligand developed by Nabeshima *et al.* and MacLachlan *et al*. This macrocyclic ligand has three N_2O_2-type tetradentate salen structures within the ring, so it forms various multinuclear metal complexes in the inner pore. To construct a coordination network structure composed of tris(salen)-type macrocyclic ligands, we here designed a novel ligand by introducing three *N*-heterocyclic building blocks into the outer periphery of the ring. First, dihydroxyterephthalaldehydes and diaminobenzimidazolium salt were synthesized, and then the desired compound was synthesized by dehydration condensation and cyclization using zinc(II) ions and lanthanum(III) ions as template, followed by removing the metals using hydrochloric acid. The ligand was obtained as the chloride salt in 41% yield, and its structure was identified by NMR spectroscopy and mass spectrometry. We also report the properties and coordination abilities of the ligand.

Keywords : Multinuclear metal complex; Supramolecular chemistry; Template synthesis; N-Heterocyclic ligand

金属イオン集積部位を配位ネットワーク構造に組み込むことで、配位ナノ空間内でさまざまな金属クラスターを鋳型合成できる。そのための配位子として我々は、鍋島らや MacLachlan らによって開発されたトリス(salen)型大環状配位子に注目した。この大環状配位子は、環内に三つの N_2O_2 型四座配位の salen 構造を有するため、内孔でさまざまな多核金属錯体を形成する。

本研究では、トリス(salen)型大環状配位子からなる配位ネットワーク構造を構築することを目指し、その環外周部に新たな配位部位として *N*-ヘテロ環状構造単位を三ヶ所導入した新規配位子を設計した。ジヒドロキシテレフタルアルデヒドとジアミノベンズイミダゾリウム塩をそれぞれ合成し、亜鉛(II)およびランタン(III)イオンを鋳型とした両者の脱水縮合環化反応ののち、塩酸で鋳型金属イオンを除くことにより、目的の配位子（H_6LCl_3）を収率 41%で合成した（下図）。得られた大環状配位子は、NMR および質量分析によって同定した。本発表では、同配位子の物性および金属配位能についても報告する。



© The Chemical Society of Japan

ビラジカル配位子で架橋した１次元 Cu(II)錯体の磁性

（東理大）○落合 一稀・金友 拓哉・榎本 真哉

Magnetic properties of a one-dimensional copper(II) compound bridged by a terpyridine-based biradical ligand

(*Tokyo University of science*) ○Kazuki Ochiai, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

In this study, we synthesized a five-coordinate copper(II) complex $[Cu^{II}(Br)_2(5tpybNO)]$ (**1**), where 5tpybNO is 2,2':5',2"-terpyridine-5,5"-diyl bis(*t*-butyl nitroxide). In addition, the reaction between **1** and $[Gd^{III}(hfac)_3(H_2O)_2]$ resulted in the formation of a one-dimensional chain complex $[Cu^{II}(Br)(5tpybNO)][Gd^{III}(hfac)_4(H_2O)]$ (**2**) as shown in Fig. 1a. Complex **2** exhibits two different exchange coupling species between Cu and radical sites (Fig. 1b); namely, direct (J_1) and indirect (J_2) interactions between Cu and nitroxide at the axial and equatorial positions, respectively. Considering of the coordination structure and the overlap of the magnetic orbitals, the J_1 and J_2 interactions may be ferro and antiferromagnetic couplings, respectively. If $J_1 >> J_2$, **2** is expected to behave as a one-dimensional $S = 3/2$ antiferromagnetic chain. We will report on the estimated experimental and theoretical exchange coupling constants (J_1 and J_2) and the magnetic structure for **2**.

Keywords : Terpyridine; radical; molecular magnetism.

本研究では、5,5"位にニトロキシド (NO) 基を有するテルピリジン配位子 (5tpybNO) を用いて Cu^{2+}イオンとの錯形成を行った。配位子 5tpybNO と $CuCl_2$ より、5 配位の Cu 錯体 **1** が得られた。さらに、**1** と$[Gd^{III}(hfac)_3(H_2O)_2]$の反応より、NO 基が隣接する Cu イオンに配位した 1 次元鎖 Cu 錯体 **2** を形成した (図 1a)。錯体 **2** は経路が異なる 2 種類の Cu-ラジカル間相互作用が考えられる (図 1b)。すなわち、ax 位から配位する NO 基と Cu 中心の直接的な相互作用 (J_1) と eq 位の tpy 部位を介した間接的な 3d-2p 間相互作用 (J_2) である。配位構造と磁性軌道の重なり方より、J_1 は強磁性的、J_2 は反強磁性的相互作用を示すと考えられる。$J_1 >> J_2$ のとき、**2** は 1 次元 $S = 3/2$ 反強磁性鎖になる。本発表では、実験及び計算化学的に見積もられた交換相互作用定数より、**2** の磁気構造について報告する。

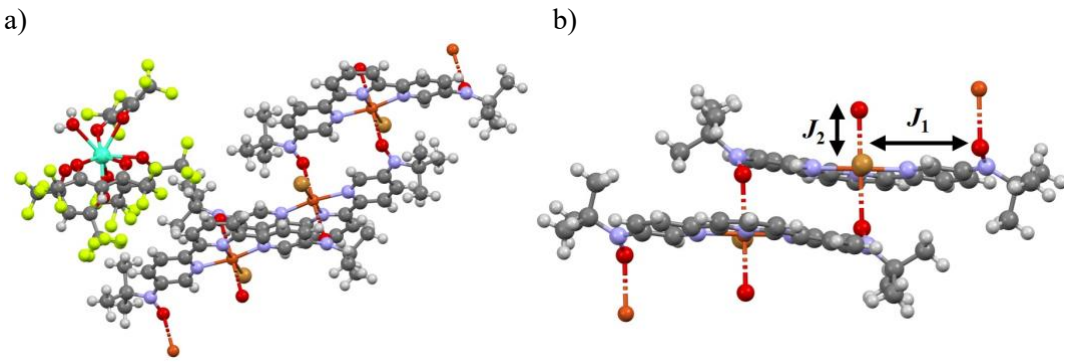


Fig 1. (a) Crystal structure of **2**. (b) the [Cu(Br)(5tpybNO)] moiety with J_1 and J_2. Gray, blue, red, yellow, and orange colors represent C, N, O, Br, and Cu atoms, respectively.

© The Chemical Society of Japan

金属–有機構造体(MOF)中における脂肪酸の相転移温度の変化

（東大院理 [1]）○吉井 嶺 [1]・畠山 元気 [1]・Kunyi Leng[1]・山田 鉄兵 [1]
The phase transition behavior of fatty acids in metal–organic frameworks ([1]*The University of Tokyo*) ○Rei Yoshii [1], Genki Hatakeyama [1], Kunyi Leng [1], Teppei Yamada [1]

Phase change materials (PCMs) can store and utilize thermal energy as latent heat during phase transitions, and attract increasing attention. Metal–organic frameworks（MOFs） with adjustable chemical compositions and tunable pore structures emerge as promising candidates for fabricating the next generation of advanced composite PCMs.[1]

In this study, we focused on incorporating various fatty acids with diverse chain lengths into the UiO-66 framework to explore their phase transition behaviors within the ordered micropores (Fig. 1a). PXRD and IR measurements revealed that the dodecanoic acid was introduced into the micropores of UiO-66. DSC measurements showed that the phase transition temperature (346 K) of dodecanoic acid (DA) in UiO-66 is elevated compared to the melting point (319 K) of bulk DA (Fig. 1b). The effect of the chain length of fatty acids on their phase transition behavior within the micropores of UiO-66 will be discussed. This research may contribute to the development of shape-stabilized PCMs with efficient thermal energy conversion and storage.

Keywords : Metal–organic Frameworks; *Phase transition Materials*; *Phase Transition*; *Fatty Acid*;

相変化時に潜熱を消費することで熱エネルギーを貯蔵・利用できる蓄熱材料が注目されている。熱材料の漏れは実用の妨げとなるため、多孔質シリカやカーボンな支持体として用いた形状安定化複合 PCM の開発されている。金属–有機構造体(MOF)は、化学組成および細孔構造を調整できるため、次世代の高度な複合 PCM を作製するための有望な候補とされる[1]。本研究ではまず、相転移潜熱が大きいドデカン酸を UiO-66 中に導入し、細孔内における相挙動を探索した（図 1a）。

XRD 測定および IR 測定により、ドデカン酸の UiO-66 への導入を確認した。DSC 測定の結果、DA@UiO-66 では、バルクのドデカン酸の融点（319 K）では吸熱ピークが観測されず、それよりも高い 346 K、364 K および 396 K で観測された（図 1b）。同様にデカン酸を UiO-66 へ導入し、DSC 測定を行ったところ、バルクのデカン酸の融点（306 K）では吸熱ピークが観測されず、333 K、356 K で観測された。ドデカン酸、デカン酸の結果から、脂肪酸を細孔に取り込んだ UiO-66 では、バルクの脂肪酸の融点より 27 K だけ高い温度において、吸熱ピークが観測されると推測される。今後、他の鎖長の脂肪酸でも同様の傾向がみられるか調査していく。この研究は、効率的な熱エネルギー変換と貯蔵を可能にする形状安定化 PCM の開発につながる可能性がある。

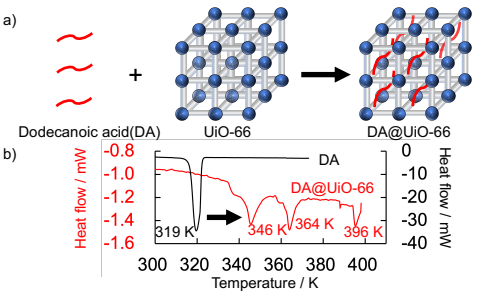


Fig. 1 a) Schematic of introducing DA into UiO-66, b) DSC of DA and DA@UiO-66.

[1] Y. Luan et al., *J. Mater. Chem. A.*, **2016**, *4*, 7641-7649

© The Chemical Society of Japan

分極性官能基を持つカチオンを挿入したジチオシュウ酸架橋鉄混合原子価錯体及び物性評価

（東理大）○大場 崇史・金友 拓哉・榎本 真哉
Structural and Physical Properties of Dto-bridged Iron Mixed Valence Complexes with Intercalation of Polarizable Cations (*Tokyo University of Science*) ○Takashi Oba, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

1,2-Dithiooxalato (dto) ligand bridges between Fe^{II} and Fe^{III} and constructs a mixed valence iron complex, $((n\text{-}C_3H_7)_4N)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ (**1**) whose structure is 2D honeycomb layered one.[1] Complex **1** shows the charge transfer phase transition between Fe^{II}-Fe^{III} sites below 120 K. The development of this behavior depends on the intercalated cation. On the other hand, $[Fe^{II}Fe^{III}(ox)_3]$ (ox = oxalato) with $NEt_3(CH_2COOH)^+$ or $NBu_3(CH_2COOH)^+$, indicate a proton conduction behavior.[2] In this case, the carboxy groups are expected to give an internal polarization due to a proton displacement between adjacent cations. In this study, we will synthesize $[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ complexes with $NPr(CH_2COOH)$ (**2**), $NBu(CH_2COOH)$ (**3**), $PBu(C_2H_4COOH)$ (**4**)) to investigate the effect of the proton displacement to the CTPT behavior by magnetic and dielectric measurements.

Keywords：Charge transfer phase transition; Mixed-valence complex

鉄混合原子価錯体$((n\text{-}C_3H_7)_4N)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ (**1**, dto = 1,2-dithiooxalato) は、非対称な配位子である dto が Fe^{II} と Fe^{III} を架橋した 2 次元ハニカム構造のアニオン層を形成し、層間にカチオンが挿入された積層構造を持つ[1]。**1** は 120 K 付近において Fe^{II}-Fe^{III} 間で電荷移動相転移 (CTPT) が生じる。この CTPT の発現は対カチオンのサイズや形状に依存する[1]。また $[Fe^{II}Fe^{III}(ox)_3]$ (ox = oxalate)層間に $NEt_3(CH_2COOH)^+$や $NBu_3(CH_2COOH)^+$を挿入した場合、プロトン伝導の発現が確認されている[2]。この時、層間のカルボキシ基は二量化によりプロトン変位に由来する内部分極が期待できる。本研究では、$[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$層間に $NPr_3(CH_2COOH)^+$, $NBu_3(CH_2COOH)^+$, $PBu_3(CH_2CH_2COOH)^+$を挿入した化合物 **NPr(MeCOOH)-dto** (**2**), **NBu(MeCOOH)-dto** (**3**), **PBu(EtCOOH)-dto** (**4**)の合成を行い、その物性を調査した。カチオン層での分極誘起や磁性層の磁気挙動に対して誘電応答や磁気測定を行うことで、内部分極やプロトン伝導が CTPT の発現に及ぼす影響を調査した。

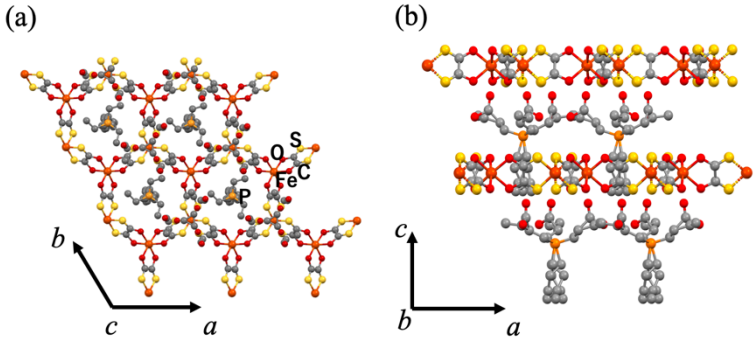


Figure 1. (a) The layered structure along the *c*-axis and (b) the honeycomb structures in the *ab*

1) Itoi, M. et al. *Solid State Commun.* **2004**, *130*, 415. 2) Okawa, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2256.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and Photochemical Properties of Phthalocyanine Complexes Bearing Fluorine and Alkyl Groups

(*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Hongfeng Liu, Kei Murata, Kazuyuki Ishii

Keywords: Phthalocyanine; Singlet Oxygen; Photodynamic Therapy; Fluorine Group

Phthalocyanine complexes are recognized as promising photosensitizers for photodynamic therapy (PDT). Their efficacy in PDT is attributed to their photochemical properties, such as the efficient generation of singlet oxygen being a critical PDT agent and the strong absorption of red or near-infrared light which deeply penetrates human tissues. However, phthalocyanine complexes tend to be oxidized by singlet oxygen, which leads to their decompositions. The rapid decomposition of active photosensitizers decreases the treatment efficacy. Therefore, it is important to improve the tolerance toward singlet oxygen-based oxidation.

In addressing the issue of stabilizing phthalocyanine complexes against singlet oxygen-based oxidation, it is essential to lower the energy level of the highest occupied molecular orbital (HOMO).[1)] Although one approach to stabilize the HOMO energy level is the introduction of electron-withdrawing groups, such as fluorine, onto the phthalocyanine ring, the solubility of perfluorinated phthalocyanine complexes (F_{16}MPc) to various organic solvents is very low, which prevents the detailed analyses and further applications.

To overcome this problem, in this study, we rationally designed a new zinc phthalocyanine complex bearing both fluorine and alkyl groups (F_{12}(*n*-Bu)$_4$ZnPc) for stabilizing the HOMO energy level and increasing the solubility toward organic solvents, respectively (Fig. 1). The target Zn complex was successfully synthesized, which exhibited a characteristic, intense Q absorption band at around 690 nm in toluene (Fig. 2) and was soluble to various organic solvents. The details on its photochemical properties will be discussed in the poster presentation.

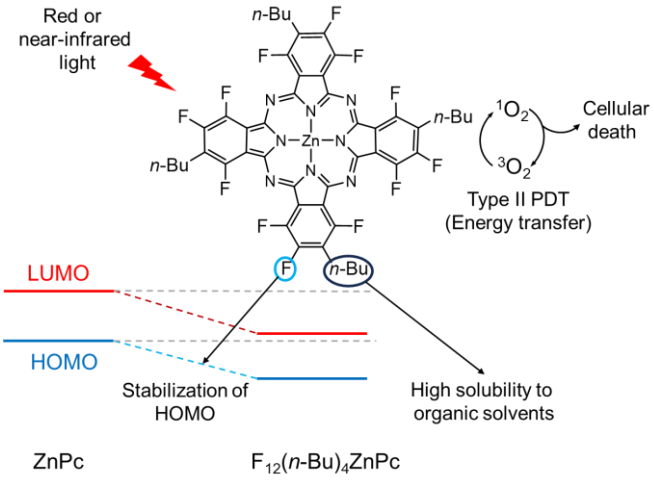


Fig. 1 Schematic representation of this study.

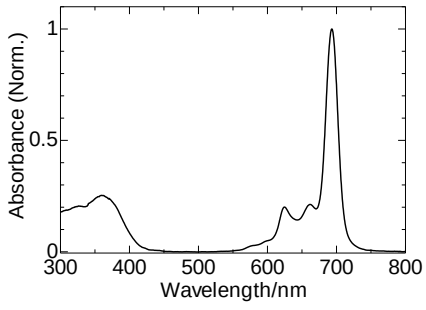


Fig. 2 An electronic absorption spectrum of F_{12}(*n*-Bu)$_4$ZnPc in toluene.

1) K. Murata, Y. Koike, K. Ishii, *Chem. Commun*. **2020**, *56*, 13760.

© The Chemical Society of Japan

リノール酸とフェナントロリン誘導体を配位子とするガラス状ユウロピウム錯体の発光スペクトル

（青山学院大理工）○力石 洸太・吉川 知輝・早内 大介・大野 礼雄・大曲 仁美・長谷川 美貴

Luminescence spectra of glassy europium complexes with linoleic acid and phenanthroline derivative (*Coll. Sci. & Eng., Aoyama Gakuin Univ.*) ○Kota Chikaraishi, Tomoki Yoshikawa, Daisuke Hayauchi, Reo Ohno, Hitomi Ohmagari, Miki Hasegawa

Luminescent lanthanide complexes have been studied mainly in the solid, solution, and thin-film. While, there are few reports of liquid state of lanthanide complexes. Hitherto, linoleic acid (LA) has been used as a ligand to control the melting point of the lanthanide complexes. Here, we will report the synthesis and aspects of a novel Eu complex with a tetradentate phenanthroline derivative ligand and LA, and their luminescence properties. The complexes luminesce at red-wavelength region originated from Eu ion under UV excitation.

Keyword : Europium Complexes; Linoleic Acid; Glassy

発光性希土類錯体は、固体、溶液あるいは薄膜に分類される系が主に研究対象とされてきている。これに対し、液体の錯体の報告はほとんど見当たらない。リノール酸(LA)は、配位子として用いると錯体の低融点化が期待される。これまで、円偏光発光(CPL)性希土類錯体 *S/R*-LnL^{val}[1]のカウンターアニオンを LA に置換した *S/R*-LnL^{val}(LA)$_3$を報告している[2]。この錯体は、アモルファス様を示す固体として得られ、LA の比率を増加させると、ガラス状および液体状態になる。発光および電子吸収スペクトルから、LA は配位子 L^{val}の一部の末端ピリジンの解離を誘起し、π電子共役長が変化した可能性が推測される。なお、この系は CPL を示さない。

本研究では、液体で CPL 性を示す希土類錯体の作成を目的としており、ここでは先の課題を凌駕するためにビピリジン部位を、フェナントロリンにした L^{valphen} を配位子に希土類錯体 *S*-EuL^{valphen}(LA)$_3$ を設計した。これにより、分子内回転が抑制されることが期待される。目的の錯体は、赤色の固体粉末として得られ、紫外線励起により赤色発光を示した。発光スペクトルを測定したところ、595 および 616 nm に Eu に特徴的な発光帯が観測され、発光量子収率は 12%であった。本系は、CPL を示すことも分かった。

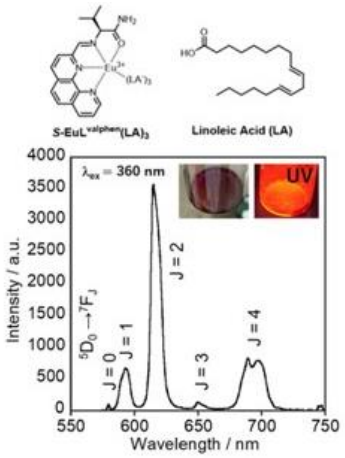


Fig. Molecular structures and luminescence spectrum.

CPL 測定は、北里大学長谷川真士先生に御助力いただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。

1) M. Hasegawa, H. Ohmagari, M. Iwamura, K. Nozaki, et al., *ChemPlusChem*, **2020**, *85*, 294-300.
2) 吉川, 大曲, 長谷川, *錯体化学会第 72 回討論会*, **2022**.

© The Chemical Society of Japan

Identification of luminescent species contributing to induced CPL of a Eu(III) complex with Δ(Λ)-Co(III) complexes by time-resolved CPL spectroscopy

([1]*Grad. Sch. Sci. Eng., Univ. Toyama*, [2]*Seikei Univ.*) ○Juri Yamashita,[1] Munetaka Iwamura,[1] Koichi Nozaki,[1] Taro Tsubomura[2]

Keywords: Circularly Polarized Luminescence; Europium (III) Complex; Tris (ethylenediamine) Cobalt (III) ion; Time-resolved CPL Spectroscopy

Circularly polarized luminescence (CPL) from an achiral Eu(III) or Tb(III) complex interacting with chiral molecules is called induced CPL (iCPL). iCPL has been paid attention to the application of highly sensitive chiral sensing. $[Eu(pda)_2]^-$ (pda:1,10-phenanthroline-2,9-di-carboxylic acid) exhibits intense iCPL with chiral molecules such as amino acid[1)]. Recently, we found that $[Eu(pda)_2]^-$ exhibited iCPL when coexisting with Δ or Λ-$[Co(en)_3]^{3+}$. In this study, chemical species contributing to the iCPL were identified by time-resolved CPL spectroscopy (TRCPL) and, the concentration dependence of the CPL spectra and the emission lifetimes were examined to reveal the mechanism of the iCPL. Fig.1 shows TL (Total Luminescence) and g_{lum} value spectra of a $[Eu(pda)_2]^-$ solution containing 0.1 mM Δ/Λ-$[Co(en)_3]^{3+}$. The g_{lum} values of +0.11 and -0.13 were observed for Δ/Λ-Co, respectively. Fig.2 demonstrates time profiles of left and right-handed CPL (L- and R-CPL) and g_{lum} value at 590 nm obtained by TRCPL for the $[Eu(pda)_2]^-$ solution containing 0.5 mM Λ-Co. The decays of both the CPL were reproduced using to lifetimes of τ_1 (14.6 μs) and τ_2 (66.5 μs), which are shorter than that of $[Eu(pda)_2]^-$ (745 μs) due to energy transfer quenching by $[Co(en)_3]^{3+}$. The two time-components are probably assignable to associated species of $[Eu(pda)_2]^-$ and $[Co(en)_3]^{3+}$ with different structures. The g_{lum} values of τ_1 and τ_2 components calculated from eq.1 were $g_1 = 1.8\times10^{-2}$, $g_2 = -1.5\times10^{-1}$:

$$g_n(t) = \frac{2(L_n - R_n)}{L_n + R_n} \quad (n = 1, 2) \cdots (1)$$

where L_n and R_n are intensity of L- and R-CPL of each lifetime component, respectively. These results indicate τ_2-component mainly contributes to the iCPL.

1) K. Okutani *et al., Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 5527-5537.

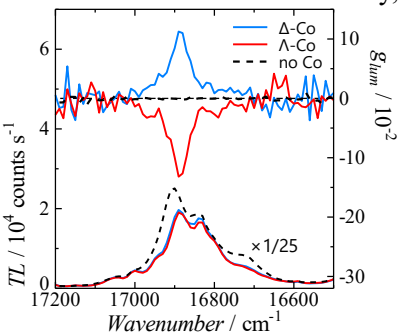


Fig.1. TL and g_{lum} value spectra of $[Eu(pda)_2]^-$ when coexisting with Δ/Λ-$[Co(en)_3]^{3+}$. (λ_{ex} = 310 nm. [Eu] = 0.1 mM, [Co] = 0.1 mM)

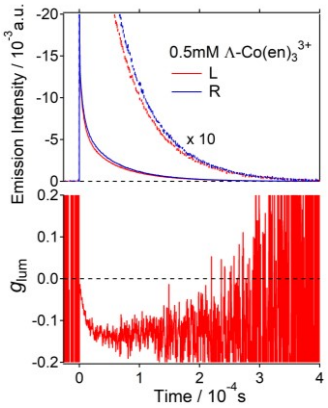


Fig.2. Temporal profiles of L- and R-CPL and g_{lum} value at 590 nm. (λ_{ex} = 355 nm. [Eu] = 0.1 mM)

© The Chemical Society of Japan

Spin state changes of luminescent cobalt(II) complexes bearing bulky substituent in the solid state and solution

([1]*Graduate School of Science, Josai University*) ○Manabu Nakaya, Naoki Izumiyama

Keywords: Cobalt(II) complex; Spin crossover; Magnetic property; Luminescence

The spin-crossover (SCO) phenomenon represents a stimulus-driven spin state conversion between the low-spin (LS) and high-spin (HS) states of a metal center and is quite sensitive to structural changes that can also act as triggers for inducing the SCO behavior. Such molecular-based spin switching materials are promising candidates for next-generation molecular devices.[1] Furthermore, although SCO phenomena are based on the electronic structure of the single molecule they can be observed in solutions or soft polymer matrices. The softening of the molecular structure itself and/or the whole of molecular assemblies tuned by flexible molecular design through chemical modification offers new possibilities for tailoring the functional molecular materials.

We have investigated the spin state of cobalt(II) complexes, $[Co(\mathbf{L1})_2](X)_2$ (**1·X**; **L1** = 4'-(4-N,N'-Diphenylaminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine, X = PF_6, BPh_4) and $[Co(\mathbf{L2})_2](X)_2$ (**2·X**; **L2** = 4'-(4-N,N'-Dimethylaminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine, X = PF_6, BPh_4) in the solid state and in solution (Fig. a). In the solid state, **1·PF$_6$** and **2·PF$_6$** both containing smaller PF_6^- counter anions showed gradual spin crossover behavior (Fig. b). On the other hand, **1·BPh$_4$** and **2·BPh$_4$** both were in the high-spin state in the temperature range of 50 – 400 K due to the lower molecular cooperativity. In contrast, all the cobalt(II) complexes gave the temperature- and concentration-dependency on the absorption spectra related to the spin state (around 430 nm = 23200 cm^{-1}) in various organic solution (Fig. c). Associated to this absorption, the present cobalt(II) complexes demonstrated luminescence in the solution. Detailed spectrum discussion will be on the presentation.

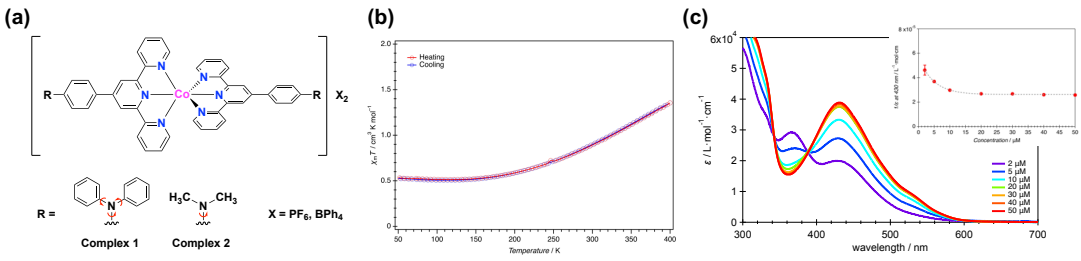


Figure (a) Molecular structures for complexes **1·X** and **2·X** (X = BPh_4 or PF_6). Red arrows indicate the rotatable bonds in the terpyridine ligand derivatives. (b) SCO behavior of **1·PF$_6$** in the solid state between 50 – 400 K. (c) The concentration dependent molar adsorption constant (ε) changes of **1·PF$_6$** in DMSO. Inset indicates the plots of $1/\varepsilon$ versus T plots at 430 nm.

1) M. Nakaya *et al*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 3709–3719.

2) M. Nakaya *et al*, *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8, 484–498.

© The Chemical Society of Japan

含アルキル鎖バリンアミド-ビピリジン骨格を有する希土類錯体の発光スペクトル

（青山学院大理工[1]）○大野 礼雄[1]・大曲 仁美[1]・長谷川 美貴[1]

Luminescence spectra of valinamide-bipyridine lanthanide complexes with a series of alkyl groups

([1]*Coll. Sci. & Eng., Aoyama Gakuin University*) ○Reo Ohno,[1] Hitomi Ohmagari,[1] Miki Hasegawa[1]

Alkylation affects to amphiphilic molecular design, spatial arrangement and photophysical properties. However, there are few systematic reports on the alkylated lanthanide (Ln) complexes compared to the case of organic molecules. This study aims to clarify the effect of alkylation on the luminescence properties of circularly luminescent lanthanide complexes. Eu$L^{val}C_n$ were newly synthesized which are valinamide derivatives with straight-chain alkyl group with carbon numbers, *n* of 1, 2, 3, 4, and 8. SC-XRD and synchrotron PXRD measurements of Eu$L^{val}C_n$ show that alkylation contributes to the extension of the intermolecular periodic distance while maintaining the coordination structure. This result corresponds to the luminescence properties, which are retained in the mother skeleton. Interestingly, their luminescence quantum yields and CPL properties demonstrate similarities each other.

Keywords : Lanthanide complexes; Luminescence spectra; Substituent effect

アルキル基の導入は分子の両親媒性設計等に影響する。例えば、分子間の配置、光物性等を調整できる[1]。しかし、有機分子の場合と比較し、希土類(Ln)錯体のアルキル鎖導入に関わる系統的な報告はほとんどない。本研究の目的は、円偏光発光(CPL)性 Ln 錯体[2]を、アルキル鎖の導入により拡張し、Ln 錯体の発光とアルキル鎖導入の相互関係を系統的に議論することである。

アルキル直鎖は炭素数 *n* が 1, 2, 3, 4 および 8 を用い、錯体 Eu$L^{val}C_n$ とした。Eu$L^{val}C_n$ の単結晶 X 線構造解析および放射光 XRD 測定から、アルキル化は配位回りの構造を保持しつつ、分子間の周期的距離の伸長に寄与することを見出した。このことは、発光スペクトルの挙動にも対応し EuLC_n の母骨格の錯体の発光は保持される。興味深いことに、発光量子収率が 43%で CPL 性も同程度である。これは構造からの推測を満足する。

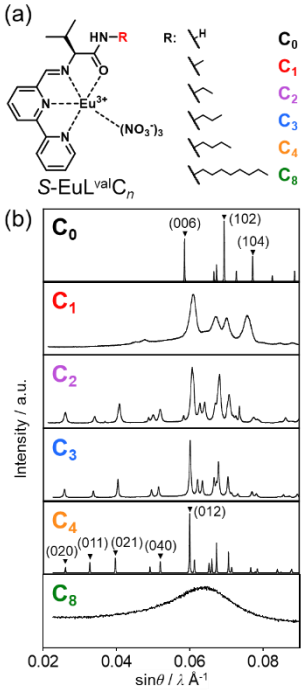


Fig. (a) Molecular structure and (b) Synchrotron PXRD patterns of *S*-Eu$L^{val}C_n$.

1) Y. Fan, *et al*., *Mater. Chem. Front*., **2021**, *5*, 1525-1540.
2) M. Hasegawa, H. Ohmagari, *et al*., *ChemPlusChem*, **2020**, *85*, 294-300.

© The Chemical Society of Japan

硫黄原子架橋型 thia-TriQuinoline (t-TQ)の合成とその錯化挙動の精査

（慶大院薬[1]・微化研[2]）○尾谷 亮[1]・小林 透威[1]・熊谷 直哉[1,2]

Design, Synthesis, and Complexation Behavior of Sulfur-Embedded TriQuinoline (t-TQ)

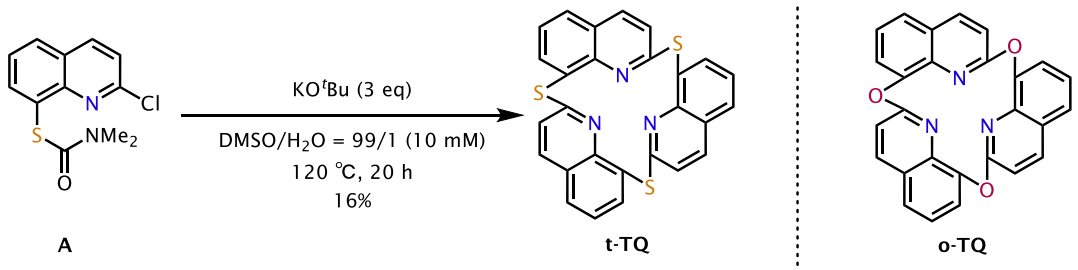
([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University* [2]*Institute of Microbial Chemistry*) ○Ryo Otani,[1] Toi Kobayashi,[1] Naoya Kumagai[1,2]

An oxygen embedded cyclic quinoline trimer concatenated at the 2- and 8-positions in a head-to-tail fashion, oxa-TriQuinoline (o-TQ), exhibits unique physicochemical properties by capturing metal cations as a semi-rigid crown molecule.[1] In the present study, we designed and synthesized its sulfur-embedded counterpart, thia-TriQuinoline (t-TQ), featuring a larger inner cavity. A Newman-Kwart rearrangement of 2-chloro-8-quinolinol allowed for the synthesis of requisite 8-thio precursor **A**, and subsequent hydrolysis/S_NAr sequence gave rise to t-TQ in a one-pot process (16% yield). X-ray crystallographic analysis of t-TQ and its metal complexes revealed distinct physicochemical behavior compared to o-TQ.

Keywords : Quinoline; Tridentate Ligand; Aggregation-Induced Emission

酸素原子架橋によって 2,8 位を逐次連結した head-to-tail 型キノリン 3 量体 oxa-TriQuinoline（o-TQ）は，半剛直性クラウン分子として種々の金属カチオンを捕捉し，多彩な物理化学的特性を示す[1]。本研究では，酸素原子を同族の硫黄原子に置換したキノリン 3 量体 thia-TriQuinoline（t-TQ）を新たにデザインした。

Newman-Kwart 転位反応により 2-chloro-8-quinolinol を 8-thio 化した **A** が得られ，**A** を環化前駆体とする加水分解/芳香族求核置換反応による t-TQ のワンポット合成法の開拓に成功した（単離収率 16%）。X 線結晶構造により，t-TQ はより拡大した中心空隙を有していることが明らかとなり，錯形成挙動についても o-TQ と異なる傾向を示した。



1) T. Kobayashi and N. Kumagai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202307896.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and Structural Exploration of Iron(II) and Nickel(II) Complexes Bearing Unsymmetrical Azine Ligands with Heteroaromatic Moieties

([1]*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,* [2]*Advanced Science Research Center, Okayama University,* [3]*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University)* ○ Kennedy Mawunya Hayibor,[1] Yukinari Sunatsuki,[2] Takayoshi Suzuki [1,3]

Keywords: (pyridyl)(imidazolyl)azine; (pyridyl)(oxazolyl)azine aldazines; iron(II) complexes; nickel(II) complex; crystal structures

In our concerted synthetic effort, we have selectively synthesized Fe^{II} and Ni^{II} complexes bearing unsymmetric azine ligands with heteroaromatic moieties. The iron(II) complex $[Fe(HL^{H})_2](PF_6)_2 \cdot H_2O \cdot MeCN$ (**1**), where HL^{H} is 2-pyridylmethylidenehydrazono(4-imidazolyl)methane, was exclusively obtained by reacting 2-pyridine carboxaldehyde, 4-formylimidazole, hydrazine monohydrate, and $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (in a molar ratio of 2:2:2:1) in methanol, followed by the addition of an aqueous NH_4PF_6 solution. Similarly, employing 2-methyl-1*H*-oxazole-4-carboxaldehyde instead of 1*H*-imidazole-4-carboxaldehyde, we obtained complexes $[Fe(L^{Me})_2](PF_6)_2 \cdot MeOH$ (**2**) and $[Ni(L^{Me})_2](PF_6)_2$ (**3**), where L^{Me} is 2-pyridylmethylidenehydrazono-4-(2-methyloxazolyl)methane. Spectroscopic measurements and elemental analysis validated the purity of bulk product, and single-crystal X-ray analyses revealed the molecular and crystal structures of both Fe^{II} and Ni^{II} complexes with unsymmetric HL^{H} and L^{Me} azines adopting a tridentate κ^3*N,N',N"* coordination mode. In complex **1**, Fe^{II} was surrounded by two HL^{H} azines with a planar *E*(py),*Z*(im) conformation, forming a monomeric six-coordinated complex (Figure 1a). The complex cations in **1** formed a 1D chain structure through intermolecular hydrogen-bonding interactions between imidazole N–H and the neighboring uncoordinated azine-N atom, linked by water molecules. Conversely, complexes **2** and **3** with respective metal ions; Fe^{II} and Ni^{II} were each ligated by two unsymmetrical L^{Me} azines in a planar *E*(py),*Z*(ox) conformation (Figure 1b). The ORTEP drawing of **3** revealed two independent structures (Figure 1c), and unlike **1**, complexes **2** and **3** displayed no intermolecular hydrogen-bonding interactions. The selective formation of these unsymmetrical azines (HL^{H} and L^{Me}) from a stoichiometric mixture arose from the steric preference of the 2-pyridyl and 4-imidazolyl/4-(2-methyloxazolyl) azine moieties, respectively, leading to the *E*(py),*Z*(im)/*Z*(ox) conformation in the five- and six-membered chelate rings.

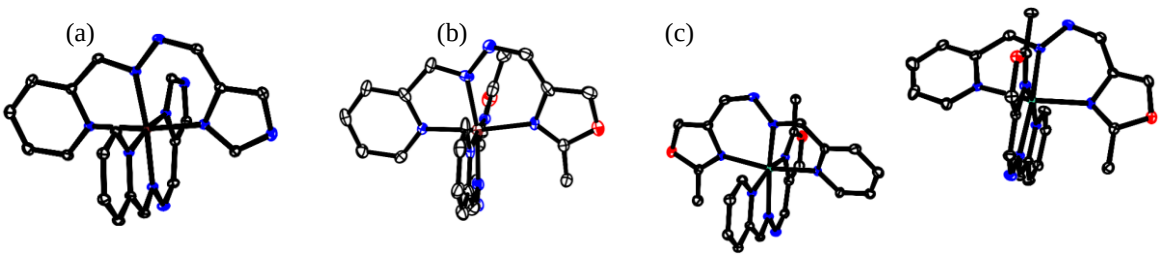


Figure 1. ORTEP drawing of cationic complexes in (a) $[Fe(HL^{H})_2]^{2+}$, (b) $[Fe(L^{Me})_2]^{2+}$, and (c) $[Ni(L^{Me})_2]^{2+}$; (ellipsoids are drawing at a 25% probability level). Color code: Fe, firebrick; Ni, green; N, blue; O, red; C, black.

© The Chemical Society of Japan

・フォトクロミズムと偏光発光を示す希土類錯体 LB 膜の開発

(青山学院大学理工) ○近藤 淳也・大曲 仁美・長谷川 美貴

Development of LB films of lanthanide complexes with photochromic and polarized luminescence properties (*Coll. Sci. & Eng., Aoyama Gakuin University*[1])

○Junya Kondo, Hitomi Ohmagari, Miki Hasegawa

The LB film technique is one of useful methods to assemble molecules periodically. Hitherto, we reported that the LB films consisting to the chiral amphiphilic compound (L) and lanthanide (Ln) ions demonstrated the linearly and circularly polarized luminescence (LPL and CPL, respectively) of Ln. In this study, we aimed to develop the LB films to induce LPL and CPL properties of Tb based on the mixing of two amphiphilic moieties, azobenzene skeleton (*trans*-AZ/*cis*-AZ) and L. Both AZ-L-Tb films demonstrate ff emission bands. The LPL of *cis*-AZ-L-Tb LB film does not appear as-deposition, but does after Vis-irradiation for 2 d. While, no LPL phenomena show in the *trans*- AZ-L-Tb LB film before/after UV irradiation. Here, we will discuss the isomer-effect on LPL of their LB films.

Keywords : Lanthanide complex; Langmuir-Blodgett film; Luminescence

ラングミュアブロジェット(LB)膜法を用い、これまでに希土類錯体の直線偏光発光(LPL)を発現している[1]。最近、更に L^{val} 基[2]に長鎖アルキル基を導入した両親媒性希土類(Ln)錯体 *S*/*R*-LnL の LB 膜が LPL だけでなく円偏光発光(CPL)も示すことを見出している[3]。アゾベンゼンの誘導体(AZ)はフォトクロミズムを示す代表的な化合物であり、*cis*-/*trans*-異性化に伴い構造が可逆的に変化する LB 膜も報告されている[4]。この際、アルキル鎖は C_9 である。本研究は、フォトクロミズムによる分子配向の変調に伴う希土類錯体の偏光発光のスイッチングを最終的な目標としている。具体的には、アルキル鎖が C_{18} の AZ を合成し[5]、先の *S*/*R*-LnL との混合 LB 膜(*cis*-/*trans*-AZ-L-Tb)を作製し,その光異性化と LPL の変調に着目し考察した。

π-A 曲線から、*cis*-AZ-L-Tb LB 膜は 15 mN m^{-1} で疎水処理を施した溶融石英基板 10 層累積させた。*trans*-体も同様に累積した。いずれの LB 膜も 315 nm で励起したところ Tb に由来する特徴的な発光帯を示した。興味深いことに *cis*-AZ-L-Tb LB 膜の LPL は累積直後にみられなかったのに対し、可視光下で 2 日間静置すると顕著に現れる。*trans* 体で製膜した場合、LB 膜は紫外光照射前後において LPL を示さなかった。ここでは、AZ の異性化による LB 膜の LPL への影響について議論する。

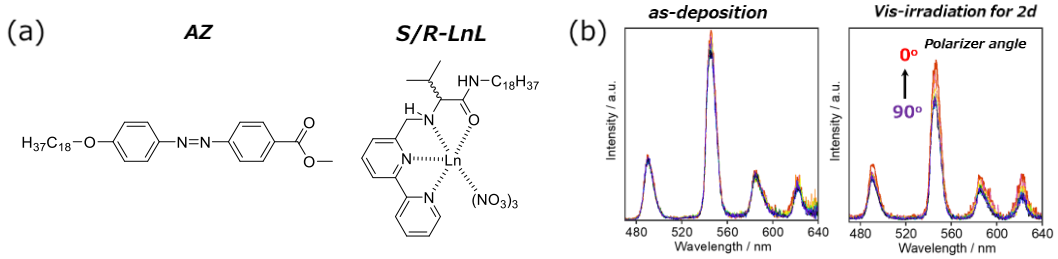


Fig.1 (a) Molecular structure of AZ and *S*/*R*-LnL and (b) LPL spectra of *cis*-AZ-L-Tb LB film. λ_{ex} = 315 nm.

1) M. Hasegawa, A. Ishii, *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *421*, 213458.
2) M. Hasegawa *et al*., *ChemPlusChem*, **2020**, *85*, 294-300.
3) H. Tanaka, H. Ohmagari, K. Murata, M. Iwamura, K. Ishii, K. Nozaki, M. Hasegawa, Annual Meeting on Photochemistry, **2022**, 1C06.
4) E. Piosik *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2017**, *19*, 23386-23396.
5) H. Mehmood *et al*., *Mol. Crist. Liq. Crist.*, **2018**, *Vol.664*, 14-23.

© The Chemical Society of Japan

Mechanism of Water Molecule Adsorption/Desorption and Phase Transition in Cobalt Terpyridine Complex Crystals

([1]*Graduate School of Science and Technology, Nihon University*, [2]*Collge of Science and Technology, Nihon University*) ○Yusaku Kobayashi,[1] Joe Otsuki,[2] Kosuke Sugawa,[2]
Keywords: Cobalt Complex; Phase Transition; Terpyridine; Water Adsorption/Desorption

We found that crystals of $[Co(ttpy)_2](NO_3)_2$ (ttpy = 4'-(p-tolyl)-2,2':6',2"-terpyridine; Figure) exhibit adsorption/desorption of water molecules, as well as crystal-to-crystal phase transitions. The mechanism of these processes was elucidated through X-ray crystal structure analysis. When humidity is reduced from 90%, a half of water molecules in the crystal were cooperatively desorbed between 60% and 50% humidity, while the remaining ones desorbed continuously. In the meantime, a crystal-to-crystal phase transition was observed in DSC, characterized by an exothermic peak at -16.0 °C during cooling and an endothermic peak at -30.8 °C during heating. X-ray single crystal structure analysis confirmed that the crystal contains maximum four water molecules per Co complex. Three of these water molecules, along with three others that are crystallographically equivalent, form an interesting hexagonal structure. The water molecules forming this hexagon, along with nitrate ions, create a two-dimensional hydrogen bonding network that spreads throughout the crystal. It is likely that water molecules adsorb/desorb through channels formed by these hydrogen bonding networks. Although the remaining water molecule was isolated in the crystal, this water molecule is ultimately desorbed at low humidity. The structure of single crystals without water molecules was also analyzed, revealing that the unit cell contracts when water molecules are removed. Furthermore, the structure of single crystals containing an average of 2.8 water molecules suggests that the water molecules that exit first are those forming the two-dimensional network, and a cooperative effect appears as the hexagonal structure collapses. We also analyzed the crystal structures below and above the phase transition temperatures to address the mechanism of the phase transition.

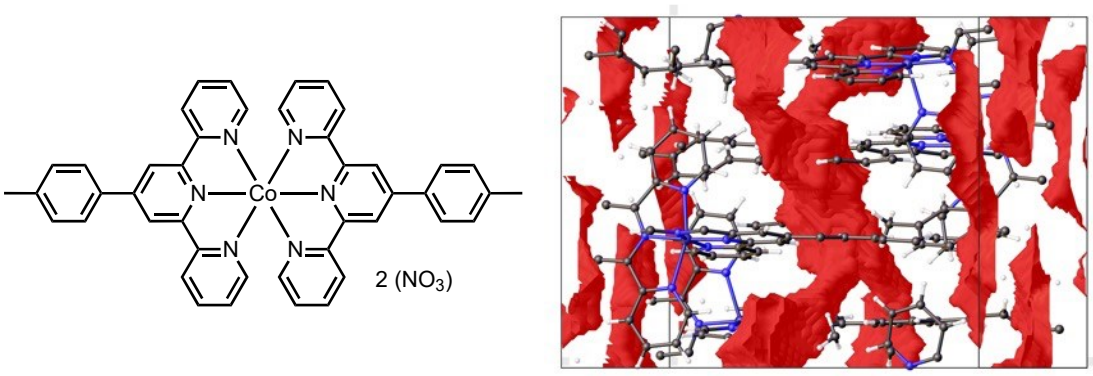


Figure. $[Co(ttpy)_2](NO_3)_2$ and water channels in the crystal.

© The Chemical Society of Japan

混合原子価クラスターを用いた可視透明—紫外および近赤外吸収色素の開発とクロミズム制御

（兵庫県大院理[1]・阪大産研[2]）○鎌田 知希[1]・森野 喬[1]・下元 直樹[1]・小阪田 泰子[2]・藤塚 守[2]・小澤 芳樹[1]・阿部 正明[1]

Development and chromism control of visible-transparent and UV/NIR-absorbing dyes based on mixed-valence clusters

([1]*Graduate School of Science, University of Hyogo*, [2]*SANKEN, Osaka University*) ○ Tomoki Kamada[1], Takashi Morino[1], Naoki Shimomoto[1], Yasuko Osakada[2], Mamoru Fujitsuka[2], Yoshiki Ozawa[1], Masaaki Abe[1]

Trinuclear ruthenium clusters formulated $[Ru_3O(RCOO)_6L_3]^{n+}$ exhibit multi-step and reversible redox behavior accompanied with multi-step electrochromic (EC) properties over a wide wavelength range from the ultraviolet (UV) to near infrared (NIR) region. In this study, we have developed new smart dyes based on the characteristics of the Ru_3 clusters. Herein, new Ru_3 derivatives bearing L with widely varying electron-donating/accepting properties have been synthesized and identified by UV-vis-NIR, ^{1}H NMR spectroscopy, elemental analysis, and single-crystal X-ray structure analysis. The multi-step redox and electrochromic properties in solution have also been investigated by cyclic voltammetry and controlled-potential UV-vis-NIR absorption spectroscopy. Effects of chemical constituents employed in the clusters, including substituent R, ligand L, and Ru valence states, on the molecular structures and EC properties will be discussed.

Keywords : Triruthenium clusters; Mixed valence; Redox; Near infrared; Electrochromism

オキソ中心を持つルテニウム三核クラスター $[Ru_3O(RCOO)_6L_3]^{n+}$ は、溶液内で多段階かつ可逆な酸化還元挙動を示す錯体であり、酸化状態のスイッチングにより紫外から近赤外領域にかけての広い波長領域において、多段階のクロミック特性を示すことが知られている。本研究では、Ru_3 クラスターの特徴を利用した新たなスマート色素の開発を目指した研究を進めている。本報告では、カルボン酸置換基 R に電子吸引基を導入し、NIR 吸収を与える混合原子価(II,III,III)状態の安定化を図ったクラスター骨格へ、電子供与性/吸引性 (pK_a 値) を広範に変えた配位子 L を導入した Ru_3 クラスター誘導体を新しく合成した。L には、従来研究が多く行われてきたピリジル系配位子に加え、ホスフィン系配位子も数種検討した。得られた新規 Ru_3 クラスターは、紫外-可視-近赤外 (UV-vis-NIR) 分光、^{1}H NMR、元素分析、単結晶 X 線構造解析により同定した。また、溶液中における各クラスターの酸化還元特性と定電位電解 UV-vis-NIR 吸収分光を調査し、多段階クロミック特性ついて明らかとした。置換基 R と配位子 L および Ru 原子価状態 (錯体の全体電荷 n) が光吸収特性に与える効果について議論する。

© The Chemical Society of Japan

希土類フタロシアニンダブルデッカー錯体の合成とそのキラル誘起

（東大生研[1]）○森 智仁[1]・村田 慧[1]・石井 和之[1]
Synthesis of Rare-Earth Phthalocyanine Double-Decker Complexes and Their Chiral Induction
([1]*IIS, The Univ. of Tokyo*) ○Tomohito Mori,[1] Kei Murata,[1] Kazuyuki Ishii[1]

In this study, we focused on rare-earth phthalocyanine double-decker complexes ($LnPc_2$), which are expected to show magneto-chiral dichroism (MChD) or chirality-induced spin selectivity (CISS) because of their electronic properties. $GdPc_2$ complexes having octyloxy or *t*-butyl groups as the side chains were synthesized, and their photophysical properties and chiral induction will be discussed in the poster presentation.
Keywords: Phthalocyanine; Chirality

キラルな物質が磁場方向によって性質を変える磁気キラル異方性として、磁気キラル二色性 (MChD) や Chirality Induced Spin Selectivity (CISS)[1] が知られている。700nm 付近に強い吸収帯を持つフタロシアニン（Pc）は、磁気円偏光二色性を示すとともに、Pc 同士が捩れて会合した場合、励起子キラリティに由来した円偏光二色性が期待できることから、Pc 多量体は MChD を調べるための良い候補と考えられる。

そこで本研究では、希土類 Pc ダブルデッカー錯体（$LnPc_2$、Figure 1a）に着目した。Pc 多量体では、キラル側鎖の導入やマクロな機械的回転[2] によるキラリティ誘起が報告されているだけでなく、この $LnPc_2$ 錯体は、HOMO から電子が抜けた分子半導体（Figure 1b）として合成されることから、CISS 発現も期待できる。そこで中心金属として Gd^{3+}、側鎖にオクチルオキシ基または *tert*-ブチル基をもつ Pc ダブルデッカー錯体を合成した。ポスター発表の際には、これらの光物性 (Figure 1c) やキラリティ誘起について報告する。

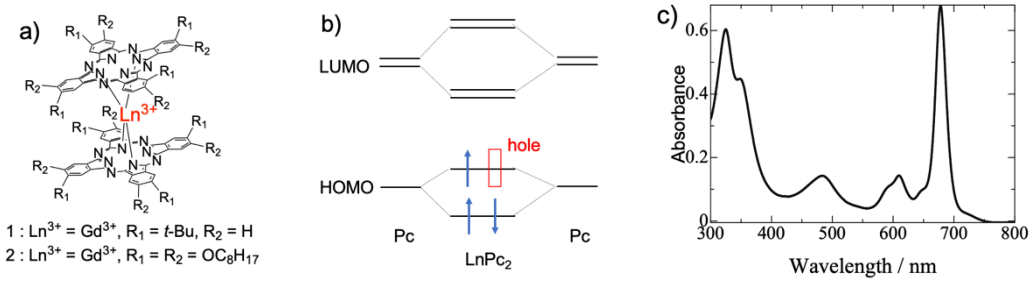


Figure 1. Molecular structure of $LnPc_2$ (a), electronic state of $LnPc_2$ (b), and an electronic absorption spectrum of **1** (c).

1) B. Gohler *et al.*, *Science,* **2011**, *331*, 894. 2) M. Kuroha *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 18454.

© The Chemical Society of Japan

蒸気応答性付与を志向したFe(III)イオンを有する柔粘性イオン結晶の合成と相挙動

（金沢大ナノマリ）○重田　泰宏・水野　元博
Synthesis and phase transition behavior of Fe(III) ion-based plastic crystal aimed at endowing vapor response (*Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University*) ○Yasuhiro Shigeta, Motohiro Mizuno

In this work, we have newly synthesized Fe(III) ion-based plastic crystals, and their phase transition behavior was examined. Candidates for plastic crystal were synthesized by combining the $Fe(III)X_3$ (X=Cl, Br) and organic cation with halogen anions in ethanol. Among them, 1-methyl-1-propylpiperidinium (Pip_{13}) as a cation, $(Pip_{13})FeCl_3Br$ showed plastic crystalline phase, because of small ΔS value (11 J/(K･mol)) at melting point confirmed by DSC measurement.
Keywords : Plastic crystal

気体分子に応答してその性質・状態を変化させる物質群は、気体の検出・分離等に役立つことから、多孔性物質や高分子膜など様々な材料が創製されている。このような性質には、気体の吸脱着能・拡散性が重要であることが知られているが、これらのパラメータは物質とその構造に固有といえる。これを外部刺激によって調整できれば、気体の吸脱着挙動を制御可能な新たな物質群の創製に繋がると期待される。そこで本研究では柔粘性結晶に着目した。柔粘性結晶相中では、分子の重心秩序が保たれている一方配向秩序は失われており、このディスオーダーが気体の拡散に影響を与えうることが報告されている[1]。柔粘性結晶相と、より低温で現れる結晶相との拡散性の差を利用すると、蒸気吸脱着挙動を能動的に制御できる系の構築が期待される。本発表では、蒸気吸着能を有する柔粘性結晶を創製すべく、Fe(III)イオンを有する柔粘性イオン結晶を創製したので、その相挙動と蒸気曝露に対する応答について報告する。

柔粘性結晶の候補となる物質群は、エタノール中で $Fe(III)X_3$ (X= Cl, Br)と、ハロゲンを対アニオンとして有する種々の有機カチオンを混合することで合成した。1-メチル-1-プロピルピペリジニウム(Pip_{13})を有する化合物$(Pip_{13})FeCl_3Br$ の DSC 曲線を図に示す。室温から 373 K の範囲において DSC 曲線は 359 K に一つの吸熱ピークを示した。加熱時の顕微鏡観察結果から、この吸熱ピークは融解に対応するものと分かった。柔粘性結晶相を示す典型的な例として、融解時のエントロピー変化ΔS が 20 J/(K･mol)以下であることが知られている。この化合物において、ΔS は 11 J/(K･mol)と算出されたことから、融点以下、すなわち室温においても柔粘性結晶相を示すことが示唆された。

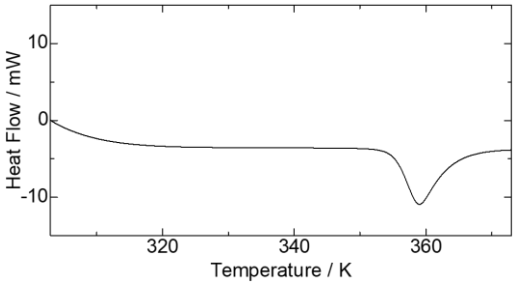


図 $(Pip_{13})FeCl_3Br$ の DSC 曲線

[1] Kandagal, V. S. *et al. J. Phys. Chem. B*, **2018**, *122*, 8274-8283.

© The Chemical Society of Japan

嵩高い配位子を持つ Rh 複核錯体を基盤とした新規ドナー-アクセプター集合体の合成

（東理大理）○木村 文紀・大坪 主弥

Synthesis of a novel doner-acceptor molecular assembly composed by Rh binuclear unit with a bulky dicarboxylic acid ligand and an electron acceptor molecule (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Fuminori Kimura, Kazuya Otsubo

Molecular assemblies composed of electron donor and acceptor molecules are expected to show a variety of physical properties depending on the degree of charge transfer. Here, we report synthesis, crystal structure, and electronic properties of a novel molecular assembly composed of a paddle-wheel Rh binuclear complex with a bulky dicarboxylic acid ligand and electron acceptors. Single-crystal X-ray structure analysis revealed that acceptor molecules coordinate with the Rh dimer to form 2D network structure. Details are presented.

Keywords : Mixed valence state; Donor-acceptor system; Electronic state; Charge transfer; Crystal structure.

【緒言】

ドナー分子とアクセプター分子からなる分子集合体は電荷移動量に応じた多彩な物性を示す。今回我々は、構造的に嵩高いジカルボン酸配位子を用いた paddle wheel 型の Rh 複核錯体 $Rh_2(esp)_2$ (esp: *α*, *α*, *α'*, *α'*-tetramethyl-1,3-benzenedipropionic acid)とアクセプター分子を反応させることにより、新規ドナー-アクセプター集合体を得ることに成功し、構造と物性についての知見を得たので報告する。

【合成】

目的物の合成は以下の反応で行なった。

(a) $Rh_2(esp)_2$ + TCNQ → $\{Rh_2(esp)_2\}_2(TCNQ)\cdot(solvent)_n$ (**1**)

(b) $Rh_2(esp)_2$ + F_4TCNQ → $\{Rh_2(esp)_2\}_2(F_4TCNQ)\cdot(solvent)_n$ (**2**)

（TCNQ: 7,7,8,8,-tetracyanoquinodimethane）

【結果と考察】

拡散法を用いて $Rh_2(esp)_2$ のクロロホルム溶液とアクセプター分子のトルエン溶液の反応させることにより錯体**1**の緑色の針状結晶と錯体**2**の茶色のブロック状結晶を得た。単結晶 X 線構造解析により得られた 150 K における結晶 **2** の結晶構造を Figure. 1 に示す(Triclinic, *P*–1, *a* = 12.7616(2) Å, *b* = 14.7262(2) Å, *c* = 14.8140(2) Å, *α* = 85.432(1)°, *β* = 69.880(2)°, *γ* = 74.281(1)°, *V* = 2516.06(8) Å^3)。Rh 複核錯体に F_4TCNQ が配位することで二次元ネットワーク構造を形成し、溶媒分子が層間に取り込まれた構造を有していることが明らかになった。詳細は当日報告する。

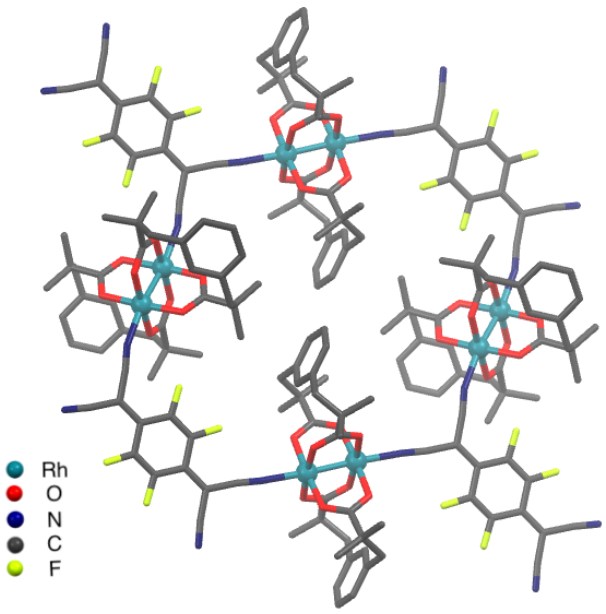


Figure 1. Crystal structure of **2** at 150 K. (Solvents are omitted.)

© The Chemical Society of Japan

磁性金属錯体鎖のキラル誘起スピン選択性(CISS)の解明

(熊大理[1]、熊大院先端[2]) ○久保 香琳[1]・Zhongyue ZHANG[2]・関根 良博[2]・速水 真也[2]
Chiral induced spin selectivity (CISS) of magnetic coordination molecular chain ([1]*Faculty of Science, Kumamoto university* , [2]*Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto university*) ○Karin Kubo,[1] Zhongyue ZHANG,[2] Yoshihiro Sekine,[2] Shinya Hayami[2]

Chiral Induced Spin Selectivity (CISS) is the phenomenon of the selective conductance of polarized spin currents within a molecule with structural chirality. Such phenomena are expected to play an important role in spintronics devices and understanding spin-selective behavior in biological processes, but its mechanism has not yet been revealed. Previous studies of CISS have focused on the spin-free chiral organic molecules, herein, we focused on magnetic chiral coordination molecular chain with the existence of large spin-orbit coupling (SOC) as chiral molecules, and attempt to reveal the mechanism of CISS from two perspectives: chirality and SOC.

In this study, we select $[Co_3(dpa)_4(NCS)_2]$ (Fig. 1, dpa^- = di(2-pyridyl)amide anion) as the target molecule. To observe the CISS effect by applying an electric current to the target molecule, we attempted to form self-assembled monolayers (SAMs) of the target molecule on a gold substrate. We use racemic monolayers to form SAMs, and AFM observations showed that the thickness of the SAMs corresponded to the length of the target molecule (Fig. 2).

Keywords : Chiral induced spin selectivity; Magnetic coordination molecular chain; Self assemble monolayer

キラル誘起スピン選択性(CISS)とは、キラル分子内で分極したスピン流が選択的に伝導する現象である。この現象はスピントロニクスデバイスや生体内のスピン選択的過程の理解において重要な役割を果たすことが期待されているが、そのメカニズムはいまだ解明されていない。従来の研究ではキラル分子として有機分子に焦点が当てられていたが、我々は大きなスピン軌道相互作用(SOC)を持つ磁性金属錯体鎖に着目し、キラリティと SOC の 2 つの観点から CISS のメカニズムの解明を試みた。

本研究では、対象分子として$[Co_3(dpa)_4(NCS)_2]$ (Fig.1, dpa^- = di(2-pyridyl)amide anion) を選択した。対象分子に電流を流して CISS 効果を観測するために、金基盤上への対象分子の自己組織化単分子膜(SAMs)の形成を試みた。ラセミ体を用いて SAMs を形成し、AFM で観察を行った結果、対象分子の長さに相当する厚みが観測された(Fig.2)。

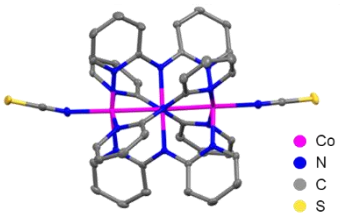


Fig. 1 Structure of $[Co_3(dpa)_4(NCS)_2]$

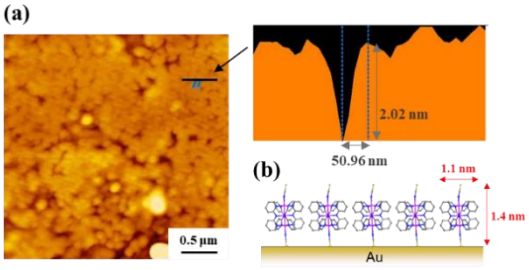


Fig. 2 (a) AFM image (b) Schematic view of SAMs

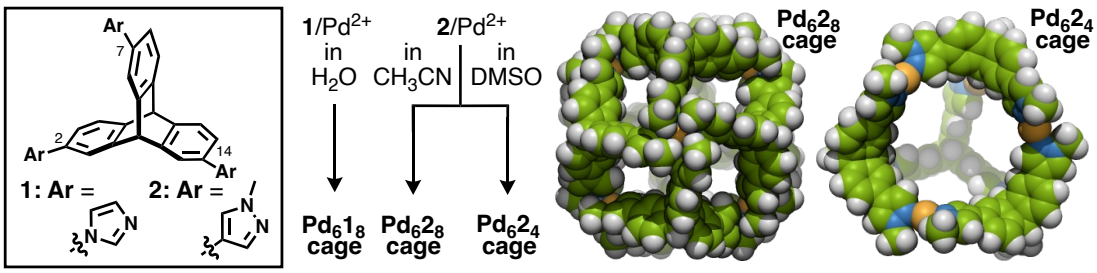
© The Chemical Society of Japan

トリプチセン骨格を基盤とした三脚型配位子による Pd_6L_8 型と Pd_6L_4 型ケージの合成

（東工大理）○山本大夢・山科雅裕・豊田真司
Synthesis of Pd_6L_8 and Pd_6L_4 cages from triptycene-based tripodal shaped ligands (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Hiromu Yamamoto, Masahiro Yamashina, Shinji Toyota

The CH-π interaction occurring between C–H bond and π-electron system plays a key role in a molecular recognition. We previously reported an organic molecular cage that can include a C_{60} guest through multiple CH–π interactions, by using selective bromination of triptycene. In order to utilize CH–π interactions, we herein synthesized two tripodal ligands based on the triptycene scaffold and constructed coordination-driven supramolecular cages. Considering the coordination angle, both imidazole-based ligand **1** and methylpyrazole-based ligand **2** were designed in this study. When Pd ions and **1** were mixed in a 6:8 ratio in water, Pd_6**1**$_8$ cage was quantitatively formed, as confirmed by ^{1}H NMR. In contrast, although ligand **2** did not form any assemblies under the same condition, it alternatively formed two types of cages, Pd_6**2**$_8$ cage in CH_3CN and Pd_6**2**$_4$ cage in DMSO.
Keyword: Self-assembly; Triptycene; Molecular cage; Solvent effect; Palladium

C–H 結合と芳香環の間に働く CH–π 相互作用は、分子認識において重要な役割を担う[1]。近年我々は、トリプチセンの 2,7,14 位への選択的臭素化を利用して有機ケージを合成し、CH–π 相互作用を駆動とした C_{60} の内包に成功した[2]。本研究では、効果的に CH–π 相互作用を活用するために、トリプチセンを基盤とした三脚形配位子を合成し、配位結合を駆動とした超分子ケージを合成した。配位部には配位角を考慮してイミダゾールとメチルピラゾールをそれぞれ有する配位子 **1** と **2** を設計した。水中で Pd(II)イオンと **1** を 6:8 の比率で混合すると、Pd_6**1**$_8$ 型ケージが定量的に形成したことが ^{1}H NMR 測定より明らかになった。一方、**2** は水中で Pd イオンと混ぜても集合体を形成しなかったが、CH_3CN 中で Pd_6**2**$_8$ 型を、DMSO 中で Pd_6**2**$_4$ 型ケージを形成することが判明した。すなわち、配位力の低い配位子では、集合体の形成時に溶媒依存性が発現した。



[1] M. Nishio, Y. Umezawa, M. Hirota, Y. Takeuchi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665–8701.
[2] T. Mitani, E. Tsurumaki, S. Toyota, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203462.

© The Chemical Society of Japan

Effects of cationic surfactants on the emission properties of $[Au(CN)_2]^-$ oligomers

(*Sch. Sci., Univ. of Toyama*) ○Ryo Okada, Daichi Inoue, Koichi Nozaki, Munetaka Iwamura
Keywords: Aurophilic interaction, Cationic surfactant, Excited oligomers, Exciplex tuning, Supermolecule

$[Au(CN)_2]^-$ in aqueous solutions forms emissive oligomers due to aurophilic interaction. The emission peak maxima depend on the degree of oligomerization, e.g. 330 nm (dimer), 390 nm (trimer), and 430 nm (tetramer) [1]. Additions of quaternary ammonium salts to $[Au(CN)_2]^-$ solutions promote the oligomers formation and significantly increases emission intensity [2]. Recently, we found that cationic surfactants enhance the emission intensity of $[Au(CN)_2]^-$ oligomers more efficiently than quaternary ammonium salts. In this study, we investigated the effects on the emission properties of $[Au(CN)_2]^-$ oligomers by the addition of several cationic surfactants (alkyltrimethylammonium chloride (bromide): C*n*TMAC(B) and alkyltriethylammonium bromide: C*n*TEAB, (*n* = 14, 16 and 18)). In these surfactants, trimethyl or triethylammonium acts as hydrophilic group and long alkyl chain acts hydrophobic group.

Aqueous solutions of $[Au(CN)_2]^-$ (1.0 mM) containing the cationic surfactants (1.0 mM) showed emission peaks at 450-480 nm (Table 1). These emissions are assigned to the phosphorescence of excited pentamers and/or larger oligomers. The emission peak wavelengths depended on the hydrophilic groups, not on the hydrophobic groups (Table 1, Fig.1(a)). The surfactants having trimethyl ammonium induce the formation of larger oligomers compared to the surfactants having triethylammonium. Meanwhile, the emission quantum yields and intensities were higher, as the hydrophobic groups got longer (Table 1, Fig.1(b)). Aqueous solutions containing C_{18}TMAC exhibit much higher emission intensity and longer lifetime compared to aqueous solutions containing the other surfactants. In addition, the emission of the solution containing C_{18}TMAC was not quenched by oxygen (Table 1). This suggests that C_{18}TMAC and $[Au(CN)_2]^-$ oligomers forms densely packed aggregates so that $[Au(CN)_2]^-$ oligomers are blocked from oxygen.

Table 1. Peak wavelength (λ_{ex}=290 nm), emission quantum yield (Φ_{em}), emission life time for air-saturated (τ_{air}) or Ar-saturated (τ_{Ar}) aqueous solutions of $[Au(CN)_2]^-$ (1.0 mM) containing cationic surfactants (1.0 mM).

Cationic Surfactants	λ_{em} / nm	Φ_{em}	τ_{air} / μs	τ_{Ar} / μs
C_{14}TMAC (1.0 mM)	470	0.20	0.311	0.602
C_{16}TMAC (1.0 mM)	470	0.22	0.324	0.621
C_{16}TMAB (1.0 mM)	470	-	0.351	0.714
C_{18}TMAC (1.0 mM)	**480**	**0.56**	**0.917**	**1.05**
C_{14}TEAB (1.0 mM)	450	0.12	0.337	0.596
C_{16}TEAB (1.0 mM)	450	0.17	0.388	0.729
C_{18}TEAB (1.0 mM)	450	0.21	0.380	0.838

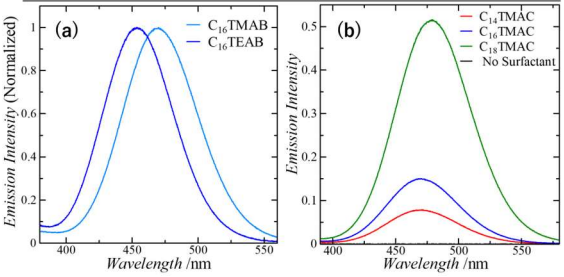


Fig.1. Emission spectra of $[Au(CN)_2]^-$ (1.0 mM) aqueous solutions containing cationic surfactants (1.0 mM, λ_{ex} = 290 nm)
(a) C_{16}TMAB and C_{16}TEAB (b) C*n*TMAC (*n* = 14,16 and 18)

[1]M. Iwamura *et al*., Phys. Chem. Chem. Phys., **2023**, 25, 966-974.[2] R. Wakabayashi *et al*., Inorg. Chem., **2016**, 55, 7739-7746.

© The Chemical Society of Japan

Optical and Magnetic Properties of Octacyanidemetalate Ionic Crystals with Alkali Cations and Glycine

([1]*Graduate School of Science, The university of Tokyo*) ○Tatsuya Konishi,[1] Kunal Kumar,[1] Kazuki Nakamura,[1] Yuuki Mineo,[1] Taiki Sakaguchi[1], Koji Nakabayashi,[1] Shin-ichi Ohkoshi,[1]

Keywords: Cyanide Complex; Paramagnetic-Antiferromagnetic Transition; Near-Infrared Emission; Second Harmonic Generation

Molecular-based materials have been studied from various perspectives because of diverse functionalities. Among them, our laboratory has developed multifunctional complexes by focusing on magnetic and optical properties, such as humidity responsive emissive single-molecule magnets[1)] and chiral crystals with photoswitchable superionic conductivity[2)].

We synthesized the ionic crystalline complex of $Cs_3[W^V(CN)_8]$(glycine) (**CsW-gly**) by mixing aqueous solutions of cesium-octacyanotungstate dihydrate ($Cs_3[W^V(CN)_8]\cdot 2H_2O$) with glycine. **CsW-gly** exhibits paramagnetic-antiferromagnetic transition at 27 K and near-infrared fluorescence originating from $[W^V(CN)_8]^{3-}$, while the precursor $Cs_3[W^V(CN)_8]\cdot 2H_2O$ exhibits paramagnetism and very weak emission. These differences could be originated from the crystal structure of **CsW-gly** in which the W (S = 1/2) sites are close each other and the coordination geometry of $[W^V(CN)_8]^{3-}$ is an ideal square antiprism. In order to tune the fluorescence and magnetic properties, we prepared the iso-structural complexes $A_3[M^V(CN)_8]$(glycine) (A = Rb, M = W (**RbW-gly**), A = Cs, M = Mo (**CsMo-gly**), A = Rb, M = Mo (**RbMo-gly**)) with the metal substitution. These complexes exhibited fluorescence peaks at 788 nm (**CsW-gly**), 800 nm (**RbW-gly**), 713 nm (**CsMo-gly**), and 734 nm (**RbMo-gly**) with 470 nm excitation light.

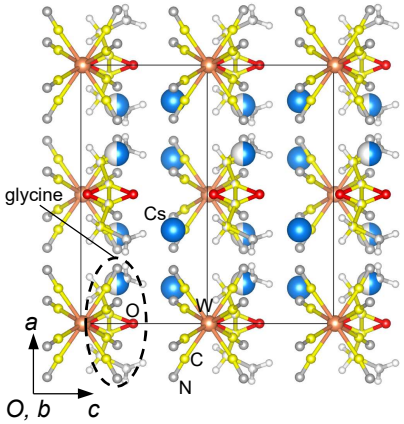


Figure 1 Crystal structure of **CsW-gly** viewed from *b*-axis.

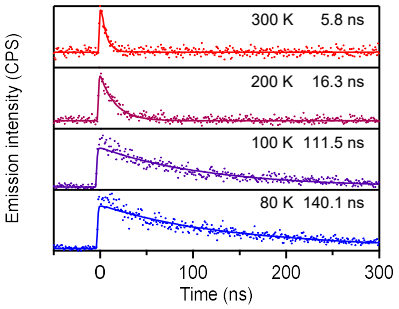


Figure 2 Emission lifetime of **CsW-gly**. $\lambda_{ex} = 470$ nm, $\lambda_{em} = 750$ nm

1) Y. Xin, J. Wang, J. M. Zychowicz, J. J. Zakrzewski, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, S. Chorazy, S. Ohkoshi, *Journal of American Chemistry Sciety*, **2019**, *141*, 18211. 2) S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Imoto, H. Tokoro, Y. Shibata, K. Okamoto, Y. Miyamoto, M. Komine, M. Yoshikiyo, and A. Namai, *Nature Chemistry*, **2020**, *12*, 338.

© The Chemical Society of Japan

配位結合によるポルフィリン二量体の形成と超分子ホスト機能

（日大院理工[1]・日大理工[2]）○宮﨑 茂樹[1]・佐藤 賢[1]・須川 晃資[2]・大月 穣[2]
Formation of porphyrin dimer by coordination bonding and supramolecular host function
([1]*Graduate School of Science and Technology, Nihon University*, [2]*College of Science and Technology, Nihon University*) ○Shigeki Miyazaki[1], Ken Sato[1], Kosuke Sugawa[2], Joe Otsuki[2]

The arrangement of porphyrin rings facing each other can provide host functions through molecular recognition and catalytic functions. In our laboratory, we have found that incorporation of bipyridine into porphyrins forms stable complexes. We have designed a porphyrin that could accommodate guest molecules when forming a dimer for application to host compounes. In this presentation, we report on the synthesis of this porphyrin, the evaluation of its self-assembly by the addition of Ag^+ and Zn^{2+} ions, and the recognition of guest molecules.

Keywords : Bipyridine; Complex; Dimer; Porphyrin; Supramolecular;

ポルフィリンは特有の分光学的性質を持っており，組織化することによりエネルギー移動や分子認識によるホスト機能などの新たな性質を示す[1]．当研究室では，ポルフィリンのメソ位にフェニル基を介し，配位結合部位としてビピリジンを導入したポルフィリンに Zn^{2+}イオンを添加すると安定な face-to-face 二量体を形成することを見出した[2]．そこで本研究では，このポルフィリン錯体をホスト分子として機能化させるために，スペーサーとしてフェニル基とビピリジンとの間にエチニレン基を導入した新規ポルフィリン(ZnPor(PhCCbpyMe)$_4$)を設計・合成し，溶媒中で金属イオン(Zn^{2+}, Ag^+)を加えた際の錯体形成についての評価を行なった(Fig. 1).

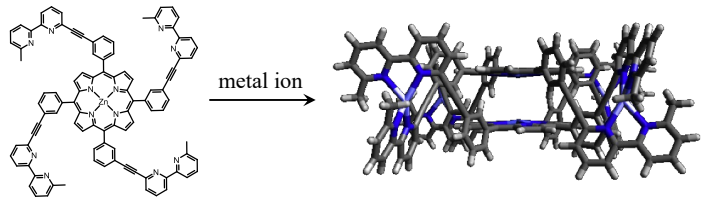


Fig. 1. Complex formation.

^{1}H NMR スペクトルにおいて，Ag(OTf)存在下では ZnPor(PhCCbpyMe)$_4$ の β 位の共鳴が 0.5 ppm 高磁場シフトした．吸収スペクトルにおいてはソーレー帯の短波長シフトや等吸収点が現れ，ESI-MS ではポルフィリン二量体([(ZnPor(PhCCboyMe)$_4$)$_2$Ag$_4$(OTf)$_{4-n}$]$^{n+}$ (n = 2-4))を示すピークが現れた．また，Zn(OTf)$_2$ 存在下でも同様の変化が見られた．これらのことから，ポルフィリン二量体が形成していると考えられる．

[1] J. Otsuki *et al*., *Chem. Eur. J*., **2016**, *22*, 1165-1176.
[2] 日本化学会第 104 春季年会，日大院理工， 佐藤賢.

© The Chemical Society of Japan

三核亜鉛クリプタンド錯体による迅速 CO_2 回収、及びその構造状態の解析

（豊田中央研究所）○村瀬 雅和・前川 佳史・大橋 雅卓・後藤 康友・坂本 直柔・野中 敬正・宇山 健・荒井 健男

Rapid CO_2 Fixation Using a Trinuclear Zn(II) Cryptate Complex and Analysis of its Structure State

(Toyota Central R&D Labs., Inc.) ○Masakazu Murase, Yoshifumi Maegawa, Masataka Ohashi, Yasutomo Goto, Naonari Sakamoto, Takamasa Nonaka, Takeshi Uyama, Takeo Arai

CO_2 separation and capture is one of the technologies aimed at reducing the concentration of CO_2 in the atmosphere, which is expected to contribute to suppressing the progress of global warming. A variety of material systems, including aqueous alkaline solutions, amine-based organics, porous materials such as zeolites, and metal-organic flameworks, have been reported as CO_2 fixatives with appropriate conditions for the operating environment. Then, in order to propose a more promising CO_2 fixative, we newly synthesized a trinuclear Zn(II) cryptate complex (Zn_3**L**) inspired by the function of carbonic anhydrase (**Fig.1**) [1]. The CO_2 fixative solution containing Zn_3**L** exhibited a faster CO_2 fixation rate than that of an alkaline aqueous solution (KOH(aq)) set at the same solute concentration. In addition, Zn_3**L** released CO_2 by decomposition of the complex structure through protonation of the cryptate ligand (**L**) after CO_2 fixation and also refixed CO_2 by reconstructing the complex structure through deprotonation of **L**. The structural state of Zn_3**L** during these reactions was elucidated based on spectral changes obtained from *Operando* X-ray absorption spectroscopy measurements.

Keywords : CO_2 capture; Zinc complexes; Carbonic anhydrase; X-ray absorption spectroscopy

CO_2 分離回収技術は、大気中 CO_2 濃度低減を目指す技術の一つであり、地球温暖化対策への貢献が期待されている。上記技術の中核を担う CO_2 吸収物質には、アルカリ水溶液、アミン系有機物、ゼオライトなどの多孔体、金属有機構造体（MOF）など様々な材料系が報告されている。その中で我々は、より優れた CO_2 吸収物質の創製に向け、炭酸脱水酵素の機能に着想を得た三核亜鉛クリプタンド錯体（Zn_3**L**）を新たに合成した（**Fig.1**）[1]。Zn_3**L** を含む溶液は、同濃度のアルカリ水溶液（KOH(aq)）よりも速い CO_2 吸収速度を示した。加えて、Zn_3**L** をプロトン化し錯体構造を分解させることで CO_2 を放出し、さらに脱プロトン化により錯体構造を再構築させることで CO_2 の再吸収が可能であることも確認した。これら反応中における Zn_3**L** の構造状態については、*Operando* X 線吸収分光スペクトルをもとに明らかにした。

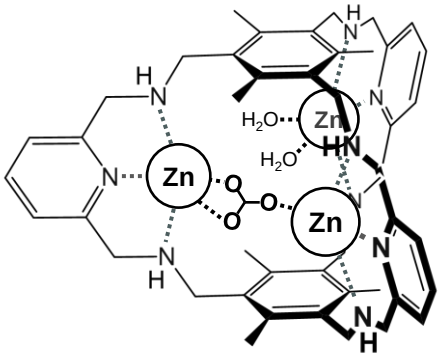


Fig.1 Chemical structure of Zn_3**L** incorporating the carbonate ion converted from CO_2.

1) M. Murase et al., ChemSusChem **2023**, *16*, e202300679.

© The Chemical Society of Japan

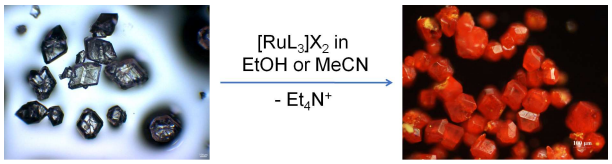
Heterogenized Cationic Ru(II) Polypyridine Complexes for Visible-Light Photoredox Catalysis

([1]*Department of Chemistry, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin 17035, Korea*)
○ Seong Huh,[1] Jong-Seo Kim[1]

Keywords: Metal-Organic Framework; Ru Complexes; Photoredox Catalysis; Visible-Light Catalysis; Luminescence

Three cationic Ru(II) polypyridine complexes were successfully encapsulated into the mesoscale channels of the anionic framework of InTATB metal-organic framework (MOF) having doubly-interpenetrated channel structure to give three new RuL_3@InTATB photoredox catalytic systems (L = 2,2'-bipyridine (bpy), 1,10-phenanthroline (phen), and 2,2'-bipyrazine (bpz)). The counter-cations (NEt_4^+) in the as-prepared InTATB (H_3TATB = 4,4',4''-*s*-triazine-2,4,6-triyltribenzoic acid) were partially exchanged with the cationic Ru(II) polypyridine complexes in a simple cation-exchange process. The uptake amounts of $[RuL_3]^{2+}$ by InTATB ranged 0.38 – 0.55 μmol/10 mg-solid. These uptake values are slightly larger than those of previously reported RuL_3@InBTB cases.[1] The photoluminescence (PL) of RuL_3@InTATB systems were investigated by steady-state fluorescence spectroscopy. The time-resolved photoluminescence (TRPL) decay curves for the solid-state RuL_3@InTATB were also measured to compare the excited state lifetimes of the encapsulated $[RuL_3]^{2+}$ species compared to free ions. Both $Ru(bpy)_3$@InTATB and $Ru(bpz)_3$@InTATB exhibited extended PL lifetimes compared to free ions and RuL_3@InBTB.

The photoredox catalytic activities were tested using the aza-Henry reaction of 2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (THIQ) under visible light at room temperature.[1,2] The photoredox catalytic reaction, aza-Henry reaction of THIQ, indeed indicated the superior catalytic activities of RuL_3@InTATB systems over RuL_3@InBTB systems. The product selectivities were also enhanced. These results clearly suggest that RuL_3@InTATB is a good visible-light photoredox catalytic system.



1) I.-H. Choi, S. Yoon, S. Huh, S.-J. Kim, Y. Kim, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14580. 2) J. Pang, S. Yuan, J.-S. Qin, C. T. Lollar, N. Huang, J. Li, Q. Wang, M. Wu, D. Yuan, M. Hong, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3129.

© The Chemical Society of Japan

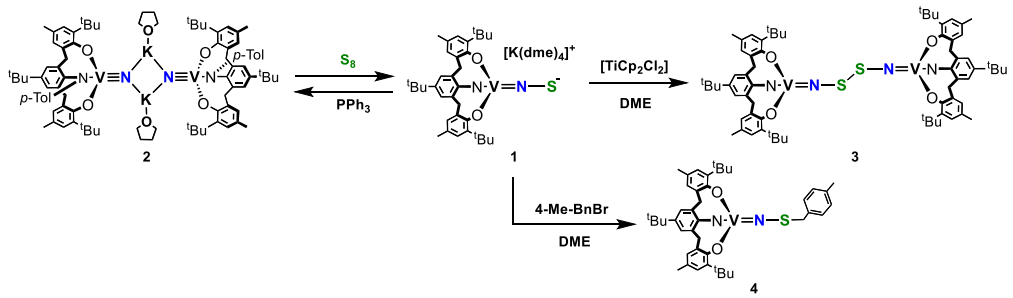
[ONO]型配位子を有するアニオン性バナジウムチオニトロシル錯体の合成と反応

（東工大理）○菅原 大地・石田　豊・川口　博之
Synthesis and Reactions of the Anionic Vanadium Thionitrosyl Complex with the [ONO] Ligand (*School of Science*, *Tokyo Institute of Technology*) ○Daichi Sugawara, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

While nitrosyl complexes of transition metals are well developed, the chemistry of thionitrosyl complexes has received less attention due to the difficulty in their preparations. Here we present the synthesis and reactions of the anionic thionitrosyl vanadium complex with the [ONO] ligand. The anionic thionitrosyl complex (**1**) was prepared by treatment of **2** with S_8 in THF. The X-ray diffraction study reveals that the terminal thionitrosyl complex **1** possesses an approximately linear V-N-S linkage (174.8(4)˚) with the N–S distance of 1.614(4) Å. Addition of PPh_3 to a DME solution of **1** resulted in sulfur abstraction, regenerating the nitride complex **2**. When **1** was treated with [$TiCp_2Cl_2$], intermolecular S-S coupling took place to produce the dinuclear complex **3** with two vanadium centers linked by the N-S-S-N unit. Alkylation of **1** with 4-methyl-benzyl bromide smoothly proceeded to yield the (*p*-methyl-benzylthio)imido complex **4**. All these complexes have been characterized by single crystal-X-ray diffraction.

Keywords ： vanadium; thionitrosyl ligand; nitride complex

チオニトロシル錯体の研究は、ニトロシル錯体と比べて限られている[1]。本研究では[ONO]配位子を持つアニオン性バナジウムチオニトロシル錯体（**1**）の合成および反応について報告する。チオニトロシル錯体 **1** は、ニトリド錯体（**2**）の THF 溶液に S_8 を加えることで得た。X 線構造解析の結果、**1** の N-S 結合長は 1.614(4) Å と長く、V-N-S 結合角は 174.8(4)˚ と直線構造であることが明らかになった。錯体 **1** に PPh_3 を加えると、Ph_3PS が生成するともにニトリド錯体 **2** の再生が観測された。次に、**1** の DME 溶液に[$TiCp_2Cl_2$]を加えると二核錯体 **3** が得られた。反応過程で、チオニトロシル配位子間で S-S 結合の形成が進行し、N-S-S-N 骨格で連結された二核錯体が生成した。また、4-メチル-ベンジルブロミドを **1** に作用させると、硫黄上でアルキル化が進行し、錯体 **4** を得た。



1. D. J. Mindiola et al., *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2768.

© The Chemical Society of Japan

Re(I)単核錯体を触媒、カルバミン酸塩を CO_2 源として用いた電気化学的 CO_2 還元反応

(東工大理[1]・広島大院先進理工[2]) ○根本 賢周[1]・石谷 治[1,2]

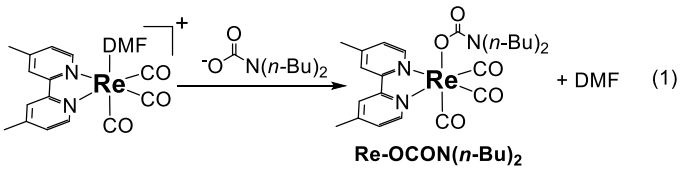
Electrochemical CO_2 reduction using a Re(I) complex catalyst and carbamate as a CO_2 source

([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*, [2] *Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Kenshu Nemoto,[1] Osamu Ishitani [1,2]

We successfully synthesized a carbamate Re(I) complex, *fac*-[Re(dmb)(CO)$_3$OCON(*n*-Bu)$_2$] (**Re-OCON(*n*-Bu)$_2$** : dmb = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) (eq. 1), and obtained its single crystal x-ray structure. This Re complex electrochemically catalyzed CO_2 reduction in the presence of NH(*n*-Bu)$_2$: CO was a main product and H_2 also formed as a minor product (eq. 2). Under 10% CO_2 atmosphere, turnover number of CO formation (TON_{CO}) was 46% compared to that under pure CO_2. In the absence of NH(*n*-Bu)$_2$, on the other hand, TON_{CO} was 16% even under pure CO_2. In this presentation, we will report reactivities of the isolated **Re-OCON(*n*-Bu)$_2$** as well.

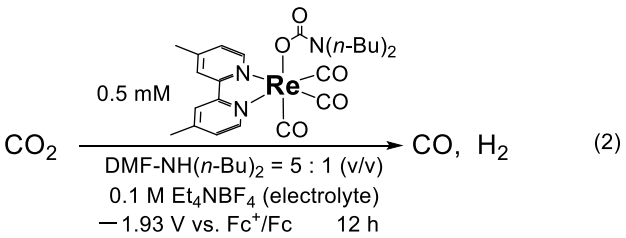
Keywords : Electrochemical reduction of CO_2; Re(I) complex catalyst; Secondary amine; Carbamate anion

2 級アミンの NH(*n*-Bu)$_2$ 溶液に CO_2 を通気することでカルバメートアニオン(N(*n*-Bu)$_2$COO$^-$)の塩を合成した。この溶液を、配位置換活性な DMF を配位させた Re(I)錯体を含む DMF 溶液に添加すると *fac*-[Re(dmb)(CO)$_3$OCON(*n*-Bu)$_2$] (**Re-OCON(*n*-Bu)$_2$**) がほぼ定量的に生成した(eq. 1)。この錯体の単離と単結晶 X 線構造解析に成功した。



Re-OCON(*n*-Bu)$_2$

Re-OCON(*n*-Bu)$_2$ を含む DMF–NH(*n*-Bu)$_2$ 混合溶液に対して、100% CO_2 雰囲気下、−1.93 V vs. Fc^+/Fc の電位をかけて 12 時間定電位電解を行うと、主生成物として CO が生成し H_2 が副生した(eq. 2)。CO_2 濃度が 10%の Ar ガスを通気して同様の電解を行ったところ、100%CO_2 を用いた時の 46%の速度で CO が生成した。一方、NH(*n*-Bu)$_2$ を含まない *fac*-[Re(dmb)(CO)$_3$DMF]$^+$を含む DMF 溶液を、100% CO_2 雰囲気下で電解すると、上述した NH(*n*-Bu)$_2$ を含む溶液で電解した結果と比べ約 16%の CO 生成速度であった。発表では、単離した **Re-OCON(*n*-Bu)$_2$** の反応性に関しても報告する。



© The Chemical Society of Japan

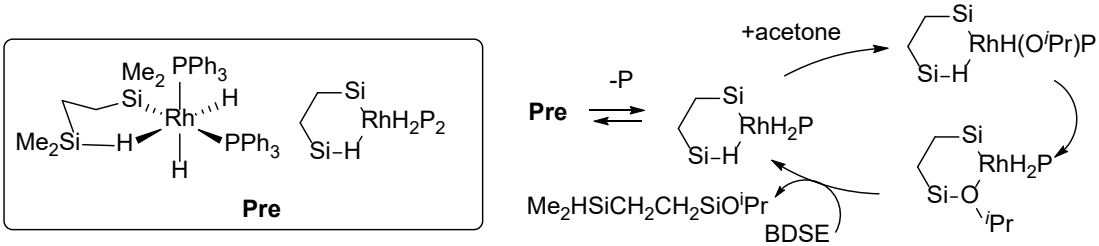
Mechanisms of hydrosilylation of carbonyl compounds catalyzed by rhodium-phosphine complexes: The rate enhancement by proximate two Si-H groups

([1]*Transdisciplinary Research and Education Center*, [2]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○ Hideo Nagashima,[1] Yoshihito Shiota,[2] Kazunari Yoshizawa[2]

Keywords: Hydrosilylation; Carbonyl Comounds; Rhodium-Phosphine Complexes; Catalysts; DFT calculations

The hydrosilylation of ketones mediated by transition metal catalysts provides a practical method for reduction of carbonyl compounds by appropriate selection of the catalyst and the hydrosilane. We have found unique acceleration of the hydrosilylation of ketones, when $RhCl(PPh_3)_3$ and certain bifunctional hydrosilanes bearing closely located two Si-H groups were used as the catalyst and the hydrosilane, respectively. For instance, $Me_2HSiCH_2CH_2SiHMe_2$ (BDSE) quickly reacted with acetone to form $Me_2(^iPrO)SiCH_2CH_2SiHMe_2$ selectively. The reaction was much faster than that of the hydrosilylation with $EtMe_2SiH$ under the same conditions. The discovery led to the active use of bifunctional hydosilanes like BDSE and $Me_2HSiOSiHMe_2$ (TMDS) as reducing agents, [1] but the reaction mechanism is still unclear. [2]

We propose here a mechanism obtained by a DFT study, which reasonably explains the rate enhancement and selective formation of $Me_2(^iPrO)SiCH_2CH_2SiHMe_2$ described above. As shown below, a Rh(III) species (**Pre**) is a catalyst precursor, from which dissociation of one of the PPh_3 ligands initiates the catalytic cycle. Subsequent reactions with acetone and BDSE complete the catalytic cycle. It is important that all the intermediates and transition states have disilametallacylic structures. Although the hydrosilylation mechanisms recently summarized by Nakatani and Hasegawa,[3] this disilametalacyclic mechanism is not among them, and new.



1) H. Nagashima, *Synlett*, **2015**, *26*, 866, 2) Y. Sunada, H. Nagashima, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7644. 3) L. Zhao, N. Nakatani, Y. Sunada, H. Nagashima, J. Hasegawa, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 8552.

© The Chemical Society of Japan

鉄触媒を用いた 14 族水素化物の脱水素化カップリング反応

（東大院工 [1]・東大生研 [2]）○KIM TAEWOO[1]・砂田 祐輔 [1,2]

Development of the dehydrogenation coupling reactions of group 14 hydrides mediated by iron catalyst ([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo,* [2]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○TAEWOO KIM,[1] Yusuke Sunada[1,2]

In conventional methods, compounds consisting of E-E bonds (E = group 14 element) are often synthesized through reductive coupling reactions using group 14 halides and strong reducing agents such as alkali metals. However, this method requires stoichiometric amounts of alkali metals, thus development of catalytic synthetic reactions that do not rely on these reagents is highly desired. Recently, our research group reported the formation of Ge-Ge bonds through the dehydrogenative coupling reaction of germanium hydrides using a catalyst composed of $[FeMes_2]_2$ (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) and N-heterocyclic carbene (NHC). Based on this, the current study focuses on establishing a dehydrogenative coupling reaction using easy-to-handle precursors as catalysts.

First, the dehydrogenative coupling reaction of Ph_2GeH_2 was conducted using 5 mol% $FeBr_2$ as the iron precursor, 10 mol% MesMgBr, and 10 mol% $^{i}PrIM^{Me}$ (1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-2-ylidene) in THF at room temperature for 48 hours, resulting in the high-yield formation of the target product $(Ph_2Ge)_5$. Similarly, by employing $FeBr_2$ as the iron catalyst precursor and conducting the reaction in the presence of an appropriate reducing agent, we observed the efficient progress of the catalytic dehydrogenative coupling reaction of germanium hydrides, which is also reported herein.

Keywords : iron catalyst, group 14 elements, germanium, dehydrogenative coupling

従来法では、14 族間結合を持つ化合物は多くの場合、14 族ハライドとアルカリ金属などの強還元剤を用いた還元的カップリング反応により合成される。しかし本手法では、化学量論量のアルカリ金属を使用する必要があり、これらを必要としない触媒的な合成反応の開発が望まれる。一方、当研究室では最近、$[FeMes_2]_2$(Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl)と N-ヘテロ環状カルベン(NHC)からなる触媒を用い、ゲルマニウム水素化物の脱水素化カップリング反応による Ge-Ge 結合形成反応を報告した [1)]。この知見をもとに本研究では、より調整・取り扱い容易な触媒前駆体を用いた脱水素カップリング反応の開発を行った。

まず Ph_2GeH_2 の脱水素カップリング反応を、鉄前駆体として 5 mol%の $FeBr_2$ を用い、10 mol%の MesMgBr と 10 mol%の $^{i}PrIM^{Me}$(= 1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-2-ylidene)の存在下、THF 中、室温下、48 時間の反応条件下で行ったところ、目的生成物である$(Ph_2Ge)_5$ を高収率で得た。同様に、$FeBr_2$ を鉄触媒前駆体として用い、適切な還元剤存在下で反応を行うことで、ゲルマニウム水素化物の触媒的な脱水素カップリング反応が高効率的に進行することを見出したので、併せて報告する。

1) Kobayashi, Y., Sunada, Y., *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 1065-1071.

© The Chemical Society of Japan

キラル希土類リン酸錯体を用いた不斉 Friedel-Crafts アルキル化反応の開発

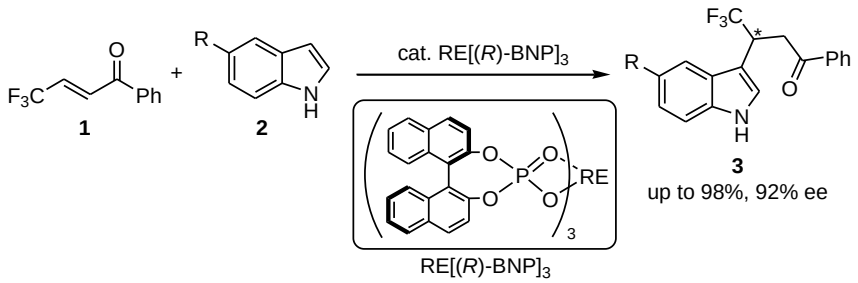
（京都教育大[1]・秋田高専[2]）○鈴木 祥子[1]・塚田 雄大[1]・大山 菜摘[1]・惣元 美咲[1]・横山 保夫[2]

Development of the Asymmetric Friedel-Crafts Alkylation Using the Chiral Rare Earth Organophosphate ([1]*Faculty of Education, The Kyoto University of Education*, [2]*National Institute of Technology, Akita College*) ○Shoko Suzuki,[1] Yudai Tsukada,[1] Natsumi Ohyama,[1] Misaki Sogen,[1] Yasuo Yokoyama[2]

We developed an asymmetric Friedel-Crafts alkylation of indoles with a fluorinated α,β-unsaturated ketone using a chiral rare earth organophosphate, RE[(*R*)-BNP]$_3$ (RE = rare earth metal, BNP = 1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl phosphate). The reaction of β-trifluoro α,β-unsaturated ketone **1** with indole **2** in the presence of RE[(*R*)-BNP]$_3$ was carried out and it gave the corresponding product **3** in good yield. It was found that Y[(*R*)-BNP]$_3$ was most effective among these rare earth complexes and its reaction gave the products with high enantioselectivity (up to 92% ee).

Keywords : Chiral Rare Earth Organophosphate; Optically Active Organofluorine Compounds; Lewis Acid Catalyst; Asymmetric Friedel-Crafts Alkylation

光学活性な有機フッ素化合物はフッ素の物理化学的性質に起因して特異な物性や生理活性を示すことが知られており、医薬化学、農芸化学のなどの幅広い分野において注目されている。また天然に存在するものはごく少なく、有機合成化学の分野においては依然として様々な有機フッ素化合物の不斉合成法の開発に興味が持たれている。当研究室では、光学活性ビナフチルリン酸エステル配位子を有する三価の希土類錯体 RE[(*R*)-BNP]$_3$（RE＝希土類金属、BNP＝1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイルホスフェート）を用いた触媒的不斉反応の開発を行っている。本錯体は調製が容易、かつ空気中で取扱い可能な不斉ルイス酸触媒であり、含フッ素 α,β-不飽和ケトン **1** を用いた不斉 Friedel-Crafts アルキル化反応に対して有効な触媒となるのではないかと考えた。そこで、実際に本錯体を用いた α,β-不飽和ケトン **1** とインドール **2** の Friedel-Crafts 反応を行ったところ、本錯体が触媒として有効であり、特にイットリウム錯体では高いエナンチオ選択性で目的物 **3** が得られた（最高 92% ee）。



© The Chemical Society of Japan

三座ホスフィン配位子に支持された銅四核ヒドリド錯体を触媒とした CO_2 のヒドロシリル化反応

（奈良女子大学）○馬場 好花・中島 隆行・棚瀬 知明

CO_2 Hydrosilylation Catalyzed by Tetranuclear Copper Hydride Complex Supported by Tridentate Phosphine Ligand (*Nara Women's University*) ○Konoka Baba, Takayuki Nakajima, Tomoaki Tanase

The utilization of CO_2 as valuable chemical feedstocks has received much attention. Especially, CO_2 hydrosilylation gives silyl formate, which can be converted into C_1 synthon of carbonyl compounds. Here we report that tetranuclear copper hydride complex $[Cu_4H_3(dpmp)_3]PF_6$ supported by tridentate phosphine ligand dpmp (bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine) [1] (**Figure 1**) was found to be an effective catalyst for CO_2 hydrosilylation. The reaction of CO_2 (1 atm) with tertiary silanes R_3SiH (R_3 = Me_2Ph, $MePh_2$, Et_3, Ph_3) was performed at 60 ℃ for 1 h (**Scheme 1**), and TON was determined by ^1H NMR spectroscopic analysis. As a result, Me_2PhSiH was the most optimal silane, and the catalytic activity increased considerably by adding 4 eq. of ^{t}BuNC. Also, we proposed the possible catalytically active species of this reaction.

Keywords : Carbon dioxide; Copper hydride complex; Hydrosilylation; Phosphine ligand; Silyl formate

豊富な炭素源である CO_2 を価値のある化学物質の原料として利用する反応開発が注目されている。中でも、CO_2 のヒドロシリル化によって生成するギ酸シリルは、カルボニル化合物などの化学物質に変換することができる。そこで、本研究では三座ホスフィン配位子 dpmp (bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine)に支持された銅四核ヒドリド錯体$[Cu_4H_3(dpmp)_3]PF_6$ [1] (**Figure 1**)を触媒として CO_2 のヒドロシリル化反応を検討した。1 気圧の CO_2 雰囲気下、第三級シランを 60 ℃、1 時間反応させ(**Scheme 1**)、TON は ^1H NMR 測定により算出した。結果、Me_2PhSiH を用いた時にギ酸シリルが選択的に生成し、^{t}BuNC を 4 等量添加させると、さらに活性が向上した。また、本反応における触媒活性種についても考察した。

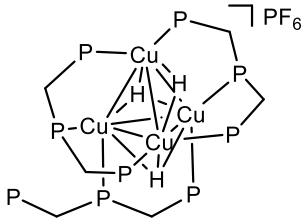
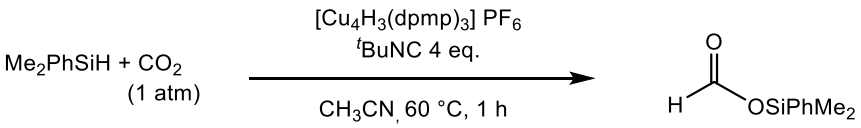


Figure 1 Structure of $[Cu_4H_3(dpmp)_3]$ PF_6



Scheme 1

[1] T. Nakajima, K. Nakamae, R. Hatano, K. Imai, M. Harada, Y. Ura, T. Tanase, *Dalton Trans.*, **2019**,*48*, 12050.

© The Chemical Society of Japan

ITO 電極上の Al 含有メソポースシリカ薄膜への Ru 錯体の固定化と光・電気化学特性

（神奈川大工 [1]）中野 成美 [1]・原田 駿平 [1]・山田 綾乃 [1]・岡村 将也 [1]・引地 史郎 [1]
Photo and electrochemical properties of Ru complexes immobilized on Al-containing mesoporous silica thin films on ITO electrodes. ([1]*Graduate School of Engineering, Kanagawa University*) Narumi Nakano[1], Shunpei Harada[1], Ayano Yamada[1], Masaya Okamura[1], Shiro Hikichi[1]

Cation-exchangeable mesoporous aluminosilicate (Al-SiO_2) thin films with vertically oriented meso-channels were prepared on ITO electrodes by the Stöber method. To the resulting aluminosilicate-ITO composite, a ruthenium complex could be immobilized through electrostatic interaction. When the ruthenium complex-immobilized electrode was irradiated with light, a photocurrent arising from the electron transfer from the photoexcited ruthenium complex was detected.

Keywords : Mesoporous silica; Metal Complexes Immobilization on Electrodes; Photo-electrochemical Reaction

光エネルギーを化学エネルギーに変換する光電気化学セルでは、金属錯体の機能性や安定性を損なうことなく錯体を電極表面に固定することが重要である。その固定場として、規則的に配向した垂直メソチャネル構造を持つシリカ薄膜の利用が期待される。しかし、これまでシリカ薄膜への機能性金属錯体の固定例はない。そこで本研究では、シリカ骨格中の Si^{4+} の一部を Al^{3+} に置換することにより発現するカチオン交換能を利用して、電極上に形成したアルミノシリケート(Al-SiO_2)薄膜に光増感機能を持つ$[Ru(bpy)3]^{2+}$(bpy = 2,2'-bipyridine)を固定し、光電気化学的性質を評価した。

電極上の Al-SiO_2 薄膜は、既報に準じ、エタノール/アンモニア水溶液中に、$Al(NO_3)_3$ を Al 源として加え、界面活性剤をテンプレートとしたシリカ前駆体の自己組織化(Stöber 法)により合成した [1,2]。垂直配向したメソチャネル構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって確認した。この Al-SiO_2 薄膜上に CH_2Cl_2 に溶解した$[Ru(bpy)_3]^{2+}$を滴下して固定化し、その固定量は定電位電解により 2~4 nmol/cm^2 であると見積もった。得られた Ru 錯体固定化電極に対してリン酸緩衝液 (pH = 5.0) 中で 0.1 V (vs Ag/AgCl) を印加し光照射したところ、未修飾 ITO 電極では変化がない一方で、Ru 錯体固定化電極では光照射に伴って約 9 nA/cm^2 のカソード電流が観測された。これは光励起種に由来する電子移動であると考えられる。

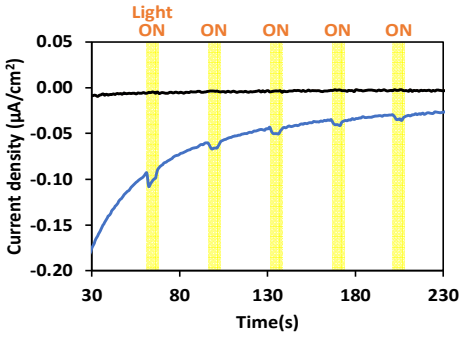


Figure1. Current response by photo irradiation (colored areas are light ON).

1) Z. Teng, *et al,Angew. Chemie Int. Ed.* **2012,** 51, 2173-2177.
2) K-C Kao, *et al, J. Am. Chem. Soc.* **2015,** 137, 3779-3782.

© The Chemical Society of Japan

アンモニア検知及び選択的な触媒反応を可能とするイリジウム錯体を内包した架橋ドメイン構造を有するハイドロゲルの合成

（京大院人環[1]・滋賀県大工[2]）○古川 翔一[1]・伊田 翔平[2]・藤田 健一[1]

Synthesis of Hydrogels with Thermoresponsive Crosslinked Domains Containing Iridium Complex for Ammonia Sensing and Selective Catalytic Reaction

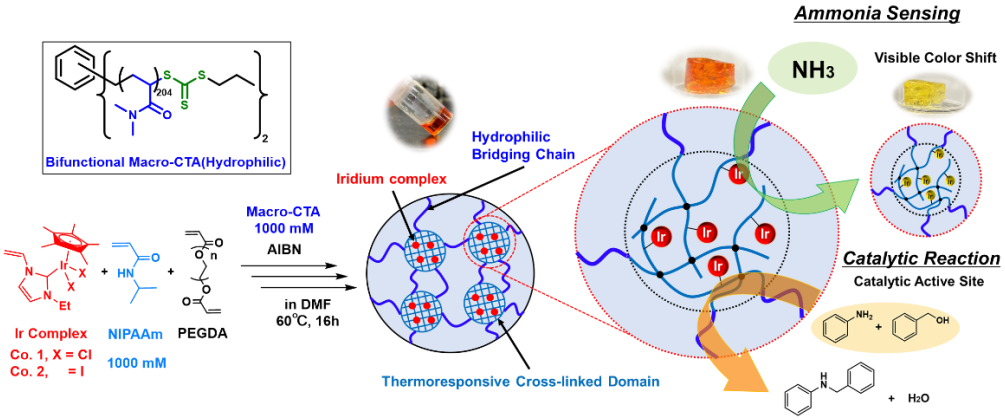
([1]*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*, [2]*Department of Materials Science, The University of Shiga Prefecture*) ○Shohichi Furukawa,[1] Ida Shohei,[2] Fujita Ken-ichi[1]

Novel soft materials would be potentially developed by introducing organometallic complexes with unique functions into the nanostructure inside the hydrogel. In this study, we designed a novel functional gel with crosslinked domain structure containing the iridium complex for ammonia detection material by changing the color. We synthesized iridium complex monomers and employed them for gel synthesis using reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. The product gel maintained clarity upon temperature change in water, and turned from red to pale yellow by immersion in an aqueous solution of ammonia. The gel could also perform selective N-alkylation of alcohol with amine.

Keywords : Polymer Gel, Iridium Catalyst, N-Alkylation, N-Heterocyclic Carbene, Closs-linked Domain

ハイドロゲルの高分子鎖へ有機金属錯体を導入することにより、ゲル特有の柔軟性や湿潤性に錯体特有の機能（溶媒親和性、色の変化、触媒等）を付与して幅広い展開が期待される。最近伊田らは、架橋された温度応答性高分子から成るナノドメイン（架橋ドメイン；CD)構造を有する新規ハイドロゲルについて報告している[1]。

一方、当研究室では、以前より水溶性イリジウム錯体を用いてアンモニアとアルコールを原料とするN-アルキル化を報告してきた[2]。今回、このイリジウム錯体を架橋ドメインゲルに導入することにより、色調変化を伴うアンモニア検知が可能とすることや高分子ゲルの構造を活用した反応場設計による選択的なN-アルキル化を可能とする新規機能性高分子ゲルの合成を達成した。



1) S. Ida* *et. al.*, *Macromolecules*, **2021**, *54*, 1732.
2) K. Fujita*, S. Furukawa *et. al.*, *ChemCatChem*, **2018,** *10*, 1993.

© The Chemical Society of Japan

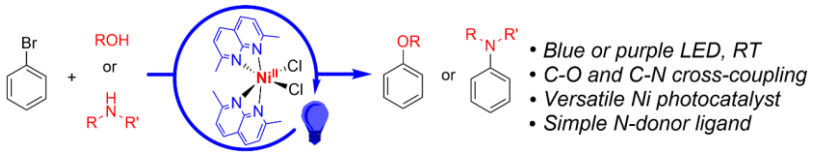
Photoinduced Carbon-Heteroatom Cross-Coupling Catalyzed by Nickel Naphthyridine Complexes

(*Coordination Chemistry and Catalysis Unit, Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University*) ○ Pavan K. Vardhanapu, Janet Bahri, Julia R. Khusnutdinova*

Keywords: Nickel; Photocatalysis; C-N coupling; C-O coupling; Naphthyridine

C–N and C-O cross-coupling is an important class of reactions with far-reaching impacts across chemistry, biology, materials science, and medicine.[1] Using the energy provided by visible or near-UV irradiation would provide a convenient approach to facilitate cross-coupling reactions under mild conditions, and recent developments in this field include photocatalytic approaches using noble metal-based catalysts. Due to its poor natural abundance, toxicity issues, and high cost, application of earth-abundant photocatalysts would provide a significant advantage. Recently, nickel has emerged as a significantly cheaper alternative to palladium in a wide array of catalytic reactions.[2] In this regard, our group is actively working on 2,7-dimethyl-1,8-naphthyridine-based photoactive nickel complexes for C-H trifluoromethylation.[3] As further expansion of the application of naphthyridine nickel photocatalysts, herein we describe a light-driven and Ni-catalyzed C–N and C-O cross-coupling methodology.

This work will discuss the synthesis of new nickel complexes supported by 2,7-dimethyl-1,8-naphthyridine ligand. We demonstrated their catalytic activity in C-N and C-O cross-coupling of aryl bromides with amines and alcohols under blue LED (459 nm) or purple LED irradiation (399 nm) without any additional photocatalysts. These results demonstrate that Ni is a solo catalyst for photoredox catalytic activity, and naphthyridine represents a versatile ligand as an alternative to commonly used bipyridines or multidentate ligands.



1) a) S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, *509*, 299. b) P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564. 2) A. Y. Chan, I. B. Perry, N. B. Bissonnette, B. F. Buksh, G. A. Edwards, L. I. Frye, O. L. Garry, M. N. Lavagnino, B. X. Li, Y. Liang, E. Mao, A. Millet, J. V. Oakley, N. L. Reed, H. A. Sakai, C. P. Seath, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev*. **2022**, *122*, 1485. 3) S. Deolka, R. Govindarajan, E. Khaskin, R. R. Fayzullin, M. C. Roy, J. R. Khusnutdinova, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24620.

© The Chemical Society of Japan

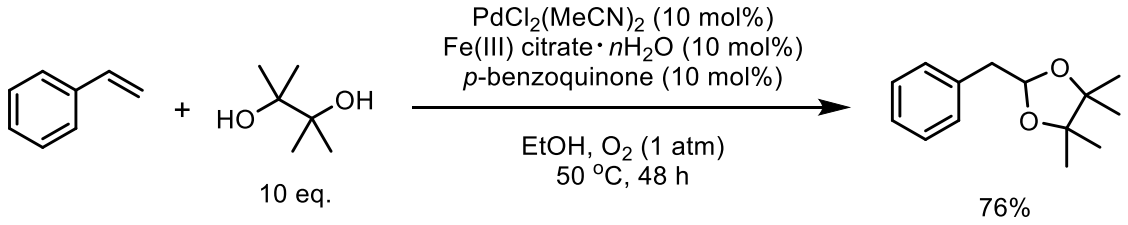
パラジウム/鉄触媒系を用いる末端アルケンからの末端アセタール合成反応

（奈良女大理）○福井 奈々子・浦 康之
Pd/Fe-catalyzed Synthesis of Terminal Acetals from Terminal Alkenes (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Nanako Fukui, Yasuyuki Ura

Although palladium/copper catalysts are commonly used in conventional Wacker-type oxidation and oxidative acetalization of alkenes, it would be desirable to replace the copper complexes with less toxic co-catalysts. We have previously reported a Wacker-type oxidation of terminal and internal alkenes using iron complexes such as Fe(III) citrate as a co-catalyst. In the present study, we found that the synthesis of terminal acetals from styrenes and diols proceeds efficiently by using the palladium/iron catalyst system. A terminal acetal was obtained in high yield with high selectivity by the reaction of styrene with an excess amount of pinacol using a $PdCl_2(MeCN)_2$/Fe(III) citrate/*p*-benzoquinone catalyst system in EtOH at 50 °C for 48 h under 1 atm O_2. The reaction was applicable to styrenes with various substituents. Terminal acetals were also obtained in good yields when diols other than pinacol, such as ethylene glycol and 1,3-propanediol, were used.
Keywords：palladium catalyst; iron catalyst; terminal alkenes; terminal acetals; oxygen

従来のワッカー型酸化やアルケンの酸化的アセタール化反応ではパラジウム/銅触媒系が一般的に用いられるが，銅錯体に代えてより低毒性 [1]の助触媒を用いることができれば望ましい。当研究室ではこれまでに，助触媒として Fe(III) citrate などの鉄錯体を用いた末端および内部アルケンのワッカー型酸化を報告している [2]。本研究では，同様にパラジウム/鉄触媒系を用いることにより，スチレン類およびジオールからの末端アセタール合成反応が良好に進行することを見出した。

1 気圧の酸素下，エタノール溶媒中，スチレンおよびピナコール（10 当量）を基質として，$PdCl_2(MeCN)_2$/Fe(III) citrate/*p*-ベンゾキノン触媒系を用いて 50 °C で 48 時間反応を行ったところ，対応する末端アセタールが高選択的に高収率で得られた。本反応は種々の置換基を有するスチレン類に適用可能であった。また，ジオールとしてエチレングリコールや 1,3-プロパンジオールなど，ピナコール以外のものを用いた場合にも末端アセタールが高選択的に良好な収率で得られた。



1) Egorova, K. S.; Ananikov, V. P. *Organometallics* **2017**, *36*, 4071.
2) Miyazaki, M.; Ura, Y. *ACS Omega* **2023**, *8*, 41983.

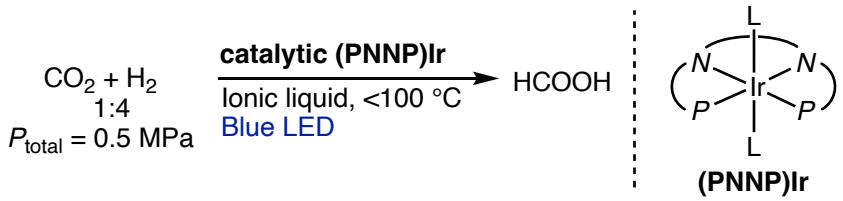
© The Chemical Society of Japan

PNNP 型四座配位子を有するイリジウム錯体の光活性化による CO_2 の触媒的水素化

（名大院理[1]・IRCCS[2]）○多賀 光希[1]・Bendik Grømer[1]・Jieun Jung[1]・斎藤 進[1,2]
Catalytic Hydrogenation of CO_2 at Mild Conditions Using a Photo-activated (PNNP)Ir Complex
([1]*Graduate School of Science, Nagoya University,* [2]*IRCCS, Nagoya University*) ○Koki Taga,[1] Bendik Grømer,[1] Jieun Jung,[1] Susumu Saito [1,2]

Methanol, formic acid, and carbon monoxide are synthetically valuable carbon sources that can be utilized for pharmaceutical synthesis. Carbon dioxide (CO_2) has gained attention as a C_1-feedstock for obtaining these one-carbon compounds and conversion of CO_2 utilizing hydrogen (H_2) potentially allows for the clean generation of energy and raw material. In our laboratory, catalytic hydrogenation of CO_2 under a high temperature and pressure has been achieved using an iridium complex with a PNNP ligand ((PNNP)Ir).[1] However, the high temperature and pressure conditions have posed challenges for practical applications. We report here very mild hydrogenation of CO_2 under light irradiation with a (PNNP)Ir complex, expanding its scope to different carbonyl compounds. Efficient CO_2 hydrogenation was achieved at mild conditions (<1 MPa, <100 °C) when an ionic liquid was employed in the reaction solution, furnishing formic acid with a turnover number (TON) of approximately 17,000. Initial mechanistic studies revealed that the role of light was catalyst induction.
Keywords : Iridium complex; Photo-activation; Catalytic hydrogenation; Carbon dioxide; Formic acid

メタノールやギ酸、一酸化炭素は有機合成的に有用であり、医薬品などの資源として活用できる。これらの一炭素化合物の原料として二酸化炭素（CO_2）が注目されている。CO_2 を変換するクリーンな方法として水素化が挙げられる。当研究室では既に、PNNP 配位子をもつイリジウム錯体（(PNNP)Ir）を用いて高温・高水素圧下での CO_2 の触媒的水素化を報告した[1)]。しかし、高温・高水素圧であることが実用化に向けた課題だった。本研究では、光照射下で水素化を行うことで、低温・低圧下（<100 ℃、<1 MPa）での CO_2 およびカルボニル化合物の還元を達成した。特に反応溶液にイオン液体を使用することで、ギ酸が触媒回転数（TON）約 17,000 で得られた。光によって触媒活性種が誘導されている可能性が高いことが、初期的な反応機構研究によって明らかになった。



1) B. Grømer, S. Saito, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 14116–14123.

© The Chemical Society of Japan

β-ケトイミンホウ素錯体を光増感剤とする光触媒的二酸化炭素還元

（東京工科大院工[1]・東京工科大工[2]）○瓜田 陸[1]・久田 悠磨[2]・森本 樹[1]

Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide using β-Ketoimine Boron Complexes ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Technology* [2]*School of Engineering, Tokyo University of Technology*) ○Riku Urita,[1] Yuma Hisata,[2] Tatsuki Morimoto[1]

The recycling of carbon dioxide (CO_2) into useful carbon compounds using inexhaustible solar energy is expected to be an important technology for realizing a sustainable society, but most CO_2 reduction photocatalytic systems use rare and expensive metals. Therefore, various boron complexes with β-ketoimine ligands, which are easily prepared from readily available starting materials, were synthesized and were applied to CO_2 reduction photocatalysis as photosensitizers. It was found that the photophysical and electrochemical properties as well as thermal- and photo-stability were significantly affected by the β-ketoimine ligands and supporting ligands. We also found that the CO_2 reduction photocatalyst using β-ketoimine boron complexes as photosensitizers is also greatly affected by the ligands.

Keywords : Boron complex, Photocatalyst, CO_2 reduction

無尽蔵な太陽光エネルギーを使って、二酸化炭素(CO_2)を有用な炭素化合物へ再資源化することは、サステイナブル社会の実現に向けて有望な技術の一つとして期待されている。しかし、従来の金属錯体を用いた CO_2 還元光触媒系では、希少で高価な金属が用いられることがほとんどである。本研究では、入手しやすい出発物質から容易に調製可能な β-ケトイミンを配位子とするホウ素錯体[1]を種々合成し、それらが CO_2 還元光触媒反応の光増感剤として適用可能かを検討した（図）。その結果、用いる β-ケトイミン配位子によって、光物性、電気化学的特性、さらに、熱・光安定性が大きく変化することがわかった。さらに、ホウ素錯体を光増感剤、レニウム錯体を触媒とする CO_2 還元光触媒反応を検討したところ、いくつかの系で CO_2 が CO に還元され、その効率が用いた配位子の種類に大きく左右されることも見出した。

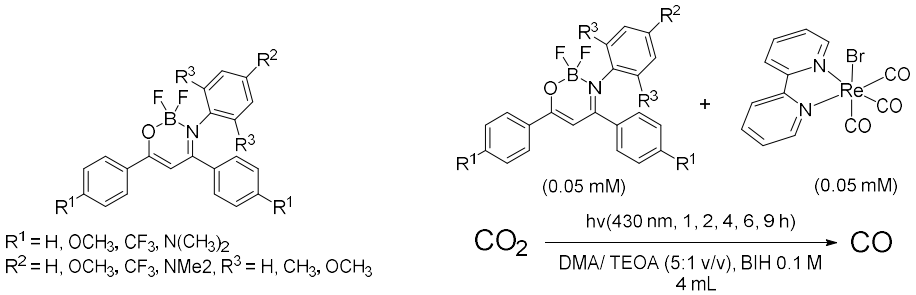


図 β-ケトイミンホウ素錯体とそれを光増感剤とする CO_2 還元光触媒反応

[1] Macedo, F. P.; Gwengo, C.; Lindeman, S. V.; Smith, M. D.; Gardinier, J. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3200–3211.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

触媒量の低減によるカップリング反応における選択性および置換基効果の発現

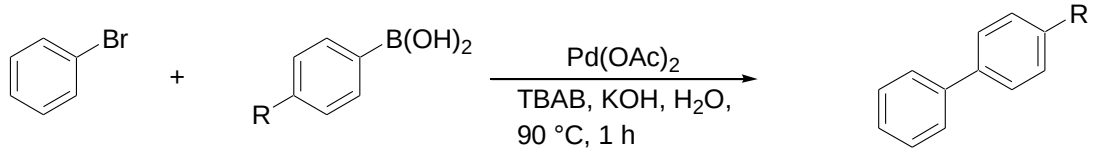
（大阪工業大学）柴田　智浩・○佐賀　皓斗・木村　花・川瀬 美沙・松村　吉将・下村 修・大高 敦

Expression of the Reaction Selectivity and the Substituent Effect in Coupling Reactions by Reducing the Catalyst Loading (*Osaka Institute of Technology*)　Tomohiro Shibata, ○Hiroto Saga, Hana Kimura, Misa Kawase, Yoshimasa Matsumura, Osamu Shimomura, Atsushi Ohtaka

The control of regio-, stereo-, and chemo-selectivity in the reaction is one of the most important topics in organic synthesis and is generally achieved by changing substrates, ligands, and metal species. For example, asymmetric reactions are controlled by the steric configuration of the ligand in many cases.[1] On the other hand, we confirmed expression of reaction selectivity and the substituent effect by changing only the amounts of catalysts.[2] For example, the Suzuki coupling reaction with arylboronic acid having an electron-withdrawing group does not proceed efficiently using 40 mol ppm of $Pd(OAc)_2$. Now we report the relationship between reducing the catalyst loading and the rate-determining step in the catalytic reaction.

Keywords : catalyst loading; selectivity; ppm.

反応における位置，立体および化学選択性の制御は，有機合成において最も重要なトピックの一つであり，一般に基質，配位子，金属種など用いる化合物を変更することにより制御されている．例えば配位子の立体配置により不斉反応は制御されている [1]．一方我々は，反応に用いる化合物を変更することなく，触媒量のみの変化で反応選択性や置換基効果の発現を確認している [2]．例えば酢酸パラジウムを触媒とする鈴木カップリング反応において触媒量を 40 mol ppm に減少させると電子求引基を有するアリールボロン酸との反応が効率よく進行しなくなる．本発表では金属量の低下と反応の律速段階との関係についても紹介する．



0.5 mmol　　0.75 mmol

Amount of Pd	R	Yield
1 mol%	Me	99%
	CF_3	99%
40 mol ppm	Me	91%
	CF_3	26%

1) Irina P. Beletskaya, Carmen Najera, and Miguel Yus, *Chem. Rev*. **2018**, 118, 5080.
2) Misa Kawase, Tomohiro Shibata, Shouhei Masuu, Masaki Yamaguchi, Yoshimasa Matsumura, Osamu Shimomura and Atsushi Ohtaka, *Catalysts* **2023**, *13*, 1115.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and Characterization of UiO-67 MOFs Incorporated with Photocatalytic Components for Solar Energy Conversion

([1]*Kyushu Univ.*) ○Qingen Zheng,[1] Kosei Yamauchi,[1] Ken Sakai[1]

Keywords: Metal-Organic Frameworks; Hydrogen Evolution; Ru-Pt Co-modification; Water-splitting; Photocatalysis

Metal-organic frameworks (**MOFs**), known as porous crystalline materials, represent a novel class of hybrid materials consisting of metal clusters as secondary building units (SBUs) and organic linkers. By following our previous report on the **Ru-Pt** dyads active as a single-component photocatalyst for hydrogen evolution from water,[1] some reports demonstrated that the **UiO-67**-derived **MOFs** modified with $[Ru(dcbpy)(bpy)_2]^{2+}$ (dcbpy=2,2'-bipyridyl-5,5'-dicarboxylic acid) as a photosensitizer and $Pt(dcbpy)Cl_2$ as an H_2 evolving catalyst can also serve as photocatalytic materials for visible-light-driven hydrogen evolution.[2,3] However, rational strategies to control their catalytic activities still remain unexplored. Moreover, the methodologies to finely tune the construction of multiple photocatalytic components within the **MOF** frameworks still remain unclarified. It is important to further examine the effect of varying the doping ratios of the three linkers, $[Ru(dcbpy)(bpy)_2]Cl_2$ (**Rudcbpy**), $Pt(dcbpy)Cl_2$ (**Ptdcbpy**), and biphenyl-4,4'-carboxylic acid (**bpdc**) (see **Figure 1**).

In this study, three distinct **UiO-MOFs** were synthesized: the first one modified solely with **Rudcbpy**, the second solely with **Ptdcbpy**, and the third co-modified with both Rudcbpy and Ptdcbpy. The modification patterns were controlled by varying the synthetic conditions, aiming to explore the more highly efficient **RuPt**-incorporated **MOFs** for solar-driven water splitting. The precise determination of Ru and Pt contents relative to the $Zr_6O_4(OH)_4$ cluster was achieved using ICP-MS. Subsequently, **MOFs** with different **RuPt**-doping ratios were subjected to photocatalytic experiments to assess the individual performance in H_2 production. We are hoping to settle down the structure-activity relationship useful to develop more highly efficient photocatalytic systems for solar-driven hydrogen generation from water.

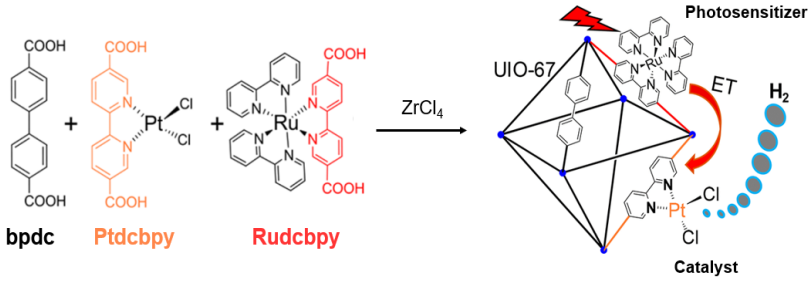


Figure 1. Synthesis Scheme of **RuPt**-modified **Uio67**.

[1] H. Ozawa, K. Sakai *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2227.
[2] S. Z. Yang, J. E. Huang, *et al. J. Phys. Chem. C.,* **2018**, *122*, 3305.
[3] C. C. Hou, W. F. Fu, *et al. J. Mater. Chem. A.,* **2015**, *3*, 10386.

© The Chemical Society of Japan

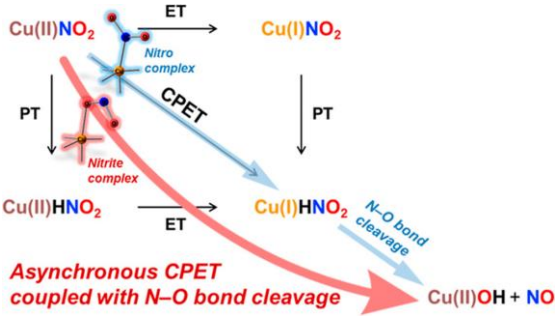
銅錯体による亜硝酸還元反応に関する理論的研究

（九大先導研）○塩田 淑仁・亀谷 陽平・吉澤 一成
Theoretical study of reduction of nitrite into NO by copper(II) complexes (*Institute for materials chemistry and engineering, Kyushu University*) ○ Yoshihito Shiota, Yohei Kametani, Kazunari Yoshizawa

Kundu and co-workers have reported nitrite reduction by a copper(II) complex.[1] In their report, the copper(II) complex reduced nitrite using a phenol derivative as a reductant, resulting in NO, a hydroxyl copper(II) complex, and the corresponding biphenol. The involvement of proton-coupled electron transfer was also proposed by mechanistic studies. Here, density functional theory calculations were performed to determine a mechanism for the reduction of nitrite by a copper(II) complex.[2] As a result of geometry optimization of an initial complex, two possible structures were obtained: Cu-ONO and Cu-NO_2. Two possible reaction pathways initiated by Cu-ONO or Cu-NO_2 were then considered. The calculation results indicated that the Cu-ONO pathway is energetically favorable. When changes in the electronic structure were considered, both pathways were found to involve concerted proton-electron transfer (CPET). In addition, an intrinsic reaction coordinate analysis revealed that the two pathways are achieved by different types of CPET.

Keywords : Cu complex, transition state, density functional theory, concerted proton-electron transfer

Kundu らは、三脚型配位子を有する銅(II)ニトリト錯体 **[LCu-NO_2]**$^+$（**L**= 配位子）と 2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノールを反応させることで銅(II)ヒドロキシ錯体 **[LCuOH]**$^+$、一酸化窒素（NO）、ビフェノールが生成されることを報告した [1]。本研究では、この銅錯体による亜硝酸還元の反応機構を明らかにするため、DFT 計算による理論的考察を行った [2]。理論計算の結果、二つの異なる配位様式の出発錯体、ニトリト錯体 **[LCu-ONO]**およびニトロ錯体 **[LCu-NO_2]**（**L**: 配位子）が得られた。ニトリト錯体では、犠牲還元剤からの協奏的プロトン-電子移動（CPET）と N–O 結合開裂が同時に進行することで、一段階でヒドロキシル錯体 **[LCuOH]**と NO が生成する。一方、ニトロ錯体を出発点とする場合は多段階反応であり、CPET により**[LCuHNO_2]**中間体が生成したのち、N–O 結合開裂により**[LCuOH]**と NO が生成する。固有反応座標解析の結果、2 つの経路は互いに異なる様式の CPET を経て達成されることが示唆された。また、これらの銅錯体による NO 還元反応は複数ステップが同時に進行する協奏反応であることが示された。



1) Kundu, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 1726–1730.
2) Y. Kametani, K. Ikeda, K. Yoshizawa,Y Shiota *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 13765–13774.

© The Chemical Society of Japan

二つの α-シアノカルボアニオン配位子を有するニッケル錯体の反応性

（阪公大院理 [1]）○野垣 夏槻 [1]・亀尾 肇 [1]・松坂 裕之 [1]

Reactivity of Nickel Complexes bearing Two α-Cyanocarboanion Ligands ([1]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Natsuki Nogaki,[1] Hajime Kameo,[1] Hiroyuki Matsuzaka[1]

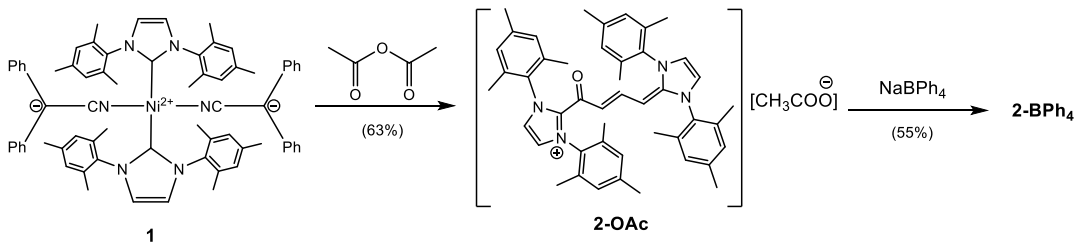
Cleavage of chemical bonds between quaternary carbons using transition metal complexes is challenging because the central metal is not accessible to such congested carbon–carbon bonds. Recently, our group has found that a zero-valent nickel complex cleaves the bond between the quaternary carbons of tetramethylsuccinonitrile via radical oxidative addition. In this contribution, the reactions of the oxidative addition product **1** with several organic substrates were investigated in order to develop the catalytic transformation of the carbon–carbon bond.

When the reaction of **1** with acetic anhydride in THF was carried out (Scheme 1), the novel product **2-OAc** was obtained. After the anion exchange of **2-OAc** with $NaBPh_4$, the structure of **2-BPh$_4$** was determined by X-ray diffraction study (Figure 1), and demonstrated the proceeding of C–C bond formation and C–O/C–H bond activation. The role of the Ni center in the reaction will be discussed.

Keywords: NHC Ligand; Bond Activation; Bond Formation; Ni complex; Acetic Anhydride

遷移金属錯体を用いた 4 級炭素間の炭素–炭素結合の切断は、中心金属がその炭素–炭素結合にアクセスしにくいことから容易ではない。我々のグループでは、0 価ニッケル錯体を用いることで、テトラフェニルスクシノニトリルの四級炭素間結合がラジカル的な酸化的付加により切断されることを見出している。本発表では、触媒的な炭素–炭素結合の変換を実現するため、その酸化的付加生成物 **1** と種々の有機基質との反応を検討した。

錯体 **1** と無水酢酸との反応で、新規化合物 **2-OAc** を得た。化合物 **2-OAc** の $NaBPh_4$ を用いたアニオン交換の後、化合物 **2-BPh$_4$** の構造を X 線構造解析によって決定した。この結果、無水酢酸との反応では、C–C 結合の形成、C–O 結合および C–H 結合の活性化が進行していることが明らかになった。発表では、本反応のおけるニッケル錯体の役割についてもディスカッションする。



Scheme 1. ニッケル錯体 **1** と無水酢酸の反応と続くアニオン交換

© The Chemical Society of Japan

単座ホスフィンを基盤とした Cu-MOF を用いた触媒反応

（青学大理工[1]・鶴岡高専[2]・島根大材エネ[3]）○油井 翔希[1]・古賀 満理奈[1]・荒船 博之[2]・澤野 卓大[3]・武内 亮[1]

Catalytic Reactions with Monodentate Phosphine-Based Cu-MOF ([1]*Department of Chemistry and Biological Science, Aoyama Gakuin University,* [2]*National Institute of Technology, Tsuruoka College,* [3]*Faculty of Materials for Energy, Shimane University*) ○ Shouki Yui,[1] Marina Koga,[1] Hiroyuki Arafune,[2] Takahiro Sawano,[3] Ryo Takeuchi[1]

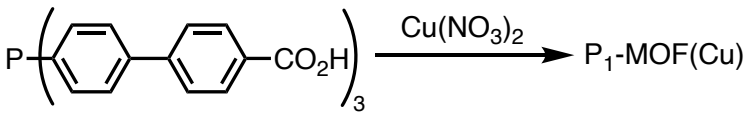
Monodentate phosphine ligands have been widely used as pivotal ligands for transition-metal catalyzed reactions, demanding the synthesis of novel monodentate phosphine ligands to provide highly active catalysts. As an emerging class of porous molecular materials, metal-organic frameworks (MOFs) synthesized from metal salts and organic linkers provide a highly tunable platform to realize highly active heterogeneous catalysts. However, the examples of monodentate phosphine-based MOF are still limited.[1,2] We have recently developed a novel MOF derived from an organic linker containing a phosphorus atom and a copper salt.

A mixture of copper nitrate and an organic linker containing a phosphorus atom formed a novel phosphine-based MOF (P_1-MOF(Cu)). The measurement of powder X-ray diffraction (PXRD) of the synthesized MOF confirmed the crystallinity of MOF. P_1-MOF(Cu) metalated with a palladium complex or a gold complex showed the excellent catalytic activity for hydrogenation of alkenes and intramolecular cyclization of amides.

Keywords :Metal-Organic Framework; Heterogeneous Catalyst; Monodentate Phosphine; Cu-MOF; Hydrogenation

単座ホスフィン配位子は遷移金属触媒を用いた反応に広く利用されてきた重要な配位子であり、より高活性な触媒を形成する新たな単座ホスフィン配位子の合成が望まれている。金属塩と有機リンカーから構成される Metal-Organic Framework (MOF)は新しい種類の多孔性分子材料であり、高い活性をもつ不均一触媒を実現するための自在に調節可能なプラットフォームを提供する。しかしながら、単座ホスフィンを基盤とした MOF の合成方法の開発は遅れている [1), 2)]。我々は最近、銅塩とホスフィンを含む有機リンカーから新たな MOF の作成を行なった。

ホスフィンを含む有機リンカーと硝酸銅を反応させたところ新たな単座ホスフィンを基盤とした MOF（P_1-MOF(Cu)）が得られた。合成した MOF の結晶性は粉末 X 線構造解析の測定によって確認された。P_1-MOF(Cu)はパラジウムや金とメタル化することが可能であり、アルケンの水素化反応やアミドの分子内環化反応に対して非常に高い活性を示した。



1) Xu, X.; Rummelt, S. M.; Morel, F. L.; Ranocchiari, M.; van Bokhoven, J. A. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15467-15472.
2) Sawano, T.; Lin, Z.; Boures, D.; An, B.; Wang, C.; Lin, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9783-9786.

© The Chemical Society of Japan

Photo-accelerated decomposition of ammonia borane with phosphine-ligated Au clusters

([1]*Graduate School of Environment Science, and* [2]*Faculty of Environment Earth Science, Hokkaido University,* [3]*Department of Chemistry, Tokyo University*) ○Shaojing Yan,[1] Tomotaka Nakajima,[1] Yukatsu Shichibu,[1,2] Haru Hirai,[3] Tatsuya Tsukuda,[3] Katsuaki Konishi,[1,2]

Keywords: Gold cluster; Ammonia borane; Photo-accelerated; Phosphine-ligated

In recent years, ammonia borane has been considered as a next-gen hydrogen storage material because of its high hydrogen mass capacity. Generally, high energy is required for the decomposition of ammonia borane due to its high stability[1]. Previously, we discovered that gold clusters protected by phosphine ligands showed unique and strong visible-light absorptions[2], which could act as catalysts for the decomposition of ammonia borane.

In this work, we investigated the catalytic activities by using various kinds of phosphine-ligated Au_n clusters ($n = 9$, 11 and 13), which were evaluated by ^{1}H-NMR measurement. Under dark condition, the strongest activity was observed in the case with Au_{13} clusters (**Figure 1**). Furthermore, we found photo-acceleration effect from the catalytic reactions under visible-light condition. From the analysis by 1H-NMR, the conversion rate of ammonia borane with a Au_{13} cluster in light condition is almost six times higher than that in dark condition within 6 h (**Figure 2**). We also examined the decomposition reaction with various types of Au_{13} clusters.

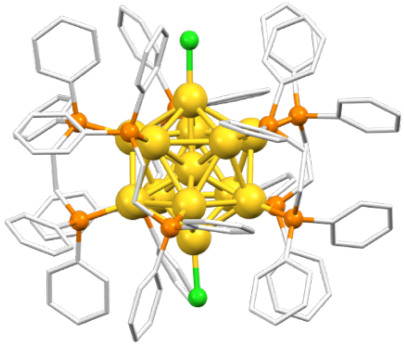


Figure 1. Structure of a Au_{13} cluster.

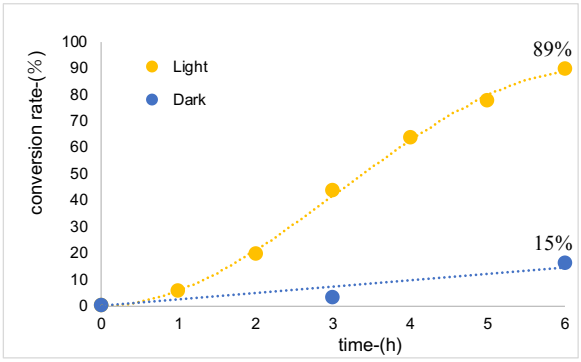


Figure 2. Conversion rate of ammonia borane with a Au_{13} cluster under light (yellow) and dark (blue) conditions.

1) A. Staubitz *et. al., Chem. Rev*. **2010**, *110*, 4079. 2) K. Konishi, *Struct. Bonding*. **2014**, *161*, 49.

© The Chemical Society of Japan

銅錯体上での分子内プロトン移動を伴う一酸化窒素還元の理論研究：DFT 計算による反応機構解析

（九大先導研）○亀谷陽平・豊嶋凌我・塩田淑仁・吉澤一成
DFT study on a reaction mechanism of nitric oxide reduction by copper complex with in-built proton-donating functional group (*IMCE, Kyushu Univ.*) ○ Yohei Kametani, Ryoga Toyoshima, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa

Reduction of nitric oxide (NO) into nitrous oxide (N_2O) is an important chemical reaction in the nitrogen cycle, physiology, and exhaust gas purification. In the nitrogen cycle, NO reduction is accomplished by NO reductase (NOR). NOR converts NO, protons, and electrons into N_2O and water. ($2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O + H_2O$) Karlin and co-workers recently reported the first example of a copper-only NOR model with in-built, acidic H-bonding functionalities. However, the reaction mechanism is still unknown.[1] In this study, using DFT calculation we investigated a reaction pathway of NO reduction catalyzed by a mono-copper complex. Computed results indicated that this reaction proceeds through three steps: (1) N_2O_2 formation, (2) $H_2N_2O_2$ formation, and (3) N_2O formation. Furthermore, the surroundings of the proton-donating site, particularly a solvent and substitution of amide group, significantly play an important role in the reactivity of the NO reduction.

Keywords : Nitric Oxide Reduction; Copper Complex; DFT Calculation

一酸化窒素（NO）の亜酸化窒素（N_2O）への還元（NO 還元）は窒素循環、生理反応、排ガス浄化に関わる重要な化学反応である。窒素循環における NO 還元は NO 還元酵素（NOR）によって達成される。NOR は NO にプロトンと電子を与えることで N_2O と水を生成することが知られており、その反応機構には興味が持たれている。過去にプロトン供与能を持つ銅錯体による NO 還元が報告されているが、そのメカニズムは明らかになっていない [1]。そこで本研究では、量子化学計算を用いて銅錯体による NO 還元の反応機構を決定した。計算結果から、本反応は (1) N_2O_2 生成、(2) $H_2N_2O_2$ 生成、(3) N_2O 生成の 3 つの段階を経て進行することが示された（Figure 1）。また、溶媒や配位子置換といったプロトン供与部位の周辺環境が NO 還元の反応性に関与することも示された。

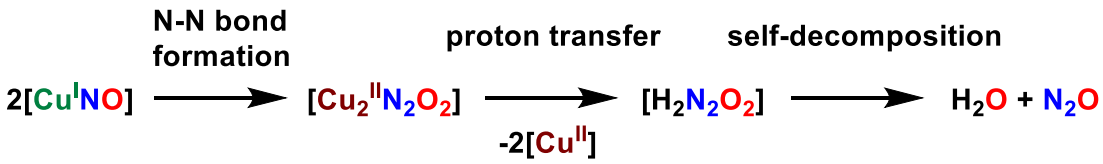


Figure 1. Calculated reaction pathway of nitric oxide reduction by the copper(I) complex.

1) G. B. Wijeratne, M. Bhadra, M. A. Siegler, and K. D. Karlin *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17962-17967.

© The Chemical Society of Japan

サリチリデンアニリン配位子を有する金属錯体の抗微生物特性

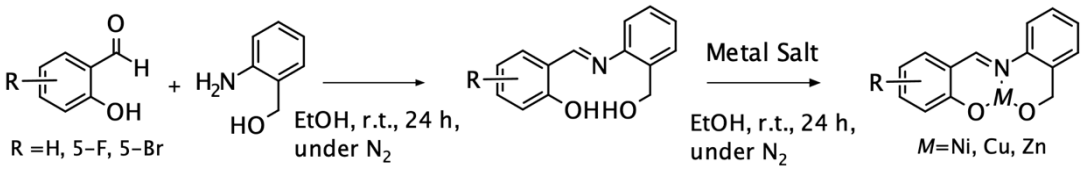
（新居浜高専生物応用化学）○新延 亜利紗・大村 聡
Antimicrobial properties of metal complexes bearing salicylideneaniline ligand (*Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama College*)
○Arisa Niinobe, Satoshi Ohmura

Schiff base compounds are widely used as ligands for metal complexes, utilizing the coordination ability derived from the nitrogen atom in the structure. Various complex compounds with Schiff base ligands, some known to exhibit antimicrobial activity, have been studied and reported. In our group, we focused on the *N*-salicylidylideneaniline skeleton, which has a Schiff base structure and is photoresponsive, and synthesized derivatives with a 2-hydroxymethyl moiety as a ligand and examined the antimicrobial properties of the complexes obtained by interacting them with various metal salts.

The reaction of salicylaldehyde derivatives with 2-aminobenzyl alcohol synthesized salicylideneaniline derivatives with the corresponding 2-hydroxymethyl moiety. The obtained derivatives were reacted with various metal salts to obtain the corresponding metal complexes. The obtained complexes were examined for their antimicrobial properties against Bacillus and other organisms using the paper disk method.
Keywords : Schiff Base; N-Salicylideneaniline; Metal Complex; Antimicrobial Property

Schiff塩基化合物は構造中の窒素原子に由来する配位能を利用した金属錯体の配位子として広く利用されている。Schiff 塩基を配位子とした様々な錯体化合物が研究、報告されており、それらのなかには抗微生物活性を示すものも知られている。当研究室では Schiff 塩基構造を持ち、かつ光応答性を有する *N*-サリチリデンアニリン骨格に着目し、2-ヒドロキシメチル部位を導入した誘導体を配位子として合成し、種々の金属塩と作用させることで得られた錯体の抗菌特性について検討を行った。

サリチルアルデヒド誘導体と 2-アミノベンジルアルコールを反応させ、対応する2-ヒドロキシメチル部位を有するサリチリデンアニリン誘導体を合成した。得られた誘導体は種々の金属塩と作用させることで対応する金属錯体を得た(Scheme 1)。得られた錯体について、ペーパーディスク法を用いてバチルス等に対する抗菌特性の検討を行ったので詳細を報告する。



Scheme 1

© The Chemical Society of Japan

還元型酸化グラフェンに固定化した三座 *N*-ヘテロ環カルベン配位子を有する Pd(II)錯体触媒の開発

(名工大院工 [1])○山田 緋奈 [1]、柳生 剛義 [1]

Development of Pd(II) complex catalyst with a tridentate (*N*-heterocyclic carbene) ligand immobilized on reduced graphene oxide

([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Hina Yamada,[1] Takeyoshi Yagyu[1]

Transition metal complexes catalysts are employed as high activity and high selectivity in organic synthesis reactions. However, most of them are used as homogeneous catalysts, it is difficult to reuse the catalysts. In order to reduce the environmental impact, we have to develop reusable, highly active and highly selective heterogeneous complex catalysts. In this study, a tridentate *N*-heterocarbene (NHC), which has strong σ-donating properties and forms stable complexes with late transition metals, was used as a supporting ligand. Using the tridentate ligand, we aimed to prevent dissociation of the central metal due to the chelate effect. In addition, chemically stable reduced graphene oxide (rGO) was used as a support carrier. A heterogeneous Pd(II) complex catalyst (Fig.1) was synthesized by covalently immobilizing the ligand end on rGO and using a transmetalation reaction. Its catalytic performance and recycling performance in hydroarylation was examined.

Keywords : palladium complex; heterogeneous catalyst; tridentate complex; N-heterocyclic carbene

遷移金属錯体は、有機合成反応において高活性かつ高い選択性を発現する触媒として、幅広く用いられている。しかしその多くは、均一系触媒として用いられており、触媒の再利用が困難である。環境負荷軽減のため、再利用可能な高活性かつ高選択性を有する不均一系錯体触媒の開発が求められている。本研究では、支持配位子として強いσ供与性を持ち、後周期遷移金属と安定した錯体を形成する三座 *N*-ヘテロカルベン(NHC)を用いた。この配位子の 2 つのキレート環により中心金属との解離を防ぐことを狙った。また、支持担体としては化学的に安定な還元型酸化グラフェン(rGO)を採用した。不均一系 Pd(II)錯体触媒(図 1)は rGO に配位子末端を共有結合で固定化し、トランスメタル化反応を利用して合成した。これをヒドロアリール化反応に用いて、触媒性能とリサイクル性能を検討した。

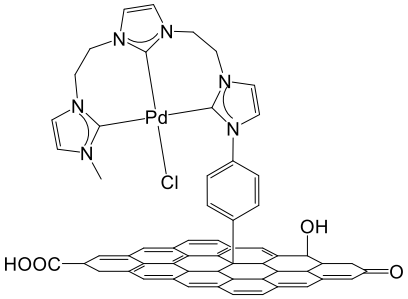


Fig.1 Heterogeneous Pd(II) complex catalyst synthesized in this study

© The Chemical Society of Japan

[Ni(dmit)$_2$]錯体とアゾベンゼン類を複合した PMMA 膜の偏光誘起光学的異方性

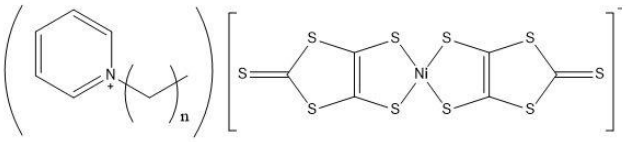
（東理大理 [1] 中大理工 [2]）○今江 太河 [1]・本田 暁紀 [2]・中根 大輔 [1]・秋津 貴城 [1]・宮村 一夫 [1]

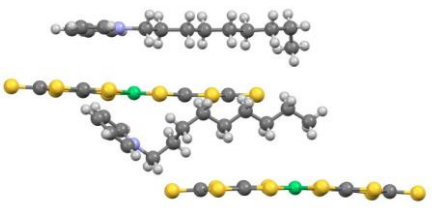
Polarized light induced optical anisotropy PMMA films of containing [Ni(dmit)2] complexes and azobenzene compound ([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of science*, [2]*Chuo University*) ○Taiga Imae,[1] Akinori Honda,[2] Daisuke Nakane,[1] Takashiro Akitsu,[1] Kazuo Miyamura[2]

Since the exchange of the counter cation is easy, it is suitable for the study of the factors that determine the crystal structure. In this study, (C*n*Py) salts of planar [Ni(dmit)$_2$]$^-$ complex anion were synthesized. Single crystal structures were successfully analyzed for those with carbon chains of n=9 and 10. Since those cations took a specific structure, computational chemistry such as DFT calculations and Hieshfeld surface analysis were used to discuss them. In addition, polarized UV light induced optical anisotropy (so called Weigert effect) of azobenzene-containing Schiff bases with amino acids and [Ni(dmit)$_2$] salts in PMMA films was also investigated by measuring polarized IR and UV-Vis spectroscopy.

Keywords : Ni dmit complex; azobenzene PMMA film; polarized spectra; Weigert effect

[Ni(dmit)$_2$]$^-$錯体は豊富なπ電子を有する dmit 配位子がⅢ価の Ni に配位することで形成されるアニオン性錯体であり、対カチオンによって多様な結晶構造を形成する特徴がある。対カチオンの交換は容易であるため結晶構造を決定する要因を研究するのに適しているといえる。本研究では、ピリジン窒素にアルキル鎖を導入した C*n*Py を対カチオンとし、(C*n*Py)[Ni(dmit)$_2$]錯塩の合成を行った（左図）。炭素鎖 9,10 のもので単結晶構造解析に成功した（右図）。それらのカチオンが特異的な構造をとったため、DFT 計算や Hieshfeld 表面解析といった計算化学を用いて、考察を行った。さらに、この比較的剛直な平面性の[Ni(dmit)$_2$]アニオンとアゾベンゼンやそれを含むアミノ酸シッフ塩基カチオン等の PMMA 複合膜中での偏光照射による光学的異方性の誘起（ワイゲルト効果のイオン間の伝達）を、偏光 IR や UV-Vis スペクトル測定により調べた。





© The Chemical Society of Japan

オリゴエチレングリコキシ鎖を導入した新規レドックス活性白金錯体の合成とカチオン認識能

(1 中大院理工・2 中大理工・3 京大院工) ○井上 颯大 1・本田 暁紀 2・中田 明伸 2,3・張 浩徹 2

Synthesis and Cation Recognition Capacity of Novel Redox-Active Platinum Complexes with Oligoethylene Glycoxy Chains ([1]Graduate School of Science and Engineering, Chuo Univ., [2]Faculty of Science and Engineering, Chuo Univ., [3] Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.) ○Sota INOUE,[1] Akinori HONDA,[2] Akinobu NAKADA,[2,3] Ho-Chol CHANG[2]

A novel platinum(II) complex [Pt^{II}(DEG-s-bqdi)$_2$] (**1**) with diethyleneglycoxy (DEG) chains was synthesized. ^{1}H NMR studies revealed that complex **1** interacted with $XClO_4$ (X = Li, Na, K) in solution. When complex **1** was mixed with $NaClO_4$, single crystals were obtained in which the DEG chains trapped Na ions, indicating that the complex has a cation recognition ability. In this presentation, we will report on the differences in the assembly structures and physical properties between complex **1** and cationic complex.

Keywords : Ethylene glycoxy chain; Redox-active complex; Platinum complex; Crystal stracture; Cation recognition

我々は、カテコラート等のレドックス活性配位子 (L)と長鎖アルキル基を修飾したビピリジン (C8,10 bpy)配位子を有する[Pt(L)(C8,10bpy)]が室温で安定な液晶相を示すことを報告している。[1] この様なレドックス活性分子集合体の設計においては、L種及び側鎖種により多様な機能をデザイン可能である。そこで本研究では、プロトン共役電子移動可能な配位子である *o*-phenylenediamine (opda)をコアとして有し、側鎖に Li^+などと複合化し電解質として働くことが知られているジエチレングリコキシ(DEG)鎖を導入した新規 Pt(II)錯体 [Pt^{II}(DEG-s-bqdi)$_2$] (**1**)を合成した (Figure 1)。錯体 **1** は、^{1}H NMR スペクトルにおいて $XClO_4$ (X = Li, Na, K)を共存させると 1 のシグナルの高磁場シフト及び 2-5 のシグナルの低磁場シフトを示し、カチオン種との相互作用が示唆された (Figure 1a-d)。さらに、錯体 **1** と $NaClO_4$ のアセトニトル (MeCN)/Et_2O の混合溶液から赤色針状結晶[Pt^{II}{Na(DEG-s-bqdi)$_2$($NaClO_4$)(MeCN)}] (**2**)が得られ (Figure 2)、錯体 **1** のカチオン認識能が示された。当日は錯体 **1** とカチオン複合体の物性の差異についても報告する予定である。

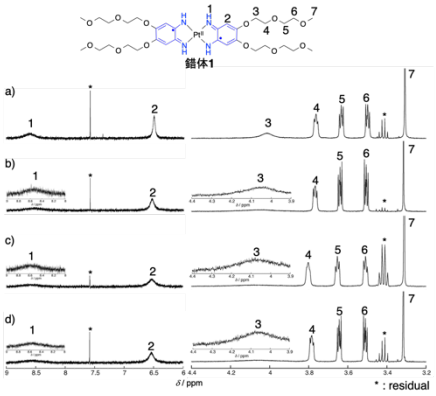


Figure 1. a) 錯体 **1** の ^{1}H NMR スペクトル、及び二当量の b) Li, c) Na, d) $KClO_4$ を共存させた場合のスペクトル変化(500 MHz, CD_3CN)

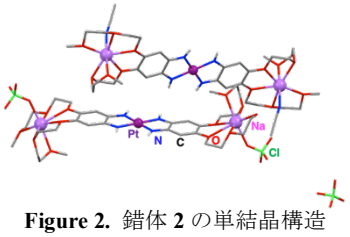


Figure 2. 錯体 **2** の単結晶構造

1) H.-C. Chang et. al., J. Mater. Chem. 2007, 17, 4105.

© The Chemical Society of Japan

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

2024年3月20日(水) 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)

[P2-3pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

日本語

[P2-3pm-01]

ヒドロキシアルキル置換アゾリウム塩からのNHC-RuおよびNHC-Pd錯体の合成

○臼井 亮汰[1]、坂口 聡[1] (1. 関西大学)

日本語

[P2-3pm-02]

ルテニウムヒドリド錯体と水素受容体を用いたアルコールの触媒的脱水素反応の開発

○越智 政希[1]、小宮 雄太朗[1]、藤井 愛奈[1]、牧野 宏章[1,2]、末木 俊輔[1,2]、穴田 仁洋[1,2] (1. 武蔵野大薬、2. 武蔵野大薬研)

日本語

[P2-3pm-03]

ポリマー担持NHC-Ir錯体を触媒とするエナンチオ選択的なケトンのシラン還元反応

○小薮 正宗[1]、坂口 聡[1] (1. 関西大学)

日本語

[P2-3pm-04]

ヒドロキシアミドあるいはヒドロキシアルキル置換アゾリウム塩からのNHC-Rh錯体の合成と触媒反応への利用

○松尾 将吾[1]、坂口 聡[1] (1. 関西大学)

日本語

[P2-3pm-05]

イリジウム触媒を用いたアンモニア水とアルコールからの第二級アミンの高選択的合成

○LYU JING[1]、藤田 健一[1] (1. 京都大学)

日本語

[P2-3pm-06]

機能性高分子配位子を有するイリジウム錯体触媒を用いたアルコールの脱水素化

○前田 紘希[1]、久野 太希[1]、丁 在瑛[1]、森崎 泰弘[2]、藤田 健一[1] (1. 京都大学、2. 関西学院大学)

日本語

[P2-3pm-07]

イリジウム錯体触媒を用いた水溶媒中におけるアルコールのメチルアミノ化反応

○久保 舞実[1]、吉田 七瀬[1]、藤田 健一[1] (1. 京都大学大学院人間・環境学研究科)

日本語

[P2-3pm-08]

リン酸とヨウ化ナトリウムを用いる白金触媒によるアルキンのヒドロヨウ素化反応

○柳沢 萌華[1]、木下 英典[1]、三浦 勝清[1] (1. 埼玉大学)

日本語

[P2-3pm-09]

白金触媒によるアルキンの逆マルコフニコフ型ヒドロ塩素化反応：隣接官能基の効果

© 2024 公益社団法人日本化学会

○池島 崇貴[1]、三浦 勝清[1]、木下 英典[1] (1. 埼玉大学)

日本語

[P2-3pm-10]

白金触媒によるアルキニルシランの水和二量化反応とアレーン合成への応用

○安倍 智夏[1]、三浦 勝清[1]、木下 英典[1] (1. 埼玉大学)

日本語

[P2-3pm-11]

二置換ベンゼンとポリフルオロアレーンの脱水素型クロスカップリング反応における位置選択性と反応性の評価

○熊 天雅[1]、飯田 智希[1]、神原 貴樹[1]、桑原 純平[1] (1. 筑波大院数理物質)

日本語

[P2-3pm-12]

シクロオクタテトラエン配位子を有するニッケルシートサンドイッチクラスターの反応性調査

○根本 悠史[1]、酒井 元気[1]、重田 翼[1]、山本 浩二[2]、村橋 哲郎[1] (1. 東工大、2. 防衛大)

日本語

[P2-3pm-13]

軸不斉を有するシンナムアミド型不斉配位子を用いたパラジウム触媒による不斉アリル位アミノ化反応

○秋本 南椰[1]、水野 広登[1]、髙谷 香帆[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1] (1. 千葉大学)

日本語

[P2-3pm-14]

３つの1-テトラロンイミン部位を有する新規ホスフィン配位子とそのパラジウム錯体の合成

○脇本 有紀子[1]、太田 英俊[1]、林 実[1] (1. 愛媛大院理工)

日本語

[P2-3pm-15]

シンナミル基を有するP,オレフィン型不斉配位子を用いたPd触媒による不斉アリル位アミノ化反応

○水野 広登[1]、髙谷 香帆[1]、鳥羽 結斗[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1] (1. 千葉大学)

日本語

[P2-3pm-16]

【講演取り下げ】新規銀ナノ粒子複合体の合成と光遮蔽効果

○松尾 一貴[1]、伊東 謙吾[2] (1. プレミアアンチエイジング株式会社、2. 株式会社伊都研究所)

日本語

[P2-3pm-17]

金属バリウムを用いたイサチンイミン類のベンジル化反応

○曾根 洸人[1]、柳澤 章[1] (1. 千葉大学)

日本語

[P2-3pm-18]

ルイス塩基が配位した（クロロ）テトラフェニルガラシクロペンタジエンの合成，構造および反応性

山内 彩花[1]、○村岡 貴子[1]、片山 晴留香[1] (1. 群馬大学大学院理工学府)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P2-3pm-19]
ヒドロシランを触媒としたエポキシドの開環反応
○橋本 徹[1]、錦村 康平[1]、北條 信[1] (1. 山陽小野田市立山口東京理科大学)

日本語

[P2-3pm-20]
二価チタン反応剤を用いて発生するアレニルチタンをニトロアルケンの立体選択的付加反応
○大川 理玖[1]、岡本 専太郎[1]、伊部 公太[1] (1. 神奈川大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ヒドロキシアルキル置換アゾリウム塩からの NHC-Ru および NHC-Pd 錯体の合成

（関西大化学生命工）○臼井亮汰・坂口　聡

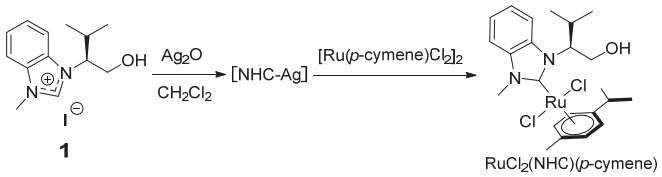
Synthesis of NHC-Ru and NHC-Pd Complexes form Hydroxyalkyl-substituted Azolium Salts

(*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○Ryota Usui, Satoshi Sakaguchi

Recently, we reported the enantioselective Cu-catalyzed allylic substitution reaction of allyl phosphates with diethylzinc using a chiral hydroxyalkyl-substituted azolium salt **1** as a *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand precursor. Now, we investigated the synthesis of NHC-metal complexes from **1**. On the basis of our previously reported procedures, we employed the Ag_2O method for the preparation of NHC-metal complexes. First, treatment of **1** with Ag_2O at room temperature for 2 h to form NHC-Ag complex. Second, $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$ was added to reaction vessel. After stirring the resulting reaction mixture at room temperature, the corresponding monodentate $RuCl_2(NHC)(p\text{-cymene})$ complex was obtained in good yield. The NHC-Ru complex thus obtained was fully characterized by ^{1}H- and ^{13}C-NMR as well as elemental analysis. Furthermore, the synthesis of NHC-Pd complex from **1** and $PdCl_2(CH_3CN)_2$ using the Ag_2O method was performed.

Keywords : N-Heterocyclic Carbene; Azolium ; Monodentate Ligand; Anionic Alkoxide Ligand

最近我々は、ヒドロキシアルキル置換アゾリウム塩 **1** をキラル *N*-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)配位子前駆体として利用することで、Cu 触媒によるりん酸ジエチル(*E*)-シンナミルとジエチル亜鉛のエナンチオ選択的アリル位置換反応が生起することを報告した。[1]本研究では、この不斉触媒反応に関する知見を得ることを目的として、これまで当研究室で報告してきたヒドロキシアミド置換アゾリウム塩 **2** からの NHC-金属錯体の合成に関する研究をもとに、[2]**1** から生成する NHC-金属錯体について検討した。従来ヒドロキシアルキル置換 NHC-金属錯体の合成についての研究は数例が報告されているのみであった。**1** を Ag_2O で処理して反応系中で NHC-Ag 錯体を形成させた後、$[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$ と反応させることで、単座配位型の $RuCl_2(NHC)(p\text{-cymene})$が生成することがわかった。得られた NHC-Ru 錯体は、^{1}H-および ^{13}C-NMR ならびに元素分析によりその構造を決定した。特に ^{13}C-NMR 測定において C-Ru 結合に特徴的なシグナルが δ =185.3 ppm に観測された。さらに、同様に Ag_2O 法を利用し、錯体前駆体として $PdCl_2(CH_3CN)_2$ を用いた **1** からの NHC-Pd 錯体の合成についても検討した。



1) S. Sakaguchi, H. Kawashima, R. Kamisue, Y. Kashioka, Y. Nakahigashi, R. Usui, *Trends in Org, Chem*., **2024**, in press. 2) (a) S. Sakaguchi, K.S. Yoo, J. O'Neill, J.H. Lee, T. Stewart, K.W. Jung, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2008**, *47*, 9326; (b) M. Yoshimura, R. Kamisue, S. Sakaguchi, *J. Organomet. Chem*., **2013**, *740*, 26.

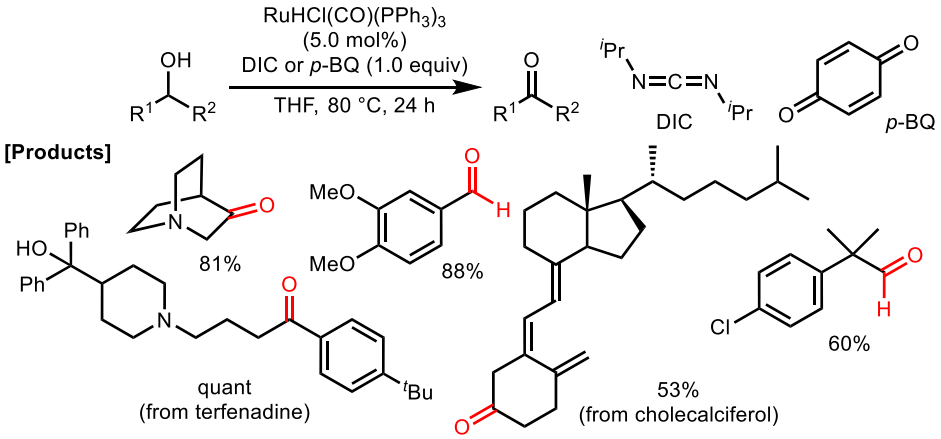
© The Chemical Society of Japan

ルテニウムヒドリド錯体と水素受容体を用いたアルコールの触媒的脱水素反応の開発

(武蔵野大薬[1]・武蔵野大薬研[2]) ○越智 政希[1]・小宮 雄太朗[1]・藤井 愛奈[1]・牧野 宏章[1,2]・末木 俊輔[1,2]・穴田 仁洋[1,2]
Ruthenium Hydride-Catalyzed Oxidative Dehydrogenation of Primary and Secondary Alcohols Using Hydrogen Acceptor ([1]*Faculty of Pharmacy, Musashino University*, [2]*Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*) ○ Masaki Ochi,[1] Yutaro Komiya,[1] Aina Fujii,[1] Kosho Makino,[1,2] Shunsuke Sueki,[1,2] Masahiro Anada[1,2]

We have recently reported ruthenium-catalyzed oxidative dehydrogenation of alcohols using carbodiimide as a hydrogen acceptor, though the main drawbacks are that it requires higher reaction temperature and the applicable substrates are limited to secondary alcohols. We herein report that the combination of ruthenium hydride complex as a catalyst and carbodiimide or *p*-benzoquinone as hydrogen acceptor is effective for the oxidative dehydrogenation of not only secondary alcohols but also primary alcohols under mild reaction conditions to give the corresponding ketones and aldehydes, respectively, in good to high yields.
Keywords : Ruthenium Hydride; Oxidation; Carbodiimide; p-Benzoquinone; Oxidative Dehydrogenation

我々はこれまでにルテニウム錯体を触媒、カルボジイミドを水素受容体として用いるアルコールの酸化的脱水素反応を開発しているが、本法の円滑な進行には高温(120 °C)を要し、適用可能な基質は第 2 級アルコールに限られていた[1]。今回我々は、ルテニウム触媒を用いた第 1 級アルコールにも適用可能な酸化的脱水素反応の開発を目指し種々条件検討を行った。その結果、触媒としてルテニウムヒドリド錯体、水素受容体としてカルボジイミド(DIC)または *p*-ベンゾキノン(*p*-BQ)を用いると第 1 級および第 2 級アルコールの酸化的脱水素が 80 ºC で円滑に進行し、対応するケトンまたはアルデヒドを収率よく与えることを見出した。



1) Sueki, S.; Matsuyama, M.; Watanabe, A.; Kanemaki, A.; Katakawa, K.; Anada, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 4878.

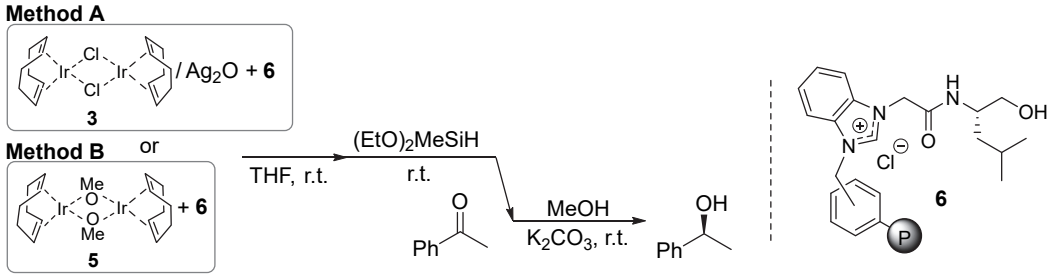
© The Chemical Society of Japan

ポリマー担持 NHC-Ir 錯体を触媒とするエナンチオ選択的なケトンのシラン還元反応

（関西大化学生命工）○小薮正宗・坂口　聡
Enatioselective Silane Reduction of Ketones Catalyzed by Polymer-supported NHC-Ir Complex (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○ Masamune Koyabu and Satoshi Sakaguchi

In recent years, we have shown that azolium **2** prepared from coupling of hydroxyamide-substituted azole **1** and benzyl chloride promoted Ir-catalyzed enantioselective silane reduction of ketones. We have used $[IrCl(cod)]_2$ (**3**), $[Ir(cod)_2]BF_4$ (**4**) and $[Ir(OMe)(cod)]_2$ (**5**) as an iridium catalyst precursor, and the highly enantioselective catalytic reactions have been achieved by optimizing the reaction conditions for use of these Ir complexes **3**-**5**, respectively. Previously, we briefly reported the catalytic reaction using **5**.[1] Now, we investigated the asymmetric silane reduction of ketone catalyzed by polymer-supported NHC-Ir complex **7**. First, we performed coupling of **1** and chloromethyl polystyrene to produce the corresponding azolium **6**. The NHC-Ir complex **7** could be obtained by treating **6** with Ag_2O and **3** (Method A) or by treating **6** with **5** (Method B).
Keywords : N-Heterocyclic Carbene; Azolium Salt; Asymmetric Catalyst; Silane Reduction

当研究室では、天然α-アミノ酸のロイシンから誘導されるヒドロキシアミド置換ベンズイミダゾール **1** と塩化ベンジルのカップリングにより得られるアゾリウム塩 **2** をキラル配位子前駆体として利用した、Ir 触媒によるエナンチオ選択的なケトンのシラン還元反応に関する研究を行ってきた。この一連の研究において、$[IrCl(cod)]_2$ (**3**)、$[Ir(cod)_2]BF_4$ (**4**)および$[Ir(OMe)(cod)]_2$ (**5**)のそれぞれが、Ir 触媒前駆体として良好にはたらくような触媒反応系を設定することによって、高エナンチオ選択的な還元反応を達成している。先の年会において **5** を利用した不斉触媒反応について報告したが、[1] 本研究では **1** とクロロメチルポリスチレンのカップリングで調製したアゾリウム塩 **6** をキラル配位子とする不均一系での触媒反応について検討した。具体的には **6** を Ag_2O および **3** で処理する手法(Method A)、あるいは **6** を **5** で処理する手法(Method B)で得られるポリマー担持 NHC-Ir 錯体 **7** の触媒作用について検討した。その結果、Ir 錯体 **7** を用いることにより、不均一系条件下におけるケトンのエナンチオ選択的シラン還元反応が生起し、対応する光学活性アルコールが得られた。



1) 小薮, 市原, 坂口, *日本化学会第 103 春季年会*, P2-3pm-05 (2023).

© The Chemical Society of Japan

ヒドロキシアミドあるいはヒドロキシアルキル置換アゾリウム塩からの NHC-Rh 錯体の合成と触媒反応への利用

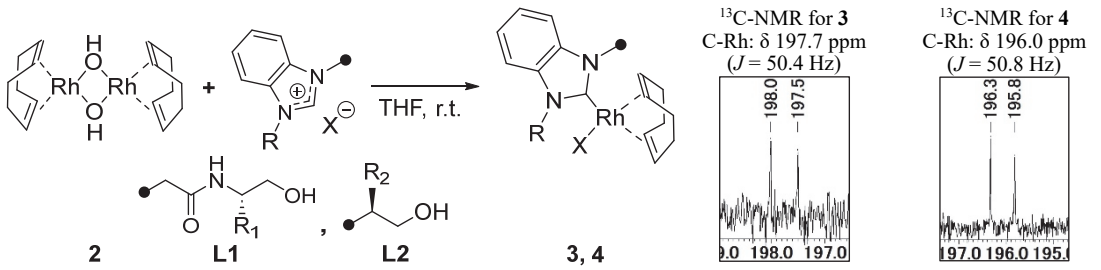
（関西大化学生命工）○松尾将吾・坂口　聡

Synthesis of NHC-Rh Complexes from Hydroxyamide- or Hydroxyalkyl-substituted Azolium Salts and Its Application for Catalytic Reactions (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○Shogo Matsuo and Satoshi Sakaguchi

Previously, we showed that the OMe group on of the readily available [Ir(OMe)(cod)]$_2$ (**1**) acts as an internal base for deprotonation at the C2 position of the hydroxyamide-substituted azolium salt **L1**. Thus, the corresponding NHC-Ir complex was successfully synthesized by treating **1** with **L1**. Now, we focused on commercially available and easily accessible [Rh(OH)(cod)]$_2$ (**2**). We assumed that the corresponding NHC-Rh complexes could be synthesized from the reaction of **2** with **L1** or hydroxyalkyl-substituted azolium salt **L2**, respectively. As a result, reaction of **2** with **L1** or **L2** efficiently proceeded in THF at room temperature to produce the desired NHC-Rh complex **3** or **4**. ^{13}C-NMR measurements of **3** and **4** showed the characteristic carbene signals at δ 197.7 ppm and 196.0 ppm, respectively. In addition, **3** and **4** exist as a diastereomeric mixture of two NHC-Rh complexes. Catalytic reactions using **3** and **4** were also investigated.

Keywords : N-Heterocyclic Carbene; Azolium Salt; Internal Base; Anionic Hydroxide Ligand

最近我々は、入手容易な[Ir(OMe)(cod)]$_2$ (**1**)の OMe 基が、キラルなヒドロキシアミド置換アゾリウム塩 **L1** の C2 位プロトンを引き抜く内部塩基として作用し、**1** と **L1** を反応させることで対応する NHC-Ir 錯体が得られることを報告した。[1]本研究では、**1** と同様に市販されおり入手容易な[Rh(OH)(cod)]$_2$ (**2**)に着目し、**2** を **L1** あるいはヒドロキシアルキル置換アゾリウム塩 **L2** と反応させることによって、それぞれ対応する NHC-Rh 錯体が合成できるものと考えた。結果として、**2** と **L1** あるいは **L2** との反応は、THF 中室温下で極めて効率よく進行し、目的の NHC-Rh 錯体 **3** ならびに **4** が得られた。**3** および **4** の ^{13}C-NMR 測定において、それぞれカルベン炭素に特徴的なシグナルが観測された。また、**3** および **4** は、NHC 配位子上に不斉炭素原子をもつために、ジアステレオマー混合物として存在していることが NMR 測定から示唆された。先行研究により、NHC-Ir 錯体が高収率かつ高エナンチオ選択的なケトンの不斉シラン還元反応を触媒することを明らかにしており、[1]本研究では、NHC-Rh 錯体 **3** および **4** を触媒反応へ利用する検討を行った。



1) 長尾, 市原, 坂口, *日本化学会第103 春季年会*, P2-3pm-01 (2023).

© The Chemical Society of Japan

イリジウム触媒を用いたアンモニア水とアルコールからの第二級アミンの高選択的合成

（京大院人環）○LYU JING・藤田 健一

Selective Synthesis of Secondary Amines from Aqueous Ammonia and Alcohols Catalyzed by Iridium Complexes

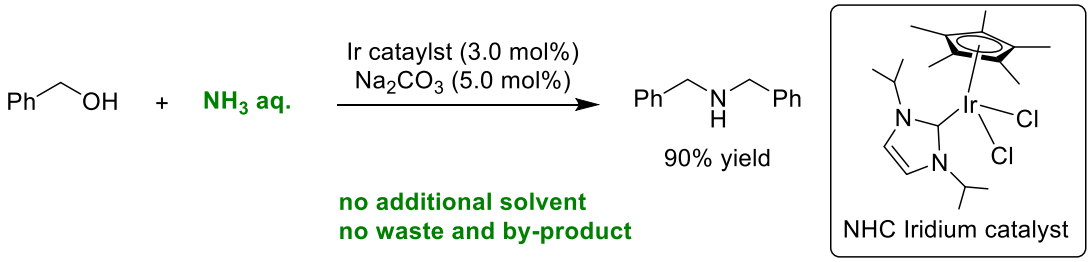
(*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*)
○Jing Lyu, Ken-ichi Fujita

Amines are a crucial class of organic compounds widely used as intermediates for the synthesis of pharmaceutical drugs, agrochemicals, dyes, and polymers. However, most of the conventional methods for the synthesis of amines have drawbacks, such as employment of toxic agents and low selectivity towards the desired product. Thus, it is important to develop a new method for the synthesis of amines with environmental-benignity, excellent atom-efficiency, and high selectivity. Recently, several catalytic systems for the N-alkylation of ammonia with alcohols to obtain various amines through the “borrowing hydrogen” strategy have been reported.[1-3)]

In this study, a new system for N-alkylation of aqueous ammonia with primary alcohols employing iridium complexes bearing an N-heterocyclic carbene (NHC) ligand leading to the selective formation of secondary amines has been developed.

Keywords：Iridium; N-Alkylation; Ammonia; Alcohols; Secondary amines;

アミン類は重要な有機化合物のひとつであり、医薬品、農薬、染料、ポリマーの合成のため中間原料として広く利用されている。しかし、従来のアミン合成法は有害な試薬を使いたり、目的のアミン生成物を与える選択性が低い等の問題点があった。したがって、環境調和性や原子効率に優れ、高い選択性をそなえたアミンの新規合成法を探索する必要がある。最近は、水素借用機構に基づいた、アンモニアとアルコールとの N-アルキル化による触媒的アミン合成法が報告されている [1-3)]。本研究では、第一級アルコールとアンモニア水を原料として用いることによって、第二級アミンの選択的合成を達成する新しい反応系を開発した。含窒素複素環カルベン（NHC）配位子を有するイリジウム錯体は、この反応において高い触媒性能を示した。



1) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8661. 2) Kawahara, R.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. *J. Am. Chem. Soc*. **2010**, *132*, 15108. 3) Fujita, K.; Furukawa, S.; Morishima, N.; Shimizu, M.; Yamaguchi, R. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1993.

© The Chemical Society of Japan

機能性高分子配位子を有するイリジウム錯体触媒を用いたアルコールの脱水素化

（京大院人環[1]・関西学院大院理工[2]）○前田 紘希[1]・久野 太希[1]・丁 在瑛[1]・森崎 泰弘[2]・藤田 健一[1]

Dehydrogenation of Alcohols Catalyzed by Iridium Complexes Bearing Functional Polymer Ligands ([1]*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○Hiroki Maeda,[1] Taiki Kuno,[1] Jaeyoung Jeong,[1] Yasuhiro Morisaki,[2] Ken-ichi Fujita[1]

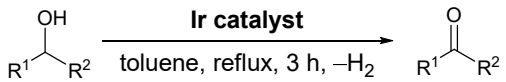
The concept of green chemistry has been incorporated into modern organic chemistry, and the development of synthetic reactions with minimal environmental impact is required. For example, catalytic reactions often have reduced environmental impact compared to conventional ones. Among catalysts containing transition metal elements, homogenous catalysts that exhibit their activity when dissolved in the reaction solvent commonly possess high activity and selectivity for various reactions. However, these catalysts are usually difficult to separate from the reaction products, and often lose catalytic activity after a single use.

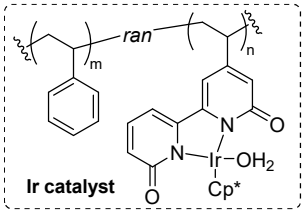
We are continuously studying the catalytic chemistry utilizing "functional ligands" which act cooperatively with transition metals. We have already reported the dehydrogenation of alcohols using such catalysts composed of functional ligand and iridium.[1)] In this study, we developed a new iridium catalyst with reusability properties by introducing a functional ligand into polymer chain.

Keywords : Iridium Catalyst; Functional Ligand; Polymer Ligand; Alcohol; Dehydrogenation

近年、有機合成化学分野にグリーンケミストリーの考え方が取り入れられるようになり、より環境に与える影響の少ない反応の開発が求められている。例えば、触媒反応は従来の反応と比べて環境への影響が小さな反応である。中でも均一系遷移金属触媒は、対象の化合物とともに反応溶媒に溶解して、高い活性・選択性を発現することがよく知られている。一方で均一系触媒の多くは、反応生成物と分離することが困難であり再利用が難しいことが課題である。

当研究室では、金属と協働して反応に寄与する「機能性配位子」を開発し、それを用いたイリジウム錯体触媒によるアルコールや環状アミンの脱水素化反応を報告してきた[1)]。本研究では、機能性配位子を高分子鎖に導入した機能性高分子配位子を新たに開発し、イリジウム錯体触媒によるアルコールの脱水素化において高い触媒活性と再利用特性を有することを見出した。





1) K. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 344.

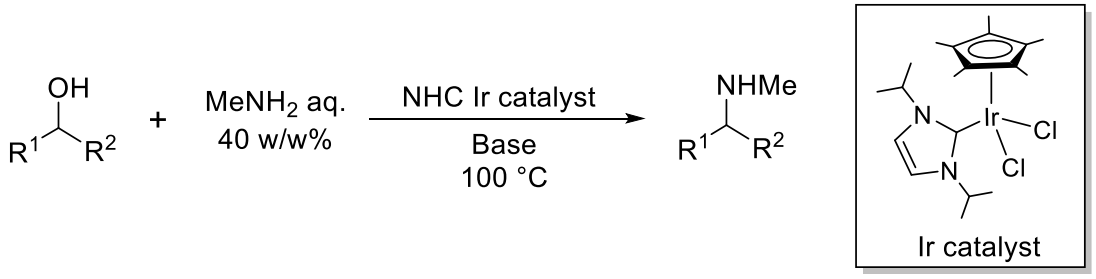
© The Chemical Society of Japan

イリジウム錯体触媒を用いた水溶媒中におけるアルコールのメチルアミノ化反応

（京大院人環）○久保 舞実・吉田 七瀬・藤田 健一
Iridium Complex-Catalyzed Methylamination of Alcohols in Aqueous Media (*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*) ○Maimi Kubo, Nanase Yoshida, Ken-ichi Fujita

N-Methylamine derivatives are important compounds in organic synthesis because they are often recognized in natural products and bioactive substances. Synthesis of N-methylamines is conventionally performed based on reductive amination using formaldehyde and N-methylation of simple amines using methylating reagents.[1),2)] However, such methods have problems from the viewpoint of atom economy and environmental-benignity due to the use of hazardous reagents and/or the generation of byproducts. In this work, we have developed a new system for the synthesis of N-methylamine derivatives based on methylamination of alcohols using aqueous solution of methylamine catalyzed by an iridium complex bearing an N-heterocyclic carbene (NHC) ligand. For example, when benzyl alcohol was heated and stirred in methylamine solution in the presence of an iridium catalyst and base at 100 °C, N-methylbenzylamine was obtained in a good yield.
Keywords : Iridium Catalyst; Methylamination; Alcohol; Aqueous Media; Hydrogen Transfer

N-メチルアミン誘導体は、天然物や生理活性を有する物質に多く見られ、重要な有機化合物群である。従来の合成法として、ホルムアルデヒドを用いた還元的アミノ化反応やメチル化剤による N-メチル化反応が挙げられる[1),2)]。しかし、これらの手法には、有害な試薬の使用や廃棄物の副生など、原子効率や環境調和性の観点から改善すべき点があった。本研究では、含窒素複素環カルベン（NHC）配位子を有するイリジウム錯体触媒を用いるメチルアミン水溶液中でのアルコールのメチルアミノ化に基づく N-メチルアミン誘導体合成法を開発した。例えば、ベンジルアルコールをメチルアミン水溶液中でイリジウム錯体触媒と塩基の存在下、加熱撹拌（100 °C）したところ、良好な収率で N-メチルベンジルアミンが得られた。



1) Eschweiler, W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38(1), 880.
2) Chiappe, C.; Piccioli, P.; Pieraccini, D., *Green Chem.* **2006**, 8, 277.

© The Chemical Society of Japan

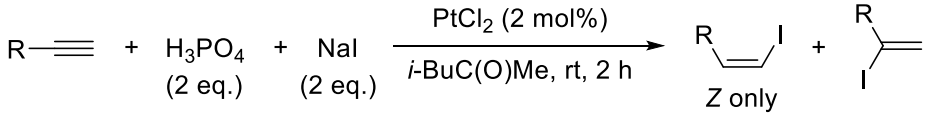
リン酸とヨウ化ナトリウムを用いる白金触媒によるアルキンのヒドロヨウ素化反応

（埼大院理工）○柳沢 萌華・木下 英典・三浦 勝清
Platinum-Catalyzed Hydroiodination of Alkynes Using Phosphoric Acid and Sodium Iodide (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Moeka Yanagisawa, Hidenori Kinoshita, Katsukiyo Miura

Iodoalkenes are quite valuable for regio- and stereo-selective synthesis of multi-substituted alkenes by carbon-carbon bond-forming reaction. Since they serve not only as alkenyl electrophiles but also as precursors of alkenylmetals and alkenyl radicals, the versatility enables diverse molecular transformations. Hydroiodination of alkynes with hydrogen iodide and its equivalents provides a straightforward, atom-economical access to iodoalkenes. However, the conventional electrophilic addition of hydrogen iodide has some drawbacks in terms of regio-, stereo-, and chemo-selectivity. In this study, we found that $PtCl_2$ efficiently catalyzed hydroiodination of alkynes using phosphoric acid and NaI. The Pt(II)-catalyzed reaction of terminal alkynes afforded *anti*-Markovnikov adducts as major products with high levels of *Z*-selectivity. Particularly, the hydroiodination of propargyl esters and ethers exhibited high regio-, stereo-, and chemo-selectivity to give (*Z*)-γ-iodoallyl esters and ethers in high yield. Internal alkynes also underwent the Pt(II)-catalyzed addition in an *anti* fashion.
Keywords : Platinum Catalyst; Alkyne; Iodoalkene; Hydroiodination; anti-Markovnikov Addition

ヨードアルケンは、炭素−炭素結合生成による多置換アルケンの位置及び立体選択的合成に極めて有用である。アルケニル求電子剤としてだけでなく、アルケニル金属やアルケニルラジカルの前駆体となるため、様々な分子変換が可能である。ヨウ化水素やその等価体を用いるアルキンのヒドロヨウ素化反応は、直截的で原子効率が高いヨードアルケン合成法であるが、従来の反応には、位置、立体及び化学選択性についていくつか問題がある。本研究では、塩化白金(II) がリン酸とヨウ化ナトリウムを用いるアルキンのヒドロヨウ素化を効率よく触媒すること見出したので報告する。

塩化白金(II) を触媒とする末端アルキンのヒドロヨウ素化反応は、逆マルコフニコフ付加体を主生成物として与え、高い *Z* 選択性を示した。特に、プロパルギルエステルやエーテルの反応は高い位置、立体、化学選択性で進行し、高収率で (*Z*)-γ-ヨードアリルエステルやエーテルが得られた。白金触媒による付加反応は内部アルキンにも適用可能で、アンチ付加で進行した。



R = Ph	77%, 65:35
R = $PhCH_2OCH_2$	89%, 98:2
R = $PhCO_2CH_2$	93%, 99:1
R = (*E*)-$PhCH{=}CHCH_2OCH_2$	88%, 97:3

© The Chemical Society of Japan

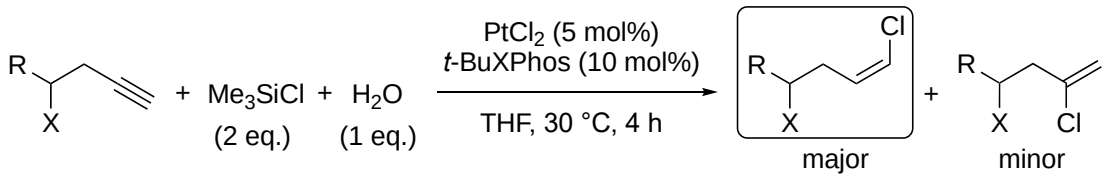
白金触媒によるアルキンの逆マルコフニコフ型ヒドロ塩素化反応：隣接官能基の効果

（埼大院理工）・○池島 崇貴・三浦 勝清・木下 英典
Platinum-Catalyzed *anti*-Markovnikov Hydrochlorination of Alkynes: Effects of Neighboring Functional Groups (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○ Takaki Ikeshima, Katsukiyo Miura, Hidenori Kinoshita

Since 1-haloalk-1-enes are useful intermediates for the synthesis of 1,2-disubstituted alkenes, much attention has been paid for regio- and stereoselective synthesis of 1-haloalk-1-enes. Hydrohalogenation of terminal alkynes with hydrogen halides is a potential method for simple, atom-economical synthesis of 1-haloalk-1-enes. However, the reaction of unactivated alkynes gives 2-haloalk-1-enes by Markovnikov addition. We have found that the Pt-catalyzed hydrochlorination of terminal alkynes proceeds by *anti*-Markovnikov addition. In this study, we investigated the effects of the heteroatom functional groups at the homopropargylic position on the regioselectivity and rate of the Pt-catalyzed reaction. Screening of various oxygen functionalities revealed that the hydrochlorination of terminal alkynes bearing a trifluoroacetoxy group exhibited high *anti*-Markovnikov selectivity. The reactions directed by other heteroatom functionalities also proceeded efficiently, and indicated that inductive electron-withdrawing effects are crucial for improving the regioselectivity and reaction rate.
Keywords : Platinum Catalyst; Alkyne; Chloroalkene; Hydrochlorination; anti-Markovnikov Addition

1-ハロ-1-アルケンは、1,2-二置換アルケンの合成中間体として有用で、その位置及び立体選択的合成法は活発に研究されている。ハロゲン化水素を用いる末端アルキンのヒドロハロゲン化反応は、1-ハロ-1-アルケンの簡便かつ原子効率の高い合成法になり得る。しかし、活性化されていない末端アルキンの反応は、マルコフニコフ付加により 2-ハロ-1-アルケンを与える。当研究室では、白金触媒による末端アルキンのヒドロ塩素化反応が、逆マルコフニコフ選択性を示すことを発見した [1]。本研究では、この白金触媒反応について、ホモプロパルギル位のヘテロ官能基が位置選択性や反応速度に及ぼす影響を調査した。

様々な酸素官能基を検討した結果、トリフルオロアセトキシ基を有する基質が高い位置選択性を示した。また、他のヘテロ官能基を有する末端アルキンについても検討し、本反応が高い官能基許容性を示すとともに、電子求引性の高い官能基の導入が位置選択性や反応速度の向上に有効であることがわかった。



1) 石田匠、木下英典、三浦勝清、第 10 回 JACl/GSC シンポジウム、2021、A35.

© The Chemical Society of Japan

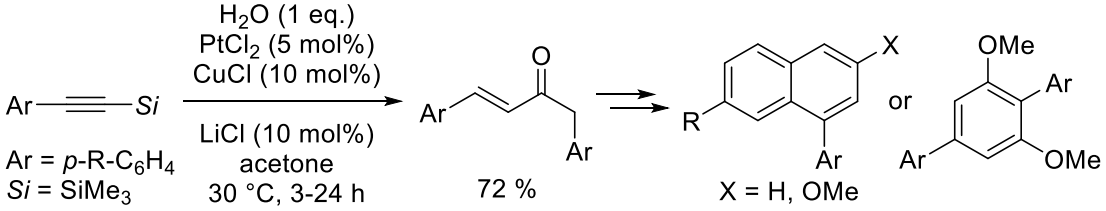
白金触媒によるアルキニルシランの水和二量化反応とアレーン合成への応用

（埼大院理工）○安倍 智夏・三浦 勝清・木下 英典
Platinum-Catalyzed Hydrative Dimerization of Alkynylsilanes and Its Application to Arene Synthesis (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Chinatsu Ambe, Katsukiyo Miura, Hidenori Kinoshita

α,β-Unsaturated ketones are important synthetic intermediates because they have multiple reaction sites capable of diverse molecular transformations. For this reason, a large number of methods for preparing α,β-unsaturated ketones from various precursors have been developed so far. We have found that the $PtCl_2$-catalyzed reaction of alkynylsilanes with water forms α,β-unsaturated ketones by hydrative dimerization with elimination of the silyl group. In this study, we investigated not only the applicability of a Pt-Cu-Li catalyst system for the homo- and cross-dimerization of alkynylsilanes but also derivatization of the products to conjugated arenes. In the presence of CuCl and LiCl as cocatalysts, the homo-dimerization of (arylethynyl)silanes to 1,4-diarylbut-3-en-2-ones efficiently proceeded with a reduced loading of $PtCl_2$. The Pt-Cu-Li system promoted cross-dimerization between different alkynylsilanes but with low selectivity. The homodimer, or 1,4-diarylbut-3-en-2-ones were successfully converted into 1-arylnaphthalenes and *p*-terphenyls by intra- or intermolecular cyclization followed by aromatization.
Keywords : Platinum Catalyst; Hydrative Dimerization; Alknylsilane; Unsaturated Ketone; Arene

α,β-不飽和ケトンは、多様な分子変換を可能にする複数の反応点を持ち、合成中間体として重要である。このため、様々な前駆体を利用した数多く合成法が開発されている。当研究室では、塩化白金(II) $PtCl_2$ を触媒とするアルキニルシランと水との反応が、シリル基の脱離を伴う水和二量化によりα,β-不飽和ケトンを与えることを見出している。本研究では、Pt-Cu-Li 触媒系によるアルキニルシランのホモおよび交差二量化と、生成物の共役アレーン類への誘導体化について検討した。

助触媒として CuCl と LiCl の存在下、少ない量の $PtCl_2$ で（アリールエチニル）シランのホモ二量化が効率よく進行した。Pt-Cu-Li 触媒系は、異なるアルキニルシラン間の交差二量化にも利用できたが、交差二量体への選択性は低くかった。ホモ二量体である 1,4-ジアリール-3-ブテン-2-オンは、分子間あるいは分子内環化と芳香化により、首尾よく 1-アリールナフタレンや *p*-テルフェニルに変換できた。



© The Chemical Society of Japan

二置換ベンゼンとポリフルオロアレーンの脱水素型クロスカップリング反応における位置選択性と反応性の評価

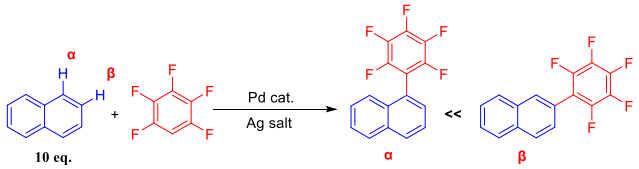
(筑波大院数理物質 [1]) ○熊 天雅 [1]・飯田 智希 [1]・神原 貴樹 [1]・桑原 純平 [1]

Research of regioselectivity and reactivity in cross-dehydrogenative coupling reaction of disubstituted benzene with polyfluoroarene ([1]Univ. of Tsukuba) ○Tianya Xiong[1], Tomoki Iida[1], Takaki Kanbara[1], Junpei Kuwabara[1]

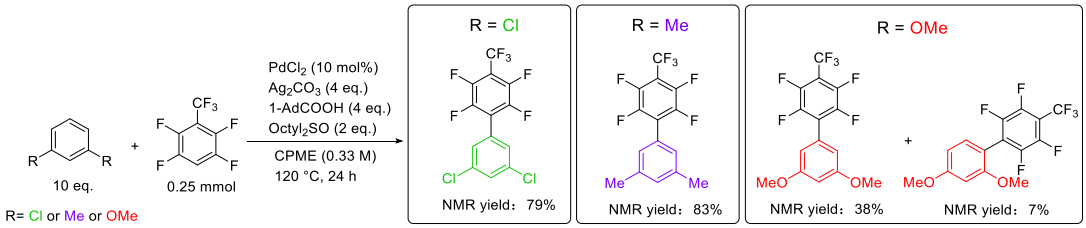
Recently we reported cross-dehydrogenative coupling (CDC) reaction of naphthalene with polyfluoroarene proceeded at the β-position where the steric hindrance is small, in contrast to the general α-position selectivity (Scheme 1).[1)] This study investigates whether disubstituted benzenes also exhibit similar regioselectivity (Scheme 2). The influence of electronic factors of substituents on reactivity was also investigated. Compared to the other disubstituted benzenes researched, the lowest reactivity and regioselectivity are observed for dimethoxybenzene (R = OMe). As the cause of the regiospecificity is associated with the difference in the reaction rate of reductive elimination, we focused on the reductive elimination step and revealed that the reductive elimination also proceeded at the sterically hindered 4-position.

Keywords : Regiospecificity; Cross-Dehydrogenative Coupling; Reductive elimination

我々が以前に報告した acene 類と polyfluoroarene の脱水素型クロスカップリング(CDC)反応は、一般的なα位選択性とは異なり、立体障害が小さなβ位に polyfluoroarene が導入される (Scheme 1)。[1)] 本研究では acene 類だけでなく、ベンゼン誘導体も同様の位置選択性が発現するのかを調べると共に、置換基の電子的な要因が反応性に及ぼす影響を調査した (Scheme 2)。検討した他の二置換ベンゼンと比べて、ジメトキシベンゼン (R = OMe) の場合には、反応性と位置選択性が一番低いことが明らかとなった。位置特異性が発現する要因が還元的脱離の反応速度の差にあることから、還元的脱離の段階の錯体化学的な検討も行ったところ、ジメトキシベンゼンでは立体障害の大きな 4 位でも還元的脱離が進行することを明らかにした。



Scheme 1. Naphthalene と polyfluoroarene の CDC 反応 [1)]



Scheme 2. 二置換ベンゼンと heptafluorotoluene (HFT)の CDC 反応の位置選択性と収率

1) R. Sato; T. Iida; T. Kanbara; J. Kuwabara, *Chem. Commun*. **2022**, *58*, 11511-11514.

© The Chemical Society of Japan

シクロオクタテトラエン配位子を有するニッケル 4 核サンドイッチ錯体の反応性調査

（東工大物質理工 [1]・防衛大応化 [2]）○根本 悠史 [1]・酒井 元気 [1]・重田 翼 [1]・山本 浩二 [2]・村橋 哲郎 [1]

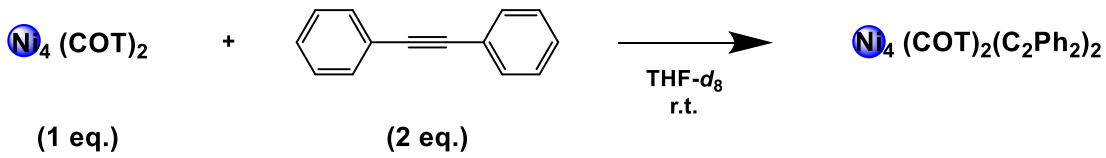
Reactivity of Tetranuclear Nickel Sheet Sandwich Clusters Bearing Cyclooctatetraene Ligands

([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy*) ○Yuji Nemoto,[1] Genki Sakai,[1] Tsubasa Omoda,[1] Koji Yamamoto,[2] Tetsuro Murahashi [1]

Since the report of nickelocene, Ni sandwich complexes have attracted great interest. However, it has been difficult to synthesize multinuclear Ni sandwich complexes by assembling Ni atoms between unsaturated hydrocarbon ligands. We have reported the synthesis of tetranuclear Ni sheet sandwich clusters with Ni-Ni bonds by using cyclooctatetraene (COT) ligands. Here, we investigated the reaction of the clusters with alkynes.

Keywords : Nickel; Multinuclear Sandwich Complexes; Cyclooctatetraene

1952 年にニッケロセンが報告されて以来、ニッケルサンドイッチ錯体に興味がもたれている。しかし、低原子価 Ni 種の強い還元力のために、不飽和炭化水素が酸化的π付加し、Ni(Ⅱ)になりやすい傾向があり、不飽和炭化水素間に安定に多数の低原子価 Ni 種を集合させて多核サンドイッチ錯体を合成することは難しいとされてきた。我々は 8 員環シクロオクタテトラエン(COT)を配位子として用いることで、Ni-Ni 結合を有する 4 核サンドイッチクラスターが合成可能であることを見出している。今回我々は、Ni4 核サンドイッチクラスターとアルキンの反応を調査したので報告する。



© The Chemical Society of Japan

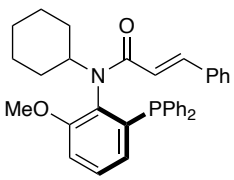
軸不斉を有するシンナムアミド型不斉配位子を用いたパラジウム触媒による不斉アリル位アミノ化反応

（千葉大学[1]）○秋本 南椰[1]・水野 広登[1]・髙谷 香帆[1]・吉田 泰志[1]・三野 孝[1]
Palladium-catalyzed asymmetric allylic amination using a cinnamamide-type chiral ligand with axial chirality ([1]*Chiba University*) ○Natsume Akimoto,[1] Hiroto Mizuno,[1] Kaho Takaya,[1] Yasushi Yoshida,[1] Takashi Mino[1]

We have been developing chiral compounds with axial chirality between carbon-nitrogen bonds that can be used as chiral ligands for catalytic asymmetric reactions. Recently, we have developed P,olefin-type ligands with a cinnamamide group. These ligands were found to be applicable to Pd-catalyzed asymmetric allylic reactions using indole derivatives as nucleophiles. In this study, aiming to further investigate the scope of nucleophile application, we sought to apply this ligand to the Pd-catalyzed asymmetric allylic amination of isatins.

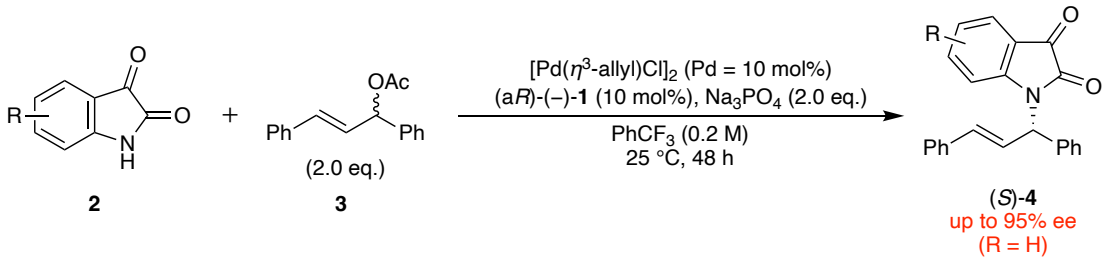
Keywords : Pd; P,Olefin Type Ligand; Isatin; Asymmetric Allylic Amination

当研究室では以前より、触媒的不斉反応に利用可能な炭素−窒素結合間に軸不斉を有する不斉配位子の開発を行ってきた。近年、シンナモイル基が窒素原子上に置換されたリン, オレフィン型アミドホスフィン配位子 **1** を開発したところ、インドール誘導体を求核剤として用いた不斉反応に適用可能なことが明らかとなった[1)]。そこで本研究では、**1** のさらなる基質適用範囲を調査するため、パラジウム触媒によるイサチンの不斉アリル位アミノ化反応への応用を目的として研究を行った。実際に、**1** を不斉アリル位アミノ化反応に適用したところ *S* 体の目的生成物が優先して生成し不斉配位子として働くことが明らかとなった。反応条件の最適化を行ったところ塩基として Na_3PO_4、溶媒として $PhCF_3$ を用いた場合に 95% ee と高い選択性で目的物が得られた。



1

続いて、最適条件の下、基質検討を行った。求核試薬として様々な電子求引性および電子供与性の置換基をもつイサチンを検討したところ、ほとんどの基質において良好な不斉収率で反応が進行した。



2 **3** (*S*)-**4**
up to 95% ee
(R = H)

Scheme 1. Asymmetric Allylic Amination of Isatin

1) T. Mino *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, *21*, 2775.

© The Chemical Society of Japan

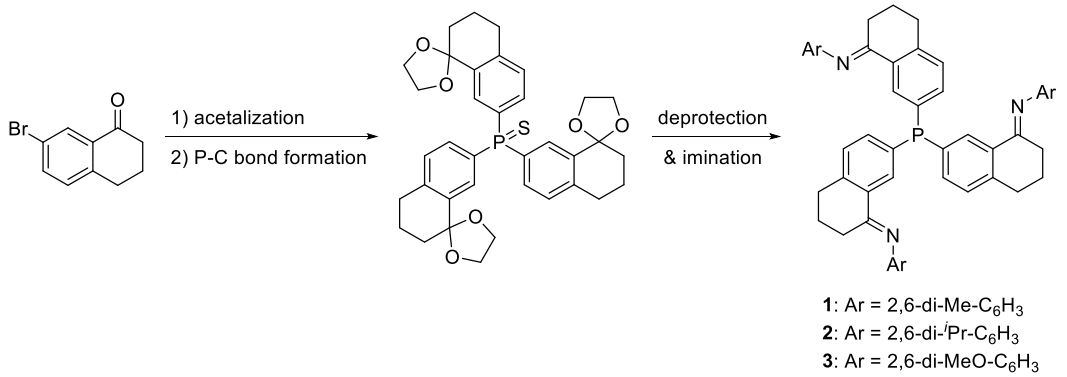
３つの 1-テトラロンイミン部位を有する新規ホスフィン配位子とそのパラジウム錯体の合成

（愛媛大院理工）○脇本 有紀子・太田 英俊・林 実
Synthesis of Novel Phosphine Ligands Bearing Three 1-Tetralone Imine Moieties and Their Palladium(II) Complexes (*Grad. Sch. Sci., Eng., Ehime Univ.*) ○Yukiko Wakimoto, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

Multinuclear metal complexes are capable of efficient trapping and activation of reaction substrates by utilizing multiple metal centers in a cooperative manner, thereby often exhibiting distinctive catalytic behaviors in comparison to mononuclear metal complexes. Organic ligands play an important role in controlling the structure and electronic state of multinuclear metal complexes. Therefore, much effort has been devoted to the synthesis of various organic ligands for the creation of high-performance multinuclear metal complex catalysts. Here, we developed novel phosphine ligands **1-3** bearing three 1-tetralone imine moieties. These ligands were prepared via the acetalization of 7-bromo-1-tetralone followed by a P-C bond formation, deprotection, and imination. The complexation behaviors of **1-3** with palladium(II) species were investigated.

Keywords : Phosphine, 1-Tetralone Imine, Palladium, Multinuclear Metal Complex

多核金属錯体は複数の金属中心の協同作用による効率的な反応基質の捕捉や活性化が可能であり、単核金属錯体とは異なる触媒作用を示すことがある。有機配位子は多核金属錯体の構造と電子状態を制御するために重要であり、高性能な多核金属錯体触媒の創製を目的として様々な有機配位子が開発されている。今回我々は３つの 1-テトラロンイミン部位を有する新規ホスフィン配位子 **1-3** を設計し、これらを 7-ブロモ-1-テトラロンのアセタール化と P-C 結合形成、脱保護、イミノ化を経て合成した。さらに、配位子 **1-3** とパラジウム(II)種の錯化挙動について調査したので報告する。



1: Ar = 2,6-di-Me-C_6H_3
2: Ar = 2,6-di-^{i}Pr-C_6H_3
3: Ar = 2,6-di-MeO-C_6H_3

© The Chemical Society of Japan

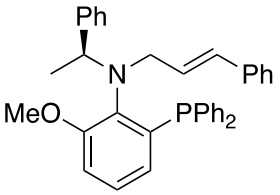
シンナミル基を有するP,オレフィン型不斉配位子を用いたPd触媒による不斉アリル位アミノ化反応

（千葉大学[1]）○水野 広登[1]・髙谷 香帆[1]・鳥羽 結斗[1]・吉田 泰志[1]・三野 孝[1]
Pd-catalyzed asymmetric allylic amination using chiral P,olefin ligand with cinnamyl group
([1]*Chiba University*) ○Hiroto Mizuno,[1] Kaho Takaya,[1] Yuto Toba,[1] Yasushi Yoshida,[1] Takashi Mino[1]

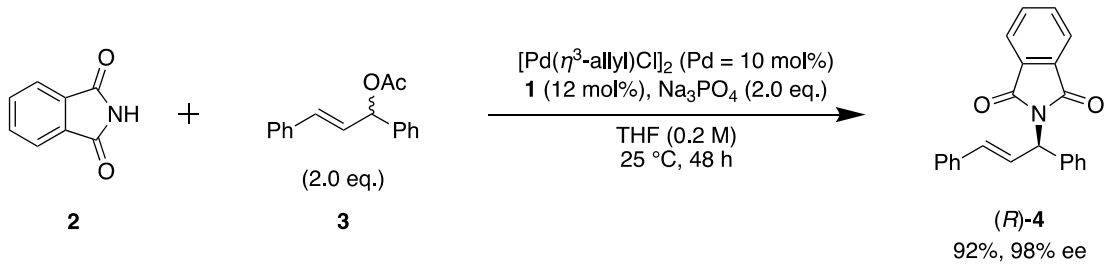
We have previously reported that a chiral ligand with cinnamyl group derived from optically active phenethylamine works effectively in Pd-catalyzed asymmetric allylic substitution. In this study, we report that this ligand is also effective in Pd-catalyzed asymmetric allylic amination using phthalimide as a nucleophilic reagent.

Keywords : Chiral Ligand; Pd; Asymmetric Allylic Amination; Phthalimide

触媒的不斉合成において高純度の光学活性化合物を得るためには、不斉配位子により中心金属の周辺に不斉環境が構築される必要があり、配位子の開発は重要である。当研究室では以前より、触媒的不斉反応に利用可能な中心不斉および軸不斉を有する不斉配位子の開発を行ってきた。近年、光学活性なフェニチルアミンから誘導した、シンナミル骨格を有する不斉配位子 **1** が、インドールを求核剤とする Pd 触媒による不斉アリル位置換反応において、有効に作用することを報告している [1)]。そこで本研究では、**1** のさらなる基質適用範囲を調査するため、パラジウム触媒によるフタルイミドの不斉アリル位アミノ化反応への応用を目的として研究を行った。実際に、**1** を不斉アリル位アミノ化反応に適用したところ *R* 体の目的生成物が優先して生成し不斉配位子として働くことが明らかとなった。そこで反応条件の最適化を行ったところ塩基として Na_3PO_4、溶媒として THF を用いた場合に 92%、不斉収率 98% ee と高い選択性で目的物が得られた。



1



2 **3** (*R*)-**4**
92%, 98% ee

Scheme 1. Asymmetric Allylic Substitution of Phthalimide

1) T. Mino *et al.*, *Synlettl*, **2021**, 532-538.

© The Chemical Society of Japan

新規銀ナノ粒子複合体の合成と光遮蔽効果

(プレミアアンチエイジング株式会社[1]・株式会社伊都研究所[2])
○松尾　一貴[1]・伊東　謙吾[2]

Synthesis and optical analysis of unique silver nanoparticle composites

([1] *Premier Anti-Aging Co., Ltd*, [2] *Ito Research Institute Co., Ltd.*)
○Kazuki Matsuo,[1] Kengo Ito [2]

Metal nanoparticles such as silver has been reported that resonate strongly thorough the interaction between these nanoparticles and light. Near-infrared reflective materials using the enhancement of the photoelectric field associated with resonance has been actively developed. However, conventional wavelength of the targeted near-infrared light was mainly at ~1000 nm. Calcium carbonate is well known to have scattering effects on mid- to far-infrared radiation.

In this study, we synthesized a composite of calcium carbonate and silver nanoparticles with a binder of clays. It was revealed that this composite has strongly scatter near-infrared light up to ~ 1900 nm and confirmed that its spectral property changes depending on the amount of the moisture in the film (Fig.1). ***Keywords : Silver, Light, Complex, Near-IR***

銀などの金属ナノ粒子は、光との相互作用により強く共鳴することが報告されている[1)]。共鳴に伴う光電場の増強を利用した近赤外光反射材料の開発が盛んに行われている[2)]。しかし従来、対象となる近赤外光の波長は～1000nm であった。一方、炭酸カルシウムは、中赤外光から遠赤外光に対して散乱効果があることが知られている。

そこで本研究では、バインダーとして粘土鉱物を用いて、炭酸カルシウムと銀ナノ粒子の複合体を合成した。複合体は～1900 nm までの近赤外光を散乱し、そのスペクトル特性は塗膜中の水分量に応じて変化することがわかった（図 1）。

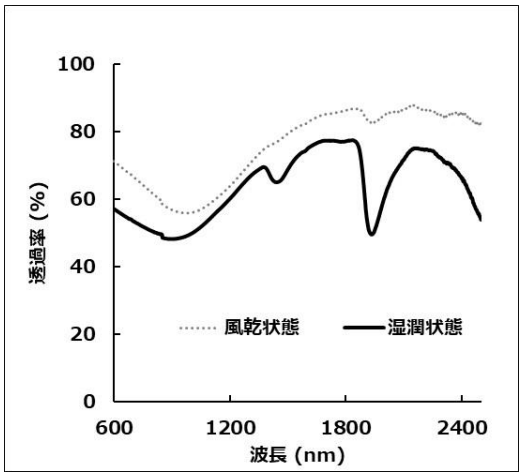


Fig.1 Transmission spectrum properties in response to moisture.

1) I M. I. Stockman. *Opt. Express*, 19 (2011) 22029―22106.
2) S. Yamazoe, M. Naya, M. Shiota, T. Morikawa, A. Kubo, T. Tani, T. Hishiki, T. Horiuchi, M. Suematsu and M. Kajimura. *ACS Nano*, 8 (2014) 5622―5632.

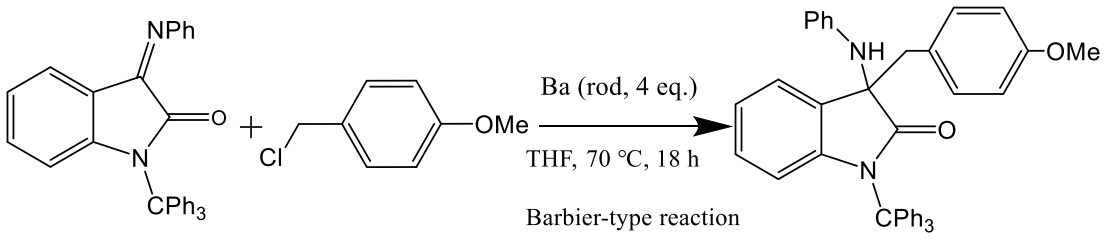
© The Chemical Society of Japan

金属バリウムを用いたイサチンイミン類のベンジル化反応

（千葉大院融合理工[1]・千葉大院理[2]）○曾根 洸人[1]・柳澤 章[2]
Benzylation of Isatin Imines Using Metallic Barium
(Chiba University) ○Hiroto Sone, Akira Yanagisawa

We have reported that a benzylic barium reagent, generated from metallic barium and a benzylic chloride, was added to isatin imines under Barbier-type reaction conditions to afford 3-amino-2-oxindoles efficiently in the 103rd annual meeting of the Chemical Society of Japan. Here, we report that we attempted to react various isatin imines with benzylic chlorides using similar reaction conditions, and as a result, desired benzylated products were obtained in good yields.
Keywords : Barium; Benzylation; Isatin Imines; Benzylic Chloride

当研究室では昨年の第 103 春季年会で、金属バリウムと塩化ベンジル型化合物から発生させたベンジル型バリウム反応剤が、Barbier 型反応条件でイサチンイミン類に付加し、3-アミノ-2-オキシインドール化合物を効率的に与えることを発表している[1]。今回、同様な反応条件を用いて様々なイサチンイミン類と塩化ベンジル型化合物との反応を試みた結果、目的とする各種ベンジル化生成物が良好な収率で得られたので報告する。イサチンイミン **1** と塩化 4-メトキシベンジル**(2)**の 1:3 混合物に金属バリウムを 70 ℃で作用させたところ、目的とするベンジル化生成物 **3** が 72%の収率で得られた。



1 (1 eq.)　　**2** (3 eq.)　　**3,** 72% yield

1) 曾根洸人、柳澤章、日本化学会第 103 春季年会、P2-3pm-19.

© The Chemical Society of Japan

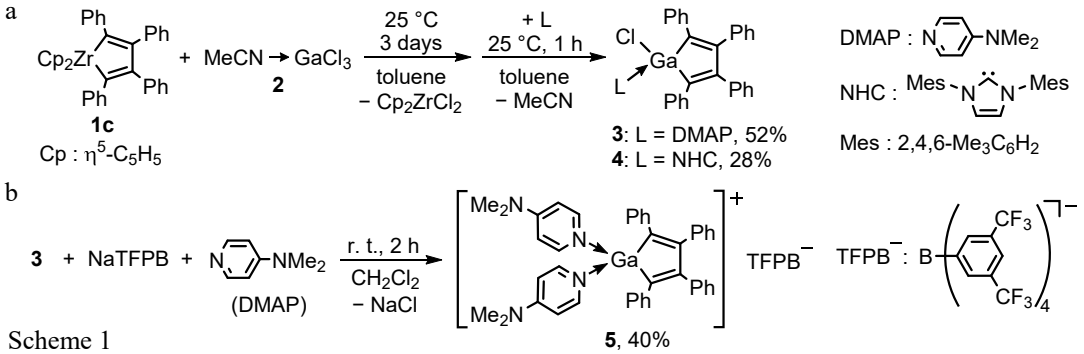
ルイス塩基が配位した（クロロ）テトラフェニルガラシクロペンタジエンの合成，構造および反応性

（群馬大院理工）山内 彩花・○村岡 貴子・片山 晴留香
Synthesis, Structures and Reactivity of (Chloro)tetraphenylgallacyclopentadienes (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) Ayaka Yamauchi, ○Takako Muraoka, Haruka Katayama

Synthesis, structures, and properties of boracyclopentadiene derivatives $RBC_4R'_4$ have attracted significant attention, however, those of gallacyclopentadiene derivatives $RGaC_4R'_4$ have remained unexplored. In this paper, we report synthesis and structures of Lewis base-stabilized gallacyclopentadienes (L)$ClGaC_4Ph_4$ (L = DMAP (**3**), NHC (**4**)) and transformation of **3** to the first cationic gallacyclopentadiene derivative $[(DMAP)_2GaC_4Ph_4][TFPB]$ (**5**) (Scheme 1).
Keywords : Gallacyclopentadiene; Cationic Gallacyclopentadiene; Gallium; Lewis Base

ボラシクロペンタジエン誘導体 $R'BC_4R_4$ はシクロペンタジエニルカチオンと等電子構造であり，その合成，構造および性質は活発に研究されている．一方，$R'BC_4R_4$ の高周期類縁体であるガラシクロペンタジエン誘導体 $R'GaC_4R_4$ は 16 例報告されているが，反応性はほとんど検討されていない．最近我々は，$Cp_2ZrC_4R_4$ (R = Me (**1a**), Et (**1b**), Cp: η^5-C_5H_5)と $GaCl_3$ との反応により $ClGaC_4R_4$ (**A**)の合成を試みたが，**A** は得られず，10 員環テトラエン誘導体 $ClGaC_8R_8GaCl$ が得られることを見出した [1]．本研究では，フェニル基を有する **1c** と $GaCl_3$ および$(MeCN)GaCl_3$ (**2**)との反応を検討した．

$Cp_2ZrC_4Ph_4$ (**1c**)と $GaCl_3$ を C_6D_6 中，室温から 60 ºC で 2 日間反応させたところ，複雑な混合物が得られた．次に **1c** と **2** をトルエン中 25 ºC で 3 日間反応させた後，反応混合物にルイス塩基 L を加えると，ルイス塩基付加体(L)$ClGaC_4Ph_4$ (L = DMAP (**3**), NHC (**4**))が生成した(Scheme 1a)．**3** と DMAP の混合物に 1 当量の NaTFPB を反応させたところ，**3** から Cl^-が引き抜かれて，初めての陽イオン性ガラシクロペンタジエン誘導体$[(DMAP)_2GaC_4Ph_4][TFPB]$ (**5**)が得られた(Scheme 1b).



Scheme 1

1) T. Muraoka, et al. *Organometallics* **2023**, *42*, 982.

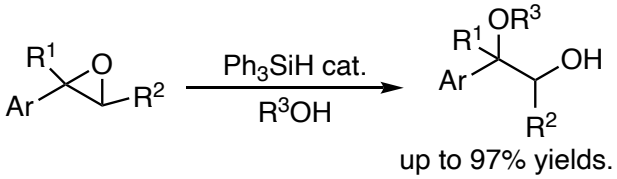
© The Chemical Society of Japan

ヒドロシランを触媒としたエポキシドの開環反応

（東理大工[1]）○橋本 徹[1]・錦村 康平[1]・北條 信[1]
Ring-opening Reaction of Epoxide Catalyzed by Hydorosilane ([1]*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University*) ○Toru Hashimoto,[1] Kohei Nishikimura,[1] Makoto Hojo[1]

Neutral silicon compounds exhibit weak to moderate Lewis acidity, and these compounds have been utilized as Lewis-acid catalysts in organic reactions. To enhance the Lewis acidity of silicon-based catalysts for organic reactions, many research groups have developed organosilicon compounds ligated with electron-deficient substituents. In contrast, we were interested in the Lewis-acidity of organosilicon compounds ligated with alkyl, aryl, and/or hydride groups, and whether these organosilicon compounds can serve as a Lewis-acidic catalyst in organic reactions. Herein, we present that Ph_3SiH work as Lewis-acidic catalysts for the ring-opening reaction of di- and tri-substituted epoxides and alcohols to furnish β-alkoxy alcohols. These reactions proceed under transition-metal-free conditions to afford the corresponding β-alkoxy alcohols in good-to-very-high yield with excellent regioselectivity.
Keywords : Ring-opening Reaction; Epoxide; Hydrosilane

有機ケイ素化合物は、アルコールの保護基や、クロスカップリング反応やヒドロシリル化反応などの反応剤、還元反応のヒドリド源として広く利用されている。また不安定化学種である 3 配位カチオン性ケイ素化合物はルイス酸触媒としても利用され、その高い酸素親和性やフッ素親和性を生かした分子変換反応が報告されている。しかし 4 配位ケイ素化学種をルイス酸触媒として利用している例は少ない。最近、電子不足な 4 配位ケイ素化学種のルイス酸性を利用することで炭素−フッ素結合や炭素−酸素結合などの反応不活性な結合の官能基化反応が報告されている。そのような背景のもと、本研究では、電子豊富なケイ素化合物であるトリフェニルシランを触媒として用いるとエポキシドの開環反応が進行し、生成するカルボカチオン中間体がアルコール溶媒と反応することでβ-アルコキシアルコールが高収率で得られることを明らかにした。[1)]



1) T. Hashimoto, K. Nishikimura, M. Hojo, *ChemistrySelect*. **2023**, *8*, e202303292.

© The Chemical Society of Japan

二価チタン反応剤を用いて発生するアレニルチタンのニトロアルケンへの立体選択的付加反応

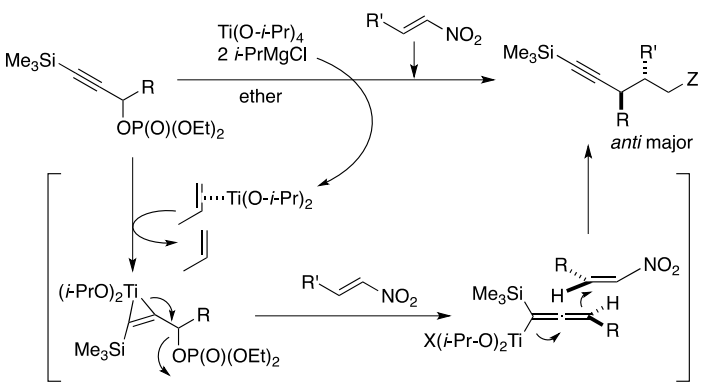
（神奈川大学）○大川理玖・伊部公太・岡本専太郎

Stereoselective Addition Reaction of Allenyl Titaniums to Nitroalkenes

(*Kanagawa University*)○Riku Okawa, Kouta Ibe, and Sentaro Okamoto

アレニル金属反応材剤の多くは求核的プロパルジル化あるいはアレニル化反応剤として有用である。我々は二価チタン反応剤[Ti(O-*i*-Pr)$_4$/2*i*-PrMgCl]を用いるプロパルギルアルコール誘導体からのアレニルチタン反応剤の発生法およびその反応性や利用法の開発を行ってきている。その中で，二価チタン反応剤とプロパルジル化合物から発生するアレニルチタンがアルキリデンマロン酸エステル類と高立体選択的に 1,4-付加反応することを見いだしている。さらに，光学活性な基質を用いると高い不斉転写立で光学活性な生成物を与えることを明らかにしている。本発表では，さらに求電子剤として幾つかの求電子アルケン類との反応を検討したところ，ニトロアルケン類との 1,4-付加反応が容易に進行し，連続する三級炭素を含む付加体としてδ-アルキニル-β，γ-ジ置換ニトロ化合物を立体選択的に与えることを見出した。現在，光学活性基質での反応について検討している。

Allenyl metal agents are useful as nucleophilic propargylation or allenylation reactants. We have developed a method for generating allenyl titanium reactants from propargyl alcohol derivatives using a divalent titanium reactant [Ti(O-i-Pr)4/2i-PrMgCl] and their reactivities and application.[1] Among them, we found that allenyl titanium generated from the divalent titanium reactant and a propardyl compound undergoes a highly stereoselective 1,4-addition reaction with alkylidene malonic acid esters.[2] In addition, it has been revealed that the reaction using an optically active substrate produces an optically active product with a high level of chirality transfer. In this presentation, we further investigated reactions with several electrophilic alkenes as electrophiles, and found that 1,4-addition reactions with nitroalkenes proceeded smoothly and stereoselectively produce δ-alkynyl-β,γ-disubstituted nitro compounds that contain consecutive tertiary carbons. We are now investigating reactions using optically active substrates.



1) F. Sato, H. Urabe, S. Okamoto, *Chemical Reviews* **2000**, 100, 2835-2886.

2) Y. Song, S. Okamoto, F. Sato, *Organic Letters* **2001**, *3*, 3543-3545.

© The Chemical Society of Japan

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

2024年3月20日(水) 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)

[P2-3am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

日本語

[P2-3am-01]

フォトクロミックジアリールエテン薄膜の球晶における中空ロッド結晶の生成機構の解明

○磯辺 茉実[1]、北川 大地[1,2]、小畠 誠也[1,2] (1. 阪公大院工、2. 阪市大院工)

日本語

[P2-3am-02]

ダブル光延環化反応を用いたベンゼン-1,3-ジスルホンアミドを含有する複素環の構築と構造解析

○金田 京介[1,2]、小出谷 貴登[1]、戸島 竜二[1]、今野 良季[1]、山岸 丈洋[1,2] (1. 北海道科学大学、2. 北の大地ライフサイエンス創生研究所)

日本語

[P2-3am-03]

接近した３つの*N*,*N*,*O*三座キレート配位部位をもつ大環状配位子trispapの合成

○趙 佳晨[1]、Nadiia Varzhel[2]、𠮷本 優也[1]、中村 貴志[1] (1. 筑波大、2. キーウ大)

日本語

[P2-3am-04]

フタロシアニンからなる導電性弾性結晶の構築

○渡邉 千遥[1]、堀井 洋司[1]、梶原 孝志[1] (1. 奈良女子大学)

日本語

[P2-3am-05]

アントラセン骨格を有するボロン酸誘導体のメカノクロミズム特性

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

日本語

[P2-3am-06]

サレン大環状配位子の構造変化を伴うランタノイド多核錯体の合成

○劉 譯夫[1]、Guzman Gil-Ramirez[2]、中村 貴志[1] (1. 筑波大、2. リンカーン大)

日本語

[P2-3am-07]

発光性キラルビスオキサゾリン配位子の合成と特性評価

○島田 渓[1]、湯浅 順平[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P2-3am-08]

ドロップキャスト法を用いた銀色光沢効果を有する微結晶膜の作製を可能とするピレン誘導体の分子設計

○前田 龍冶[1]、中川 優磨[2]、西村 涼[3]、森本 正和[3]、横島 智[4]、中村 振一郎[5]、内田 欣吾[1] (1. 龍谷大学、2. 滋賀医科大学分子工学研究所、3. 立教大学、4. 東京薬科大学、5. 熊本大学)

英語

[P2-3am-09]

© 2024 公益社団法人日本化学会

Synthesis of azobenzene-containing salen-based macrocycle

○Mads Nybo Sørensen[1], Masaru Kondo[2], Takashi Nakamura[1] (1. Univ. of Tsukuba, 2. Univ. of Shizuoka)

日本語

[P2-3am-10]

8位にエーテル結合を有するキノフタロン化合物の結晶構造

○中村 建斗[1]、長谷川 怜勇[2]、赤染 元浩[2]、伊藤 理人[3]、三上 譲司[3]、矢内 宏幸[3]、松本 祥治[2] (1. 千葉大工、2. 千葉大院工、3. トーヨーカラー株式会社)

日本語

[P2-3am-11]

周囲に親水性基を有するNiポルフィリンービピリジン直交型環状化合物の合成と溶液中でのコンフォメーション変化

○鈴木 健太[1]、倉持 悠輔[1]、佐竹 彰治[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P2-3am-12]

ハロサリチリデンアルキルアミン結晶の相転移とクロミズム特性の変化

○宮里 俊次[1]、鯉渕 領[1]、吉川 功[1]、北條 博彦[1] (1. 東京大学)

日本語

[P2-3am-13]

アザイリド形成によるホスフィン配位サイトをもつ両親媒性分子の合成と集合能評価

○内藤 翔[1]、秋山 善守[2]、山科 雅裕[2]、豊田 真司[2]、井手 智仁[1] (1. 国立高等専門学校機構　東京工業高等専門学校、2. 東京工業大学)

日本語

[P2-3am-14]

O,*N*,*O* 三座キレート配位部位を内孔に集積した大環状配位子hexasapの合成

○上坂 守[1]、Sara Machleit[1,2]、中村 貴志[1] (1. 筑波大、2. ベルリン自由大)

日本語

[P2-3am-15]

置換基を有する低分子有機半導体の結晶構造多様性と系統性

○峯廻 洋美[1] (1. 産総研)

日本語

[P2-3am-16]

一次元細孔内部に複素環をもつ多孔性配位高分子の合成と溶媒の吸脱着挙動

○奥山 達也[1]、秋田 素子[1] (1. 城西大院理)

日本語

[P2-3am-17]

トロポロンと水素結合ドナーおよびアクセプター分子を用いた共結晶のX線構造解析

○野村 拓夢[1]、齋藤 英樹[1] (1. 埼玉大学)

日本語

[P2-3am-18]

環境応答性蛍光色素を有するホスト-ゲストコンジュゲートの包摂挙動および光学特性の評価

○堤 大洋[1]、宮﨑 隆聡[1]、林田 修[1] (1. 福岡大学大学院理学研究科)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P2-3am-19]

スピン局在型ニトロキシラジカルを縮環導入したジヒドロフェナジンカチオンラジカル誘導体の合成と物理化学的性質

○大髙 遼[1]、大場 重幸[1]、三浦 洋平[1]、吉岡 直樹[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語

[P2-3am-20]

ベンゾジチオフェノン分子の合成と刺激応答性分子結晶への展開

○池田 昌弘[1]、関 朋宏[1] (1. 静大理)

日本語

[P2-3am-21]

ビピリジン類を配位子として持つ金属ポルフィリンの錯形成挙動

○佐藤 賢[1]、宮﨑 茂樹[1]、須川 晃資[1]、大月 穣[1] (1. 日大)

英語

[P2-3am-22]

フェニル基を介さないPEG化ポルフィリン

○追榮 優里[1]、廣田 大樹[1]、須川 晃資[1]、大月 穣[1] (1. 日大)

日本語

[P2-3am-23]

テトラ(N-アルキルピリジニウム)ポルフィリンからなるカチオン性分子ケージの構築とその2次元配列化

○林 大輔[1]、西野 智雄[1]、ラッペン ゲナエル[1,2] (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. トゥールーズ大学)

日本語

[P2-3am-24]

ピラジン縮環分子で構成される水素結合性有機フレームワークへのヨウ素およびハロゲン化物イオンの導入

○田畑 萌花[1]、鈴木 悠斗[2]、桶谷 龍成[2]、久木 一朗[2] (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工)

日本語

[P2-3am-25]

メチル置換有機ホウ素錯体の結晶構造と蛍光特性

○松本 楓子[1]、大垣 拓也[1]、宮崎 栞[2]、宮田 潔志[2]、恩田 健[2]、松井 康哲[1]、池田 浩[1] (1. 阪公大、2. 九州大)

日本語

[P2-3am-26]

ヒノキチオールとヒドロキノンの共結晶化とその物性

武内 寛至[1]、竹田津 京香[1]、富田 惇輝[2]、井上 裕[3]、○鈴木 光明[1] (1. 城西大理、2. 城西大機器分析センター、3. 城西大薬)

日本語

[P2-3am-27]

ブタジインを導入したクリセン誘導体の合成と結晶構造及び蛍光挙動

○神山 凌弥[1]、桶谷 龍成[1]、久木 一朗[1] (1. 阪大)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P2-3am-28]
π共役拡張型テトラアリールエチレンを基本骨格とするジアミジンのカルボン酸認識
○上谷 涼[1]、中島 茜音[1]、楠川 隆博[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
[P2-3am-29]
テトラフェニルエチレン骨格を有するジアミジンのカルボン酸認識
○渡辺 亮[1]、楠川 隆博[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
[P2-3am-30]
複数のカチオン性側鎖と蛍光性のピレン部位を有する水溶性シクロファンの合成
○大熊 春菜[1]、宮﨑　隆聡[1]、林田 修[1] (1. 福岡大学)

日本語
[P2-3am-31]
イミン結合を利用したアミドシクロデキストリン多量体の合成検討
○遠藤 智也[1]、中村 貴志[1] (1. 筑波大)

日本語
[P2-3am-32]
非対称星型分子の合成とSTMによる測定
○関 颯汰[1]、Gwenael Rapenne[1,4]、川井 茂樹[2]、尾本 賢一郎[3] (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、3. 長崎大学、4. トゥールーズ大学)

日本語
[P2-3am-33]
アルコキシ基とヒドロキシ基の置換パターンが異なるトリフェニレン誘導体の固液界面における自己集合構造
○潘 王杰[1]、前田 松祐[1]、田原 一邦[2] (1. 明大院理工、2. 明大理工)

日本語
[P2-3am-34]
ジメチル α-シクロデキストリンからの超分子構造体の作製と利用
○宮坂 萌々香[1]、石田 遥也[1]、重光 孟[1]、木田 敏之[1] (1. 大阪大学)

日本語
[P2-3am-35]
3位と17位に様々なアルキルエステルを有するクロロフィル誘導体の固体状態ならびに物理的刺激による集積挙動の変化
○山田 皓貴[1]、宮武 智弘[1] (1. 龍谷大学先端理工)

日本語
[P2-3am-36]
腕部分を種々改変したトリアリールメタンの配位自己集合
○小林 将也[1]、中村 洋介[1]、堂本 悠也[1] (1. 群馬大学)

日本語
[P2-3am-37]
高度に絡まったアセチレン配位型多面体構築の立体効果による制御
○中林 蓮[1]、中村 洋介[1]、堂本 悠也[1] (1. 群馬大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P2-3am-38]

酸化還元応答性大環状クラウンエーテルとジアンモニウムカチオンからなるロタキサンの合成と性質

壁谷 菜月[1]、○太田 哲[1] (1. 信州大学)

日本語

[P2-3am-39]

安定カルボカチオン分子の自己集合による超分子光触媒の創成と機能

○飯室 祐也[1]、重光 孟[1]、山本 紗玖楽[1]、木田 敏之[1] (1. 大阪大学)

日本語

[P2-3am-40]

ベンゾチエニルベンゾチアジアゾール誘導体のメカノクロミック発光特性

○古川 陽斗[1]、伊藤 傑[1,2] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

日本語

[P2-3am-41]

ペリレン置換ビナフトール誘導体の結晶構造と発光特性

○矢野 理子[1]、伊藤 傑[1,2] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

日本語

[P2-3am-42]

フタロシアニンおよびポルフィリン発光体からの円偏光電界発光(CPEL)

鈴木 聖香[1]、山本 優太[1]、志倉 瑠太[2]、鈴木 仁子[3]、八木 繁幸[2]、○今井 喜胤[1] (1. 近畿大学、2. 大阪公立大学、3. 日本分光)

日本語

[P2-3am-43]

π 共役を拡張したチエノチオフェン環を有するジアリールエテンの合成と光物性

○古仙 愛美[1]、金子 響[1]、西村 涼[1]、森本 正和[1] (1. 立教大学)

日本語

[P2-3am-44]

化学結合が流動的に変化する新規カゴ型分子の合成検討

○横山 寛義[1]、嘉山 怜央[1]、小阪 敦子[1]、庄子 良晃[1]、福島 孝典[1] (1. 東工大化生研)

日本語

[P2-3am-45]

長い軸分子を導入したロタキサン型超分子メカノフォアの刺激応答特性

○山本 陸[1]、相良 剛光[1] (1. 東京工業大学)

日本語

[P2-3am-46]

アゾベンゼン結晶が示す光誘起移動のメカニズム

○齊川 誠[1,2]、キーガン マギー[1,2]、真部 研吾[2]、齋藤 滉一郎[2]、吉川 佳広[2]、則包 恭央[2,1] (1. 筑波大、2. 産総研)

日本語

[P2-3am-47]

アクリジン骨格を基盤とした一次元性ダブルウォールナノチューブの構築と固体電子移動反応場としての応用

© 2024 公益社団法人日本化学会

○岸 寛之[1]、緒方 大二[1]、湯浅 順平[1] (1. 東京理科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

フォトクロミックジアリールエテン薄膜の球晶における中空ロッド結晶の生成機構の解明

（阪公大院工[1]・阪市大院工[2]）○磯辺 茉実[1]・北川 大地[1,2]・小畠 誠也[1,2]
Elucidation of a Formation Mechanism of Hollow Structures on Spherulites in Photochromic Diarylethene Thin Films ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Mami Isobe,[1] Daichi Kitagawa,[1,2] Seiya Kobatake[1,2]

The hollow rod crystal of 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene (**1a**)[1,2] and 1,2-bis(3,5-dimethyl-2-thienyl)perfluorocyclopentene (**2a**) can be generated by the sublimation on the glass substrates. In this work, we focused on spherulites formed in the polycrystalline thin films of **1a** and **2a** with the different surface morphology on sapphire substrates washed with concentrated sulfuric acid. In addition, the effect of the weight ratio of **1a** and **2a** in their mixed powder crystals on the growth of spherulites in the sublimation process was investigated. As the result, it was indicated that hollow structures formed on these spherulites were influenced by the weight ratio of the mixed powder crystals.
Keywords : Diarylethene; Vapor Phase Crystal Growth; Hollow Rod Crystal; Thin Film

1a および **2a** の粉末結晶をそれぞれ加熱し昇華すると、濃硫酸洗浄後のガラス基板上において中空ロッド結晶を生成する。濃硫酸洗浄後のサファイア基板を用いると、それぞれの昇華過程で生成する薄膜においてより鮮明な球晶の表面形態が観測され、**1a** および **2a** は異なる球晶構造を形成することがわかった。そこで、**1a** と **2a** の粉末結晶の重量比を変えて混合し、昇華した場合に生成する球晶の表面形態の分類をおこない、**1a** と **2a** の混合比率が球晶成長へ及ぼす影響、またそれらの上に生成する中空構造の生成機構について検討した。

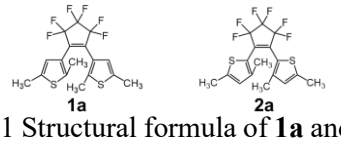


Fig. 1 Structural formula of **1a** and **2a**.

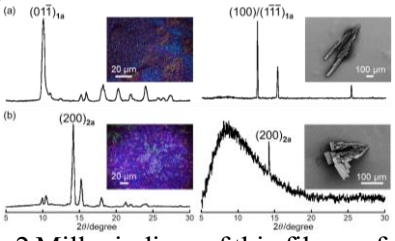


Fig. 2 Miller indices of thin film surfaces and side faces of hollow crystals prepared by sublimation at **1a**/**2a** of (a) 7.0 and (b) 0.14. POM and SEM images represent surface morphology of spherulites and crystal morphology of hollow crystals, respectively.

まず、濃硫酸で洗浄後、真空乾燥したサファイア基板を氷冷し、3 mg の **1a**、**2a** の粉末結晶および **1a** と **2a** の異なる重量比（**1a**/**2a**: 7.0, 0.14）の混合粉末結晶を、それぞれ 95℃に加熱し 2 時間昇華をおこなった。図 2 のように、薄膜表面とロッド結晶の形態を偏光顕微鏡（POM）、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、X 線回折測定により指数付けをした。**1a** の粉末結晶および **1a**/**2a** が 7.0 の混合粉末結晶を用いた場合、薄膜表面から(01$\bar{1}$)$_{1a}$、ロッド結晶側面から(100)/(1$\bar{1}\bar{1}$)$_{1a}$ の回折ピークが検出され、薄膜中に非バンド球晶模様が見られた一方、**2a** の粉末結晶および **1a**/**2a** が 0.14 の混合粉末結晶を用いた場合、薄膜表面とロッド結晶側面の両方から(200)$_{2a}$ の回折ピークが検出され、薄膜中にバンド球晶模様が表れた。即ち、高い **1a**/**2a** 比率で昇華されると、放射状に広がる繊維状組織の薄膜表面から垂直下方に(01$\bar{1}$)$_{1a}$ 面を断面、(100)/(1$\bar{1}\bar{1}$)$_{1a}$ 面を側面にもつ細長い中空ロッド結晶が成長するが、低い **1a**/**2a** 比率で昇華されると、ラメラの捻れを伴いながら薄膜が形成され、その表面から斜め下方に(200)$_{2a}$ 面を側面にもつ扁平な中空ロッド結晶が生じることが明らかとなった。

1) M. Isobe, D. Kitagawa, S. Kobatake, *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22,* 5489. 2) M. Isobe, D. Kitagawa, S. Kobatake, *ChemPlusChem,* **2023**, *88,* e2023004.

© The Chemical Society of Japan

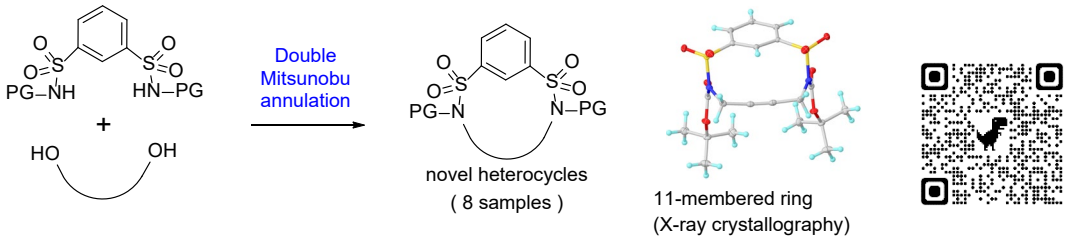
ダブル光延環化反応を用いたベンゼン-1,3-ジスルホンアミドを含有する複素環の構築と構造解析

（北海道科学大薬[1]・CRILS[2]）○金田 京介[1,2]・小出谷 貴登[1]・戸島 竜二[1]・今野 良季[1]・山岸 丈洋[1,2]

Construction and Structural Analysis of Heterocycles Containing Benzene-1,3-disulfonamide Using Double Mitsunobu Annulation ([1]*Department of Medicinal Chemistry, Hokkaido University of Science,* [2]*Creation Research of Life Science in KITA-no-DAICHI, Hokkaido University of Science*) ○Kyosuke Kaneda,[1,2] Takato Koideya,[1] Ryuji Toshima,[1] Yoshiki Konno,[1] and Takehiro Yamagishi[1,2]

The sulfonamide structure is a group contained in pharmaceuticals such as sulfa drugs and is very important in terms of medicinal chemical function due to its pharmacological activity expression mechanism. Here, we synthesized a new 11- to 13-membered heterocyclic compound containing benzene-1,3-disulfonamide using a double Mitsunobu annulation reaction. Comparing parameters in several crystal structures, it was found that there is a margin in the distance between the two nitrogen atoms in the ring and the bond angle of the sulfonamide moiety. These findings expand the possibilities of sulfonamide structures in medicinal chemistry. We hope that this will be useful for molecular design in drug discovery.
Keywords : Sulfonamide; Mitsunobu Reaction; Crystal Structure Analysis; Heterocycles

スルホンアミド構造はサルファ剤等の医薬品に含まれる官能基で、その薬理活性発現機構から医薬化学的に大変興味深い。我々はスルホンアミドの有機化学的反応性やその結晶立体配座の特性について言及している。今回、ベンゼン-1,3-ジスルホンアミドを含有する新規な 11 員環から 13 員環の複素環化合物を、ダブル光延環化反応を利用して合成した。更に、得られた化合物を結晶化し、単結晶 X 線結晶構造解析によって構造の特性を調査した。いくつかの結晶構造にあるパラメータを比較すると、環内にある 2 つの窒素原子間の距離やスルホンアミド部位の結合角度に差異が見られ、スルホンアミド構造の柔軟性や多様性が示唆された。これらの知見は、医薬化学におけるスルホンアミド構造の可能性を拡げるもので、創薬における分子設計に役立つことを期待する [1]。



1) Synthesis and Structural Characterization of Benzene-1,3-disulfonamide-containing 11- to 13-membered Heterocycles via Double Mitsunobu Annulation, K. Kaneda, T. Koideya, R. Toshima, Y. Konno, T. Yamagishi, *Chemistry Letters*, **2023**, upad 016, https://doi.org/10.1093/chemle/upad016

© The Chemical Society of Japan

接近した３つの *N*,*N*,*O* 三座キレート配位部位をもつ大環状配位子 trispap の合成

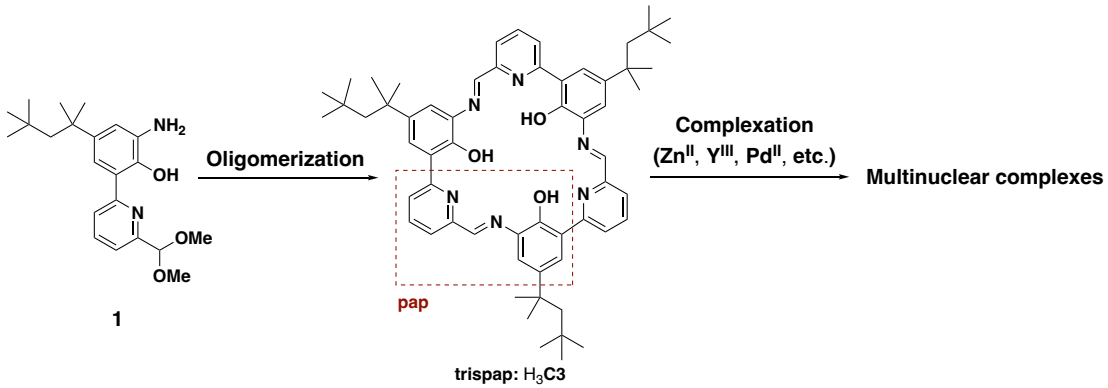
（筑波大院数理物質[1]・キーウ大[2]・筑波大数理物質[3]）○趙 佳晨[1]・Nadiia Varzhel[2]・岩本 優也[1]・中村 貴志[3]

Synthesis of Trispap, A Macrocyclic Ligand with Three *N*,*N*,*O* Tridentate Chelating Units in Close Proximity ([1]*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*Taras Shevchenko National University of Kyiv*, [3]*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○ Jia Chen Zhao,[1] Nadiia Varzhel,[2] Yuya Hokimoto,[1] Takashi Nakamura[3]

Macrocyclic complexes whose coordination sites of multiple metals are in proximity are expected to exhibit characteristic molecular recognition and catalytic properties. Here we synthesized trispap H_3**C3**, a cyclic trimer in which *N*,*N*,*O* tridentate chelating units pap are arranged close together, by the oligomerization of the bifunctional monomer **1** with an *o*-aminophenol moiety and a 2-pyridyl moiety with an acetal-protected formyl group at 6 position. Complexation of this macrocyclic ligand with metals such as Zn^{II}, Y^{III}, and Pd^{II} resulted in the formation of interesting multinuclear complexes that reflect the coordination numbers and geometry structures of each metal.

Keywords : Supramolecular Chemistry; Oligomers; Macrocycles; Imine Bonds; Multinuclear Complexes

複数の金属の配位サイトが接近した大環状錯体は、特徴的な分子認識能や触媒能を発揮すると期待される。我々は、6位にアセタール保護されたホルミル基をもつ2-ピリジル部位と*o*-アミノフェノール部位とをもつ両官能性単量体 **1** の多量化反応により、*N*,*N*,*O*三座キレート配位部位であるpapが3つ接近して配置された環状3量体trispap H_3**C3**を合成した。この大環状配位子をZn^{II}, Y^{III}, Pd^{II}などの金属と錯形成したところ、それぞれの金属の配位数と幾何構造を反映した興味深い多核錯体を形成することが明らかになった。



© The Chemical Society of Japan

フタロシアニンからなる導電性弾性結晶の構築

（奈良女大理 [1]）○渡邉 千遥 [1]・堀井 洋司 [1]・梶原 孝志 [1]

Electroconductive elastic crystal based on phthalocyanine

([1]Nara Women's University) ○Chiharu Watanabe,[1] Yoji Horii,[1] Takashi Kajiwara[1]

Elastic crystals that show reversible bending have attracted a great attention due to application possibility for functional materials that are responsive to external force.[1)] Especially, electroconductive elastic crystals can be applied to highly sensitive mechanical sensors due to their ability to change conductivity in response to external forces.[2)] Recently, we have reported the elastic crystals that consist of porphyrin involving long alkyl chains. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that thermal motion of the alkyl chains contributes to the elastic behavior.

In this study, we succeeded in constructing electroconductive elastic crystals by iodine oxidation of alkoxy substituted phthalocyanine, that is beneficial to construct a π-stacked column structure due to high planarity. The crystals ware reversibly bended and exhibited semiconducting properties with an activation energy of 0.033 eV.

Keywords : elastic crystal, conductivity

近年結晶でありながら可逆的な屈曲と伸展を示す弾性結晶が注目を集めており、弾性と他の物性を複合化した例も報告されている [1)]。特に電気伝導性と弾性を複合化した導電性弾性結晶は、外力に応じて導電性が変化するため高感度な力学センサーなどへの応用が期待される [2)]。我々は最近、アルキル鎖を導入したポルフィリンによる弾性結晶の構築に成功した。アルキル鎖の熱運動によって弾性が生じることが単結晶 X 線構造解析より示唆されており、柔軟な置換基の導入が弾性結晶の形成に有効であることが示唆された。ポルフィリンに比べて平面性の高いフタロシアニンを弾性結晶の構成要素として用いることができれば、分子間の π-π スタックによって 1 次元カラム構造を構築することができ、導電性弾性結晶の構築に有利である。

本研究では、ブトキシ基を導入したフタロシアニンをヨウ素酸化することで、弾性と電気伝導性を複合化した導電性弾性結晶 **1** の構築に成功した (図 1)。この結晶は可逆的な屈曲と伸展を示し、電気伝導度測定から活性化エネルギー 0.033 eV の半導体的性質を示すことが明らかになった (図 2)。

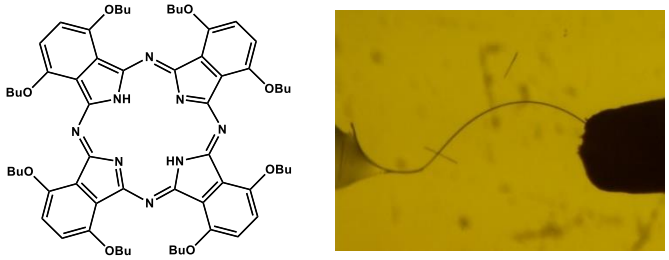


図 1 アルキル鎖を導入したフタロシアニンと結晶の屈曲の様子

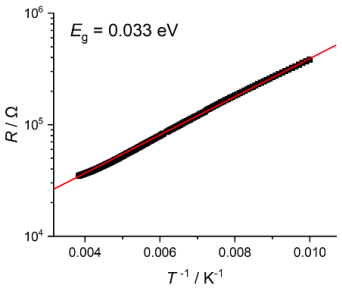


図 2 **1** における電気伝導性

1) S. Ghosh *et al*., *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 2566-2580
2) T. Kwon *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16436-16439

© The Chemical Society of Japan

アントラセン骨格を有するボロン酸誘導体のメカノクロミズム特性

（京工繊大・工芸）○片岡 捺貴・西村 愛翔・楠川 隆博

Mechanofluorochromic properties of boronic acid derivatives having anthracene unit (Kyoto Institute of Technology) Natsuki Kataoka, Manato Nishimura, Takahiro Kusukawa

Mechanofluorochromism, which is emission color change phenomenon under mechanical stimulation, has attracted much attentions. In this study, we observed the mechano-fluorochromic properties of boronic acid derivatives having an anthracene unit. In the case of derivative **1**, light-blue emission turned to the blue-green emission (λ_{max} = 489 nm) after grinding. These phenomena indicate the formation of excimer emission due to the formation of π–π stacking of **1** after grinding.

Keywords: Anthracene; Fluorescence; Mechanochromism

近年、機械的刺激によって蛍光発光色が変化する、メカノクロミズムが注目されている。当研究室では、単純な構造の 1,8-ジフェニルアントラセン誘導体をすりつぶすことで、発光色が青色から緑色に変化することを明らかにしている [1)]。このメカノクロミズムは、CN 基が置換した場合に顕著に観測されるため、水素結合(Ar-CN•••H-Ar)の関与が重要であると考えられる。

本研究では、メカノクロミズム特性への水素結合の関与を調査するために、水素結合を形成するボロン酸をアントラセン骨格の 2 位と 9 位に置換したアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性について調査した。誘導体 **1**, **2** ともに固体状態で水色の発光を示し、すりつぶし後には発光色が青緑色へと変化するメカノクロミズムを示すことを見出した (Figure 1)。さらに、**1** のすりつぶし後には、蛍光寿命が長くなり、蛍光量子収率が向上した(Figure 1)。これらの発光色変化は、アントラセン環のモノマー発光から、アントラセン環同士のπ–πスタッキングによるエキシマー発光へと変化したことに由来すると考えられる。発表では誘導体 **1** の単結晶構造解析の結果を含めて議論する予定である。

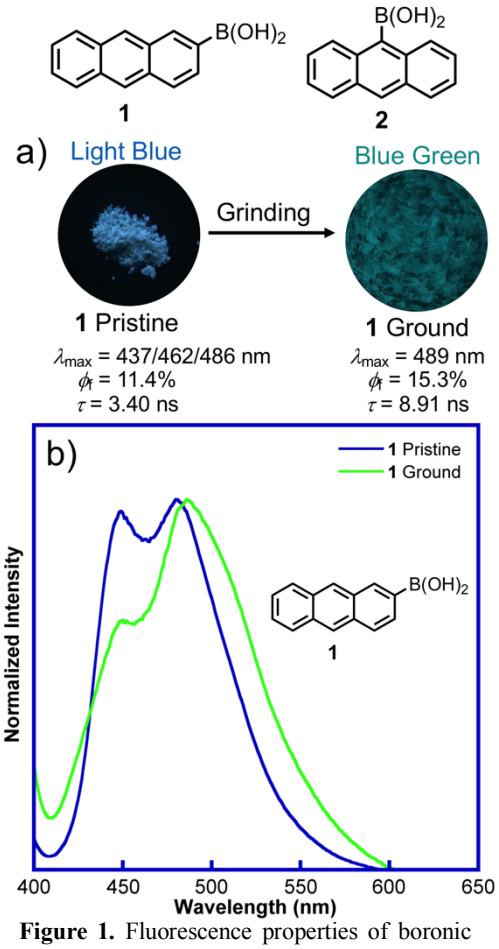


Figure 1. Fluorescence properties of boronic acid **1** before and after grinding, a) fluorescence images and photophysical properties, b) fluorescence spectra (λ_{ex}=365 nm).

1) T. Kusukawa *et al.*, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1213.

© The Chemical Society of Japan

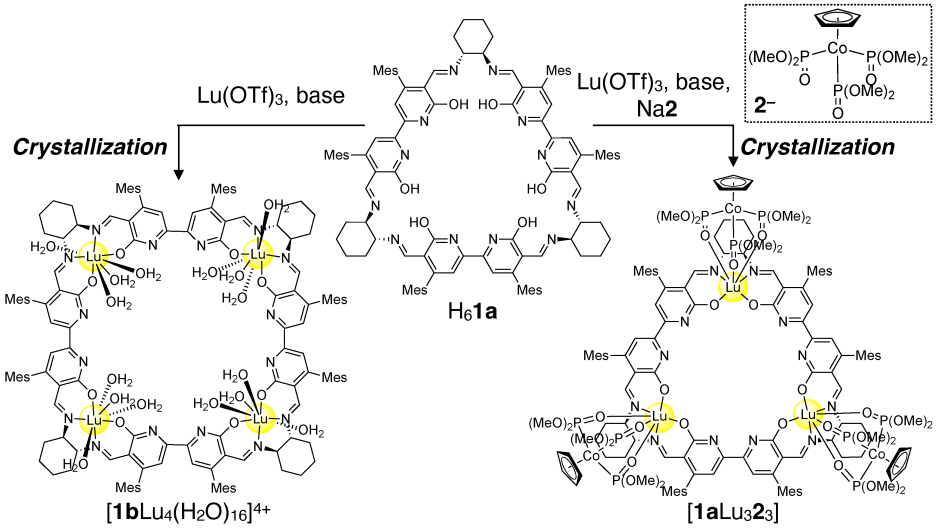
サレン大環状配位子の構造変化を伴うランタノイド多核錯体の合成

（筑波大院数理物質[1]・リンカーン大[2]・筑波大数理物質[3]）○劉 譯夫[1]・Guzman Gil-Ramirez[2]・中村 貴志[3]

Synthesis of Multinuclear Lanthanoid Complexes with Structural Changes in Salen Macrocyclic Ligand ([1]*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*School of Chemistry, University of Lincoln*, [3]*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Yi-Fu Liu,[1] Guzman Gil-Ramirez,[2] Takashi Nakamura[3]

Lanthanoid complexes take high coordination number with 7 and more, thus are used to form unique multinuclear complex structures. Although the coordination structure of lanthanoids is flexible, control of the coordination environment with appropriate ligands allows the regulation of overall structural frameworks. In this study, we have found that the complexation of $Lu(OTf)_3$ and bpytrisalen[1] H_6**1a**, a triangular macrocycle composed of reversible imine bonds, followed by crystallization, yielded a cyclic tetramer of Lu-salen accompanied by a structural change in the macrocyclic ligand. Furthermore, crystallization with a tripodal chelating ligand, the Kläui ligand[2] Na**2**, gave a cyclic trimer of Lu-salen coordinated by **2**$^-$, thus resulting in the formation of different oligomers depending on the presence and absence of the capping ligand.
Keywords : Supramolecular Chemistry, Oligomer, Macrocycle, Lanthanoid, Salen

ランタノイド錯体は 7 配位以上の高配位数をとることから、ユニークな多核錯体構造の形成に利用される。また、ランタノイドの配位構造は柔軟であるが、適切な配位子によって配位環境を制御することで、錯体全体の構造制御が可能となる。今回我々は、可逆なイミン結合でつくられた三角形大環状分子 bpytrisalen[1] H_6**1a** に対して、$Lu(OTf)_3$ を錯形成して結晶化すると、大環状配位子の構造変化を伴い、Lu-salen の環状 4 量体が得られることを見出した。また、3 脚型キレート配位子である Kläui 配位子[2] Na**2** とともに結晶化すると、**2**$^-$が Lu-salen に配位した環状 3 量体が得られ、キャッピング配位子の有無により環状多量体を作り分けることができた。



1) T. Nakamura, Y. Kawashima, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7863–7872.
2) J.-L. Zhang et al. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1806–1814.

© The Chemical Society of Japan

発光性キラルビスオキサゾリン配位子の合成と特性評価

（東理大理）○島田 渓・湯浅 順平
Synthesis of a luminescent chiral bis(oxazoline) ligand
(*Fac. Sci., TUS*) ○Kei Shimada, Junpei Yuasa

Here, we demonstrated a chiral ligand with photoluminescent properties. The newly synthesized ligand was capable of dissolving in various organic solvents and exhibited strong emission under UV light irradiation. The observed emission maxima shifted depending on the solvent polarity, indicating the charge-transfer emission.
Keywords : chiral ligand; bis(oxazoline); Pybox; luminescence; solvatochromism

ビス(オキサゾリニル)ピリジン(Pybox)配位子は、不斉触媒反応に用いられる汎用的な不斉配位子の一つであり、多くの不斉触媒反応において高いエナンチオ選択性を示す。一方で、Pybox は熱的な基底状態での反応に利用が限定されており、光反応としての応用はほとんど知られていない。これは、Pybox がピリジン環と２つのオキサゾリン環の窒素原子の非共有電子対の影響から発光性を示さないことが要因として考えられる。Pybox に対して発光性を付与することができれば、その励起状態を利用した新たな光不斉触媒反応への応用展開が期待される。

本研究では、Pybox に発光性を付与した新規キラル配位子、Pybox 誘導体(L)を合成し、その発光特性について検討をおこなった。

合成した Pybox 誘導体(L)は ^{1}H NMR および精密質量分析から生成を確認した。Pybox 誘導体(L)は、ヘキサン、クロロホルム等の有機溶媒に対して高い溶解性を示した。また、Pybox 誘導体(L)は紫外光照射下で強い発光を示した。そこで、異なる誘電率をもつ溶媒中に Pybox 誘導体(L)を溶解させ発光スペクトルを測定した。観測された Pybox 誘導体(L)の発光極大は溶媒極性の増大とともに連続的に長波長へとシフトした。このことから、Pybox 誘導体(L)の発光が電荷移動発光に由来することが示唆された。

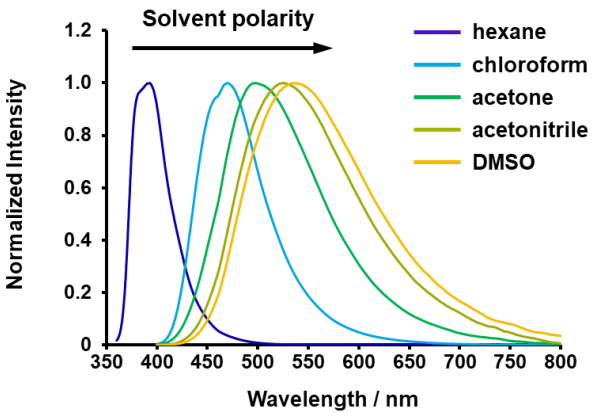


Figure 1. Normalized emission spectra of L (5.0×10^{-5} M) in different solvents (hexane: λ_{ex} = 352.8 nm, chloroform: λ_{ex} = 377.2 nm, acetone: λ_{ex} = 366.8 nm, acetonitrile: λ_{ex} = 370.0 nm, DMSO: λ_{ex} = 377.2 nm).

© The Chemical Society of Japan

ドロップキャスト法を用いた銀色光沢効果を有する微結晶膜の作製を可能とするピレン誘導体の分子設計

(龍谷大先端理工[1]・滋賀医大分子研[2]・立教大院理[3]・東薬大薬[4]・熊本大院先導機構[5]) ○前田 龍治[1]・中川 優磨[2]・西村 涼[3]・森本 正和[3]・横島 智[4]・中村 振一郎[5]・内田 欣吾[1]

Molecular design of pyrene derivatives to make microcrystalline films with silver luster effect using drop-casting method ([1]*Fac. Sci. Tech., Ryukoku Univ.*, [2]*Mol. Eng. Inst., SUMS*, [3]*Coll. Sci., Rikkyo Univ.* [4]*Sch. Pharm., TUPLS*, [5]*POIE, Kumamoto Univ.*) ○Tatsuya Maeda,[1] Yuma Nakagawa,[2] Ryo Nishimura,[3] Masakazu Morimoto,[3] Satoshi Yokojima,[4] Shinichiro Nakamura,[5] Kingo Uchida[1]

The development of metallic-appearing luster materials using metal-free organic compounds is an important issue from the viewpoint of environmental pollution. We present here a silver luster microcrystalline film based on pyrene derivative (**2**) having *tert*-butyl group. This luster film was easily fabricated on a glass substrate by drop-casting an *n*-hexane solution of the compound. The film was formed by the stacking of very thin, flat, and small platelet-shaped crystals. The luster effect of crystal films was evaluated by focusing on their molecular structure and on the associated molecular packing in the crystalline state as well as their crystal shape.

Keywords : Silver luster; Pyrene; Drop-casting method; Crystal; tert-Butyl group

金属を含まない有機化合物を用いた金属調光沢材料の開発は、環境汚染の観点から重要な課題となっている。本研究では、*tert*-ブチル基をもつピレン誘導体 **2** を用いた銀色光沢を示す微結晶膜を報告する (Fig. 1)。この光沢膜は、化合物の *n*-ヘキサン溶液をガラス基板にドロップキャストすることで容易に作製でき、非常に薄く、平らで、小さな板状の結晶の積み重ねによって形成されていた。結晶膜の光沢効果について、その分子構造と結晶状態での分子パッキング、及び結晶形状に焦点を当てることによって評価した。

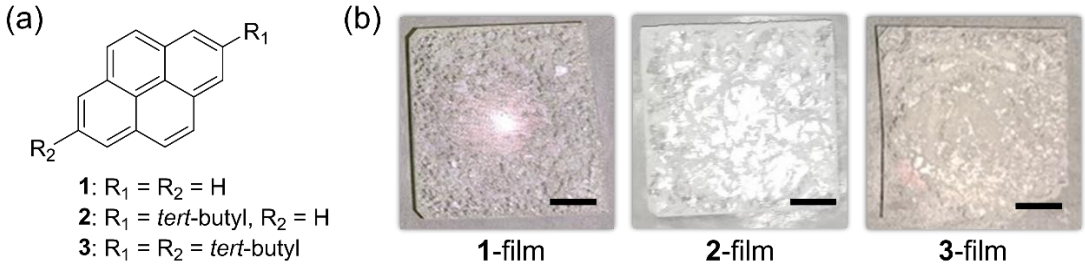


Figure 1. (a) Molecular structures of pyrene derivatives. (b) Photographs of crystal films of **1**, **2**, and **3**.

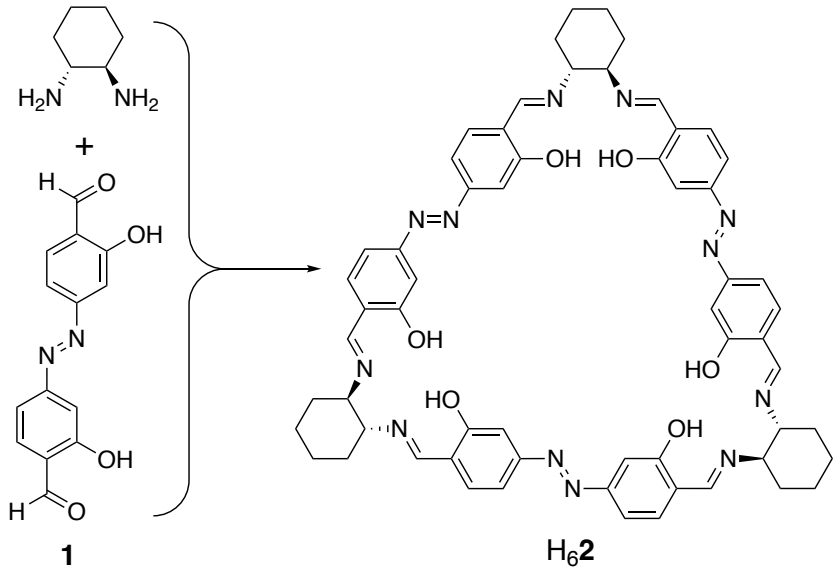
© The Chemical Society of Japan

Synthesis of Azobenzene-Containing Salen-Based Macrocycle

([1]*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka*, [3]*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Mads Nybo Sørensen,[1] Masaru Kondo,[2] Takashi Nakamura[3]
Keywords: Salen; Macrocycle; Azobenzene; Responsive Materials; Supramolecule

Macrocyclic receptors are capable of strongly binding guests, but for some applications such as sensors and catalysts, it is desirable for the binding to be reversible. The binding can often be reversed through heating, adding competing ligands, or changing solvents. These methods are not always repetitive or practical, so we set out to design a receptor that could bind guests with binding affinities that can be regulated with irradiation of light.

It is known that the reaction of a diamine and a bis-salicylaldehyde linker with its formyl group in the 180° position yields a triangular cyclic trimer with salen units at its vertexes.[1] Salen complexes can act as recognition sites that can bind guests through coordination in the axial site.[2] As a light-responsive unit, we chose azobenzene[3] that provides the ability to switch its backbone based on photoisomerization. In this work, a new azobenzene derivative **1**, whose two salicylaldehyde units are directly connected by the azo group, was designed and synthesized. The azobenzene bis-salicylaldehyde **1** was reacted with (1*R*,2*R*)-cyclohexanediamine to form azobenzene-containing salen-based macrocycle H_6**2**. Characterization of H_6**2**, macrocyclization trials with different diamines, metal complexation, and the photochemical properties including photoisomerization will be discussed in the presentation.



1) S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8861. 2) T. Nakamura, Y. Kawashima, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7863. 3) J. Vapaavuori, C. G. Bazuin, A. Priimagi, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2168.

© The Chemical Society of Japan

8 位にエーテル結合を有するキノフタロン化合物の結晶構造

（千葉大工[1]・千葉大院工[2]・トーヨーカラー株式会社[3]）○中村 建斗[1]・長谷川 怜勇[2]・赤染 元浩[2]・伊藤 理人[3]・三上 譲司[3]・矢内 宏幸[3]・松本 祥治[2]
Crystal Structures of Quinophthalone Compounds with an Ether Bond at 8 Position ([1]*Faculty of Engineering, Chiba University*, [2]*Graduate School of Engineering, Chiba University*, [3]*TOYOCOLOR CO., LTD.*) ○Kento Nakamura,[1] Reo Hasegawa,[2] Motohiro Akazome,[2] Rihito Ito,[3] Joji Mikami,[3] Hiroyuki Yanai,[3] Shoji Matsumoto[2]

Quinophthalone compounds have long played an important role as dyes and pigments because of their bright yellow color. However, the reports about their crystal structures are very rare.[1~3] In this study, we report the crystal structures of quinophthalone compounds with an ether bond at 8 position. All quinophthalone moiety showed NH-type tautomer and we found to be highly planer structurer with NH···O intramolecular hydorogen bonds. π-Stack was also found in all crystal structures. But the stacking mode were different from the parallel (**1b**) and the anti-parallel (**1a**, **1c** and **1d**) motifs. In addition, we found that the distance between the π-stacks was shortest in **1a**.
Keywords : Quinophthalone; Ether Bond; Crystal Structure; Tautomerism; π-Stack Structure

キノフタロン化合物は鮮明な黄色を呈するため古くから染料や顔料として重要な役割を担っており，今まで数多くの類似化合物が合成されてきた。しかし，その結晶構造に関する報告はほとんどされていない[1~3]。本研究では，8 位にエーテル結合を持つキノフタロン化合物(**1a~1d**)の結晶構造を明らかにした。**1a~1d** はいずれも NH 型の互変異性体であり，インダンジオン部位やエーテルとの NH···O 分子内水素結合を形成し，高い平面性を有していることが明らかとなった。さらに，いずれの結晶構造でも，キノフタロン骨格は π-スタック構造を形成していたが，**1b** は順平行，その他の **1a**, **1c**, **1d** は逆平行といった違いが見られた。また，π-スタック間の距離は **1a** が最も短くなっていた。

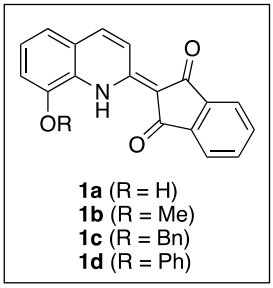


Table 1. The difference of π -stack

compound	stacking mode	π-stack distance [Å]
1a	anti-parallel	3.217, 3.363
1b	parallel	3.380
1c	anti-parallel	3.350, 3.371, 3.388
1d	anti-parallel	3.368, 3.409

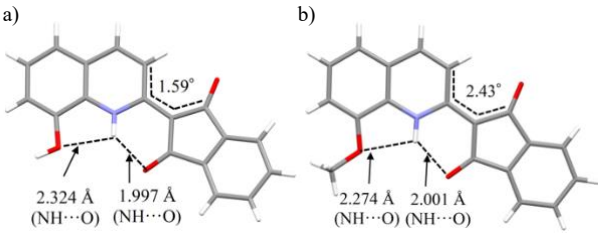


Figure 1. Single crystal structures of a) **1a** and b) **1b**.

1) I. Fujii, T. Kodama, N. Yanagihara, N. Hirayama, *Anal. Sci.* **2004**, *20*, x35.
2) S. D. Gumbert, M. Körbitzer, E. Alig, M. U. Schmidt, M. R. Chierotti, R. Gobetto, X. Li, J. van de Streek, *Dyes Pigm.* **2016**, *131*, 364.
3) B. Ding, Y. Jiang, Y. Zhang, R. Ye, J. Sun, C. Yan, *Chinese J. Org. Chem*. **2020**, *40*, 1003.

© The Chemical Society of Japan

周囲に親水性基を有する Ni ポルフィリンービピリジン直交型環状化合物の合成と溶液中でのコンフォメーション変化

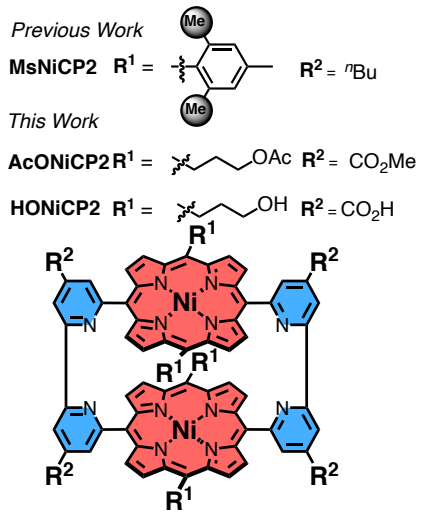
（東理大院理 [1]）○鈴木 健太 [1]・倉持 悠輔 [1]・佐竹彰治 [1]
Synthesis of Cyclic Composites of Nickel Porphyrins and Bipyridines having Hydrophlic Groups, and Their Conformational Changes in Solution ([1] *Graduate School of Science, Tokyo University of Science*)○Kenta Suzuki,[1] Yusuke Kuramochi,[1] Akiharu Satake[1]

We have previously reported that **MsNiCP2** with mesityl groups at the *meso* positions has a rigid structure due to the steric hindrance between the mesityl groups.[1)] Here, **AcONiCP2** having acetoxypropyl groups instead of mesityl groups at the *meso* positions was newly synthesized. A ^{1}H NMR spectrum of **AcONiCP2** was D_{2h} symmetry even at high concentrations in pyridine-d_5. In above 12 mM $CDCl_3$ solutions, however, ^{1}H NMR signals on the acetoxypropyl side chains were inequivalently observed, whereas D_{2h} symmetry in 3 mM $CDCl_3$ solution, suggesting formation of self-assembled **AcONiCP2** in the concentrated $CDCl_3$ solution. **AcONiCP2** was hydrolyzed with aqueous KOH to give **HONiCP2**. A UV-vis absorption spectrum of **HONiCP2** in 3M KOH solution showed characteristic split Soret band at 384 and 450 nm. The characteristic spectra were observed even in 7×10^{-6} ~ 8×10^{-7} M concentration, suggesting that **HONiCP2** were strongly interacted one another to give J-type supramolecular polymer in the KOH solution.

Keywords: nickel porphyrin, J-aggregate, self-organization, supramolecular polymer, solvent effect

これまでにメソ位にメシチル基を有する Ni ポルフィリン環状二量体 **MsNiCP2** を合成し、溶液中 ^{1}H NMR 測定および単結晶の X 線構造解析を行っている。[1)] その結果、**MsNiCP2** は対面するメシチル基同士の立体障害のためにポルフィリンとビピリジンを結ぶ炭素—炭素結合周りの回転が抑制されていることが分かった。本研究ではメソ位置換基に鎖状のアセトキシプロピル基を導入し、さらに周囲に親水性基を付与した **AcONiCP2** を新規に設計・合成した。この誘導体について、水を含む各種溶媒中における配座変化や自己集合形態を調査することを目的とした。

AcONiCP2 の ^{1}H NMR 測定において、pyridine-d_5 中では高濃度でも D_{2h} 対称性のスペクトルを示したが、$CDCl_3$ 中では 12 mM 以上ではアセトキシプロピル側鎖上の各信号が 4 種類非等価に観測された。一方 3 mM 以下では D_{2h} 対称性を示したことから、$CDCl_3$ 中高濃度では **AcONiCP2** が異方的に自己集合を起こしていると考えられる。次に、Ac 基とエステル基を KOH 中で加水分解した **HONiCP2** を合成し、3 M KOH 水溶液中で UV-vis 吸収スペクトルを測定したところ、単量体では 420 nm 付近に現れていたポルフィリンの Soret 帯が 384 nm と 450 nm に大きく分裂した。この特徴的なスペクトルは 7×10^{-6}～8×10^{-7} M の低濃度でも変化しなかったことから、水中で **HONiCP2** 同士が強く相互作用し、J-型の超分子ポリマーを形成していると考えられる。



1). A.Satake, *et al*, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 8013–8024

© The Chemical Society of Japan

ハロサリチリデンアルキルアミン結晶の相転移とクロミズム特性の変化

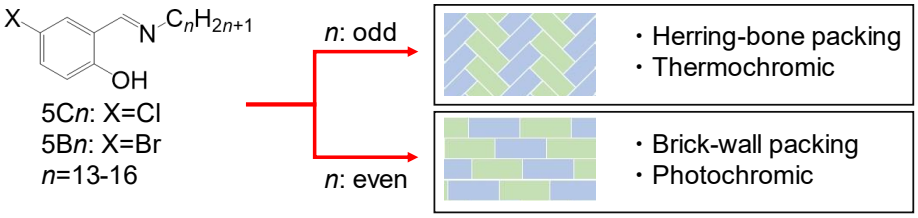
(東大生研[1]・東大環安セ[2]) ○宮里 俊次[1]・鯉渕 領[1]・吉川 功[1]・北條 博彦[1,2]
Phase transition and changes in chromism of halosalicylidene alkylamine crystals ([1]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo,* [2]*Environmental Science Center, The University of Tokyo*) ○Shunji Miyazato[1], Ryo Koibuchi[1], Isao Yoshikawa[1], Hirohiko Houjou[1,2]

Abstract: We have studied on *N*-(5-halosalicylidene) alkylamine (5X*n*), focusing on the relation between crystal structures and chromic properties depending on alkyl chain length *n*. In this study, using solid-state microspectroscopy, we investigate the changes in chromism and crystal structures of 5X*n* accompanied by the phase transition. Based on the analysis, the influence of solid-to-solid phase transition on the chromic properties is discussed.

Keywords: Schiff base, crystal engineering, UV-Vis absorption spectra, photo luminescence, polymorphism

1. 緒言 我々はこれまでに 5-ハロサリチリデンアルキルアミン (5X*n*, Fig. 1) が直鎖アルキル基の炭素数 (*n*) の違いにより異なるクロミズム特性(サーモクロミズム:TC, フォトクロミズム: PC)を示すことを見出し、結晶構造との関係に着目して研究を行ってきた[1)]。昨年の発表では、5B*n* (*n* = 6–12) の相転移に伴うクロミズム特性変化に規則性があることを報告した[2)]。本研究では、5X*n* (*n* = 13–16) の加熱・冷却により生じた結晶相のクロミズム特性を 5B*n* (*n* = 6–12) で得られた知見と比較し、解析することを試みた。

Fig. 1



2. 実験・結果・考察 5X*n* (*n* = 13–16) を合成し、結晶試料の相転移挙動を温度制御下での顕微鏡観察により調べた。相転移により生じた結晶相のクロミズム特性は、顕微 UV-Vis 吸収スペクトル測定により調べた。

5B*n* (*n* = 13–15) では温度変化の過程で TC 相と PC 相の両方が見られたが、5B16 では TC 相は見られなかった。また、5B13 と 5B15 では 5B11 までに見られた TC2 相は見られなかったことから、*n*≧13 では TC2 相は熱力学的安定相ではなくなることが示唆された。5B14 と 5B16 では既知の相と挙動が異なる PC 相が見られたため、それらを定量的に判別するために退色過程の減衰曲線を測定し、速度論解析[3)]を行った。PC 相の退色挙動については発表にて詳しく報告する。

1) Y. Yang, H. Ikedo, H. Huang, I. Yoshikawa, H. Houjou, *Cryst. Growth Des*. **2021**, *21*, 4122.
2) 伴、鯉渕、吉川、北條、日本化学会第 103 春季年会 P2-2am-02.
3) R. Koibuchi, I. Yoshikawa, H. Houjou, *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126*, 4164.

© The Chemical Society of Japan

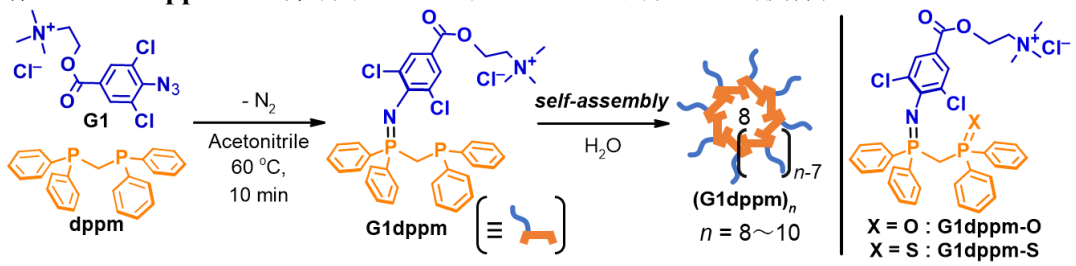
アザイリド形成によるホスフィン配位サイトを持つ両親媒性分子の合成と集合能評価

（東京高専[1]・東工大理[2]）○内藤 翔[1]・秋山 善守[2]・山科 雅裕[2]・豊田 真司[2]・井手 智仁[1]

Synthesis of Azaylide-based Amphiphile with a Phosphine Coordination Site and Evaluation of its Assembling Behavior ([1]*National Institute of Technology, Tokyo College*, [2]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○ Sho Naito,[1] Yoshimori Akiyama,[2] Masahiro Yamashina,[2] Shinji Toyota,[2] Tomohito Ide[1]

Amphiphilic phosphines are attractive molecules that possess the reactivities of phosphorus. However, their synthesis usually requires the use of highly reactive reagents.[1] We previously reported a facile synthetic method for amphiphiles by using azaylide (N=P bond) formation.[2] Herein, we successfully synthesized an amphiphile with a phosphine coordination site (**G1dppm**) by introducing hydrophilic azide (**G1**) into one of the phosphine moieties of bis(diphenylphosphino)methane (**dppm**). NMR and DLS measurements revealed that **G1dppm** formed spherical micelles with a diameter of ca. 2 nm in water, which corresponds to aggregates of 8–10 **G1dppm**. The critical micelle concentration of **G1dppm** was estimated to be ca. 0.45 mM by concentration-dependent ^{1}H NMR analysis. Furthermore, hydrophobic dyes (e.g., Nile Red) were encapsulated within the micelles in water. In addition, we will discuss the aggregation behavior and guest uptake capabilities of **G1dppm-O** and **G1dppm-S**.
Keyword: Amphiphile; Staudinger reaction; Bidentate Phosphine; Phosphine coordination site

ホスフィン配位サイトを有する両親媒性分子は，リンの反応性を備えた魅力的な分子であるが，その合成には高反応性試薬を必要とする[1]．近年我々は，アザイリド(N=P結合)形成を用いた簡便な両親媒性分子の合成法を報告した[2]．そこで本研究では，bis(diphenylphosphino)methane (**dppm**)の片側のリンにアザイリド形成を介して親水基(**G1**)を導入し，もう一方のホスフィン部位を残した両親媒性分子(**G1dppm**)を合成した．NMR と DLS 測定より，**G1dppm** は水中で直径約 2 nm の球状ミセルを形成することが判明した．その会合数は分子力場計算より 8–10 分子と見積もられた．濃度依存 ^{1}H NMR 測定より，**G1dppm** の臨界ミセル濃度は約 0.45 mM であることが分かった．また，**G1dppm** は水中で Nile Red などの疎水性色素分子を内包できることを明らかにした．本発表では **G1dppm** に加え，過酸化水素で酸化した **G1dppm-O** と S_8 で硫黄化した **G1dppm-S** の集合能と内包能についても合わせて議論する．



[1] J. Suades *et al.*, *Organometallics* **2002**, *21*, 2473–2480.
[2] M. Yamashina, S. Toyota *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17915–17919.

© The Chemical Society of Japan

O,*N*,*O* 型三座キレート配位部位を内孔に集積した大環状配位子 hexasap の合成

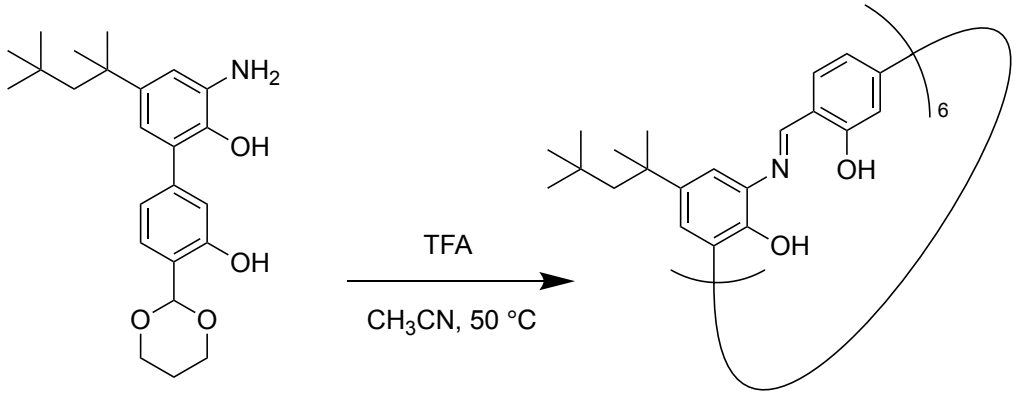
(筑波大院数理物質[1]・ベルリン自由大[2]・筑波大数理物質[3])○上坂 守[1]・Sara Machleit[1,2]・中村 貴志[3]

Synthesis of Macrocyclic Ligand Hexasap That Assembles *O*,*N*,*O* Tridentate Chelating Units in the Cavity ([1]*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]Freie Universität Berlin, [3]*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Mamoru Kamisaka,[1] Sara Machleit,[1,2] Takashi Nakamura[3]

Macrocyclic ligands with chelating coordination units assembled in the cavity can be used to synthesize multinuclear complexes that capture molecules through multipoint coordination bonds. We have previously reported hexapap, a cyclic hexamer of *N*,*N*,*O* tridentate chelating unit pap (pyridylmethylene-aminophenol).[1–4] In this work, we have designed hexasap, a cyclic hexamer of *O*,*N*,*O* tridentate chelating unit sap (salicylidene-aminophenol), which forms electrically neutral complexes with divalent positively charged metal ions. Selective synthesis of hexasap H_{12}**1** has been achieved by heating bifunctional monomer **2** bearing *o*-aminophenol unit and acetal-protected salicylaldehyde unit under acidic condition.

Keywords : Supramolecule Chemistry; Oligomer; Macrocycles; Tridentate Chelates; Sap

キレート配位部位を内孔に集積した大環状配位子は、多点配位結合による分子捕捉能を持つ多核錯体の合成に用いることができる。我々は以前、*N*,*N*,*O* 三座キレート配位部位であるピリジルメチレンアミノフェノール（pap）の環状 6 量体 hexapap とその多核錯体を報告している[1–4]。本研究では、2 価の正電荷を持つ金属イオンと電気的中性の錯体を作る *O*,*N*,*O* 型三座キレート配位部位であるサリチリデンアミノフェノール（sap）の環状 6 量体 hexasap を設計した。*o*-アミノフェノール部位とアセタール保護されたサリチルアルデヒド部位をもつ両官能性単量体 **2** を酸性条件下で加熱することで、hexasap H_{12}**1** の選択的合成に成功した。



2 H_{12}**1**

1) T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 129.
2) A. Nagai, T. Nakamura, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2421.
3) T. Nakamura, R. Y. Feng, T. Nabeshima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 308.
4) T. Nakamura, S. Watanabe, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 12886.

© The Chemical Society of Japan

置換基を有する低分子有機半導体の結晶構造多様性と系統性

（産総研）○峯廻 洋美
Variety and Systematics in Crystal Structure of Organic Semiconductors with Substituents
(AIST) ○Hiromi Minemawari

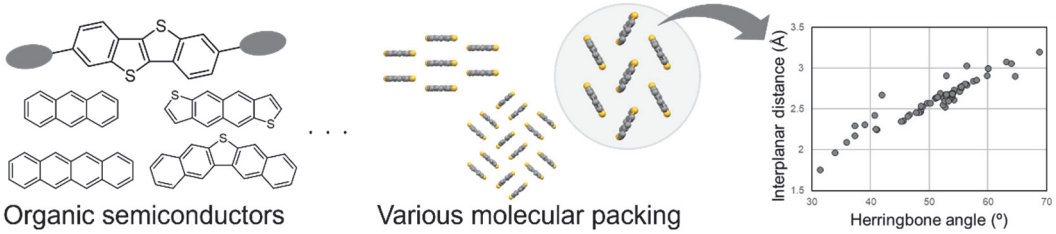
Chemical substitution to the π-skeletons of organic semiconductors (OSCs) is a common molecular design for control of material properties. However, minor differences in substituent size or structure can often cause dramatic changes in crystal structure. Therefore, a comprehensive understanding of substituent effects is essential to develop OSCs with excellent processability, thermal properties, and device characteristics.

In this study, crystal structures, intermolecular interactions and transfer integrals of acene and thienoacene-based OSCs were analyzed. Molecular packing varied dramatically or systematically depending on the substituents. Particularly in the layered herringbone-type arrangement, which is advantageous for achieving high-performance thin-film transistors [1, 2], calculated intermolecular interactions and transfer integrals systematically changed along the linear correlation between the face-to-edge dihedral angles and the interplanar distances of the slipped-parallel arrangement. Based on the results, the impact of substituent effects on crystal structure is discussed.

Keywords : Organic Semiconductor; Crystal Structure; Molecular Packing; Substituent effect

有機半導体材料ではπ電子骨格への置換基導入が一般に行われているが、置換基のサイズや構造のわずかな違いにより結晶構造は劇的に変化するため、優れた製膜性や熱物性・デバイス特性を実現するにはその効果についての理解が不可欠である。

本研究では、報告例が多い炭素鎖や環構造などの置換基が導入されたアセン・チエノアセン系低分子有機半導体について、結晶構造および DFT 計算による分子間相互作用・移動積分の評価を実施した。置換基に応じて分子パッキングが多様に、あるいは系統的に変化する系がそれぞれ見出され、特に、薄膜トランジスタ作製に有利とされる層状ヘリンボーン型配列 [1, 2] においては、*face-to-edge* 型配置の二面角および *slipped-parallel* 型配置の面間距離に線形の相関がみられ、これに沿って分子間相互作用および移動積分が系統的に変化することがわかった。得られた結果に基づき、置換基導入が結晶構造に及ぼす影響の体系的理解と高性能材料開発に向けた分子設計について議論する。



1) S. Inoue et al. *Chem. Mater*. 2015, **27**, 3809.
2) H. Minemawari et al. *Chem. Mater*. 2017, **29**, 1245.

© The Chemical Society of Japan

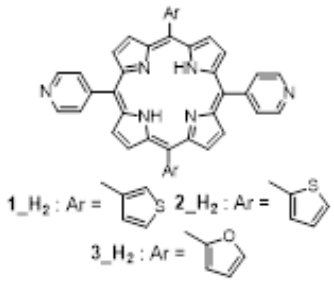
一次元細孔内部に複素環をもつ多孔性配位高分子の合成と溶媒の吸脱着挙動

（城西大院理）○奥山 達也・秋田 素子

Synthesis and Solvent Adsorption/desorption Behavior of Porous Coordination Polymers with Heterocycles inside One-dimensional Channels (*Graduate School of Science, Josai University*)
○Tatsuya Okuyama and Motoko Akita

Porous coordination polymers (PCPs) are attractive new materials because the size and properties of pores can be controlled by selecting appropriate organic ligands and transition metal ions. We have synthesized 5,15-bis(aryl)-10,20-bis(4-pyridyl)porphyrins as building block of PCPs possessing one-dimensional channel structure. We present here solvothermal synthesis, crystal structures and inclusion properties of PCPs composed of 5,15-bis(aryl)-10,20-bis(4-pyridyl)porphyrins with manganese(II) ions (aryl = 2-thienyl, 3-thienyl, 2-fulyl and 3-fulyl) . In all or the samples after synthesis, the solvent water molecules were included in the channel. Thermogravimetric analysis revealed that the water molecules liberated below 120 °C. Single X-ray structure analysis showed that the porous frameworks were retained after the loss of water molecules on heating. Immersion of the crystals in organic solvents resulted in the inclusion of cyclohexane and fluorocyclohexane.
Keywords : Porphyrin, Porous Coordination Polymers, Inclusion Compound

多孔性配位高分子(PCPs)は分子設計により細孔径や内部環境、特性を付加、制御できる次世代の多孔質材料である。我々は、これまでに 5,15 位にアリール基をもつ 10,20-*bis*(4-pyridyl)porphyrin を配位子とする一次元細孔を有する PCP を作製してきた。その中で、メソ位に 3-チエニル基を導入した PCP はフルオロシクロヘキサンを包接し、その包接体が強誘電的挙動を示すことを明らかにした [1)]。本研究では更なる強誘電体のホストとなる PCP を得るために、ポルフィリンと Mn^{2+}から成る一次元細孔内部に複素環が向く PCP をソルボサーマル条件下で作製した。この PCP は合成時包接された水分子が加熱により脱離し、室温で再吸着する。また、脱離後も細孔が安定に存在している。この結晶に加熱及び減圧により水を取り除き、有機溶媒に浸漬または曝露による分子吸着で細孔内に有機分子を取り込むことを明らかにした。



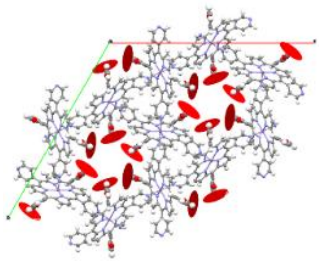


Fig. 1 一次元細孔構造(*c* 軸投影)

1) 永山早伽, 秋田素子, 第 20 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム, 1B03, 2023 年(東京).

© The Chemical Society of Japan

トロポロンと水素結合ドナーおよびアクセプター分子を用いた共結晶の X 線構造解析

(埼玉大学 [1]) ○野村 拓夢・齋藤英樹

X-ray structure study of co-crystals with tropolone and hydrogen-bond donor and acceptor molecules

(Saitama university [1]) ○Hiromu Nomura[1], Hideki Saitoh[1]

Tropolone is one of the non-benzene aromatic compounds with 7-membered ring and is widely used as a chelating ligand and antibacterial agent together with the natural product hinokitiol. In this study, five co-crystals (I) to (V) of tropolone (Tr), two hydrogen-bond donor molecules, hydroquinone (Hq) and naphthalene-2,6-diol (N26), and three hydrogen-bond acceptor molecules, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), phenazine (Phz) and tetramethylpyrazine (TMPy), were prepared by a solvent evaporation method and X-ray structure analyses were performed. The results of the X-ray structural analysis are shown in the table attached at the bottom. All the co-crystals were monoclinic, and the space groups were $P2_1/c$ or $P2_1/n$. Typical intermolecular hydrogen bonds, such as O-H···O and N-H···O, were observed in all the co-crystals. In the co-crystals (I) and (II), Tr and Hq , Tr and N26 formed hydrogen bond networks. In the co-crystal (III), H_2O molecules formed a hydrogen bond network to fill the gap between Tr and DABCO. Co-crystals (IV) and (V) formed hydrogen-bond, but not chain networks. The details of each co-crystal will be discussed on the same day.

Keywords : co-crystals, X-ray structure analysis, tropolone

トロポロンは 7 員環を持つ非ベンゼン系芳香族化合物の 1 つであり,キレート配位子や抗菌剤として天然物であるヒノキチオールと共に広く用いられている.本研究ではトロポロン(Tr)と水素結合ドナー分子のヒドロキノン(Hq),ナフタレン-2,6-ジオール(N26)の 2 種および水素結合アクセプター分子の 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO),フェナジン(Phz),テトラメチルピラジン(TMPy)の 3 種,計 5 種類の共結晶(I)～(V)を溶媒蒸発法で作成し,X 線構造解析を行った.X 線構造解析の結果は下部に添付した表の通りである.いずれの共結晶も単斜晶で,空間群は $P2_1/c$ または $P2_1/n$ だった.いずれも分子間に代表的な水素結合である O-H···O や N-H···O 結合が見られた.共結晶(I),(II)では Tr と Hq, Tr と N26 が水素結合ネットワークを形成していた.共結晶(III)では Tr と DABCO の隙間を埋めるように H_2O 分子がネットワークを形成していた.共結晶(IV),(V)は水素結合による複合体を形成していたが,連鎖ネットワークは形成していなかった.各共結晶の詳細は当日に述べる.

table. トロポロンを含む5種の共結晶の構造解析の結果

	Tr-Hq (2:1) (I)	Tr-N26 (2:1) (II)	Tr-DABCO-H_2O (1:1:2) (III)	Tr-Phz (2:1) (IV)	Tr-TMPy (3:2) (V)
測定温度(K)	250	295	250	150	150
晶系	単斜晶	単斜晶	単斜晶	単斜晶	単斜晶
空間群	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a/Å	9.3254(8)	10.6495(10)	9.1162(2)	5.4263(2)	9.0888(2)
b/Å	10.7786(10)	5.8176(6)	20.4966(4)	16.1910(5)	17.2533(4)
c/Å	8.9070(8)	16.1864(15)	15.2553(3)	11.7024(4)	11.3925(3)
β/°	104.4600(20)	103.1420(14)	90.8898(4)	102.3510(10)	95.1640(10)
V/Å^3	866.92(13)	976.56(16)	2850.13(10)	1004.34(6)	1779.23(7)
Z	2	2	8	2	2
R/wR	0.040 / 0.102	0.044 / 0.133	0.060 / 0.176	0.041 / 0.108	0.042 / 0.121

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

環境応答性蛍光色素を有するホスト-ゲストコンジュゲートの包接挙動および光学特性の評価

（福岡大院理 [1]）○堤 大洋 [1]・宮﨑 隆聡 [1]・林田 修 [1]

Evaluation of inclusion behavior of host-guest conjugate with environmentally responsive fluorescent dye ([1] *Graduate School of Science, Fukuoka University*)

○Taiyou Tsutsumi,[1] Takaaki Miyazaki,[1] Osamu Hayashida[1]

Host-guest conjugates, consisting of a host molecule and a guest one with an appropriate linker, have attracted much attention due to a promising strategy to design a functional molecule based on weak non-covalent interactions. In this study, we designed a host-guest conjugate **1** (Fig.1.), with a hydrophilic tetraazacyclophane **CPX$_2$** and a fluorophore **G1** as host and guest moieties, respectively. **CPX$_2$** has a hydrophobic cavity for guest-binding and hydrophilic side chains for water-solubility. **G1** exhibits an environment-dependent fluorescence; for instance, yellow-orange fluorescence in polar solvents and blue in non-polar solvents[1)]. Therefore, **1** is expected to show fluorescence spectral changes, depending on the formation of the intramolecular self-inclusion host-guest complex. According to a time-dependency of the fluorescence spectra of **1** in an aqueous solvent and methanol, the reversible fluorescence change was observed, suggesting that **G1** unit is in and out of **CPX$_2$** unit, depending on the surrounding micro environments. In this presentation, the synthesis and optical properties of **1** and its self-inclusion behavior by NMR will be discussed.

Keywords : Host-guest conjugate; Cyclophane; Environmentally responsive fluorescent; Inclusion complex; Fluorescence

ホスト分子とゲスト分子が適切なリンカーで連結させたホストーゲストコンジュゲートは, 非共有結合的な弱い相互作用を利用した機能性分子を構築するための優れた分子設計戦略として注目されている．今回我々は，疎水性空洞を有する親水性テトラアザシクロファン **CPX$_2$** と蛍光分子 **G1** をそれぞれホストとゲストとした，ホスト-ゲストコンジュゲート **1** を設計した (Fig. 1.). **CPX$_2$** はカチオン性の側鎖によって親水性を有し，水系溶媒中でゲスト分子を包接することが出来る．また，**G1** は極性環境では黄橙蛍光, 非極性環境では青色蛍光を示す環境応答性蛍光分子である [1)]. そのため, **CPX$_2$** と **G1** を適切なリンカーで連結させた **1** は，分子内ホスト-ゲスト複合体の形成挙動に応じた蛍光色変化を示すと期待できる．**1** の蛍光の時間変化を水系溶媒やメタノール中で測定したところ，可逆的な蛍光変化が観測された．これは，微視的環境に応じた **CPX$_2$** と **G1** 間での包接体形成挙動を反映させたものと考えられる．本発表では，**1** の合成および光学特性と NMR による評価について議論する．

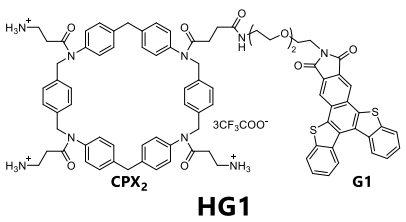


Fig. 1. Host-guest conjugate **1**.

1) T. Miyazaki, T. Tsutsumi, O. Hayashida. *ChemistrySelect.* **2023**, *8*, e202301421.

© The Chemical Society of Japan

スピン局在型ニトロキシラジカルを縮環導入したジヒドロフェナジンカチオンラジカル誘導体の合成と物理化学的性質

（慶大理工）○大髙 遼・大場 重幸・三浦 洋平・吉岡 直樹

Synthesis of Dihydrophenazine Cationic Radical Derivative Fused by Spin Localized Nitroxyl Radical Unit and Their Physicochemical Properties (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Ryo Ohtaka, Shigeyuki Oba, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

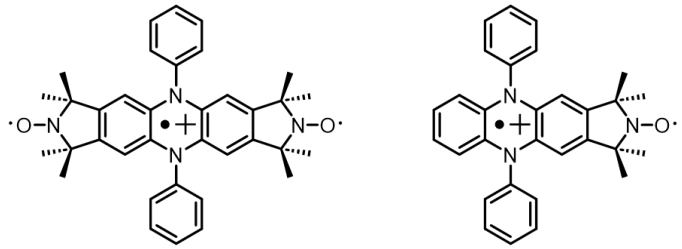
We have reported moderate intramolecular magnetic interaction in a diradical molecule fused with delocalized benzotriazinyl and localized pyrroline oxyl through nonconjugated framework. Because the interaction is different from the conventional spin-alignment rule for organic molecular system, further exploration is needed to develop a method for magnetic interaction without π-conjugated system.

In the present study, we designed the hetero-triradical and diradical systems containing dihydrophenazine cationic radical derivative fused by one or two spin localized nitroxyl radical units and investigated their physicochemical properties.

Keywords : Organic Radical; Nitroxyl Radical; Molecule-based Magnetism; Organic Crystal; Magnetic Property

当研究室では、局在型ラジカルであるピロリンオキシルと非局在型ラジカルであるベンゾトリアジニル（BT）を、非共役骨格を介して縮環したジラジカル分子の構造-磁性相関から、分子内に中程度の反強磁性的相互作用の発現を報告している。[1)] これは、2 つのラジカルの SOMO が縮環部位で空間的に接近したことに起因すると推察されたが、有機分子に磁性を発現させる手法としてはπ共役系を用いた従来のスピン整列則と異なるためさらなる探索が必要である。

本研究では、非局在型ラジカルとして、SOMO の位相およびスピン密度の広がりが BT と類似しているイオンラジカルに着目し、中でも固体状態で二量化に伴う反強磁性的相互作用を示さなかったジヒドロフェナジンカチオンラジカルを選択した。これと非共役骨格を介してスピン局在型ニトロキシラジカルを配置した分子 **1**$^{\bullet+}$および**2**$^{\bullet+}$（**Scheme 1**）を設計し、磁気的相互作用と電子状態の変化について検討した結果を報告する。



1$^{\bullet+}$　　**2**$^{\bullet+}$

Scheme 1

1) Y. Takahashi, R. Matsuhashi, Y. Miura, N. Yoshioka, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7939-7948.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

ベンゾジチオフェノン分子の合成と刺激応答性分子結晶への展開

（静大理）○池田 昌弘・関 朋宏

Synthesis of Benzodithiophenone and its Application to Stimuli Responsive Molecular Crystals

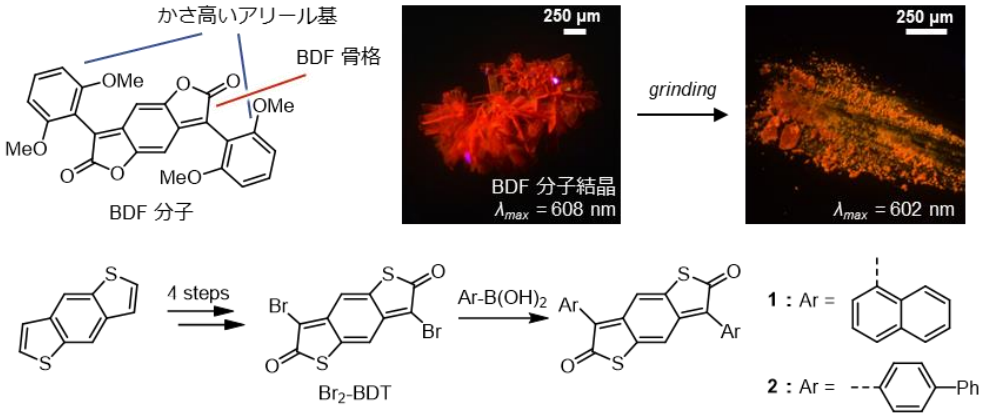
(*Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Masahiro Ikeda, Tomohiro Seki

We have found that benzodifuranone (BDF), which has originally been developed as a pigment, exhibited solid-state photoluminescence and stimuli-responsiveness by introducing bulky aryl groups[1]. Here, we attempted to develop benzodithiophenone (BDT), in which the oxygen atoms of BDF were replaced by sulfur atoms, to impart phosphorescent properties. Here, we successfully prepared dibrominated BDT (Br_2-BDT) and introduced bulky aryl groups to it via coupling reactions to give novel BDTs **1** and **2**. From commercially available benzodithiophene, Br_2-BDT was prepared in 4 steps. We have introduced bulky aryl groups, naphthyl and biphenyl groups. We will report the crystal structures and photophysical properties of BDTs **1** and **2** and those of other BDTs bearing different aryl groups.

Keywords : Molecular Crystal; Pigment; Phosphorescence; Stimuli Response

我々は、顔料として開発されたベンゾジフラノン（BDF）にかさ高いアリール基を導入することで、BDF からなる分子結晶として初めて固体発光や刺激応答性を示すことを見出した[1]。本研究では、BDF 類縁骨格に対しリン光発光特性を付与するべく、BDF の酸素を硫黄に置き換えたベンゾジチオフェノン（BDT）の開発を試みた。本研究では、既知化合物であるジブロモ化 BDT（Br_2-BDT）の新たな合成経路を開発し、クロスカップリング反応によって新規 BDT **1**、**2** の合成に成功した。

市販のベンゾジチオフェンの α 位を、リチオ化を経由してホウ素化した。続いて過酸化水素による酸化でホウ素部位をケトンに変換し、NBS と AIBN により臭素化した。ヨウ化ナトリウムを用いて共役化することで、Br_2-BDT を 4 ステップで合成した。BDF 分子では、BDF 骨格間の積層の抑制が固体発光や刺激応答性の発現の起源であることを見出している。そこで、クロスカップリング反応によって BDT 骨格に、積層の抑制が期待できる芳香環を導入した。得られた BDT **1**、**2** の結晶構造や物性、その他のアリール基を導入した BDT 誘導体に関して報告する。



1) *manuscript under preparation*.

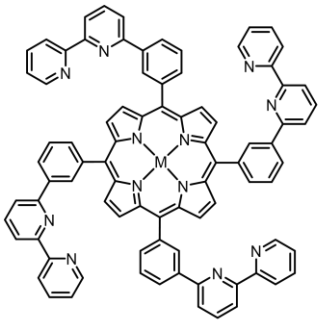
© The Chemical Society of Japan

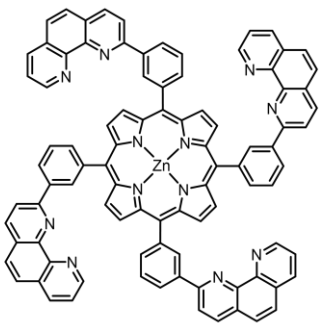
ビピリジン類を配位子として持つ金属ポルフィリンの錯形成挙動

（日大院理工[1]・日大理工[2]）○佐藤 賢[1]・宮﨑 茂樹[1]・須川 晃資[2]・大月 穣[2]
Complexation behavior of metalloporphyrins with bipyridyl-type ligand ([1]*Graduate School of Science and Technology, Nihon University*, [2]*Science and Technology, Nihon University*)
○Ken Sato,[1] Shigeki Miyazaki,[1] Kousuke Sugawa,[2] Joe Otsuki[2]

Porphyrin molecules possess unique optical and electrochemical properties, and they can exhibit even more novel functionalities through organization. Recently, we synthesized a novel porphyrin derivative ($ZnPor(bpy)_4$) and found that upon the addition of zinc ions, it forms a dimeric structure where the porphyrin rings face each other, as evidenced by absorption spectra, ^{1}H-NMR, and ESI-MS.[1)] In this study, we investigated the complexation behavior, with metal ions, of a porphyrin derivative having Co(II) at its center ($Co^{II}Por(bpy)_4$) and a porphyrin derivative with phenanthroline moieties as the ligand ($ZnPor(phen)_4$). The addition of zinc ions resulted in a blue shift of the Soret band for both porphyrins. The changes in the spectral shape ceased at two equivalents of zinc ion with respect to the porphyrin. This behavior is consistent with the formation of dimers, which are similar to the dimer of $ZnPor(bpy)_4$.
Keywords： Bipyridine; Molecular Organization; Porphyrin; Ring Current Effect; Synergistic Association

ポルフィリン分子は特徴的な光学的、電気化学的特性を有しており、組織化することでさらに新しい機能を持たせることができる。当研究室では、新規のポルフィリン誘導体 ($ZnPor(bpy)_4$)を合成し、亜鉛イオンを加えると、吸収スペクトル、^{1}H-NMR、ESI-MS から、ポルフィリン環が正面に向き合う二量体を形成することを見出した[1)]。本研究では、ポルフィリンの中心を Co (II)にした誘導体 ($Co^{II}Por(bpy)_4$)、並びに配位子をフェナントロリンにしたポルフィリン ($ZnPor(phen)_4$)に対して金属イオンを添加し、錯体の形成挙動を調査した。吸収スペクトルでは、どちらのポルフィリンでも亜鉛イオンを添加すると、Soret 帯がブルーシフトし、このスペクトル形状の変化はポルフィリン濃度に対して二倍の金属イオン濃度で完了した。これらの変化は $ZnPor(bpy)_4$ の場合と同様で、二量体を形成しているものと考えられる。





1) ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム, 都立大, 2023 年 6 月.

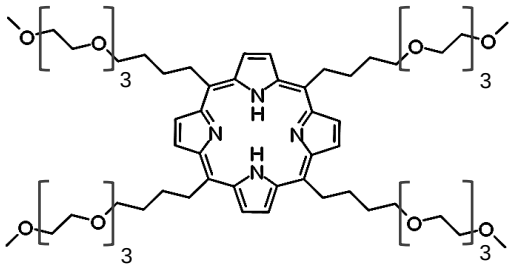
© The Chemical Society of Japan

フェニル基を介さない PEG 化ポルフィリン

（日大理工[1]）○追榮 優里[1]・廣田 大樹[1]・須川 晃資[1]・大月 穣[1]
PEGylated porphyrin without phenyl groups([1]*College of Science and Technology, Nihon University*) ○Yuri Oie,[1] Daiki Hirota,[1] Kosuke Sugawa,[1] Joe Otsuki[1]

Water solubility of porphyrins is crucial for biological and ‘green’ applications. As a neutral functional group, poly(oligo)ethylene glycol (PEG) excels in ensuring biocompatibility and minimal impact on porphyrins' optical properties. While it is known that PEGylated tetraphenyl porphyrins aggregate in water,[1)] we synthesized PEGylated porphyrins without the phenyl moieties for reducing potential steric hinderance and investigated their water solubility and aggregation behavior. While synthetic attempts via a *meso*-CH_2OTs-porphyrin was unsuccessful due to low reactivity, we have achieved the synthesis starting from a monomethylated PEG, via tosylation, ether formation with 1,5-pentanediol, oxidation into aldehyde, and condensation with pyrrole under the Lindsay conditions. The porphyrin showed a 3-nm blue-shift of the Soret band and a reduction in absorbance approximately in half in water compared from features in organic solvents, which suggest aggregate formation in aqueous environments.
Keywords : Aggregates; Porphyrin; Water Solubility

ポルフィリンへ水溶性を付与することは応用上重要であり，中性のポリ(オリゴ)エチレングリコール(PEG)は，生物学や医学的な応用における生体適合性を確保できる点や，ポルフィリンの光学特性にほとんど影響を与えない点で，水溶性置換基として優れている．PEG 化ポルフィリンは水中で凝集することが知られているが，これらの多くはメソ位にフェニル基を介して PEG 鎖が導入されているポルフィリンについての結果である [1)]．本研究では，潜在的に立体障害となり得るフェニル基を介さずに PEG 鎖を導入したポルフィリンを新規に合成し(図)，それらの水溶性や凝集性を検討した．メソ位に CH_2OH 基を導入したポルフィリンを合成してから，OH 基をトシル化し，エーテル化により PEG 鎖を導入することは反応性の低さから困難であった．そこで，片側がメチル基の PEG 鎖をトシル化し，1,5-ペンタンジオールの片側にエーテルとして結合し，もう一方の OH 基を酸化してアルデヒドにし，ピロールと Lindsay 法で縮合することによって，フェニル基を介さない PEG 化ポルフィリンを合成することに成功した．有機溶媒中と水中における吸収スペクトルでは，後者の Soret 帯が 3 nm 短波長シフトし，吸光度は約半分に減少したことから，水中では分子間相互作用が働いていることが示唆された．



1) Valentina Villari *et al*. *Topics in Current Chemistry*, **2021**, 35, 379.

© The Chemical Society of Japan

テトラ(*N*-アルキルピリジニウム)ポルフィリンからなるカチオン性分子ケージの構築とその２次元配列化

(奈良先端科学技術大学院大学[1]・トゥールーズ大学[2]) ○林　大輔[1]・西野　智雄[1]・ラッペン　ゲナエル[1,2]

Construction of Cationic Molecular Cages Composed of Tetra(*N*-alkylpyridinium)porphyrins and Their Two-dimensional Assembly ([1]*Nara Institute of Science and Technology*, [2]*University of Toulouse*) ○Daisuke Hayashi,[1] Toshio Nishino,[1] Gwénaël Rapenne[1,2]

Molecular cages have the potential to encapsulate guest molecules depending on the size, shape, and environment of their internal nanospace. The regular arrangement of molecular cages can be expected to the arrangement of the encapsulated guest molecules. In this study, we have designed and synthesized a cationic molecular cage for the construction of a two-dimensional assembly of the molecular cage onto the anionic inorganic nanosheets through the electrostatic interaction. Molecular cage **3**·8PF_6^- was synthesized by the Huisgen cycloaddition of **1**·4PF_6^- with **2**·4PF_6^- (**Figure (a)**). ESI-TOF MS spectrum showed a molecular ion peak corresponding to **3**, which was consistent with the calculated isotopic pattern (**Figure (b)**).

Keywords : Molecular Cage; Porphyrin; Self assembly; Clay material

分子ケージは、その内部空孔のサイズ、形状、環境に応じたゲスト分子の包摂能を持つ。そのため、分子ケージを規則的に配列することができれば、内包されたゲスト分子の配列化につながると考えられる。本研究では、静電相互作用を用いたアニオン性無機ナノシート上への分子ケージの配列化を指向して、テトラ(*N*-アルキルピリジニウム)ポルフィリンが共有結合で連結されたカチオン性分子ケージを合成した。

アジド末端を有する **1**·4PF_6^-と、アルキン末端を有する **2**·4PF_6^-を高希釈条件下、銅触媒を作用させることで、分子ケージ **3**·8PF_6^-を合成した **(図(a))**。ESI-TOF MS 測定から、**3** に対応する分子イオンピークが観測され、計算値の同位体分裂パターンと良い一致を示した **(図(b))**。発表では、分子ケージ合成の詳細に加えて、静電相互作用を用いた分子ケージの二次元配列化について述べる。

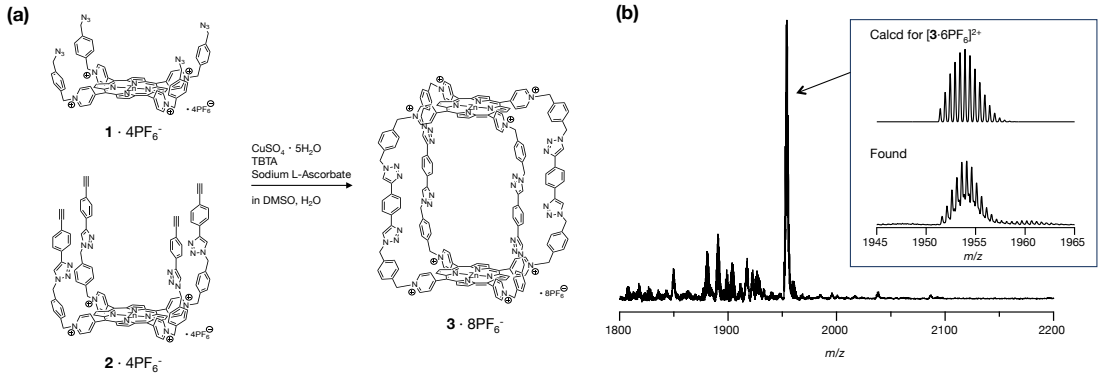


図 (a) 分子ケージの合成スキーム、(b) ESI-TOF MS スペクトル

© The Chemical Society of Japan

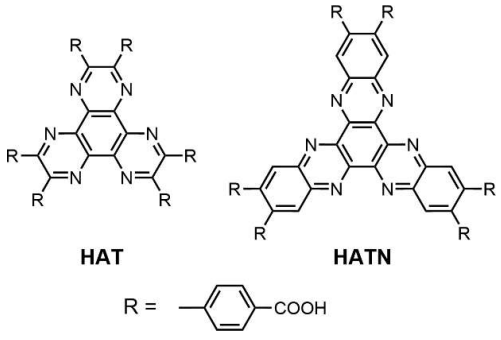
ピラジン縮環分子で構成される水素結合性有機フレームワークへのヨウ素およびハロゲン化物イオンの導入

（阪大基礎工[1]・阪大院基礎工[2]）○田畑 萌花[1]・鈴木 悠斗[2]・桶谷 龍成[2]・久木 一朗[2]
Inclusion of Iodine and halide ions in hydrogen-bonded organic frameworks composed of fused-ring pyrazine derivatives ([1]*School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Moka Tabata[1], Yuto Suzuki[2], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2]

Hydrogen-bonded Organic Frameworks (HOFs) containing charge carriers in their vacancies have the potential for applying to electrode materials. Iodine doping is particularly interesting in terms of ionic conductivity and nonlinear optical properties. In this work, we planned to form materials with such properties by encapsulating iodine and iodide ions in the inner space of HOFs composed of hexaazatriphenylene (HAT) and hexaazatrinaphthylene (HATN) derivatives, which are pi electron systems consisting of fused pyrazine rings with lone electron-pair. According to the literature, solvated crystals of HAT and HATN derivatives incorporating trichlorobenzene were prepared.[1,2] These were activated by heating, followed by exposure to iodine vapor. The resulting iodine-included crystals retained the original framework structure. We also attempted to include iodide ions in the HOFs. In this presentation, we will report on these crystal structures.
Keywords: Hydrogen bonds; Iodine; Iodide ion; Supramolecular chemistry; Self-assembly

水素結合性有機フレームワーク (Hydrogen-bonded Organic Frameworks, HOF) は、空孔に電荷キャリアを導入することにより、電極材料などへの応用が期待できる。特にヨウ素の導入は、イオン伝導性や非線形光学特性の発現の観点から興味がもたれる。本研究では、孤立電子対を有するピラジン環が縮環したπ電子系であるヘキサアザトリフェニレン誘導体 (HAT) およびヘキサアザトリナフチレン誘導体 (HATN) で構成された HOF の内部空間に、ヨウ素およびヨウ化物イオンを包接させることにより先述の物性を示す超分子ネットワークの形成を目指した。

既報に従って、トリクロロベンゼンを包む HAT および HATN 誘導体の溶媒和結晶を調製した[1,2]。これを加熱により脱溶媒した後、ヨウ素蒸気に暴露した。得られたヨウ素包接結晶は、ヨウ素吸着前のフレームワークを維持していた。また、ヨウ化水素酸に浸漬させることによりヨウ化物イオンの導入を試みたので、これらの詳細な結晶構造を報告する。



1) Hisaki, I.; Ikenaka, N.; Gomez, E.; Cohen, B.; Tohnai, N.; Douhal, A. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 11611. 2) Hisaki, I.; Suzuki, Y.; Gomez, E.; Ji, Q.; Tohnai, N.; Nakamura, T.; Douhal, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 2111.

© The Chemical Society of Japan

メチル置換有機ホウ素錯体の結晶構造と蛍光特性

（阪公大院工[1]・九大院理[2]）○松本楓子[1]・大垣拓也[1]・宮崎 栞[2]・宮田潔志[2]・恩田 健[2]・松井康哲[1]・池田 浩[1]

Crystal Structures and Fluorescence Properties of Methyl-substituted Organoboron Complexes

([1]*Osaka Metro. Univ.*, [2]*Kyushu Univ.*) ○Fuko Matsumoto,[1] Takuya Ogaki,[1] Shiori Miyazaki,[2] Kiyoshi Miyata,[2] Ken Onda,[2] Yasunori Matsui,[1] Hiroshi Ikeda[1]

We previously proposed that crystals of organoboron complex **1a** (Fig. 1a) with methyl groups at the *p*-positions of phenyl groups exhibit "excited multimer luminescence" which is the luminescence from the multiple molecules with the interaction in the excited state.[1] To gain further insights into the proposal, in this work, we synthesized some organoboron complexes **1a**–**e** with methyl groups at various positions.

Two crystal polymorphs were obtained for complex **1b** (*m*-Me), and crystals **1b-B** and **-Y** exhibited blue (λ_{FL} = 460 nm) and yellow (536 nm) luminescence (Fig. 1b,c), respectively. The long-wavelength luminescence of **1b-Y** was assigned to an excimer from two facts: 1) π-stacked dimers exist in the crystal, and 2) time-resolved photoluminescence spectroscopy of the crystal showed-a rise of a *ca.* 550-nm component associated with a decay of a *ca.* 400-nm component attributable to the excited monomer luminescence. In the presentation, we will discuss new findings on "excited multimer luminescence" based on the results of **1a** and **1c**–**e**.

Keywords: Organoboron Complex; Organic Crystal; Fluorescence; X-ray Crystallographic Analysis; Time-resolved Photoluminescence Spectroscopy

我々は以前，フェニル基の *p* 位にメチル基をもつ有機ホウ素錯体 **1a**（Fig. 1a）の結晶が，励起状態で複数分子が相互作用した発光である“励起マルチマー発光”を示すことを提唱した[1]．さらなる知見を得るべく，本研究ではメチル基を種々の位置にもつ有機ホウ素錯体 **1b**–**e** を合成し，結晶構造と発光特性の関係を調べた．

錯体 **1b**（*m*-Me）では 2 種の結晶多形，結晶 **1b-B**，**-Y** が得られ，それぞれ青色（λ_{FL} = 460 nm），黄色（536 nm）の発光を示した（Fig. 1b,c）．結晶 **1b-Y** の発光については，1）結晶中に積層二量体が存在すること，2）時間分解発光分光で励起モノマーに帰属可能な短波長（*ca.* 400 nm）発光成分の減衰に伴う長波長（*ca.* 550 nm）発光成分の増加が観測されたことの 2 点から，エキシマー発光と帰属した．発表では，他の誘導体（**1a**，**1c**–**e**）の結果も含め，“励起マルチマー発光”の新しい知見について議論する．

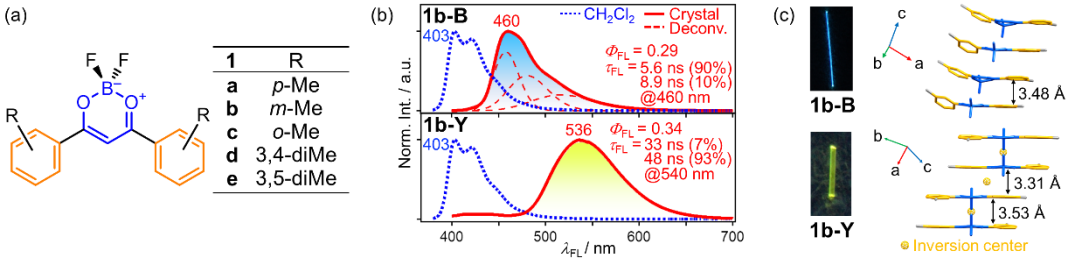


Fig. 1. (a) Molecular structures of **1a**–**e**. (b) Fluorescence spectra of **1b-B** and **1b-Y** in CH_2Cl_2 (*ca.* 1 × 10^{-5} M, λ_{EX} = $\lambda_{AB,max}$) and crystal (λ_{EX} = 365 nm). (c) Crystal structures of **1b-B** and **1b-Y**.

1) Sakai, A.; Tanaka, M.; Matsui, Y.; Ikeda, H. *et al. Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18128–18137.

© The Chemical Society of Japan

ヒノキチオールとヒドロキノンの共結晶化とその物性

（城西大理[1]・城西大機器分析センター[2]・城西大薬[3]）武内 寛至[1]・竹田津 京香[1]・富田 惇輝[2]・井上 裕[3]・○鈴木 光明[1]
Co-crystallization of hinokitiol with hydroquinone and its physical properties ([1]*Faculty of Science, Josai University*, [2]*Instrumental Analysis Center, Josai University*, [3]*Faculty of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Josai University*) Kanji Takeuchi,[1] Kyoka Taketazu,[1] Junki Tomita,[2] Yutaka Inoue,[3] ○Mitsuaki Suzuki[1]

Active pharmaceutical ingredients (API) and their candidates often have solubility and permeability issues. The solubility and dissolution rates of API are important in drug development. Co-crystallization is a known solution to these issues. Co-crystallization can improve the physical properties of API by simply adding a co-crystallization agent without chemically modifying the API. Hinokitiol (HT) has been extensively studied in pharmaceuticals and quasi-drugs, and its sublimation and poor solubility in water have been problematic in applied research. In this study, we investigated the co-crystallization of HT with hydroquinone (HQ), which is known as a co-crystallization agent, and its effect on HT's thermal stability and solubility. For co-crystallization, 1 mmol each of HT and HQ were measured, and the mixture was mixed and ground using a ball mill. The obtained physical mixture (PM) was crystallized. IR measurement, powder X-ray diffraction, and thermal analysis were performed on the PM and the obtained single-crystal. For the obtained single-crystal, single-crystal X-ray structural analysis was also performed. Based on these results, the co-crystal of HT with HQ was evaluated.
Keywords : Hinokitiol; Hidroquinone; Co-crystallization; Single-crystal X-ray structural analysis

医薬品成分は、溶解性、浸透性等の課題があることが多い。医薬品の開発において、医薬品成分の溶解性や溶出速度は重要である。これらの課題の解決方法として、共結晶化が知られている。共結晶化は、医薬品成分を化学修飾することなく共結晶化剤を添加するだけで、医薬品成分の物性の改善が狙える。

ヒノキチオール（HT）は医薬品および医薬部外品の分野で幅広く研究されており、その昇華性や水への溶解性の低さは、応用研究において問題となっている。本研究では、HT と共結晶化剤として知られているヒドロキノン（HQ）との共結晶化を検討することで、HT の熱的安定性、溶解性や溶解度への影響を検討した。

HT と HQ の共結晶化は、それぞれ 1 mmol ずつ測りとり、ボールミルを用いて混合粉砕した。得られた物理的混合物 (PM) を結晶化した。PM と得られた単結晶について、IR 測定、粉末 X 線回折、熱分析を行った。得られた単結晶については単結晶 X 線構造解析も行った。これらの結果より、HT と HQ の共結晶について評価した。

© The Chemical Society of Japan

ブタジインを側鎖にもつクリセン誘導体の合成と結晶構造および蛍光挙動

(阪大基礎工[1]・阪大院基礎工[2]) ○神山凌弥[1]・桶谷龍成[2]・久木一朗[2]
Synthesis, crystal structure and luminescence behavior of chrysene derivatives with butadiyne
([1]*Faculty of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Ryoya Kamiyama,[1] Ryusei Oketani,[2] Ichiro Hisaki[2]

By applying high pressure to the crystals composed of π-conjugated molecules, expansion or shrinkage of intermolecular distances occurs and their physical properties could be tuned or enhanced. For example, electron conductivity increases due to an increase in interorbital interactions. However, it is challenging to maintain these physical properties under ambient pressure because these changes are reversible with respect to pressure. In this study, we designed chrysene derivative **1** which possesses reactive butadiyne side chains for topochemical polymerization under high pressure. Single crystal X-ray structure analysis of **1** revealed that the chrysene skeleton and TIPS groups are arranged adjacent to each other. The CH_2Cl_2 solution of **1** showed fluorescence at 406 nm and its quantum yield was 65%. In this presentation, we will discuss the synthesis, crystal structure, and luminescence behavior in detail.
Keywords : π-conjugated molecules, topochemical polymerization

π 共役系化合物の結晶に圧力を印加すると、分子間空隙の収縮に伴い物性が変化することが知られている。例えば軌道間相互作用の増加による導電性の増加が挙げられる[1]。しかし、この変化は圧力に対して可逆的であるため、高圧下での密な構造を常圧に戻した際に保持することは困難である。そこで本研究は高圧下でのトポケミカル反応による集積構造の固定化を志向し、クリセンを基盤にジイン骨格を導入した誘導体 **1** (Figure 1a)を設計、合成した。**1** の単結晶を X 線構造解析すると、この結晶の空間群は *P*−1 であり、クリセン骨格同士および TIPS 基同士が隣接するように配列していることがわかった (Figure 1b)。また、**1** のジクロロメタン溶液は、406 nm に発光極大をもつ比較的強い蛍光発光 ($\Phi_F = 0.65$) を示すことがわかった (Figure 1c)。本発表では **1** の合成、結晶構造および蛍光特性について詳細に報告する。

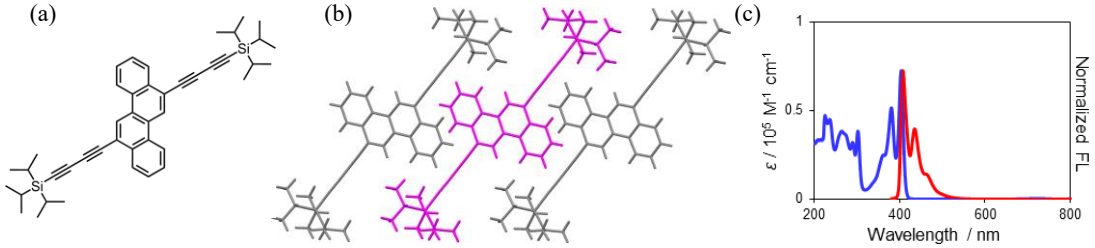


Figure 1. (a) Chemical structure of **1**. (b) Crystal structure of **1**. (c) Absorption (blue line) and fluorescence (red line) spectra of **1** in CH_2Cl_2.

1) Rang, Z. *et al. Appl. Phys. Lett.* **2011**, *79*, 2731.

© The Chemical Society of Japan

π共役拡張型テトラアリールエチレンを基本骨格とするジアミジンのカルボン酸認識

(京工繊大・工芸科学) ○上谷 涼・中島 茜音・楠川 隆博
Carboxylic acid recognition of a diamidine having a tetraarylethylene unit with an extended π-conjugation (Kyoto Institute of Technology) Suzu Uetani, Akane Nakajima, Takahiro Kusukawa

Previously, we synthesized tetraphenylethylene-based diamidine **1b** for the detection of dicarboxylic acid **2**. After the formation of 1:1 complex **1b**・**2** and its aggregate, blue fluorescence was observed in DMSO/MeCN mixed solvents. Therefore, we extended the π-conjugation and investigated its effect on fluorescence color before and after the formation of an aggregate with dicarboxylic acid **2**. Diamidine **1a** showed blue fluorescence in DMSO/MeCN mixed solvents, but when mixed with dicarboxylic acid **2**, it showed blue-green and light blue fluorescence depending on the chain length of **2**. Therefore, dicarboxylic acids of specific chain lengths can be detected by the differences in fluorescence color.
Keywords: diamidine; fluorescence; dicarboxylic acid

ジカルボン酸を選択的に認識する蛍光発光センサーの開発は、医療診断において重要である。蛍光発光性分子として知られているテトラフェニルエチレンは、溶媒中では、それぞれのフェニル基の自由回転により無放射失活するため蛍光発光を示さないが、固体状態や貧溶媒中では、フェニル基の回転が抑制され、凝集誘起発光を示す。当研究室では、テトラフェニルエチレンを基本骨格とするジアミジン **1b** がジカルボン酸 **2** と安定な会合体および凝集体を形成し、DMSO/MeCN 混合溶媒中で青色の凝集誘起発光を示すことを明らかにしている[1]。

そこで本研究では、テトラアリールエチレンを基本骨格とするジアミジン **1a** を新たに合成し、π 共役を拡張することにより会合体形成後に、より長波長の蛍光発光を示すことを期待して検討を行った。

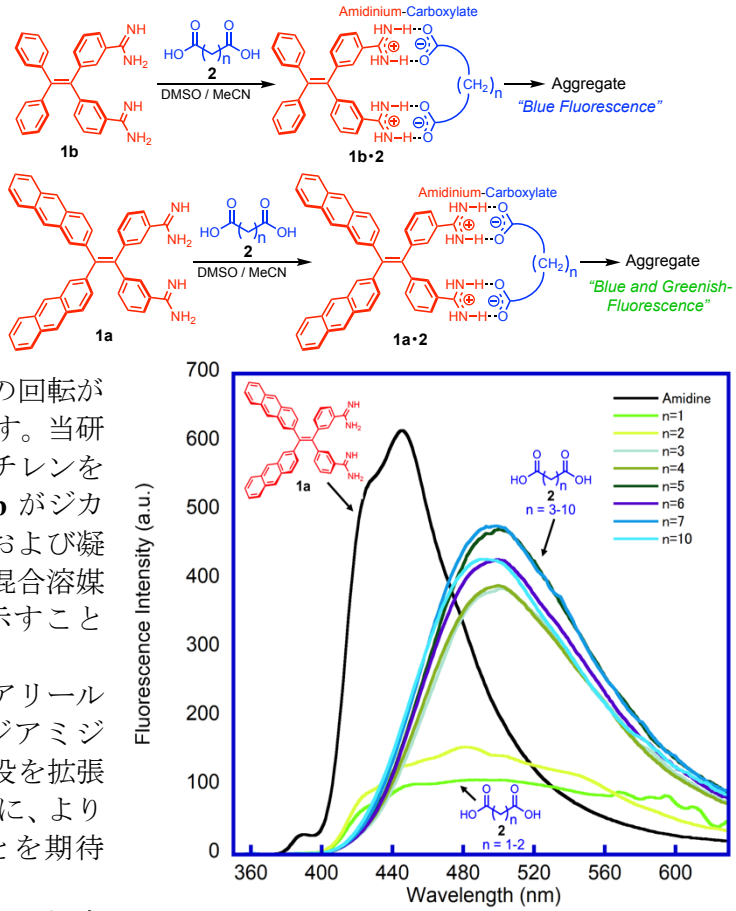


Figure 1. Fluorescence spectra of diamidine **1a** upon the addition of dicarboxylic acids **2** (50 mM, DMSO/MeCN =1:6, λ_{ex}=326 nm).

ジアミジン **1a** は DMSO/MeCN 混合溶媒中で青色の蛍光発光を示したが、ジカルボン酸 **2** と混合したところ、メチレン鎖長 n=1-2 では薄い青緑色、メチレン鎖長 n=3-10 では水色の蛍光発光を示した。このことから、発光色の違いにより特定の鎖長のジカルボン酸が検出可能となった。

1) T. Kusukawa *et al.*, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 1395.

© The Chemical Society of Japan

テトラフェニルエチレン骨格を有するジアミジンのカルボン酸認識

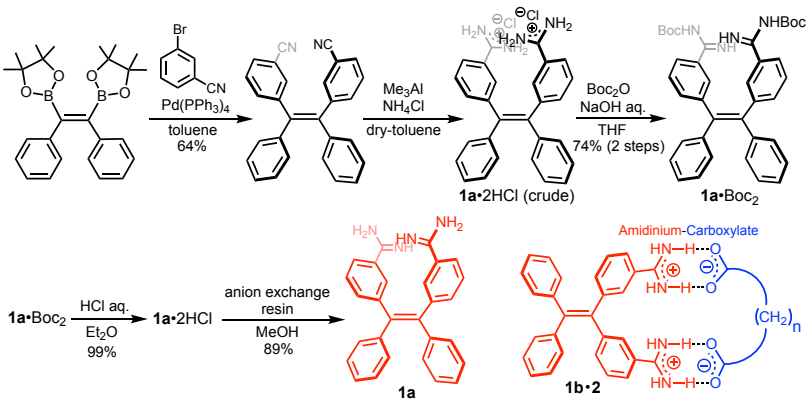
(京工繊大・工芸科学)　○渡辺 亮・楠川 隆博

Carboxylic acid recognition of a diamidine having a tetraphenylethylene unit (Kyoto Institute of Technology) Ryo Watanabe and Takahiro Kusukawa

The design and synthesis of fluorescent chemosensors for the selective recognition of dicarboxylic acids is of great importance. Recently we reported the fluorescent detection of dicarboxylic acids **2** using tetraphenylethylene-based diamidine **1b** in a DMSO/CH_3CN mixed solvent. In this study, a new diamidine **1a** was synthesized by changing the substitution position of the amidino group, and studied the fluorescence detection of dicarboxylic acids **2**. In this presentation, we will discuss fluorescence phenomena in the recognition of dicarboxylic acids **2** using diamidine **1a**.

Keywords : Diamidine; Fluorescence; Dicarboxylic acids

当研究室ではテトラフェニルエチレン骨格を有するジアミジン **1b** が DMSO/ CH_3CN (1:6) 混合溶媒中で、ジカルボン酸 **2** と安定な 1:1 会合体 **1b•2** を形成し、その会合体が凝集することにより凝集誘起発光を示すことを明らかにしている [1]。



Scheme 1. Synthetic route of diamidine **1a** and structure of **1b•2**.

本研究では、アミジノ基の置換位置の違いにより、ジカルボン酸 **2** との会合体の形成後におけるフェニル基の回転抑制および凝集体形成に違いが生じることを期待して、**1b** とは異なる位置にアミジノ基が置換したジアミジン **1a** を新たに合成した(Scheme 1)。

ジアミジン **1a** 単独では溶液中では蛍光発光を示さず、ジアミジン **1b** で用いていた DMSO/MeCN 混合溶媒中で、ジカルボン酸 **2** と混合しても蛍光発光は観測されなかった。しかしながら、溶媒に THF を用いると、ジカルボン酸 **2** との混合により青色の蛍光発光が観測され、ジアミジン **1a** が turn-on 型のセンサーとして利用可能であることが明らかになった。さらに、**1b** が中程度の鎖長(n = 3~8)のジカルボン酸 **2** を認識して蛍光発光を示すのに対し、ジアミジン **1a** はより短い鎖長のジカルボン酸 **2** (n = 1~3)についても蛍光発光を示した。

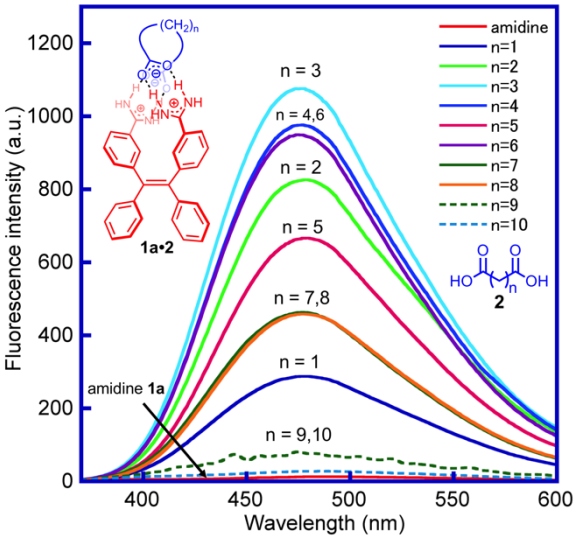


Figure 1. Fluorescence spectra of diamidine **1a** upon the addition of dicarboxylic acids **2** (50 μM in THF, λ_{ex} = 326 nm).

1) T. Kusukawa *et al.*, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1395-1398.

© The Chemical Society of Japan

複数のカチオン性側鎖と蛍光性のピレン部位を有する水溶性シクロファンの合成

（福岡大院理[1]）○大熊 春菜[1]・宮﨑 隆聡[1]・林田 修[1]
Synthesis of water-soluble cyclophanes having multiple cationic side chains and a pyrene moiety ([1]*Graduate School of Science, Fukuoka University*) ○Haruna Okuma,[1] Takaaki Miyazaki,[1] Osamu Hayashida[1]

Water-soluble cyclophanes are typical host molecules capable of providing hydrophobic binding sites for guest-binding. On the other hand, guanidyl groups of arginine residues play an important role in molecular recognition of both naturally occurring enzymes and receptors. On these grounds, we have prepared a water-soluble cyclophane by introducing three ammonium and guanidyl groups as polar side chains as well as a fluorescent pyrene moiety into a rigid cyclophane skeleton (**N3** and **G3**, respectively). In addition, an analogous pyrene-appended cyclophane having six ammonium groups (**N6**) was designed and prepared. Guest-binding affinities of the hosts toward anionic fluorescent guests will be also discussed.
Keywords : Water-soluble host; Cyclophane; Guanidyl group; Pyrene

大環状シクロファンは、ゲスト捕捉能をもつ人工ホストとして知られている。その中でもアザシクロファンは、窒素原子を介して様々な機能性側鎖を分子外部に導入できることから、ゲストに対する分子認識や保護、可溶化、薬物ターゲティングなどに利用されている。我々は分子外部にカチオン性側鎖であるアンモニウム基と蛍光基であるピレン部位を導入したシクロファン（**N3**）を開発している。今回は酵素や受容体などの結合部位において重要な役割を担っているアルギニン側鎖のグアニジル基に着目して、複数のグアニジル基による分子認識が可能な蛍光性シクロファンを開発することにした。具体的には、**N3** に対してグアニジニル化剤である 1-アミジノピラゾール塩酸塩を作用させてグアニジル基を 3 箇所に導入した蛍光性シクロファン（**G3**）を合成した（Fig.1）。同定は ^{1}H および ^{13}C NMR、MALDI-TOF MS で行った。さらに、**N3** の側鎖を分岐化して 6 つの末端アンモニウム基を有する蛍光性シクロファン（**N6**）の合成も試みた。これらの合成と複数のカチオン性基とピレン基を有する水溶性シクロファンのゲスト分子に対する分子認識や捕捉挙動などについて報告する。

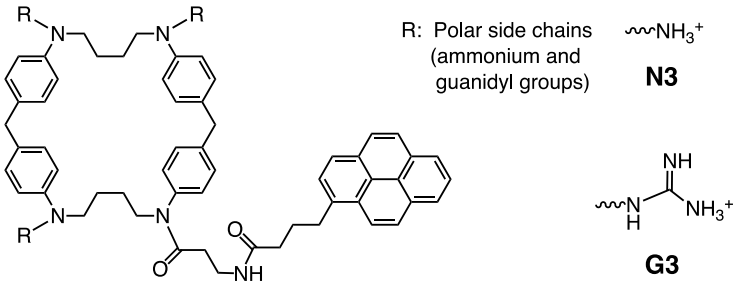


Fig. 1 Molecular design of cationic and water-soluble cyclophanes having a pyrene moiety.

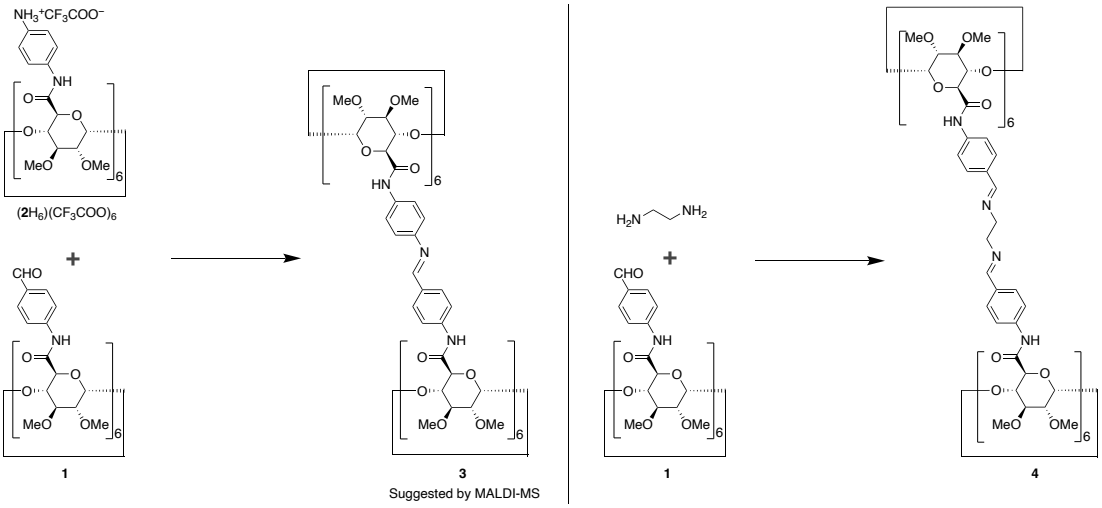
© The Chemical Society of Japan

イミン結合を利用したアミドシクロデキストリン多量体の合成検討

(筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]) ○遠藤 智也[1]、中村 貴志[2]
Synthetic Study of Amide Cyclodextrin Oligomers Utilizing Imine Bonds ([1]*School of Science and Engineering*, *University of Tsukuba*, [2]*Institute of Pure and Applied Sciences*, *University of Tsukuba*) ○Tomoya Endo,[1] Takashi Nakamura[2]

Amide cyclodextrins (amide CDs) are cyclodextrin derivatives whose amide groups are connected to 5 position of pyranose rings, and they recognize anions by multipoint hydrogen bonds with amides. Aiming at creating functional molecules that exhibit recognition property utilizing multiple amide CD units, we have investigated the synthesis of amide cyclodextrin oligomers in this study, which are formed by linking an amide CD with 4-formylphenyl group **1** and that with 4-aminophenyl group **2**, via imine bonds as dynamic covalent bonds. As a result, a dimer **3** was observed in MALDI TOF-MS. Moreover, we succeeded in the synthesis of a homo dimer **4** of amide CD by the reaction of formyl derivative **1** and ethylenediamine.
Keywords : Supramolecular Chemistry, Oligomers, Cyclodextrins, Imine Bonds, Amides

アミドシクロデキストリン (アミド CD) は、ピラノース環の 5 位にアミド基が結合した CD 誘導体であり、アミド基との多点水素結合でアニオンを認識する [1–3]。本研究で我々は、複数のアミド CD 部位を活かした認識能を示す機能性分子の創出を目指し、4-ホルミルフェニル基をもつアミド CD **1** と 4-アミノフェニル基をもつアミド CD **2** を動的共有結合であるイミン結合で連結した多量体の合成を検討した。結果として、MALDI TOF-MS で二量体 **3** に帰属される化合物が観測された。また、ホルミル体 **1** とエチレンジアミンを反応させることで、アミド CD のホモ二量体 **4** の合成に成功した。



1) T. Nakamura, S. Yonemura, T. Nabeshima, *Chem. Commun*. **2019**, *55*, 3872.
2) S. Yonemura, T. Nakamura, T. Nabeshima, *Chem*. *Lett*. **2020**, *49,* 493.
3) T. Nakamura, S. Yonemura, S. Akatsuka, T. Nabeshima, *Angew. Chem*. *Int. Ed.* **2021**, *60*, 3080.

© The Chemical Society of Japan

非対称星型分子の合成と STM による測定

(奈良先端科学技術大学院大学 [1]、国立研究開発法人物質・材料研究機構 [2]、長崎大学 [3]、トゥールーズ大学 [4]) ○関 颯汰 [1]、尾本 賢一郎 [3]、川井 茂樹 [2]、Gwénaël Rapenne[1,4]
Synthesis and STM Observation of Dissymmetric Star-shaped Molecules (Nara Institute of Science and Technology[1], National Institute for Materials Science[2], Nagasaki University[3], University of Toulouse[4]) ○ Sota Seki[1], Kenichiro Omoto[3], Shigeki Kawai[2], Gwénaël Rapenne[1,4]

Pentaphenylcyclopentadienyl derivatives have been reported to act as molecular gears on metal substrates for propagating rotational motion up to three consecutive molecules[1)]. Optimization of the intermolecular distance and orientation of molecular assemblies will affect the efficiency of molecular gears, however the relationship between the molecular structure and its supramolecular arrangement on the surface is not clear, especially for pentagonal molecules due to their symmetry.

In this study, methyl and fluoro groups were introduced at the *m*-position to clarify how the size and polarity of the functional groups at this unconventional substitution position affect the molecular assembly. STM showed that the monolayer arrangement depends on the substrates and the deposition conditions. Molecule with methyl group (**1**) formed a periodical structure but orientationally permuted 2D crystal（**Figure 1**）. In this presentation, the various 2D assemblies formed by molecules **1** and **2** will be discussed in detail based on STM images.

Keywords : Two-dimensional crystal; Cyclopentadienyl derivatives; Scanning Tunneling Microscope

シクロペンタジエニル誘導体は金属基板上において整列することで最大 3 分子の分子歯車として運動を伝搬した例が報告されている [1)]。集合体中の分子間距離や配向は分子歯車としての効率に影響を与えると考えられるが、シクロペンタジエニル誘導体のような 5 回対称分子においては分子構造と集合体構造の相関は明らかではない。

本研究では先行例とは異なる置換位置における官能基のサイズや極性の違いが集合体構造にどのような影響を与えるかを明らかにすることを目的とし、メタ位にメチル基(**1**)およびフルオロ基(**2**)を導入したシクロペンタジエニル誘導体を合成した。STM 観察より、導入された置換基の種類や蒸着条件によって異なる集合構造を形成することが分かった。特に分子 **1** では Ag(111)上で分子の中心位置が周期的である一方、分子の配向の乱れた二次元結晶が形成された(**Figure 1**)。本発表では分子 **1** および **2** が示す多様な二次元集合体について STM 像を元に詳しく議論する。

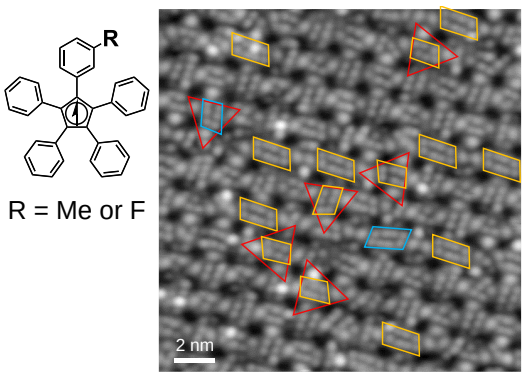


Figure 1. Molecular structure (**1**: R = Me, **2**: R = F) and 2D assembly formed by **1** on Ag(111) surface

1) a) F. Moresco et.al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 6892-6899, b) G. Rapenne et.al., *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12019-12031.

© The Chemical Society of Japan

アルコキシ基とヒドロキシ基の置換パターンが異なるトリフェニレン誘導体の固液界面における自己集合構造

(明大院理工[1]・明大理工[2]) ○潘 王杰[1]・前田 松祐[1]・田原 一邦[2]

Self-Assembled Structures Formed by Triphenylene Derivatives with the Different Substitution Patterns of Alkoxy and Hydroxy Groups at the Liquid/Solid Interfaces.

([1]*Graduate School of Science and Technology, Meiji University,* [2]*School of Science and Technology, Meiji University*) ○Wangjie Pan,[1] Matsuhiro Maeda,[1] Kazukuni Tahara[2]

Construction and structural control of self-assembled molecular networks (SAMNs) at the liquid/solid interface are subject of intense interest because of perspective applications in the field of nanotechnology and nanoscience. In this context, SAMN formed by a triphenylene derivative having six long alkoxy groups on graphite was reported. We herein investigated the self-assembly of four triphenylene derivatives **1**–**4** having different numbers and positions of long-chain alkoxy groups and hydroxy groups at the interfaces between the organic solvent and graphite using scanning tunneling microscopy. Moreover, we investigated the effect of the sort of the solvent and a solute concentration on the self-assembled structures. As a result, various structures were formed depending on the differences in molecular structural features.

Keywords : Self-assembled molecular networks; Scanning tunneling microscopy; Liquid/solid interfaces

近年、固液界面での自己集合分子ネットワーク (SAMN) の構築と構造制御は、ナノテクノロジーやナノサイエンス分野での応用の潜在性から興味を集めている[1)]。その一環として、過去に、グラファイト上で六つの長鎖アルコキシ基をもつトリフェニレンが形成する SAMN が報告されている[2)]。今回、我々は置換する長鎖アルコキシ基とヒドロキシ基の数と位置が異なる四つのトリフェニレン誘導体 (Figure 1a) のそれぞれについて、溶媒の種類と溶質濃度が固液界面での SAMN 構造に与える影響を走査型トンネル顕微鏡 (STM) により調査した (Figure 1b)。その結果、アルコキシ基とヒドロキシ基の数と位置により分子間の相互作用が変化して、多様な構造が形成されることが分かった。

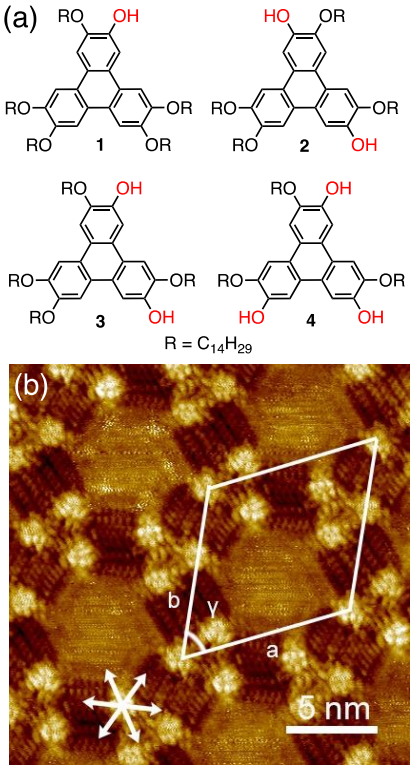


Figure 1. (a) Four triphenylene derivatives **1**–**4**. (b) STM image of SAMN formed by compound **4**.

1) Goronzy, D. P. et al. *ACS Nano* **2018**, *12*, 7445.
2) Bai, C.-L. et al. *ChemPhysChem* **2001**, *12*, 750.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

２位及び６位修飾 α-CD による超分子構造体の作製とその利用

（阪大院工 [1]）○宮坂萌々香 [1]・石田遥也 [1]・重光孟 [1]・木田敏之 [1]

Preparation and Applications of Supramolecular Structures from Dimethylated α-Cyclodextrin

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Momoka Miyasaka,[1] Haruya Ishida,[1] Hajime Shigemitsu,[1] Toshiyuki Kida[1]

Cyclodextrins (CDs) can incorporate guest molecules of the appropriate size and shape. CDs can also regularly assemble intermolecularly through hydrogen bonding between hydroxyl groups on the upper and lower rims of their rings. Supramolecular structures consisting of channel-type assemblies of CD molecules that can selectively incorporate specific molecules into their cavities have attracted much research interest in their fabrication and use. We present here various supramolecular structures formed from 2,6-*O*-dimethylated α-CD. The morphology of the supramolecular structures varied with changes in the concentration of 2,6-*O*-dimethylated α-CD solution and the presence of the guest molecules.

Keywords : Cyclodextrin; Methylation; Channel-type Assembly; Supramolecular Structures; Guest Inclusion

シクロデキストリン (CD) は空孔の形と大きさに合う分子を取り込む性質を持つ。また、環骨格の上下に多数の水酸基を持ち、それら水酸基同士の水素結合を利用して分子間で規則的に集合することができる。特に、CD 分子が一直線上に並んだチャンネル型集合体はその貫通孔に特定の分子を選択的に取り込むことができることから、それらから構成される超分子構造体の作製とその利用についての研究が注目を集めている [1)]。本研究では、2 位と 6 位をメチル化した 2,6-*O*-ジメチル化 α-CD から形成される様々な超分子構造体の形態及びそれを構成する CD 分子の集合様式について明らかにした。

種々の濃度の 2,6-*O*-ジメチル化 α-CD のクロロホルム溶液を室温でヘキサン中に滴下後 24 時間静置した時、ロッド状あるいは六角形プレート状のマイクロ構造体が形成されることがわかった。これらの構造体の形態は 2,6-*O*-ジメチル化 α-CD/クロロホルム溶液の濃度に依存し、75 mg/mL 以上の濃度ではロッド状構造体が、50 mg/mL 以下の濃度では六角形プレート状構造体が選択的に生成した (Figure 1)。XRD 測定により、これらの構造体はいずれも 2,6-*O*-ジメチル化 α-CD 分子の head-to-tail 型集合体から構成されていることが明らかになった。本系に脂肪酸エステルゲストを共存させた時に形成される超分子構造体の形態ならびに CD 分子の集合様式についても検討した。

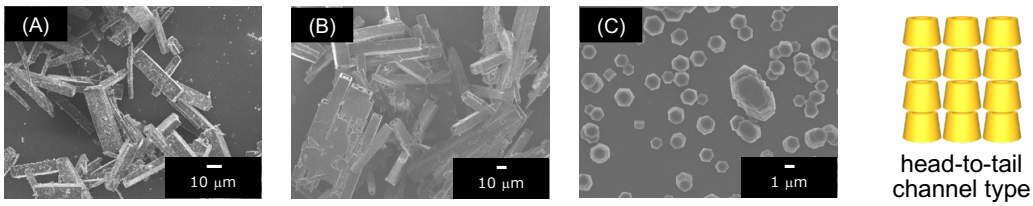


Figure 1. SEM images of supramolecular structures formed by mixing a 2,6-*O*-dimethyl α-CD/chloroform solution of various concentrations and hexane: (A) 200 mg/mL, (B) 75 mg/mL, and (C) 50 mg/mL.

1) H. Shigemitsu, T. Kida, *Polym. J.*, **2018**, *50*, 541–550.

© The Chemical Society of Japan

3 位と 17 位に様々なアルキルエステルを有するクロロフィル誘導体の固体状態ならびに物理的刺激下における集積挙動の変化

(龍谷大先端理工) ○山田 皓貴・宮武 智弘

Synthesis and optical properties of chlorophyll derivatives possessing esterified long alkyl chains at the 3- and 17-positions (*Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku University*) ○Koki Yamada, Tomohiro Miyatake

Chlorophylls are found in photosynthetic organisms and play important roles in the early events of photosynthesis. Many kinds of chlorophyll derivatives have been prepared and they often exhibit specific optical properties especially in their aggregated state. Here we prepared chlorophyll derivatives possessing esterified long alkyl chains at the 3- and 17-positions, and their optical properties were examined in neat conditions.

Keywords : Chlorophyll, Self-Aggregation, Optical Properties

クロロフィル類は天然に存在するテトラピロール色素であり、生体内では多くのクロロフィル分子が組織化され、色素間相互作用を発現して特異的な光吸収特性を示している。また一般にアルキル鎖を有する環状 π 共役分子は分子間の π—π 相互作用を利用しながら安定な分子集積体を構築する。本研究では天然より抽出したクロロフィル-*a* を改変し、2 本のアルキル鎖を導入した誘導体について、その色素間相互作用ならびに分光学的特性について検討した。

まず、クロロフィル-*a* を原料として 3 位と 17 位の側鎖にドコシルエステルを有するクロロフィル誘導体 **1**(図 1)を合成した。誘導体 **1** の固体粉末は DSC 測定において 47℃に融解ピークを示し、50～70℃の間に相転移に伴う複数のピークを与えた。粉末状態の **1** をガラス板で挟み、加温により融解させた後に、冷却させることによりフィルムを作成した。クロロホルム溶液中で **1** は 685 nm に Qy 吸収帯を示すのに対して、フィルム状態の **1** は色素間相互作用により 700 nm に長波長シフトした Qy 帯を示し、その波長領域に S 字型の CD シグナルを与えた。このフィルムを 75℃まで加温して融解させると **1** は長波長シフトした吸収帯を示しながら、その CD シグナルを消失させた。つぎに 66℃にて、**1** を挟んだ 2 枚のガラス板をこすり合わせると再び S 字型の CD シグナルを示すことがわかった。以上のことから、クロロフィル誘導体 **1** は外部からの刺激に応答してその分光学的な特性を変化させることがわかった。

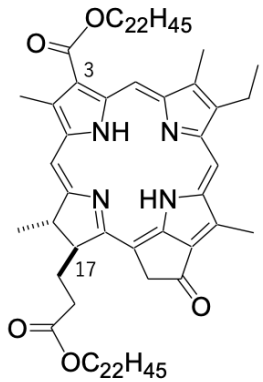


図 1. クロロフィル誘導体 **1** の構造

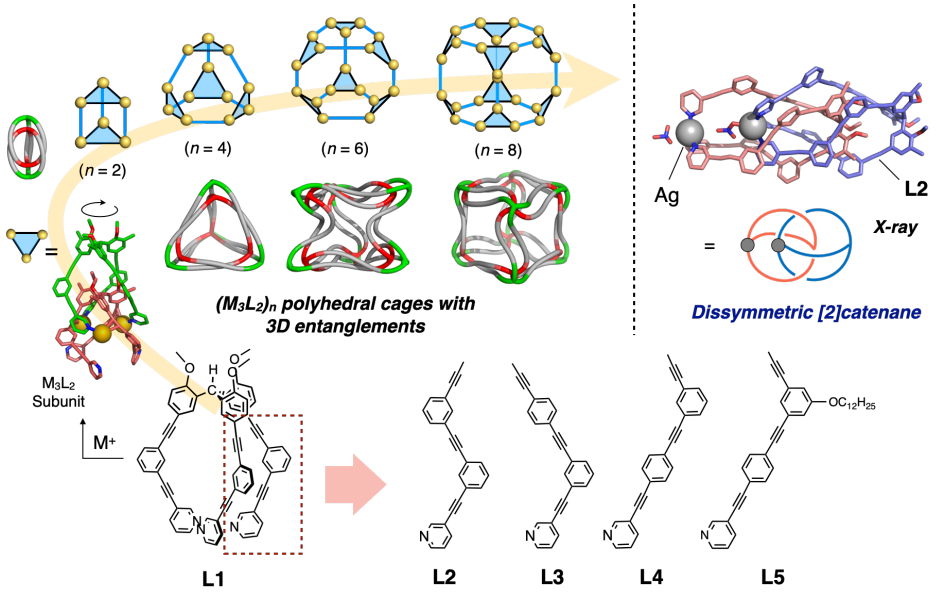
© The Chemical Society of Japan

腕部分を種々改変したトリアリールメタンの配位自己集合

（群馬大理工[1]・群馬大院理工[2]）○小林 将也[1]・中村 洋介[2]・堂本 悠也[2]
Coordination Self-Assembly of Triarylmethanes Modified with Their Arm Moieties ([1]*School of Science and Technology, Gunma University*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Masaya Kobayashi,[1] Yosuke Nakamura,[2] Yuya Domoto[2]

We have recently developed the construction of highly entangled 3D polyhedral cages utilizing the cooperative acetylene π-coordination[1,2]. Here, we will present the synthesis of novel triarylmethane ligands with modified arm moieties and their self-assembly with Ag(I) ions targeting at the unexplored 3D topologies.
Keywords : Acetylene; Supramolecule; Self-assembly; Interlocked compound; Porous complex

複雑な 3 次元分子骨格の自在構築に向けて、共有結合に基づく有機合成を補完する手法として、金属配位に駆動された自己集合技術が開拓されてきた。我々は最近、アセチレン･･･金属間のπ配位が他種配位結合と柔軟に協働することを利用した、サブユニットのオリゴマーからなる 3 次元空孔分子群の構築を開拓している [1)]。一連の $(M_3(\mathbf{L1})_2)_n$ 組成(M = Ag(I), Cu(I))の空孔分子群における多面体骨格が、3 次元的な「絡まった」構造を有することを明らかとするとともに、対アニオン交換による構造の巨大化や分子絡まり構造の部分的な改変も達成している [2)]。本研究では、ナノ空孔分子のさらなる 3 次元トポロジー改変を目指し、トリアリールメタン型配位子 **L1** の腕部分を種々改変した新規配位子 **L2–L5** を設計、合成した。これら配位子群と銀(I)イオンの配位自己集合について検討を行ったところ、例えば **L2** からは非対称構造を示す [2]カテナン$(\mathrm{Ag}\mathbf{L2})_2$ が形成された。また、**L3** および **L4** においては錯形成時の沈殿が問題となったが、溶解性を改善した **L5** においては銀塩との自己集合による新規ディスクリート錯体の形成が ^{1}H NMR より示唆された。



1) Y. Domoto, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *466*, 214605.
2) Y. Domoto, M. Abe, G. R. Genov, Z. Yu, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202303714.

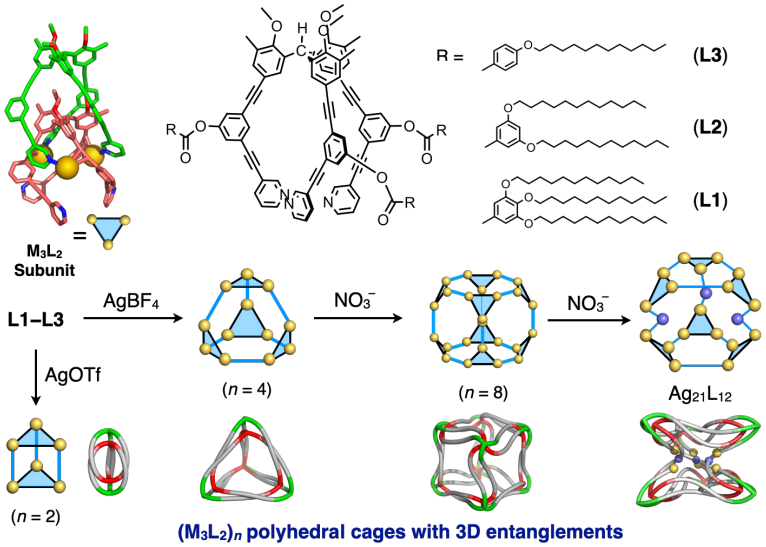
© The Chemical Society of Japan

高度に絡まったアセチレン配位型多面体構築の立体効果による制御

(群馬大理工[1]・群馬大院理工[2]) ○中林 蓮[1]・中村 洋介[2]・堂本 悠也[2]
Steric Control over Self-Assembly of Highly Entangled Polyhedral Complexes via Acetylene Coordination ([1]*School of Science and Technology, Gunma University*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Ren Nakabayashi,[1] Yosuke Nakamura,[2] Yuya Domoto[2]

We have recently investigated the construction of highly entangled 3D coordination cages utilizing the cooperative acetylene π-coordination. In this presentation, we will discuss the steric control over their self-assembly processes by changing steric bulkiness of the triarylmethane ligands equipped with linear or branched side chains.
Keywords : Acetylene; Supramolecule; Self-assembly; Molecular entanglement; Steric effect

我々は最近、アセチレン･･･金属間のπ配位が他種配位結合と柔軟に協働することを利用した 3 次元空孔分子群の構築を開拓している[1]。今回、高度に絡まった構造を有するナノ空孔の自己集合における、配位子のかさ高さによる制御を目的として、種々の直鎖あるいは枝分かれ側鎖を導入したトリアリールメタン型配位子 **L1–L3** を合成した。**L1–L3** と AgOTf の自己集合では$(Ag_3L_2)_2$ 錯体が生じたのに対し、$AgBF_4$ を用いた場合は **L2**, **L3** については$(Ag_3L_2)_4$ が形成し、さらに硝酸イオンへのアニオン交換[2]を行うことで$(Ag_3L_2)_8$ および $Ag_{21}L_{12}$ へと段階的に変換が進行した。一方で **L1** では高次の多面体錯体は形成されなかった。本発表では、一連の自己集合過程における中間体形成などに対する立体効果について議論するとともに、**L1–L3** を混合することで立体効果を微細調節する試みについても報告する。



1) Y. Domoto, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *466*, 214605.
2) Y. Domoto, M. Abe, G. R. Genov, Z. Yu, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202303714.

© The Chemical Society of Japan

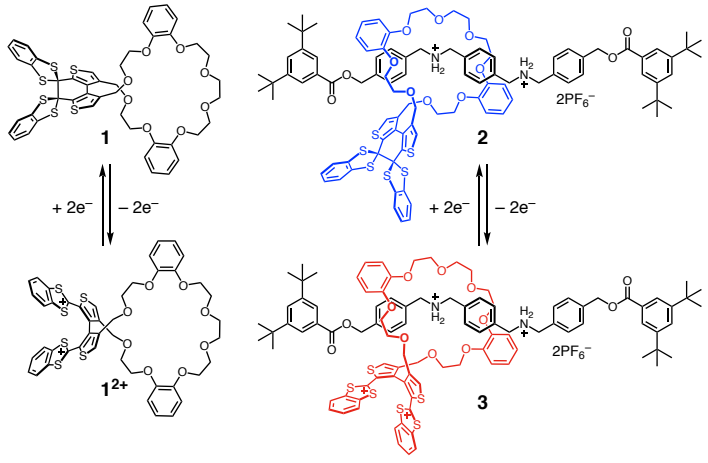
酸化還元応答性大環状クラウンエーテルとジアンモニウムカチオンからなるロタキサンの合成と性質

（信州大理）壁谷 菜月・○太田 哲
Synthesis and Properties of a Rotaxane Composed of a Redox-responsive Macrocyclic Crown Ether and a Diammonium Cation (*Faculty of Science, Shinshu University*) Natsuki Kabeya, ○Akira Ohta

We previously reported the synthesis and redox properties of a rotaxane composed of redox-responsive macrocyclic crown ether **1**/**1**$^{2+}$ and a secondary ammonium cation. In the present work we designed and synthesized a rotaxane consisting of a diammonium axle and **1**/**1**$^{2+}$. It is expected that the translational motion of the ring on the axle can be controlled by the change in the effective cavity size of the crown ether ring upon redox reactions. Rotaxane **2** was synthesized by an end-capping method. The cyclic voltammogram of **2** indicated that the interconversion between **2** and **3** undergoes reversibly. Chemical oxidation of **2** gave the oxidized form **3** in 89% yield. VT NMR measurements for **2** and **3** suggested that there is no significant difference in the shuttling rate of the ring component between them.
Keywords : Rotaxane; Crown Ether; 1,3-Benzodithiole; Redox Property

我々は以前、酸化還元応答性大環状クラウンエーテル **1**/**1**$^{2+}$ と第二級アンモニウムカチオンからなるロタキサンの合成と酸化還元挙動について報告した[1]。今回、2つのアンモニウムカチオン部位を有する軸状分子と **1**/**1**$^{2+}$ からなるロタキサン **2**/**3** を設計した。ロタキサン **2**/**3** では、酸化還元に伴う環状分子の実効的な空孔径の変化によって、軸上における環成分の並進運動を制御できると期待される。本発表では、ロタキサン **2**/**3** の合成、酸化還元挙動およびシャトリング挙動について報告する。

ロタキサン **2** の合成は末端封止法によって行った。**2** のサイクリックボルタモグラムは **2** と **3** の間での相互変換が可能であることを示した。また、**2** を 2当量のアミニウム塩で酸化すると **3** が収率 89%で得られた。ロタキサン **2** と **3** のシャトリング挙動を温度可変NMRで調べた結果、両者間で有意な差は認められなかった。これは、シャトリングにおいて軸状分子中央のベンゼン環による立体障害が小さいためと考えられる。



1) 壁谷菜月, 太田 哲, 日本化学会第 102 春季年会, **2022**, P2-1vn-14.

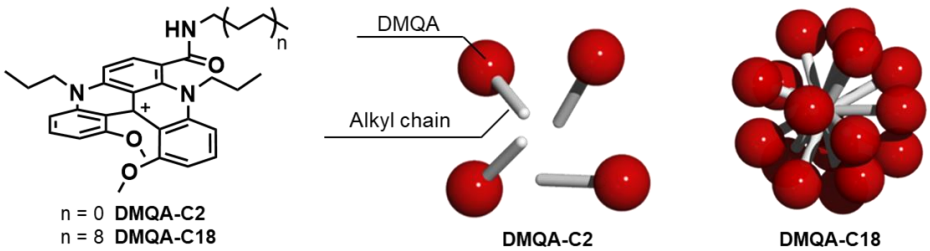
© The Chemical Society of Japan

安定カルボカチオン分子の自己集合による超分子光触媒の創製と機能

（阪大院工）○飯室 祐也・重光 孟・山本 紗玖楽・木田 敏之
Development and functions of supramolecular photocatalysts formed by self-assembly of stable carbocation molecules (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Yuya Imuro, Hajime Shigemitsu, Sakura Yamamoto, Toshiyuki Kida

Photocatalysts have attracted much attention as an important material for clean energy generation. We have discovered that non-photocatalytic dye molecules acquire photocatalytic activity *via* self-assembly. Supramolecular photocatalysts employing xanthene and cyanine dyes have successfully demonstrated hydrogen evolution and organic oxidation reactions in water. However, their photo-durability and catalytic activity remain low. In this study, we report a supramolecular photocatalyst based on dimethoxyquinacridine (**DMQA**), a stable carbocation molecule. The **DMQA** supramolecular photocatalyst is anticipated to produce stable radical species after photoirradiation, and its stability and catalytic ability is expected to be quite high. In this presentation, we discuss the photophysical properties and catalytic activity of the supramolecular assemblies formed by the **DMQA** derivatives.
Keywords : Supramolecular assembly; Self-assembly; Photocatalyst; Carbocation; Quinacridine

光触媒は、クリーンなエネルギー創出のための重要なマテリアルとして注目を集めている。我々はモノマー状態では光触媒活性を有していない色素分子が、自己集合することで活性を獲得することを見出し、これを超分子光触媒と称して研究を行っている。[1] これまでにキサンテンやシアニン色素を利用した超分子光触媒を創製し、水中における水素発生や有機酸化反応に成功してきたが、耐久性および触媒能が低いことが課題であった。本研究では、安定なカルボカチオン分子であるジメトキシキナクリジン（**DMQA**）による超分子光触媒の創製を行った。**DMQA** は、光照射後に安定なラジカル種が発生すると期待され、その超分子光触媒は優れた耐久性と触媒能が見込まれる。本発表では、**DMQA** 誘導体が水中で形成される超分子集合体の光物性と触媒活性について報告する。



1) H. Shigemitsu, Y. Tani, T. Tamemoto, T. Mori, X. Li, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Kida, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11843.

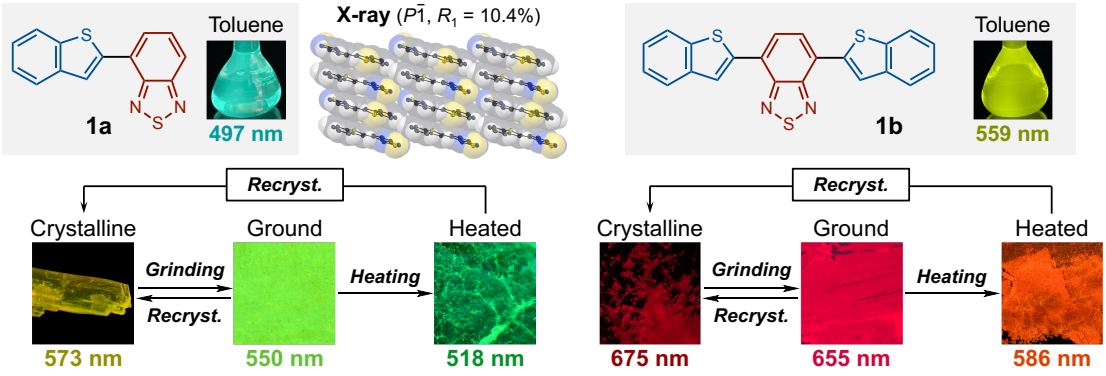
© The Chemical Society of Japan

ベンゾチエニルベンゾチアジアゾール誘導体のメカノクロミック発光特性

(横浜国大理工[1]・JST さきがけ[2]) ○古川 陽斗[1]・伊藤 傑[1,2]
Mechanochromic Luminescence Properties of Benzothienylbenzothiadiazole Derivatives ([1]*College of Engineering Science, YOKOHAMA National University*, [2]*PRESTO, JST*) ○Haruto Furukawa,[1] Suguru Ito[1,2]

We have reported versatile mechanochromic luminescence based on a molecular design where an electron-donating heteroaromatic ring is directly substituted for an electron-accepting benzothiadiazole ring. In this study, benzothiophene-substituted benzothiadiazole derivatives have exhibited hypsochromic luminescence shifts in response to mechanical stimuli and heating. The emission color of yellow-emissive crystals of monosubstituted **1a** changed to yellowish green upon grinding, and then to green upon heating. Disubstituted **1b** also changed its luminescence color from deep red to red upon grinding, and to orange upon heating.
Keywords: *Organic Crystal; Solid-State Luminescence; Fluorescent Molecule; Mechanochromic Luminescence; Intramolecular Charge Transfer*

我々は、種々のドナー性複素環をアクセプター性ベンゾチアジアゾール環に直接置換する分子設計に基づき、機械的刺激に応答して多彩に発光色が変化するメカノクロミック発光(MCL)を実現している[1)]。今回、ベンゾチオフェン環をドナーとするベンゾチアジアゾール誘導体 **1** の発光色が、機械的刺激と加熱に応答して段階的に短波長化することを見出した。一置換体 **1a** は、トルエン溶液中で水色(λ_{em} = 497 nm)に発光したが、結晶状態では平面配座の分子が head-to-tail 型でスタッキングしており、黄色(λ_{em} = 573 nm)に発光した。結晶状態の **1a** をすり潰すと、発光色は黄緑色(λ_{em} = 550 nm)に変化し、さらに加熱すると緑色(λ_{em} = 518 nm)に変化した。二置換体 **1b** も同様に、溶液中(λ_{em} = 559 nm)よりも長波長の深赤色発光(λ_{em} = 675 nm)を示す結晶をすり潰して加熱すると、発光色は赤色(λ_{em} = 655 nm)、橙色(λ_{em} = 586 nm)へと順次変化した。



1) S. Ito, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 649 (review).

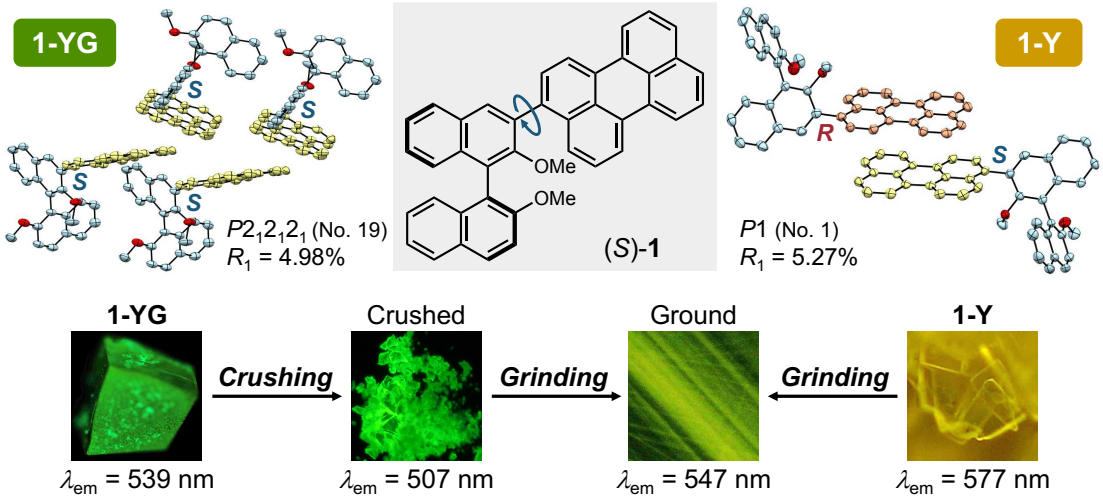
© The Chemical Society of Japan

ペリレン置換ビナフトール誘導体の結晶構造と発光特性

（横浜国大院理工[1]・JST さきがけ[2]）○矢野 理子[1]・伊藤 傑[1,2]
Crystal Structure and Luminescence Properties of Perylene-Substituted Binaphthol Derivatives
([1]*Graduate School of Engineering Science, YOKOHAMA National University*, [2]*PRESTO, JST*)
○Riko Yano,[1] Suguru Ito[1,2]

Controlling the formation of polymorph is important because the luminescence color of organic molecular crystals varies significantly depending on the molecular conformation and intermolecular interactions. Herein, we synthesized a binaphthol derivative (*S*)-**1** substituted with perylene ring at the 3-position. After examining the crystallization of (*S*)-**1** using various solvents, two polymorphic crystals were obtained. Solvate crystals **1-YG** containing MeCN showed yellow-green emission, whereas solvate-free crystals **1-Y** showed yellow emission. In both cases, mechanical stimuli induced a transition to a yellow-green-emissive state.
Keywords : Solid-State Luminescence; Organic Crystals; Polymorphism

有機分子結晶の発光色は、分子の立体配座や分子間相互作用に応じて大きく変化するため、結晶多形の生成を制御することは重要である[1)]。今回、ペリレン環を 3 位に置換したビナフトール誘導体(*S*)-**1** を合成し、種々の溶媒を用いて結晶化することで、発光色の異なる 2 種類の結晶を得た。アセトニトリルを等モル量含む結晶 **1-YG**(空間群 $P2_12_12_1$)は、ペリレン環とナフタレン環との間のキラル軸が *S* の立体配置となるジアステレオマーのみから構成されており、黄緑色(λ_{em} = 539 nm)に発光した。一方、溶媒分子を含まない結晶 **1-Y**(空間群 *P*1)では、キラル軸が *S* と *R* のジアステレオマーがペリレン環同士で積層しており、黄色(λ_{em} = 577 nm)に発光した。結晶 **1-YG** に機械的刺激を加えると、発光波長は短波長化した後に長波長化した。すなわち、**1-YG** を粉砕すると発光色は緑色(λ_{em} = 507 nm)になり、強く擦ると発光色は黄緑色(λ_{em} = 547 nm)に変化した。結晶 **1-Y** も同様に、強く擦ると発光色は黄緑色になった。



1) Ito, S. *CrystEngComm* **2022**, *24*, 1112 (review).

© The Chemical Society of Japan

フタロシアニン・ポルフィリン発光体からの円偏光電界発光 (CPEL)

（近畿大学[1]・大阪公立大学[2]・日本分光株式会社[3]）鈴木 聖香[1]・山本 優太[1]・志倉 瑠太[2]・鈴木 仁子[3]・八木 繁幸[2]・○今井 喜胤[1]
Circularly polarized electroluminescence (CPEL) from phthalocyanine and porphyrin luminescent materials ([1]*Graduate school of science and engineering. Kindai University*, [2]*Graduate school of engineering, Osaka Metropolitan University*, [3]*JASCO*) Seika Suzuki,[1] Yuta Yamamoto,[1] Ryuta Shikura,[2] Satoko Suzuki,[3] Shigeyuki Yagi,[2] ○Yoshitane Imai[1]

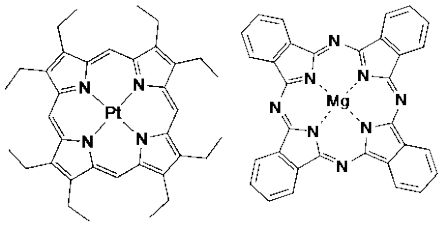
Circularly polarized organic light-emitting diodes (CP-OLEDs) were prepared using achiral phthalocyanine and porphyrin luminophores. By applying an external magnetic field and voltage to these CP-OLEDs, magnetic circularly polarized electroluminescence (MCPEL) from these CP-OLEDs was successfully extracted.

Keywords : Circularly polarized electroluminescence (CPEL), *Circularly polarized luminescence (CPL), CP-OLED*, *Phthalocyanine, Porphyrin*

円偏光発光(Circularly polarized luminescence: CPL)は、基本的に、キラルな発光体から取り出すことができるが、外部磁場を印加することによっても、円偏光発光を生じさせることが可能である。これを磁気円偏光発光(Magnetic circularly polarized luminescence: MCPL)という。MCPL の大きな特徴は、外部磁場という物理的刺激を用いるため、発光体にキラリティーが無くても CPL を生み出すことができきる点である

当研究室では、有機 EL ディスプレイ用の燐光材料として利用可能なイリジウム錯体、白金錯体、TADF 発光体に注目し、外部磁場を印加することで、RGBY のマルチカラーMCPL の発現に成功している。[1)]

本研究では、Platinum octaethylporphyrin (**Pt-OEP**)を発光層に組み込み込んだ磁気円偏光有機発光ダイオード(MCP-OLED)と、Magnesium phthalocyanine(**Pc-Mg**) を発光層に組み込み込んだ MCP-OLED を作成した。続いて、電圧と外部磁場を印加することで、それらデバイスの磁気円偏光電界発光(MCPEL)特性について検討した。Pt-OEP を発光層に含む MCP-OLED からは、$|g_{MCPEL}|10^{-3}$ オーダーで、赤色の MCPEL を取り出すことに成功した。さらに、Pc-Mg を発光層に含む MCP-OLED からは、$|g_{MCPEL}|10^{-3}$ オーダーで、近赤外の MCPEL を取り出すことに成功した。



Pt-OEP **Pc-Mg**

以上、Pt-OEP および Pc-Mg を発光層に組み込んだ MCP-OLED の開発に成功した。

1) *ChemPhotoChem.,* **5** (2021) 969. *ChemPhotoChem.*, **6** (2022) e202100253. *Org Electron.*, **119** (2023) 106814. *Org Electron.*, **122** (2023) 106893. *Front. Chem. Nanoscience.* **11** (2023) 1281168.

© The Chemical Society of Japan

π共役を拡張したチエノチオフェン環を有するジアリールエテンの合成と光物性

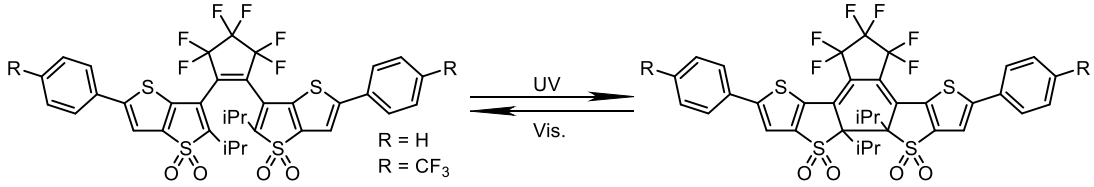
（立教大学[1]）○古仙 愛美[1]・金子 響[1]・西村 涼[1]・森本 正和[1]

Synthesis and Photophysical Properties of Diarylethene having Thienothiophene Rings with Extended π-Conjugation. ([1]*Rikkyo University*) ○Manami Furusen,[1] Hibiki Kaneko,[1] Ryo Nishimura,[1] Masakazu Morimoto[1]

When the diarylethene (DAE) molecules are packed in the antiparallel conformation and have the short distance between the reactive carbon atoms (< 4.2 Å) in crystal, the photocyclization reaction in the single-crystalline phase can proceed. However, there are few reported examples of Turn-on mode fluorescent DAE single crystals. In this study, we found that DAEs having benzothiophene dioxide, which are known to exhibit Turn-on mode fluorescence switching in solution, have the distance around 4.2 Å between the reactive carbon atoms in the stable structure due to the steric hindrance between the hydrogen atom at 4-position of the benzothiophene ring and the fluorine atom of the hexafluorocyclopentene ring by quantum chemical calculations. Therefore, we think that by introducing a thienothiophene ring at the aryl position, which has a smaller ring size than benzothiophene and has no hydrogen atom to induce steric hindrance with the fluorine atom, the steric hindrance can be avoided. Hence, we tried to synthesize a photochromic DAE having thienothiophene rings, which is expected to undergo photochromism with Turn-on mode fluorescence switching ability in the crystalline state.

Keywords: photochromism; diarylethene; thienothiophene

結晶状態でアンチパラレル体でパッキングされ、反応点炭素原子間距離が 4.2 Å 以内であるときジアリールエテンは結晶状態でフォトクロミズムを示す[1]が、ジアリールエテン自身の蛍光特性を開環・閉環異性化で変化させる Turn-on 型の蛍光性ジアリールエテン結晶の例は極めて少ない。本研究では、溶液中で Turn-on 型の蛍光スイッチングを示すことで知られるベンゾチオフェンジオキシド骨格をもつジアリールエテンが、ベンゾチオフェン環の 4 位の水素原子とヘキサフルオロシクロペンテン環のフッ素原子の立体障害が原因で、安定構造の反応点炭素原子間距離が 4.2 Å 前後になりやすくなることを量子化学計算により突き止め、それが原因で結晶中でフォトクロミズムを示さないことを見出した。そこで、ベンゾチオフェンよりも環のサイズが小さく、フッ素原子と立体反発を生じうる位置に水素原子を持たないチエノチオフェン環をアリール位に導入することで、立体反発を緩和し、結晶状態でフォトクロミズムを示すパッキングを取りやすくなると考え、以下に示す分子の合成を進めた。



1) S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem Commun.* **2002**, 2804

© The Chemical Society of Japan

化学結合が流動的に変化する新規カゴ型分子の合成検討

（東工大化生研[1]）○横山寛義[1]・嘉山怜央[1]・小阪敦子[1]・庄子良晃[1]・福島孝典[1]
Synthetic Study of a Cage-Type Molecule Undergoing Fluid Bond Shifting ([1]*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.*) ○Hiromichi Yokoyama[1], Reo Kayama[1], Atsuko Kosaka[1], Yoshiaki Shoji[1], Takanori Fukushima[1]

Molecules that exhibit “fluid” structural changes such as bullvalene are called “shape-shifting” molecules. We designed a new molecular system in which the constituent chemical bonds change fluidly while maintaining the molecular shape. The required design to achieve such particular dynamic behavior is a cage-type molecule in which two seven-membered rings are linked together. In this presentation, we will report synthetic approaches toward the target molecule.
Keywords : Shape-Shifting; Degenerated Cope Rearrangement; Bullvalene; Cage Compound

一般的な分子では、骨格を形成する化学結合の組み替えは自発的には起こらない。対照的に、ブルバレンのように化学結合が流動的に変化するような分子は Shape-Shifting 分子と呼ばれる[1)]。ブルバレンは縮退 Cope 転位によって炭素原子の位置が組み替わった等価な構造を生じる。複数の置換基をもつブルバレン誘導体は、溶液中で Shape-Shifting により置換基どうしの相対位置が柔軟に変化するため、ゲスト認識や刺激応答機能の観点から最近注目を集めている[1)]。一方、このような Shape-Shifting は分子骨格の変化を伴うため、分子が緊密にパッキングした凝集状態では起こらない。それに対して本研究では、分子形状を保ちつつ、分子を構成する化学結合のみが流動的に変化する新しい動的分子システムの構築を目指し、縮退 Cope 転位を示すカゴ型構造からなる炭化水素分子の合成に取り組んでいる[2)]。本発表では、新規カゴ型分子の合成検討について報告する。

1) (a) G. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 481. (b) J. F. Teichert, D. Mazunin, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11314.
2) 嘉山怜央, 菓子田惇輝, 庄子良晃, 福島孝典, 第 32 回基礎有機化学討論会, 1P073.

© The Chemical Society of Japan

長い軸分子を導入したロタキサン型超分子メカノフォアの刺激応答特性

（東工大物質理工）○山本 陸・相良 剛光

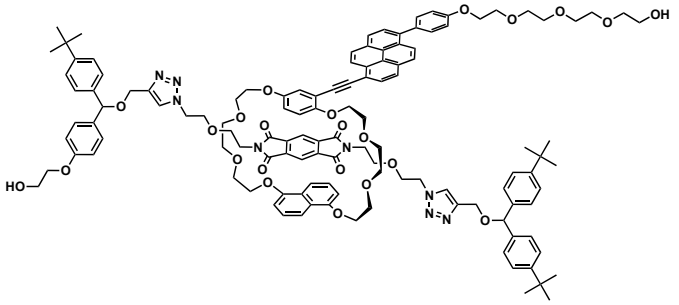
Stimuli-responsive properties of rotaxane-based supramolecular mechanophores having a long rod molecule

(*Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Riku Yamamoto, Yoshimitsu Sagara

Mechanochromic mechanophores are molecular structures that change absorption and fluorescence properties in response to mechanical stimuli. Rotaxane-based supramolecular mechanophores show rapid and reversible changes in fluorescence intensity.[1] The polyurethane elastomer films into which the mechanophores are covalently introduced change their fluorescence intensity when the films are deformed. The emission color can be adjusted by replacing the luminophore introduced into the cyclic molecule.[2] In this study, we synthesized rotaxane-based supramolecular mechanophores having a pyrene group varying the length of the rod molecule. We investigated how extending the length of the rod molecule affects the fluorescence properties of the mechanophores.

Keywords: Mechanophore, Rotaxane, Supramolecular mechanophore, Mechanoresponsive luminescent material

機械的刺激に応答して吸収・蛍光特性変化を示す分子骨格は、メカノクロミックメカノフォアと呼ばれる。ロタキサン型超分子メカノフォアは、機械的刺激に応じて迅速かつ可逆的に蛍光特性変化を示すメカノフォアである[1]。このメカノフォアが導入されたポリウレタンエラストマーは、延伸すると内部のメカノフォアに力が伝達され、蛍光強度が変化する。また、このロタキサン型超分子メカノフォアでは環状分子に導入する蛍光団を変更することによって、蛍光色を調整できる[2]。本研究では、蛍光団としてπ共役が拡張されたピレンを導入したロタキサンと、さらにその軸分子の長さを延長したロタキサンを合成した。軸分子の長さが異なるロタキサンの刺激応答特性を比較し、軸分子の長さがどのように刺激応答特性に影響を及ぼすかを調べた。



1) Y. Sagara, M. Karman, E. Verde-Sesto, K. Matsuo, Y. Kim, N. Tamaoki, C. Weder, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1584.
2) Y. Sagara, M. Karman, A. Seki, M. Pannipara, N. Tamaoki, C. Weder, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 874.

© The Chemical Society of Japan

アゾベンゼン結晶が示す光誘起移動のメカニズム

（筑波大院数理[1]・産総研電子光[2]）○齊川 誠[1,2]・キーガン マギー[1,2]・真部 研吾[2]・齋藤 滉一郎[2]・吉川 佳広[2]・則包 恭央[2,1]

Mechanism of Photo-Induced Crawling Motion of Azobenzene Crystals ([1]*Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba*, [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Makoto Saikawa,[1,2] Keegan McGehee,[1,2] Kengo Manabe,[2] Koichiro Saito,[2] Yoshihiro Kikkawa,[2] Yasuo Norikane[2,1]

A Crystal of 3,3’-dimethylazobenzene exhibits photo-induced crawling motion upon exposure to UV and visible light on solid surface. The photo-induced crawling motion of DMAB analogues has rarely been investigated, and no guidelines for appropriate molecular design to induce the crawling motion have been obtained. In this presentation, we will discuss the mechanism to further understand the crawling motion by comparing the photoresponses of crystals of DMAB and its analogue.

Keywords : Azobenzene; Organic Crystal; Photomechanical Effect; Photomelting; Crystal Crawling

3,3’-ジメチルアゾベンゼン (3,3’-DMAB, Figure 1a) の結晶は、紫外光及び可視光を同時に照射することで基板表面上を移動する (Figure 1b)[1]。我々はこれまでに、基板の表面特性を利用することで結晶の移動速度や形状を制御することに成功した[2]。一方で、3,3’-DMAB 類縁体の光誘起移動はほとんど検討されておらず、光誘起移動を起こすための適切な分子設計の指針は得られていない。今回新たに 4,4’-ジエチルアゾベンゼン (4,4’-DEAB, Figure 1a) の結晶の光誘起移動を試みた。その結果、現行の実験条件において、3,3’-DMAB と比較して移動現象が観察されにくいことがわかった (Figure 1c)。本発表では、これらの結晶の光応答性を比較し、光誘起移動の理解を深めるためのメカニズムを議論する。

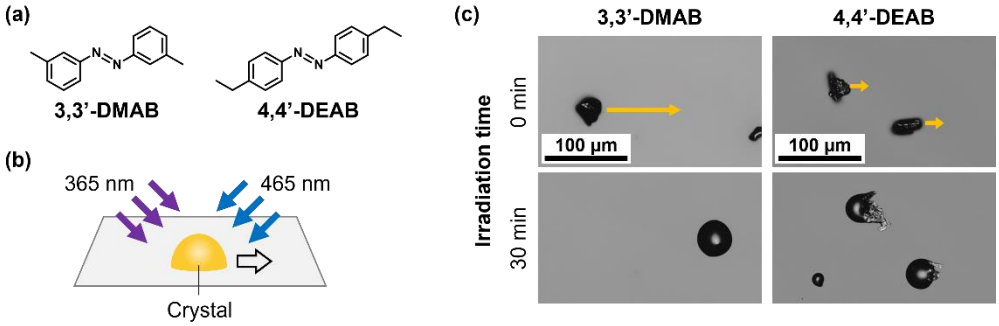


Figure 1. (a) Chemical structure of 3,3’-DMAB and 4,4’-DEAB, (b) Schematic illustration of the crawling motion of the crystal, and (c) Photomicrographs of the crawling motion of the crystals.

1) E. Uchida, R. Azumi, Y. Norikane, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7310.

2) (a) Y. Norikane, M. Hayashino, M. Ohnuma, K. Abe, Y. Kikkawa, K. Saito, K. Manabe, K. Miyake, M. Nakano, N. Takada, *Front. Chem.* **2021**, *9*, 684767. (b) M. Saikawa, M. Ohnuma, K. Manabe, K. Saito, Y. Kikkawa, Y. Norikane, *to be submitted*.

© The Chemical Society of Japan

アクリジン骨格を基盤とした一次元性ダブルウォールナノチューブの構築と固体電子移動反応場としての応用

（東理大理）○岸 寛之・緒方 大二・湯浅 順平

Acridine-based 1D double-wall nanotubes as a scaffold for solid-state electron transfer

(*Fac. Sci., TUS*) ○Hiroyuki Kishi, Daiji Ogata, Junpei Yuasa

In this study, novel supramolecular Zn^{2+} complexes (**1**) were synthesized from bridging ligands ($\mathbf{L_A}$). Crystal structure analysis revealed that **1** are multinuclear double-walled macrocyclic complexes and have a one-dimensional aligned nanotube structure. The structure is rigid and robust, and $\mathbf{L_A}$ has an acridine backbone with excellent electron-accepting ability, which enables the inclusion of electron-donor guest molecules. When carbazole was encapsulated and brought into contact with the solid oxidant $Fe(ClO_4)_3$, the color changed, suggesting that the carbazole was oxidized. Therefore, we considered that this structure could be applied as a solid-state electron transfer reaction field.

Keywords : Supramolecular complex, Acridine, Zinc, Solid-state electron transfer

固体内でのナノスケールの電子移動（ET）は、機能性ナノ材料の設計において重要な要素の一つである。ナノ材料の中でもユニークな構造であるナノチューブは、電子と正孔をナノチューブ内に蓄積させることによって、固有の電子状態を提供する実用的なナノ材料である。しかし、カーボンベースのナノチューブ材料は、アーク放電法や高温などの苛烈な条件で反応させるため、サイズや形状の制御が困難である。そこで、有機分子または金属大環状分子を柱状に配置し、非共有結合を用いてボトムアップ的に合成することで、サイズや形状の制御が容易な結晶系ナノチューブ材料を作製することができる。こうした考えから、現在、ナノチューブを形成する超分子金属錯体の研究が盛んに行われている。[1)]

本研究では、新規架橋配位子 $\mathbf{L_A}$ と Zn^{2+}から新規大環状金属錯体を合成した(**Figure. a**)。単結晶 X 線構造解析から、これらは多核のダブルウォール大環状錯体 **1** を形成し、一次元状に配列したナノチューブ構造を持つことを明らかにした。この構造は一般的な環状錯体と比べて剛直かつ堅牢であり、また $\mathbf{L_A}$ は電子受容能に優れたアクリジン骨格をもつため、電子ドナーゲスト分子($\mathbf{D_G}$)を包摂できる。実際にカルバゾール(**Cz**)をゲストとして包摂させ、固体酸化剤である $Fe(ClO_4)_3$ を接触させると **Cz** が酸化されて黒褐色に変化した(**Figure. b**)。このことから、固体状で電子移動反応が行われたことが示唆された。

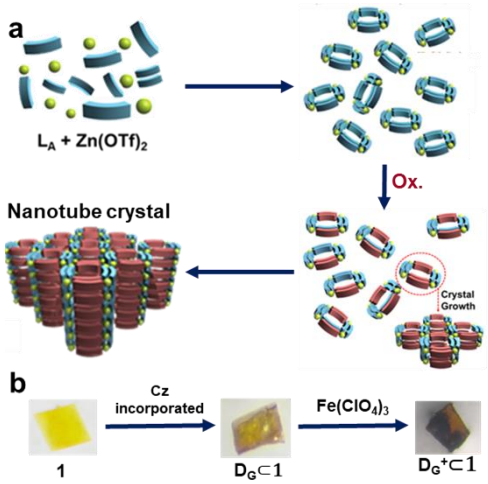


Figure. a) Synthesis of double wall nanotube crystal **1**. b) Change of crystal color.

1) Otsubo, K. Wakabayashi, Y. Ohara, J. Kitagawa, H. et al. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 291–295.

© The Chemical Society of Japan

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

2024年3月20日(水) 10:00 ~ 11:30 ポスター会場3(理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P3-3am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

日本語

[P3-3am-01]

Poecillastrin類の構造解析に向けた分解反応の試み

入江 樂[1]、韓 子安[1]、○及川 雅人[1] (1. 横浜市立大学)

日本語

[P3-3am-02]

マクロラクタム抗生物質ヒタチマイシン生合成における推定異性化酵素の機能解析

○坪井 一馬[1]、池崎 睦実[1]、川村 紘一[1]、江口 正[1]、工藤 史貴[1] (1. 東京工業大学)

日本語

[P3-3am-03]

新規IPP/DMAPP比スクリーニング法を用いた4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテニル二リン酸レダクターゼIspHの生産物特異性の改変

○長島 綾[1]、石原 大地[1]、梅野 太輔[1] (1. 早稲田大学)

日本語

[P3-3am-04]

様々な香気成分配糖体がグリコシダーゼ活性に与える影響

○都 詞織[1]、河合 靖[1] (1. 長浜バイオ大学大学院)

日本語

[P3-3am-05]

ハイマンノース型糖鎖を有するインターロイキン-8アナログの合成研究

○赤山 泰斗[1]、菅野 遥南[1]、和泉 雅之[1] (1. 高知大理工)

日本語

[P3-3am-06]

Desmosine-キャリアタンパク質複合体抗原の作製

○劉 美佳[1]、臼杵 豊展[1]、小高 愛悠[1]、横尾 玲子 (1. 上智大学)

日本語

[P3-3am-07]

Desmosine/isodesmosine-$^{13}C_3$,$^{15}N_1$のChichibabinピリジニウム合成

○近藤 沙季[1]、広瀬 美香、谷川 貴寛、臼杵 豊展[1] (1. 上智大学)

日本語

[P3-3am-08]

動的イミン結合を用いたβ-ヘアピンペプチドの構築

○本田 陽紀[1]、中間 貴寛[1]、藤田 誠[1,2,3] (1. 東大院工、2. 東大国際高等研、3. 分子研)

日本語

[P3-3am-09]

チオエステルまたはセレノエステルを経由するペプチドヒドラジドのチオラクトンへのワンポット変換反応

© 2024 公益社団法人日本化学会

○船生 悠貴[1]、佐々木 沙也佳[1]、和泉 雅之[1] (1. 高知大理工)

日本語

[P3-3am-10]

光開裂リンカー固定化ビーズを用いたβバレル型ペプチドナノポアの作製

○仮屋 拓斗[1]、栢森 史浩[1]、川野 竜司[2]、臼井 健二[1] (1. 甲南大学、2. 東京農工大学)

日本語

[P3-3am-11]

多価リンカーを用いた環状オリゴ糖の合成研究

○西田 ひかり[1]、谷口 透[2]、門出 健次[2] (1. 北大院生命、2. 北大院先端生命)

日本語

[P3-3am-12]

ミドリイガイ殻皮主成分の解析

○池谷 玲奈[1] (1. 慶応義塾大学大学院)

日本語

[P3-3am-13]

TICT機構に基づいたhROS検出近赤外蛍光プローブの開発

○大野 久史[1]、明珍 琢也[2]、炭谷 峻[3]、花岡 健二郎[1,3] (1. 慶應大院薬、2. 東大院薬、3. 慶應大薬)

英語

[P3-3am-14]

標的同定に向けた天然物修飾金ナノ粒子フォトプローブの開発

○小野 雅貴[1]、阿部 光太郎[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P3-3am-15]

アセトアルデヒドを用いた生体内合成化学治療

○石田 晃一[1]、熊倉 蓮[1]、大出 雄大[1]、プラディプタ アンバラ[1]、張 宗哲[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語

[P3-3am-16]

新規光誘起型環化反応の開発に基づく抗腫瘍活性の光化学制御

○岡村 秀紀[1,2]、川森 有沙[1,2]、飯田 百香[1,2]、金山 唯[1,2]、小澤 眞美子[1]、永次 史[1,2] (1. 東北大多元研、2. 東北大院理)

日本語

[P3-3am-17]

微生物由来糖6位修飾型グリセロ糖脂質および類縁化合物の合成と機能

○望月 慎吾[1]、松丸 尊紀[1]、藤本 ゆかり[1] (1. 慶大理工)

日本語

[P3-3am-18]

アシル化部位構造制御を志向した糖脂質GlcNCer合成法の開発

○白坂 謙[1]、末吉 耕大[1]、松丸 尊紀[1]、藤本 ゆかり[1] (1. 慶大理工)

日本語

[P3-3am-19]

免疫調節性分子創製を志向したシクロペンタンテトラオール構造を含む新規糖脂質分子の合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○青木 優人[1]、関田 大輝[1]、松丸 尊紀[1]、藤本 ゆかり[1] (1. 慶大理工)

英語

[P3-3am-20]

蛍光上昇型近赤外Ca^{2+}センサータンパク質dNIR-GECOの改良

○小林 拓己[1]、橋爪 里奈[1]、Yong Qian[2]、那須 雄介[1]、寺井 琢也[1]、Robert Campbell[1,2] (1. 東大院理、2. アルバータ大化学)

日本語

[P3-3am-21]

有機溶媒中の水分量を簡便に制御する核磁気共鳴法のための新規サンプリング法

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

日本語

[P3-3am-22]

Pyrus communis 由来の脂肪酸エステルの抗変異活性

○柿沼 勇輝[1]、都丸 望[1]、小柏 敦詩[1]、宮下 海光[1]、友坂 秀之[1] (1. 群馬工業高等専門学校)

日本語

[P3-3am-23]

ピリジニウム塩の光分解反応の検討

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

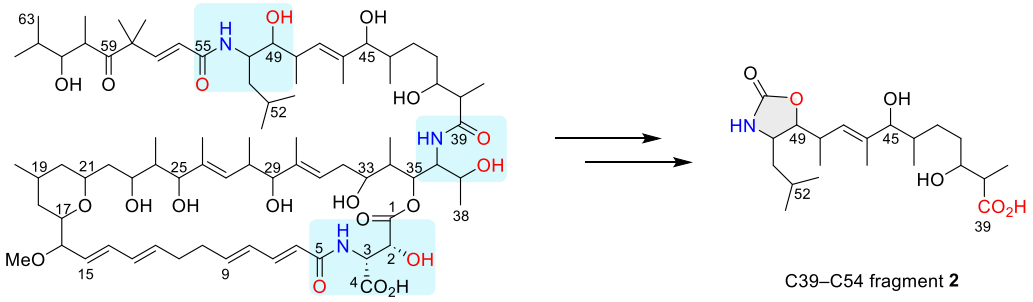
© 2024 公益社団法人日本化学会

Poecillastrin 類の構造解析に向けた分解反応の試み

（横市大院生命ナノ）入江 樂・韓 子安・○及川 雅人
Chemical degradation of poecillastrins for structural analysis
(*Yokohama City University*) Raku Irie, Zian Han,○Masato Oikawa

Poecillastrins are structurally complex marine natural products with multiple unassigned stereogenic centers. In this study, we aimed to chemically degrade poecillastrins into smaller fragments for structural analysis. We attempted to cleave the *N*-(2-hydroxyalkyl)amide moieties of poecillastrins through oxazolidinone formation at a nanomolar scale, and successfully detected several fragments including its side chain in LC-MS analysis.
Keywords : marine natural product; structural analysis; chemical degradation; amide bond; LC-MS

Poecillastrin 類は化学構造の複雑さと試料の稀少性から、立体化学を含む完全な構造決定がなされていない海洋天然物である。演者らは主成分 poecillastrin C（**1**）の基本骨格を化学的に分解し、天然物に 25 個含まれる不斉炭素原子の数を減らしたフラグメントへと導いたうえで構造解析する方針を立てた。本研究では分子内に 3 箇所存在する「水酸基が隣接したアミド結合」に着目し、ここでの選択的な切断反応によって側鎖がマクロ環から切り離されたフラグメント **2** を得ることに成功したので、モデル化合物を用いた検討とあわせて報告する。



1) Takada, K.; Choi, B. W.; Rashid, M. A.; Gamble, W. R.; Cardellina, J. H., II; Van, Q. N.; Lloyd, J. R.; McMahon, J. B.; Gustafson, K. R. *J. Nat. Prod.* **2007,** *70*, 428.
2) Irie, R.; Takada, K.; Ise, Y.; Ohtsuka, S.; Okada, S.; Gustafson, K. R.; Matsunaga, S. *Org. Lett.* **2017,** *19*, 5395.

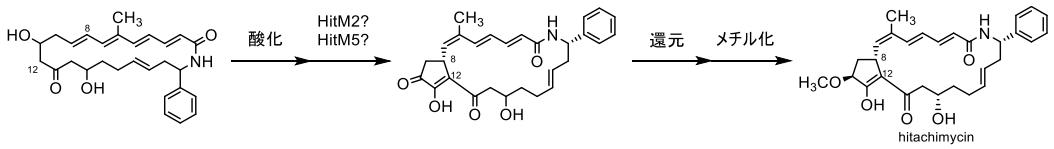
© The Chemical Society of Japan

マクロラクタム抗生物質ヒタチマイシン生合成における推定異性化酵素の機能解析

（東工大理[1]）○坪井 一馬[1]・池崎 睦実[1]・川村 紘一[1]・江口 正[1]・工藤 史貴[1]
Functional analysis of putative isomerases in the biosynthesis of macrolactam antibiotic hitachimycin ([1]*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Kazuma Tsuboi,[1] Mutsumi Ikezaki,[1] Koichi Kawamura,[1] Tadashi Eguchi,[1] Fumitaka Kudo[1]

Hitachimycin is a macrolactam antibiotic with a unique bicycle polyketide skeleton produced by *Streptomyces scabrisporus*. This study focuses on the functional analysis of two putative isomerases, HitM2 and HitM5, which appear to facilitate the carbon-carbon bond formation between C8 and C12 within hitachimycin's distinctive bicyclic polyketide structure. Initially, we supplemented two putative biosynthetic intermediates, derived from disruption mutants, to the *hitM2* and *hitM5* gene disruption mutants to confirm the involvement of the *hitM5* gene in the post-PKS modification reaction. Subsequently, we conducted in vitro functional analysis of HitM2 and HitM5 using these biosynthetic intermediates.
Keywords : hitachimycin; macrolactam antibiotic; biosynthesis; polyketide; post-PKS

ヒタチマイシンは、放線菌 *Streptomyces scabrisporus* が生産するマクロラクタム抗生物質であり、ポリケチド骨格の C8 位と C12 位が結合した特徴的な二環式ポリケチド構造を有している。ポリケチド合成酵素（PKS）によって形成される生合成中間体が修飾反応を受けて生合成されると考えられ、ポスト PKS 修飾反応に関わると推定された酵素の遺伝子破壊実験については既に報告している。本研究では、C8 位と C12 位の炭素–炭素結合形成に関わると推定された異性化酵素 HitM2 と HitM5 の機能解析を行った。まずこれら酵素の遺伝子破壊株に別の破壊株が蓄積する推定生合成中間体を投与して、少なくとも HitM5 はポスト PKS 修飾反応に関わることを確認した。現在、これら生合成中間体を用いて、大腸菌にて異種発現させ調製した HitM2 と HitM5 の in vitro での機能解析を進めており、合わせて報告する。



© The Chemical Society of Japan

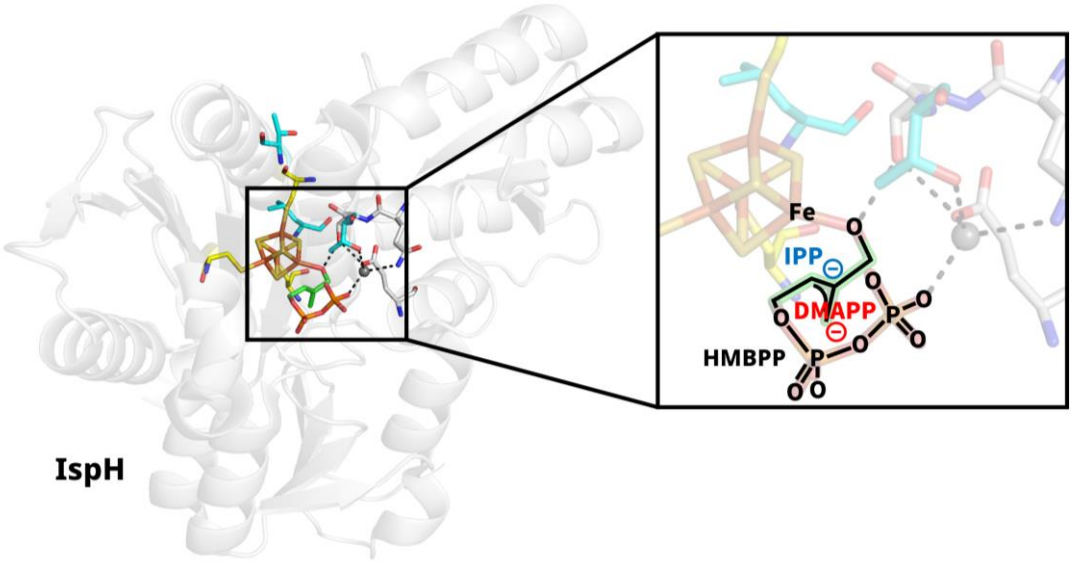
新規 IPP/DMAPP 比スクリーニング法を用いた 4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテニルニリン酸レダクターゼ IspH の生産物特異性の改変

（早稲田大先進理工[1]）○長島 綾[1]・石原 大地[1]・梅野 太輔[1]

Directed evolution of product specificity of 4-hydroxy-3-methyl-2-butenyl diphosphate reductase IspH using novel screening method for cellular IPP/DMAPP ratio ([1]*Department of Applied Chemistry, Waseda University*) ○ Aya Nagashima,[1] Daichi Ishihara,[1] Daisuke Umeno[1]

Isoprenoids are a class of compounds with commercial value such as fragrances, drugs, and pigments. They all are synthesized by the stepwise addition of IPPs (elongation units) to DMAPP (starter unit). We discovered that some of the nonnatural carotenoid pathways we previously created exhibit significant change in their product size speciticities, reflecting the change in intracellular ratio of IPP and DMAPP. This phenomenon was used for isolating IspH mutants with altered product specificity (IPP/DMAPP production ratio) from random libraires.
Keywords : Synthetic Biology; Directed Evolution; Metabolic Engineering; Isoprenoids; Carotenoids

イソプレノイド類は，香料や医薬品，色素など多様な用途を持ち，産業的に有用な化合物群である．イソプレノイド骨格は全て，ジメチルアリル二リン酸（DMAPP）へのイソペンテニル二リン酸（IPP）の逐次付加によって合成される．我々は，以前作成したサイズ特異性の低い人工カロテノイド経路が，細胞内の IPP/DMAPP 比の変化を反映して著しく生産物を変化させることを発見した．この現象を利用したスクリーニング系によって大腸菌のイソプレノイド前駆体供給経路の最終ステップを担う 4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテニル二リン酸レダクターゼ（IspH）変異体のプロダクト特異性（IPP/DMAPP 産生比）を決定づける残基の組織的な探索を行った．



© The Chemical Society of Japan

様々な香気成分配糖体がグリコシダーゼ活性に与える影響

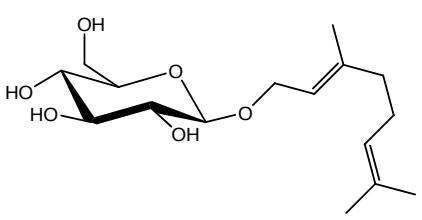
(長浜バイオ大院バイオサイエンス)○都詞織、河合靖

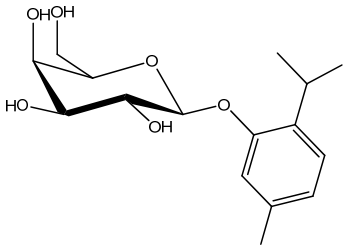
Effect of various aroma glycosides on glycosidase activity. (*Graduate School of Bioscience, Nagahama Institute of Bio-Science and Technology*)○Shiori Miyako, Yasushi Kawai

While the bioactivity of aroma compounds has been studied extensively, little has done on their glycosides, which are structures that allow plants to stably store these aroma compounds. Because of their structural diversity, some of them are expected to be used as drugs in the future. Therefore, we have synthesized about 10 glycosides (glucopyranoside, galactopyranoside, *etc*.) of several aroma compounds having hydroxyl group such as geraniol and menthol, and investigated their effects on various glycosidase activities. These glycosides did not have such a strong effect with IC_{50} values of about 2 mM, but the inhibition efficiency differed greatly among the mirror isomers of aroma components and among the different sugar structures. The results of systematic evaluation of these inhibitory activities will be reported.

Keywords : Aroma glycosides, Glycosidases, Inhibitory effects

現在までに香気成分の生理活性に関する多くの研究が行われてきたが、植物がこれらの香気成分を安定的に貯蔵するための構造である香気成分配糖体の生理活性に関する研究はほとんどなされていない。これらには構造の多様性があるので、その中には将来的に医薬品として利用可能な生理活性分子があると期待される。そこで水酸基を持つゲラニオールやチモールなどの複数の香気成分の配糖体(グルコピラノシドやガラクトピラノシドなど)を 10 種類ほど合成し、それらが種々のグリコシダーゼ活性に与える影響を検討した。最も顕著な阻害効果を示した香気成分配糖体の IC_{50} 値は 2 mM 程度とそれ程強い効果は無かったが、香気成分の鏡像異性体間や糖の構造の違いだけで阻害の傾向が大きく異なることが示された。本講演では、これらの阻害活性を系統的に評価した結果について報告する。





© The Chemical Society of Japan

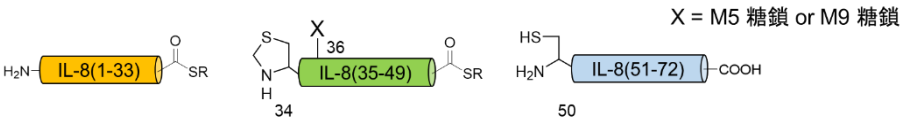
ハイマンノース型糖鎖を有するインターロイキン-8 アナログの合成研究

（高知大理工）○赤山 泰斗・菅野 遥南・和泉 雅之
Synthetic Studies of Interleukin-8 Analog Having High Mannose-Type N-glycan (*Faculty of Science and Technology, Kochi University*) ○Taito Akayama, Haruna Kanno, Masayuki Izumi

During the biosynthesis of glycoproteins in the endoplasmic reticulum, the high mannose-type glycan structure acts as a tag. Glycoproteins folded in a native form bearing M9 glycan proceed to the secretory pathway, whereas M9 glycan on misfolded glycoproteins is hydrolyzed to M5 glycan and proceed to the degradation pathway. To examine the effect of glycan size on the folding of glycoproteins, we decided to synthesize interleukin-8 (IL-8) analogs bearing M9 or M5 glycan at Asn36.[1] Fmoc-Asn(M9) and Fmoc-Asn(M5) required for the synthesis of glycopeptides were prepared from delipidated hen egg yolk.[2] Because of the relatively small amount of M5 glycan compared to M9 glycan, we examined a three-segment coupling strategy, employing IL-8 (1–33), M9/M5-IL-8 (34–49), and IL-8 (50–72).[3] In this presentation, we report glycopeptide synthesis and ligation of the three (glycol)peptide segments.
Keywords : high mannose-type glycan, M9 glycan, M5 glycan, chemical protein synthesis, protein folding

小胞体内での糖タンパク質の生合成過程において、ハイマンノース型糖鎖の構造が、分泌経路に進むか、分解経路に進むかを区別するタグとなっている。天然型にフォールディングした M9 糖鎖をもつ糖タンパク質は分泌経路へと進み、ミスフォールドした糖タンパク質の糖鎖は M5 までトリミングされて分解経路へと進む。本研究では、糖鎖の大きさが糖タンパク質のフォールディングに与える影響を調べる目的で、Asn36 に M9 または M5 糖鎖を有する IL-8 アナログ [1]の化学合成を検討した。

糖ペプチドの合成に必要な Fmoc-Asn(M9)と Fmoc-Asn(M5)は、脱脂卵黄から既知の方法で単離した [2]。M9 糖鎖に比べて M5 糖鎖の収量が少ないため、合成する糖ペプチドセグメントの鎖長を短くし、72 残基の全長ポリペプチド鎖を 1–33, 糖鎖を有する 34–49, 50–72 の 3 つの（糖）ペプチドセグメントに分割するストラテジーで合成することとした [3]。現在、1–33 と 50–72 ペプチドセグメントの合成を完了し、糖鎖を有する 34–49 ペプチドの合成を検討している。



1) M. Izumi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7238.
2) Y. Makimura et al., *Carbohydr. Res.* **2012**, *364*, 41.; Y. Maki et al., *Carbohydr. Res.* **2022**, *521*, 108680.
3) Y. P. Mamahit, et al., *Carbohydr. Res.* **2023**, *531*, 108847.

© The Chemical Society of Japan

Desmosine-キャリアタンパク質複合体抗原の作製

（上智大理工）〇劉 美佳・小高 愛悠・横尾 玲子・臼杵 豊展

Preparation of desmosine-carrier protein conjugated antigen (*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) 〇Mika Ryu, Mayu Kodaka, Reiko Yokoo, Toyonobu Usuki

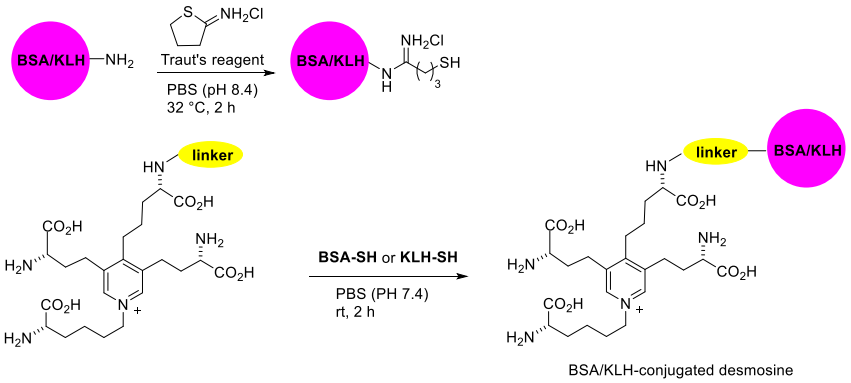
Desmosine is a major crosslinking amino acid in elastic fiber elastin. Our laboratory has succeeded in quantitative analysis of desmosine using LC-MS/MS, but this measurement method requires advanced technology, high cost and sample pretreatment. In this study, we aimed to establish a simpler and more versatile ELISA method. Since desmosine is too small to have immunogenicity, we need to create desmosine-protein complex antigen which a carrier protein BSA/KLH is linked and impart immunogenicity to desmosine.

Synthesis of desmosine along with the linkers was achieved by Sonogashira and Negishi cross-coupling and amidation. Michale addition with thiolated carrier protein (BSA/KLH) was then conducted and desmosine-BSA/KLH conjugates was obtained.

Keywords : Desmosine; ELISA ;cross-coupling reaction; antigen; carrier protein

Desmosine は、皮膚や肺胞などに含まれる弾性線維エラスチンの主要な架橋アミノ酸である。当研究室では LC-MS/MS による desmosine の定量分析に成功した [1]。一方、本測定法では高度な技術、高価な機器や試料への前処理が必要なため、大量分析や診断法としての活用は現実的ではない。本研究では、より簡便で汎用性のある ELISA 法の確立を目指し、desmosine の抗体作製を目的とした。分子量が小さく抗原単体では免疫原生をもたない desmosine (MW: 526)に免疫原生を付与するため、マレイミドリンカーでキャリアタンパク質 BSA/KLH を結合させた desmosine-BSA/KLH 複合体抗原の作製に着手した [2]。

菌頭および根岸クロスカップリング、縮合反応によってリンカーを結合させた desmosine を合成した後、トラウト試薬を用いてチオール化したキャリアタンパク質とのマイケル付加反応により desmosine-BSA/KLH 複合体抗原の作製を達成した。



1) Hirose, M.; Kobayashi, T.; Tanaka, N.; Mikagi, A.; Wachi, H.; Mizutani, Y.; Usuki, T. *Bioorg. Med. Chem*. **2021**, *52*, 116519; 2) Miyagi, S.; Yokoo, R.; Tanigawa, T.; Pitna, D. B.; Hirose, M.; Usuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2022**, *90*, 153616.

© The Chemical Society of Japan

Desmosine/isodesmosine-$^{13}C_3$,$^{15}N_1$ の Chichibabin ピリジニウム合成

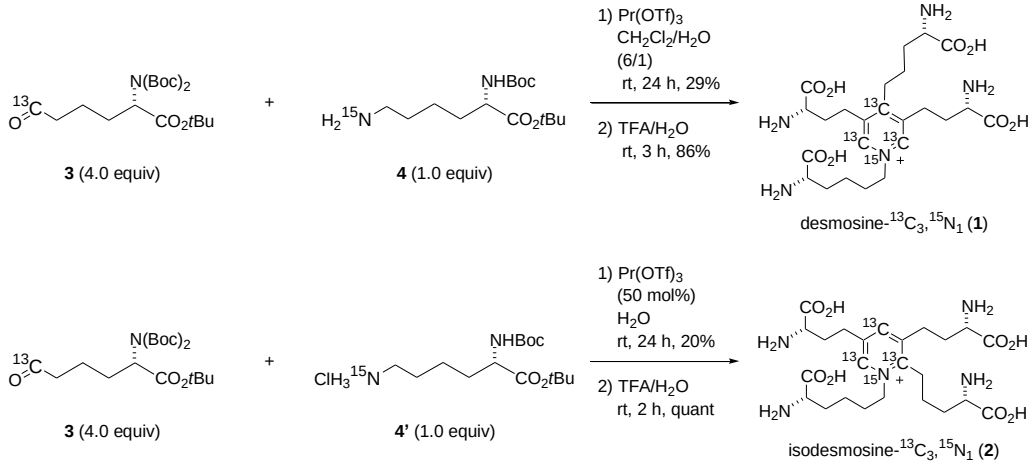
（上智大理工）○近藤 沙季・広瀬 美香・谷川 貴寛・臼杵 豊展
Synthesis of desmosine/isodesmosine-$^{13}C_3$,$^{15}N_1$ (*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○Saki Kondo, Mika Hirose, Takahiro Tanigawa, Toyonobu Usuki

Desmosine and isodesmosine are crosslinking amino acids of elastin that contribute to elasticity of ligaments, skin, etc. They are expected to be biomarkers for diseases associated with elastin degradation. In this study, syntheses of internal standards desmosine-$^{13}C_3$,$^{15}N_1$ (**1**) and isodesmosine-$^{13}C_3$,$^{15}N_1$ (**2**) for quantitative LC-MS/MS analysis of desmosine and isodesmosine were targeted.

Starting from commercially available protected glutamic acid, **3** was obtained via introduction of Wittig reaction to incorporate ^{13}C atom. **4** and **4'** was obtained via S_N2 reaction using K^{15}N to insert ^{15}N atom. Synthesis of **1** and **2** were then achieved by removing all protecting groups after Chichibabin pyridinium synthesis using **3** and **4**[1] or **4'**[2].

Desmosine および isodesmosine は、靭帯や皮膚などの弾性・伸縮性に寄与する弾性線維エラスチンの架橋アミノ酸である。これらはエラスチンの分解に伴う疾患のバイオマーカーとして期待されている。本研究では、desmosine および isodesmosine の厳密な LC-MS/MS 定量分析に用いる内部標準物質として desmosine-$^{13}C_3$,$^{15}N_1$ (**1**)および isodesmosine-$^{13}C_3$,$^{15}N_1$ (**2**)の合成を目指した。

購入可能なグルタミン酸保護体を出発物質とし、Wittig 反応により ^{13}C を導入して **3** を合成した。また、K^{15}N を用いた S_N2 反応により ^{15}N を導入し、**4** および **4'**を得た。**3** と **4** もしくは **4'**を用いて Chichibabin ピリジニウム合成を行った後に、全ての保護基を除去することによって **1** および **2** の合成を達成した[1, 2]。



1) Hirose, M.; Kobayashi, T.; Tanaka, N.; Mikagi, A.; Wachi, H.; Mizutani, Y.; Usuki, T. *Bioorg. Med. Chem*. **2021**, *52*, 116519.
2) Tanigawa, T.; Komatsu, A.; Usuki, T. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 2046.

© The Chemical Society of Japan

動的イミン結合を用いたβ-ヘアピンペプチドの構築

（東大院工[1]・東大国際高等研[2]・分子研[3]）○本田 陽紀[1]・中間 貴寛[1]・藤田 誠[1,2,3]
Construction of β-hairpin peptides based on dynamic imine bonds ([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*UTIAS, The University of Tokyo,* [3]*Institute for Molecular Science*) ○Harunori Honda,[1] Takahiro Nakama,[1] Makoto Fujita[1,2,3]

Because of their uncontrolled folding, it has been challenging to construct high-order protein structures with their functions from chemically synthesized peptides. We have previously shown that the folding and assembly of short peptides through dynamic metal coordination bonding allow for the construction of a variety of high-ordered structures[1)]. In this study, we aimed to construct protein-like structures from short peptides using dynamic covalent imine bonds, which have a chemical structure similar to peptide bonds.

We here discuss the synthesis of β-hairpin using dynamic imine bonding. A β-hairpin is composed of a turn unit containing D-proline (DPro) and hydrophobic β-strands. We introduced a formyl group at the C-terminus of the turn moiety DPro-Gly to construct a β-hairpin structure by imine bond formation (**Fig. 1**). A five-residue peptide modified with a formyl group was synthesized by solid-phase synthesis. It was conjugated with a short peptide chain by imine bonding, and the structure of the product was evaluated.

Keywords : Peptide; β-hairpin; Imine bond; Dynamic covalent chemistry; Self-assembly

化学合成した長鎖ペプチドの折りたたみを制御し、タンパク質の高次構造・機能を再現することは困難である。当研究室では、動的な金属配位結合を活用して短鎖ペプチド鎖の集合と折りたたみを誘起し、多様な高次構造の構築を示してきた[1)]。本研究では、イミン結合のペプチド結合との類似性に着目し、イミンの動的共有結合を用いて短鎖ペプチド鎖からタンパク質様の高次構造を構築することを目的とする。

本発表では、イミン結合を用いたβ-ヘアピン構造の構築を議論する。β-ヘアピンは、D-プロリン(DPro)を含むターン部分と疎水性残基からなるβ-ストランドで構成される。ターン部分 DPro-Gly の C 末端にホルミル基を導入し、イミン結合形成に伴うβ-ヘアピンの構築を目指した(**Fig. 1**)。ホルミル基で修飾した 5 残基ペプチド鎖を固相合成法により合成した。これと短鎖ペプチドとのイミン縮合を行い、その構造を評価した。

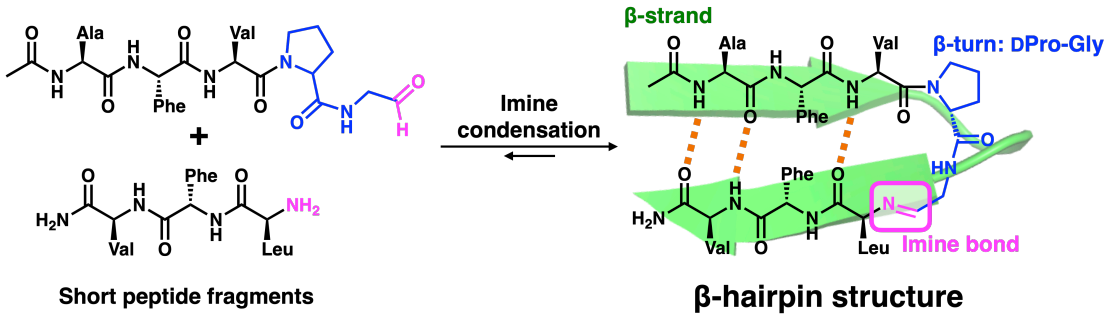


Fig. 1 Synthesis of β-hairpin structures by imine bond formation from short peptide fragments.

1) Sawada, T.; Fujita, M. *Chem* **2020**, *6*, 1861–1876.

© The Chemical Society of Japan

チオエステルまたはセレノエステルを経由するペプチドヒドラジドのチオラクトンへのワンポット変換反応

（高知大理工）○船生 悠貴・佐々木 沙也佳・和泉 雅之

One-pot Synthesis of Peptide Thiolactone from Hydrazide via Peptide Thioester or Selenoester

(*Faculty of Science and Technology, Kochi University*) ○ Yuki Funyu, Sayaka Sasaki, Masayuki Izumi

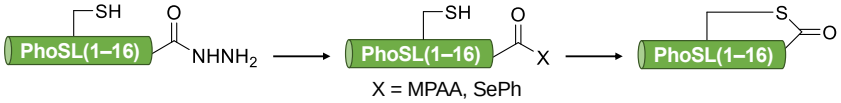
Native chemical ligation (NCL), which involves the chemoselective coupling of a peptide thioester with a cysteinyl peptide, is commonly used in chemical protein synthesis. We have been studying the use of peptide thiolactone as a thioester surrogate because free thiols are not released after the ligation, which simplifies the purification of ligated peptides and is also advantageous for an NCL-desulfurization protocol to convert cysteine to alanine. Here, we report a one-pot conversion of peptide hydrazide to thiolactone via thioester of selenoester.

PhoSL (1–16) peptide [APVPVTKLVCDGDTYK] was synthesized as hydrazide by Fmoc solid phase peptide synthesis. Then, hydrazide was converted to thioester by treatment with acetylacetone and 4-mercaptophenylacetic acid (MPAA) at pH 3.[1] Subsequently, the pH of the reaction was adjusted to 6 to yield thiolactone in one pot. Thiolactone was also obtained using diphenyl diselenide[2] instead of MPAA at pH 3.5 via selenoester without changing the pH.

Keywords: Native chemical ligation; peptide thiolactone; thioester; selenoester; one-pot reaction

ネイティブケミカルライゲーション(NCL)法は、C 末端がチオエステルのペプチドと N 末端がシステインのペプチドとの化学選択的な連結反応であり、タンパク質化学合成に汎用されている。当研究室では、反応後に遊離のチオールが生成しないチオラクトンを利用した NCL を検討しており、一昨年の年会で報告した。遊離のチオールが生成しない利点は、反応後の連結されたポリペプチドの精製が容易であることと、連結部位のシステインをアラニンに変換する NCL-脱硫化を精製なしに行えることである。本研究では、チオラクトンのワンポット合成法を確立したので報告する。

チオラクトンへのワンポット変換反応は、PhoSL (1–16) [APVPVTKLVCDGDTYK] ペプチドヒドラジドを利用して検討した。まず、ペプチドヒドラジドを pH 3 でアセチルアセトンと MPAA と反応させることでチオエステルへと変換し [1]、その反応液の pH を 6 に調整することでチオラクトンを得た。同様の条件でペプチドヒドラジドをセレノエステルに変換する反応 [2]を各種の pH で検討したところ、pH 3.5 でセレノエステルを経由してそのままチオラクトンに変換されることを見出した。



1) D. T. Flood et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11634.
2) Y. Li et al., *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 1861.

© The Chemical Society of Japan

光開裂リンカー固定化ビーズを用いたβバレル型ペプチドナノポアの作製

(甲南大 FIRST[1]・東京農工大工[2]) ○仮屋 拓斗[1]・栢森 史浩[1]・川野 竜司[2]・臼井 健二[1]

Fabrication of beta-barrel peptide nanopores using peptide-immobilized beads with photocleavable linkers ([1]*Faculty of Frontiers of Innovative Research and Technology (FIRST), Konan University*, [2]*Department of Biotechnology, Tokyo University of Agriculture and Technology*), ○Takuto Kariya,[1] Fumihiro Kayamori,[1] Ryuji Kawano,[2] Kenji Usui[1]

Nanopores are used for various applications such as sequencing of DNA, RNA, and proteins. Recently, peptide-based nanopores including beta-strand peptides have attract much attention. We have developed a simple method of the beta-strand peptide synthesis that enables comprehensive analysis to investigate the correlation between peptide sequences and structures of nanopores. However, using *O*-acyl isopeptide method to suppress the aggregation of the peptides, it limited the design of peptide sequences. Therefore, we linked peptides to microbeads via a photocleavable moiety, and then could cleave the peptides from the microbeads by light irradiation immediately before nanopore-formation of the peptides were analyzed.

Keywords : peptide nanopore; photocleavable linker; beta-strand peptide; aggregation; solid-phase peptide synthesis

ナノポアとは数 nm の細孔であり、核酸やタンパク質のシーケンシングなどに用いられている[1)]。ナノポアの分子選択性は、設計されたナノポアの構造やサイズに依存するが、現状のナノポア作製法ではそれらの制御、また機能の付加についても難しい。近年、ペプチドを用いたナノポアが注目されている。ペプチドを使用する利点として、合成が簡便である、二次構造を設計できる、自己集合により安定な機能性ナノ構造体を作製できるなどの点が挙げられる。そこで我々は以前、βシートペプチドから成るβ-バレル型ナノポアを開発した[2)]。このβシートペプチドの合成では、*O*-アシルイソペプチド法を用い、合成や精製時に問題となるペプチドの凝集の抑制に成功している[3)]。しかし、多数のペプチド配列とナノポアの立体構造との相関を網羅的に解析するためには、より簡便かつ効率的な合成法が必要となる。そこで本研究では *O*-アシルイソペプチド法を使用しないペプチドの合成法を検討した。樹脂には PEGA、光開裂リンカーとして *O*-フェニルプロピオニルリンカーを用いて、固相合成により樹脂に担持された SVG28 を得た。SVG28 担持樹脂への光照射後、得られた SVG28 について各種分析を行ったところ、*O*-アシルイソペプチド法により合成した SVG28 と同等の結果が得られた。本手法を用いることにより、従来では不可能であった SVG28 の高純度合成とナノポア解析が可能であることが示唆された。

1) D. Qiao *et al., Sci. China. Chem.,* 2022, **65**, 2122-2143.

2) K. Shimizu *et al., Nat. Nanotech*., 2022, **17**, 67–75. 3) Y. Sohma *et al., Chem. Commun*., 2004, 124–125.

© The Chemical Society of Japan

多価リンカーを用いた環状オリゴ糖の合成研究

(北大院生命[1]・北大院先端生命[2]) ○西田ひかり[1]・谷口透[2]・門出健次[2]

Synthetic Studies on Cyclic Oligosaccharides Using Multivalent Linkers

(Grad. School of Life Sci., Hokkaido Univ[1], Grad. School of Advanced Life Sci., Hokkaido Univ.[2]) ○Hikari Nishida[1], Tohru Taniguchi[2], Kenji Monde[2] (1. Grad. School of Life Sci., Hokkaido Univ., 2. Grad. School of Advanced Life Sci., Hokkaido Univ.)

Cyclic oligosaccharides other than cyclodextrin have rarely been studied because of difficulties in their synthesis. In this study, we aim to develop a new synthetic method for cyclic oligosaccharides using multivalent linkers. The linkers were designed to display several mono- or disaccharide molecules with their glycosidation reaction points located in a close vicinity to produce cyclic oligosaccharides. In this presentation, we show the synthesis of a glucose octamer using a tetravalent linker toward preparation of a cyclic glucose octasaccharide.

Keywords : cyclic oligosaccharide, glucose, multivalent linker

環状オリゴ糖は複数の糖分子が環状に連なっている分子の総称であり、代表的なシクロデキストリン以外にもシクロアワオドリンやシクロデキストランなど様々な分子が存在する。環状オリゴ糖はシクロデキストリンのみが広く利用されている一方で、その他の環状オリゴ糖やその構造類縁体などは、合成の困難さのため機能解明や利用が進んでいない。本研究では、環化前の糖同士の反応点が近くなるように設計した多価リンカーを用いた環状オリゴ糖の新規合成法の開発を目指す。具体的な戦略として、中心にコア分子を含む多価リンカーに短い糖鎖を組み合わせ、糖同士を円状に配置する。これにより、環化の際の反応点が近くなること、また任意の長さの環状糖鎖を比較的単純な二糖類や三糖類から、リンカーの価数の組み合わせによって合成することが可能となると考えられる。本発表では４価リンカーを用いた環状グルコース８糖の合成研究について紹介する。

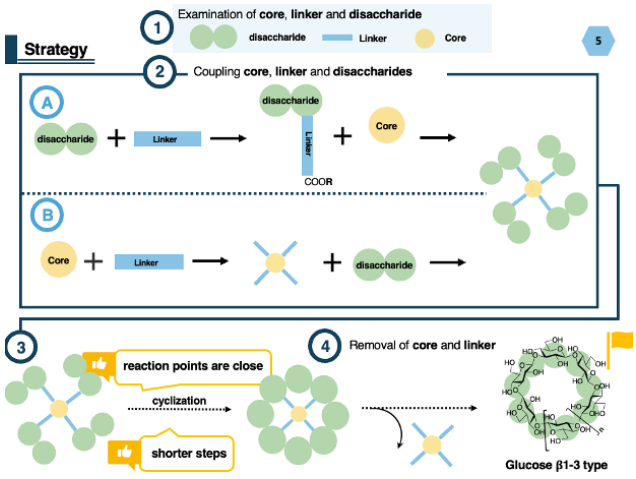


Fig. 合成の戦略

© The Chemical Society of Japan

ミドリイガイ殻皮主成分の解析

（慶大理工）○池谷 玲奈・佐藤 未歩・川本 瑛・中谷 優梨香・森 信之介・犀川 陽子
Analysis of the main component in the periostracum of the green mussel (*Perna viridis* L.)
(*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○ Rena Ikeya, Miho Sato, Aki Kawamoto, Yurika Nakatani, Shinnosuke Mori, Yoko Saikawa

The green mussel (*Perna viridis* L.) is a bivalve with a green shell, composed of a calcareous ostracum and organic periostracum covering the outer surface. In the course of investigations into the pigments in periostraca, the ^{1}H NMR spectrum of HCl extract from the periostraca predominantly exhibited signals attributed to glycine and tyrosine, with a ratio of 2:1[1)], suggesting that the periostraca consist of glycine and tyrosine. Here, we isolated the main component from the HCl extract and identified it with a tripeptide, glycine-tyrosine-glycine, based on the ^{1}H and ^{13}C NMR spectral data. The absolute configuration of the tyrosine was determined to be L-configuration by the advanced Marfey's method. Subsequently, glycine-L-tyrosine-glycine was chemically synthesized; its NMR spectra were identical to those of the isolated natural product, confirming that the main component of the extract is glycine-L-tyrosine-glycine. In addition, the retrieved transcriptome profiles of the mantle, the secretory organ of the periostracum, revealed a significant number of sequences encoding glycine-L-tyrosine-glycine repeats. These findings suggest that the periostraca are composed mainly of polypeptides containing glycine-L-tyrosine-glycine.
Keywords : Perna viridis L.; Peptide; Periostracum

ミドリイガイ (*Perna viridis* L.) は緑色の貝殻をもつ二枚貝で、その貝殻は炭酸カルシウムからなる殻質層とその表面を覆う殻皮から構成される。この殻皮に含まれる色素を調べるため、塩酸で抽出すると、粗抽出物の ^{1}H NMR スペクトルはグリシンとチロシンに由来するシグナルを主に示し、その比は 2:1 であった [1)]。このことから殻皮主成分がグリシンとチロシンから構成されると予想し、主成分の単離・構造決定を行なった。殻皮が完全に溶解するまで塩酸にて抽出し、得られた粗抽出物を各種クロマトグラフィーによって精製し、主成分を単離した。その ^{1}H および ^{13}C NMR スペクトル解析より、主成分はグリシン-チロシン-グリシンのトリペプチドであると推定した。また、改良 Marfey 法によりチロシンは L 体であると決定した。グリシン-L-チロシン-グリシンを化学合成し、天然物の NMR スペクトルと比較すると、良い一致を示し、抽出物の主成分はグリシン-L-チロシン-グリシンであると決定した。また殻皮の分泌器官である外套膜のトランスクリプトームデータを公共データベースから取得して解析したところ、グリシン-L-チロシン-グリシンの繰り返し配列が多く認められた。以上のことから、殻皮は主にグリシン-L-チロシン-グリシンのポリペプチドから構成されていることが示唆された。

1. 森信之介、川本暎、宮澤史明、木内達也、佐藤未歩、池谷玲奈、宮崎翔、中田雅也、犀川陽子、ミドリイガイに含まれる色素ならびにペプチド、日本化学会第 103 春季年会 (2023)、P2-1vn-39

© The Chemical Society of Japan

TICT 機構に基づいた hROS 検出近赤外蛍光プローブの開発

(1. 慶應大院薬、2. 東大院薬、3. 慶應大薬) ○大野 久史[1]、明珍 琢也[2]、炭谷 峻[3]、花岡 健二郎[1,3]

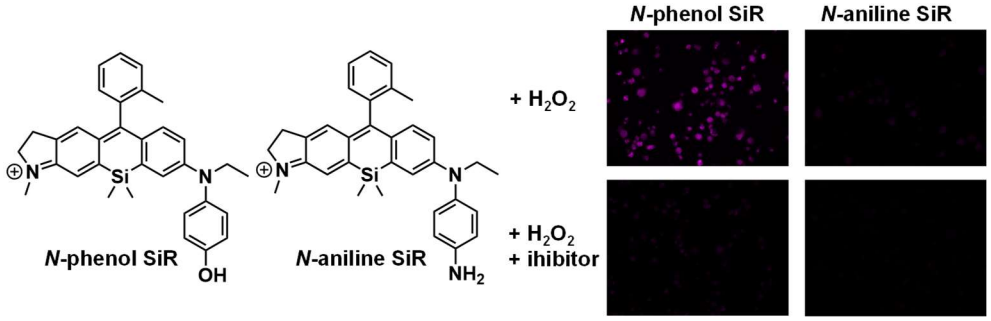
Development of a near-infrared fluorescence probe for hROS based on the TICT mechanism

(1. Grad. Sch. Pharm. Sci., Keio Univ., 2. Grad. Sch. Pharm. Sci., The Univ. of Tokyo, 3. Fac. Pharm., Keio Univ.) ○Hisashi Ohno[1], Takuya Myochin[2], Shun Sumitani[3], Kenjiro Hanaoka[1,3]

Highly reactive oxygen species (hROS) such as HOCl are important biomolecules in life science, because they are involved in redox biosystems and mediate various biological phenomena. We have previously reported that the fluorescence on/off change of rhodamines with a phenyl group on the N atom can be controlled by the twisted intramolecular charge transfer (TICT) process.[1] In this study, we developed fluorescence probes, in which phenol and aniline groups were introduced to the N atom of Si-rhodamines, and these probes showed a rapid fluorescence increase upon reaction with HOCl. Further, when HL60 cells expressing myeloperoxidase (MPO) were incubated with *N*-phenol SiR or *N*-aniline SiR followed by the addition of H_2O_2, *N*-phenol SiR reacted with intracellularly produced HOCl and showed a large fluorescence increase, while *N*-aniline SiR showed almost no fluorescence increase.

Keywords: Fluorescent probe, Reactive oxygen species, Near-infrared fluorescence

HOCl などの反応性の高い活性酸素種(hROS)は、様々な生命現象に関わることから生命科学研究において重要な生体分子である。我々はこれまでに N 原子上にフェニル基を導入した rhodamine 類がねじれ型分子内電荷移動(TICT)によって蛍光の on-off を制御可能であることを報告している。本研究では、近赤外蛍光を有する Si-rhodamine 類の N 原子上に phenol 基または aniline 基を導入した *N*-phenol SiR および *N*-aniline SiR を開発した。*In vitro* において、何れのプローブも HOCl との反応により速やかな蛍光上昇を示した。さらに、HOCl 産生酵素である myeloperoxidase (MPO)が発現している HL60 細胞に対して *N*-phenol SiR または *N*-aniline SiR を加えてインキュベートした後に MPO の基質である H_2O_2 を添加したところ、細胞内で産生する HOCl と反応して *N*-phenol SiR は大きな蛍光上昇を示したのに対し、*N*-aniline SiR はほとんど蛍光上昇を示さなかった。



[1] K. Hanaoka, S. Iwaki, K. Yagi, T. Myochin, T. Ikeno, H. Ohno *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 19778–19790.

© The Chemical Society of Japan

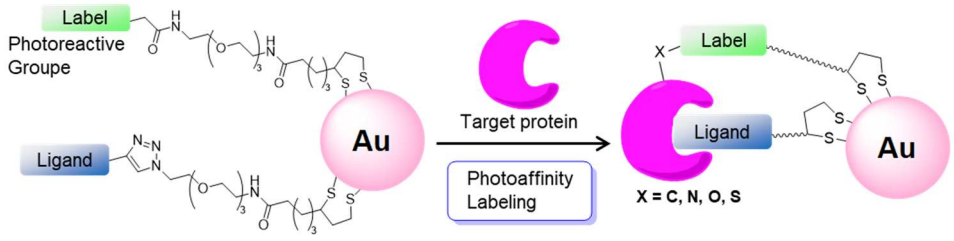
Development of gold-nanoparticle photoaffinity probes for target identification of natural products

(*[1]Faculty of Engineering, Tokyo University of agriculture and technology*) ○Ono Masaki[1], Kotaro Abe[1], Kaori Sakurai[1]

Keywords: Natural products; Photoaffinity labeling; Photoreactive group; Target identification; Gold nanoparticles.

Photoaffinity labeling is a powerful target identification method because it can covalently capture direct target proteins. To facilitate the probe synthesis and design optimization, we developed gold-nanoparticle probes that can be rapidly assembled with a carbohydrate ligand and a photoreactive group.[1-3] However, it is challenging to maintain the colloidal stability of functionalized nanoparticles and the scope of the applications of the gold-nanoparticle probes to various types of ligands remains to be explored. In this presentation, we have designed and synthesized new gold nanoparticle-based photoaffinity probes bearing a hydrophobic and medium-sized natural product ligand.

Based on our previous studies, we designed and synthesized two building blocks composed of lipoic acid moiety and either a natural product ligand or a photoreactive group conjugated with a triethylene glycol (PEG3) linker. Selective acylation method[4] was employed to install hexynoyl moiety to a ligand, which then was conjugated to azide-terminated PEG linker by click chemistry. Several photoreactive groups were employed to optimize the outcome of photoaffinity labeling. Two building blocks and a spacer bearing PEG3 were functionalized to gold nanoparticles with various ratios by ligand exchange reaction to provide photoaffinity probes with different compositions.



References

1) K. Sakurai, Y. Hatai, A. Okada, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 702-706. 2) N. Suto, S. Kamoshita, S. Hosoya, and K. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 133, 2. 3) S. Kamoshita, S. Matsui, N. Suto, K. Sakurai, *ChemBioChem.*, **2021**, *23*, 388. 4) Y. Demizu. et al. *Org. Lett.*, **2008**, *21*, 5075–5077

© The Chemical Society of Japan

アセトアルデヒドを用いた生体内合成化学治療

(東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]) ○石田 晃一[1]・熊倉 蓮[1]・大出 雄大[1]・プラディプタ アンバラ[1]・張 宗哲[1]・田中 克典[1,2]
In vivo synthesis of anticancer compounds from acetaldehyde ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory*, *Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○Koichi Ishida,[1] Ren Kumakura,[1] Yudai Ode,[1] Ambara R. Pradipta,[1] Tsung-Che Chang,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

Previously, we developed an innovative approach that uses an artificial metalloenzyme to protect a transition metal catalyst within a hydrophobic pocket of albumin.[1)] Furthermore, by manipulating the glycans present on the albumin surface, we effectively targeted cancer cells.[2)] We also utilized a Lewis acid as an artificial metalloenzyme with the transition metal catalyst. In this research, we focus on synthesizing anti-cancer compounds using acetaldehyde, a byproduct of alcohol consumption, as a non-toxic raw material. By reacting with acetaldehyde in vivo, we investigated the synthesis of the anti-cancer active molecules locally at the cancer using a metal catalyst. This approach is expected to be highly effective in eradicating side effects as the reaction targets the cancer cells.

Keywords: In vivo synthesis; Cancer therapy; Lewis acid catalyst; Artificial metalloenzyme; Acetaldehyde

現在のがん治療において、抗がん剤が正常細胞にもダメージを与えることによる副作用が課題となっている。そのため、我々の研究室では疾患部位現地で薬剤分子を合成する生体内現地合成を目標とした技術を開発している。最近では遷移金属触媒をアルブミンの疎水性ポケット内に保護した人工金属酵素を開発した[1)]。また、アルブミン表面の糖鎖を修飾することで、糖鎖のパターン認識によってがんを標的化できることを実証した[2)]。さらに、人工金属酵素にスカンジウム触媒を用いたルイス酸触媒を開発した。

本研究では、アルコールが代謝されたときに体内に生じるアセトアルデヒドを原料とした抗がん活性分子の現地合成を考案した。本研究では、毒性の低い原料化合物を投与し、生体内のアセトアルデヒドと反応させた。その後、がん細胞に結合させた金属触媒による反応によって、肝臓がん現地で抗がん活性分子を合成することを試みたので、これらの経緯について報告する。

1) I. Nasibullin, I. Smirnov, P. Ahmadi, K. Vong, A. Kurbangalieva, K. Tanaka, *Nature Commun*. **2022**, 13, 39.
2) I. Smirnov, R. Sibgatullina, S. Urano, T. Tahara, P. Ahmadi, Y. Watanabe, A. R. Pradipta, A. Kurbangalieva, K. Tanaka, *Small*, **2020**, 16, 2004831.

© The Chemical Society of Japan

新規光誘起型環化反応の開発に基づく抗腫瘍活性の光化学制御

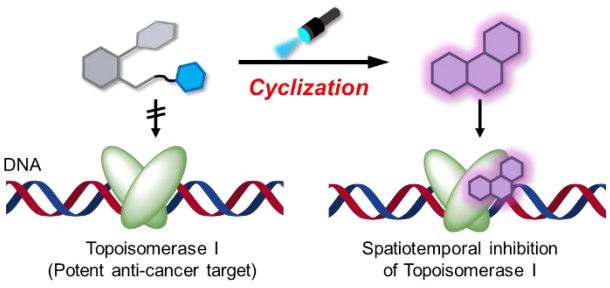
（東北大多元研 [1]・東北大院理 [2]）○岡村 秀紀 [1,2]・川森 有沙 [1,2]・飯田 百香 [1,2]・金山 唯 [1,2]・小澤 眞美子 [1]・永次 史 [1,2]

Photo-chemical control of anticancer activity by novel photo-triggered cyclization reaction ([1]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials*, *Tohoku University*, [2]*Department of Chemistry, Graduate School of Science*, *Tohoku University*) ○Hidenori Okamura,[1,2] Arisa Kawamori,[1,2] Momoka Iida,[1,2] Yui Kaneyama,[1,2] Mamiko Ozawa,[1] Fumi Nagatsugi[1,2]

Photochemical control of drug activity has been attracting considerable attention as a method to suppress adverse effect. Very recently, our group discovered a unique photo-reactivity of *o*-nitrobenzyl oxime ethers and developed an intramolecular cyclization reaction that provides *N*-centered aromatic compounds under physiological conditions.[1] By utilizing this reaction, in the present study, we investigated the drug activity control based on the photo-triggered construction of the molecular structure. As a result, we demonstrated the photo-chemical control of anticancer activity of the drug molecules with highly efficient OFF-ON switching.
Keywords : Photochemistry, Photocontrol, N-centered aromatic compound, Anticancer activity

薬理活性の光制御は、副作用の少ない薬効発現につながるため、近年大きな注目を集めている。その一つとして、薬物分子に光切断性保護基を導入し、光照射で活性を OFF-ON 制御する光ケージド法が活発に研究されている。しかし、本法では、光切断性保護基を導入しても薬理活性が完全に消失しない場合があること、また、光切断性保護基を導入できる置換基が限られるといった問題点がある。そのため、生体応用可能な光化学反応のレパートリーの拡張が必要である。

我々はごく最近、*o*-ニトロベンジルオキシムエーテルの特異な光反応性を発見し、光照射するだけで含窒素芳香環を与える分子内環化反応を開発した [1]。本光反応は、細胞内でも進行することを確認している。そこで本研究では、新規光誘起型環化反応を用いて、薬物分子の骨格構築に基づく活性制御を検討した。具体的には、光照射によってトポイソメラーゼ I 阻害剤の誘導体を与える光環化前駆体を設計・合成した。合成した前駆体の溶液に光照射したところ、環化反応が進行し、目的の薬物分子が得られることを確認した。次に、この光環化前駆体を Hela 細胞に添加し、光照射に基づく活性制御を検証した。その結果、未照射の場合には細胞毒性を示さないのに対し、光照射した場合には強力な細胞毒性を示すことを見出した。以上より、光による分子骨格の構築が、薬理活性の制御に有用であることが示唆された。



1) Okamura, H., Iida, M., Kaneyama, Y., Nagatsugi, F. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 466-470.

© The Chemical Society of Japan

微生物由来糖 6 位修飾型グリセロ糖脂質および類縁化合物の合成と機能

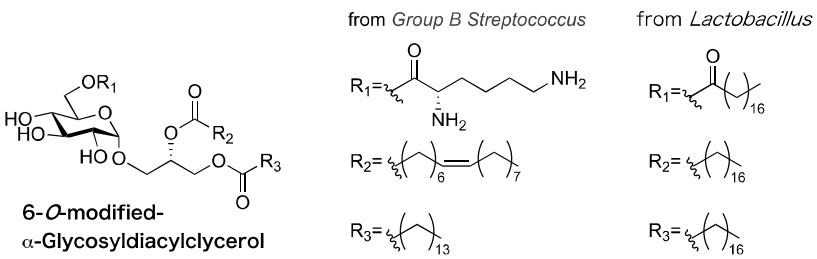
（慶大理工）○望月 慎吾・松丸 尊紀・藤本 ゆかり

Synthesis and biological functions of microbial 6-position-modified glucosyl acylglycerols and their analogues (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Shingo Mochizuki, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto

Glucosyldiacylglycerol functions as a key anchor structure of lipoteichoic acid, a principal constituent of bacterial cell walls, and exhibits a variety of structures depending on the species. In this study, we focused on the glucose-6-*O*-modified glucosyldiacylglycerol structures found in several microbial species and established a simple method to synthesize various 6-*O*-modified glucosyl diacylglycerols, including a variety of the lipid structures. We applied the established synthetic method to the synthesis of microbial 6-*O*-modified glucosyl diacylglycerols. We also synthesized various derivatives and evaluated their biological activities.

Keywords : Glycolipid; lipoteichoic acid; glycerolipid; immunomodulatory activity

グルコシルジアシルグリセロールは、細菌細胞壁を構成する主要成分であるリポタイコ酸のアンカー構造であり、生物種によって様々な構造を有するとともに一部の分子は免疫調節活性を示す。本研究では、細菌より見出されたグルコース 6 位修飾型α-グルコシルアシルグリセロール構造を合成するため、脂質やアミノ酸等の多様な構造をグルコース 6 位に導入可能とする、グルコース 6 位修飾型類縁体の合成法を確立した。特にα-グリコシド構造を効率的に得るため立体選択的グリコシル化を行うとともに、グルコース 6 位およびグリセロール部位へ不飽和脂肪酸等の多様な脂肪酸の選択的導入を可能とする保護基戦略とした。確立した合成法を応用し、グルコース 6 位にリシン残基が結合した B 型レンサ球菌型 6 位修飾α-グルコシルジアシルグリセロール[1]の初の合成を達成するとともに、グルコース 6 位およびグリセロール部位に脂肪酸が結合した乳酸菌型α-グルコシルトリアシルグリセロール構造の他、種々の類縁体合成に展開した。また合成化合物について免疫調節活性評価を行った結果についても報告する。



1) Joyce, L. R.; Doran, K. S.; Palmer, K. L.; Guan, Z. et al. *PLoS Biol.* **2022**, *20*, e3001555.

© The Chemical Society of Japan

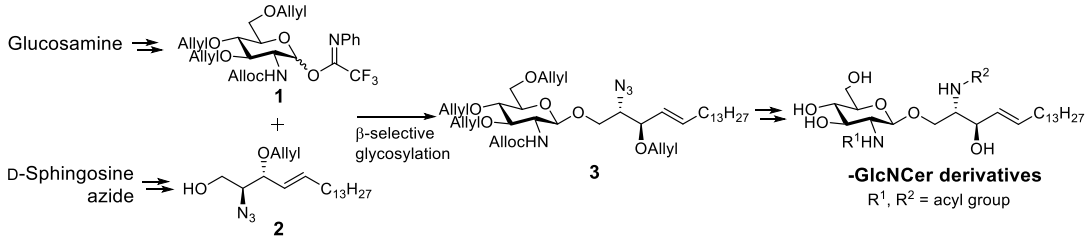
アシル化部位構造制御を志向した糖脂質 GlcNCer 合成法の開発

（慶大理工）○白坂 謙・末吉 耕大・松丸 尊紀・藤本 ゆかり
Synthetic studies of GlcNCer derivatives with modifying acyl groups (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Ken Shirasaka, Kodai Sueyoshi, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto

Glycolipids play a crucial role not only in contributing to membrane stabilization as components of cell membranes but also in exhibiting a variety of biofunctions, including immunomodulatory activity. Sphingoglycolipids display various natural lipid structures, and the modification of acyl moieties affects their immunomodulatory activities. In this study, we utilized GlcNCer backbone structures, which are not abundant as natural sphingoglycolipids, or easier modification of the sugar component. Namely, we established a synthetic method for β-GlcNCer derivatives by introducing various substituent groups into the amino group or acyl groups into the ceramide in GlcNCer structures with using allyl protecting group strategy.[1)]
Keywords : Glycolipids; Ceramide; GlcNCer

糖脂質は、細胞膜等の膜構成成分として膜の安定化に寄与するほか、細胞間相互作用に関与し免疫調節活性をはじめとした多様な機能を示す。特に糖にセラミドが結合したスフィンゴ糖脂質においては、生体内において多様な脂質構造を有する一方、スフィンゴ糖脂質のアシル基部位の構造の差異は、免疫調節能にも大きな影響を与えることを示す結果が最近種々報告されている。

本研究では、糖修飾を容易とする糖脂質骨格として天然にはあまり存在しない GlcNCer 構造を利用して誘導体合成を行うこととした。すなわち、GlcN のアミノ基およびセラミド部位に種々の置換基あるいはアシル基の導入を可能とする多様な β-GlcNCer 類縁体構造の合成法を確立した。合成に際しては、allyl 型の保護基戦略を利用した手法を用いるとともに [1)]、グルコサミンより調製した糖ドナー**1** とスフィンゴシン誘導体 **2** による隣接基関与を利用した β 選択的グリコシル化により基幹中間体 **3** を得た後、糖 2 位のアミノ基の置換基およびセラミド部位のアシル基の選択的導入を行うことで、目的の β-GlcNCer 誘導体を合成する方法の確立に成功した。



1) Aiba, T., Suehara, S., Choy, S.-L., Maekawa, Y., Lotter, H., Murai, T., Inuki, S., Fukase, K., Fujimoto, Y. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8304.

© The Chemical Society of Japan

免疫調節性分子創製を志向したシクロペンタンテトラオール構造を含む新規糖脂質分子の合成

（慶大理工）○青木 優人・関田 大輝・松丸 尊紀・藤本 ゆかり

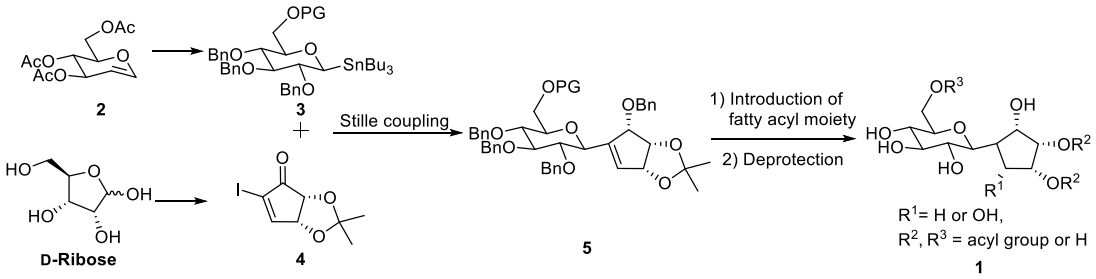
Synthesis of novel glycolipids containing cyclopentanetetraol structure for immunomodulatory molecules (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Yuto Aoki, Hiroki Sekita, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto

The all-*syn*-cyclopentane tetraol structure found in natural products is one of cyclitol-related structures having a five-membered ring with four hydroxy groups in the *syn* configuration. In this study, based on the disaccharide-containing glycolipid structures exhibiting immunomodulatory activity, we designed novel glycolipid molecules **1**, which have a disaccharide-like backbone containing cyclopentanetetraol. In order to synthesize the novel glycolipids, the glycosyl stannane **3** synthesized from acetylglucal **2** and the cyclopentane-ol moiety **4** derived from D-ribose were combined using the C(sp^2)-C(sp^3) Stille coupling reaction to construct a disaccharide-like structure **5**. The novel glycolipid structures were successfully synthesized by the subsequent introduction of the lipid moieties.

Keywords : glycolipid; cross-coupling reaction; cyclopentanetetraol

天然物由来構造として見出される all-*syn*-シクロペンタンテトラオール構造[1]は、*syn* 配置のヒドロキシ基を有する 5 員環をもつ糖類似シクリトール関連構造である。本研究では免疫調節活性を示す二糖含有糖脂質構造に基づき、シクロペンタンテトラオールおよび関連構造を用いた二糖構造類似骨格を含有する糖脂質 **1** を設計し、その合成を行った。

新規糖脂質分子の合成においては、糖骨格とシクロペンタノール構造を結合させた後、脂質部位を導入することとし、種々の脂肪酸を有する誘導体の容易な合成を可能とした。まずアセチルグルカール **2** より調製可能なスズ化合物 **3** を得るとともに D-ribose から閉環メタセシスを含む 7 工程でビニルヨード体 **4**[2]を得た。化合物 **3** および **4** を用いた sp^2-sp^3 炭素間の Stille カップリング反応により、二糖類似構造中間体 **5** を構築した。続けて脂質部位の導入および脱保護を行うことで新規糖脂質構造の合成法確立を行った。



1) Ando, K.; Suzuki, S.; Saeki, T.; Tamura, G.; Arima, K. *J. Antibiot.* **1969**, *22*, 189.

2) Inuki, S.; Sato, K.; Zui, N.; Yamaguchi, R.; Matsumaru, T.; Fujimoto, Y. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 12680.

© The Chemical Society of Japan

Improvement of a direct response version of near-infrared genetically encoded Ca^{2+} indicator, dNIR-GECO

([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*, [2]*Department of Chemistry, The University of Alberta*) ○Takumi Kobayashi,[1] Rina Hashizume,[1] Yong Qian,[2] Yusuke Nasu,[1] Takuya Terai,[1] Robert E. Campbell[1,2]

Keywords: Calcium Ion; Biosensor; Protein Engineering; Fluorescence Imaging

Calcium ion (Ca^{2+}) is a second messenger in many biological processes including neuronal signal transduction. For example, the ion has an important role in regulation of neurotransmitter release through the function of voltage-gated Ca^{2+} channels. Visualization of the spatiotemporal dynamics of intracellular Ca^{2+} will enhance our understanding of the mechanisms of various biological phenomena that involve the ion. In our group, Dr. Qian and other previously developed a series of near-infrared genetically encoded Ca^{2+} indicator (NIR-GECI) proteins based on the near-infrared fluorescent monomeric protein mIFP and a calcium sensing domain CaM/RS20. Although the published NIR-GECIs show inverse response to Ca^{2+},[1,2] we have also identified a mutant called dNIR-GECO0.5 that exhibited a direct response to Ca^{2+} (**Figure 1A**). Such sensors should have advantages in terms of reducing background signal and photobleaching during experiments. However, dNIR-GECO0.5 and other known dNIR-GECO derivatives had a large room for improvement of brightness in living cells.[3] Therefore, the aim of this study was to search for novel dNIR-GECO mutants with superior fluorescence intensity in living cells compared with the existing dNIR-GECO derivatives based on further protein engineering.

A total of seven rounds of directed evolution, including improved screening methods, resulted in a promising variant (dNIR-GECO-v7) that was superior to the original template of dNIR-GECO0.5 in terms of $\Delta F/F_0$ and fluorescence intensity in vitro (**Figure 1B**). The v7 mutant was also characterized in HeLa cell imaging.

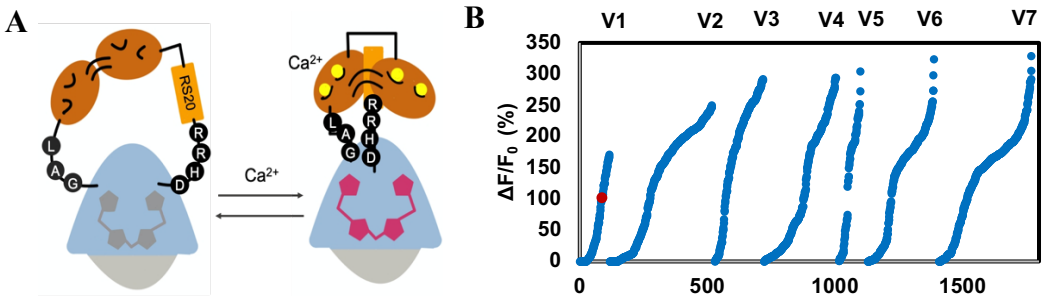


Figure 1. A) The schematic representation of the variant dNIR-GECO0.5. **B)** Directed evolution of dNIR-GECO. A red dot represents dNIR-GECO0.5.

1) Qian et al. *Nat. Methods*, **2019**, 16, 171–174. 2) Qian et al. *PLoS Biol*. **2020**, 18, e30000965. 3) 橋爪里奈　東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士論文 2021.

© The Chemical Society of Japan

有機溶媒中の水分量を簡便に制御する核磁気共鳴法のための新規サンプリング法

（阪大院理[1]・阪大院理 FRC[2]）○梶原 康宏[1,2]、森口 達也[1]、真木 勇太[1,2]、岡本 亮[1,2]

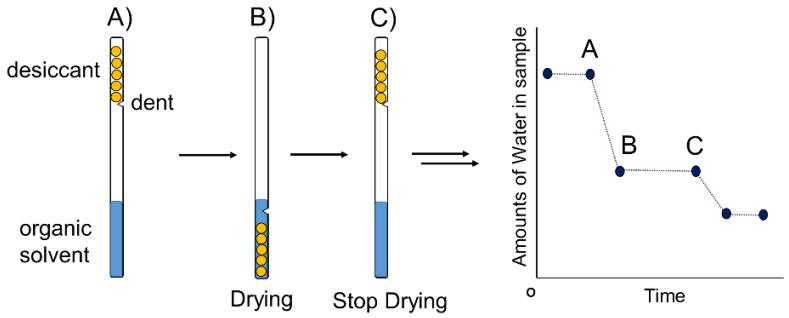
Unique NMR sampling method controlling water amounts in organic solvent

(*[1]Graduate School of Science, and [2]FRC, Graduate School of Science, Osaka University*) ○ Yasuhiro Kajihara[1,2], Tatsuya Moriguchi[1], Yuta Maki[1,2], Ryo Okamoto[1,2]

Nuclear magnetic resonance spectroscopy can analyze molecular structure and dynamics. However, contamination of a small amount of water in the NMR sample often interferes with the analysis of molecules. In order to remove a small amount of water molecules, an elaborate drying system is frequently needed for deuterated organic solvents, material of interest, and glass sample tubes. In this presentation, we will introduce a very efficient method to remove almost all water molecules from a sample solution including a tiny amount of material of interest.

Keywords : NMR; natural compound

NMR によって分子の構造解析が行えるが、少量の水の混入によって天然物などの貴重な目的物の測定が干渉されることがある。そこで、少量の水分子を重水素有機溶媒から除く手法が必要となる。これまで、有機溶媒から水を除くためガスクロマトグラフィーシステムを利用し溶媒を加熱しながら乾燥する方法が報告されている[1]。しかしながら、この方法では水を除くのに手間がかかる。そこで、我々は NMR 測定のためのサンプリングにおいて簡便な水の除去法を検討した。



我々は、図 A のような NMR チューブの上部に窪みを持ち、球状の乾燥剤が入った NMR チューブを作った。このサンプルを上下反転させることで、有機溶媒が移動し乾燥剤と接触することで乾燥が始まる(図 B)。さらに上下反転させることで乾燥剤を除き、水を減らした状態での NMR 測定が可能になる(図 C)。

本発表では、このサンプリング法の実例や応用例について述べる。

1)Joseph B. Alper, *Analytical Chemistry,* **1978**, *50*, 2, 381-382.

© The Chemical Society of Japan

Pyrus communis 由来の脂肪酸エステルの抗変異活性

（群馬高専専攻科環境工学専攻[1]・群馬高専物質工学科[2]）○柿沼 勇輝[1]・都丸 望[1]・小柏 敦詩[2]・宮下 海光[2]・友坂 秀之[2]
Antimutagenic Activity of Fatty Acid Esters from *Pyrus communis* ([1]*Advanced Environmental Engineering Course, National Institute of Technology (KOSEN), Gunma College,* [2]*Department of Chemistry and Materials Science, National Institute of Technology (KOSEN), Gunma College*) ○ Yuki Kakinuma,[1] Nozomi Tomaru,[1] Atsushi Ogashiwa,[2] Kairi Miyashita[2], Hideyuki Tomosaka[2]

Antimutagens inhibit the mutation able to cause cancer. Active consumption of antimutagens present in vegetables and fruits through eating and drinking is expected to lead to cancer prevention in everyday life. We have previously isolated four fatty acid esters (compounds **1–4**) as antimutagens from the fruit of *Pyrus communis* (cv. Le Lectier). In this study, the antimutagenic activity of these esters was evaluated in a modified method of a mutation assay, Ames test using *Salmonella typhimurium* TA98. In the antimutation assay, IQ (2-amino-3-methylimidazo[4,5-*f*]quinoline, 0.05 nmol/plate) and Trp-P-1 (3-amino-1,4-dimethyl-5*H*-pyrido[4,3-*b*]indole, 0.20 nmol/plate) found in burned meat and fish were used as mutagens.

Compound **4** at a concentration of 0.05 μmol/plate showed inhibition of mutagenic activity of 53% against IQ. At the same concentration, compound **3** inhibited the mutagenicity of IQ by 51%, and inhibitions of mutagenic activity against IQ for compounds **1** and **2** were less than 40%. Against Trp-P-1, compound **4** exhibited antimutagenic activity with 47% inhibition and compounds **1–3** with less than 40% at a concentration of 0.10 μmol/plate, respectively. Therefore, antimutagenic activity of compound **4** was higher than those of other tested compounds.

Keywords：Antimutagenic Activity; Pyrus communis; Fatty Acid Ester; TA98

抗変異原物質は、がんの原因の一つである DNA の突然変異を抑制する。飲食を通し、野菜や果物に含まれる抗変異原物質を積極的に摂取することは、がんの予防につながると期待される。これまでに我々は、抗変異原物質として、果物の *Pyrus communis*（cv. Le Lectier）から四つの脂肪酸エステル（化合物 **1–4**）を単離している。本研究では、これらの脂肪酸エステルについて、変異原性試験の Ames test に用いられる *Salmonella typhimurium* 変異株の TA98 を使用し、抗変異活性の評価を行った。このとき、変異原物質として、肉や魚のこげに含まれる変異原物質である IQ（2-amino-3-methylimidazo[4,5-*f*]quinoline, 0.05 nmol /plate）および Trp-P-1（3-amino-1,4-dimethyl-5*H*-pyrido[4,3-*b*]indole, 0.20 nmol/plate）を用いた。

化合物 **4** では、変異原物質 IQ に対する抗変異活性（変異の抑制率）は、濃度 0.05 μmol/plate において 53%であった。また、同濃度において、化合物 **3** では 51%であり、化合物 **1** と **2** ではいずれも 40%未満であった。変異原物質 Trp-P-1 に対する抗変異活性は、化合物 **4** では濃度 0.10 μmol/plate において 47%であり、化合物 **1–3** では同濃度においていずれも 40%未満であった。よって、四つの脂肪酸エステルのうち化合物 **4** に、比較的高い抗変異活性が認められた。

© The Chemical Society of Japan

ピリジニウム塩の光分解反応の検討

（山梨大院総合 [1]・JST さきがけ [2]・MEXT 卓越研究員 [3]）○日浅 和馬 [1]・杉山 朋寛 [1]・弦間 麟太郎 [1]・佐藤 玄 [1, 2, 3]
Investigation of the photolysis reaction of pyridinium salts ([1]*Integrated Graduate School of Medicine, Engineering, and Agricultural Sciences School of Engineering, Yamanashi University*, [2]*Precursory Research for Embryonic Science and Technology,* [3]*Leading Initiative for Excellent Young Researchers*) ○Kazuma Hiasa,[1] Tomohiro Sugiyama,[1] Rintaro Gemma,[1] Hajime Sato[1, 2, 3]

The degradation of lignin is an area of intense research, and in recent years, photoredox degradation reactions using visible light and photocatalysis have been reported. The problem with this reaction is that it requires expensive precious metal catalysts such as ruthenium (Ru). Therefore, we started to develop a visible light reaction that does not require a precious metal catalyst, referring to the photoredox decomposition reaction of the β-O-4 bond in the lignin basic skeleton. In this study, various substituents were introduced based on the lignin basic skeleton, and combinations of R_1 and hydroxypyridine were investigated. When the model substrates were irradiated with blue visible light in the presence of $Ru(bpy)_3$ catalyst or in the absence of the catalyst, photolysis reaction was observed to proceed in several model substrates.
Keywords : Lignin; Precious Metal Free; photoredox decomposition reaction

リグニンの分解は研究が盛んに行われている分野であり、近年では可視光と光触媒を利用した光レドックス分解反応の研究も報告されている [1)]。この反応は、ルテニウム（Ru）等の高価な貴金属触媒が必要であるが、昨今の国際情勢から、貴金属の継続した安定供給は難しく、その代替方法の開発は喫緊の課題である。 そこで、リグニン基本骨格に含まれる β-O-4 結合の光レドックス分解反応を参考に貴金属触媒を必要としない可視光反応の開発に着手した。

本研究ではリグニン基本骨格を基にして各種置換基 R_1 を導入し、ヒドロキシピリジンと組み合わせることにより、数種類のモデル基質を合成した。合成したモデル基質の UV スペクトルの測定を行い、光学的特性を明らかにするとともに、光分解反応における置換基の影響を精査した。モデル基質を $Ru(bpy)_3$ 触媒存在下、または触媒が存在しない条件下で青色可視光を照射し、いくつかのモデル基質において光分解が進行することを確認した。本発表では、光分解反応の実験結果の詳細について議論を行う。

1) Nguyen, J. D.; Matsuura, B. S.; Stephenson, C. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1218–1221.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［ポスター］ | 18. 高分子：ポスター

2024年3月20日(水) 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)

[P2-3vn] 18. 高分子

日本語

[P2-3vn-01]

トリメチレンカルボナートと4位に置換基を有するトリメチレンカルボナート誘導体との共重合体の合成と物性

○寺西 愛[1]、中野 幸司[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P2-3vn-02]

チオアセタール構造を有するジオールを用いた酸化分解性ポリエステル

○本間 美帆[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語

[P2-3vn-03]

5-シアノ-2-メトキシフェノール酸化重合体の不純構造同定

○武智 士門[1]、中野 晟志[1]、大島 貴宏[2]、東村 秀之[1,2] (1. 岡山理大院理、2. 岡山理大院理工)

日本語

[P2-3vn-04]

ロフィン部位を有する2官能性芳香族分子レゴブロックを用いたリサイクル性ポリマーの合成と解重合

○森下 航[1]、田口　竜平[2]、足立 馨[3]、塩月 雅士[1,2]、岩村 武[1,2] (1. 都市大院総合理工、2. 都市大理工、3. 京工繊大工芸科学)

日本語

[P2-3vn-05]

イソシアネートによるポリ乳酸共重合体およびホモポリマーの末端修飾とステレオコンプレックス化

○チェ ジェヨン[1]、広治 網代[2] (1. サンパドン注民センター、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

日本語

[P2-3vn-06]

半導体製造装置への利用に向けた機械学習による樹脂材料の耐薬性予測

○國枝 省吾[1]、山家 暢[1]、塙 洋祐[1]、上島 仁[2]、新谷 俊了[2]、奥出 拓生[2]、林 慶浩[3]、吉田 亮[3] (1. 株式会社SCREENホールディングス、2. 株式会社システム計画研究所、3. 統計数理研究所)

日本語

[P2-3vn-07]

機能性高分子ハイドロゲルにおける側鎖末端官能基による物性への影響

○福岡 陸[1]、若山 佑香[1]、呉羽 拓真[1] (1. 弘前大学)

日本語

[P2-3vn-08]

水蒸気膨潤・乾燥に伴うカルボキシメチルセルロースナノファイバーゲル中の水の構造変化

○髙原 裕大[1]、関根 由莉奈[2]、南川 卓也[2]、深澤 倫子[1] (1. 明治大学理工学部、2. 日本原子力研究開発機構物質科学研究センター)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P2-3vn-09]

架橋点間の長さがハイドロゲルの力学特性に与える効果

○畠山 優騎[1]、平山 拓杜[1]、呉羽 拓真[1] (1. 弘前大学)

日本語

[P2-3vn-10]

脂肪族ポリカルボナートとビニルポリマーとのブレンド系の物性に及ぼすブロック共重合体の添加効果

○中村 まい[1]、菅野 孝佑[1]、齋藤 拓[1]、中野 幸司[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P2-3vn-11]

乳酸オリゴマーの水溶液の特異な温度依存性

○生井 克幸[1]、佐藤 信一郎[1] (1. 北海道大学)

日本語

[P2-3vn-12]

カルボキシメチルセルロースナノファイバーハイドロゲル中の水の構造

○紅 裕介[1]、関根 由莉奈[2]、南川 卓也[2]、深澤 倫子[1] (1. 明治大学、2. 日本原子力研究開発機構物質科学研究センター)

日本語

[P2-3vn-13]

芳香族ポリイミドにおける含有カルボニル基が及ぼす光学特性への影響

○平島 大地[1]、平山 智之[1]、宮内 大樹[1] (1. 九州産業大学大学院)

日本語

[P2-3vn-14]

ビス（ベンジリデン）フェニレンジアミン基を主鎖骨格中に有する液晶ポリウレタンの秩序構造

○清家 綾[1]、西村 諒雅[2]、那谷 雅則[3]、氏家 誠司[3] (1. 大分大学理工学部応用化学コース、2. 大分大学大学院工学研究科応用化学コース、3. 大分大学理工学部生命・物質化学プログラム)

日本語

[P2-3vn-15]

メソゲン基を有するジオールとそれらの重付加ポリマーの液晶性と配向挙動

○宮脇 香乃子[1]、那谷 雅則[2]、氏家 誠司[2] (1. 大分大学理工学部応用化学コース、2. 大分大学理工学部生命・物質化学プログラム)

日本語

[P2-3vn-16]

アリル基含有ベンゾオキサジン/マレイミド硬化物の物性と架橋構造の解明

○中尾 秀一[1]、岩井 利之[1]、三原 正稔[1]、大塚 恵子[1]、高城 順一[2]、小畑 心平[2]、齋藤 宏典[2] (1. 大阪産業技術研究所、2. パナソニック インダストリー株式会社)

日本語

[P2-3vn-17]

セルロースナノファイバーのπ吸着特性解明に向けたgel-state NMR分析法の改良

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語

[P2-3vn-18]

リグニン由来2-ピロン-4,6-ジカルボン酸（PDC）から成る木材接着剤ポリエステルの開発と生分解性評価

○金 易介[1]、荒木 拓馬[2]、上村 直史[3]、政井 英司[3]、中村 雅哉[3]、道信 剛志[1] (1. 東京工業大学、2. 森林総合研究所、3. 長岡技術科学大学)

英語

[P2-3vn-19]

金ナノ粒子を含む均一なネットワークを持つ熱応答性星型共重合体ゲルの合成

○王 一安[1]、竹岡 敬和[1] (1. 名大)

日本語

[P2-3vn-20]

主鎖にインドロキノキサリンを持つポリマーの合成と性質

○林 英樹[1]、小田 三都郎[1]、小泉 武昭[2] (1. 名古屋市工業研究所、2. 静岡理工科大学先端機器分析センター)

日本語

[P2-3vn-21]

ワイヤレスな電気化学ゲルアクチュエーターの設計

○程野 颯真[1]、今任 景一[1]、日野 太一[1]、今榮 一郎[1]、大山 陽介[1] (1. 広島大学)

英語

[P2-3vn-22]

Supramolecular Assembly of Biodegradable Amphiphilic Block Copolymers Built through Biomolecule Folic Acid as a Hydrogen Bonding Moiety

○Rongjian Lang[1], Yusuke Miyazaki[1], Masaki Nakahata[2], Kazuki Fukushima[1], Takashi Kato[1] (1. The University of Tokyo, 2. Osaka University)

日本語

[P2-3vn-23]

光誘起電子移動における高分子マトリックス効果

曹 芸霖[1]、五月女 光[2]、伊都 将司[2]、○山口 浩靖[1] (1. 阪大院理、2. 阪大院基礎工)

日本語

[P2-3vn-24]

4位にオリゴフェニレンを有する3,5-ジヒドロキシメチルフェニルアセチレンの重合と生成ポリマーの性質

○田口 裕規[1]、青木 俊樹[1]、金子 隆司[1]、寺口 昌宏[1] (1. 国立大学法人新潟大学)

日本語

[P2-3vn-25]

Zwitterionの配列制御を利用したリチウムイオン伝導性電解質の開発

○横山 智美[1] (1. 東京農工大学)

日本語

[P2-3vn-26]

シリコーン系マルチブロック共重合体の合成とエポキシ樹脂の改質効果

○岩田 寛和[1]、浅野 到[1] (1. 東レ株式会社)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P2-3vn-27]
β-1,3-グルカン誘導体の三重らせん構造形成に基づく機能発現

○奥江 眞海[1] (1. 崇城大院工)

日本語

[P2-3vn-28]
サケ白子由来DNAとジスルフィド結合を有するカチオン性脂質からなるポリイオンコンプレックス微粒子の作製

○大向 康太[1]、柴田 充弘[1]、寺本 直純[1] (1. 千葉工大)

日本語

[P2-3vn-29]
分子量とアセチル化度がキトサンの溶解性に与える影響

○荒木 美穂[1]、井澤 浩則[1] (1. 宮崎大学)

日本語

[P2-3vn-30]
カゼインベース材料の開発

○中島 弘貴[1]、井澤 浩則[1] (1. 宮崎大学)

日本語

[P2-3vn-31]
EDTAグラフト化によるセルロースナノファイバー表層改質と金属吸着性評価

○佐々 涼水[1]、木下 七海[1]、岸本 亮太[1]、藤田 彩華[1]、甲野 裕之[1]、田島 健次[2] (1. 苫高専、2. 北大)

日本語

[P2-3vn-32]
MOF細孔内に閉じ込められたポリスチレンの熱分解挙動

○辰巳 遥真[1]、西島 杏実[2]、亀谷 優樹[2]、植村 卓史[2] (1. 東大工、2. 東大院工)

日本語

[P2-3vn-33]
光学活性アクリルアミド連鎖を有する熱応答性ブロックポリマーの有機基質存在下における会合挙動と分子認識への利用

○高群 佳佑[1]、石船 学[1] (1. 近畿大学)

英語

[P2-3vn-34]
Non-catalytic Hydrothermal Dechlorination Kinetics of Polyvinyl chloride

○Douglas Hungwe[1], Satomi Hosokawa[1], Yuki Yamasaki[1] (1. Hosei University)

日本語

[P2-3vn-35]
グルタミン酸由来側鎖－Sc(III)錯体構造を有する光学活性熱応答性高分子を用いた水中アルドール反応

○青柳 光瑠[1]、石船 学[1] (1. 近畿大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

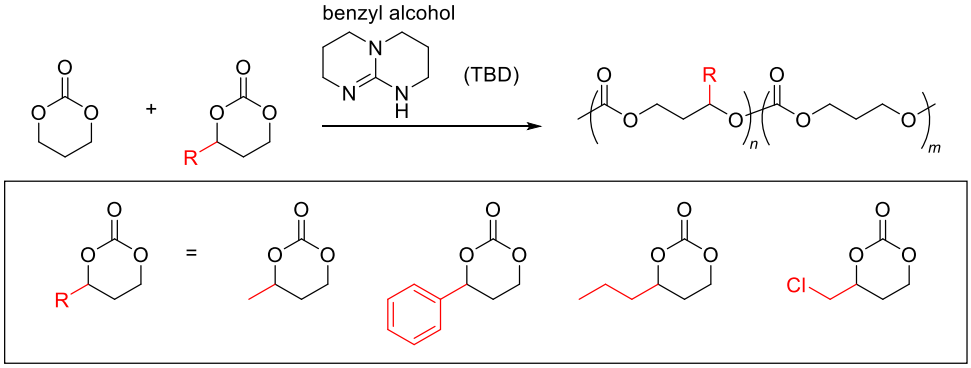
トリメチレンカルボナートと 4 位に置換基を有するトリメチレンカルボナート誘導体との共重合体の合成と物性

（東農工大院工）○寺西 愛・中野 幸司
Synthesis and Properties of Copolymers of Trimethylene Carbonate and 4-Substituted Trimethylene Carbonate Derivatives (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Ai Teranishi, Koji Nakano

Poly(trimethylene carbonate)s (PTMCs) have widely been investigated for biological applications because of their biocompatibility and biodegradability. Most of them are obtained by ring-opening polymerization of unsubstituted and/or 5-substituted TMCs.[1)] On the other hand, the copolymerization with substituted TMCs at other position(s) has rarely been investigated. In this study, we focus on TMC derivatives with a substituent at the 4-position and investigate the copolymerization of them with unsubstituted TMC. The TMC derivatives with methyl, phenyl, propyl, and chloromethyl groups at the 4-position were copolymerized with unsubstituted TMC. The reactivity of each monomer was found to depend on the substituent. In addition, the substituents have great impact on the thermal and degradation properties of the resulting PTMC copolymers.
Keywords : Aliphatic Polycarbonate; Trimethylene Carbonate; Ring-Opening Polymerization

ポリトリメチレンカルボナート（PTMC）は生体適合性や生分解性などの特徴をもつことから，生体材料として盛んに研究が進められている．その多くは無置換トリメチレンカルボナート（TMC）や 5 位に置換基を有する TMC の開環重合により得られたものである．一方，その他の位置に置換基をもつ TMC と無置換 TMC との共重合の検討例は極めて限定的である．本研究では，これまでほとんど検討されていない 4 位に置換基を有する TMC 誘導体に着目し，無置換 TMC との共重合を検討した．

4 位にメチル基，フェニル基，プロピル基，クロロメチル基を有する TMC 誘導体を無置換 TMC と共重合させた．各モノマーの反応性は置換基の種類により大きく異なることが分かった．また，置換基の効果により，得られる共重合体の熱的性質や熱分解特性が大きく異なることが分かった．



(1) Poly(trimethylene carbonate)-based polymers engineered for biodegradable functional biomaterials Fukushima, K. *Biomater. Sci.* **2016**, *4*, 9.

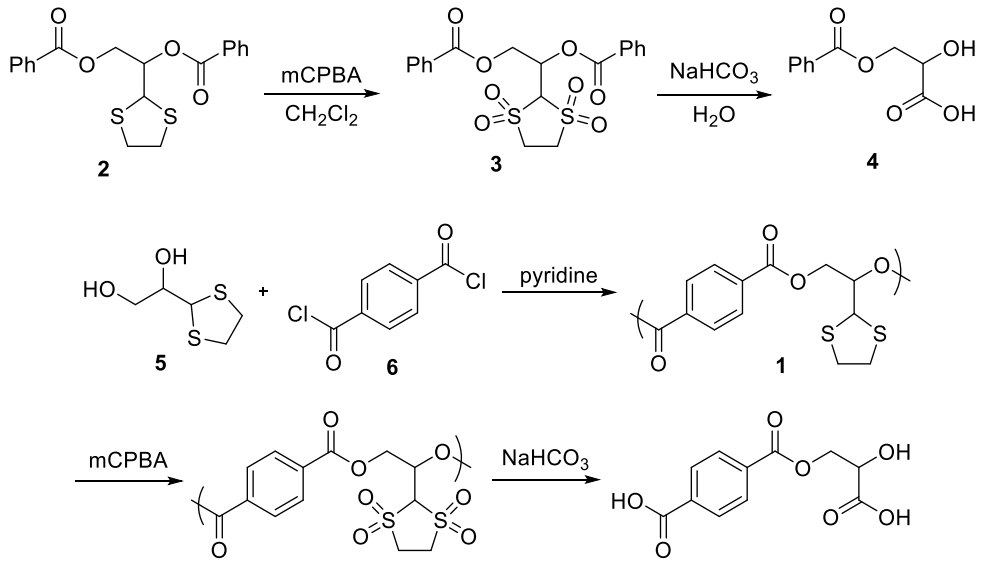
© The Chemical Society of Japan

チオアセタール構造を有するジオールを用いた酸化分解性ポリエステル

（神奈川大理 [1]）○本間 美帆 [1]・木原 伸浩 [1]
Oxidatively degradable polyesters using diol with thioacetal structure ([1]*Kanagawa University*)
○Miho Homma[1], Nobuhiro Kihara [1]

2-Thioethyl ester undergoes facile β-elimination with a mild base such as potassium carbonate after oxidation because of the high acidity of a hydrogen at the α-position of the sulfone group. Moreover, ester with a thioacetal group at β-position undergoes rapid β-elimination even under almost neutral conditions after oxidation because of the double effect of the sulfone groups. In this study, polyester **1** bearing the thioacetal moiety was synthesized, and its oxidative degradation behavior was investigated. Oxidation of **2** with mCPBA followed by the treatment with aqueous sodium bicarbonate resulted in the immediate decomposition to yield a complex mixture containing **4** as a main product. Polycondensation of **5** and **6** was performed to synthesize **1**. The oxidative degradation of **1** is in progress.
Keywords : oxidative degradation, thioacetal, 2-thioethyl ester, sulfone

2-チオエチルエステルは、スルホンに酸化されるとスルホンのα-位の水素の酸性が高くなるため、炭酸カリウムなどの穏やかな塩基でもβ-脱離を起こす。2 位にチオアセタールをもつエステルでは、スルホンの効果が重なるため、中性に近い条件下でも速やかにβ-脱離する[1)]。そこで本研究では、チオアセタール構造を組み込んだポリエステル **1** の合成とその酸化分解挙動を検討した。チオアセタール構造を有する **2** を mCPBA で酸化してから炭酸水素ナトリウム水溶液で処理したところ、直ちに分解が起こり、**4** を主生成物とする複雑な混合物が得られた。**5** と **6** の重縮合により **1** を合成し、**2** と同様に **1** の酸化分解を検討した。



1) H. Kunz, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1983**, *22*, 62.

© The Chemical Society of Japan

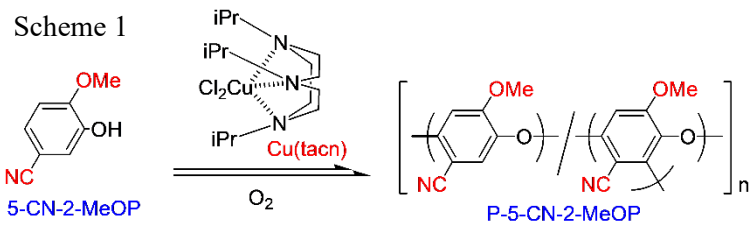
5-シアノ-2-メトキシフェノール酸化重合体の不純構造同定

（岡山理大院理[1]・岡山理大院理工[2]）○武智 士門[1]・中野 晟志[1]・大島 貴宏[2]・東村 秀之[1,2]

Identification of Impure Structure in the Polymer Obtained by Oxidative Polymerization of 5-Cyano-2-methoxyphenol ([1]*Graduate School of Science, Okayama University of Science*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, Okayama University of Science*) ○Shimon Takechi,[1] Akiyuki Nakano,[1] Takahiro Oshima,[2] Hideyuki Higashimura[1,2]

We found that enzyme model-catalyzed oxidative polymerization of 5-cyano-2-methoxyphenol (5-CN-2-MeOP) produced a new C–O coupling polymer (P-5-CN-2-MeOP).[1] The 5-CN and 2-MeO groups cancel the mutual defect, resulting in the first example for oxidative polymerization of a cyano-substituted phenol. From the FT-IR spectrum of P-5-CN-2-MeOP, a small peak at 1,741 cm^{-1} was detected and considered to be a C=O stretching. In this work, identification of the impure C=O structure was tried by experiment and calculation.

Scheme 1



The component containing the C=O structure was insoluble in acetone, and thereby, the component was condensed and analyzed with FT-IR, showing it was not a carboxylic acid. Thus, the C=O structure was considered to be one of benzoquinone- or diphenoquinone-structures from the previous findings, and therefor, DFT calculation (B3LYP/6-311+G(d,p)) on two benzoquinones and three diphenoquinones of 5-CN-2-MeOP was performed. From the results, the *o*-benzoquinone structure was estimated to have a C=O stretching peak at 1,723 cm^{-1} and could be the most possible structure as the C=O impure structure at the present.

Keywords : Enzyme Model-Catalyst; Oxidative Polymerization; 5-Cyano-2-Methoxyphenol; Impure Structure Analysis; C=O Stretching Calculation

酵素モデル触媒 (Cu(tacn)) を用いた 5-シアノ-2-メトキシフェノール (5-CN-2-MeOP) の酸化重合 (Scheme 1) により、新規な C–O 結合ポリマー (P-5-CN-2-MeOP) が得られることを見出している[1]。シアノ基はフェノールモノマーの酸化電位を高めて酸化重合を困難にし、*o*-位のメトキシ基は Cu へキレート配位を形成して C–O 結合を阻害する。そこで、これらを互いに *p*-位に置換させることで双方の欠点を相殺させ、シアノ置換フェノールとしては初めて酸化重合を可能にした。本ポリマーは FT-IR から 1,741 cm^{-1} に C=O 結合と考えられる微小ピークが検出されており、今回はこの不純構造の同定を実験と計算の両面から検討した。

P-5-CN-2-MeOP 中の C=O 含有成分はアセトンに不溶なことが分かり、本成分を約 10 倍以上に濃縮することができた。FT-IR にて O–H 伸縮ピークは検出されなかったことから、シアノ基が加水分解されたカルボン酸ではないことが確認できた。一方、これまでの知見からベンゾキノン構造又はジフェノキノン構造の可能性が考えられ、5-CN-2-MeOP の前者 2 種及び後者 3 種につき、DFT 計算 (B3LYP/6-311+G(d,p)) に基づく振動解析を行った。その結果、*o*-ベンゾキノン構造が 1,723 cm^{-1} に C=O 伸縮ピークを持ち、現時点では最も可能性が高いと考えている。詳細は当日報告する。

1) 武智士門, 中野晟志, 東村秀之, 日本化学会第 103 春季年会, P1-2pm-03 (2023).

© The Chemical Society of Japan

ロフィン部位を有する 2 官能性芳香族分子レゴブロックを用いたリサイクル性ポリマーの合成と解重合

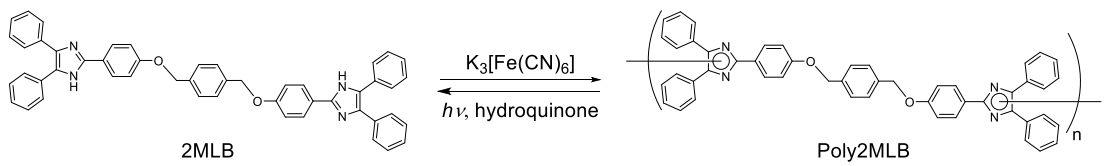
(都市大院総合理工[1]・都市大理工[2]・京工繊大工芸科学[3])
○森下　航[1]・田口　竜平[1]・足立　馨[3]・塩月　雅士,[1,2]・岩村　武[1,2]

Synthesis and depolymerization of recyclable polymers using bifunctional aromatic molecular LEGO blocks having lophine moiety ([1]*Graduate School of Integrative Science and Engineering*, *Tokyo City University*, [2]*Faculty of Science and Technology*, *Tokyo City University*, [3]*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering*, *Kyoto Institute of Technology*)
○ Wataru Morishita,[1] Ryuhei Taguchi,[2] Kaoru Adachi,[3] Masashi Shiotsuki,[1,2] Takeru Iwamura[1,2]

A cold 2% aqueous solution of potassium ferricyanide was slowly added dropwise to a solution of bifunctional molecular LEGO block dissolved in a mixed solvent of ethanol and THF containing potassium hydroxide. During addition the reaction mixture was maintained at 0°C and vigorously stirred. The reaction mixture after the dropping was further stirred for 3 h to obtain the corresponding polymer (yield 47%). The obtained polymer was dissolved in chloroform with the addition of hydroquinone and depolymerized by light irradiation. As a result, it was clarified that 60% of the bifunctional aromatic LEGO block was obtained by depolymerization.

Keywords : recyclable; molecular LEGO block; polymerization; depolymerization; lophine

持続可能な社会の実現に向けて、近年様々な取り組みが行われている。廃プラスチック類もその一つでプラスチックの排出抑制、再利用、リサイクルの 3R の推進がなされている。しかしながら、廃プラスチックのおよそ 60%が熱としてリサイクルされ、結果的に CO_2 を排出している。これまでに我々の研究グループでは、玩具のレゴブロックのように必要に応じて、付け外しができるような仕組みをモノマーに付与することによりリサイクル性の高い高分子の合成を試みてきた。今回はリンカー部位に芳香族を有する 2 官能性芳香族分子レゴブロックポリマーを合成し、その解重合を評価した。モノマーである 2MLB に、水酸化カリウムの THF/エタノール中、フェリシアン化カリウム水溶液を滴下することで重合を行い、メタノールで再沈殿することにより収率 47%の poly2MLB を得た。得られた poly2MLB をヒドロキノン存在下、クロロホルム中で 48 時間光照射を行うことにより 2MLB を 60%回収した。一方、得られた poly2MLB (M_n=3,940)のクロロホルム溶液に光照射し解重合を行った後、暗所で 24 時間以上静置した。その後、溶媒を留去し GPC 測定を行った。その結果、poly2MLB の濃度が高いほど、光照射前の poly2MLB の分子量に回復する傾向が認められた。



Scheme 1

© The Chemical Society of Japan

イソシアネートによるポリ乳酸共重合体および ホモポリマーの末端制御とステレオコンプレックス化

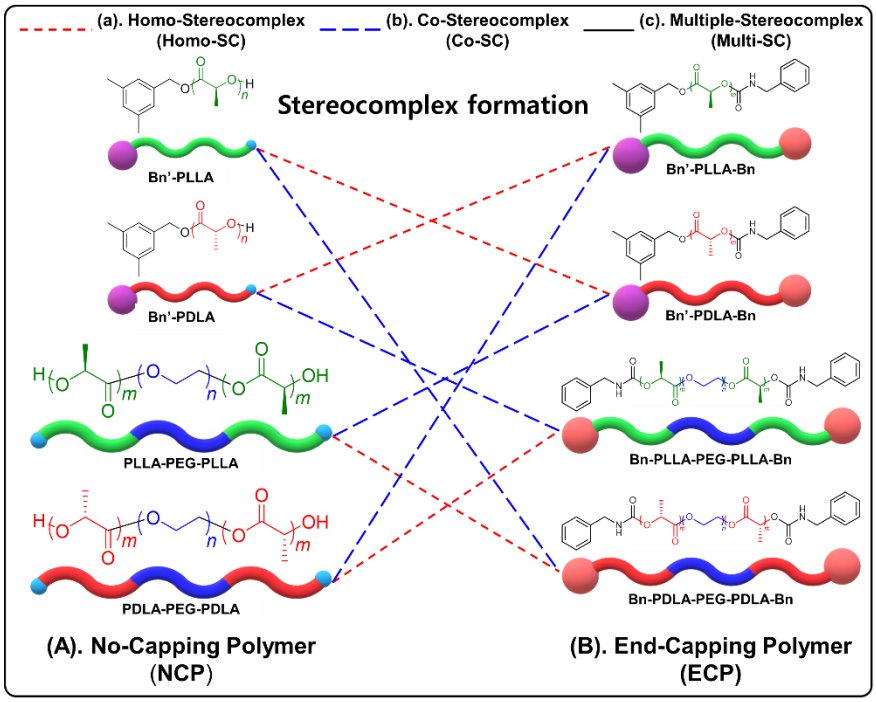
サンパドン注民センター[1]、奈良先端大物質[2] ○チェ ジェヨン[1]、網代 広治[2]

Chain end modification of polylactide copolymers and homopolymers by isocyanates and their stereocomplex formation ([1]*Sangpaedong Community Service Center*, [2]*Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology*) ○Jaeyeong Choi[1], Ajiro Hiroharu[2]

In this study, homopolymers were obtained by ring-opening polymerization of lactide with low molecular weight compound as an initiator, and copolymers were also obtained by the same polymerization method with poly(ethylene glycol) as an initiator. The hydroxyl groups at chain end of these polymers were reacted with isocyanate, to obtain end-capping polymers. Furthermore, we investigate and analyze their stereocomplex formation with L-isomers and D-isomers of polylactides.

Keywords: Polylactide, Stereocomplex, Linear polymer, End-capping polymer, Thermal property

本研究では、まず開始剤としてポリエチレングリコールと低分子化合物を用い、ラクチドを開環重合させることで、リニア構造を持つポリ乳酸の共重合体とホモポリマーを得た。次に得られたポリマーの末端をイソシアネートと反応させることで、末端封鎖ポリマーを得た。得られたそれぞれのポリマーの構造解析とL体およびD体から成るポリ乳酸同士を混合して得られるステレオコンプレックスについて分析したので報告する。



© The Chemical Society of Japan

半導体製造装置への利用に向けた機械学習による樹脂材料の耐薬性予測

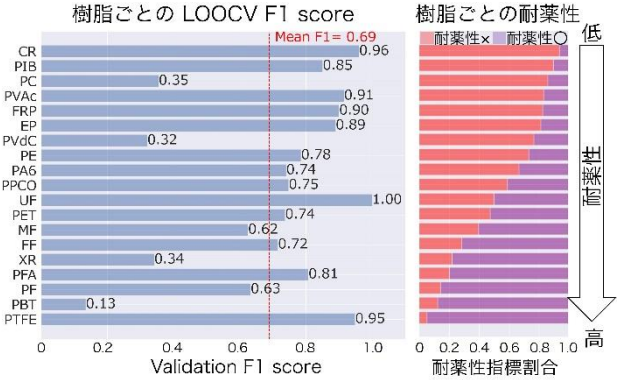
(株式会社 SCREEN ホールディングス[1]・株式会社システム計画研究所[2]・統計数理研究所[3]) ○國枝 省吾[1]・山家 暢[1]・塙 洋祐[1]・上島 仁[2]・新谷 俊了[2]・奥出 拓生[2]・林 慶浩[3]・吉田 亮[3]

Machine Learning-assisted Prediction of Chemical Resistance of Resin Materials for Semiconductor Manufacturing Equipment ([1]*SCREEN Holdings. Co. Ltd.*, [2]*Research Institute of Systems Planning. Inc.,* [3]*The Institute of Statistical Mathematics*) ○ Shogo Kunieda,[1] Mitsuru Yambe,[1] Yosuke Hanawa,[1] Hitoshi Kamijima,[2] Toshiaki Shintani,[2] Takuo Okude,[2] Yoshihiro Hayashi,[3] Ryo Yoshida[3]

In semiconductor manufacturing equipment, resin materials used in pipes and other components are constantly in contact with solvents, and therefore, the assurance of long-term chemical resistance of the resin materials is of great importance. However, testing for chemical resistance lifespan is time and cost consuming. In this study, with the goal of predicting the chemical resistance lifespan of resin materials, we first developed a machine learning model to distinguish between good and poor chemical resistance based on combinations of resin materials and organic solvents, and then verified its classification accuracy.
A total of 4,144 data with labels of good or poor chemical resistance from 39 polymers and 220 solvents were collected from public datasets and used as a binary classification task. The features of resin materials and solvents were calculated from SMILES using the Force Field Descriptor.[1)] The classification accuracy was verified using Leave-One-Group-Out Cross Validation for 39 types of resin materials, resulting in an average F1 score of 0.69.
Keywords : Resin Materials; Organic Solvent; Chemical Resistance; Machine Learning

半導体製造装置では配管等の樹脂材料と溶媒が常時接液するため、溶媒に対する樹脂材料の長期的な耐薬性を担保することが求められる。しかし、耐薬寿命を試験するには時間とコストがかかる。そこで本研究では、溶媒に対する樹脂材料の耐薬寿命を予測することを見据え、その前段階として、樹脂材料と有機溶媒の組み合わせから耐薬性良好・不良を判別するための機械学習モデルを作成し、分類精度を検証した。

樹脂材料 39 種と溶媒 220 種から耐薬性良好・不良のラベルを持つ合計 4,144 データを収集し 2 値分類タスクとした。樹脂材料および溶媒の特徴量には Force Field Descriptor を用いた[1)]。39 種の樹脂材料に対する Leave-One-group-Out Cross Validation による平均 F1 は 0.69 となった。



1) Representation of materials by kernel mean embedding. M. Kusaba, Y. Hayashi, C. Liu, A. Wakiuchi, R. Yoshida, *Phys. Rev. B.* **2023**, *108*, 134107.

© The Chemical Society of Japan

機能性高分子ハイドロゲルにおける側鎖末端官能基による物性への影響

（弘前大理工 [1]）○福岡 陸 [1]・若山 佑香 [1]・呉羽 拓真 [1]

The effect of side chains terminal functional group on physical properties of functional polymer hydrogels ([1]*Faculty of science and technology, Hirosaki University*) ○Riku Fukuoka[1], Yuka Wakayama[1], Takuma Kureha[1]

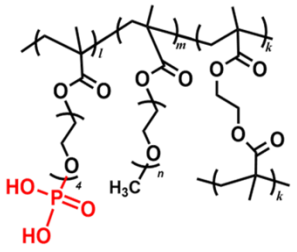
Poly(oligo ethylene glycol methyl ether methacrylate) (pOEGm) has the ethylene glycol side chains. The side chain lengths of pOEGm can be changed and the physical properties of pOEGm based gels are controlled by side chain lengths. To improve the functionality of such gel, we focused on the terminal functional group of side chains. In this study, the poly(tetraethylene glycol methacrylate phosphate) (pOEGp) was applied and copolymerized with pOEGm (Scheme 1). The effect of the terminal functional group was investigated by mechanical tests and swelling tests on these gels.

Fig. 1 shows the stress-strain curves obtained from the compression tests. The compressive modulus was improved by changing the end of the side chain from methyl groups to phosphate groups. Furthermore, the addition of a small amount of pOEGp rapidly increased the compressive modulus. It suggested that the electrostatic interaction between phosphate groups occurred in the gel network. In this presentation, the mechanical tests and swelling behavior will be used to discuss the effect of the charge at the end of the side chain on gel properties.

Keywords : Side Chain Termination ; gelatinization ; polyelectrolyte

ポリ(オリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート)(pOEGm)は、側鎖の長さを変化させることで、力学物性を制御することが可能である[1]。我々は、このゲルのさらなる機能向上のために、ポリマー側鎖末端の電荷の有無に着目した。Scheme.1 に示すように、側鎖末端官能基にリン酸基を有する、ポリ(テトラエチレングリコールメタクリレートフォスフェイト)(pOEGp)と pOEGm を任意の比で共重合されたゲルを合成し、力学試験により評価することで、側鎖の末端官能基の効果を調査した。

Fig1 に圧縮試験により得られた応力−ひずみ曲線を示す。側鎖末端がリン酸基に変化することで、弾性率の向上がみられ、さらに pOEGm に対して少量の pOEGp を加えることで弾性率が急激に向上した。これは、静電相互作用によるものだと考察する。当日は、力学試験と膨潤挙動から、側鎖末端の電荷の有無が与えるゲル物性への影響を議論する。



Scheme 1. (a) Chemical structures of p(OEGm-co-OEGp) gels.

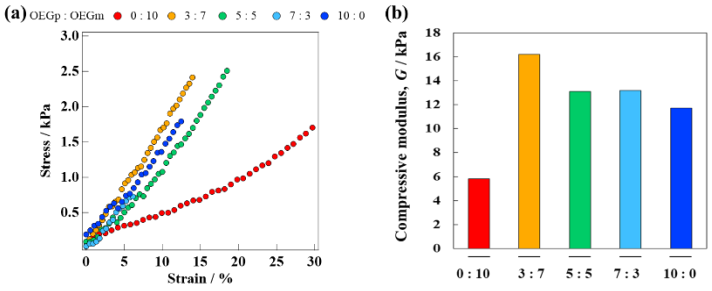


Figure.1 (a) Stress-strain curves of p(OEGm-co-OEGp). (b) compressive modulus, *G,* of each gel.

1) T. Kureha, K. Takahashi, M. Kino, H. Kida, T. Hirayama, *Soft Matter* **2023**, *19*, 2878.

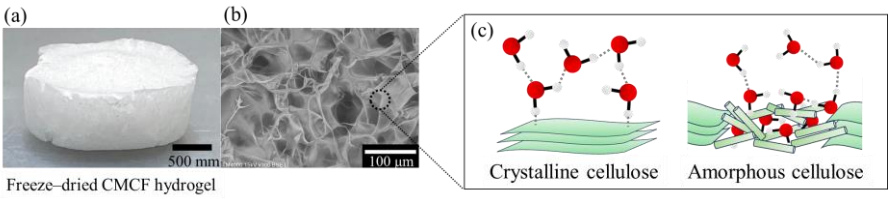
© The Chemical Society of Japan

水蒸気膨潤・乾燥に伴うカルボキシメチルセルロースナノファイバーゲル中の水の構造変化

（明治理工[1]・JAEA[2]）○髙原 裕大[1]・関根 由莉奈[2]・南川 卓也[2]・深澤 倫子[1]
Structural changes of water in hydrogels of carboxymethyl cellulose nanofiber during vapor swelling and drying ([1] *Department of Applied Chemistry, Meiji University*, [2]*Japan Atomic Energy Agency*) ○ Yuta Takahara,[1] Yurina Sekine,[2] Takuya Nankawa,[2] Tomoko Ikeda-Fukazawa[1]

Carboxymethyl cellulose nanofiber (CMCF) forms mechanically strong hydrogels with freeze cross-linking.[1)] The result of X-ray diffraction measurements showed that CMCF forms cellulose type-II crystal and amorphous in hydrogel.[2)] In order to investigate the structure of water in CMCF hydrogel, we measured IR spectra during vapor swelling and drying. The results show that the wavenumbers of the bending mode and O–H stretching modes of water, and C=O stretching mode of CMCF decrease as the water content increases. These results suggest that an interstitial water exists within the amorphous region due to formation of hydrogen bonds with carboxymethyl groups in the side chain of CMCF, where no water exists in the inside of the crystal region. The results indicate that the structural changes of water and CMCF in hydrogel result from their interactions and water has a critical role in properties of hydrogel.
Keywords : Hydrogel; Cellulose nanofiber; Water; Amorphous

カルボキシメチルセルロースナノファイバー（CMCF）は、凍結架橋によりセルロース II 型結晶と非晶質が共存した高強度なハイドロゲルを生成する[1,2)]。本研究では赤外分光法を用いて、CMCF ゲルの水蒸気膨潤および乾燥過程の水の構造変化を解析した。この結果、含水率の増加に伴い、水の変角振動および O–H 伸縮振動の波数が減少することが明らかになった。これらの波数変化は、結晶近傍と非晶質近傍の水の構造の違いに起因したものであると考えられる。本研究の結果は、非晶質 CMCF の場合には CMCF 分子間隙に入り込んでカルボキシメチル基と水素結合を形成した束縛水が存在することを示す。一方、結晶については内部には水分子が存在せず、水分子が水素結合を形成するのは結晶表面のカルボキシメチル基のみであることが分かった。本講演では、水と CMCF の相互作用のメカニズムについて議論する。



(a) Photograph and (b) SEM image of freeze-dried CMCF hydrogels. (c) shows the schematics of structures of water around crystalline and amorphous cellulose.

1) Y. Sekine, T. Nankawa, S. Yunoki, T. Sugita, H. Nakagawa, T. Yamada, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 5482.
2) D. Miura, Y. Sekine, T. Nankawa, T. Sugita, Y. Oba, K. Hiroi, T. Ohzawa, *Carbohyd. Polym. Technol. Appl.* **2022**, *4*, 100251.

© The Chemical Society of Japan

架橋点間の長さがハイドロゲルの力学特性に与える効果

(弘前大理工[1]) ○畠山 優騎[1]・平山 拓杜[1]・呉羽拓真[1]
The effect of different lengths of cross-linkers in hydrogels ([1]*Faculty of Science and Technology, Hirosaki University*)○Yuki Hatakeyama[1], Takuto Hirayama[1], Takuma Kureha[1]

Hydrogels are soft and brittle due to the high-water content and inhomogeneous network structures. We focus on poly(oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate), (pOEG, Fig.1), which have ethylene glycol side-chains. So far, pOEG gels with long side chains exhibited good mechanical properties, such as elastic modulus, due to the steric hindrance of side chains. However, the crosslinking agent, ethylene glycol dimethacrylate (EGD), was not effectively incorporated in the gel network as a crosslinking point because the size of EGD was smaller than that of OEG with a long side chain. Thus, in this study, EGD with a long ethylene glycol segment was applied to pOEG gels to improve toughness.

As a result, the compressive modulus was increased by increasing ethylene glycol segments of EGD (Fig. 2). It indicated that the segment length of the crosslinker contributed to the effective crosslink density. In the presentation, we will further discuss the changes in physical properties as a function of crosslinker length based on the results of swelling tests.

Keywords : Hydrogel, Length of Cross-linker, Mechanical Property, Swelling Ratio

ハイドロゲルは、高い生体適合性と柔らかさを活かしたバイオ工学等で応用が期待される一方で、高い含水率と網目構造の不均一性から壊れやすく脆いことが欠点である。この課題を解決する鍵となるポリマーとしてポリ(オリゴエチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(pOEG, Fig.1)に着目し、pOEG のエチレングリコール側鎖が長いほど強靭になることを発見した[1]。しかし、側鎖が長い pOEG ゲルの場合、架橋剤であるエチレングリコールジメタクリレート(EGD)が架橋点として有効に組み込まれていないことがわかった。そこで本研究では、架橋剤の長さ(エチレングリコールユニット数, *n*)に着目し、OEG 側鎖長に応じた適切な長さの EGD を用いることで力学特性の制御ができると考案し、架橋剤の長さがゲル物性に与える影響を調査した。

Fig.2a に圧縮試験により得られた応力-ひずみ曲線、Fig.2b に算出した弾性率を示す。同モノマー濃度、架橋剤濃度において、EGD の長さが長くなるほど弾性率が向上した。このことより、架橋剤が長いほど架橋点として pOEG ゲルネットワークに組み込まれやすいことがわかった。当日は、膨潤試験による結果も踏まえて架橋剤の長さによる物性の変化について議論する。

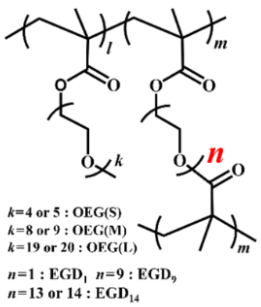


Figure 1. Chemical structure of pOEG gel.

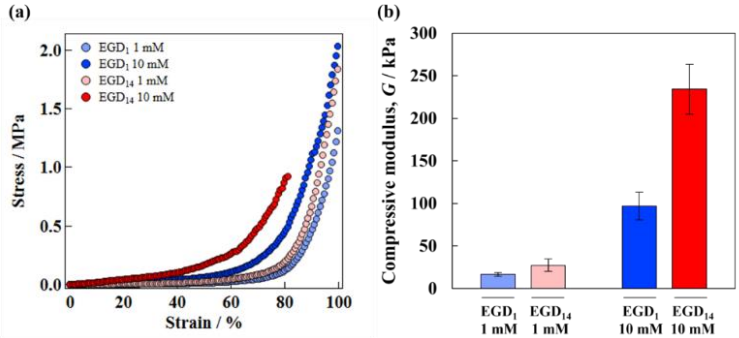


Figure 2. (a) Stress-strain curves of pOEG gels. (b) Compressive modulus of each gel.

1)T. Kureha, K. Takahashi, M. Kino, H. Kida, T. Hirayama, *Soft Matter* **2023**, *19*, 2878.

© The Chemical Society of Japan

脂肪族ポリカルボナートとビニルポリマーとのブレンド系の物性に及ぼすブロック共重合体の添加効果

（東農工大院工）○中村 まい・菅野 孝佑・齋藤 拓・中野 幸司

Effects of block copolymers on properties of aliphatic polycarbonate/vinyl polymer blends

(*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*)
○Mai Nakamura, Kousuke Sugeno, Hiromu Saito, Koji Nakano

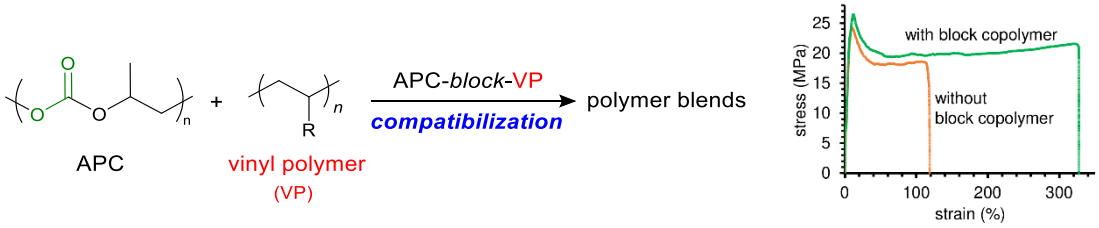
Aliphatic polycarbonates (APCs) obtained by the alternating copolymerization of epoxides with carbon dioxide (CO_2) are promising polymer materials with attractive properties such as biodegradability, gas barrier properties, and ionic conductivity.[1] Recently, polymer blend approach has attracted growing attention to tailor their properties and to apply them as value-added polymer materials. Herein, we report polymer blends of APCs with vinyl polymers, such as poly(methyl methacrylate) and polystyrene, which exhibit improved mechanical properties.

In order to achieve a high degree of compatibility between APCs and vinyl polymers, block copolymers of APCs and vinyl polymers, which have been developed previously by our group,[2] were used as compatibilizers. Tensile tests of the polymer blends containing APCs, vinyl polymers, and the corresponding block copolymers revealed that the addition of block copolymers improves the breaking stress and elongation at break.

Keywords : Polymer Blend, Block Copolymer, Compatibilization, Aliphatic Polycarbonate, Vinyl Polymer

二酸化炭素 (CO_2) とエポキシドとの交互共重合により得られる脂肪族ポリカルボナート (APC) は，生分解性やガスバリア性，イオン伝導性などの特性を示す高分子材料である [1]． 近年，APC を基盤とする高分子材料の物性を制御し，高分子材料として応用することを目指して，ポリマーブレンドが検討されている．本研究では，APC と優れた機械的性質を有するポリメタクリル酸メチルやポリスチレンといったビニルポリマーとのポリマーブレンドに着目した．

APC とビニルポリマーとの混和性を向上させるために，われわれがこれまでに開発した APC とビニルポリマーとのブロック共重合体を相容化剤として用い，ポリマーブレンドを調製した [2]． APC，ビニルポリマー，および対応するブロック共重合体を混合して得られたポリマーブレンドの引張試験をおこなったところ，ブロック共重合体の添加によって破断応力や破断伸びが向上することが分かった．



1) Taherimehr, M.; Pescarmona, P. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 41141. 2) Mizuno, Y.; Nakano, K. *Chem. Lett*. **2018**, *47*, 580.

© The Chemical Society of Japan

乳酸オリゴマーの水溶液の特異な温度依存性

（北大院総合化学[1]・ 北大院工[2]）○生井 克幸[1]・佐藤 信一郎[2]

Unique temperature dependence of aqueous solutions of lactic acid oligomers

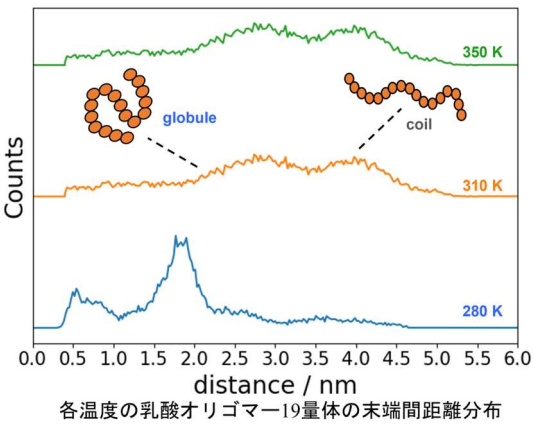
([1] *Graduate School of Chemical Science and Engineering*, *Hokkaido University*, [2]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ○NAMAI KATSUYUKI [1], SATO SHIN-ICHIRO[2]

Polylactic acid (PLA) is known as a biodegradable plastic and has been applied as a useful material in various fields. According to previous research, the 17-lactamers of PLA showed Large Amplitude Coil-Globule Fluctuation at 300 K, violently moving between the coil state and the globule state.[1] It is expected that there is a temperature dependence to this large amplitude motion. In this study, we investigated the temperature dependence of lactic acid oligomers using molecular dynamics simulations. Simulations were performed for different degrees of polymerization of lactic acid oligomers at various temperatures, and comparisons were made focusing on the Tail-Tail distance. All lactic acids used in the simulations were D-body.

The simulation results suggest that the temperature dependence of lactic acid oligomers varies with the degree of polymerization.

Keywords : MD simulation; Temperature-responsive polymer; Lactide acid oligomer

乳酸は生分解性プラスチックとして知られ注目されている素材である。我々の先行研究においてポリ乳酸の 17 量体が 300 K において coil 状態と globule 状態を激しく行き来する大振幅揺らぎ運動が確認された。[1] この大振幅運動は温度依存性があることを期待される。しかし、ポリ乳酸の温度依存性は不明である。本研究では分子動力学シミュレーションを用いて乳酸オリゴマーの温度依存性について調査した。乳酸オリゴマーの重合度や温度を変えてシミュレーションをし、末端間距離に注目して比較した。シミュレーションで使用した乳酸は全て D 体を使用した。



各温度の乳酸オリゴマー19量体の末端間距離分布

シミュレーションの結果、乳酸オリゴマー水溶液には UCST 型の温度依存性があることが示唆された。

1 C. Hori, T. Sugiyama, K. Watanabe, J. Sun, Y. Kamada, T. Ooi, T. Isono, T. Satoh, S.-I. Sato, S. Taguchi and K. Matsumoto, *Polym Degrad Stab*, 2020, **179**, 109231.

© The Chemical Society of Japan

カルボキシメチルセルロースナノファイバーハイドロゲル中の水の構造

(明治大学理工学部応用化学科 [1]・日本原子力研究開発機構物質科学研究センター[2])
○紅 裕介[1]・関根 由莉奈[2]・南川 卓也[2]・深澤 倫子[1]

Structure of water in carboxymethyl cellulose nanofiber hydrogel ([1]*Department of Applied Chemistry, Meiji University,* [2]*Material Research Center, Japan Atomic Energy Agency* (*JAEA*))

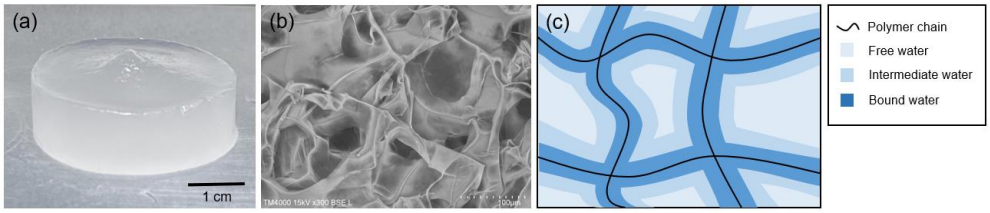
Yusuke Beni,[1] Yurina Sekine,[2] Takuya Nankawa,[2] Tomoko Ikeda-Fukazawa[1]

Carboxymethyl cellulose nanofiber (CMCF) forms a hydrogel with a high mechanical strength by a freeze cross-linking method.[1)] Water in hydrogels can be classified into three types depending on strength of hydrogen bonds: free, intermediate, and bound waters.[2)] Using differential scanning calorimetry (DSC), we investigated the dependence on the water content of melting point and relative amounts of three types of water. From the DSC heating curves, an endothermic peak, which is assigned to the melting of intermediate water, was found at temperatures below 273 K. The melting point of intermediate water decreased with decreasing of the water content. In addition, the result shows that the relative amount of intermediate water increases as the water content decreases. The results suggest that the hydrogen bonds of intermediate water in CMCF hydrogels are weaker than that of ordinary water.

Keywords : Hydrogel; Cellulose nanofiber; Water; Differential scanning calorimetry

カルボキシメチルセルロースナノファイバー (CMCF) は、凍結架橋法により強固なハイドロゲルを生成する[1)]。一般に、親水性の高分子から成るハイドゲル中の水は自由水、中間水、束縛水に分類されるが[2)]、CMCF ハイドロゲルにおける三種の水の存在やその構成は明らかではない。本研究では、示差走査熱量 (DSC) 法を用いて CMCF ゲル中の水の融点および三種の水の相対量の含水率依存性を解析した。

DSC 昇温曲線の測定により、273 K 以下に中間水の融解に帰属される吸熱ピークが存在することが確認された。解析の結果、含水率の減少とともに中間水の融点が低下し、ゲル中に存在する中間水の割合が増加することが分かった。このことから、CMCF ゲル中には通常の水と比べて水分子間の水素結合が弱い中間水が存在することが明らかとなった。講演では、水の構造変化のメカニズムについて議論する。



(a) Photograph of swollen CMCF hydrogel, (b) SEM image of freeze-dried CMCF hydrogel, and (c) schematic representation of three types of water in hydrogel

1) Y. Sekine, T. Nankawa, S. Yunoki, T. Sugita, H. Nakagawa, T. Yamada, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 5482.
2) R. Naohara, S. Namai, J. Kamiyama, T. Ikeda-Fukazawa, *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 7992.

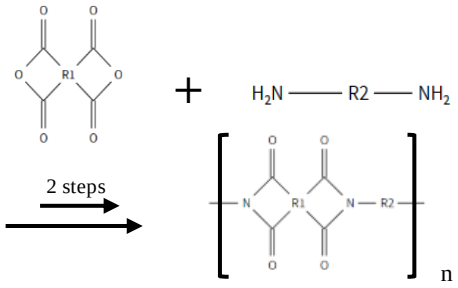
© The Chemical Society of Japan

部分フッ素化ポリイミドにおける含有カルボニル基が及ぼす光学特性への影響

(九産大院工) ○平島大地・宮内大樹・平山智之
Effect of Carbonyl Groups in Partially Fluorinated Polyimides on Optical Properties
(*Graduate School of Engineering, Kyusyu Sangyo University*)○Taichi Hirashima, Hiroki Miyauchi, Tomoyuki Hirayama

In recent years, polymer optical waveguides have attracted focus as a high-speed communication medium. In polymeric materials, attention has been focused on the reduction of C-H in the structure as a measure to reduce loss at 1310 nm, the main wavelength band. The effects of carbonyl (C=O) bonds that exist in the vicinity of this wavelength are required to be studied. Therefore synthesized 12 types of polyimides carbonyl groups per unit molecular weight (carbonyl equivalent) and evaluated their Optical properties. The results showed that there is a correlation between the carbonyl equivalent of polyimides and the optical properties at 1310 nm.
Keywords: Polymeric materials; carbonyl bonds; optical properties

近年、高度情報化が進み高速通信媒体として、ポリマー光導波路が注目されている。現在の主な通信波長帯である 1310 nm に対するポリマー材料低損失化の施策として、分子構造中 C-H 結合の低減に主眼が置かれているが、同様に、当波長の吸収損失因子として懸念されるカルボニル（C=O）基が及ぼす光学特性への影響に関する報告は見受けられない。そこで本研究では、カルボニル基による伝搬損失の影響を確認することを目的として、単位構造分子量当たりのカルボニル基数（カルボニル当量）の異なる 12 種ポリイミドを合成し、それらの光学特性を評価した。その結果、ポリイミドのカルボニル等量と 1310 nm 光伝搬損失に相関関係を見出したので報告する。



Scheme 1 Polyimide Synthesis

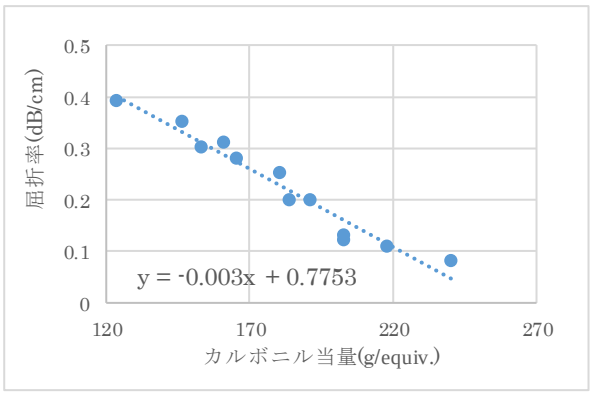


Figure 1 Relationship between carbonyl equivalent

Junya Kobayashi: Trends in polymer optical waveguide material technology. Journal of the Society of Electronics and Decorative Arts Vol.5 No.5 (2002)

© The Chemical Society of Japan

ビス（ベンジリデン）フェニレンジアミン基を主鎖骨格中に有する液晶ポリウレタンの熱的性質と配向秩序

(大分大学理工学部応用科学コース[1]・大分大学大学院工学研究科[2]・大分大学理工学部生命・物質化学プログラム[3])
○清家 綾[1]・西村 諒雅[2]・那谷 雅則[3]・氏家 誠司[3]

Thermal Properties and Orientational Orders of Liquid Crystalline Polyurethanes with Bis(benzylidene)phenylenediamine Group in the Skeletal Main-Chain ([1]*Division of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Oita University*, [2]*Graduate School of Engineering, Oita University*,[3]*Biological and Material Chemistry Program, Faculty of Science and Technology, Oita University*) ○Aya Seike,[1] Ryoga Nishimura,[2] Masanori Nata,[3] Seiji Ujiie[3]

The liquid crystal formation of liquid crystalline polyurethanes is influenced by interactions between mesogens and hydrogen bonds between urethane linkages. In this study, novel liquid crystalline polyurethanes, having bis(benzylidene)phenylenediamine skeleton, were synthesized by the reaction of phenylene diamine derivatives and diurethane compounds with formyl groups. The liquid crystalline polyurethane (P1) with bis(benzylidene) *p*-phenylene diamine (BBPD) and toluene-2, 4-diurethane (TDU) groups exhibited nematic and smetic F phases. However, the liquid crystalline polyurethane (P2) in which BBPD replaced with bis(benzylidene) 2-methyl-*p*-phenylenediamine, formed a nematic phase. A nematic-isotropic phase transition temperature of P2 was lower than that of Pl. The liquid crystalline polyurethane with TDU of P1 replaced by *m*-xylylene diurethane revealed a nematic phase.

Keywords : Liquid Crystalline Polyurethane; Phase Transition; Orientational Behavior; Nematic; Smectic

液晶ポリウレタンは，芳香族原子団であるメンゲンとジウレタンコアを屈曲鎖で連結した構造をもち，その配向形成は，メンゲン間の相互作用とウレタン結合間の水素結合に強く影響される．また，液晶相の秩序はメンゲンの構造に強く依存する．本研究では，高い秩序性をもつ液晶相の形成に有利なビス（ベンジリデン）フェニレンジアミン骨格をもつ原子団をメンゲンとして導入した液晶ポリウレタンを合成し，熱的性質および配向特性について検討した．

ホルミル基を分子鎖の両端に有するジウレタン誘導体とフェニレンジアミン誘導体との反応によって，ビス（ベンジリデン）フェニレンジアミン骨格をメンゲンにもつ主鎖型液晶ポリウレタンを得た．メンゲンの中央ベンゼン環の側方にメチル基あるいはニトロ基を置換基として有し，ジウレタン骨格に 2,4-トルエンジウレタンをもつ主鎖型液晶ポリウレタンは，メンゲンを無置換基のメンゲン（ビス（ベンジリデン）*p*-フェニレンジアミン）に代えた主鎖型液晶ポリウレタン（P1）よりも液晶形成能が低下した．また，P1 はビフェニルやアゾベンゼンなどのメンゲンをもつ場合に比べ，液晶温度範囲も広く，ネマチック相（配向秩序のみを有する）と層内長距離秩序を有するスメクチック F 相（配向秩序と位置秩序を有する）を形成した．メンゲンにメチル側方置換基をもつ主鎖型高分子液晶（P2）はネマチック相を形成し，スメクチック相は形成しなかった．これは，P2 ではメチル基によってメンゲンの分子幅が拡張され，メンゲン間相互作用が低下したことに起因する．P1 のジウレタン骨格を *m*-キシリレンジウレタンに置き換えた主鎖型液晶ポリウレタンはネマチック相を形成した，これはジウレタン骨格も液晶形成に強く影響することを示唆する．

© The Chemical Society of Japan

メソゲン基を有するジオールとそれらの重付加ポリマーの液晶性と配向挙動

(大分大学理工学部応用科化学コース[1]・大分大学理工学部生命・物質化学プログラム[2])
○宮脇 香乃子[1]・那谷 雅則[2]・氏家 誠司[2]

Liquid Crystalline and Orientational Properties of Mesogenic Diol Compounds and Their Polyaddition Polymers

([1]*Division of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Oita University,* [2]*Biological and Material Chemistry Program, Faculty of Science and Technology, Oita University*), ○ Kanoko Miyawaki,[1] Masanori Nata,[2] Seiji Ujiie[2]

In liquid crystalline compounds, the liquid crystal formation mainly depends on interactions between mesogenic groups. Furthermore, the liquid crystalline properties are influenced by alkyl chain length and structures of terminal groups. In the case of liquid crystalline polymers, the polymer backbone also plays an important role for the liquid crystal formation. In this work, novel mesogenic diols and liquid crystalline polyurethanes were synthesized. Their thermal and orientational properties were examined.

The mesogenic diol (A6B) with a butylazobenzene group did not exhibit a liquid crystalline phase. However, the mesogenic diol dimer (DA6B) having two butylazobenzene groups formed a smectic C phase. The nitroazobenzene containing mesogenic diols (A6N, DA6N) formed a smectic A phase. The smectic A-isotropic phase transition temperature of DA6N was 74.1 °C higher than that of A6N. Liquid crystalline polyurethanes (LCPUs) were obtained by the polyaddition reaction of mesogenic diols and TDI. LCPUs exhibited a nematic phase.

Keywords: Liquid Crystal; Polyurethane; Phase Transition; Smectic A; X-Ray

低分子化合物の液晶形成は，液晶分子の形状，メソゲン基や屈曲鎖の組み合わせ，原子団の連結順序，ミクロ相分離構造の形成，非共有結合相互作用などに依存する．また，高分子液晶では，これらに加え高分子効果が液晶形成に重要な役割を果たす．本研究では，両親媒性構造をもつ 2 種類のメソゲンジオールを用いて，新規の液晶ポリウレタンを得ることを目的に研究を行った．最初に Fig. 1 に示すニトロアゾベンゼン基あるいはブチルアゾベンゼン基をもつジオール化合物（X=NO_2 : A6N，DA6N ; X=C_4H_9 : A6B，DA6B）を合成した． A6N および DA6N はスメクチック A 相を形成した．DA6N は，A6N に比べ， スメクチック A－等方相転移温度が 74.1 ℃高く，液晶配向の熱安定性が向上した．A6B は液晶を形成しなかったが，2 つのメソゲン側方基をもつ DA6B はスメクチック C 相を形成した．メソゲンジオールと TDI の重付加反応によって得られた液晶ポリウレタンは，ネマチック相を形成し，液晶ポリウレタンの液晶配向の熱安定性は，原料であるメソゲンジオールの熱的性質に依存した．ポリウレタン高分子骨格主鎖にメソゲン基をもち，側鎖にニトロアゾベンゼン基を導入した液晶ポリウレタンではスメクチック A 相が形成された．このスメクチック A 相の形成は，ニトロアゾベンゼン基と高分子骨格主鎖中のメソゲン基間の相互作用によるものと考えられる．このほか，メソゲンジオールのアミノ基をイオン化したイオン化したイオン性メソゲンジオールを用いた液晶ポリウレタンについての検討も行った．

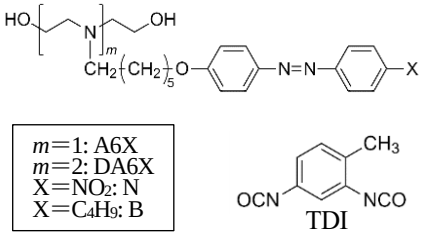


Fig. 1. Structures of mesogenic diols (A6X, DA6X) and diisocyanate (TDI).

© The Chemical Society of Japan

アリル基含有ベンゾオキサジン/マレイミド硬化物の物性と架橋構造の解明

（大阪産業技術研究所[1]・パナソニック インダストリー株式会社[2]）○中尾 秀一[1]・岩井 利之[1]・三原 正稔[1]・大塚 恵子[1]・高城 順一[2]・小畑 心平[2]・齋藤 宏典[2]

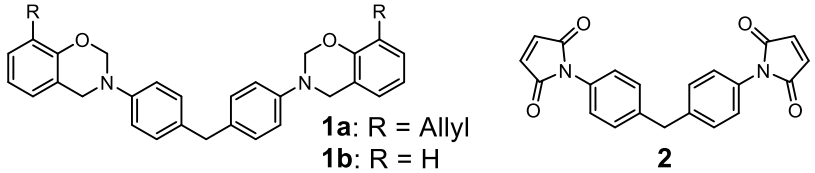
Properties and Cross-Linked Structure of Allyl-Containing Benzoxazine–Maleimide Thermosetting Resins ([1]*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*, [2]*Panasonic Industry Co., Ltd.*) ○Shuichi Nakao[1], Iwai Toshiyuki[1], Masatoshi Mihara[1], Keiko Ohtsuka[1], Junichi Takashiro[2], Shimpei Obata[2], Hirosuke Saito[2]

Maleimide resins have been utilized for electronic materials because of their high thermal stability and low thermal expansion. Improving the cross-linking density by introducing other functional groups reacting with maleimide is a way for enhancing the properties. In this work, allyl-containing benzoxazine improved thermal stability and thermal expansion of benzoxazine–maleimide thermosetting resins. The cross-linked structure of the resins was elucidated by model reactions. The thermosetting resins were prepared from benzoxazine **1** and maleimide **2** in the presence of a catalyst. The cured resin containing allyl group showed higher glass transition temperature and lower coefficient of thermal expansion than that without allyl group. Model reactions showed that allyl group changed the ring-opening mechanism of benzoxazine and the reaction occurred between the degradation product of benzoxazine and maleimide. In addition, a radical initiator increased consumption of allyl group.

Keywords: Benzoxazine; Maleimide; Thermosetting Resin; Cross-Linked Structure

マレイミド樹脂は耐熱性や低熱膨張性に優れており、主に電子材料に利用されている。本研究では、物性のさらなる向上のため、マレイミド二重結合と反応する官能基の導入による架橋ネットワークの緻密化を検討した。ベンゾオキサジンへのアリル基の導入により、ベンゾオキサジン/マレイミド硬化物の耐熱性と熱膨張性が向上することを確認した[1)]。またモデル化合物を用いた反応機構解明によって、硬化物中の架橋構造を明らかにした。

ベンゾオキサジン **1**、およびマレイミド **2** から硬化物を作製した。アリル基を有するベンゾオキサジン **1a** から作製した硬化物はアリル基を持たない **1b** から作製したものと比べ、高耐熱性と低熱膨張性を示した。またモデル反応において、アリル基の導入によってオキサジン環の開環機構が変化すること、およびベンゾオキサジン分解物とマレイミド二重結合が反応することを明らかにした。さらにアリル基とマレイミド二重結合間の反応が触媒によって変化することが示唆された。



1a: R = Allyl
1b: R = H

2

1) Properties and the curing mechanism of cured blends of diallyl bisphenol A-based benzoxazine and bismaleimide have been reported. Z. Wang, J. Zhao, Q. Ran, R. Zhu, Y. Gu, *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 668–673.

© The Chemical Society of Japan

セルロースナノファイバーの π 吸着特性解明に向けた gel-state NMR 分析法の改良

（県立広島大学[1]・国立研究開発法人産業技術総合研究所[2]）◯広狩 摩周[1]・齋藤 靖子[2]・三苫 好治[1]・榊原 圭太[2]

Improvement of gel-state NMR spectroscopy to investigate the adsorption property of π-conjugated molecules onto cellulose nanofiber ([1]*Prefectural University of Hiroshima,* [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*)

◯Mashu Hirogari,[1] Yasuko Saito,[2] Yoshiharu Mitoma,[1] Keita Sakaibara[2]

Curcumin is expected to have antioxidant and anti-inflammatory effects and has been actively studied. However, since curcumin is insoluble in water and expresses low bioactivity when ingested, its solubility needs to be improved to obtain its medicinal effects. On the other hand, cellulose nanofibers (CNFs) have been known to adsorb π-conjugated compounds such as curcumin well. As the results, the absorption peak at 1512 cm^{-1} of curcumin and CNF in FT-IR spectrum shifted to the higher wavenumber side. However, it was found that the gel-state NMR signal of cellulose was not sufficiently detectable to evaluate the intermolecular interaction of adsorption behavior in the presence of deuterated water. Therefore, we also attempted to optimize the NMR measurement conditions so that cellulose-derived signals can be detected even in the presence of deuterated water.

Keywords : Curcumin; Cellulose nanofiber; NMR

クルクミンには、抗酸化作用、抗炎症作用などの効果が期待され、応用研究が進んでいる。しかしながら、クルクミンは水に難溶であり、摂取時の生理活性が低いため、薬効を得るには溶解性の向上が必要である。一方、セルロースナノファイバー（CNF）はクルクミンなどのπ共役化合物を良好に吸着することが見出されている[1)]。CNF 含有量の増加に伴い、クルクミンの C=O に由来する吸収ピーク[2)]が 1512 cm^{-1} まで高波数シフトした。（fig. 1）吸着メカニズム解明のため gel-state NMR 法を用いて重水分散中での分子間相互作用の解析を試みたが、重水存在下ではセルロース由来の NMR シグナルが十分に検出できず、水中での吸着挙動を評価できないことがわかった。そこで、重水存在下でもセルロース由来のシグナルが検出できるような NMR 測定条件の最適化も試みたので、併せて報告する。

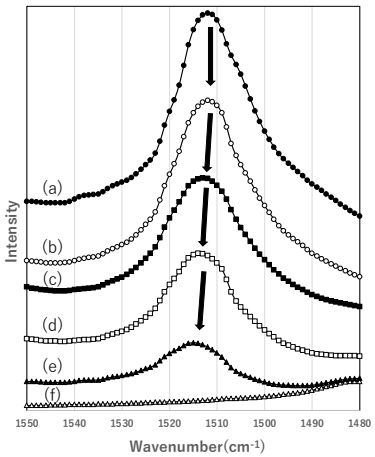


Fig. 1 FT-IR spectra of **a** curcumin, the curcumin-CNF mixtures **b** 1:9, **c** 1:4, **d** 1:2, **e** 1:1 (w/w), and **f** CNFs

1) Dispersion of quinacridone pigments using cellulose nanofibers promoted by CH-π interactions and hydrogen bonds. Y. Saito, S. Iwamoto, N. Hontama, Y. Tanaka, T. Endo, *Cellulose*. **2020**, *27*, 3153.

2) DFT and Experimental Studies of the Structure and Vibrational Spectra of Curcumin, T.M. Kolev, E.A. Velcheva, B.A. Stamboliyska, M. Spiteller, Int. J. Quantum Chem. 102 (6) (2005) 1069–1079.

© The Chemical Society of Japan

リグニン由来 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸（PDC）から成る木材接着剤ポリエステルの開発と生分解性評価

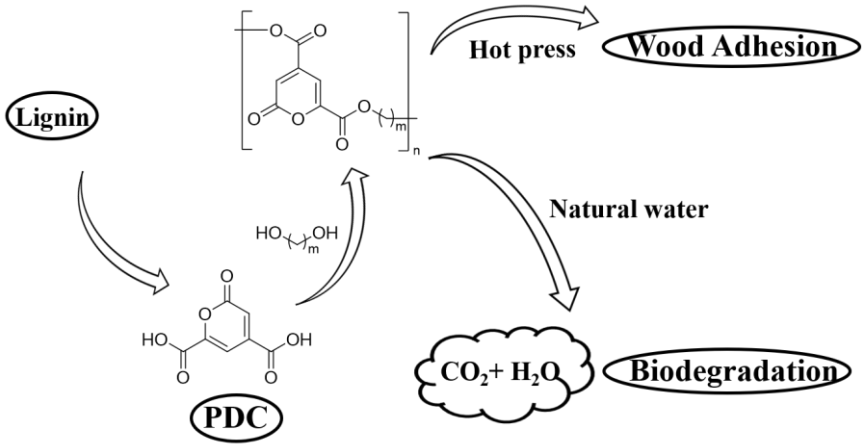
(東京工業大学[1]・森林総合研究所[2]・長岡技術科学大学[3]) ○金 易介[1]・荒木 拓馬[2]・上村 直史[3]・政井 英司[3]・中村 雅哉[2]・道信 剛志[1]

Development and biodegradability of wood adhesive polyesters composed of lignin-derived 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid (PDC) ([1]*Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Forestry and Forest Products Research Institute*, [3]*Nagaoka University of Technology*) ○Yijie Jin,[1] Takuma Araki,[2] Naofumi Kamimura,[3] Eiji Masai,[3] Masaya Nakamura,[2] and Tsuyoshi Michinobu[*1]

2-Pyrone-4,6-dicarboxylic acid (PDC) is a chemically stable metabolic intermediate of lignin, and its condensation polymers can be synthesized by utilizing the functionality of two carboxylic acids.[1] In this study, PDC-based polyesters named P(PDC2) and P(PDC3) were synthesized, and they showed strong adhesive strengths to wood with the highest adhesion of 6.40 MPa, which usually causes wood failure. The adhesive strength of 3.13 MPa remained even after immersion in hot water at 60 °C for 4 h, demonstrating the excellent adhesive strength and water resistivity of the PDC-based polyesters. The PDC polymers biodegraded after 180 days of incubation in a natural pond water environment and reached a biodegradation rate of about 15%.

Keywords : Adhesive; Biomass; Biodegradation; Lignin; Polyester

リグニン代謝中間体由来の 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸（PDC）は二つのカルボン酸を有するため、ジオールと共重合して対応するポリエステルを合成した。得られた PDC ポリエステル（P(PDC2)および P(PDC3)）は木材への強い接着性を示し、最大接着力は 6.40 MPa であった。60℃の温水中に 4 時間浸した後でも 3.13MPa の接着力を示し、PDC ポリエステルの強い耐水性と接着性を明らかにした。また、PDC ポリエステルは池水中で生分解し、分解度は 180 日後に約 15%であった。



1) T. Michinobu, M. Hishida, M. Sato, Y. Katayama, E. Masai, M. Nakamura, Y. Otsuka, S. Ohara, K. Shigehara, *Polym. J*. **2008**, *40*, 68.

© The Chemical Society of Japan

Obtain thermal responsive star-shaped copolymer gel with homogeneous network containing gold nanoparticles

([1] *Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○ Yian WANG[1],, Yukikazu TAKEOKA[1]

Keywords: Gold Nanoparticle, Controlled polymerization, Thermal-responsive hydrogel, Homogeneous network.

Gold nanoparticles (AuNPs) are particles smaller than 100 nm which can change optical properties dependent on factors such as size, shape, dielectric distance. However, AuNPs are prone to aggregation due to their high surface energy, resulting in the loss of unique properties [1]. Therefore, stabilizing agent is typically required during the synthesis of AuNPs. Recently, hydrogels have been employed to support the synthesis [2]. Among these, thermoresponsive gels (*N*-isopropylacrylamide (NIPA) gel) can undergo a phase transition in responsive to heat. When AuNPs are loaded into these gels, a rise of temperature causes gels to shrink, altering the electron distance between AuNPs, consequently, changing their optical properties. As a result, the hybrid material exhibits thermoresponsive optical properties. However, traditional gels have the problem of inhomogeneity and low shrinkage rate which impair the control of AuNPs' properties and limit application.

In this study, star-shaped block-copolymers gels with homogeneous network composed by NIPA and *N,N*-dimethylacrylamide (DMA) were prepared. DMA, a hydrophilic monomer, is used as comonomer to increase shrinkage rate. Pentaerythritol tetra (2-chloropropionate) (PETCP) and *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAA) were used as initiator and crosslinker respectively. The entire process is illustrated in Figure1. Au ions were firstly introduced into gels and then reduced into AuNPs. Results showed that particles prepared in gels with homogeneous network were proved to be less aggregated and ultra small with sizes below 10 nm comparing to the particles prepared in traditional gels.

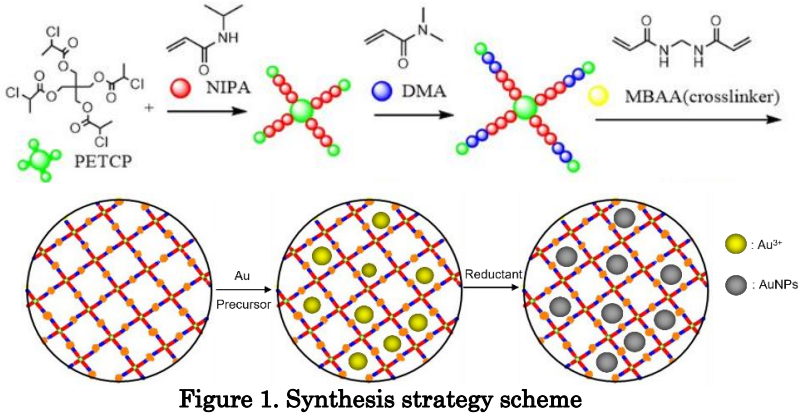


Figure 1. Synthesis strategy scheme

1) Gibson, M. I.; O'Reilly, R. K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (17). 2) Palmese, L. L.; Thapa, R. K.; Sullivan, M. O.; Kiick, K. L. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2019**, 24, 143–157.

© The Chemical Society of Japan

主鎖にインドロキノキサリンを持つポリマーの合成と性質

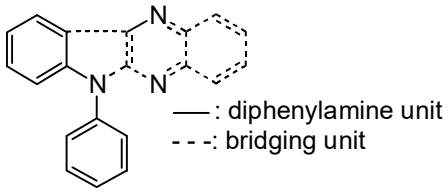
(名市工研[1]・静岡理工科大先端機器分析セ[2]) ○林 英樹[1]・小田 三都郎[1]・小泉 武昭[2]

Preparation and Properties of Indroquinoxailine-containing Polymer ([1]*Nagoya Municipal Industrial Research Institute*, [2]*Advanced Instrumental Analysis Center, Shizuoka Institute of Science and Technology*) ○Hideki Hayashi,[1] Mitsuo Oda,[1] Take-aki Koizumi[2]

Indroquinoxaline-containing polymers were prepared and their properties were investigated. Each polymer was prepared by dehalogenative polymerization of corresponding dihalogenoindoroquinoxaline, which was prepared from dehydrative condensation of the phenylenediamine derivative and the isatin derivatives. Electrochemical measurements of the polymers indicated the usability of the compounds as n-type semiconductors.

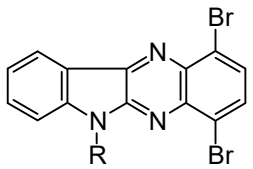
Keywords : Indroquinoxaline; π-Conjugated Polymer; Electrochemical Properties; Optical Properties

発表者は、n-型半導体特性を示すジフェニルアミン化合物として、*N*-フェニルインドロキノキサリン (Scheme 1) およびその関連化合物の合成を行い、それらの特性評価を行っている[1)]。Scheme 1 に示すとおり、この化合物は、実線で示したジフェニルアミンユニットのベンゼン環の一つが、点線で示した N-上の置換基によって架橋されており、かつ架橋ユニットがキノキサリンユニットである。さらに、このインドロキノキサリンユニットに着目し、二量体の合成および特性評価も行っている[2)]。今回は、インドロキノキサリン含有ポリマーの合成および特性評価を行った結果について報告する。



Scheme 1. Chemical structure of *N*-phenylindroquinoxaline.

インドロキノキサリン含有ポリマーは、Scheme 2 に示したジブロモインドロキノキサリンをモノマーとして、遷移金属錯体を用いるカップリング反応により合成した。ポリマーの吸収極大波長は、モノマーユニットのそれよりも長波長側にシフトしており、重合によるπ共役の広がりが示唆された。このポリマーの CV 測定を行ったところ、還元側に活性を示したことから、このポリマーが n-型半導体特性を持つことが示唆された。



Scheme 2. Chemical structure of dibromoindroquinoxaline.

1) H. Hayashi, E. Tsuda, T.-a. Koizumi, *ChemistrySelect,* **2021**, *6*, 5441. 2) H. Hayashi, M. Oda, T.-a. Koizumi, *ChemistrySelect*, **2023**, *8*, e202302569.

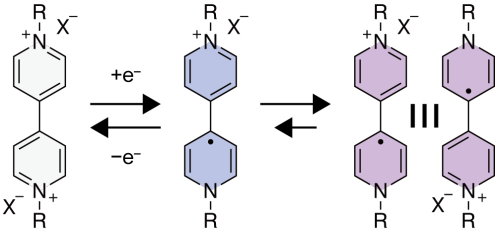
© The Chemical Society of Japan

ワイヤレスな電気化学ゲルアクチュエーターの設計

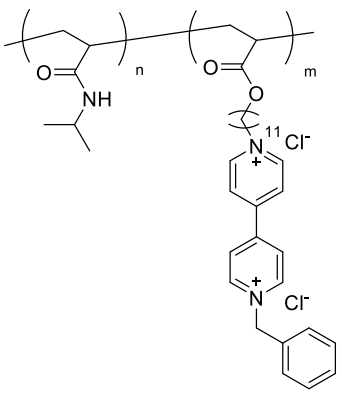
（広島大工[1]・広島大院先進理工[2]）○程野 颯真[1]・今任 景一[2]・日野 太一[2]・今榮 一郎[2]・大山 陽介[2]
Design of Wireless Electrochemical Gel Actuators ([1]*School of Engineering*, *Hiroshima University*, [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering*, *Hiroshima University*)
○Soma Hodono,[1] Keiichi Imato,[2] Taichi Hino,[2] Ichiro Imae,[2] Yousuke Ooyama[2]

Soft actuators that convert external stimuli into macroscopic motion as artificial muscles have attracted much attention in a wide range of fields. Electric stimulation is suitable and desired particularly for the application in soft robotics to control actuation. However, the shapes of previous electric actuators are limited to thin films, and the movement is limited to bending and extension, narrowing their applications. In our previous study, we developed electrochemical gel actuators that contracted and swelled like a muscle without any tethered connection to a power supply by combination of hydrogels with viologen, which reversibly forms a π-dimer by redox, in the side chains and bipolar electrochemistry, which works wirelessly in a dilute supporting electrolyte solution.[1)] However, the gel actuators showed low strength, response speed, and reversibility.

In this study, to improve them, we changed the substituent of viologen and the main chain to poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAAm), which has a lower critical solution temperature (LCST), and used living radical polymerization.
Keywords: Soft actuators; Viologen; Bipolar electrochemistry; Poly(N-isopropylacrylamide); Hydrogels



外部刺激で駆動する柔軟なアクチュエーターはソフトロボティクスなどへの応用が期待され、特に電気刺激は応答速度や制御性の観点からその応用に適する。しかし、これまでの電気駆動ソフトアクチュエーターの形状は薄膜に限られ、動作も簡単な屈曲や伸展程度で、用途は限られた。そこで当研究室では、酸化還元によって可逆的に二量体を形成するビオロゲンを側鎖に有するヒドロゲルと、希薄な電解質溶液中でワイヤレスに駆動するバイポーラ電極を組み合わせ、外部電源との直接の接続なしに筋肉のように伸縮する電気化学ゲルアクチュエーターを開発した[1)]。しかし、このゲルアクチュエーターの強度や応答速度、可逆性は低かった。



今回、これらの改善を目指して、ビオロゲンの置換基の変更や主鎖骨格の下限臨界溶液温度（LCST）を示すポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）（PNIPAAm）への変更、リビングラジカル重合の適用などを検討した。

1) K. Imato, T. Hino, N. Kaneda, I. Imae, N. Shida, S. Inagi, Y. Ooyama, ***Small*** **2024**, 2305067, in press.

© The Chemical Society of Japan

Supramolecular Assembly of Biodegradable Amphiphilic Block Copolymers Built through Biomolecule Folic Acid as a Hydrogen Bonding Moiety

([1]*School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Rongjian Lang,[1] Yusuke Miyazaki,[1] Masaki Nakahata,[2] Kazuki Fukushima,[1] Takashi Kato[1]

Keywords: Self-organization; Amphiphilic Block Copolymer; Hydrogen Bond; Molecular Assembly

Amphiphilic diblock copolymers, consisting of hydrophilic and hydrophobic segments, are known to self-assemble into a variety of nanostructures in aqueous solution[1]. Various dimensions and morphologies of polymeric micelles are achieved by tuning the chemical structure and amphiphilic balance of the component polymers[1]. Hydrogen-bonding motif is a valuable option for polymeric micelles to change the morphology and enhance interactions with drugs and aggregation force in the hydrophobic core[2]. In this study, V-shaped block copolymers **1** were designed and synthesized, conjugating two chains of poly(ε-caprolactone)-*b*-poly(ethylene glycol) (PCL-*b*-PEG) with folic acid as a hydrogen bonding moiety[3].

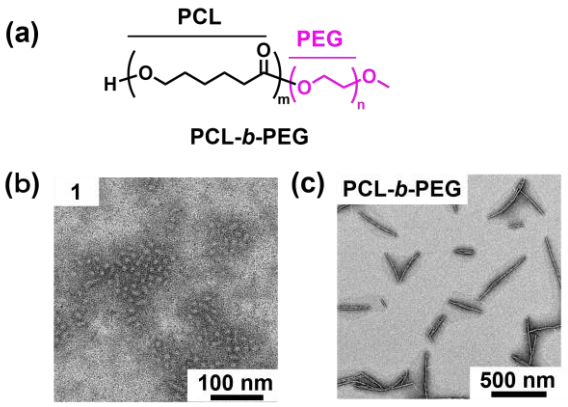


Figure 1. Molecular structure of PCL-*b*-PEG (a). TEM images of self-assemblies of **1** (b) and PCL-*b*-PEG (c) in water.

Diblock copolymers PCL-*b*-PEG (Figure 1a) were prepared by ring-opening polymerization with different block ratios. The chains of PCL-*b*-PEG were then conjugated with folic acid to form **1**. In aquatic solution, the assemblies of **1** showed small dots with diameters less than 20 nm in the transmittance electron microscope image (Figure 1b). In contrast, the assemblies of PCL-*b*-PEG formed larger dimensions of needle-like and fibrous structures with lengths over 500 nm (Figure 1c). Therefore, the hydrogen-bonding unit folic acid conjugated to two PCL-*b*-PEG chains could alter the self-assembled structures and contribute to the formation of uniform discrete nanospheres.

1) Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.,* **2012**, *41*, 5969.
2) T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 38.
3) T. Kato, *Science*. **2002**, *295*, 2414.

© The Chemical Society of Japan

Polymer matrix effects on photoinduced electron transfer

([1]Graduate School of Science, Osaka University, [2]Graduate School of Engineering Science, Osaka University)
Yilin Cao[1], Hikaru Sotome[2], Syoji Ito[2], ○Hiroyasu Yamaguchi[1]
Keywords: Photoinduced Electron Transfer, Porphyrin, Electron Acceptor, Polymer, Supramolecular Complex

To transfer electrons efficiently from electron donors to electron acceptors, the distance between the two must be maintained appropriately to prevent reverse electron transfer. In this study, we report our finding that the amount of electron transfer products can be increased by adding polymers that can specifically form complexes with electron donors through various types of non-covalent bonds.

Polyvinylpyrrolidone (PVP) was found to form complex with pigments 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl) porphyrin (TPPS) and its zinc complex (ZnTPPS) quantitatively through different interactions (hydrogen bonds and coordination bonds, respectively). These complex formations hinder the interaction between ground-state TPPS or ZnTPPS and an electron acceptor (methyl viologen, MV^{2+}) and could control the photoinduce electron transfer from TPPS or ZnTPPS to MV^{2+}, giving more electron transfer products methyl viologen cationic radical ($MV^{+\bullet}$) (**Figure 1a**).

An artificial photoinduced electron transfer system within a poly(N-methyl-4-vinylpyridinium) (P4VPMe) polymer matrix was also developed. In the presence of an excess of P4VPMe, ZnTPPS exists as individual molecules rather than self-aggregating, favoring photoinduced electron transfer. Under these conditions, P4VPMe inhibits the formation of ground-state charge-transfer complex between ZnTPPS and MV^{2+}. This shifts the main electron transfer process from singlet to triplet states. ZnTPPS with an excess of P4VPMe increased the catalytic activity of photoinduced oxidation of MV^{2+} more than 10-fold compared to ZnTPPS alone (**Figure 1b**).

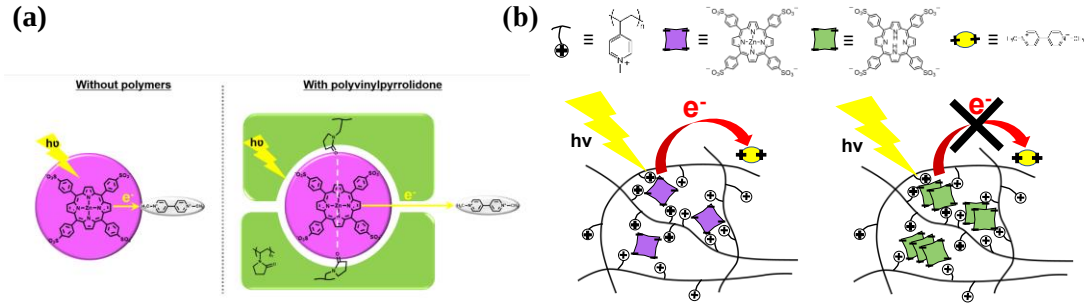


Figure 1. Complex formation of **(a)** PVP with ZnTPPS and **(b)** P4VPMe with ZnTPPS (left) and TPPS (right). Corresponding photoinduced electron transfer behaviors of the complexes are also shown in each figure.

1) Y. Cao, T. Takasaki, S. Yamashita, Y. Mizutani, A. Harada, H. Yamaguchi, *Polymers* **2022**, 14, 1191. 2) Y. Cao, H. Sotome, Y. Kobayashi, S. Ito, H. Yamaguchi, H. *Submitted*.

© The Chemical Society of Japan

4 位にオリゴフェニレンを有する 3,5-ジヒドロキシメチルフェニルアセチレンの重合と生成ポリマーの性質

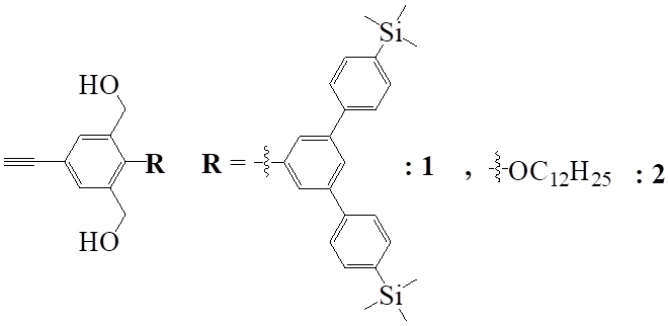
（新潟大院自然）○田口 裕規・金子 隆司・青木 俊樹・寺口 昌宏

Polymerization of 3,5-dihydroxymethylphenylacetylene having oligophenylene moiety at 4 - position and properties of the resulting polymers

(*Graduate School of Scienece and Technology, Niigata University*)○Yuki Taguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi

We previously reported that polymerization of phenylacetylene monomers with two hydroxymethyl groups at 3- and 5- positions using a rhodium catalyst system afforded polymers consisting of a tight helical main chain with a cis-cisoidal structure, and that the helical structure was maintained by intramolecular hydrogen bonds between hydroxymethyl groups in the side chains[1]. In this study, we synthesized and polymerized a 3,5-bis(hydroxymethyl) phenylacetylene having a bulky terphenyl derivative at 4- position**(1)**, and investigated the properties of the resulting polymers. **1** was polymerized by a rhodium catalyst system to give poly**1**, which was partially soluble in THF and $CHCl_3$. On the other hand, copolymerization with **2** afforded the corresponding copolymers with number-average molecular weights (M_n) ranging from 2.0~3.0×10^5, which were completely soluble in THF and $CHCl_3$.

Keywords: *Polyphenylacetylene; Helical polymer; Terphenyl group; Fluorescence; cis-cisoidal structure*



我々は、以前に 3，5 位に 2 つのヒドロキシメチル基, 4 位にドデシルオキシ基を有するフェニルアセチレンモノマー**(2)**が、ロジウム触媒系を用いた重合によりシスシソイダル構造のタイトならせん主鎖からなるポリマーを与えること、およびそのらせん構造が 2 つの水酸基による分子内水素結合により維持されていることを報告した [1]。本研究では、新しく 4 位にターフェニル誘導体を導入したフェニルアセチレン**(1)**の合成と重合を行い、生成ポリマーの構造および性質を明らかにした。

ターフェニル誘導体を有するフェニルアセチレン**(1)**はロジウム触媒系により重合し、THF、$CHCl_3$ に一部可溶なポリ**(1)**を生成した。一方、**2** との共重合では数平均分子量(M_n)が 2.0~3.0×10^5 で、THF や $CHCl_3$ に完全に可溶な高重合体が得られた。当日は生成ポリマーの側鎖置換基の積層構造や蛍光特性についても報告する。

1) T. Aoki *et al., J. Am. Chem. Soc.* **2003***, 125,* 6346-6347.

© The Chemical Society of Japan

Zwitterion の配列制御を利用したリチウムイオン伝導性電解質の開発

（東京農工大）○横山智美・一川尚広
A design of lithium-ion conductive electrolytes based on alignment of zwitterions
(*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Satomi Yokoyama, Takahiro Ichikawa

Development of polymer electrolytes with excellent lithium-ion conductivity is important to further improve the performance of lithium-ion batteries. Zwitterion is an ion with cation and anion in the same molecule. It is characterized by high ion density and the ability to transport the target ions selectively. For example, the zwitterion shown in Figure 1 was found to contribute to improved lithium-ion conductivity because of the delocalization of electrons in its anionic moiety.

We have developed amphiphilic molecules with zwitterions as hydrophilic moieties. These amphiphilic zwitterions self-organize by the phase separation of the hydrophilic and hydrophobic moieties. In this study, we expected that the regular arrangement of such zwitterions could yield a new material conducting lithium-ions selectively. New amphiphilic zwitterions were designed based on zwitterions with excellent lithium-ion conductive ability. Their physicochemical properties and self-organizing behavior were investigated.
Keywords : Zwitterion; Self-organization; Amphiphilic molecule; Lithium-ion conduction

リチウムイオン電池の更なる高性能化のためには、優れたリチウムイオン伝導性を有する高分子電解質の開発が重要である。Zwitterion は同一分子内にカチオンとアニオンが存在するイオンであり、イオン密度が高く、目的イオンのみ輸送することが出来ることが特徴である[1]。例えば、Figure 1 に示した Zwitterion は、そのアニオン部位の電子が非局在化しているため、リチウムイオン伝導度の向上に寄与することが分かっている。

これまで当研究室では、Zwitterion を親水部として有する種々の両親媒性分子を開発してきた[2]。分子内に疎水部位と親水性の Zwitterion 部位を併せ持つ両親媒性分子は、親水部位と疎水部位の相分離を駆動力として自己組織化する。我々は、自己組織化を駆使して Zwitterion を規則的に配列させることでリチウムイオンを高速かつ選択的に伝導することが出来るのではないかと考えた。本研究では、リチウムイオン伝導性に優れた Zwitterion を用い、新たに両親媒性 Zwitterion を設計し、その自己組織化挙動について調べた。

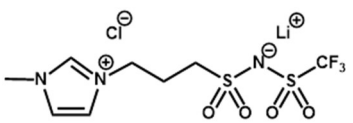


Figure 1 リチウムイオン伝導性 Zwitterion.

[1] A. Narita, W. Shibayama and H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, **2006,** *16*, 1475.
[2] T. Ichikawa, T. Kato and H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11354.

© The Chemical Society of Japan

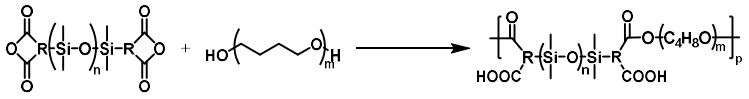
シリコーン系マルチブロック共重合体の合成とエポキシ樹脂の改質効果

（東レ株式会社）○岩田 寛和・浅野 到
Synthesis of silicone-based multiblock copolymers and additive effects on epoxy resins (*Toray Industries, Inc.*) ○Hirokazu Iwata, Itaru Asano

Silicone additives are often used to make hard and brittle epoxy resins less elastic. However, since silicones aggregate in epoxy resins due to have a dissimilar solubility parameter (SP) from epoxy resins, concern such as deterioration of appearance and decrease in mechanical properties remain. To develop silicone additives that disperse well in epoxy resins, we design and synthesize silicone-based multiblock copolymers by copolymerizing components that have close SP value to epoxy resin. In practice, we confirmed that the multiblock copolymer obtained by copolymerizing poly(tetramethylene ether)glycol with polydimethylsiloxane indeed nano-disperses within epoxy resin matrices. Furthermore, epoxy resins with this multiblock copolymer exhibited both reduced elasticity and enhanced toughness compared to epoxy resins without them.
Keywords : multiblock copolymers; silicone; nanophase separation; epoxy resin composition

硬く脆いエポキシ樹脂を低弾性率化する際、シリコーン系添加剤がしばしば使用される。しかし、シリコーンはエポキシ樹脂と SP 値が離れているため、エポキシ樹脂中で凝集し、外観の悪化、機械特性の低下などを引き起こす懸念がある。そこで、エポキシ樹脂に良分散するシリコーン系添加剤を開発するため、シリコーンに対し、エポキシ樹脂と SP 値が近い成分を共重合させたシリコーン系マルチブロック共重合体を設計・合成した。

実際に、末端酸無水物変性ポリシロキサンに対し、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールを共重合し得られたマルチブロック共重合体は、狙い通りエポキシ樹脂硬化物中でナノ分散化することを確認した。また、マルチブロック共重合体を配合したエポキシ樹脂硬化物は、非配合のエポキシ樹脂硬化物と比較し、低弾性率化するとともに高靭性化した。



Scheme 1. Synthesis of multiblock copolymer

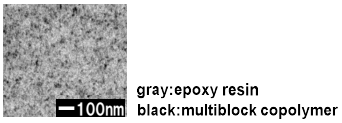


Figure 1. TEM images of epoxy resin with multiblock copolymer

© The Chemical Society of Japan

β-1, 3-グルカン誘導体の三重らせん構造形成に基づく機能発現

（崇城大院 工）○奥江　眞海, 田丸　俊一
Triple helix formation and properties of modified ß-glucan derivatives , (*Graduate School of Engineering, Sojo University*) ○Masami Okue, Shun-ichi Tamaru

β-glucans are natural polysaccharides forming a triple-helical structure. Owing to the reversible helix formation ability, we have utilized these polysaccharides as one-dimensional host materials and reported various application studies. In this study, we investigated the establishment of the formation of hetero-triple-helix composed of different β-glucans by using amphoteric curdlans, with the aim of developing the advanced functional molecular system based on the assembling of several functional molecules. In addition, the water solubilization of single-walled carbon nanotubes by yeast-derived *β*-glucans had been studied.
Keywords : *Helical structure, polysaccharides, supramolecular chemistry, stimuli responsiveness, self-assmbly*

β-グルカン（**BG**）は、免疫賦活効果などの有用な生理活性を有している。可逆的ならせん構造形成能を持つことから高分子ホスト材料として活用でき、他の天然または合成らせん性高分子とは大きく異なる特徴を有する天然のらせん性高分子の一つである。当研究室ではこれまでにさまざまな **BG** 誘導体を開発し、三重らせん構造形成能に基づく機能発現を実現してきた。本研究では、より複雑な分子集積に基づく高度な機能の実現を期待して、両性カードラン（**AC**）[1]を母体とした側鎖修飾カードランを調製し、異なる **BG** 誘導体からなるヘテロ三重鎖の形成法の確立について検討した。天然由来の水溶性 **BG** であるシゾフィラン（**SPG**）と蛍光色素との錯形成は、定量的に進行することが確認され、最大包接量はグルコースユニットに対して 5 mol%程度であることが確認された。以上の結果を基準として、本発表では色素修飾 **AC** の 3 重らせん形成能および、異なる **AC** からなるヘテロ 3 重らせん形成に関する検討結果について発表する。

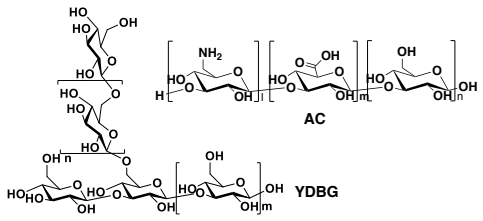


Fig. 1, Structure of **AC** and **YDBG**.

さらに、酵母由来 *β*-1,3-1,6-グルカン（**YDBG**）による単層カーボンナノチューブの単分子的可溶化に関する検討を行った。酵母を次亜塩素酸処理する事で、側鎖/主鎖のグルコース残基比などの構造特性の異なる **YDBG** を調製した。いずれも三重らせんを形成し、物質包摂能を持つことが確認されたが、主鎖の β グルカン鎖の鎖長が短くなるほど、三重らせん形成能は損なわれた。いずれの **YDBG** を用いても **SWCNT** との単分子的可溶化に成功したが、特に比較的主鎖の鎖長が長い **YDBG** が、**SWCNT** との錯形成に有利であることが示唆された。この錯形成過程には **SWCNT** 上のカイラリティーに対してある程度の選択性を示すことが見出された。

[1] Tamaru, S. -I.; et al., *Org. Bromol. Chem.,* **2014**, *12,* 815; *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2102.

© The Chemical Society of Japan

サケ白子由来 DNA とジスルフィド結合を有するカチオン性脂質からなるポリイオンコンプレックス微粒子の作製

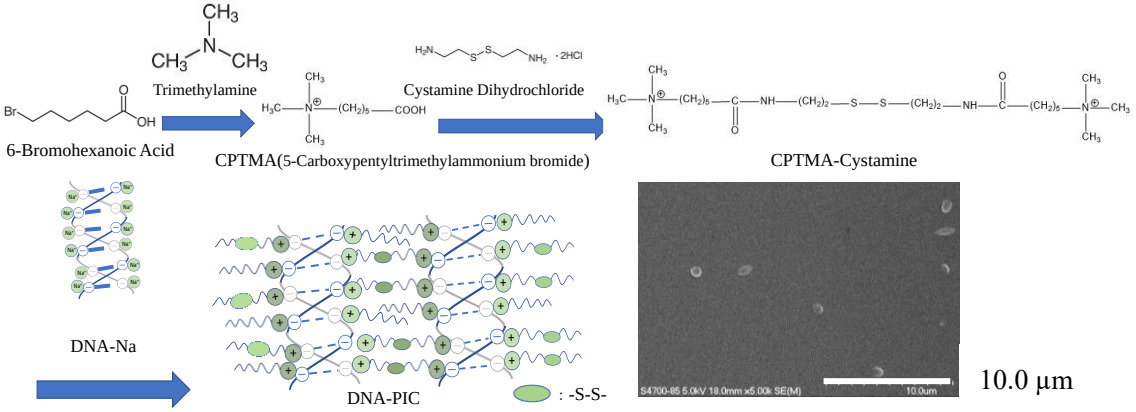
(千葉工大院工[1])○大向 康太[1]・柴田充弘[1]・寺本直純[1]

Preparation of polyion complex microparticles composed of salmon milt DNA and cationic lipids having a disulfide bond ([1]Chiba Inst. Technol.) ○Kota Ohmukai, Mitsuhiro Shibata, Naozumi Teramoto

DNA attracts interest as a biofunctional material due to its biodegradability, double helical structure, high molecular weight and hydrophilicity. Salmon milt contains high content of DNA, but most of salmon milt is not utilized effectively.[1)] Therefore, we intend to develop the application of DNA derived from salmon milt as a biodegradable drug carrier accompanied by stimulus-responsive properties. In this study, we decided to prepare DNA-based polyion complexes (DNA-PIC) using a dicationic lipid having a disulfide bond for its redox responsiveness. A cationic lipid was synthesized as follows: 6-bromohexanoic acid was reacted with trimethylamine to prepare a cationic aliphatic acid molecule, 5-carboxypentyltrimethylammonium bromide (CPTMA). CPTMA was reacted with cystamine dihydrochloride using *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (DIPC) as a condensation reagent to yield a dicationic molecule CPTMA-cystamine containing a disulfide bond. The product was dissolved in pure water and added to a DNA-Na aqueous solution. The mixture was then centrifuged, washed, and lyophilized to form DNA-PIC powder. The DNA-PIC powder was easily dispersed in water. The resulting dispersion was dropped onto a cover slip and dried in air. The SEM microphotographs revealed that microparticles with a diameter of approximately 1 μm were obtained.

Keywords: DNA, Microparticles, Dicationic molecule

DNA は、生分解性、二重らせん構造、高い分子量、親水性などの特徴を持ち、生体機能性材料としての応用が期待されている。サケ白子は多量の DNA を含んでいるが、そのほとんどが有効に利用されていない。[1)] そのためサケ白子由来の DNA を生分解性の薬物担体として応用すること、また、これに刺激応答性を持たせることを考えた。そこで、酸化還元に対する応答性官能基として、ジスルフィド結合を有するジカチオン性脂質と DNA のポリイオンコンプレックス(DNA-PIC)を作製することとした。本研究では 6-bromohexanoic acid を trimethylamine と反応することでアルキル基含有カチオン性分子 CPTMA (5-carboxypentyltrimethylammonium bromide)を合成した。その後縮合剤として *N,N'*-diisopropylcarbodiimide を使用し、cystamine 塩酸塩と反応させることで、ジスルフィド結合含有ジカチオン性分子 CPTMA-cystamine を合成した。これを純水に溶解させ、DNA-Na 水溶液に加えて撹拌した後、遠心分離、洗浄、凍結乾燥の工程を経て DNA-PIC を得た。この DNA-PIC を水に分散させることで、その分散液を得た。これをカバーガラス上に滴下して乾燥した後、SEM で観察したところ、直径が約 1 μm の微粒子が確認された。



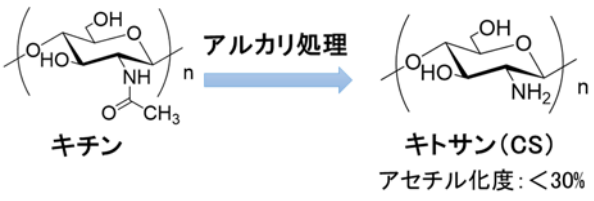
1) 西則雄, 北村秀光, 素材としての DNA, 高分子, **47**, 398-401 (1998)

© The Chemical Society of Japan

分子量とアセチル化度がキトサンの溶解性に与える影響

（宮崎大工[1]）○荒木　美穂[1]・井澤　浩則[1]
Effect of Degree of Acetylation and Molecular Weight on Solubility of Chitosans (Faculty of Engineering, University of Miyazaki)○Miho Araki, Hironori Izawa

Chitosan (CS) is an amino-polysaccharide produced by deacetylation of chitin. CS is widely used in various fields. Although common CSs are only soluble in acidic aqueous solutions, CS with the degree of acetylation (DA) of 50% is soluble in water. Namely, the solubility of CS is highly dependent on DA. However, the reports concerning the relationship between DA and solubility are very old. In addition, it is unclear whether the state in water is dissolved or dispersed. In this study, solubility of CSs with different DA and/or molecular weights was investigated. The 30 mg/mL low molecular weight CS lactate (DA11%, 23%, and 32%) solutions were prepared with water and pH values were adjusted to 7 by adding 1 mol/L NaOH. In the case of DA11% and DA23%, visible precipitation was appeared when pH value was adjusted to 7. In contrast, DA32% did not show visible precipitation, suggesting solubility increased with DA increases. Indeed, transmittance of DA32% was higher than those of DA11% and DA23%. We additionally investigated solubility of acetylated CSs prepared from the above CS lactate with DA11% and higher molecular weight acetylated CSs.
Keywords : Chitosans; Degree of Acetylation; Solubility; Water Soluble Chitosan



キトサン（CS）は、キチンの脱アセチル化により得られるアミノ多糖である（右図）。CS には、加水分解されなかったキチン構造が含まれており、その量はアセチル化度（DA）として表される。CS は、酸性水溶液にしか溶解しないが、DA が 50%の CS は水に溶解することが知られている。この DA50%の CS は水溶性 CS と呼ばれているが、その水溶性を報告した例は非常に古く、分子レベルで溶解しているのか、分散状態なのかどうかが曖昧である。水溶性 CS の溶解性を再検証し、水溶性 CS の組成（DA 及び分子量）を明確に提示すれば、CS 材料に新展開が期待できる。そこで本研究では DA の異なる CS の溶解性を評価した。

DA11%、DA23%、DA32%の低分子量 CS 乳酸塩を用いた。30 mg/mL CS 乳酸塩水溶液に、1 mol/L の NaOH を加えて pH を 7 に調整した。この際、DA11%及び DA23%では CS の析出が観察された。DA11%、DA23%、DA32%の 700 nm における透過率は、それぞれ、7.2%、49.0%、80.6%であり、DA が上がるにつれて透過率が向上することが確認された。透過率の低下は CS の析出による散乱に起因することから、DA が 50%に近づくほど、溶解性が上がることが示唆された。

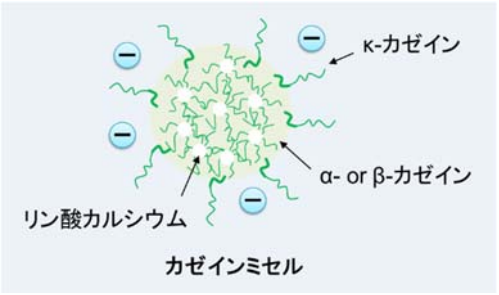
一般の CS と同様な溶解性を示す DA11%の CS 乳酸塩を無水酢酸でアセチル化することで DA を制御したアセチル化 CS（DA32%、DA45%、DA55%）を合成した。合成したアセチル化 CS の酢酸水溶液と水への溶解性試験を行った。いずれのアセチル化 CS も酢酸水溶液に溶解した。一方、DA55%と DA45%のアセチル化 CS は水に溶解したが、DA32%は水に溶解しなかった。このことから、DA を 50%に近づけることで、水溶性 CS が得られることが確認された。異なる分子量のアセチル化 CS を合成し、同様に溶解性を検証した。

© The Chemical Society of Japan

カゼインベース材料の開発

（宮崎大工）・○中島 弘貴・井澤 浩則
Development of Casein-Based Materials (*Faculty of Engineering, University of Miyazaki*) ○ Hirotaka Nakashima, Hironori Izawa

Casein is a protein presented in Milks. In the late 1800s, casein was used as a plastic material, so called casein plastic. However, the casein plastic was replaced by oil-based plastics. Recently, casein plastic has attracted much attention because of worldwide interest in carbon neutral. Here we investigated preparation of casein-based materials. Casein films were prepared with a casein solution made by dissolution of a casein in alkaline aqueous solution or additionally neutralized casein solution with HCl aqueous solution. The mechanical property of the casein films was investigated. The casein film made by the neutralized solution showed significantly higher strength than that made without the neutralized. In addition, the casein film was enhanced by adding glycerol as a plasticizer.
Keywords：Casein; Film material; Bioplastic; Milk



カゼインは、牛乳にカゼインミセルとして含まれるタンパク質であり（右図）、食品、医薬品、化粧品素材として利用されている。一方、1800 年代後半から 1900 年代中盤にかけてカゼインをホルムアルデヒドで架橋したカゼインプラスチックがボタンや装飾品、繊維として利用されていたが [1]、石油由来ポリマーが開発されたことで、カゼインプラスチックは利用されなくなった。しかし、近年のカーボンニュートラルへの機運の高まりや廃棄牛乳問題を背景にカゼインの材料利用に再び注目が集まっている。高強度化や熱可塑性の付与など、従来のカゼインプラスチックには無い特性を付与できれば、新規なバイオプラスチックとしての利用拡大が期待される。そこで、本研究では基礎的知見の収集を目的にカゼイン水溶液から得られるフィルムの創製及び物性評価を行った。

カゼインに水を加えた後に、1.0 M NaOH を加え、1 時間撹拌することでカゼイン溶液とした。得られたカゼイン溶液に、1.0 M HCl を加え、中和した後、一晩撹拌することで、中性カゼイン溶液とした。カゼイン溶液及び中性カゼイン溶液からキャストフィルムの引張試験を行った。カゼイン溶液から得られたフィルムの破断応力及び破断歪み率は、5.9±0.5 MPa 及び 1.1±0.3 %であった。一方、中和したカゼイン溶液から得られたフィルムでは、11.9±1.5 MPa 及び 2.1±0.2 %であり、中和により強度が上がることが分かった。また、可塑剤としてグリセロールを添加することで、強度がさらに向上することがわかった。

1) E. O. Whittier, S. P. Gould, *Ind. Eng. Chem.*,32, 906-907. (1940).

© The Chemical Society of Japan

EDTA グラフト化によるセルロースナノファイバー表層改質と金属吸着性評価

（苫高専[1]・北大院工[2]）○佐々 涼水[1]・木下 七海[1]・岸本 亮太[1]・藤田 彩華[1]・甲野 裕之[1] 田島 健次[2]

Synthesis and characterization of surface-modified nanofibrillated bacterial cellulose by EDTA for the adsorption of heavy metal ions ([1]*National Institute of Technology, Tomakomai College,* [2]*Faculty of Engineering, Hokkaido University*) ○Ryosui sasa,[1] Nanami Kinoshita,[1] Ryota Kishimoto,[1] Sayaka Fujita,[1] Hiroyuki Kono,[1] Kenji Tajima[2]

Nano-fibrillated bacterial cellulose (NFBC) with a diameter of 20–30 nm has very long fibers and, that is, it has a very high aspect ratio as well as large surface area. In this study, EDTA grafting was performed on the NFBC surface using EDTA monoanhydride to convert NFBC into an efficient metal adsorbent. The EDTA-grafted NFBC preferentially adsorbed transition metals in aqueous solutions such as Cu(II) and Pb(II), but almost no Mg(II). Its adsorption was extremely fast, and the adsorption equilibrium was reached within 5 min. Moreover, no significant loss in the adsorption efficiency even after five continuous adsorption–desorption cycles confirmed the good stability. From these results, the EDTA-grafted NFBC are expected to be applied to the fields of remediation and treatment of wastewater contained heavy metal ions.

Keywords : cellulose nanofiber, surface modification, EDTA, adsorption of heavy metal ion

ナノフィブリル化バクテリアセルロース（NFBC）は水溶性多糖を含む培地中で酢酸菌を通気撹拌培養することで得られる[1]。一般にセルロースナノファイバーは木材を機械解繊し調製するため、不均一な繊維形態で繊維長は短いが、NFBC は均一かつ 15 μm 以上の繊維長を持つ。そこで、表層水酸基を EDTA で置換し、NFBC の超比表面積効果を発揮した吸着効率が高い重金属吸着材の合成を試みた。本研究では NFBC 表層水酸基への EDTA グラフト化を確立し、金属吸着性を持ったナノ繊維材料（ED-NFBC）の合成と金属吸着性評価を目的とした。

ED-NFBC は NFBC の持つ高い表面積から、水中で三次元的なネットワーク構造を示し、極めて短時間での金属吸着が達成された。金属吸着性は EDTA の安定度定数に従い、遷移金属である銅と鉛に対して選択的に吸着した（Fig. 1）。また、希酸で処理することで金属イオンを脱着可能で、5 回繰り返し使用しても吸着能は 10% 程度しか低下せず、反復使用が期待できる。

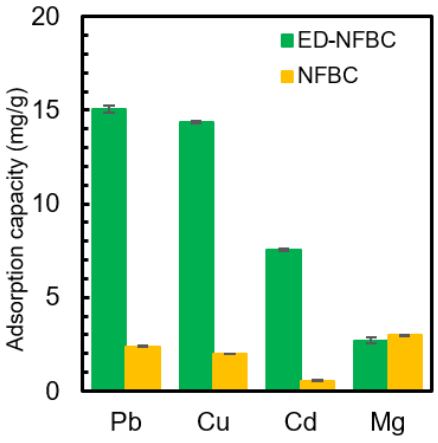


Fig. 1 The adsorption capacities of various metal ions of ED-NFBC and NFBC. The initial concentration each metal ions 25 mg/L, dosage of sample 0.5 g/ml, pH 5, contact time 5 min.

1) Kose, R., *et al.*, *Cellulose*, **20**, 2971 (2013).

© The Chemical Society of Japan

MOF 細孔内に閉じ込められたポリスチレンの熱分解挙動

（東大工[1]・東大院工[2]）○辰巳 遥真[1]・西島 杏実[2]・亀谷 優樹[2]・植村 卓史[2]

Thermal degradation behavior of polystyrene confined in MOF pores

([1]*School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Haruma Tatsumi,[1] Ami Nishijima,[2] Yuki Kametani,[2] Takashi Uemura[2]

Nanosized polymeric materials often exhibit thermal properties distinguished from those in the bulk state due to drastic increase in the surfaces/interfaces.[1) 2)] In this study, we prepared nanocomposites between a Metal−Organic Framework (MOF) and polystyrene to investigate the thermal decomposition behaviors of the polymer. As the addition of inorganic fillers in polymeric materials often leads to an increase in thermal decomposition temperature, formation of the MOF−polymer nanocomposites resulted in the significant changes of the polymer thermal decomposition behavior (Figure 1). In particular, thermal decomposition temperature of single polystyrene chains accommodated in the MOF nanopores[3)] was 60 °C higher than that in the bulk state, showing the specific nanoconfinement effect of MOF nanopores on polymer properties.

Keywords : Vinyl polymers, metal-organic frameworks, polymer decomposition, composite material, thermogravimetric analysis

高分子材料をナノサイズまでスケールダウンすると、材料全体に対する表面・界面の割合が増加し、バルク状態とは異なる熱的性質を示すことがある[1)2)]。本研究では、ポリスチレンと多孔性金属錯体 (MOF)を混合したナノ複合体を形成し、高分子の熱分解挙動を調べた。一般的に、高分子材料に無機フィラーなどを分散させることで、その熱分解温度が上昇することはよく知られるが、ここでは、MOF-ポリスチレン複合体の形成方法によって、熱分解挙動に大きな違いが出ることが分かった（Figure 1）。特に、MOF 細孔に単分子鎖の状態で吸着させたポリスチレン[3)]は通常のバルク状態のポリスチレンに比べて 60℃以上も高い温度から分解がはじまることが分かり、MOF 空間による特異なナノ拘束効果が示された。

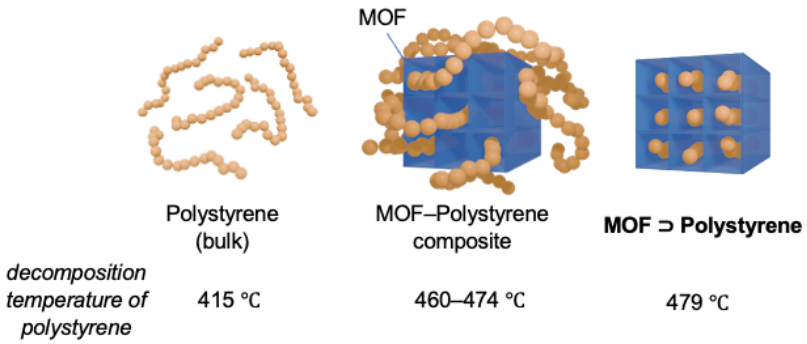


Figure 1. Thermal decomposition temperatures of polystyrene in the bulk, the nanocomposite with a MOF, and the MOF-mediated single chain states.

1) K. Chrissafis, D. Bikiaris, *Thermochim. Acta* **2011**, 523, 1-24.
2) L. S. Schadler et al., *Nat. Mater.* **2005**, 4, 693-698.
3) T. Uemura et al., *Chem. Commun.* **2005**, 5968-5970.

© The Chemical Society of Japan

光学活性アクリルアミド連鎖を有する熱応答性ブロックポリマーの有機基質存在下における会合挙動と分子認識への利用

（近畿大院総理工）○高群 佳佑・石船 学

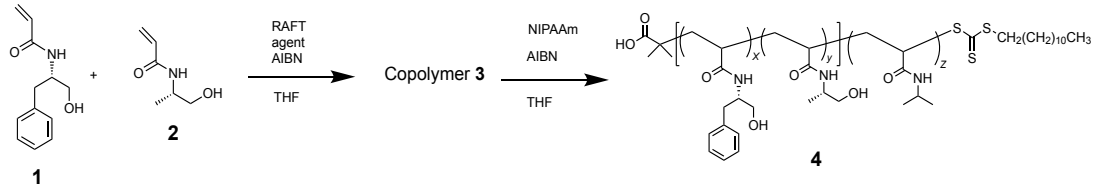
Aggregation behavior and molecular recognition by the thermoresponsive block polymers having optically active acrylamides units in the presence of organic substrates

(*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*)
○Keisuke Takamure, Manabu Ishifune

Copolymerization of optically active monomers, *N*-acryloyl-(S)-phenylalaninol and *N*-acryloyl-(S)alaninol, with *N*-isopropylacrylamide which provides the thermoresponsive moieties, was performed to synthesize thermoresponsive block copolymers by using RAFT polymerization technique. Thermoresponsive aggregation of the resulting copolymers, including polymeric micelle formation, was observed in water containing various amino acids. Thermoresponsivity, particle size distribution, and stereoselectivity were evaluated during the incorporation of the amino acids into the aggregated polymers.

Keywords : Block copolymer; Thermoresponsivity; Optical activity; Molecular recognition; Polymer micelle

意図的に水中で疎水空間を出現させることは、基質の分子認識や有機合成反応への展開が可能である点において興味がもたれる。これに対して当研究室では、Poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPAAm)に光学活性部位を導入した新規熱応答性高分子を種々合成している[1)]。本研究では、アラニンおよびフェニルアラニン由来の光学活性モノマーを熱応答性部位を提供する NIPAAm と共重合させ、熱応答性を有するブロックポリマーを合成した。モノマー共重合比、ポリマー鎖長を変化させ、温度変化にともなう会合状態の変化を観察するとともに、種々のアミノ酸存在下における熱応答性、粒子径分布の変化や取り込まれるアミノ酸の立体選択性を評価した。



1)高群 佳佑,石船 学,日本化学会第 103 春季年会 K304-1am-13 (2013).

© The Chemical Society of Japan

Non-catalytic Hydrothermal Dechlorination Kinetics of Polyvinyl chloride

([1]*Research and Development, Hosei University*, [2]*Department of economics, Hosei University*)
○Douglas Hungwe,[1] Satomi Hosokawa,[1] Yuki Yamasaki[2]
Keywords: Hydrothermal dechlorination; Polyvinyl chloride, Multi-stage, Autocatalysis

The conversion of polyvinyl chloride to environmentally friendly and water-soluble polyvinyl alcohol is a subject of interest that seems far from realization. Controlled hydrothermal treatment is a promising method to achieve the aforementioned, however, only about 25% of nucleophilic substitution can be achieved.[1] In order to understand this limitation of the process, reaction kinetics are revisited because literature data[2,3] is not adequately supported by the prevailing mechanistic understanding of the dechlorination process.[4] Unlike published data which suggested that dechlorination is a one-stage process, this contribution shows from a kinetic viewpoint that it is a multi-stage process marked with the autocatalytic effect at the tail of the reaction. Autocatalysis is observed at a dechlorination degree of about 50 – 56% depending on the concerted reaction temperature (230- 250°C) and polymer polymerization degree. Therefore, to maximize hydroxyl nucleophilic substitution methods of limiting autocatalysis are currently under consideration.

1) Y. Yamasaki, S. Hosokawa, D. Hungwe. *J. Japan Soc. Mater. Cycles Waste Manag.* **2023**, 34, 30–43. 2) Z. Li, S. Niu, J. Liu, Y. Wang. *Sci. Total Environ.* **2022,** 843,157082. 3) M. Yang, P. Zhao, X. Cui, F. Geng, Q. Guo. *Environ. Technol. Innov*. **2021**, 23, 101703. 4) D. Hungwe, S. Hosokawa, H. Xu, L. Ding, Y. Yamasaki. *Process Saf. Environ. Prot.* **2023**, 177 (December 2022), 202–211

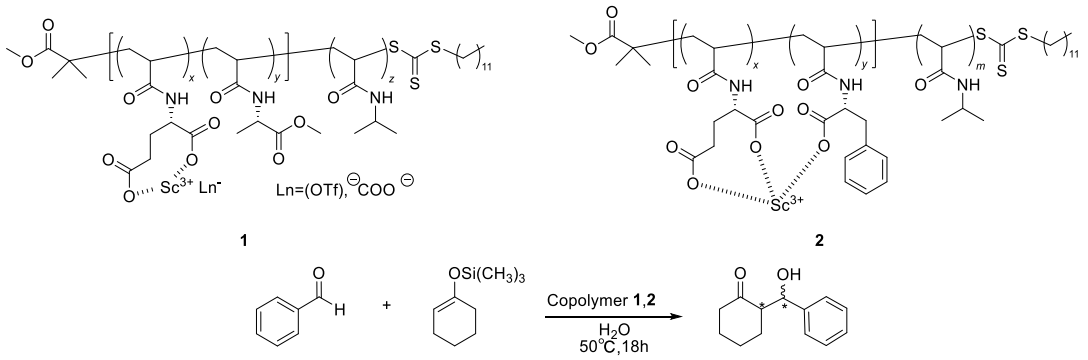
© The Chemical Society of Japan

グルタミン酸由来側鎖－Sc(III)錯体構造を有する光学活性熱応答性高分子を用いた水中アルドール反応

（近畿大院総理工）○青柳 光瑠・石船 学
Aldol reactions in water by using optically active thermoresponsive polymers having glutamic acid derived side chains – Sc (III) complexes (*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*) ○Hikaru Aoyagi, Manabu Ishifune

By utilizing RAFT polymerization method were synthesized the diblock copolymers consisting of the poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) as a thermoresponsive polymer chain and the poly(*N*-acryloyl-(*S*)-glutamic acid-*co*-*N*-acryloyl-(*S*)-alanine methyl ester) as an optically active polymer chain containing chiral ligands. Scandium (III) ions were then introduced by complexation with the glutamic acid side chains to provide Lewis acid centers. Aldol reactions of benzaldehyde with 1-(Trimethylsilyloxy)cyclohexene in the polymer fields generated by aggregation of the resulting polymers showed higher *syn* form than that in water. Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-glutamic acid-*co*-*N*-acryloyl-(*S*)-phenyl alanine)-*block*-PNIPAAm, which provides three carboxy groups for complexation with Sc (III) ions, was also synthesized.
Keywords : Thermoresponsive polymer; Optically active polymer; Block copolymer; Hydrophobic polymer field; Lewis acid center

当研究室では、熱応答性高分子の疎水場内の水中での反応への応用を目指し[1]光学活性点とルイス酸点を有する新たな熱応答性高分子の合成を検討している。本研究では RAFT 法により Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-glutamic acid-*co*-*N*-acryloyl-(*S*)-alanine methyl ester)-*block*-PNIPAAm **(1)** を合成し、この共重合体に Sc(Ⅲ)を錯化させた。これをルイス酸点としたアルドール反応**(Scheme)**を実施した結果、水中での反応に比べ *syn* 体の割合が増加することが確認された。さらに Sc(III)イオンとのイオン対形成を安定化させるため 3 つのカルボキシ基を提供する Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-glutamic acid-*co*-*N*-acryloyl-(*S*)-phenyl alanine)-*block*-PNIPAAm **(2)**も新たに合成したのでその結果についても報告する。



1　　2

Scheme

[1]Uemukai, T.; Ishifune, M. *J. Apply. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 2554-2560.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［ポスター］ | 19. コロイド・界面化学：ポスター

2024年3月20日(水) 15:45 ~ 17:15 ポスター会場3(理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P3-3vn] 19. コロイド・界面化学

英語

[P3-3vn-01]

単分散構造色粒子の円偏光発光のキラル反転

○何 佳磊[1]、竹岡 敬和[1] (1. 名古屋大学)

日本語

[P3-3vn-02]

PtSnナノ粒子の合成と可視局在表面プラズモン共鳴特性評価

○イ ヒョンジ[1]、竹熊 晴香[1,2]、佐藤 良太[2]、飯田 健二[3]、寺西 利治[1,2] (1. 京大院理、2. 京大化研、3. 北大触媒化学研)

日本語

[P3-3vn-03]

3-モルホリノプロパンスルホン酸を保護剤に用いた金ナノワイヤーの合成とアルコール酸化反応に対する触媒特性

○石井 勇輝[1]、伊村 芳郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-04]

溶媒添加によるアルミナ担持金ナノフラワーの色調への影響

○久下 稔[1]、春日 あすか[1]、伊村 芳郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-05]

UVオゾン処理による担持小型金ナノフラワーの触媒活性向上

○佐々木 省吾[1]、春日 あすか[1]、伊村 芳郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-06]

長鎖アミンによる水と有機溶媒に分散性を持つ金および銀ナノ粒子

○岡田 昂士[1]、伊村 芳郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-07]

マイクロパウダードライ法を活用したコロイド状磁性酸化鉄ナノ粒子の乾燥技術の研究

○清野 智史[1]、西垣 紘汰[1]、中川 貴[1] (1. 国立大学法人大阪大学)

日本語

[P3-3vn-08]

表面改質シリカ上の金ナノ粒子をシードに用いた担持異方形態ナノ結晶の調製

○河原 莉子[1]、伊村 芳郎[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-09]

シスプラチンの腫瘍選択的送達を指向したpoly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-2-carboxyisopropylacrylamide)ゲル微粒子の合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○田島 義基[1]、北山 雄己哉[1]、弓場 英司[1]、原田 敦史[1] (1. 大阪公立大学大学院)

日本語

[P3-3vn-10]

水熱条件における三相乳化エマルションの安定性の検討

○髙橋 政志[1]、木村 りいな[1]、今井田 和樹[1]、豊川 宏士朗[1]、宮坂 佳那[2]、今井 洋子[2]、田嶋 和夫[2] (1. 東京都市大学、2. 神奈川大学)

日本語

[P3-3vn-11]

中性化合物の粘土ナノシートへの吸着

○深澤 優希[1]、西田 奈那子[2]、嶋田 哲也[2]、石田 玉青[2,3]、高木 慎介[2,3] (1. 都立大都市環境、2. 都立大院都市環境、3. 都立大水素エネルギー社会構築推進研究セ)

日本語

[P3-3vn-12]

X線小角散乱とレオロジーを用いたジェミニ型カチオン界面活性剤が形成する会合体の構造解析

○守田 つかさ[1]、矢田 詩歩[2]、吉村 倫一[1] (1. 奈良女子大学、2. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-13]

ジェミニ型およびトリメリック型カチオン界面活性剤による固体表面の濡れ性と抗菌性

○河合 里紗[1,2]、兼松 秀行[1]、矢田 詩歩[3]、吉村 倫一[2] (1. 鈴鹿高専、2. 奈良女大、3. 東理大工)

日本語

[P3-3vn-14]

単一鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩系アニオン界面活性剤 / 酢酸ベタイン型両性界面活性剤混合系における泡沫特性

○松本 悠汰[1]、近藤 行成[1]、矢田 試歩[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-15]

有機色素の添加で誘起される両イオン性界面活性剤のゲル形成

○桂井 望[1]、伊村 くらら[1] (1. お茶の水女子大学)

日本語

[P3-3vn-16]

アミドアミン型界面活性剤を用いた低分子ゲルへのアミノ酸添加の効果

○敦井 晴香[1]、伊村 くらら[1] (1. お茶の水女子大学)

日本語

[P3-3vn-17]

ライスブランワックスのゲル化能評価と分離剤への応用

○伊藤 和明[1]、高橋 明日香[1]、山田 清香[1]、井上 隆典[2] (1. 山形大学、2. 三和油脂株式会社)

日本語

[P3-3vn-18]

4-(トリデカフルオロヘキシル)エチルチオ安息香酸フェニル誘導体における末端アルキル鎖が有機ゲルの熱物性に与える影響

○牟田口 颯馬[1]、山口 潤也[1]、杉浦 巧[1]、松本 健太[1]、森田 由紀[1]、岡本 浩明[1] (1. 山口大学)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

[P3-3vn-19]
4-アルコキシ安息香酸4-(セミフルオロアルキルチオ)フェニル誘導体で形成した有機ゲルにおける熱物性と末端アルキル鎖長の相関関係

○鈴木 陽生[1]、金只 晃太郎[1]、梶山 大貴[1]、松本 健太[1]、森田 由紀[1]、岡本 浩明[1] (1. 山口大学)

日本語

[P3-3vn-20]
分子両末端にフルオロアルキル基を有する安息香酸誘導体とビフェニルカルボン酸誘導体で形成した有機ゲルの熱物性およびレオロジー特性

○古城 敦基[1]、竹中 稜太郎[1]、金光 壮太[1]、松本 健太[1]、森田 由紀[1]、岡本 浩明[1] (1. 山口大学)

日本語

[P3-3vn-21]
四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体の気/水界面における単分子膜形成

○堂本 泰晴[1]、河合 里紗[1,2]、矢田 詩歩[3]、吉村 倫一[2] (1. 鈴鹿高専、2. 奈良女大、3. 東理大工)

日本語

[P3-3vn-22]
プラズモニック金属ナノ粒子への近赤外光照射に伴うMOFsの局所生成

○冨井 律来[1]、須川 晃資[1]、大月 穣[1] (1. 日本大学)

日本語

[P3-3vn-23]
電解析出法による透明電極上での銀ナノ粒子の作製と形態制御

○西 弘泰[1]、山本 望弥[1] (1. 富山大)

日本語

[P3-3vn-24]
金属ナノ粒子／金属ポルフィリンMOF複合体の近赤外光励起一重項酸素生成特性

○山中 圭一[1]、須川 晃資[1]、大月 穣[1] (1. 日本大学)

日本語

[P3-3vn-25]
インスリンアミロイド形成速度に対する脂質膜と溶質組成の影響

○後藤 了[1]、鶴元 辰伍[1]、堀住 祐介[1]、槌田 智裕[1]、長谷川 寛治[1]、古賀 遼太郎[1]、奥村 勇太[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P3-3vn-26]
サーファクチンエマルションの安定性のin situ顕微測定

○近藤 千智[1,2]、塚原 聡[3] (1. 大阪府立豊中高等学校、2. 大阪大学SEEDSプログラム、3. 大阪大学大学院理学研究科)

日本語

[P3-3vn-27]
化学修飾による半導体ナノ結晶のマイクロコンタクトプリンティング

○岡本 拓也[1]、Vasudevanpillai Biju[1] (1. 北海道大学)

日本語

[P3-3vn-28]
球形のコロイドクラスターにおける構造色を用いた構造形成プロセスの観察

○大貫 良輔[1]、竹岡 敬和[2]、吉岡 伸也[1] (1. 東京理科大学、2. 名古屋大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

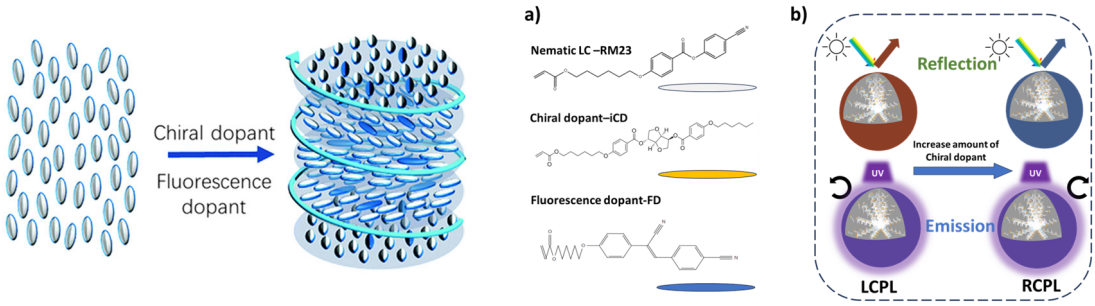
© 2024 公益社団法人日本化学会

Circularly polarized luminescence chiral inversion of monodisperse structural colored particles

([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2] *Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Jialei He,[1] Mitsuo Hara,[1] Ryosuke Ohnuki,[2] Shinya Yoshioka,[2] Tomoyuki Ikai,[1] Yukikazu Takeoka[1]

Keywords: circularly polarized luminescence, chirality inversion, cholesteric liquid crystals particles, structural color, chiral structural colors

The development of materials with novel optical properties, especially those with unique circularly polarized luminescence (CPL) properties, is a challenging but promising area in advanced materials science. These materials are central to high-tech applications and are of great interest because of their chirality. Recent research has focused on CPL materials capable of chirality inversion modulated by internal or external environmental changes, thereby expanding the application possibilities. Studies have included the control of the chirality of chiral polymers by varying the chiral dopant concentration. However, chirality inversion of CPL of fluorescent liquid crystal particles by chiral dopant concentration has not been reported. This paper focuses on the self-assembly of liquid crystals within monodisperse fluorescent cholesteric liquid crystals particles that exhibit high luminescence asymmetry (g_{lum}) and CPL inversion properties. This study confirms the key role of twisted grain boundary phase formation in the CPL chirality inversion process.



1) Longhi, G.; Castiglioni, E.; Koshoubu, J.; Mazzeo, G.; Abbate, S. *Chirality* 2016, 28 (10), 696–707.
(2) Yao, K.; Liu, Z.; Li, H.; Xu, D.; Zheng, W.-H.; Quan, Y.-W.; Cheng, Y.-X. *Sci. China Chem*. 2022, 65 (10), 1945–1952.
3) He, J.; Liu, S.; Gao, G.; Sakai, M.; Hara, M.; Nakamura, Y.; Kishida, H.; Seki, T.; Takeoka, Y. *Adv. Opt. Mater*. 2300296.

© The Chemical Society of Japan

PtSn ナノ粒子の合成と可視局在表面プラズモン共鳴特性評価

（京大院理[1]・京大化研[2]・北大触媒研[3]）○Hyunji Lee[1]・竹熊 晴香[1,2]・佐藤 良太[2]・飯田 健二[3]・寺西 利治[1,2]
Synthesis and Localized Surface Plasmon Resonance Properties of PtSn Nanoparticles ([1]*Graduate School of Science, Kyoto University*, [2]*ICR, Kyoto University,* [3]*ICAT, Hokkaido University*)
○Hyunji Lee,[1] Haruka Takekuma,[1,2] Ryota Sato,[2] Kenji Iida,[3] Toshiharu Teranishi[1,2]

Localized surface plasmon resonance (LSPR) of nanoparticles (NPs) has been vigorously investigated and applied to biosensors and solar cells. Spherical NPs of group 11 elements (Au, Ag, and Cu) are commonly used as plasmonic materials in visible region. Recently, we discovered that *C*1 (CaF_2-type) structured $PtIn_2$ NPs exhibited LSPR in visible region. In this study, PtSn NPs were synthesized to demonstrate the structure-specific LSPR properties. An injection of an oleylamine solution of $SnCl_2$ into the size-controlled Pt NPs dispersion gave sphere NPs. The XRD pattern indicated that the NPs were $B8_1$ (NiAs-type) structured PtSn NPs. PtSn NPs showed two characteristic peaks at ca. 380 nm and ca. 850 nm in extinction spectrum, which were found to be derived from LSPR.
Keywords : Localized Surface Plasmon Resonance; Inorganic Nanoparticles; Intermetallic Compound; Ordered Alloy

金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴（LSPR）は太陽電池などで応用され、現在も注目を集めている。可視領域に LSPR を示す球状金属ナノ粒子としては 11 族元素（Au、Ag、Cu）が代表的であり、これらを含むナノ粒子を中心に研究が進められてきた。我々の研究室では最近、11 族元素を含まない合金ナノ粒子である *C*1（CaF_2 型）構造の $PtIn_2$ ナノ粒子が可視域に LSPR を示すことを発見した[1]。本研究では、11 族元素を含まない $B8_1$（NiAs 型）構造の PtSn ナノ粒子の合成と局在表面プラズモン共鳴特性について検討した。Pt 種ナノ粒子合成後 $SnCl_2$ と反応させ、球状ナノ粒子を得た。ナノ粒子の XRD パターンは、$B8_1$-PtSn 相と一致し（Fig. 1a）、TEM の測定からは薄いシェル構造も確認された（Fig. 1b）。吸収スペクトル測定では、約 380 nm と約 850 nm に二つのピークが観測され、プラズモン特有の挙動を示した。

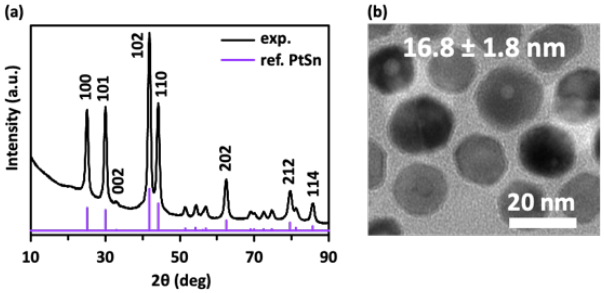


Fig. 1 (a) XRD pattern and (b) TEM image of PtSn NPs.

1) H. Takekuma, R. Sato, T. Teranishi *et al*., *Adv. Sci.*, in press

© The Chemical Society of Japan

3-モルホリノプロパンスルホン酸を保護剤に用いた金ナノワイヤーの合成とアルコール酸化反応に対する触媒特性

（東京理科大学）○石井 勇輝・伊村 芳郎

Preparation and catalytic performance of supported gold nanoflowers prepared by 3-morpholinopropanesulfonic acid (*Tokyo University of Science*) ○Yuki Ishii, Yoshiro Imura

The catalytic properties of Au nanocrystals were changed by morphology.[1)] Anisotropic Au nanocrystals such as nanowires are easily prepared with liquid methods using capping agents.[1)] However, catalytic activity is limited due to capping agents adsorbed on the Au surface. Therefore, the use of capping agents with weak adsorption properties on Au surface is effective for catalytic application. Previously, we reported that Au nanowires with high catalytic activity were prepared by using 2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethanesulfonic acid (HEPES) as a capping agent. In this study, we conducted the preparation of Au nanowires by using 3-morpholinopropanesulfonic acid (MOPS) with a similar structure to HEPES and the examination of catalytic performance for oxidation reaction from 1-phenylethyl alcohol to acetophenone.

Keywords : Nanowire; Gold; Alcohol oxidation reaction; Nanocrystal

金ナノ結晶の触媒特性は、形状により大きく変化することが知られている[1)]。金ナノワイヤーのような異方形態金ナノ結晶は、保護剤を含む溶液中で金イオンを還元することにより容易に得ることができる[1)]。しかし、ナノ結晶の合成時に用いた保護剤が、触媒活性能を低下させるといった欠点がある。触媒利用を考えると、合成後に除去が容易な金表面への吸着力が弱い保護剤を使用することが効果的とされる。これまでに、金表面に吸着力が弱い HEPES を用いて、アルコール酸化反応に対して高い触媒活性能を持つ金ナノワイヤーの合成を行った[1)]。本研究では、HEPES と類似した構造を持つ 3-モルホリノプロパンスルホン酸（MOPS）を保護剤に用いて金ナノワイヤーの合成を行い、アルコール酸化反応に対する触媒特性を評価した。

金ナノワイヤーは、MOPS 水溶液に塩化金酸を加えた後水素化ホウ素ナトリウムを添加して合成した（Fig. 1）。TEM 観察の結果、保護剤として MOPS を用いた時の方が、HEPES を使用したときよりも細いこともわかった。この金ナノワイヤーをアルミナ上に担持した後に、遠心分離を用いた洗浄操作を行い MOPS の除去を行った。その後、アルミナ担持金ナノワイヤーの触媒特性を 1-フェニルエチルエチルアルコールからアセトフェノンを生成する酸化反応を用いて評価した。その結果、HEPES を用いて調製した金ナノワイヤーと同様に高いアセトフェノン生成速度を示すことがわかった。

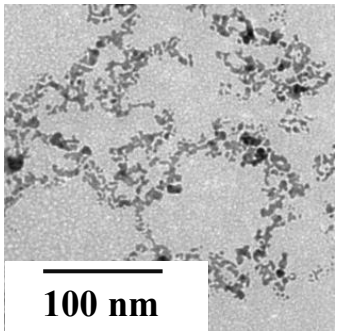


Fig. 1 TEM image of Au nanowires prepared by using MOPS.

1) Y. Imura, M. Maniwa, K. Iida, H. Saito, C. Morita-Imura, T. Kawai, *ACS Omega*, **2021**, *6*, 16043-16048.

© The Chemical Society of Japan

溶媒添加によるアルミナ担持金ナノフラワーの色調への影響

（東京理科大学）○久下 稔・春日 あすか・伊村 芳郎

Changing color of gold nanoflower supported on alumina by addition of solvent

(*Tokyo University of Science*) ○Minoru Kuge, Asuka Kasuga, Yoshiro Imura

The optical properties of Au nanocrystals depend on their size, shape, and refractive index of solvent. Previously, we reported the absorption peak of unsupported Au nanoflowers was changed by dispersion solvent. In the case of unsupported Au nanocrystals, the centrifugation method is effective for repeated use. However, the centrifugation method often results in aggregating the nanocrystals. In this study, we prepared Au nanoflowers supported on alumina to inhibit aggregation and examined their optical properties before and after the addition of solvent. Au nanoflowers were obtained by reducing the metal ions in melamine and ascorbic acid aqueous solution. Supported nanoflowers were prepared by adding Al_2O_3 as support to nanoflower dispersion. The color of supported Au nanoflowers was reversibly controlled by the addition and removal of the solution.

Keywords : Gold; Nanoflower; Nanocrystal; Optical property

金ナノ結晶の光学特性は、サイズや形状、周囲の屈折率により異なる[1)]。これまでに、非担持金ナノフラワーの分散溶媒を変えることで、ナノフラワー周囲の屈折率が変化し、それにより光吸収波長を制御できることを報告した。非担持金ナノ結晶の場合、繰り返し使用するためには、遠心分離操作などの回収作業が必要となるが、ナノ結晶が凝集融合するといった問題点がある。そこで本研究では、アルミナ上に金ナノフラワーを担持したアルミナ担持金ナノフラワーを調製し、溶媒添加による色調変化と、その繰り返し利用について検討した。

金ナノフラワーは、保護剤であるメラミンを含む水溶液に、塩化金酸とアスコルビン酸を加えて調製した[1)]。金ナノフラワー分散溶液にアルミナを加えることで、薄紫色のアルミナ担持金ナノフラワー粉体を得た（Figure 1a）[1)]。担持金ナノフラワー粉体にトルエンを加えると、粉体の色調は紺色へと変化した（Figure 1b）。これは、金ナノフラワーの周囲の屈折率が増加したためである。さらに、この紺色粉体を加熱乾燥することで薄紫色となり、回収再利用が可能であることがわかった。また、添加溶媒をトルエンから水に変化しても、可逆的な色調変化が確認された。

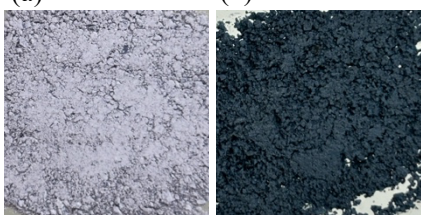


Figure 1. Photographic images of Au nanoflowers supported on alumina (a) before and (b) after addition of toluene.

1) Y. Imura, S. Koizumi, R. Akiyama, C. Morita-Imura, T. Kawai, *Langmuir*, **2017**, *33*, 4313.

© The Chemical Society of Japan

UV オゾン処理による担持小型金ナノフラワーの触媒活性向上

（東京理科大学）○佐々木 省吾・春日 あすか・伊村 芳郎

Improving catalytic activity of supported small-size gold nanoflower by UV-ozone treatment

(*Tokyo University of Science*) ○Shogo Sasaki, Asuka Kasuga, Yoshiro Imura

Shape-controlled Au nanocrystals such as nanoflowers are attractive due to their potential novel catalytic properties. Previously, we reported the preparation and high catalytic performance of Al_2O_3-supported Au nanoflowers with an average size of 75 nm.[1)] In addition, the average size of Au nanoflowers was decreased by using 2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethanesulfonic acid (HEPES) as a capping agent. However, catalytic activity is limited due to capping agents adsorbed on Au surface.[1)] Therefore, it is necessary to remove the capping agent from Au nanocrystals without morphological change. In this study, we conducted the removal of HEPES as a capping agent from small-size Au nanoflowers by UV-ozone treatment.

Au nanoflowers were prepared by adding $HAuCl_4$ aqueous solution to HEPES aqueous solution. Alumina-supported small-size Au nanoflowers were obtained by adding alumina to the nanoflower dispersion. We examined the catalytic performance of the oxidation reaction from 1-phenylethy alcohol to acetophenone. The catalytic activity of supported Au nanoflowers after UV-ozone treatment was higher than that before UV-ozone treatment.

Keywords : Gold; Nanoflower; Capping agent; UV-ozone; Alcohol oxidation reaction

異方性金ナノ結晶は、球状金ナノ粒子とは異なる触媒特性を示すことが知られている[1)]。これまでに、平均サイズ 75 nm の金ナノフラワーが、同程度のサイズの球状金ナノ粒子よりも高い触媒活性能を持つことを報告した[1)]。さらに、保護剤に 2-[4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジニル]エタンスルホン酸（HEPES）を用いたナノフラワーの小型化と、それによる触媒性能の向上も行った。しかしながら、保護剤がナノ結晶表面に残存すると触媒活性能は減少する[1)]。そこで本研究では、アルミナ担持小型金ナノフラワーに UV オゾン処理を行い、触媒能の向上に取り組んだ。

小型金ナノフラワーは HEPES 水溶液に塩化金酸水溶液を加えて調製した。保護剤である HEPES の濃度を変えることで約 28 nm、50 nm の二種類のサイズのナノフラワーを作製した。アルミナ担持小型金ナノフラワーは、金ナノフラワー分散溶液に担持金ナノフラワー分散溶液を加えて得た。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を生成する酸化反応により評価した(Figure 1)。その結果、二種類のサイズの金ナノフラワーに UV オゾン処理を行うことで、触媒活性能が向上することが示された。

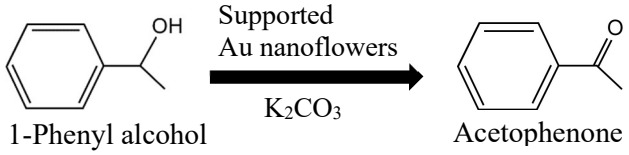


Figure 1. Catalytic reaction of 1-phenyl alcohol to acetophenone.

1) Y. Imura, S. Furukawa, K. Ozawa, C. Morita-Imura, T. Kawai, T. Komatsu, *RSC advances*, **2016**, 6, 17222-17227.

© The Chemical Society of Japan

長鎖アミンによる水と有機溶媒に分散性を持つ金および銀ナノ粒子

(東京理科大学) ○岡田 昂士・伊村 芳郎
Water and organic solvent dispersible gold and silver nanoparticles capped with long-chain amine (*Tokyo University of Science*) ○Koshi Okada, Yoshiro Imura

Capping agents are necessary to disperse the nanocrystals in solvents. However, the dispersion solvent is generally either water or an organic solvent. Previously, we reported dispersing spherical Au nanoparticles and Au nanorods to both the water phase and chloroform phase by using long-chain amine C18AA (Figure 1a) as a capping agent.[1,2] In this study, we obtained water and organic solvent dispersible Au and Ag nanoparticles by using C18AA as a capping agent. Au nanoparticles and Ag nanoparticles were prepared by citric acid as a capping agent. Then, their nanoparticles conducted ligand exchange to C18AA and examined dispersion properties in water and organic solvent. As a result, Ag nanoparticles were dispersed in water and chloroform (Figure 1b). In addition, we also obtained water and chloroform containing Au nanoparticles and Ag nanoparticles.
Keywords : Gold; Silver; Nanocrystal; Capping agent

金や銀はナノサイズまで小さくすることで、特異的な光学特性を示す[1,2]。ナノ結晶の分散性は保護剤による影響を受けるが、水と有機溶媒の両方に対して分散性を持つナノ結晶は少ない[1,2]。これまでに、長鎖アミン C18AA (Figure 1a) を保護剤に用いることで、水とクロロホルムに分散性を示す球状金ナノ粒子と金ナノロッドが調製できることを報告した[1,2]。本研究では、C18AA を保護剤として用いることで、水と有機溶媒に分散した銀ナノ粒子、金と銀ナノ粒子が得られたので報告する。

金ナノ粒子および銀ナノ粒子は、水溶液中で保護剤としてクエン酸ナトリウムを用いて合成した。その後、C18AA に配位子交換を行い水と有機溶媒での分散能について評価した。その結果、銀ナノ粒子のみの場合では、クロロホルムと水に高い分散性を示したが、アセトンやメタノールにはほとんど分散しなかった (Figure 1b)。さらに、金と銀ナノ粒子の混合溶液においても、同様の分散能を示した。

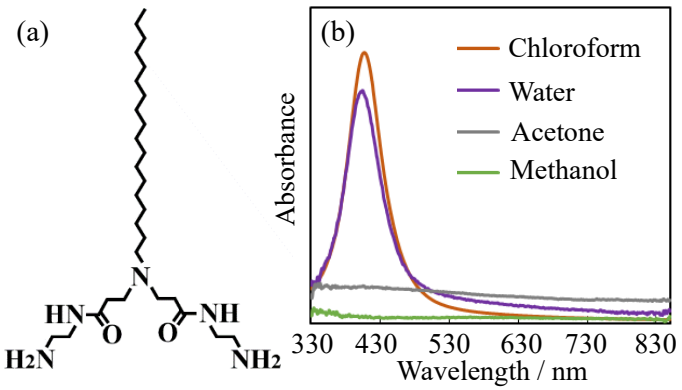


Figure 1. (a) Molecular structure of C18AA. (b) UV-vis spectra of Ag nanoparticles in various solvents.

1) Y. Imura, K. Fukuda, C. Morita-Imura, T. Kawai, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 5404-5408.
2) Y. Imura, C. Morita, H. Endo, T. Kondo, T. Kawai, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 9206-9208.

© The Chemical Society of Japan

マイクロパウダードライ法を活用したコロイド状磁性酸化鉄ナノ粒子の乾燥技術の研究

（阪大院工[1]）○清野 智史[1]・西垣 紘汰[1]・中川 貴[1]

Effective Drying Methods for Colloidal Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Utilizing Micro Powder Drying Technique

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*)
○Satoshi Seino,[1] Kota Nishigaki,[1] Takashi Nakagawa,[1]

The study examines the drying technique of colloidal iron oxide nanoparticle dispersion using a method referred to as "micro-powder drying." Dry powders obtained through this method were found to maintain a similar dispersion state to that before processing when mixed with a buffer solution simulating blood. Additionally, it was confirmed that the magnetic properties of iron oxide nanoparticles remain unchanged before and after the drying process. The correlation between processing conditions and redispersibility is reported.

Keywords : Micro-Powder Drying, Iron Oxide; Nanoparticles; ABS; redispersion

磁性ナノ粒子は、外部から与える磁場によりその機能を発現させることが可能であり、医療・バイオ分野において様々な応用研究が展開されている。中でも、MRIやMPI の造影剤や、磁気ハイパーサーミア療法における発熱体などの *in-vivo*（生体内）用途が注目されている。*In-vivo*応用では、生体内に投与された磁性ナノ粒子が標的部位まで適切に送達されるための粒子設計が求められる。中でも、血液中等の生体内環境において凝集せず、良好な分散性を維持することが最も重要である。

本研究では、生体内投与用に設計されたコロイド状磁性酸化鉄ナノ粒子の乾燥技術について検討を行った。水溶液や体液と接触するだけで従前の分散状態へと再分散する乾燥粉末が得られれば、極めて優秀な保存技術となるだけでなく、生体への投与量の向上も期待される。乾燥技術として、真空中に直接液体を噴射し、水分の蒸発による自己凍結で凍結粒子を生成させ凍結乾燥するマイクロパウダードライ法（μPD 法）に着目した。磁性ナノ粒子として、生体内投与の実績があること、また市販品で安定に入手可能という観点から、肝臓用 MRI 磁気造影剤として実用化されているFerucarbotran（カルボキシデキストランで保護された超常磁性酸化鉄ナノ粒子の分散液）を使用した。

μPD法で得られた乾燥試料に超純水およびPBSバッファー液を加え再懸濁させたところ、超音波処理を行っていないにも関わらず、ほぼ従前と同様の液中分散径を示すことを確認した。また乾燥処理の前後において、磁気的性能がほぼ変化しないことも確認した。SEM観察を行ったところ、乾燥試料は微細化したカルボキシデキストランの粉体として存在していることが分かった。水溶液への再溶解が容易となり、結果として良好な再分散性が得られたものと推測される。発表では、乾燥処理条件と、得られた粉末試料の再分散性との関係について議論する。

© The Chemical Society of Japan

表面改質シリカ上の金ナノ粒子をシードに用いた担持異方形態ナノ結晶の調製

（東京理科大学）○河原 莉子・伊村 芳郎

Supported anisotropic Au nanocrystals prepared by seed growth method using gold nanoparticles supported on modified silica (*Tokyo University of Science*) ○Riko Kawahara, Yoshiro Imura

Anisotropic Au nanocrystals are attractive due to their novel optical and catalytic properties. The seed growth method is known to easily obtain unsupported anisotropic Au nanocrystals. However, it is few reports to prepare supported anisotropic Au nanocrystals by seed growth method using supported spherical Au nanoparticles as seed. In this study, we prepared SiO_2-supported anisotropic Au nanocrystals by using spherical Au nanoparticles supported on modified SiO_2 and examined the effect on the morphology of Au nanocrystals by changing the pH of the solvent. The spherical Au nanoparticles supported on modified SiO_2 were obtained by adsorbing spherical Au nanoparticles to SiO_2 after modifying the SiO_2 surface with 3-aminopropyltriethoxysilane (Figure 1a). The growth reaction was conducted by using 2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethanesulfonic acid (HEPES) as a capping agent under conditions at pH 5.3, 8.0, and 11. The supported Au nanocrystals prepared in 200 mM HEPES solution at pH 8.0 had the highest anisotropy (Figure 1b).

Keywords : Gold; Nanocrystal; Silica; Seed growth method

異方形態金ナノ結晶は、球状金ナノ粒子とは異なる光学特性や触媒特性を持つため注目を集めている。シード成長法は、異方形態金ナノ結晶の合成手法として非常に有用であるが、担体上の金ナノ結晶をシードとして用いた成長法に関しては報告が少ない。そこで本研究では、表面改質シリカ上の金ナノ粒子をシードして用いた異方形態金ナノ結晶の調製を行い、pH 変化がもたらす形状への影響について検討した。

表面改質シリカ粒子は、ストーバー法 [1] で作製したシリカ粒子分散溶液に、3-アミノプロピルトリエトキシシランを加えて得た。クエン酸還元法 [2] により合成した平均直径~10 nm の金ナノ粒子分散液に、表面改質シリカ粒子を加えて、表面改質シリカ担持金ナノ粒子を調製した(Figure 1a)。形態制御剤として機能する HEPES 溶液（pH5.3, 8.0, 11）に、シードとして担持金ナノ粒子を添加後、塩化金酸を加えて成長反応を行った。その結果、200 mM HEPES 水溶液中で pH を 8 としたときに、最も異方成長することがわかった（Figure 1b）。

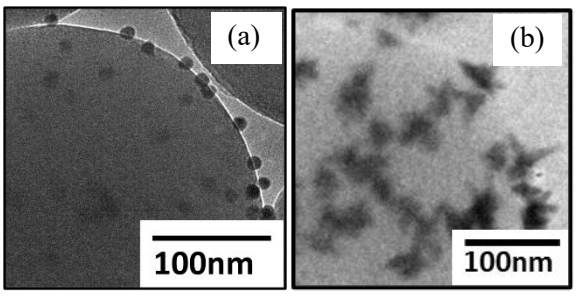


Figure 1. TEM images of (a) supported spherical Au nanoparticles and (b) supported anisotropic Au nanoparticles.

1) Y. Imura, Y. So, C. Morita-Imura, T. Kawai, *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 5695-5700.
2) Y. Imura, C. Morita, H. Endo, T. Kondo, T. Kawai, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 9206-9208.

© The Chemical Society of Japan

シスプラチンの腫瘍選択的送達を指向した poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-2-carboxyisopropylacrylamide)ゲル微粒子の合成

（阪公大院工）○田島 義基・北山 雄己哉・弓場 英司・原田 敦史
Synthesis of poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-2-carboxyisopropylacrylamide) gel particles for tumor-selective delivery of cisplatin (*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Yoshiki Tajima, Yukiya Kitayama, Eiji Yuba, Atsushi Harada

Delivery of cisplatin (CP) and other platinum drugs to tumor tissues by drug delivery systems (DDS) is important to reduce side effects against the normal tissues and to improve the therapeutic effect. Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm) gel particles have been developed as a nanocarrier platform for DDS because of their capability of the functionalization by copolymerization with functional molecules of various kinds. Previously, 2-carboxyisopropylacrylamide (CIPAm), which has both carboxy and isopropylamide groups, was developed as a functional monomer to introduce carboxy groups with maintaining thermoresponsiveness [1]. In this study, we prepared PNIPAm-based gel particles with various molar ratios of CIPAm towards cisplatin delivery.

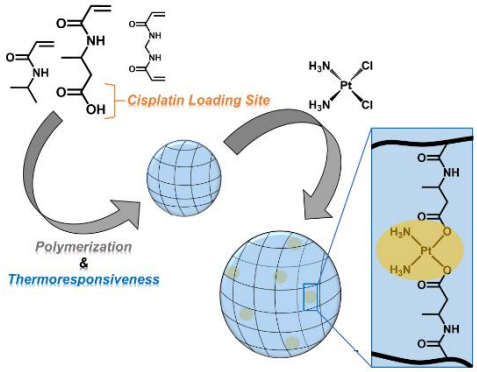


Fig. 1. Preparation of cisplatin (CP)-encapsulated polymer gel particles via copolymerization of *N*-isopropylacrylamide (NIPAm), 2-carboxyisopropylacrylamide (CIPAm) and *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAA).

Keywords : Thermoresponsiveness; Dispersion polymerization; Gel particle

ドラッグデリバリーシステム（DDS）による腫瘍組織へのシスプラチン（CP）をはじめとした白金製剤の送達は、CP 由来の副作用の低減と薬効の増強が期待できるため注目されている。ここで、poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm)は、その温度応答性を利用した分散重合あるいは沈殿重合によりゲル微粒子化でき、様々なモノマーを共重合することによる機能化が可能であることから、DDS 用ナノキャリアとしての開発が進められてきた。そのような中、既報においてカルボキシ基とイソプロピルアミド基を併せ持つ 2-carboxyisopropylacrylamide (CIPAm)が、温度応答性を保ちながらカルボキシ基を導入できる機能性モノマーとして開発された[1]。本研究では、CP の腫瘍選択的送達キャリアとして、NIPAm, *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAA)に加え、種々のモル濃度で CIPAm を混合したモノマー溶液から分散重合することで、CIPAm 導入量の異なる P(NIPAm-CIPAm-MBAA)ゲル微粒子を作製し、その分散安定性、温度応答性を調査し、カルボキシ基を利用した CP 担持能を評価した。

[1] Aoyagi, T.; Ebara, M.; Sakai, K.; Sakurai, Y.; Okano, T., *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **2000**, 11, 101-110.

© The Chemical Society of Japan

水熱条件における三相乳化エマルションの安定性の検討

（東京都市大理工[1]・神奈川大研究推進部[2]）○高橋 政志[1]・木村 りいな[1]・今井田 和樹[1]・豊川 宏士朗[1]・宮坂 佳那[2]・今井 洋子[2]・田嶋 和夫[2]
Stability of Three-phase Emulsion under Hydrothermal Conditions ([1]*Faculty of Science and Engineering, Tokyo City University*, [2]*Research Promotion Division, Kanagawa University*) ○ Masashi Takahashi,[1] Riina Kimura,[1] Kazuki Imaida,[1] Koshiro Toyokawa,[1] Kana Miyasaka,[2] Yoko Imai,[2] Kazuo Tajima[2]

Since three-phase emulsions are stabilized by the irreversible attachment of hydrophilic nanoparticles to the surface of dispersed droplets, they are expected to have high stability at high temperatures in principle. Therefore, in this study, we verified the stability of three-phase O/W emulsions using various emulsifiers under hydrothermal environment. As a result, it was confirmed that the emulsion using polyglycerol fatty acid ester is more stable than the emulsions using surfactants, maintaining its emulsified state even after heating at 170 ℃ for 1.5 hours.
Keywords : Three-phase Emulsification Technique; O/W Emulsion; Thermal Stability; Polyglycerol Fatty Acid Ester

三相乳化は親水性のナノ粒子によって油脂を乳化する方法で、エマルションの安定化は油/水界面への親水性ナノ粒子の不可逆的な付着に基づくことから、原理的に高温でも良好な安定性を示すことが期待される。そこで本研究では、様々な乳化剤による O/W エマルションの水熱環境下での状態を調べることで、三相乳化の高温領域での特性を検証した。

三相乳化の乳化剤としてポリオキシエチレン(40)硬化ひまし油（HCO-40）とミリスチン酸デカグリセリル-10（1M10G）を用いた。油相は流動パラフィンまたはドデカンとし、乳化剤 1 wt%、油相 50 wt%で O/W エマルションを調製した。耐圧容器を用いてエマルションを 70～170℃で 1.5 時間加熱し、冷却後の状態観察から高温での安定性を評価した。Fig. 1 より、1M10G のエマルションは 170 ℃加熱でもエマルションが保持されることが確認された。HCO-40 では 150 ℃以上で乳化剤分子の加水分解が促進されて油滴サイズが増大したが、エマルション状態は 170 ℃の加熱でも維持されていた。一方、界面活性剤乳化では、170 ℃でドデシル硫酸ナトリウムのエマルションは水相と油相に完全分離し、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムのエマルションでは油相の分離が認められた。これらの結果は分子の分解や吸着状態の変化が安定性に直接影響したためと考えられ、これに対して三相乳化では水熱条件下でもエマルションの破壊が起こりにくいことが確認された。

Fig. 1. Photo of the three-phase emulsions prepared with 1 wt% 1M10G after 1.5 h of solvothermal treatment. From left: room temperature, 70, 90, 110, 130, 150, 170 ˚C.

© The Chemical Society of Japan

中性化合物の粘土ナノシートへの吸着

(都立大都市環境[1]・都立大院都市環境[2]・都立大水素エネルギー社会構築推進研究セ[3]) ○深澤優希[1]・西田奈那子[2]・嶋田哲也[2]・石田玉青[2,3]・高木慎介[2,3]
Adsorption of Neutral Compounds on Clay Nanosheet ([1]*Fac. of Urb. Env. Sci., Tokyo Metropolitan Univ.*, [2]*Grad. Sch. of Urb. Env. Sci., Tokyo Metropolitan Univ.*, [3]*ReHES, Tokyo Metropolitan Univ.*) ○Yuki Fukasawa,[1] Nanako Nishida,[2] Tetsuya Shimada,[2] Tamao Ishida,[2,3] Shinsuke Takagi[2,3]

Clay nanosheet is useful in analyzing the adsorption behavior of guest molecules because they are dispersible in water and its surface is flat and uniform, allowing for clear analysis. Clay nanosheet can be dispersed homogeneously in water and the solution is a transparent in the UV-visible range. Our laboratory has reported unique photochemical properties of a “dye-nanosheet complex” in which dyes are adsorbed on an anionic nanosheet. However, since the clay nanosheet used is anionic, the dyes combined with the nanosheet were limited to cationic dyes. Therefore, in this study, we focused on electrically neutral compounds in order to develop an understanding of the “dye-nanosheet complex” and extend its universality.

Neutral compounds generally have low solubility in water compared to ionic compounds. In this study, we succeeded in remarkably increasing the solubility of neutral compounds in water by adsorbing them on clay nanosheet. For example, the saturation solubility of pyrene in water is 0.14 mg/L,[1)] but due to the coexistence of clay nanosheet, dissolution up to 2.3 mg/L was observed (Fig. (a)). As the concentration of clay nanosheet increased, the solubility of pyrene increased (Fig. (b)). In the presentation, adsorption isotherms for neutral compounds on clay nanosheet will be discussed to clarify their adsorption behavior in detail.
Keywords: Clay Nanosheet; Neutral Compounds; Adsorption; Solubilization; Aqueous System

粘土ナノシートは、その表面が平滑で均一であるため、ゲスト分子の吸着挙動を解析するうえで、明瞭な解析ができる点で有用である。粘土ナノシートは、水中で均一分散が可能で、紫外可視域で透明な溶液を与える。当研究室では、粘土ナノシートに色素を吸着させた「色素-ナノシート複合体」の優れた光化学特性を報告してきた。しかし、用いている粘土ナノシートはアニオン性であることから、これまで組み合わせる色素はカチオン性のものに限られてきた。そこで、本研究ではさらに「色素-ナノシート複合体」の理解、および、汎用性を深めるため、電気的に中性な化合物（中性化合物）に着目した。

イオン性化合物と比較したとき、一般に、中性化合物は水への溶解度が低い。本研究では、粘土ナノシートに中性化合物を吸着させることで中性化合物の水への溶解性を大幅に高めることに成功した。例えば、ピレンの水への飽和溶解度は、0.14 mg/L[1)]であるが、粘土ナノシートの共存により、2.3 mg/Lまでの溶解が観察された（図(a)）。ピレンの溶解度は、粘土ナノシートの濃度が上がるほど増大した（図(b)）。発表では、粘土ナノシートに対する中性化合物の吸着等温線を作成し、その吸着挙動について詳細に考察する。

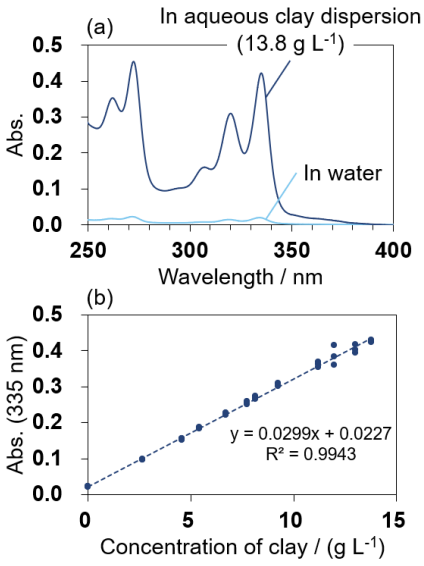


図. ピレンを過剰量添加した際の
(a)吸収スペクトル、
(b)335 nm における吸光度

1) Yalkowsky, S. H.; He, Y.; Jain, P. *Handbook of Aqueous Solubility Data*, 2nd ed.; Taylor & Francis, 2010.

© The Chemical Society of Japan

X 線小角散乱とレオロジーを用いたジェミニ型カチオン界面活性剤が形成する会合体の構造解析

（奈良女大院[1]・東理大[2]）○守田 つかさ[1]・矢田 詩歩[2]・吉村 倫一[1]
Structural Analysis of Aggregates Formed by Cationic Gemini Surfactants Using Small-Angle X-ray Scattering and Rheology ([1] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Nara Women's University*, [2] *Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Tsukasa Morita,[1] Shiho Yada,[2] Tomokazu Yoshimura[1]

Structures of aggregates formed by cationic gemini surfactants ($2C_{12}$(Spacer)) with spacers having cyclic structures such as diethylene and triethylene chains, and atoms such as nitrogen and oxygen were investigated using small-angle X-ray scattering, rheology and dynamic light scattering. The gemini surfactants with cyclic structures in spacer formed small micelles with several nanometers in size at low concentrations in aqueous solution. On the other hand, the gemini surfactants with oxygen and nitrogen atoms in spacer formed ellipsoidal micelles at low concentrations, and became highly viscous solutions with increasing surfactant concentrations.
Keywords : Gemini Surfactant; Spacer Structure; Micelle; Small-Angle X-ray Scattering; Rheology

従来の単鎖型界面活性剤の物性の向上や機能性の発現を目指して、新しい構造のジェミニ型界面活性剤の研究が行われている。本研究では、Fig. 1 に示すようなスペーサーにジエチレン鎖とトリエチレン鎖の環状構造、窒素および酸素原子を有するジェミニ型カチオン界面活性剤（$2C_{12}$(Spacer)）を用いて、水中での会合体の構造を調べ、スペーサー構造と界面活性剤の濃度が会合挙動に与える影響を検討した。

ジェミニ型界面活性剤 $2C_{12}$(Spacer)が形成する会合体の構造は、X 線小角散乱（SAXS）、レオロジー、動的光散乱（DLS）の測定により 25 ºC で調べた。

スペーサーに環状構造を有する $2C_{12}$(2/2)、$2C_{12}$(2/2-N-2)および $2C_{12}$(2/2/2)-1-OH は、水とほぼ同じ粘度を示し、DLS から得られる拡散係数より、低濃度で数 nm のサイズのミセルを形成した。$2C_{12}$(2-N-2)および $2C_{12}$(2-O-2)は、低濃度で水とほぼ同じ粘度を示し、SAXS のフィッティングによるモデル解析より楕円体ミセルの形成が認められた。楕円状ミセルの短軸と長軸のコアの半径、シェルの厚み、軸比などを見積もることができ、コアの半径は、濃度の増加とともに小さくなった。$2C_{12}$(2-N-2)と $2C_{12}$(2-O-2)の濃度がさらに増加すると粘度の増大が見られた。$2C_{12}$(2-N-2)および $2C_{12}$(2-O-2)は、長く剛直なスペーサーを有するために、ミセル形成の際に密にパッキングしにくいことが考えられる。

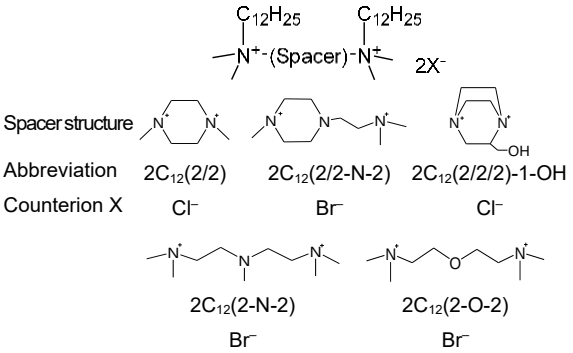


Fig. 1 Structures and abbreviations of quaternary ammonium salt-based gemini surfactants with various spacer structures.

© The Chemical Society of Japan

ジェミニ型およびトリメリック型カチオン界面活性剤による固体表面の濡れ性と抗菌性

（鈴鹿高専 [1]・奈良女大 [2]・東理大工 [3]）○河合 里紗 [1,2]・兼松 秀行 [1]・矢田 詩歩 [3]・吉村 倫一 [2]）

Wettability of Solid Surface and Antibacterial Properties of Cationic Gemini and Trimeric Surfactants ([1]*National Institute of Technology, Suzuka College*, [2]*Nara Women's University*, [3]*Tokyo University of Science*) ○Risa Kawai,[1,2] Hideyuki Kanematsu,[1] Shiho Yada,[3] Tomokazu Yoshimura[2]

Wettability on various solid surfaces of quaternary-ammonium-salt-type gemini and trimeric surfactants was evaluated by measuring contact angle using sessile drop method, and their antibacterial properties against *Staphylococcus epidermidis* and *Escherichia coli* were investigated by agar plate culture method and turbidity measurement. The relationship between wettability and antibacterial properties, and the effects of the structures of the cationic surfactants on these properties were discussed. The gemini surfactants showed higher wettability on hydrophobic surfaces, and inhibited bacterial growth at lower concentration than the corresponding monomeric and trimeric surfactants.

Keywords : Quaternary Ammonium Salt; Amphiphilic Gemini Surfactant; Trimeric Surfactant; Contact angle; Antibacterial Property

四級アンモニウム塩系界面活性剤は、細菌や真菌に対して高い抗菌・殺菌性を示す。2 疎水鎖 2 親水基構造のジェミニ型界面活性剤は、対応する単鎖型よりも低い臨界ミセル濃度（CMC）や高い表面張力低下能などの優れた性質を示す。四級アンモニウム塩タイプのジェミニ型界面活性剤は高い抗菌性が認められるものの、ジェミニ型を延長した 3 疎水鎖 3 親水基構造のトリメリック型界面活性剤の抗菌性については明らかではない。本研究では、四級アンモニウム塩系ジェミニ型およびトリメリック型界面活性剤のポリエチレンテレフタラート（PET）表面における濡れ性を接触角測定により調べ、表皮ブドウ球菌および大腸菌に対する抗菌性を寒天平板培養法と濁度法により評価し、濡れ性と抗菌性の関係およびこれらに及ぼすカチオン界面活性剤の構造の影響について検討した。

ジェミニ型界面活性剤（$2C_{12}$-2）とトリメリック型界面活性剤（星状 $3C_{12}$tris-*s*-Q、*s* は連結鎖長で *s* = 2、3、直鎖状 $3C_{12}$lin-3-Q）の PET 表面における滴下 60 秒後の接触角と濃度の関係を Fig. 1 に示す。1.0 mmol dm^{-3} における接触角はトリメリック型（星状 > 直鎖状）> ジェミニ型の順に低下し、ジェミニ型構造のときに最も優れた濡れ性を示した。これらの界面活性剤は 2 種類の細菌に対して高い抗菌活性を示し、表皮ブドウ球菌に対する最小発育阻止濃度は、$2C_{12}$-2（0.020 mmol dm^{-3}）< $3C_{12}$lin-3-Q（0.040 mmol dm^{-3}）< $3C_{12}$tris-3-Q（0.080 mmol dm^{-3}）の順に増加した。これより、疎水基板上での濡れ性の高い界面活性剤ほど低濃度で菌の増殖を抑制できることが明らかとなった。

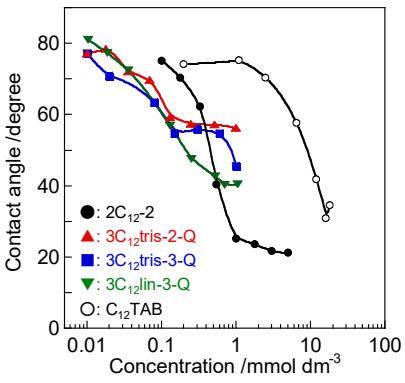


Fig. 1 Variation in contact angle of cationic surfactants with concentration after 60 s dripping on PET surface at 25 °C.

© The Chemical Society of Japan

単一鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩系アニオン界面活性剤 / 酢酸ベタイン型両性界面活性剤混合系における泡沫特性

（東理大工 [1]）○松本 悠汰 [1]・近藤 行成 [1]・矢田 詩歩 [1]
Foam Characteristics in Mixed Aqueous Solutions of Homogeneous Polyoxyethylene Alkyl Ether Sulfate-type Anionic and Acetic Acid Betaine-type Zwitterionic Surfactants. ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Yuta Matsumoto,[1] Yukishige Kondo,[1] Shiho Yada[1]

Foam characteristics in homogeneous polyoxyethylene (EO) alkyl ether sulfate anionic surfactant / acetic acid betaine-type zwitterionic surfactant mixtures were investigated by changing the mixing ratio, molecular structure, etc., and the relationship between the aggregate structure and foam characteristics. Foam stability was increased by mixing zwitterionic surfactants with an anionic surfactant with an EO chain of 8. The higher the ratio of zwitterionic surfactants, the higher the foam stability. A similar trend was also observed for other EO chain lengths.
Keywords : Homogeneous Polyoxyethylene Alkyl Ether Sulfate-Type Anionic Surfactant; Acetic Acid Betaine-Type Zwitterionic Surfactant; Mixture System; Micelle; Form Characteristics

アニオン / 両性界面活性剤混合系は、臨界ミセル濃度の低下や混合比に応じて分子集合体の形状が変化するなど、単独系ではみられない優れた機能や相乗効果が発現する [1, 2]。ポリオキシエチレン (EO) アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム（$C_nEO_xSO_4Na$）のアニオン界面活性剤 / 酢酸ベタイン型両性界面活性剤（$C_{12}CB$, $C_{12}ACB$, Fig. 1）混合系はシャンプーなどに用いられるが、$C_nEO_xSO_4Na$ は EO 鎖長に分布を有するものがほとんどである。本研究では正確な物性の把握を目指し、鎖長分布をもたない単一鎖長 $C_{12}EO_xSO_4Na$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$) / $C_{12}ACB$, $C_{12}CB$ 混合系における泡沫特性を調べた。

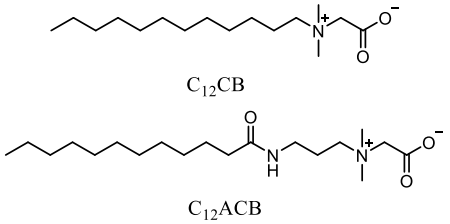


Fig. 1 Structures of acetic acid betaine-type type zwitterionic surfactant ($C_{12}CB$ and $C_{12}ACB$).

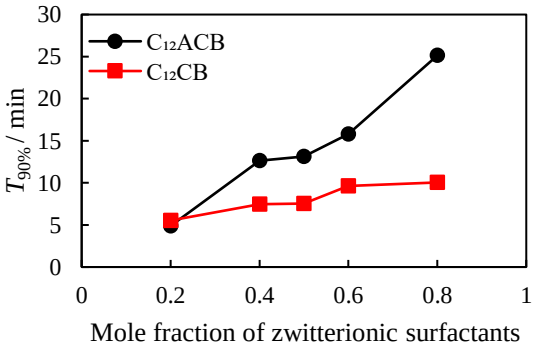


Fig. 2 Relationship between foam stability $T_{90\%}$ and mole fraction of zwitterionic surfactants for $C_{12}EO_8SO_4Na$ / $C_{12}ACB$, $C_{12}CB$ mixture.

$C_{12}EO_8SO_4Na$ / $C_{12}ACB$, $C_{12}CB$ 混合系 10 mmol dm^{-3} における泡沫安定性 $T_{90\%}$ と両性界面活性剤のモル分率の関係を Fig. 2 に示す。ここで $T_{90\%}$ は起泡直後に対して泡沫の割合が 90 %になる時間を示す。泡沫安定性は、両性界面活性剤のモル分率の増加に伴い向上した。また、両性界面活性剤にアミド基を導入することで泡沫安定性は高くなった。これは、分子間の水素結合により界面活性剤が気/液界面に密に吸着・配向できるためと考えられる。

1) Iwasaki, T. et al., *Langmuir* **1991**, 7, 30–35. 2) Christov, N. C. et al., *Langmuir* **2004**, 20, 565–571.

© The Chemical Society of Japan

有機色素の添加で誘起される両イオン性界面活性剤のゲル形成

（お茶の水女子大学）○桂井 望・伊村 くらら
Organic dye-induced sol-gel transition of zwitterionic surfactants (*Ochanomizu University*)
○Nozomi Katsurai, Clara Imura

Surfactants are self-assembled in various shapes affected by the change in pH, temperature, concentration and additives. One of the properties of surfactant aggregates is molecular inclusion, which is important for the use of surfactants as molecular carriers. It has been known that the function of surfactants depends on the aggregate state of them. Therefore, it is necessary to investigate the relations between the molecular inclusion and the surfactant aggregates. Previously, our group reported the molecular inclusion of organic dyes using a gel of zwitterionic surfactant C16CA (Fig.1). In this study, we aimed to control the sol-gel transition induced by the addition of dyes. C16CA aggregates solubilized fluorescein or methyl red at 30°C. ^{1}H-NMR measurements revealed that the dyes were included in the C16CA aggregates. We also found that C16CA undergoes gelation by the addition of the dyes below ~20°C (Fig.2). XRD measurements showed that C16CA/dye gels were lamellar structure, and the concentration of dyes didn't affect them.
Keywords : zwitterionic surfactant; dye; gel; sol-gel transition;

界面活性剤は外部環境の影響を受けて、多様な会合体を形成する。界面活性剤の会合体の多くは分子包接作用を示し、これは界面活性剤を分子キャリアとして利用するにあたって有用な特性である。界面活性剤の分子包接機能はその会合状態に依存するため、分子包接と会合形態変化の関係を明らかにすることは重要である。当研究室ではこれまでに、pH に応答する両イオン性界面活性剤 C16CA（Fig. 1）のゲル状会合体を用い、水溶性有機色素分子の包接を試みてきた。本研究では新たに油溶性色素を添加し、可溶化と分子包接が引き起こす C16CA の会合状態の変化について検討した。

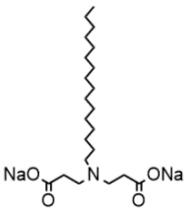


Fig. 1 C16CA の分子構造

30°C 条件において、C16CA は Fluorescein や Methyl Red といった油溶性の色素を可溶化した。^{1}H-NMR 測定からも、これらの色素は C16CA 会合体内部に取り込まれていることが確認された。 さらに、Fluorescein ならびに Methyl Red を包接した C16CA/色素混合系では、C16CA はおよそ 20°C 以下でゲル化することも見いだされた（Fig. 2)。いずれの系でも、C16CA 量のおよそ 0.25 倍量の色素を添加したときに最も効率的にゲル化した。XRD 測定から、C16CA/色素混合系でのゲルはラメラ構造を持ち、その面間隔は色素添加量の影響をほとんど受けないことがわかった。 しかし、色素添加量をさらに増していくとゲル形成は阻害された。これらの結果から、添加色素が C16CA の会合体内部に取り込まれ、会合形態に影響をおよぼすことでゲル形成を引き起こす促進することが明らかになった。一方で、過剰量の色素包接では会合数の低下がもたらされ、ゲル化を抑制することが示唆された。

Fig. 2 色素添加によって誘起されたゲル形成

© The Chemical Society of Japan

アミドアミン型界面活性剤を用いた低分子ゲルへのアミノ酸添加の効果

（お茶の水女子大学）敦井　晴香・伊村　くらら
Effect of amino acid addition on the gelation of amidoamine-derivative surfactant
(*Department of Chemistry, Ochanomizu University*) Haruka Tsurui, Clara Imura

Low molecular-weight gels are expected to be used in many fields as functional substances. Among them, the gels formed by an amidoamine derivative C18AOH, cause gelation by intermolecular hydrogen bonds. In this study, we aimed to control the gels by focusing on amino acids that form intermolecular hydrogen bonds. The addition of amino acids decreased the minimum gelation concentration of C18AOH hydrogels. In particular, the arginine-added system showed a significant decrease. Also, it was found that the gel-to-sol transition temperature increased when amino acids were added. Furthermore, XRD measurements showed that amino acids shortened the lamellar spacing of the C18AOH hydrogel. These results revealed that the addition of amino acids promoted gel formation.
Keywords :　amino acid, surfactant, low molecular-weight gel, hydrogen bond

機能性物質として塗料や増粘剤、薬物送達など多くの分野での利用が見込まれる低分子ゲルは、その用途に応じたゲル物性の制御が求められる。特に、界面活性剤を用いた低分子ゲルは疎水性相互作用や水素結合を駆動力としているため、温度や添加物などの因子を調節することでゲル物性の制御が可能である。本研究では、アミド基の分子間水素結合によって低分子ゲルを形成するアミドアミン型界面活性剤 C18OAH[1]（図 1）について、水素結合をもたらす低分子化合物の添加を試み、分子間相互作用の変化によるゲル物性の制御を試みた。

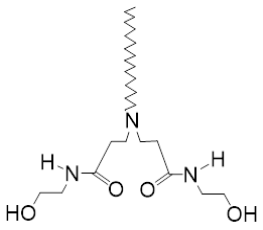


図 1　C18AOH の分子構造

C18AOH にアミノ酸を加えたところ、非添加系と同様にゲルを形成することが確認された。XRD 測定からいずれのゲルにおいてもラメラ構造が確認され、面間隔はアミノ酸添加系でわずかに減少していた。最低ゲル化濃度はアミノ酸を加えることで低下し、アルギニンを添加した系では C18AOH 単独での 0.75 wt%から 0.35 wt%まで著しく低下した（図 2）。またアミノ酸添加によってゲルーゾル転移温度は C18AOH 単独での 52 ℃ から上昇する傾向を示した。これらの結果から、アミノ酸の添加が C18AOH のゲル形成を促進し、特にアルギニンといった直鎖型に近い分子構造の両端に極性官能基をもつ分子では効果的にゲル物性に影響をおよぼす可能性が示唆された。

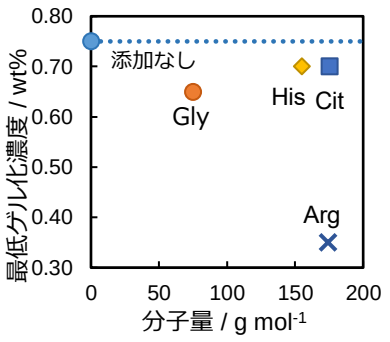


図 2　アミノ酸添加系での最低ゲル化濃度の変化.（アミノ酸濃度はいずれも 10 mM.）

1)　Yoshiro I. *et al*, *Chem. Lett.* 38, 778-779 (**2009**)

© The Chemical Society of Japan

ライスブランワックスのゲル化能評価と分離剤への応用

（山形大院理工[1]・三和油脂（株）[2]）○伊藤 和明[1]・高橋 明日香[1]・山田 清香[1]・井上 隆典[2]

Gelation Properties of Rice Bran Wax and the Application as a Separation Agent ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*, [2]*Sanwa Yushi Co.*) ○Kazuaki Ito,[1] Asuka Takahashi,[1] Sayaka Yamada,[1] Takanori Inoue[2]

The rice bran produced during the rice milling process is pressed to give rice bran oil. Rice bran wax (RBW) is produced by purifying the crude residue obtained during this pressing process. RBW is one of the unused natural resources. In this study, we investigated the gelation properties of RBW using organic solvents and elucidated the gelation mechanism of RBW using Hanson solubility parameters (HSP). RBW formed gels with long-chain alcohols such as 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonaol, and 1-decanol. The analysis of gelation of RBW using HSPiP program showed that the main driving force for gel formation of RBW is van der Waals forces between RBWs due to moderate solvophobic effects from the gelling solvents. FT-IR spectra and powder XRD measurements of xerogels of RBW prepared from long-chain alcohols indicated that the alkyl chains of RBW were arranged in *trans*-form and had a close-packed structure. Gel melting point measurements indicated that the gelation of RBW was characteristic of supramolecular gels in which entropy loss was compensated by enthalpy. We further investigated the application of the RBW gel as a separation agent. The conducted organic dye removal experiments employing organogels of RBW showed the separation of organic dyes from the aqueous solutions according to their Clog P values.

Keywords : Rice Bran Wax; Organogel; Separation Agent;

米の精米過程で生じる米糠は、圧搾によりこめ油を与える。この圧搾過程で得られる粗漏の精製によりライスブランワックス(RBW)を生じる。RBW は、天然由来の未利用資源の一つである。本研究では、RBW のゲル形成について有機溶媒を用いて検討し，得られたゲル化試験の結果について Hansen 溶解度パラメータ(HSP)を用い解析を行った。その結果，ゲル化はゲル化溶媒からの疎溶媒効果と RBW 間に働く van der Waals 力によるものと推測された。また，RBW ゲルの構造は，IR および XRD から RBW の長鎖アルキル基間が細密に充填した構造であることが示された。ゲル融解点測定から，ゲル形成過程はエントロピー損失をエンタルピー補う超分子ゲルの特徴を示したら。また RBW ゲルを用いた水溶液中に溶解した有機色素の除去実験では，色素の ClogP 値に応じた分離能を示したことから，混合物に対する分離能を示すことが期待できる。

© The Chemical Society of Japan

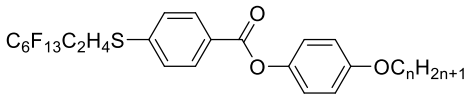
Effect for Thermodynamic Behaviors of Organogels with the Terminal Alkyl Chain Length in Phenyl 4-(Tridecafluorohexyl)-ethylthiobenzoates

(*[1]Faculty of Engineering, Yamaguchi University, [2]Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, [3]Advanced Technology Institute, Yamaguchi University*) ○Soma Mutaguchi[1], Junya Yamaguchi[2], Takumi Sugiura[2], Kenta Matsumoto[2], Yuki Morita[3], Hiroaki Okamoto[2]

Keywords: Low-molecular Gels; Organogels; Phenyl Benzoates; Fluoroalkyl Group; Even-odd Effect

In our previous works[1], it was found that some low molecular weight compounds having fluoroalkyl groups can gelate various organic solvents. However, correlation between molecular structures and gelation properties is not elucidated.

In this work, 4-alkoxyphenyl 4-(tri-decafluorohexyl)ethylthiobenzoates (Figure 1) were synthesized and evaluated gelation properties of organogels.



Compounds **1**-n (n = 4-12)

Figure 1. Chemical structures of compounds **1**-n.

Critical gel concentration of compounds **1**-n, which is one of the results of gelation tests, are shown in Table 1. When its value is smaller, it can be said that it behaves a better gelator, since it can be gelated with smaller addition. It was confirmed that compounds **1**-n were able to gelate n-octane, dimethyl sulfoxide (DMSO), and propylene carbonate (PC) in added amont of 5wt% or less.

Table 1 Critical gel concentration in each solvent

Solvents	Concentration (wt%)								
	1-4	**1**-5	**1**-6	**1**-7	**1**-8	**1**-9	**1**-10	**1**-11	**1**-12
n-Octane	G(1.0)	S(5.0)	G(3.0)	S(5.0)	G(1.0)	G(3.0)	G(1.0)	S(5.0)	G(2.0)
DMSO	G(0.8)	S(5.0)	G(5.0)	S(5.0)	G(0.4)	G(2.0)	G(0.4)	G(3.0)	G(0.6)
PC	G(0.8)	G(5.0)	G(0.6)	G(2.0)	G(0.3)	G(2.0)	G(0.4)	G(4.0)	G(0.6)

G = Gel, S = Sol

DMSO = Dimethyl sulfoxide, PC = Propylene carbonate

In the PC gels, the compounds having the even number of the terminal carbon chains tend to gelate in smaller addition following elongation of the terminal alkyl chains, whereas the odd tend to with gelate in larger addition following elongation of the terminal alkyl chains. It is suggested that critical gel concentrations in PC are affected by the elongation of the terminal alkyl chains and the even-odd effect.

In this presentation, the effect of the terminal alkyl chains on the thermodynamic behavior of gelation in organic solvents will be reported.

1) T. Yoshida *et al*, *Mol. Crysts. Liq. Crysts.* **2017**, *647*, 299.

© The Chemical Society of Japan

Correlation between Thermal Properties and A Terminal Alkyl Chain Length of Organogels Formed by 4-(Semi-fluoroalkyl)thiophenyl 4-Alkoxybenzoates

(*[1]Faculty of Engineering, Yamaguchi University, [2]Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, [3]Advanced Technology Institute, Yamaguchi University)* ○ Yosei Suzuki,[1] Kotaro Kanetada,[2] Daiki Kajiyama,[2] Kenta Matsumoto,[2] Yuki Morita,[3] Hiroaki Okamoto[2]

Keywords: Low Molecular Weight Gelators; Fluoroalkyl Groups; Thermal Properties; Gelation Properties; Organogels

In our previous work[1)], it has been found that some liquid crystal compounds with fluoroalkyl groups at a terminal position can gelate several organic solvents by heating and dissolving then cooling.

In this work, 4-(semi-fluoroalkyl) thiophenyl 4-alkoxybenzoates (Figure 1, Compounds **1**-n) with different lengths of the terminal alkyl chain were synthesized and their gelation properties were evaluated by critical gelation concentration and gel-sol transition temperatures ($T_{gel\text{-}sol}$).

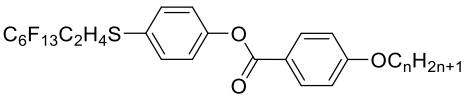


Figure 1. Chemical structures of compounds **1**-n (n=3,5,7,9,11)

Compound **1**-3 in bulk state showed polarized optical microscope (POM), a typical focal conic fan texture at 101℃ on a cooling process, under POM observation (Figure 2). It can assign to be a smectic A (SmA) phase. Compound **1**-5, **1**-7, **1**-9, and **1**-11 also exhibited a SmA phase.

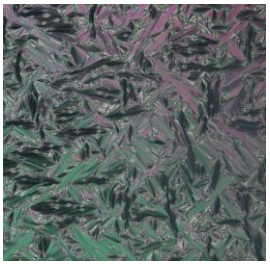


Figure 2. A POM image of compound **1**-3 at 101℃.

$T_{gel\text{-}sol}$ of propylene carbonate (PC) gels are shown in Figure 3. Compounds **1**-n were able to gelate PC in added of 5wt% or less. In particular, compounds **1**-9 and **1**-11 were able to gelate in 0.9wt% addition.

In addition, $T_{gel\text{-}sol}$ of 5wt% PC gels were increased with elongation of the terminal alkyl chain since hydrophobic interaction were increased.

In this presentation, effect of elongation of the alkyl chain of the compounds **1**-n on thermo-dynamic properties of the gels will be reported.

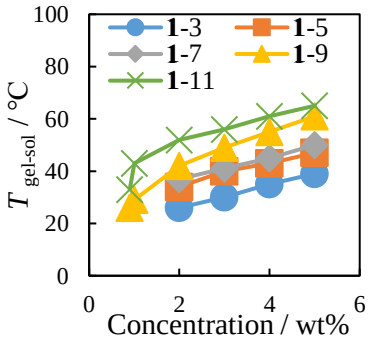


Figure 3. Gel-sol transition temperatures of PC gels.

1) B-P. Cao *et al*, *Liquid Crystals* **2023**, *50*, 1162.

© The Chemical Society of Japan

Thermal and Rheological Properties of Organogels Formed by Benzoate and Biphenylcarboxylate Derivatives Having Fluoroalkyl Groups at Both Terminal Positions

(*[1]Faculty of Engineering, Yamaguchi University, [2]Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, [3]Advanced Technology Institute, Yamaguchi University*)
○ Atsuki Kojo,[1] Ryotaro Takenaka,[2] Sota Kanemitsu,[2] Kenta Matsumoto,[2] Yuki Morita,[3] Hiroaki Okamoto[2]

Keywords: Fluoroalkyl group; Low Molecular Weight Organic Gelators; Thermal Properties; Gelation Properties; Rheological Properties

In our previous works, it has been found that low molecular weight compounds having fluoroalkyl groups at both terminal positions formed organogels by heating and dissolving in various organic solvents then cooling. However, correlation between molecular structures and gelation properties has been not elucidated.

In this work, physicochemical properties of silicone oil gels formed by benzoate and biphenylcarboxlate derivatives having fluoroalkyl groups at both terminal positions (Figure 1, Compounds **1**–**3**) were evaluated by critical gel concentration and gel-sol transition temperatures.

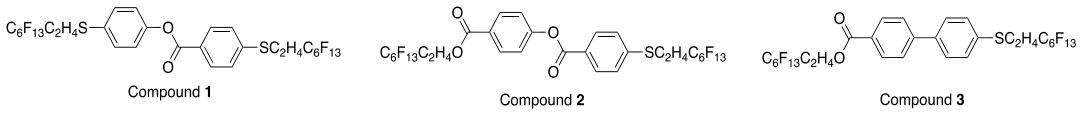


Figure 1. Chemical structures of compounds **1**–**3**.

Gel-sol transition temperatures of poly(methylphenylsiloxane) gels formed by compounds **1**–**3** is shown in Figure 2. The compounds which added in amount of 5wt% were able to gelate. As noteworthy point, compound **2** were able to gelate with 1wt% addition. It can be said that compound **2** is a better gelator than compounds **1** and **3**.

In addition, gel-sol transition temperature of 5wt% poly(methylphenylsiloxane) gel formed by compounds **2** were 20–30 ºC higher than the gels formed by compound **1** and **3**. It is considered that the structures of gelator may not need only rigid units but also a flexible unit.

In this presentation, thermal and rheological properties of poly(methylhydrosiloxane) gels and poly(dimethylsiloxane) gels will be reported.

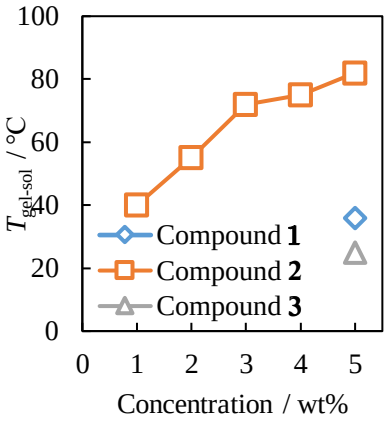


Figure 2. Gel-sol transition temperatures of poly(methylphenyl-siloxane) gels

© The Chemical Society of Japan

四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体の気/水界面における単分子膜形成

（鈴鹿高専 [1]・奈良女大 [2]・東理大工 [3]）○堂本 泰晴 [1]・河合 里紗 [1,2]・矢田 詩歩 [3]・吉村 倫一 [2]

Monolayer Formation of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Amphiphilic Gemini Ionic Liquids at Air/Water Interface ([1]*National Institute of Technology, Suzuka College*, [2]*Nara Women's University*, [3]*Tokyo University of Science*) ○Yasuharu Domoto,[1] Risa Kawai,[1,2] Shiho Yada,[3] Tomokazu Yoshimura[2]

It is known that amphiphilic ionic liquids containing long alkyl chains in the molecules show surface activities. Gemini surfactants, in which two conventional monomeric surfactants are connected by a spacer, show excellent surface-active properties, such as lower critical micelle concentrations and a greater ability to low the surface tension than the corresponding monomeric surfactants. In this study, the monolayer formation of quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic gemini ionic liquids containing various spacer structures at air/water interface was investigated by Langmuir-Blodgett method. The amphiphilic gemini ionic liquids with alkyl chain lengths of 12 formed monolayers at the air/water interface. It was found that the monolayer formed by the amphiphilic gemini ionic liquids containing oxygen and nitrogen atoms in the spacer oriented densely at the interface, and the state of monolayers differed by the structure of the spacer.

Keywords : Quaternary Ammonium Salt; Amphiphilic Gemini Ionic Liquid; Langmuir-Blodgett Method; Monolayer; Surface Pressure

分子内にアルキル鎖を有する両親媒性構造のイオン液体は、水溶液中で界面活性を示す。フッ素を含む対イオンを有する両親媒性イオン液体は、水溶性が低く、高濃度における水溶液物性を調べることは困難である。そこで、ジェミニ型構造の両親媒性イオン液体にすることで、気/水界面での密なパッキングや特異な分子配向が期待される。本研究では、異なるスペーサー構造を有する四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体（$2C_n$(Spacer) NTf_2）の気/水界面における単分子膜の形成挙動をLangmuir-Blodgett 法により検討した。

ジェミニ型両親媒性イオン液体 $2C_{12}$(Spacer) NTf_2 を水面上に展開したときの表面圧（π）–面積（A）曲線を Fig. 1 に示す。表面圧はいずれも面積の減少とともに増加し、ある面積で明瞭な屈曲を示して増加が緩やかになった。この屈曲点は $2C_{12}$(Spacer) NTf_2 の分子占有面積に相当し、界面の圧縮によって単分子膜が破壊されることが示唆される。$2C_{12}$(Spacer) NTf_2 の分子占有面積は、Spacer：2-O-2-O-2 < 2-O-2 < 2-N-2 < 5 < 2/2-N-2 の順に増大した。これより、スペーサーに酸素および窒素原子を含有することで単分子膜は密に配向し、とくに柔軟なスペーサー構造により界面に密に配向した。一方、剛直な環構造を有するスペーサーでは界面に広がって配向することがわかった。

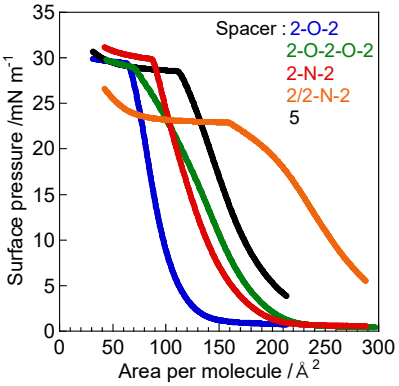


Fig. 1 Surface pressure (π)–area per molecule (A) isotherm for amphiphilic gemini ionic liquids $2C_{12}$(Spacer) NTf_2 at 25 °C.

© The Chemical Society of Japan

Localized formation of MOFs induced by near-infrared light irradiation on plasmonic metal nanoparticles

([1]*Collage of Science and Technology, Nihon University*) ○Ritsurai Tomii[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1]

Keywords: Metal Organic Frameworks, Localized Surface Plasmon Resonance, Localized heat

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous materials composed of organic ligands and metal nodes that are used for applications of molecular adsorption, storage, and catalysis.[1)] Many MOFs are synthesized by applying thermal energy to the entire system, making it challenging to selectively synthesize MOFs in specific locations. In this study, we propose a new method for synthesizing MOFs that uses local heat to control the arrangement of MOFs. We focused on the local heat generated by the localized surface plasmon (LSP) resonance of metal nanoparticles as a novel approach for synthesizing MOFs in specific locations. A sample substrate having gold nanostructures fabricated by a colloidal lithography was immersed in a precursor solution of porphyrin MOFs containing porphyrin derivatives（TCPP）and Zn nodes.[2)] The synthesis MOFs was carried out by irradiating the substrate with an 808 nm laser. The scanning electron microscopy (SEM) image shows that MOFs were synthesized locally around the gold nanostructures.（Fig.1）This is believed to be the result of the localized heat generated by the surrounding gold nanostructures upon irradiation with an 808 nm laser, which selectively enhanced the formation reaction of MOFs only within the confined microspaces.

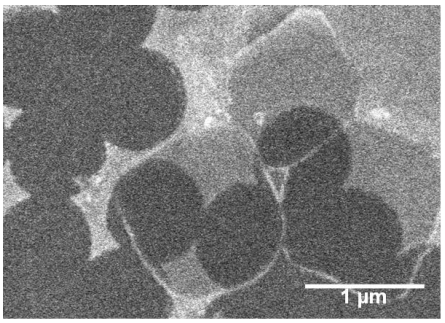


Fig.1 SEM image of porphyrin MOFs formed on the gold nanostructures using localized heat.

Reference
1) Yongteng Qian et al., *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*, **2021**, *31*, 2104231
2) Zhenyu Zhou et al., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, 25941

© The Chemical Society of Japan

電解析出法による透明電極上での銀ナノ粒子の作製と形態制御

（富山大理）○西 弘泰・山本 望弥

Preparation and Morphology Control of Silver Nanoparticles via Electrochemical Deposition on a Transparent Electrode (*School of Science, University of Toyama*) ○Hiroyasu Nishi, Nozomi Yamamoto

Silver nanoparticles are regarded as useful plasmonic materials because they absorb photons with higher energy and exhibit sharper optical spectra compared to gold nanoparticles. Although size- and shape-controlled silver nanoparticles can be prepared chemically, additional processes, such as deposition onto a substrate or an electrode and removal of protecting agents, are required for the application of plasmonic materials. In this study, we prepare size- and morphology-controlled silver nanoparticles directly onto a transparent electrode via electrochemical deposition. *Keywords : Silver Nanoparticle; Plasmon Resonance; Electrochemical Deposition*

銀ナノ粒子は金ナノ粒子よりもエネルギーの高い光を利用でき、鋭い光学スペクトルを示すため、プラズモン材料として有用である。化学合成によってサイズや形状が制御された銀ナノ粒子を合成することができるが [1]、プラズモン材料として利用するためには、基板または電極上への担持や、ナノ粒子に吸着した分子（保護剤）の除去などの操作が必要となる。本研究では、サイズや形態が制御された銀ナノ粒子を、電解析出法によって透明電極上に直接作製することを目指し、反応条件の検討を行う。

酸化インジウムスズ（ITO）電極を 1 mM の $AgNO_3$ と 0.1 M の KNO_3 を含む水溶液に浸漬し、銀塩化銀電極（飽和 KCl）に対して 0.0 V の電位を 120 s 間印加することで銀ナノ粒子を析出させた。図 1 に示す通り、プラズモン共鳴に由来する Extinction（吸収+散乱）ピークが観測されたが、電流レンジをオートレンジにした場合に、より半値幅の狭いスペクトルが得られた。そこで、ノイズに見立てて−0.3 V の電位を 50 ms 印加した後に電位を 0 V にステップし、120 s 間電析したところ、オートレンジ時と同様に明瞭なプラズモンピークが観測された。この条件は、サイズの揃った銀ナノ粒子を電析するための電位ステップ法 [2] の条件とよく似ているため、上記の実験では、電流レンジを切り替える際に生じるノイズの影響によって核形成が起こり、その後 0.0 V の電位によってナノ粒子の成長が起こったと考えられる。

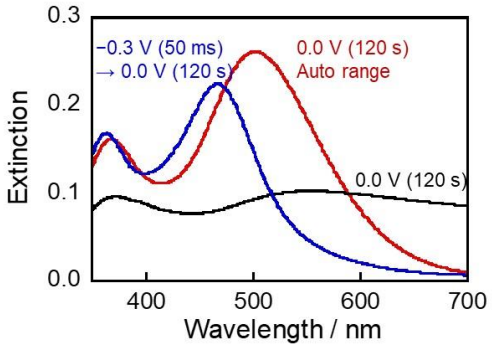


Figure 1. Extinction spectra of Ag nanoparticles prepared by electrochemical deposition on an ITO electrode.

1) B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 454.
2) G. Sandmann, H. Dietz, W. Plieth, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 78.

© The Chemical Society of Japan

金属ナノ粒子／金属ポルフィリン MOF 複合体の近赤外光励起一重項酸素生成特性

（日大理工）○山中圭一・須川晃資・大月　穣
(College of Science and Technology, Nihon University) ○Keiichi Yamanaka, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

Photodynamic therapy (PDT) has gained prominence as a non-invasive cancer treatment, traditionally employing ultraviolet or visible light. Considering the applicability to deep biological tissues, it is desirable to generate singlet oxygen through highly biocompatible near-infrared light irradiation. In this study, we prepared hybrids of anisotropic gold nanoparticles and metal-organic frameworks (MOFs) consisting of palladium porphyrin derivatives. In the extinction spectrum, the localized surface plasmon resonance of gold nanoparticles was generated in the near-infrared region. In the singlet oxygen generation test under irradiation with 808 nm laser, the generation efficiency was enhanced, compared to the MOFs without any gold nanoparticles.
Keywords : Metal-organic frameworks; Localized surface plasmon resonance; singlet oxygen, anisotropic gold nanoparticles

近年、非侵襲的な癌の治療法として光線力学療法（PDT）が注目を集めている。一般的に PDT は、増感分子の光吸収波長域に制限を受けるため、紫外～可視光で駆動しうるが，人体への負荷の低減、および適用生体深度を考慮すると、生体透過性の高い近赤外光駆動できることが望ましい [1]。本研究では，ポルフィリン誘導体を用いた近赤外光による PDT の駆動を目指し、金属ナノ粒子が発現する局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）によって生じる強い近赤外吸収を利用することを着想した。

四塩化ジルコニウム、パラジウムを中心に有するポルフィリン誘導体（PdTCPP）を DMF に溶解し、加熱することによって、PdTCPP から成る金属有機構造体（MOFs）を作製した。これを、塩化金酸を含む水溶液に分散させ、硝酸銀の存在下にて、アスコルビン酸で還元することによって、MOFs 上に金ナノ粒子（Au/MOFs）を形成させた。Fig. 1 に示した MOFs、Au/MOFs の消失スペクトルより、可視域における MOFs の吸収ピークに加え、900 nm 付近にて金ナノ粒子の LSPR バンドの発現が認められた。透過型電子顕微鏡像からは、480 nm 程度のサイズの MOFs 粒子上に、異方形状を有する金ナノ粒子の形成が認められた。DPBF の分解速度から、Au/MOFs において、808 nm レーザー照射下にて、MOFs よりも一重項酸素発生効率が高いことが示唆された。

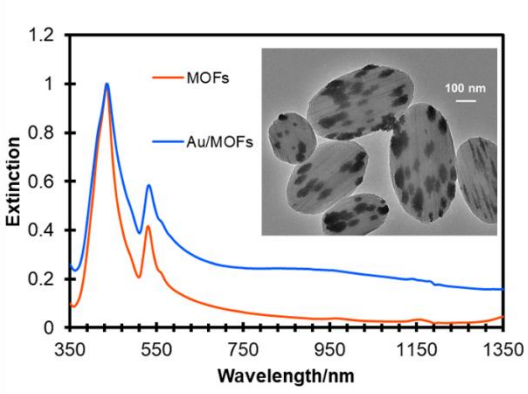


Fig. 1 Extinction spectra of MOFs and Au/MOFs and TEM images of Au/MOFs.

1) K. Deng et al. *Small* **2017**, *13*, 1702299.

© The Chemical Society of Japan

インスリンアミロイド形成速度に対する脂質膜と溶質組成の影響

（東理大薬[1]）後藤 了[1]・鶴元 辰伍[1]・堀住 祐介[1]・長谷川 寛治[1]・古賀 遼太郎[1]・奥村 勇太[1] ・槌田 智裕[1]

Effect of liposome and solute composition on the kinetics of insulin amyloid fibrillation

([1]*Faculty of Pharmacy, Tokyo University of Science*) Satoru Goto,[1] Shingo Tsurumoto,[1] Yusuke Horizumi,[1] Kanji Hasegawa,[1] Ryotaro Koga,[1] Yuta Okumura,[1] Tomohiro Tsuchida,[1]

The formation of amyloid fibrils (AF) is associated with amyloidosis, such as Alzheimer's disease and Parkinson's disease, and has been reported to be influenced by biomembranes and solutes. Here, we aim to analyze in detail the effect of these factors on the AF formation of human insulin (HI) at 65°C. HI solutions were adjusted to pH 5.5-8.0 with phosphate buffers and heated, a significantly larger amount of AF was observed at pH 7.0 compared to other pH levels through the measurement of Thioflavine T fluorescence. In contrast, using organic acid buffers, the amount of AF peaked at pH 7.5. These results suggest that the amount of AF is influenced by the charge of the protein and the ionic strength of the solution.

We also analyzed the kinetics of AF formation in HI solutions with phosphate buffers and organic acid buffers. The time before formation of AF (lag time) was 6.4 hours at pH 7.0 with phosphate buffers and 11 hours at pH 7.5 with organic acid buffers, respectively. Moreover, when small unilamellar vesicles (SUVs) prepared from egg yolk lecithin were added to these HI solutions as a model of biomembranes, the lag time decreased to 3.5 hours at pH 7.0 with phosphate buffers and 6.9 hours at pH 7.5 with organic acid buffers. In addition, the AF formation rate increased, so SUVs facilitated AF formation kinetically. Accordingly, these suggest SUVs worked as a field for AF formation by increasing the local concentration of HI on their surface.

Keywords : Amyloid fibrillation; protein; liposome; fluorescence; aggregation

アルツハイマー病やパーキンソン病などに関連するアミロイド線維(AF)の形成は生体膜や溶質組成に影響を受けることが報告されている．本研究ではヒトインスリン(HI)が 65℃で加熱されることによって誘導される AF 形成に対して，これらの要因が与える影響について詳細に解析することを目的とした．リン酸で HI 溶液を pH 5.5~8.0 に調整して加熱したところ, Thioflavive T 蛍光測定の結果から pH 7.0 でその他の pH に比べて大幅に AF 形成量が最大値を示した．一方，有機酸の緩衝液では, pH 7.5 で AF 形成量が最大に達した．このことから AF 形成量はタンパク質のもつ電荷と溶液のイオン強度の影響を受けることが示唆された．

また，リン酸と有機酸の緩衝液で種々の pH に調整した HI 溶液の AF 形成について速度論的解析を行った結果，リン酸緩衝液の pH 7.0 と有機酸緩衝液の pH 7.5 それぞれでは AF が形成し始めるまでの時間(lag time)は 6.4 時間と 11 時間だった．さらに，これらに対して，生体膜のモデルとして卵黄レシチンから調製した単層膜のリポソーム(SUVs)を添加したところ，リン酸緩衝液の pH 7.0 と有機酸緩衝液の pH 7.5 それぞれで lag time は 3.5 時間と 6.9 時間であり, lag time が減少した．加えて AF 形成速度の増大がみられたため, SUVs は AF 形成を速度論的に促進したことが分かった．このことから SUVs はその表面における局所的な HI 濃度を増大させることで AF 形成の足場として機能したと考えられる．

© The Chemical Society of Japan

サーファクチンエマルションの安定性の in situ 顕微測定

（大阪府立豊中高等学校[1]・阪大 SEEDS プログラム[2]・阪大院理[3]）○近藤千智[1,2]・塚原　聡[3]
In Situ Microscopic Measurements of Surfactin Emulsion Stability ([1]*Osaka Prefectural High School of Toyonaka,* [2]*SEEDS program, Osaka University*, [3]*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Chisato Kondo,[1,2] Satoshi Tsukahara[3]

Emulsions are used in food and skin care products, and there are various forms of emulsions depending on the type of surfactant and the strength of its action, but all of them are required to have high stability. In the present study, we investigated the stability of O/W emulsion using surfactin, which is produced by Bacillus subtilis and is one of the natural surfactants, and squalane, which is one of the sebum components. As shown in Figure 1, we succeeded in the stable formation of squalane microdroplets in aqueous solutions using a unique method with silica capillaries (outer diameter 350 μm, inner diameter 200 μm). When the two squalane droplets were brought into contact with each other in water using a manipulator, they fused immediately. However, no fusion was observed for 5 min when an aqueous surfactin solution was used instead of water. These facts confirmed the stability of the surfactin O/W emulsion.
Keywords : O/W Emulsion; Surfactin; Oil-water Interface; Stability

エマルションは、食品やスキンケア商品などに使われており、界面活性剤の種類や働きの強さにより様々な形態のエマルションが存在するが、いずれも高い安定性が求められている。そこで本研究では、枯草菌から作られた天然界面活性剤の１種であるサーファクチンを用いた水溶液と、皮脂成分であるスクワランを用いたO／Wエマルションの安定性について検討した。図１のように、シリカキャピラリー（外直径 350 μm、内直径 200 μm）を利用した独自の方法により、水溶液中にスクワラン微小液滴を安定に形成することに成功した。形成した２つのスクワラン液滴を、マニピュレーターを用いて互いに接触させたところ、溶媒が水の場合は瞬時に融合したが、サーファクチン水溶液を用いた場合は５分間接触させても融合が見られなかった。このことから、サーファクチンO／Wエマルションの安定性を確認することができた。

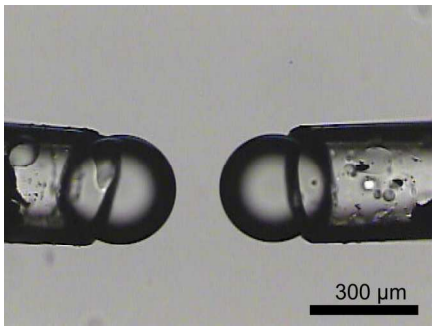


図１　サーファクチン水溶液（濃度 1.0×10^{-3} mol/L）中に形成した２つのスクワラン微小液滴（液滴の体積：左 15 nL，右 14 nL）

© The Chemical Society of Japan

化学修飾による半導体ナノ結晶のマイクロコンタクトプリンティング

(1 北大電子科学研究所) ○岡本 拓也 [1]・Biju Vasdevanpillai [1]
Microcontact Printing of Semiconductor Nanocrystals by Chemical Functionalization ([1]*RIES, Hokkaido University*)○Takuya Okamoto,[1] Biju Vasdevanpillai [1]

Nanocrystals and quantum dots of semiconductors such as lead halide perovskites show excellent optoelectronic properties. The semiconductor nanocrystal assembly shows unique collective optical properties.[1)] Also, micropatterning of semiconductor nanocrystals is important for their practical optoelectronic device fabrication. The electron-beam lithographic methods[2)] and template-assisted self-assembly methods[3)] have been studied for nanocrystal micropatterning. Although these conventional methods can precisely pattern the nanocrystals, the particle alignment in the nanocrystal patterns cannot be controlled. In this study, we report microcontact patterning of semiconductor nanocrystals by chemical functionalization of the substrate and ligand engineering of the nanocrystals.
Keywords : Halide Perovskite; Silane Coupling; Microcontact Printing; Nanocrystal; Quantum Dots

ハロゲン化鉛ペロブスカイトなどの半導体ナノ結晶は優れた光電子物性を示す。ナノ結晶を規則正しく配列し、集積させた超結晶は単一粒子とは特異な光物性を示す[1)]。半導体ナノ結晶のマイクロパターニングはナノ結晶のデバイス応用において重要であり、電子線リソグラフィ[2)]や鋳型を用いた自己組織化法などが提案されてきた[3)]。しかし、これらの手法ではパターニング内のナノ結晶の粒子配列制御は困難である。本研究では、ガラス基板の化学修飾と半導体ナノ結晶のリガンド交換による半導体ナノ結晶のマイクロコンタクトプリンティングについて検討した。Figure. (a) に示すようにポリジメチルシロキサン（PDMS）製のスタンプによってシランカップリング剤をガラス基板表面に転写し、-NH_2 基を修飾したのち-COOH 基を修飾した。このガラス基板をナノ結晶コロイド溶液に浸し、リガンド交換反応により修飾基パターン上にナノ結晶を集積させた。Figure. (b)に 50 μm の円形パターン上に配置させた $CsPbBr_3$ ナノ結晶の蛍光顕微鏡像を示す。ナノ結晶コロイド溶液の濃度や修飾基パターンのサイズ等によるナノ結晶パターンの構造への影響について検討したので報告する。

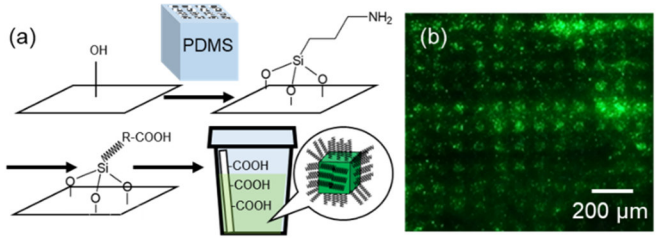


Figure. (a) Schematics of nanocrystal microcontact printing. (b) PL image of patterned $CsPbBr_3$ nanocrystals.

1) Z. Liu, X. Qin, Q. Chen, T. Jiang, Q. Chen, X. Liu, *Adv. Mater.* **2023**, *35,* 2209279.
2) C. D. Dieleman, J. van der Burgt, N. Thakur, E. C. Garnett, B. Ehrler, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 1672–1680.
3) D. Vila-Liarte, M. W. Feil, A. Manzi, J. L. Garcia-Pomar, H. Huang, M. Döblinger, L. M. Liz-Marzán, J. Feldmann, L. Polavarapu, A. Mihi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17750–17756.

© The Chemical Society of Japan

球形のコロイドクラスターにおける構造色を用いた構造形成プロセスの観察

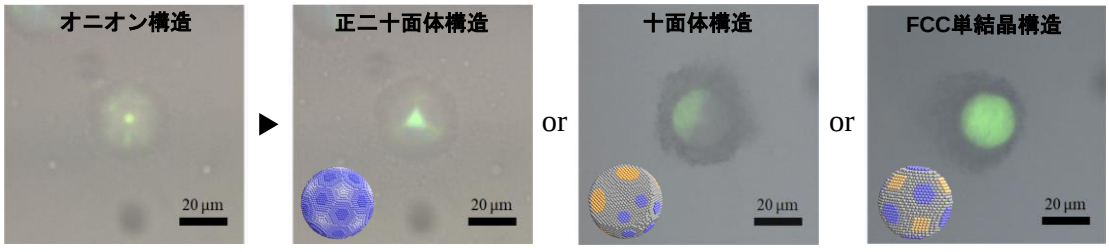
（東理大理工[1]・名大工[2]）○大貫　良輔[1]・竹岡　敬和[2]・吉岡　伸也[1]
Observation of Structure Formation Process via Structural Color in Spherical Colloidal Clusters ([1]*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*, [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Ryosuke Ohnuki,[1] Yukikazu Takeoka,[2] Yoshioka Shinya[1]

Spherical colloidal clusters have recently been found to have a rich variety of crystal structures (e.g., FCC single-crystal structure, icosahedral structure), depending on the preparation conditions[1,2]. However, the crystallization process of these structures is still an open question. To elucidate the formation mechanism of clusters, it is necessary to observe the crystallization process during cluster preparation.

In this study, we directly observe the crystallization process of spherical colloidal clusters by utilizing the fact that each cluster structure shows a different structural color. The clusters with icosahedral structure have been found to exhibit a triangular reflection pattern[3,4], while the clusters with decahedral structure exhibit a half-moon shaped reflection pattern. In addition, we report that the fraction of structures formed depends on the size of the colloidal particles.
Keywords : Colloidal Cluster; Structural Color; Colloidal Crystal; Formation Process; Icosahedron

球形のコロイドクラスターは、作製条件により多種多様な結晶構造(FCC 単結晶構造や正二十面体構造など)を持つことが最近明らかになってきた[1,2]。しかし、これらの構造へどのように結晶化しているかについては未だ課題として残っている。クラスターの形成メカニズムを明らかにするためには、クラスター作製中の結晶化過程を観察する必要がある。

本研究ではクラスターの構造ごとに異なる構造色を示すことを利用して球状コロイドクラスターの結晶化過程を直接観察する(図)。正二十面体構造のクラスターは三角形の反射パターンを示し[3,4]、十面体構造のクラスターは半月状の反射パターンを示すことが分かっている。さらに、コロイド粒子のサイズに依存して、形成される構造の割合が変化することを報告する。



1) J. Wang *et al*., *Adv. Funct. Mater*., **30**, 1907730, (2020).
2) R. Ohnuki *et al*., *ACS Appl. Nano Mater*., **6**, 13137−13147, (2023).
3) J. Wang *et al*., *Nat. Commun*., **9**, 5259, (2018).
4) R. Ohnuki *et al*., *Part. Part. Syst. Charact.*, **39**, 2100257, (2022).

© The Chemical Society of Japan

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

2024年3月20日(水) 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)

[P4-3vn] 21. エネルギーとその関連化学，地球・宇宙化学

日本語

[P4-3vn-01]

層状複水酸化物へのカーボネートイオンの電気化学的挿入－脱離

○佐藤 颯馬[1]、新井 進[1]、清水 雅裕[1] (1. 信州大学)

日本語

[P4-3vn-02]

金属カチオンフリー水系電解質中におけるOlivine型$FePO_4$の電気化学的プロトン挿入－脱離特性

○市川 朋法[1]、新井 進[1]、清水 雅裕[1] (1. 信州大学)

日本語

[P4-3vn-03]

Benitoite 型リン酸塩$KCa_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ の合成とプロトン導電特性

○黄 友香[1]、廣瀬 和彦[1]、松田 泰明[1] (1. 千葉工業大学)

日本語

[P4-3vn-04]

Benitoite型リン酸塩$KMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3 \cdot yH_2O$の合成、結晶構造とプロトン導電特性

○廣瀬 和彦[1]、黄 友香[1]、松田 泰明[1] (1. 千葉工業大学)

日本語

[P4-3vn-05]

逆加硫体と硫黄/アルコール複合体の蓄電特性

○松島 諒[1]、若松 勝洋[1]、吉川 浩史[1] (1. 関西学院大学)

日本語

[P4-3vn-06]

水素結合性有機構造体における構造異性体の蓄電特性への影響

○古野 壮一郎[1]、若松 勝洋[1]、山口 慶彦[1]、大嶋 萌生[1]、吉川 浩史[1] (1. 関西学院大学)

日本語

[P4-3vn-07]

二次元層状構造金属有機構造体の蓄電特性

○大方 俊佑[1]、若松 勝洋[1]、小柳 友貴[1]、清水 剛志[2]、吉川 浩史[1] (1. 関西学院大学、2. 米子工業高等専門学校)

日本語

[P4-3vn-08]

過酸化水素酸性溶液製造のための有機p-n接合体系光カソードのフィルム厚と活性の関係

○坂口 唯香[1]、阿部 敏之[1] (1. 弘前大学大学院 理工学研究科)

日本語

[P4-3vn-09]

© 2024 公益社団法人日本化学会

コロイド量子ドット太陽電池作製に向けたSb_2Se_3コロイド量子ドット合成と塩析を用いた製膜法の確立

○小林 莉詠[1]、清水 大雅、大竹 才人[1] (1. 県立広島大学)

英語

[P4-3vn-10]

短工程合成可能なスピロ型ドーパントフリーホール輸送材料を用いたペロブスカイト太陽電池

○小野澤 伸子[1]、土屋 大輔[2]、井上 真一[2]、古郷 敦史[1]、村上 拓郎[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 日本精化株式会社)

日本語

[P4-3vn-11]

ペロブスカイト太陽電池におけるカリウム・チオシアン酸イオン添加の影響評価

○永田 裕樹[1]、永田 衛男[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P4-3vn-12]

還元型酸化グラフェンを酸化還元体に用いた色素増感太陽電池の作製および評価

○二十里 文人[1]、永田 衛男[1] (1. 東京理科大学)

日本語

[P4-3vn-13]

固体型色素増感太陽電池の作製における二層アナターゼTiO_2電極の熱処理効果

○和田 諭佳[1]、松井 芽以[1]、Shinapol Toranathumkul[1]、杉浦 隆[1]、萬関 一広[1] (1. 岐阜大学)

日本語

[P4-3vn-14]

ギ酸を生成する人工光合成システム　－リン酸カリウム電解液からのギ酸の単離－

○塩澤 真人[1]、菊澤 良弘[1]、加藤 直彦[1]、竹田 康彦[1] (1. 株式会社 豊田中央研究所)

日本語

[P4-3vn-15]

デュアルアニヒレーター三重項対消滅型アップコンバージョン系の発光波長制御とプラズモン誘起効果

○久住川 東吉[1] (1. 日本大学)

日本語

[P4-3vn-16]

内閣府エビデンスシステム（e-CSTI）の論文・特許情報を活用した環境・エネルギー関連技術の分析

○三村 直樹[1]、面 和成[1]、池田 虎三[1]、河野 英子[1]、永井 博昭[1]、柏原 直明[1] (1. 内閣府)

© 2024 公益社団法人日本化学会

層状複水酸化物へのカーボネートイオンの電気化学的挿入－脱離

（信州大工）○佐藤颯馬・新井 進・清水雅裕

Electrochemical Insertion/Deinsertion of Carbonate ions into/form Layered Double Hydroxide

(*Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University*)
○Soma Sato, Susumu Arai, Masahiro Shimizu

There are many examples of CO_2 capture by physical adsorption on solid adsorbent, membrane separation, and chemical absorption by dissolution, followed by electrochemical reduction and conversion to secondary substances under the presence of catalysts. In this study, as the utilization of CO_2, we investigated the construction of rechargeable batteries based on the electrochemical insertion/deinsertion of carbonate ions (CO_3^{2-}), which should be one of the approaches of CO_2 capture technologies. The interlayers of layered double hydroxide (LDH) was selected as the storage and reactive sites, and the electrochemical insertion and deinsertion behavior of CO_3^{2-} was investigated. Little redox behavior was observed at MgAl-LDH, while redox currents associated with CO_3^{2-}-insertion/deinsertion ($Ni^{3+/2+}$) was detected in NiFe-LDH.
Keywords : Layered Double Hydroxide; Carbonate; Insertion

カーボンニュートラル宣言を機に, CO_2 の排出量削減に加え，吸収後の再利用や付加価値を高める資源化への注目が勢いを増している．固体吸着材に吸着させる物理吸着法, 膜分離, 吸収液に溶解させる化学吸収法などにより CO_2 を回収した後に, 電気化学的還元や触媒存在下で二次的な物質へ変換させる例が盛んに行われている．本研究では，CO_2 回収技術の 1 つである「化学吸収法」に基づき，溶液中のカーボネートイオン（CO_3^{2-}）をキャリアイオンとする炭酸イオン二次電池の構築について検討を行った．その収容サイトとして層状複水酸化物（LDH）を選択し，その層間における CO_3^{2-}の電気化学的挿入－脱離挙動について詳細を調査した．

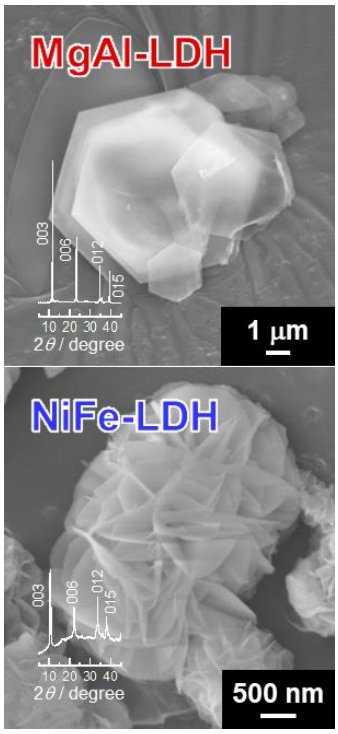


Fig. 1 SEM images and XRD patterns of MgAl-LDH and NiFe-LDH synthesized by the hydrothermal method.

水熱法により，MgAl-LDH, NiFe-LDH をそれぞれ合成し，これらを活物質として導電助剤･結着剤からなる合剤電極を作製した．任意のモル分率で混合した K_2CO_3･H_2O 水溶液（電解液）において，その電位窓範囲内で LDH の電極電位を掃引し，CO_3^{2-}の挿入－脱離挙動を検討した．LDH の構成に Mg, Al を含む系では，電位掃引に対してレドックスがあまり見られないのに対し，Ni, Fe を含有する系においては CO_3^{2-}の挿入－脱離（$Ni^{3+/2+}$）を示唆する酸化還元応答が観察された．当日は，レドックス前後での LDH の構造･層間距離および内包イオンの脱挿入について報告する．

© The Chemical Society of Japan

金属カチオンフリー水系電解質中における Olivine 型 $FePO_4$ の電気化学的プロトン挿入－脱離特性

（信州大工）○市川朋法・新井 進・清水雅裕
Electrochemical Protonation/Deprotonation of Olivine-type $FePO_4$ in Metal-Free Aqueous Electrolytes (*Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University*)
○Tomonori Ichikawa, Susumu Arai, Masahiro Shimizu

The use of proton as a charge carrier in aqueous-based rechargeable batteries expects to achieve rapid charge/discharge performance as well as high safety. However, due to its poor electrochemical stability, irreversible H_2 or O_2 evolution reactions are caused. In this study, we focused on $FePO_4$ which has been reported as a positive electrode active material for lithium-ion batteries, and the relationship between electrochemical protonation behavior and reaction potentials was examined using metal-free aqueous electrolytes.
Keywords : Proton; Rechargeable Batteries; Metal Free; Active Materials

資源制約を受けない低コストかつ高性能な蓄電デバイスの開発を背景として，Na^+, K^+ をはじめ，様々な金属カチオンがキャリアイオンとして検討されてきている．他方，$H^+[(H_3O)(H_2O)_n]^+$ は水溶液中において金属カチオンよりも極めて高いイオン伝導性を示すことから，急速充放電特性と高い安全性とを兼ね備えた水系二次電池の構築が期待できる [1]．しかしながら，H^+ を活かす取り組みは限定的である．これは，水系電解質の電気化学的安定性の乏しさに起因し，H_2 または O_2 発生の副反応が誘発されることにある．これまでに，我々のグループでは，Rutile TiO_2 が電気化学的に H^+吸蔵-放出することを見出している．本研究では，リチウム二次電池の正極活物質として使用されている $FePO_4$ に着目し，その H^+吸蔵－放出特性について調査を行った．

HTFSA (1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methanesulfonamide) および HOTf (trifluoromethanesulfonic acid) を酸性塩として選択し，これらを任意のモル分率で混合して電解液を調製した．定電流条件下において，$FePO_4$ への電気化学的 H^+挿入を調査した結果，酸性塩の対アニオンに依存して挿入（充電）容量および反応電位が大きく異なることが分かった．対アニオンに関わらず 1:10 (H-salt : H_2O) のモル比の電解液を用いた際にその容量は最大となった．1:2 の濃度比までは酸性塩濃度の増大にともない充電容量の増大と反応電位の正側へのシフトが見られたが 1:1 の濃度比では特異的な挙動を示した．

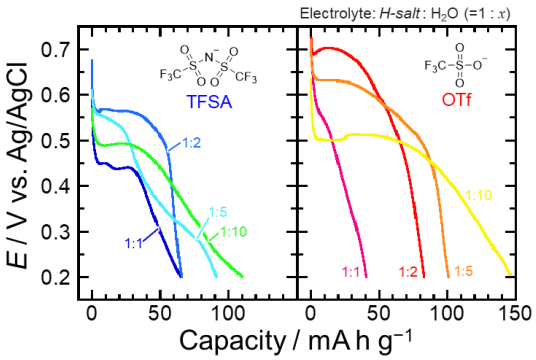


Fig. 1 Galvanostatic discharge profiles of $FePO_4$ electrodes in aqueous electrolytes with H-salt (HTFSA or HOTf) at 0.1*C*.

1) Protonation/Deprotonation of Rutile TiO_2 in Acid Aqueous Electrolytes. M. Shimizu, D. Nishida, A. Kikuchi, S. Arai, *J. Phys. Chem. C,* **2023**, *127*, 17677.

© The Chemical Society of Japan

Benitoite 型リン酸塩 $KCa_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の合成とプロトン導電特性

（千葉工業大学）○黄 友香・廣瀬 和彦・松田 泰明

Synthesis and proton conductivity of Benitoite-type phosphate, $KCa_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$

(*Chiba Institute of Technology*) ○Yuka Kou, Hirose Kazuhiko, Yasuaki Matsuda

In the present study, Benitoite-type phosphate, $KCa_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ was investigated as a new proton conductor operating from room temperature up to 500°C. For the sample synthesized by a coprecipitation method, a single phase was obtained from x = 0 to 0.20. In TG/DTA measurements, the desorption of water of crystallization was observed at room temperature and 150°C. The samples retained the Benitoite structure up to 500°C and the conductivity increased from x = 0 to x = 0.15, and x = 0.15 exhibited a higher conductivity than x = 0.20 from 125°C to 400°C. The sample with x = 0.15 exhibited a conductivity of 1.2×10^{-2} Scm^{-1} at 200°C, demonstrating the high potential as a proton solid electrolyte operating in the intermediate temperature.

Keywords :Proton conductor, Phosphate, Intermediate temperature

Benitoite 型リン酸塩は、室温から 500°C の温度域で高プロトン導電率を示すことから、車載用燃料電池の固体電解質として有望であるが[1]、エネルギーデバイス材料としての開発が停滞している。本研究では、$KCa(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の Ca^{2+}欠損の電荷補償として H^+を導入した $KCa_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ を合成し、その固溶域とプロトン導電特性を評価した。試料合成は、共沈法で行なった。所定のモル比で秤量した K_2CO_3 および $CaCO_3$ を 1.0 mol dm^{-3} リン酸水溶液 15 ml に溶解し、130°C, 24 h 乾燥した。得られた前駆体を大気中、400°C, 12 - 24 h 焼成して目的物質を得た。合成した試料の X 線回折図形には、x = 0 – 0.20 の組成域で *P*-6*c*2 の Benitoite 型構造に帰属される反射が観測された。x = 0 - 0.20 の組成域で固溶体の形成に対応した *a* 軸, *c* 軸の収縮が観測された。TG/DTA 測定では、室温と 150°C から結晶水の脱離に由来する重量減少が観測された。加湿 N_2 ガス（p_{H2O} = 3 KPa）気流中で 30 min 保持後に測定した導電率は、x = 0 から x = 0.15 にかけてプロトン量の増加と共に向上し、x = 0.15 は 125°C から 400°C の温度域で x = 0.20 よりも高い導電率を示した。試料の導電率は、温度上昇に伴うプロトン拡散の向上と結晶水の脱離による導電率の低下が競合した挙動を示し、x = 0.15 は、200°C で導電率の最高値 1.2×10^{-2} Scm^{-1} が得られた。

本研究の一部は、科研費(21K05246)と電気化学会関東支部の援助を受けて実施されました。

1) Y. Matsuda, et al, *Dalton Trans.*, **50**, 7678 (2021).

© The Chemical Society of Japan

Synthesis, crystal structure and proton conductivity of the Benitoite-type phosphate, $KMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3 \cdot yH_2O$

([1]*Chiba Institute of Technology*) ○Kazuhiko Hirose,[1] Yuuka Kou,[1] Yasuyuki Matsuda,[1]
Keywords: proton conductor; phosphate

The Benitoite-type phosphate, $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3 \cdot yH_2O$, is a promising material as a solid electrolyte for automotive fuel cells due to its high proton conductivity from room temperature to 500°C[1)]. Although this material exhibits high conductivity at the proton-rich composition, it is unstable under high humidity conditions. In this study, we aimed to develop a material exhibiting thermal stability, proton conductivity and non-deliquescent in a novel solid solution system the Benitoite-type phosphate $KMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3 \cdot yH_2O$.

In the X-ray diffraction patterns for the samples with x = 0 - 0.3, the formation of the single phase of Benitoite-type structure with the space group *P*-6c2 was confirmed. In the x = 0 - 0.3, the shrinkage of both the *a* and *c* axes due to the formation of a solid solution was confirmed. The lattice shrinkage by replacing Li^+(0.76 Å) with an ionic radius larger than Mg^{2+}(0.72 Å) is caused by the contraction between the oxygens due to the formation of hydrogen bonds with the introduction of protons and crystal water. In the FT-IR spectra, the absorption peaks corresponding to the vibrational modes of POH and OH became relatively stronger for x, suggesting an increase in the proton contents in the samples. In the TG/DTA measurement, the dehydration reactions from room temperature and 150 °C were observed, and the water content increased with increasing x. This is suggested that the acidity of the framework is enhanced by the introduced protons, water molecules tend to incorporate into the crystal structure as Lewis bases. The shape of the pellet with x > 0.1 was not retained after retained under 80% relative humidity at room temperature. Figure 1 shows the temperature dependence of the conductivity of $KMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ measured under a humidified N_2 gas flow (P_{H2O} = 3 kPa). The proton conductivity of x = 0.10 was higher than that of x = 0. x = 0.10 showed high proton conductivity exceeding 10^{-3} S cm^{-1} up to 500 °C, and the highest value of 1.9 × 10^{-2} S cm^{-1} was observed at 200°C. Proton conduction behavior and thermal stability will be discussed.

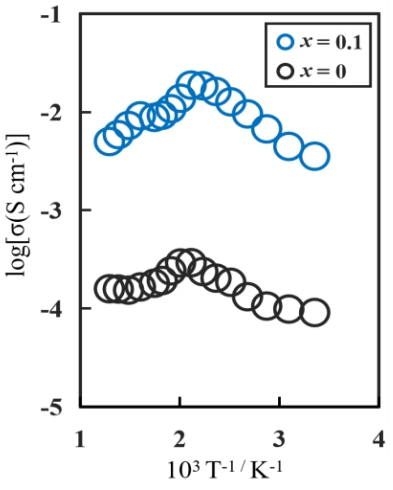


Fig 1. The temperature dependence of conductivity of $KMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3 \cdot yH_2O$ under a humidified N_2 gas flow.

This work was partially supported by Kanto Branch of the Electrochemical Society of Japan, JSPS KAKENHI Grant Number 21K05246.

1) Y. Matsuda, et al, *Dalton Trans.*, **50**, 7678 (2021).

© The Chemical Society of Japan

新規硫黄共重合体の蓄電特性

（関西学院大学大学院理工学研究科[1]・関西学院大学工学部[2]）○松島 諒[1]・若松 勝洋[2]・吉川 浩史[2]
Battery Performance of Novel Sulfur Copolymers ([1] *Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, [2] *School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○ Ryo Matsushima,[1] Katsuhiro Wakamatsu,[2] Hirofumi Yoshikawa[2]

Abstract: Lithium-sulfur (Li-S) batteries are expected to be a potential cathode for next-generation rechargeable batteries in terms of a superior theoretical capacity. However, the capacity decreases significantly in the cycling due to the elution of cathodes into the electrolyte solution during electrochemical reactions. Herein, we prepared vulcanized composites and sulfurized alcohol composites as cathode active material in Li-S batteries to address this problem.
***Keywords**: Lithium-sulfur batteries; Cathode active materials; Inverse vulcanized composites; Sulfurized alcohol composites; Shuttle effects*

[背景] リチウム硫黄（Li-S）電池は、その理論容量が従来のリチウムイオン電池の約 10 倍（約 1670 mAh/g）であり、硫黄が安価な材料であることから、次世代二次電池の正極材料として期待されている。しかし、電気化学反応における硫黄の電解質溶液への溶出により、サイクル安定性が低いという問題がある。本研究では、上記の問題を解決するため、逆加硫体[1)]や硫黄/アルコール複合体（SAC）[2)]の創製を試み、Li-S 電池の正極活物質としての電極特性評価を行った。ここでは、SAC についてその詳細を述べる。

[実験] 炭素鎖長や級数の異なるアルコールと硫黄を重量比 1:5 で混合し、窒素雰囲気下、400 ℃で 2 時間還流を行った。その後、未反応の硫黄を除くため、窒素雰囲気下 300 ℃で加熱した。得られた SAC を 30 wt%、トーカブラックを 50 wt%、PVDF を 20 wt%とする合材電極を作製し、Al 箔に塗工し、薄膜正極を作製した。これを用いて、0.4 M LiTFSI、0.28 M $LiNO_3$、DOL、DME からなる電解液、カーボンコートセパレーター、および Li 箔負極から成る Li-S 電池を作成し、その電池特性を計測した。

[結果・考察] 図 1 は、各種 SAC を正極とする Li-S 電池の放電容量のサイクル特性である。1-オクタノールから作製した SAC の電池特性が良好であり、電流密度 200mAh/g で初期容量は約 1660mAh/g、100 サイクル後でも約 800mAh/g を維持した。また、級数を変えたヘキサノールを用いた SAC では第 2 級が最も良好で、1-オクタノールと同等の電池特性を示した。これらより、炭素鎖長と OH 基の位置が電池特性に影響することが示唆された。逆加硫体の結果を含むその他の議論と詳細については当日の発表にて報告する。

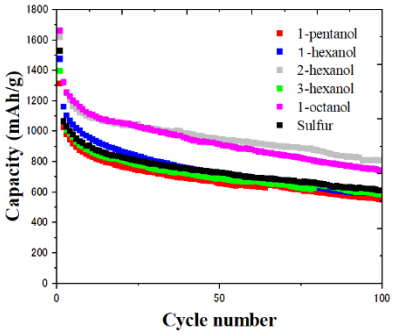


図 1 、SAC と S_8 の放電容量サイクル特性（電流密度 200 mA/g）

[文献] 1) A. G. Simmonds, J. J. Griebel, J. Park, K. R. Kim, W. J. Chung, V. P. Oleshko, J. Kim, E. T. Kim, R. S. Glass, C. L. Soles, Y.-E. Sung, K. Char, and J. Pyun, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 229−232, 2) T. Takeuchi, T. Kojima, H. Kageyama, K. Mitsuhara, M. Ogawa, K. Yamanaka, T. Ohta, H. Kobayashi, R. Nagai, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A6288−A6293

© The Chemical Society of Japan

水素結合性有機構造体における構造異性体の蓄電特性への影響

(関西学院大学大学院理工学研究科 [1]・関西学院大学工学部 [2]・関西学院大学理工学部 [3])
○古野 壮一郎 [1]・若松 勝洋 [2]・山口 慶彦 [1]・大嶋 萌生 [3]・吉川 浩史 [2]
Effects of Structural Isomers in Hydrogen-Bonded Organic Frameworks on Battery Performance ([1] *Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, [2] *School of Engineering, Kwansei Gakuin University,* [3] *School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○ Soichiro Furuno,[1] Katsuhiro Wakamatsu,[2] Yoshihiko Yamaguchi,[1] Hosei Oshima,[3] Hirofumi Yoshikawa [2]

Abstract: We investigated the electrochemical performances of redox-active hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) with structural isomers as a cathode-active material in lithium-ion and sodium-ion batteries. Herein, we used tetrathiafulvalene-based HOFs and triazine-based HOFs, which have structural isomers.

Keywords: *Lithium-ion batteries (LIBs); Sodium-ion batteries (SIBs); Cathode active materials; Hydrogen-bonded organic frameworks (MOFs); Structural isomers*

[背景] 水素結合性有機構造体（HOF）は、有機分子が水素結合をすることによって形成された多孔性構造体で、分子が規則的に連結された高い結晶性材料である。特に酸化還元部位含有 HOF は、資源・環境・コストなどの視点から、次世代二次電池の新規正極材料として大変魅力的である。しかしながら、その正極活物質への応用例は限られているといっても過言ではない。本研究では、構造異性体を有するテトラチアフルバレン部位含有 HOF（PFC-77,78）（図 1）[1]とトリアジン部位含有 HOF（PFC-11,12,13）[2]に着目し、それらを正極活物質とするリチウムイオンおよびナトリウムイオン電池（LIB, SIB）特性を検討するとともに、構造異性体の電極特性への影響を調べた。

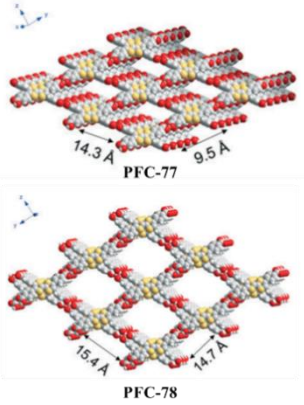


図 1、PFC-77, PFC-78 の構造

[結果・考察] ここでは、PFC-77 と PFC-78 を正極とする LIB のサイクル特性（図 2）について述べる。これより、200 サイクル後の容量保持率を考えると、それぞれの HOF の放電容量は LIB では 23～30%程度保持されており、両者に大きな違いは無かった。組成式当たり 2 電子の酸化還元反応が起きると考えた理論容量（約 78.4 mAh/g）に対して実際に得られた最大容量の比率を考えると、PFC-78 が比較的高いと分かった。SIB の結果やトリアジン部位含有 HOF を含む、その他の議論と詳細については当日の発表にて報告する。

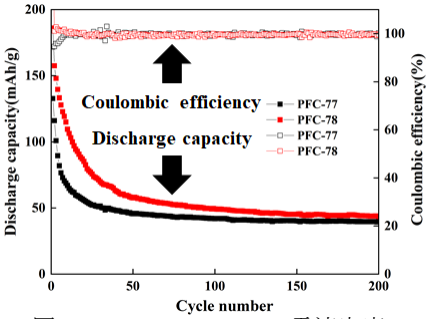


図 2、PFC-77, PFC-78 の電流密度 100 mA/g における放電容量サイクル特性とクーロン効率

[文献] 1) X.-Y. Gao, Y.-L. Li, T.-F. Liu, X.-S. Huang, and R. Cao, *CrystEngComm*, **2021**, *23*, 4743, 2) Y.-L. Li, E. V. Alexandrov, Q. Yin, L. Li, Z.-B. Fang, W. Yuan, D. M. Proserpio, T.-F. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7218-7224.

© The Chemical Society of Japan

二次元層状構造金属有機構造体の蓄電特性

（関西学院大学大学院理工学研究科 [1]・関西学院大学工学部 [2]・関西学院大学理工学部 [3]・米子工業高等専門学校総合工学科 [4]）○大方 俊佑 [1]・若松 勝洋 [2]・小柳 友貴 [3]・清水 剛志 [4]・吉川 浩史 [2]

Battery Performance of Two-Dimensional Layered Metal−Organic Frameworks ([1] *Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, [2] *School of Engineering, Kwansei Gakuin University,* [3] *School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University,* [4] *Department of Materials Science, Yonago National College of Technology*) ○ Shunsuke Okata,[1] Katsuhiro Wakamatsu,[2] Tomoki Koyanagi,[3] Takeshi Shimizu,[4] Hirofumi Yoshikawa [2]

Abstract: Herein, we investigated the electrochemical performances of $Cu_3(HXTP)_2$, which consists of copper ions and organic ligands HXTP (X=N, O, S) with different coordination atoms, as a cathode active material in lithium-ion, sodium-ion, and calcium-ion batteries.

Keywords: *Lithium-ion batteries (LIBs); Sodium-ion batteries (SIBs); Calcium-ion batteries (CIBs); Cathode active materials; Two-dimensional layered metal−organic frameworks (2D-MOFs)*

[背景] 近年、金属有機構造体（MOF）は、その酸化還元特性と多孔性から、二次電池電極材料として非常に注目を集めている。一方で、同一構造を有する MOF について、配位部位の原子の違いや脱挿入するイオンの違いにより電池特性がどのように変化するかに関する系統的な研究はあまり例がない。本研究では、配位子 HXTP (X = N, O, S) と銅イオンから成る MOF（$Cu_3(HXTP)_2$）が同一の二次元層状構造を有することに着目し、それらを正極活物質とするリチウムイオン、ナトリウムイオン、およびカルシウムイオン電池（LIB, SIB, CIB）特性を検討するとともに、配位原子 X による各電池特性の違いを調べた。

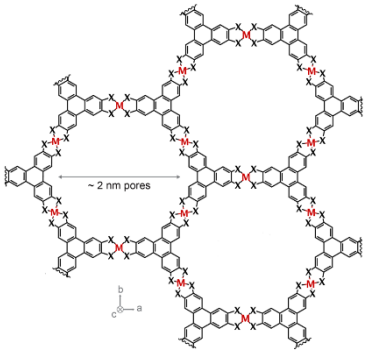


図 1、 $M_3(HXTP)_2$(M=Cu, X= O, N, S)の構造図 [2)]

[結果・考察] 文献 [1-3)]に従い、$Cu_3(HXTP)_2$(X= O, N, S) を作製し、これらを正極とする LIB, SIB, CIB 特性を計測した。図 2 に、LIB のサイクル特性を示す。100 サイクル後の容量保持率は、3 種の MOF で 40～50%で、配位原子による大きな違いは観測されなかった。一方、組成式当たり 6 電子の酸化還元反応が起きると考えた理論容量（X=O, N, S に対して約 194, 197, 158 mAh/g）に対して実際に得られた最大容量の比率を考えると、$Cu_3(HOTP)_2$ が比較的高いと分かった。これは構造的耐久性や電荷移動抵抗の違いに起因するものと思われる。SIB や CIB 特性など詳細については当日報告する。

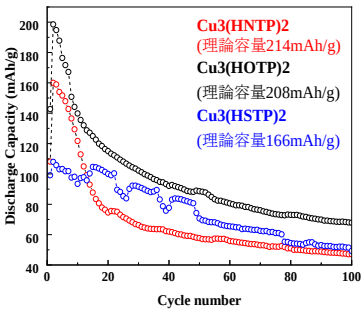


図 2、 $Cu_3(HXTP)_2$(X= O, N, S) の LIB サイクル特性
(電流密度 100 mA/g)

[文献] 1) M. G. Campbell, D. Sheberla, S. F. Liu, T. M. Swager, and M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4349−4352, 2) R. W. Day, D. K. Bediako, M. Rezaee, L. R. Parent, G. Skorupskii, M. Q. Arguilla, C. H. Hendon, I. Stassen, N. C. Gianneschi, P. Kim, and M. Dincă, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1959−1964, 3) L. Mendecki, M. Ko, X. Zhang, Z. Meng, and K. A. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139,* 17229−17232

© The Chemical Society of Japan

過酸化水素酸性溶液製造のための有機 p-n 接合体系光カソードのフィルム厚と活性の関係

（弘前大院理工）○坂口 唯香・阿部 敏之
Relationship between film thickness of organic p-n bilayer and its photocathodic activity for producing hydrogen peroxide in an acidic medium (*Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*) ○Yuika Sakaguchi, Toshiyuki Abe

Establishing a clean procedure for the formation of hydrogen peroxide (H_2O_2) is desired. We have reported that an artificial photosynthetic reaction for H_2O_2 formation occur to apply the photocathode of organic p-n bilayer comprising p-type zinc phthalocyanine (ZnPc) and n-type fullerene (C_{60}). In that occasion, the reduction of O_2 to H_2O_2 by the ZnPc/C_{60} photocathode was confirmed to be the rate-limiting step in the overall reaction. In the present study, the organo-photocathode was examined particularly in terms of the thickness of C_{60} layer. When loading Au catalyst on the C_{60} surface, the organo-photocathode can show the activity for the H_2O_2 formation. This work presents that, when employing the extremely thin layer of C_{60} in the organic bilayer, the O_2 reduction can efficiently occur by enhancing the surface concentration of electrons available to H_2O_2 formation.
Keywords: Artificial photosynthesis; Hydrogen peroxide; Organic p-n bilayer; Photocathode

現在、H_2O_2 は工業的にはアントラキノン法により製造されている。しかし、その製造過程において大量のエネルギーや化学物質の投入が必要であり、大量の廃棄物が発生する等の問題もあり、H_2O_2 の新規でかつクリーンな製造法の確立が求められている。当研究室では、最近、有機 p-n 接合体系光カソード(ITO/ZnPc/C_{60}-Au)と可視域酸化物半導体系光アノードを組み合わせた系で人工光合成型反応による H_2O_2 の生成 ($2H_2O + O_2 \rightarrow 2H_2O_2$)を報告した[1]。しかし、光エネルギー変換効率が<0.01%と低く、律速段階である酸素還元過程の動的な向上が課題となっている。これまでに、Pt を担持した ITO/ZnPc/C_{60} 系光カソードが H_2 発生に対して活性であることを明らかにし[2]、ZnPc = 75 nm、C_{60} = 125 nm の厚さ条件が最適であることを報告している。ITO/ZnPc/C_{60}-Au 系でも同様の厚さ条件を適用して H_2O_2 生成反応を行ってきたが[1]、上述の条件よりも特に C_{60} の厚さを極端に薄くした場合(C_{60} = 2.75 nm)、酸素還元活性が大幅に向上することを見いだした（図 1 参照）。また、光電流の作用スペクトルを測定した結果から、C_{60} を薄層化しても ZnPc と C_{60} の両者の光吸収により酸素還元が誘起されていることを確認した。光カソード活性が向上した要因としては、C_{60} を薄層化したことで C_{60} 表面の電子濃度が高まった可能性が考えられる。

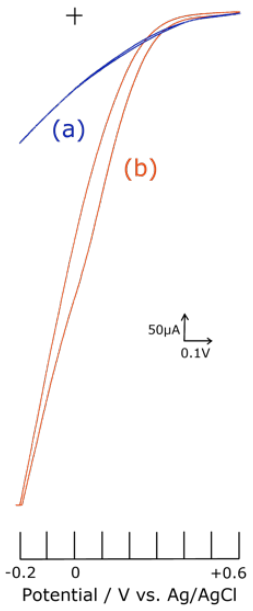


図 1　O_2 雰囲気下における ITO/ZnPc/C_{60}-Au の CV
厚さ条件：(a) ZnPc = 70 nm, C_{60} = 123 nm, (b) ZnPc = 84 nm, C_{60} = 2.8 nm

1) K. Ikezoi, M. Chisaka, T. Abe, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 17, 221143 (2022).
2) T. Abe, Y. Hiyama, K. Fukui, K. Sahashi, K. Nagai, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 9165 (2015).

© The Chemical Society of Japan

コロイド量子ドット太陽電池作製に向けた Sb_2Se_3 コロイド量子ドット合成と塩析を用いた製膜法の確立

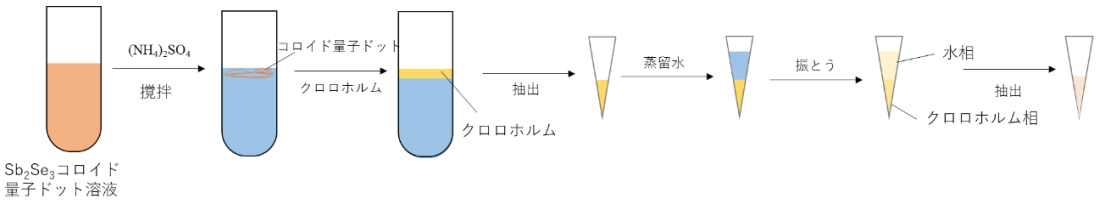
（県広大院生命 [1]）○小林 莉詠 [1]・清水 大雅 [1]・大竹 才人 [1]

Establishment of a film forming method using Sb_2Se_3 colloidal quantum dot synthesis and salting out for the fabrication of colloidal quantum dot solar cells ([1]*Graduate School of Life Science, Prefectural University of Hiroshima*) ○Rie Kobayashi[1], Taiga Shimizu[1], Toshihito Ohtake[1]

Solar cells using quantum dots have researched as next-generation highly efficient solar cells. We have noticed Sb_2Se_3 with a variety of properties and investigated colloidal quantum dots solar cells. Sb_2Se_3 colloidal quantum dots were synthesized by hydrothermal synthesis and attempt to fabricate a solar cell using the obtained Sb_2Se_3 colloidal quantum dots[1)]. The Sb_2Se_3 colloidal quantum dots aqueous solution was separated, purified, and extracted by salting out using $(NH_4)_2SO_4$. This was dispersed in distilled water and a mixed solvent of hexane, acetone, and chloroform to prepare a colloidal solution for film forming. After coating it on a substrate, it was evaporated in a vacuum atmosphere to fabricate a uniform Sb_2Se_3 thin film. The obtained thin film was evaluated about various optical properties and surface and cross-sectional observation by SEM. In addition, solar cells were fabricated and evaluated about power generation characteristics.

Keywords ：Quantum dot solar cells; Antimony selenide; Salting out; Hydrothermal synthesis; film-forming method

次世代の高効率な太陽電池として、量子ドットを活用した太陽電池が研究されている。我々は、特徴的な性質を持つ Sb_2Se_3 に着目し、コロイド量子ドット太陽電池を検討している。Sb_2Se_3 コロイド量子ドットは、水熱合成法により合成され [1)]、得られた Sb_2Se_3 コロイド量子ドット水溶液を用いて、太陽電池の作製を試みた。この Sb_2Se_3 コロイド量子ドット水溶液は、下記に示した様に$(NH_4)_2SO_4$ を用いた塩析によって、分離、精製、抽出した。これを水及びヘキサン、アセトン、クロロホルムの混合溶媒に分散させ、製膜用のコロイド溶液として調製した。これを基板上に塗布後、真空雰囲気下で蒸発させることで、均一な Sb_2Se_3 薄膜を作製した。得られた薄膜は、各種光特性、SEM による表面と断面観察で評価した。また、太陽電池セルを作製して発電特性を評価した。



1) Highly stable ethylene glycol-capped blue-emitting antimony selenide quantum dots via hydrothermal approach. D. M. Vidyadharan, N. Pullanjiyot, B. N. Meethal, S. S. Kanakkillam, S. Sadasivan, S. Swaminathan, *Applied Nanoscience* **2019**, 9, 435.

© The Chemical Society of Japan

Short-Step Synthesized Dopant-Free Spiro-Type Hole-Transporting Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells

([1]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),* [2]*Nippon Fine Chemical Co., Ltd.*) ○Nobuko Onozawa-Komatsuzaki,[1] Daisuke Tsuchiya,[2] Shinichi Inoue,[2] Atsushi Kogo,[1] Takurou N. Murakami[1]

Keywords: Perovskite solar cell; hole-transporting material; dopant free; short-step synthesis

Hole-transporting materials (HTMs) play an important role in charge extraction, interfacial recombination, and device stability in perovskite solar cells (PSCs). For example, 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (**Spiro-OMeTAD**) is one of the most frequently used HTMs. However, dopants such as lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide are required to achieve high power-conversion efficiencies (PCEs), and these dopants have been speculated to cause severe instability issues in PSCs.[1] Recently, dopant-free organic HTMs have emerged as highly desirable materials for stable and efficient n–i–p-type perovskite solar cells (PSCs); however, the literature contains relatively few reports of such dopant-free organic HTMs. In addition, the synthesis of dopant-free organic HTMs often leads to further complications. Herein, we newly synthesized spiro-type hole-transporting materials (HTMs) **SF67** and **SF71**, which are nondoped spiro-type HTMs with both halogen and *N*,*N*-dimethylamino substituents as electron-withdrawing and electron-donating groups, respectively. The advantage of **SF67** and **SF71** is that they are easy to synthesize because of their two-step synthesis starting from commercially available precursors. Compared with **Spiro-OMeTAD**, they also exhibit superior hole extraction ability. Consequently, the PCEs of devices based on **SF67** and **SF71** were 19.6% and 19.5%, respectively (Figure 1). In addition, the thermal stability of the PSCs based on nondoped **SF67** and **SF71** at 85 °C in ambient air was superior to that of a PSC based on nondoped **Spiro-OMeTAD**. Therefore, both **SF67** and **SF71** are expected to be effective as high-performance dopant-free HTMs for PSCs.

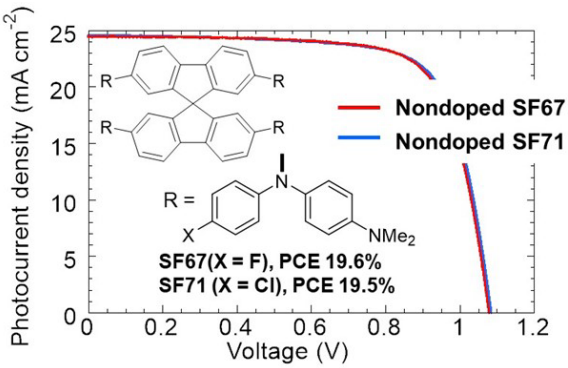


Figure1. *J-V* curves for PSCs based on nondoped **SF67** and **SF71**, recorded using backward scan.

1) P. Murugan, T. Hu, X. Hu and Y. Chene, *J. Mater. Chem. A,* **2022**, *10*, 5044.

© The Chemical Society of Japan

ペロブスカイト太陽電池におけるカリウム・チオシアン酸イオン添加の影響評価

（東京理科大工 [1]）○永田 裕樹 [1]・永田 衞男 [1]
Evaluation of the Effect of Potassium and Thiocyanate Ion Addition in Perovskite Solar Cells
([1]*Tokyo University of Science*) Hiroki Nagata,[1] Morio Nagata[1]

Perovskite solar cells can be made thinner and lighter than conventional silicon solar cells, and are attracting attention as a next-generation solar cell. On the other hand, there are still issues with power generation performance. There are reports of improving the crystal structure and stabilizing the output current by adding potassium iodide to perovskite crystals.[1)]. Here, on the subject of potassium addition, we added thiocyanate anions and other potassium compounds for comparison.
As a result, the noise in the IV curve obtained when potassium bromide was added was suppressed. Regarding the addition of bromine anions, the addition of inexpensive potassium-derived bromine is considered to be a useful tool, since the addition of lead bromide resulted in a lower efficiency.
Keywords : Perovskite Solar Cells; Additives; Doping; Renewable energy

ペロブスカイト太陽電池は、従来のシリコン型太陽電池と比較し薄膜かつ軽量に作成することが可能であり、次世代の太陽電池として注目されている。一方で発電性能にいまだ課題がある。ペロブスカイト結晶にヨウ化カリウムを添加することで、結晶構造の改善および出力電流の安定化を達成した報告がある [1)]。ここで、カリウム添加を軸にチオシアン酸アニオンや他のカリウム化合物を添加し比較検討を行った。

結果として、臭化カリウムを添加した際に得られた IV 曲線のノイズが抑制された。臭素アニオンの添加について、臭化鉛を加えた際は効率が低くなった結果を得ていることから、安価なカリウム由来の臭素添加は有用な手段であると考えられる。

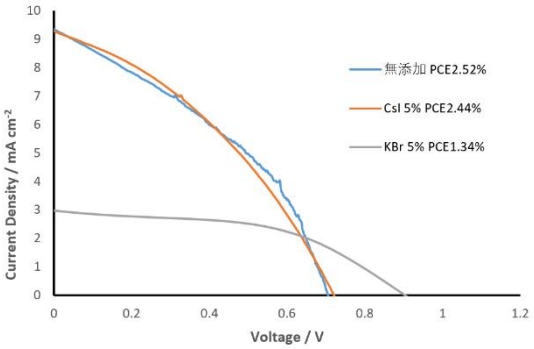


fig. 1 各サンプルの IV 曲線比較

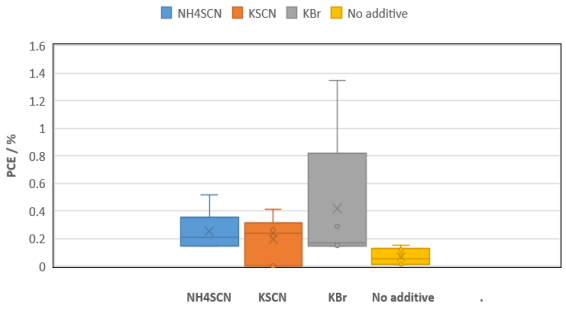


fig. 2 添加物ごとの発電効率比較

1) Tang, Z., Bessho, T., Awai, F. *et al. Sci Rep* **7**, 12183 (2017).

© The Chemical Society of Japan

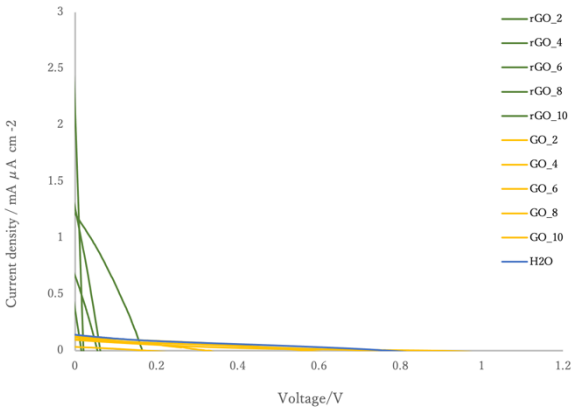
・還元型酸化グラフェンを酸化還元体に用いた色素増感型太陽電池の作製および検討

（東理大工[1]）◯二十里 文人 [1]・永田 衞男 [1]
Fabrication and Evaluation of Dye-Sensitized Solar Cells Using Reduced Graphene Oxide as Redox material([1]*Tokyo University of Science*) ◯Mondo Nijuri[1], Morio Nagata[1]

Graphene oxide (GO) is a material produced by oxidation and exfoliation of graphite, but its low electrical conductivity due to plenty oxygen-containing functional groups has been a problem. However, reduced graphene oxide (rGO), which is partially reduced from GO, improves the low electrical conductivity by decreasing the ratio of oxygen-containing groups through reduction, and the properties of GO can also be functionalized. Based on this property, we hypothesized that rGO could be optimized for the electrolytic layer of any dye-sensitized solar cell (DSSC) by controlling the redox potential (ORP) with the degree of reduction of rGO. In this study, five kinds of GO with different oxidation degree were prepared by the modified Hummers method and thermally reduced at a certain standard. Ten types of DSSC were prepared and I-V measurements were performed (Figure 2). In addition, the I-V curve of rGO depended on the degree of reduction, indicating the usefulness of controlling the degree of reduction.

Keywords: Dye Sensitized Solar Cells, Reduced Graphene Oxide, solid electrolyte, redox

酸化グラフェン(GO)は、グラファイトが酸化、剥離することによって生じる物質であるが、酸素含有基が多いことによる電気伝導率の低さが課題であった。しかし GO を部分還元した還元型酸化グラフェン(rGO)は、還元により酸素含有基の割合が低下することで低い電気伝導率が改善され、GO の性質も機能化できる。この性質から、rGO の還元度で酸化還元電位(ORP)を制御することで任意の色素増感太陽電池(DSSC)の電解層に最適な rGO を作製することが出来るのではないかと考えた。本研究では、酸化度の異なる GO を改良 Hummers 法を用いて 5 種作製し、一定基準で熱還元した。そして 10 種の DSSC を作製して I-V 測定をしたところ、電解層に rGO を導入したものは全体的に性能が向上した。また、rGO は還元度によって異なる I-V 曲線が描けたため、還元度の制御の有用性が示せた。



[1]Alvira Ayoub Arbab, Mumtaz Ali et al., Journal of Colloid and Interface Science Volume 569, **2020**,6,386-401

© The Chemical Society of Japan

固体型色素増感太陽電池における二層アナターゼ TiO_2 電極の熱処理効果

（岐阜大工）○和田諭佳・松井芽以・Shinapol Toranathumkul・杉浦隆・萬関一広
Solid-state dye-sensitized solar cells with a double-layered anatase TiO_2 electrode: effects of the sintering strategies on the electrode performance (*Faculty of Engineering, Gifu University*)
○Satoka Wada, Mei Matsui, Shinapol Toranathumkul, Takashi Sugiura, Kazuhiro Manseki

Nanostructured porous TiO_2 thin-films are promising materials owing to their potential use for the development of versatile sun-light energy conversion devices. Here we report on solid-state dye-sensitized solar cells (ss-DSSCs) using a double-layered anatase TiO_2/Z907 photoelectrode in combination with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as a hole-transport material. By using the integrated TiO_2 photoanode, the PEDOT was electrochemically polymerized as a hole conductor under visible-light irradiation in a way that the PEDOT is placed adjacent to the dye molecules. We focus on the effect of sintering strategies of the TiO_2 layers on the performance of ss-DSSCs.
Keywords : TiO_2 electrodes, Solid-state dye sensitized solar cells, Sintering, Conductive polymers

多孔質のナノ構造酸化チタン薄膜は、太陽光エネルギー変換デバイスの基盤的材料として設計自由度が高く興味深い。本研究では、二種のアナターゼ酸化チタン微粒子膜を積層し、熱処理後、Z907 色素、正孔輸送層のポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）を組み合わせ、固体型色素増感太陽電池（ss-DSSCs）を作製した。平均結晶子サイズが 4 nm (A)および 18 nm (B)の二種のアナターゼ型酸化チタンナノ粒子を FTO 基板上に A、B の順で段階的に塗布して積層膜を作製した。次のように酸化チタン層の焼結条件を 2 通り変化させた。(i)酸化チタン A、B の塗布後、両方で 500℃の熱処理を行う条件、(ii)二層目の塗布後に一度のみ 500℃の熱処理を行う条件に着目した（A の塗布後は 150℃以下の低温製膜）。Figure 1 に(ii)で作製した酸化チタン基板の SEM 像の一例を示す。酸化チタン A 層では、ナノ粒子が高密度に製膜されていることが分かった。酸化チタン/Z907 色素分子基板を用いて、光照射下で PEDOT の定電流重合を行い、金対極を形成して ss-DSSC を作製した [1]。

酸化チタン積層膜のナノ構造解析、素子の電気化学インピーダンス測定等をもとに、ss-DSSCs の高性能因子の解明を目指した。特に、焼結条件の差が発電機能に及ぼす影響について調べた。重合時間を変化させ、(ii)の光電極の素子において、フィルファクターの増大（光電変換効率の向上）につながる結果を見出した。

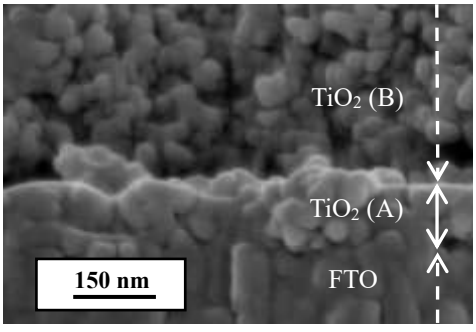


Figure 1. TiO_2 基板の断面 SEM

1) 萬関一広, 表面技術, **2015**, 66, 141

© The Chemical Society of Japan

ギ酸を生成する人工光合成システム　－リン酸カリウム電解液からのギ酸の単離－

（豊田中研）○塩澤 真人・菊澤 良弘・加藤 直彦・竹田 康彦
Artificial Photosynthesis System Producing Formic Acid - Isolation of Pure Formic Acid from a Potassium Phosphate Electrolyte - (*Toyota Central R&D Labs., Inc.*) ○Masahito Shiozawa, Yoshihiro Kikuzawa, Naohiko Kato, Yasuhiko Takeda

We are developing highly efficient large-sized artificial photosynthetic cells that reduce CO_2 to organic valuables. The newest 1 m^2-sized cell composed of an electrochemical reactor and crystalline silicon solar cells converted CO_2 to formic acid with a high solar-to-chemical energy conversion efficiency of 10.5%[1,2]. Thus, the next challenges are isolation of the produced formic acid. Figure 1 illustrates the newly developed isolation process combined with the artificial photosynthetic reaction process. Formic acid (0.02 M) dissolved in the electrolyte of 0.4 M KH_2PO_4 aqueous solution was first extracted to a mixture of tri-*n*-octylamine (TOA) and dichloromethane (DCM) by reactive extraction using a triple-series small-sized mixer-settler. Formation of a complex salt of the formic acid and TOA realized a high extraction yield of 96%. Then, the DCM was evaporated followed by distillation of the formic acid, achieving an over 90% isolation yield. The great feature of the artificial photosynthetic system is no consumption of chemicals other than the raw materials of CO_2 and water along with no generation of wastes, which is realized by cyclic use of the electrolyte, TOA, and DCM.
Keywords : Formic acid, Artificial photosynthesis, Isolation, Reactive extraction

我々は、CO_2 を還元してギ酸に変換する人工光合成セルの高効率化と大型化の両立に取り組んできた。電気化学リアクターと結晶シリコン太陽電池を組み合わせた最新の 1 m^2 サイズのセルは、10.5%の高いエネルギー変換効率でギ酸を生成した[1,2]。次の課題は、生成したギ酸の単離と、これと人工光合成セルを組み合わせたシステム化である。新たに開発した単離プロセスを Fig. 1 に示す。電解液（0.4 M KH_2PO_4 水溶液）中のギ酸（0.02 M）を、先ず、小型の三連ミキサーセトラーを用いて反応抽出した。有機塩基の一種であるトリオクチルアミン（TOA）とジクロロメタン（DCM）の混合物を抽出剤に用いることにより、ギ酸-TOA 塩が形成され、その結果 96%の高効率で抽出された。次いで、DCM を留去後、ギ酸を蒸留することにより、90%以上の収率でギ酸が単離された。この人工光合成システムの特長は、電解液、TOA、DCM を循環使用することにより、原料である CO_2 と水以外の化学物質を消費せずに、更に廃棄物なしで純粋なギ酸が生成されることである。

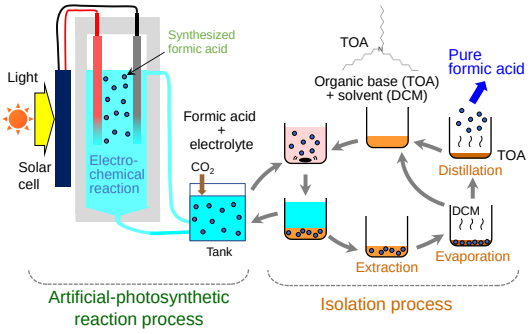


Fig.1 Pure-formic-acid-producing system consisting of an artificial-photosynthetic reaction process and an isolation process.

1) N. Kato, et al., *Joule* **2021**, *5*, 687.　2) N. Kato, et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 16031.

© The Chemical Society of Japan

デュアルアニヒレーター三重項対消滅型アップコンバージョン系の発光波長制御とプラズモン誘起効果

（日大理工）○久住川 東吉・須川晃資・大月穣
Emission wavelength control in dual annihilator-based triplet annihilation upconversion systems and plasmon-induced effects (*Collage of Science and Technology, Nihon University*)
○Tokichi Kusumikawa, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

Triplet-triplet annihilation-based upconversion (TTA-UC), which responds to external stimuli, including temperature, has been developed for the clinical tumor diagnosis. In this study, we have developed thin films based on dual annihilators (DPA and BPEA) for TTA-UC in which the emissive mode undergoes changes in response to the excitation light intensity. In the upconverted emission spectra sensitized by Pt porphyrin derivative (Fig. 1), BPEA fluorescence dominates under lower excitation intensity. Conversely, as the excitation intensity increases, DPA emission became more prominent, ultimately resulting in the dominance of DPA fluorescence. In the presentation, we will discuss the changes in emission behavior by hybridizing plasmonic metal nanoparticles with the TTA-UC thin films.

Keywords : Photon Upconversion; Triplet-triplet Annihilation; Localized Surface Plasmon Resonance

温度など外的刺激に応答する三重項対消滅型アップコンバージョン（TTA-UC）系は、悪性腫瘍などの疾患診断への応用が期待されている[1)2)]。 本発表では、2 種類の発光分子に特徴づけられる TTA-UC 薄膜を開発し、励起光強度に応答して発光種のスイッチングが誘起される新規機能を見出したので報告する。増感分子として Pt ポルフィリン誘導体（PtOEP）、発光分子として 2 種のアントラセン誘導体（DPA、BPEA）を採用した薄膜を、ポリマーをマトリックスとして作製した。Fig. 1 に示されたように、アップコンバージョン発光スペクトル（λ_{ex} = 532 nm）は、励起光強度 200 mW cm-2 時では BPEA の蛍光に支配された一方、強度の上昇と共に DPA の蛍光に由来する発光が顕在化し、16000 mW cm-2 時ではほぼ DPA の蛍光に支配された。発表では、この発光機構の詳細を述べると共に、当該 TTA-UC 薄膜にプラズモニック金属ナノ粒子を組み込んだ際の発光挙動についても言及する。

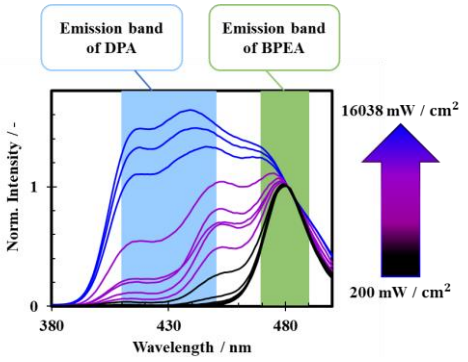


Fig. 1 Excitation power dependence of normalized upoconverted emission spectra.

1) N. Yanai *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10252.
2) Y. Wei *et al*., *Mater. Horizons,* **2021**, *8*, 606.

© The Chemical Society of Japan

内閣府エビデンスシステム（e-CSTI）の論文・特許情報を活用した環境・エネルギー関連技術の分析

（内閣府[1]）○三村 直樹[1]、面 和成[1]、池田 虎三[1]、河野 英子[1]、永井 博昭[1]、柏原 直明[1]

Trend analysis of the technologies for environment and energy by using the data of papers and patents in e-CSTI (Evidence data platform constructed by Council for Science, Technology and Innovation)

([1]Cabinet Office) ○Naoki Mimura[1], Kazumasa Omote[1], Torazo Ikeda[1], Eiko Kono[1], Hiroaki Nagai[1], Naoaki Kashiwabara[1]

In order to support the formulation of effective evidence-based science and technology policies, the Cabinet Office has been analyzing research capabilities using bibliographic information on papers and patents. In this presentation, as a specific case of analysis, we took up "perovskite solar cell," an environment- and energy-related technology, and attempted to clarify the current status of Japan's research capabilities.

Data of papers (2013-2021, 23,844,251 papers) were vectorized based on citation relationships and natural language processing of titles and abstracts. We used the K-means method to group items with close distances into 1000 clusters based on similarity in meaning and content. Furthermore, we subdivided each cluster into 10 using the same method, creating subclusters. Fig. 1 shows the yearly trends in the number of all papers in clusters that are strongly related to perovskite solar cell. At the time of our presentation, we will report on the trends of country-specific comparisons and others, based on the bibliographic information from the papers and patents.

Keywords : Big-data analysis, Data of papers, Data of patents, Technology for environment and energy

内閣府では、エビデンスに基づいた効果的な科学技術政策の立案に資するため、論文・特許の書誌情報を用いて研究力の分析を行っている。本発表では、具体的な分析事例として、環境・エネルギー関連技術である「ペロブスカイト太陽電池」を取り上げ、日本の研究力の現状を明らかにすることを試みた。

論文情報（2013 年～2021 年、23,844,251 件）は、引用関係とタイトル及びアブストラクトの意味的近接性による情報を基にベクトル化した。K-means 法を用いて距離が近いもの（内容が近いもの）同士が同じクラスタになるように、1000 個のクラスタに分割し、さらに一つのクラスタ内を同様の方法で 10 分割してサブクラスタとした。Fig.1 に、ペロブスカイト太陽電池に関連の強いクラスタ内に存在する総論文数の年毎推移を示す。発表時には、論文・特許等の書誌情報を基にした国別の時系列推移等の分析結果について報告する。

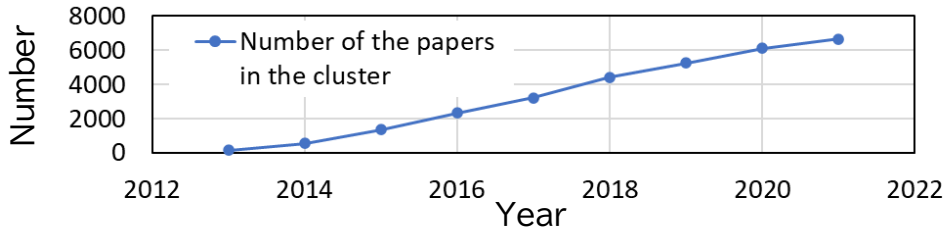


Fig.1 Time course of number of papers in the cluster involved in "perovskite solar cell"

© The Chemical Society of Japan