

Sat. Mar 20, 2021

Area 1

Academic Program [Poster] | 01. Education and History of Chemistry | Poster

[P01-2am] 01. Education and History of Chemistry
9:40 AM - 11:10 AM Area 1 (Online Meeting)

[P01-2am-01] Stability of an antibubble

○Shinichiro Harada¹ (1. Mejiro university)

[P01-2am-02] Development of teaching material to experimentally observe hydrolysis of transition metal salts.

○Daichi Jinnouchi¹, Masatada Matsuoka¹ (1. The Univ. of Fukuoka)

[P01-2am-03] Teaching Materials on Thermal Decomposition Reactions for Polystyrene

○Tadatugu Yamaguchi¹, Mayu Wakaizumi¹, Shizuka Takami² (1. Hyogo University of Teacher Education, 2. National Institute of Technology, Niihama College)

[P01-2am-04] Development of application to create molecular models for 3D printer

○Kota Dairoku¹ (1. Kitasato University)

[P01-2am-05] Chem Tube: a group of students for producing video teaching materials for chemistry experiments

○Moe Takatori¹, Koki Ohashi¹, Koichi Furutani¹, Haruka Sakaue¹, Ikuhiro Tanida¹, Shin Ono¹ (1. Dept. of Applied Chemistry, Kanazawa Inst. of Tech.)

9:40 AM - 11:10 AM

[P01-2am-06] Development and practice of ICT-based teaching materials for understanding of molecular structures using porous coordination networks

○Kayoko Kasai¹, Tomoyasu Mori¹, Ryo Omiya¹, Sayaka Tambata¹ (1. Miyagi University of Education)

9:40 AM - 11:10 AM

[P01-2am-07] Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemistry simulation: Spectroscopic properties of Mn-phenanthroline complexes

○Tugiko Takase¹, Takatoshi Kanno¹, Dai Oyama¹ (1. Fukushima Univ.)

9:40 AM - 11:10 AM

[P01-2am-08] Development of teaching materials using alginate gel and application for science fair

○Tomoya Sugikawa¹, Kousuke Kubo¹, Yumiko Takagi¹ (1. Kagawa University)

9:40 AM - 11:10 AM

[P01-2am-09] The effect of online lessons on chemistry practicum - an analysis of medical student cases

○Kiyotaka Okada¹, Kaoruko Takechi¹, Kohei Shiraishi², Haruo Matsumura¹ (1. Kindai University Faculty of Medicine, 2. Kindai University Faculty of Engineering)

9:40 AM - 11:10 AM

[P01-2am-10] Development of Distance Classes and Application for Face to face Classes in General Chemistry at College of Technology

○Hiroto Sato¹, Kozo Fukumoto², Aiko Oshio¹ (1. Kobe City College of Technology, 2. University of the Ryukyus)

9:40 AM - 11:10 AM

Academic Program [Poster] | 06. Analytical Chemistry | Poster

[P01-2pm] 06. Analytical Chemistry

1:20 PM - 2:50 PM Area 1 (Online Meeting)

[P01-2pm-01] Short-time detection of gaseous acetone combining an active method and porous glass sensor

○Kodai Ito¹, Asuya Suzuki¹, Yasuko Yamada Maruo¹ (1. Graduate school of engineering, Tohoku institute of technology)

[P01-2pm-02] pH dependence of nonanal detection chip with combines of schiff's reagent and nano porous material

○Naoto Kawamura¹, Natsumi Abe¹, Yasuko Yamada Maruo¹ (1. Graduate School of Engineering)

[P01-2pm-03] Effect of electrolyte concentration on surface oxide formation of corrole modified platinum electrode

○Keiko Miyabayashi¹ (1. Shizuoka University)

[P01-2pm-04] Degradation analysis of Celluloid

○Yuko Nishimoto^{1,2}, Yuki Aoyanagi¹, Fujio Ohishi² (1. Faculty of Science, Kanagawa Univ., 2. Research Institute for Integrated Science)

[P01-2pm-05] Development of Novel Oligothiophene-based Multiconformational Ligands of Solvent Extraction

○Atsushi Kubota¹, Shimada Yutaro¹, Yoda Takayoshi², Sakamoto Mune-aki³, Oshima Syunichi³, Suzuki Yasutada³ (1. Graduate School of Engineering, Kanazawa Inst. Tech., 2. College of Bioscience and Chemistry, Kanazawa Inst. Tech, 3. Kanazawa Institute of Technology)

[P01-2pm-06] Investigation of a novel synthetic process of 2-hydrazinobenzothiazole grafted porous silicate by amine– carboxylic acid coupling

○Yutaro Shimada¹, Syunichi Oshima², Yasutada Suzuki², Muneaki Sakamoto² (1. Graduate school of Engineering, Kanazawa inst. Tech., 2. Kanazawa Institute of Technology)

[P01-2pm-07] Synthesis and Fluorescence Property of Quinazolyllazacrowneter

○Ryuji Osako¹, Takeshi Hashimoto¹, Takashi Hayashita¹, Yumiko Suzuki¹ (1. Sophia University)

[P01-2pm-08] Evaluation of binding affinity using capillary electrophoresis for thrombin-binding DNA aptamer sequences optimized by machine learning

○Takato Inagaki¹, Naoki Tanaka¹, Kazuki Ota¹, Yuiko Handa¹, Shingo Saito¹ (1. Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

[P01-2pm-09] Screening Method for Thiabendazole in Lemons by Parallel Factor Analysis of Excitation-Emission Matrices

○Hiroshi Matsui¹, Kotaro Uchida¹ (1. Osaka Institute of Public Health)

[P01-2pm-10] Analysis of secretory regulators to elucidate the mechanism of exosome production

○Maho Nakayama¹, Daisuke Onoshima¹, Hiroshi Yukawa¹, Chitose Oneyama², Yoshinobu Baba¹ (1. Nagoya university, 2. Aichi Cancer Center)

[P01-2pm-11] *In vivo* imaging of transplanted stem cells and immune cells in bleomycin pulmonary fibrosis model (pneumonia model).

○Saho Morita¹, Hiroshi Yukawa¹, Kazuhide Sato¹, Daisuke Onoshima¹, Yoshinobu Baba¹ (1. The Univ. of Nagoya)

[P01-2pm-12] Development of airborne bacteria collection device for bioaerosol analysis

○Takaya Kawai¹, Daisuke Onoshima¹, Hiroshi Yukawa¹, Kosuke Nohira², Hongkyu Min², Yoshinobu Baba¹ (1. Nagoya university, 2. Liberaware Co., Ltd)

[P01-2pm-13] Measurement of brain tumor organoid-derived extracellular vesicles using nanowires

○Shunsuke Suzuki¹, Takao Yasui², Atsushi Natsume³, Fumiharu Ohka³, Shintaro Yamazaki³, Kosuke Aoki³, Yotaro Kitano³, Akihito Arima², Taisuke Shimada², Kazuki Nagashima⁴, Takeshi Yanagida⁴, Yoshinobu Baba² (1. School of Engineering, Nagoya University, 2. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 3. Department of Neurosurgery, Nagoya University Graduate School of Medicine, 4. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University)

[P01-2pm-14] Determination of membrane protein-specific lipids using gold nanoparticle-based method

○Supakorn Wangamnuayporn¹, Nobuaki Matsumori¹, Masanao Kinoshita¹ (1. Kyushu University)

[P01-2pm-15] Skin Sensitization Test System Using Immobilized Peptides and Photo-Labile Linker with Mass Spectrometry Analysis

○Yasutaka Samejima¹, Hiroshi Miyazaki², Yoshio Hamada¹, Kunihiko Yamashita², Kenji Usui¹ (1. Konan University, 2. Daicel Corp)

[P01-2pm-16] Analysis of vascularization effects on oxygen metabolism of a fibroblast spheroid using scanning electrochemical microscopy

○Rei Mukomoto¹, Yuji Nashimoto^{1,2,3}, Kosuke Ino³, Hitoshi Shiku^{1,3} (1. Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, 2. Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, 3. Graduate School of Engineering, Tohoku University)

[P01-2pm-17] Anion Sensing of Fluorescence Probe Based on Ion-pair Indium(III) Complex

○Koji Kubono¹, Tsuyoshi Kishigami¹, Sugiyama Takuya¹, Kashiwagi Yukiyasu², Tani Keita¹, Yokoi Kunihiko¹ (1. Osaka Kyoiku University, 2. Osaka

Research Institute of Industrial Science and Technology)

[P01-2pm-18] Designing a dipicolylamine type fluorescent probe/boronic acid modified cyclodextrin complex and detecting phosphate derivatives.

○Masakage Masuko¹, Tomotake Ashino¹, Yu Ebisawa¹, Takeshi Hashimoto¹, Takashi Hayashita¹ (1. Sophia Univ.)

[P01-2pm-19] Control of Surface Charge of Cyclodextrin Nanogels Modified with Boronic Acid for Bacteria Detection

○Yuki Iwai¹, Kouta Sagehashi¹, Takeshi Hashimoto¹, Takashi Hayashita¹ (1. Sophia University)

[P01-2pm-20] Electrochemical detection of phosphate derivatives by boronic acid type ferrocene probe/cyclodextrin complex

○Kazuhiko Yoshida¹, Maria Antonietta Casulli¹, Takeshi Hashimoto¹, Takashi Hayashita¹ (1. Sophia University)

[P01-2pm-21] Design of Prydiniumboronic Acid Probe Modified Dendrimers and Their Bacteria Discrimination Function

○Yotaro Takahashi¹, Takashi Hayashita¹, Takeshi Hashimoto¹, Asuka Yoyasu¹, Koichi Manita¹, Yota Suzuki² (1. Sophia University, 2. Waseda University)

[P01-2pm-22] A method for the detection of singlet oxygen under atmospheric conditions using a PVA film containing an ESR spin trap reagent

○Taiyu Shimoizato¹, Yukiko Takahashi¹ (1. Nagaoka University of Technology)

[P01-2pm-23] Study on reaction conditions in the amino acid analysis using reaction with phenol and hypochlorite

○Ikko Mikami¹, Shota Isono¹, Hiroshi Ijichi¹ (1. Tokai University)

Area 2

Academic Program [Poster] | 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds- | Poster

[P02-2am] 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds-

9:40 AM - 11:10 AM Area 2 (Online Meeting)

[P02-2am-01] Synthesis of piano stool type ruthenium complexes with a long alkyl chain and their behavior in water

○Misato Wakabayashi¹, Yushi Nakamura¹, Tetsuo Ohta¹, Yohei Oe¹ (1. Doshisha University)

[P02-2am-02] Application of imidazo[1,5-a]pyridine carbene bearing chiral sulfur atoms to asymmetric catlyses

○Takuya Sonoda¹, Masaya Kanamori¹, Fumitoshi Shibahara¹, Toshiaki Murai¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu University)

[P02-2am-03] Synthesis of *N*-(2-bromobenzyl)Imidazole-type NHC Coordinated PEPPSI Complexes and Their Catalytic Application

○Ren Umeda¹, Tetsuya Yamamoto¹ (1. Tokyo Denki University)

[P02-2am-04] IPent-based Imidazoline-type NHC-Coordinated Cyclometallated Palladium Complexes Catalyzed 1,2-Addition of Arylboron Compounds to Carbonyl Compounds

○Yuta Okuda¹, Tetsuya Yamamoto¹ (1. Tokyo Denki University)

[P02-2am-05] Catalysis of NHC Coordinated Cyclometalated Palladium Hydroxide Complexes

Yuta Okuda¹, Ryu Tadano¹, Minoru Shimizu¹, Tetsuya Yamamoto¹ (1. Tokyo Denki University)

[P02-2am-06] Synthesis and Catalytic Application of Palladacycle Complex with Pyridine-Carboxylate Ligand

○Yudai Kitahara¹, Minoru Shimizu¹, Tetsuya Yamamoto¹ (1. Tokyo Denki University)

[P02-2am-08] Palladium-Catalyzed Formation of α , γ -Disubstituted Allylsilanes and Application to Carbonyl Allylation

○Mayo Ishibashi¹, Yoshikazu Horino¹ (1. The Univ. of Toyama)

[P02-2am-09] Synthesis of 3-Allylindole Derivatives Using Pd-Catalyzed Reaction with P,Olefin Type Ligand

○Toshiki Yamaoka¹, Takashi Mino¹, Chihiro Masuda, Kohei Watanabe, Yasushi Yoshida¹, Masami Sakamoto¹ (1. Chiba University)

[P02-2am-10] Chiral Amine-Derived Cinnamamide Type Ligands for Pd-Catalyzed Asymmetric

Reaction

○Youhei Fujisawa¹, Takashi Mino¹, Mitsuru Hirama¹, Takumu Akiyama¹, Ryo Saito¹, Yasushi Yoshida¹, Masami Sakamoto¹ (1. Chiba University)

[P02-2am-11] Cinnamamide Type Chiral Ligands with Axial Chirality for Pd-Catalyzed asymmetric Reaction

○Kaito Koki¹, Takashi Mino¹, Kaho Takaya¹, Yasushi Yoshida¹, Masami Sakamoto¹ (1. Chiba University)

[P02-2am-12] Application of imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene with electron-donating substituent to catalyses

○Takuma Umeda¹, Yoshifuru Shibata¹, Fumitoshi Shibahara¹, Toshiaki Murai¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu University)

[P02-2am-13] α -selective Allylation of Azo Compounds Using Metallic Barium

○Masayuki Niwa¹, Akira Yanagisawa¹ (1. Chiba University)

[P02-2am-14] Asymmetric α -Cyanation of β -Ketoesters Using Chiral Tin Alkoxide Catalysts

○Yuki Hinata¹, Akira Yanagisawa¹, Takamichi Watanabe² (1. Chiba University, 2. Nippon Chemicals)

[P02-2am-15] Allylic Alkylation with Grignard Reagents Catalyzed by Zinc-*N*-Heterocyclic Carbene Complexes

○Takeshi Yamada¹, Riku Nagura¹, Ryusei Miura¹, Sentaro Okamoto¹ (1. Kanagawa Univ.)

Area 1

Academic Program [Poster] | 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry- | Poster

[P01-2vn] 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry-

4:10 PM - 5:40 PM Area 1 (Online Meeting)

[P01-2vn-01] Preparation and Photoproperties of Diphenylhexatriene Dimers

○Yoriko Sonoda¹ (1. AIST ESPRIT)

[P01-2vn-02] One-Pot Synthesis of π -Extended Pentacene via Oxidative Cross-Dehydrogenative Annulation

○Haruka Nakanishi¹, Masahiro Togo², Yuto

Yamada², Masahiro Muraoka¹, Michihisa Murata¹
(1. Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology, 2. Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology)

[P01-2vn-03] Steric and electronic effects of the dimethylborylethynyl group on arenes

○Kentaro Mishiba¹, Yuya Tanaka², Munetaka Akita² (1. Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 2. Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology)

[P01-2vn-04] Self-Assembly of 5-Boryl-2,3'-bipyridine

○Shigeharu Wakabayashi¹, Masahiro Takumi², Aiichiro Nagaki² (1. Suzuka University of Medical Science, 2. Kyoto University)

[P01-2vn-05] Development of 1,3-diphenylpropane derivatives exhibiting selective excimer emission

○Takanobu Taguchi¹, Takeshi Yamada¹, Ryuitiro Yada, Yuki Iwasaki, Sentaro Okamoto¹ (1. Kangawa University)

[P01-2vn-06] Synthesis and structures of helical aromatic ketones with multiple fused anthraquinones

○Kozue Morioka¹, Shinji Toyota¹, Eiji Tsurumaki¹, Kei Fujise (1. Tokyo Institute of Technology)

[P01-2vn-07] Flapping fluorophore bearing pyrene groups: Synthesis and photophysical properties

○Yutaka Ishikawa¹, Takuya Yamakado¹, Shohei Saito¹ (1. Kyoto University)

[P01-2vn-08] Synthesis and Optical Properties of Alkylthio Substituted 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives

○Kazumasa Ueda¹, Sakura Kawamura¹, Shinya Sugimoto¹ (1. Shizuoka University)

[P01-2vn-09] Structure and optical property of tris(naphthaleneimide)benzene

○Toshiaki Ikeda¹, Hiro Sugawara¹ (1. Tokai Univ.)

[P01-2vn-10] Synthesis and Theoretical Calculation of Terarylene with magnetic switching by Photoisomerization

○Kasei Bai¹, Kenji Higashiguchi¹, Kenji Matsuda¹ (1. Kyoto University)

[P01-2vn-11] Synthesis and properties of a fully fused 1,3,4,6-tetraphenyl-2,5-dithiapentarene

- Masato Hisada¹, Daiki SHIMIZU¹, Kenji MATSUDA¹ (1. Kyoto University)
- [P01-2vn-12] Investigating contribution of radical unit to molecular conductance with STM apparent height measurement
○Ryuto Yasui¹, Daiki Shimizu¹, Kenji Matsuda¹ (1. Kyoto University Graduate School of Engineering)
- [P01-2vn-13] Synthesis of Tetrathiafulvalene (TTF)-annulated Silicon Tetraazaporphyrin
○Mari Iguchi¹, Soji Shimizu¹, Hiroyuki Furuta¹ (1. Kyushu University)
- [P01-2vn-14] Synthesis of Cyclic Porphyrin (2.1.2.1) Oligomers
○Arisa Ueda¹, Daiki Kuzuhara¹, Noriyuki Yosimoto¹ (1. The Univ. of Iwate)
- [P01-2vn-15] The Study on the Development of a Carbon Surface Densely Modified by Aryl Groups with Molecular Recognition Sites
○Yuto Ota¹, Kazukuni Tahara² (1. Graduate School of Science and Technology, Meiji University, 2. School of Science and Technology, Meiji University)
- [P01-2vn-16] Synthesis and properties of novel aromatic compounds based on proton-electron donor and acceptor units
○Honami Inobe¹, Yasukazu Hirao¹, Takashi Kubo¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University)
- [P01-2vn-17] Borole-Embedded Polycyclic Compounds with High Lewis Acidity
○Yuki Shimizu¹, Naoki Ando¹, Shigehiro Yamaguchi^{1,2} (1. Grad. Sch. Sci, Nagoya Univ., 2. ITbM, Nagoya Univ.)
- [P01-2vn-18] Synthesis of Novel Selenophene Derivatives by Photoreaction of Selenium-substituted Arenes
○Ryoji Kishibe¹, Shunsuke Furukawa¹, Masaichi Saito¹ (1. Saitama University)
- [P01-2vn-19] Synthesis, electronic state and magnetic properties of pyrene having a stable phenoxy residues at the 4, 10-position.
○Junta AOYAMA¹, Masahiro TERAGUCHI¹, Toshiki AOKI¹, Takashi KANEKO¹ (1. Grad. Sch of Sci &Tech., Niigata Univ.)
- [P01-2vn-20] Synthesis of belt-like molecules using cis selectivity of tertiary aromatic amide and direct arylation.
○Daiki Miyamoto¹, Koji Takagi¹ (1. Nagoya Institute of Technology)
- [P01-2vn-21] Ligand effect in the nickel-catalyzed poly (hetero) arene synthesis
○Hiroyuki Fukuoka¹, Koki Susami¹, Yushin Shibuya¹, Kentaro Okano¹, Atsunori Mori² (1. Kobe University, 2. Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University)
- [P01-2vn-22] Synthesis of aminotroponimine dendrimers and their metal coordination properties
○Nakasone Takuma¹, Sato Ohki¹ (1. saitama university)
- [P01-2vn-23] Synthesis of a compound having subunits with a long C-C bond based on fluorenyl scaffold.
○Shohei FUJII¹, Tomohiko NISHIUCHI¹, Takashi KUBO¹ (1. Osaka University)
- [P01-2vn-24] Oxidation reaction of 2,2' -bis(pinacolboryl)-3,3' -biguaiazulene
○Yusei Narita¹, Ohki Sato¹ (1. saitama university)
- [P01-2vn-25] Synthesis of 2-S-substituted guaiazulenes derived from 2-iodoguaiazulene
○Michito Teratani¹, Ohki Sato¹ (1. Saitama University)
- [P01-2vn-26] Synthesis and Structures of β -Tetra-substituted 5,15-Dioxaporphyrin and Its Dication Species
○Jun Nagano¹, Soji Shimizu¹, Hiroyuki Furuta¹ (1. Kyushu University)
- [P01-2vn-27] Synthesis and properties of tryptanthrin analogues containing azulene rings
○Yuhei Nakazawa¹, Ryuta Sekiguchi², Taku Shoji², Akira Ota², Shunji Ito³ (1. Graduate School of Science and Technology Shinshu University, 2. Faculty of Science, Shinshu University , 3. Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University)
- [P01-2vn-28] Chemoselective oxidation of phosphines and phosphites to their oxides by cofactor Flavin derivatives.
○Eika Suruga¹, Ziyang Jin¹, Masahiro Kobayashi¹, Kana Yamamoto¹ (1. The Univ. of Waseda,

Graduate School of Advanced Science and Engineering)

- [P01-2vn-29] Oxidation of ($\sigma + \pi$)-Mixed Delocalized Compounds Bearing Terphenyl Skeletons
[○]Koki Takahashi¹, Shunsuke Furukawa¹, Saito Masaichi¹ (1. Saitama University)
- [P01-2vn-30] Synthesis and physical properties of new squaraine dyes substituted with 1,3-dithiole rings
[○]tsukasa murata¹, Daisuke Sakamaki¹, Taishi Oka¹, Takeshi Maeda¹, Shigeyuki Yagi¹, Hideki Fujiwara¹ (1. Osaka Prefecture University)
- [P01-2vn-31] Synthesis of BN-Embedded Corannulene Using Haloboration Reactions
[○]Naoya Okada¹, Haruka Oya¹, Hajime Gotoh¹, Soichiro Nakatsuka¹, Takuji Hatakeyama¹ (1. Kwansei Gakuin University)
- [P01-2vn-32] Development of extended TTF derivatives substituted with phenoxy radicals
[○]misuzu hattori¹, Daisuke Sakamaki¹, Hideki Fujiwara¹ (1. Osaka Prefecture University)
- [P01-2vn-33] Synthesis and Properties of Azulene-fused 1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]quinoxaline derivatives
[○]Sota Yuruka¹, Ryuta Sekiguchi¹, Taku Shoji¹, Akira Ohta¹ (1. Shinshu university)
- [P01-2vn-34] A versatile synthesis of asymmetrical naphthalene diimide molecules via stepwise condensation reaction
[○]Ryuya Ohba¹, Kenta Goto¹, Fumito Tani¹ (1. Kyushu University)
- [P01-2vn-35] Synthesis of π -extended fused carbazole derivatives by alkyne cycloisomerization
[○]Shunsuke Nakamura¹, Eiji Tsurumaki¹, Shinji Toyota¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

Area 3

Academic Program [Poster] | 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry- | Poster

[P03-2am] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-
 9:40 AM - 11:10 AM Area 3 (Online Meeting)

- [P03-2am-01] ‘Solvent-induced chirality switching’ effect in the enantioseparation of 2-chlorotropic acid by (1*R*,2*S*)-(–)-2-amino-1,2-diphenylethanol (ADPE)

[○]SRINIVAS CHANDRASEKARAN¹, HIROSE TAKUJI¹, KODAMA KOICHI¹ (1. Saitama University)

- [P03-2am-02] Structure examination of achiral amine in optical resolution of sulfoxides by the salts of achiral amine and chiral carboxylic acid.
[○]Suzuki Taichi¹, Hirose Takuji¹, Kodama Koichi¹ (1. Saitama University)
- [P03-2am-03] Role of stimulus molecules on the switching of gas inclusion in crystalline nano-cavities
 Ryosuke Miyake¹, [○]Kao Minagawa¹ (1. Ochanomizu University)
- [P03-2am-04] Synthesis and metal coordination behaviors of chiral tripeptide ligands towards introducing chirality into flexible macrocyclic complexes
[○]Shoko Tanaka¹, Akira Ando¹, Yui Sato¹, Ryosuke Miyake¹ (1. The University of Ochanomizu)
- [P03-2am-05] The synthesis of a novel oxime derivative
[○]Katsuya Uchida¹, Mitsuaki Suzuki¹ (1. The Univ. of Josai)
- [P03-2am-06] Construction and Property of Porous Structures by Cyclic Aromatic Amides
[○]Hyuma Masu¹, Asuka Saito¹, Ryo Yamakose¹, Isao Azumaya² (1. Chiba University, 2. Toho University)
- [P03-2am-07] Inclusion Ability of Salts between Tritylthiocarboxylic Acids and Amines and Their Crystal Structures
[○]Hikari Fukuda¹, Shoji Matsumoto¹, Motohiro Akazome¹ (1. Chiba University Graduate School)
- [P03-2am-08] Tubular Assembly of 3,5-Substituted Pyridine Hydrobromide Crystallized via Halogen and Hydrogen Bonding
[○]Yutaro Yamashita¹, Shohei Tashiro¹, Mitsuhiko Shionoya¹ (1. Grad. Sch. Sci., The Univ. of Tokyo)
- [P03-2am-09] X-ray observation of chiral structures induced within a porous peptide complex
[○]Bailing Zong¹, Ami Saito¹, Tomohisa Sawada^{1,2}, Makoto Fujita^{1,3} (1. Grad. Sch. Eng., The Univ. of Tokyo, 2. JST PRESTO, 3. IMS)
- [P03-2am-10] Synthesis, crystal structures and solid-state fluorescence properties of anthracene-2,3-dicarboximides with substituents on the

anthracene ring and/or on the imide N-atom

○Nagisa Kobayashi¹, Kengo Kawamoto¹, Shin-ichirou Katou¹, Takashi Kobayashi², Hiroyoshi Naito², Jun-ichi Nishida³, Takeshi Kawase³, Chitoshi Kitamura¹ (1. The University of Shiga Prefecture,, 2. Osaka Prefecture University, 3. University of Hyogo)

[P03-2am-11] Hydrogen-bonded frameworks based on dimethyldihydropyrene derivatives

○Yuna Yamaguchi¹, Ichiro Hisaki¹ (1. Osaka University)

[P03-2am-12] Hydrogen-bonded organic frameworks of pyrazinoquinoxaline derivatives with rotatable units

○Haruka Kubo¹, Ichiro Hisaki¹ (1. Osaka University)

[P03-2am-13] Construction of a hydrogen-bonded organic framework through shape-fitted assembly of non-planar π -molecule

○Mao Yamaguchi¹, Ichiro Hisaki¹ (1. Osaka University)

[P03-2am-14] Construction of hydrogen-bonded organic frameworks based on benzothiadiazole

○Ayana Moriyama¹, Ichiro Hisaki¹ (1. Osaka University)

[P03-2am-15] Construction of porous structures having perfluoro space composed of tetrahedral tetrasulfonic acids and fluorinated tritylamines and their properties.

○Takahiro Ami¹, Hiroi Sei¹, Norimitsu Tohnai¹ (1. Osaka University)

[P03-2am-16] Construction of porous structures composed of sulfonic acid having asymmetric molecular rotor unit and various amines and their physical properties

○Hirohisa Yanagikawa¹, Tetuya Miyano, Norimitsu Tohnai¹ (1. Osaka University)

[P03-2am-17] Molecular arrangement control in solid state of organic salts composed of BTBT disulfonic acid and alkylamines and their properties

○Ryota Akai¹, Ryunosuke Nishida, Norimitsu Tohnai¹ (1. Osaka University)

[P03-2am-18] Characterization of Electronic Properties of

Hexaazatriphenylene-Derivatives with Columnar Structure

○Hiroki Mori¹ (1. Kwansei Gakuin University)

[P03-2am-19] Mechanofluorochromic properties of phenylanthracene derivatives

○Tadatoshi ADACHI¹, Fumihiko KANNEN¹, Takahiro KUSUKAWA¹ (1. Kyoto Institute of Technology)

[P03-2am-20] Unusual photoinduced shape change of a crystal composed of a diarylethene with dodecyl groups.

○Takuya Higashiguchi¹, Daichi Kitagawa¹, Seiya Kobatake¹ (1. Osaka City Univ.)

[P03-2am-21] Photomechanical behavior of crystals consisting of diarylethenes with perfluoroalkyl groups

○Takafumi Mizuguchi¹, Daichi Kitagawa¹, Seiya Kobatake¹ (1. Osaka City Univ.)

[P03-2am-22] Self-assembly and defect multiplication of diarylethene chiral microcrystals by sublimation process

○Ryo Nishimura¹, Yohei Hattori¹, Hiroyuki Mayama², Masakazu Morimoto³, Akiko Sekine⁴, Satoshi Yokojima⁵, Shinichiro Nakamura⁶, Kingo Uchida¹ (1. Ryukoku Univ., 2. Asahikawa Med. Univ., 3. Rikkyo Univ., 4. Tokyo Tech, 5. Sch. Pharm., TUPLS, 6. RIKEN)

[P03-2am-23] Regulation of molecular arrangements and photoluminescence properties of charge-transfer crystals with tetracyanobenzene and organic salts composed of anthracene disulfonic acid and amines

○Yo Kinoshita¹, Norimitsu Tohnai², Yumi Nakajima² (1. Osaka Univ., 2. Ooka Univ.)

[P03-2am-24] Photodimerization of Tetraaryl[3]cumulenes and Crystallization-induced Emission of the Dimers

Keita Hoshi¹, Shoko Ueta¹, Tetsuro Katayama^{1,2}, Akihiro Furube^{1,2}, Keiji Minagawa¹, Yasuhiko Kawamura¹, Yasushi Imada¹, ○Fumitoshi Yagishita^{1,2} (1. Tokushima Univ., 2. Institute of Post-LED Photonics, Tokushima Univ.)

[P03-2am-25] Structure and Chiroptical Property of Supramolecular Gels Formed by Carbamoylated Riboflavin and Optically Active Melamine Derivatives

- Yuta Teranishi¹, Ryo Kozako², Hiroki Iida^{1,2} (1. Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, 2. Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University)
- [P03-2am-26] Formation of gels by conjugated oligomers - CNTs composite and application to chemical sensors
○Denta Kimpara¹, Naoya Adachi¹ (1. Tokyo Denki University Graduate School)
- [P03-2am-27] Oxoacid recognition of a diamidine having a tetraphenylethylene unit with a rotationally restricted phenyl group
○Maho YAMAGUCHI¹, Ayaka NAKAGAWA¹, Takahiro KUSUKAWA¹ (1. Kyoto Institute of Technology)
- [P03-2am-28] Hydrostatic-Pressure Effects on Fluorescein-Polylysine Conjugates
○Soshi Wakako¹, Kotoe Nakasha¹, Keiichi Nakagawa^{2,3}, Gaku Fukuhara^{1,3} (1. Tokyo Institute of Technology, 2. The University of Tokyo, 3. JST-PRESTO)
- [P03-2am-29] Synthesis of Conjugated Compounds with Urea Bond as Recognition Site and Application to Fluorescent Chemical Sensors
○Shoki Takano¹, Naoya Adachi¹ (1. Tokyo Denki University Graduate School)
- [P03-2am-30] Acid-triggered Mechanochromic Luminescence of Pyridyl-substituted Imidazole Derivatives
○Rikuto KUBOTA¹, Yanqiu YUAN¹, Ryohei YOSHIDA¹, Suguru ITO¹ (1. Yokohama National University)
- [P03-2am-31] Development and functions of a supramolecular photocatalyst induced by self-assembly of a rhodamine dye
○Satomi Hagio¹, Hajime Shigemitsu¹, Tomoe Tamemoto¹, Youhei Tani¹, Toshiyuki Kida¹ (1. Osaka university)
- [P03-2am-32] Synthesis of α -cyclodextrin dimers bearing plural aromatic linkers and evaluation of their inclusion ability.
○Keigo Nakamura¹, Hajime Shigemitsu¹, Toshiyuki Kida¹ (1. Osaka University)
- [P03-2am-33] Self-Aggregates of Chlorophyll Derivatives Possessing Alkyl Groups on Rings I and IV
○Takuma Yoshiyama¹, Ryo Inoue¹, Daiki Tsutsui¹, Tomohiro Miyatake¹ (1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.)
- [P03-2am-34] Solid-state optical properties of free-base chlorins
○Yuki Nagaoka¹, Ryo Inoue¹, Tomohiro Miyatake¹ (1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.)
- [P03-2am-35] Synthesis of carbazole-based ligands for a photo- and redox-active coordination cage
○Yugo Kawaguchi¹, Yukari Tamura¹, Hiroki Takezawa¹, Makoto Fujita¹ (1. The University of Tokyo)
- [P03-2am-36] Evaluation of Cavitand-Driven Au-Catalysis for Selective Hydration of Internal Alkynes
○Tomoyuki Maruyama¹, Tetsuo Iwasawa¹ (1. Ryukoku University)
- [P03-2am-37] Chirality-Amplification Sensing with Dynamic Oligomer Duplex
○Amane Homma¹, Gaku Fukuhara^{1,2} (1. Tokyo Institute of Technology, 2. JST-PRESTO)
- [P03-2am-38] Synthesis and Complexation Properties of a Host Having 2-Phenyl-1,3-benzodithiolium Units as Molecular Recognition Sites.
○Yuya Hayashi¹, Akira Ohta¹ (1. Shinshu University)
- [P03-2am-39] Cyclen-Containing Cylindrical Cryptand/Silver Complexes for Controlling Inclusion Ability to Alkyl Diamines
○Akihiro Otsuka¹, Lee Eunji², Ju Huiyeong¹, Mari Ikeda³, Shunsuke Kuwahara¹, Yoichi Habata¹ (1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)
- [P03-2am-40] Synthesis of Polycatenane
○Kohei MAKI¹, Nobuhiro Kihara¹ (1. Kanagawa University)

Area 2

Academic Program [Poster] | 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds- | Poster

[P02-2pm] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

1:20 PM - 2:50 PM Area 2 (Online Meeting)

[P02-2pm-01] Synthesis and Optical Properties of Novel Chiral Compounds Based on V-shaped Bianthracene

○Riki Sawamura¹, Makoto Miyasaka¹ (1. Graduate School of Engineering, Tokyo Denki Univ.)

[P02-2pm-02] Synthesis and Properties of Kekulene Derivatives

○Hiroki Iwabuchi¹, Daiki Kuzuhara¹ (1. Iwate University)

[P02-2pm-03] A Study on the Synthesis of Benzo[3,4]cyclobuta[1,2]thiophenes

○Koki Koyama¹, Kazukuni Tahara² (1. Graduate School of Science and Technology, Meiji University, 2. School of Science and Technology, Meiji University)

[P02-2pm-04] Synthesis and Optical Properties of Pyrene-Containing [5]Helicene

○Kazuki Ishibashi¹, Makoto Miyasaka¹ (1. Tokyo Denki University)

[P02-2pm-05] Synthesis and Chiroptical properties of [n]helicene-like compounds

○Akari Ito¹ (1. Tokyo Denki University)

[P02-2pm-06] Computational Study for the Aromatic Nucleophilic Substitution of 4-Dimethylamino-3-trifluoroacetylquinoline with Various Nucleophiles

Norio Ota¹, Souma Nakagawa¹, Yasuhiro Kamitori¹, Etsuji Okada¹ (1. Kobe University)

[P02-2pm-07] Synthesis of a novel benzodiazepine

○Haruka Kaneko¹, Mitsuaki Suzuki¹, Junki Tomita² (1. Josai University, 2. Josai University Instrumental Analysis Center)

[P02-2pm-08] Novel Preparation of 2,5-Diarylpyrroles through 1,5-HAT of Imino-nitrogen-centered radicals

○Momoko Nakamura¹, Hideo Togo¹ (1. Chiba University)

[P02-2pm-09] Synthesis of Multi-functional Azoles via 2-Selective Direct C-H Bond Arylation of 4,5-Dibromoazoles towards Development of Functional Materials

○Haruna Inuma¹, Syoma Katayama¹, Fumitoshi Shibahara¹, Toshiaki Murai¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu University)

[P02-2pm-10] Synthesis of π -extended asymmetric

azaBODIPYs using nitroso bicyclopyrrole

○Ryota Mori¹, Yukinori Kobayashi¹, Minenari Asakura¹, Makoto Roppongi², Satoshi Ito¹ (1. Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University, 2. Center for Industry-University Innovation Support of Utsunomiya University)

[P02-2pm-11] Synthesis of BenzoBODIPYs with substituents at fused rings

○Hideyuki Asahina¹, Minenari Asakura, Makoto Roppongi¹, Satoshi Ito¹ (1. The Univ. of Utsunomiya)

[P02-2pm-12] Synthesis of p-Extended BODIPY Derivatives Possessing Alkynyl Substituents

○Yuma Sato¹, Masatoshi Ishida¹, Hiroyuki Furuta¹ (1. Kyushu University)

[P02-2pm-13] Synthesis and elucidation of properties of nitrogen-containing bidentate ligands having a thiazole ring as a core structure and their boron complexes

○Kiyono Matsuoka¹, Khurnia Krisna Puji Pamungkas¹, Toshiaki Murai¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu University)

[P02-2pm-14] Modified Synthesis of Iododihydropyrrole by Iodine-mediated Cyclization

○Ryohei Nakada¹, Motohiro Akazome¹, Shoji Matsumoto^{1,2} (1. Chiba University Graduate School, 2. Mitsui Chemicals, Inc.)

[P02-2pm-15] Practical Synthesis of Deuterium Labeled Indoles

○Kazuki Arai¹, Takeshi Yamada¹, Rie Nakagawa¹, Sentaro Okamoto¹ (1. Kanagawa University)

[P02-2pm-16] The elucidation for thermal stability in atropisomers of substituted carbazole dimer linked by N-N bond

○Toshifumi Kobayashi¹, Fumitaka Ishiwari², Takanori Fukushima³, Kengo Hanaya¹, Takeshi Sugai¹, Shuhei Higashibayashi¹ (1. Keio University, 2. Osaka University, 3. Tokyo Institute of Technology)

[P02-2pm-17] Reaction of N-sulfonyl-1,2,3-triazole with β -Diketone

○Takuya Koizumi¹, Yuto Yabuchi¹, Yuki Sakai¹, Taiga Fujimoto¹, Ryoto Itani¹ (1. Kobe City College of Technology)

[P02-2pm-18] Novel Preparation of 5-Iodoxazoles and

Derivatization

○Aya Saito¹, Hideo Togo¹ (1. Chiba University)

[P02-2pm-19] Preparation of Benzothiazole Derivatives from 2,2'-Dithiodianilines under Copper Catalyst

○Keisuke Minami¹, Maki Minakawa¹ (1. Yamagata University)

[P02-2pm-20] Studies on Mechanism of Substrate Selectivity in Asymmetric Michael Addition Reaction Using Thiazolium Ionic Liquid Catalysts

○Shunsuke Kimura¹, Satoshi Kitaoka², Yuichi Ishikawa¹, Kaoru Nobuoka¹ (1. Oita Univ., 2. Kindai Univ.)

[P02-2pm-21] Novel One-Pot Preparation of 4-Iodoisoquinolines and 3-Iodopyrroles with I₂ via Iodocyclization

○Hiroki NARUTO¹, Kaho Shibasaki¹, Hideo Togo¹ (1. Chiba University)

[P02-2pm-22] Novel Preparation of 1,3-Diaryliisoquinolines with Aryl 2-Iodophenyl Ketones

○Kaho SHIBASAKI¹, Hideo Togo¹ (1. Chiba University)

[P02-2pm-23] Novel Preparation of 6-Substituted Phenanthridines Through Beckmann Rearrangement

○Kohei Nakamura¹, Moriyama Katsuhiko¹, Hideo Togo¹ (1. The Univ. of Chiba)

[P02-2pm-24] Novel Preparation of 6-Substituted and 6-Unsubstituted Phenanthridines Using DIH and Its Derivatization

○Kei Yanai¹ (1. Chiba University)

[P02-2pm-25] Aerobic Oxidative Benzimidazole Ring Formation from Benzylamine and Phenylenediamine Using Riboflavin Derivative as an Organophotocatalyst

○Yuta Shiogai¹, Hiroki Iida^{1,2} (1. Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, 2. Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University)

[P02-2pm-26] Preparation and fluorescent properties of imidazopyridine based ionic liquids

○Ryo Nozoe¹, Kaoru Nobuoka², Satoshi Kitaoka¹

(1. Kindai Univ., 2. Oita Univ.)

[P02-2pm-27] Tetraphenylporphyrin preparation in the Acidic deep eutectic solvents

○Maho Motohiro¹, Kaoru Nobuoka², Satoshi Kitaoka¹ (1. Kindai Univ., 2. Oita Univ.)

[P02-2pm-28] Synthesis of Tetrabenzoporphyrins with substituents at fused rings

○Kenta Horikoshi¹, Minenari Asakura, Makoto Roppongi¹, Satoshi Ito¹ (1. The Univ. of Utsunomiya)

[P02-2pm-29] Synthetic Studies of an Aromatic Norcorrole Phosphine Complex

○Yuta Jun-i¹, Yoshiyuki Mizuhata¹, Norihiro Tokitoh¹ (1. Institute for Chemical Research, Kyoto University)

[P02-2pm-30] Dynamic Control of Axial Chirality of Nicotinamides by Chiral Salt Formation

Takumi Nakamura¹, Momoka Hosaka¹, Hiroki Tsurusaki², Yasushi Yoshida¹, Takashi Mino¹, Masami Sakamoto¹ (1. Graduate School of Engineering, Chiba Univ., 2. The Univ. of Chiba)

[P02-2pm-31] Influence on Counter Anion of Cyclic Thioamidium Salts by Introduction Oxygen Functional Substituent in Iodine-mediated Cyclization of *o*-Ethynylthiobenzamide

○Takuto Nagamatsu¹, Motohiro Akazome¹, Shoji Matsumoto¹ (1. Chiba University Graduate School)

Area 3

Academic Program [Poster] | 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds- | Poster

[P03-2pm] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

1:20 PM - 2:50 PM Area 3 (Online Meeting)

[P03-2pm-01] Mizoroki-Heck Reaction in water using thermo-responsive polymer micelles

○Rikito Arai¹, Noriyuki Suzuki¹, Yuko Takeoka¹, Masahiro Rikukawa¹, Fu-yu Tsai² (1. Sophia University, 2. National Taipei University of Technology)

[P03-2pm-02] Development of Environmentally-Benign Catalytic Enantioselective Michael Addition using β -Amido Allylboronate

- Tetsuya Sengoku¹, [○]Takuto Kajihara¹, Mari Inaba¹, Yuma Asano¹, Hidemi Yoda¹ (1. Shizuoka University)
- [P03-2pm-03] Development of new synthetic method for lactam derivatives based on amide allylation.
Tetsuya Sengoku¹, [○]Ayaka Takano¹, Hidemi Yoda¹ (1. Shizuoka University)
- [P03-2pm-04] Development of catalytic enantioselective amide allylation of imine derivatives in water
Tetsuya Sengoku¹, [○]Mitsuo Wada¹, Wataru Anze¹, Hidemi Yoda¹ (1. Shizuoka University)
- [P03-2pm-05] Efficient synthesis of bay-monobrominated perylene diimides
Keisuke Fujimoto¹, Kentaro Uchida¹, Mayuko Nakamura¹, [○]Masaki Takahashi¹ (1. Shizuoka University)
- [P03-2pm-06] Total Optical Resolution of Scuccinimides using Crystal Chirality
Kazutaka Sanada¹, Kazuki Nishihata¹, Yasushi Yoshida¹, Takashi Mino¹, Shinichi Suzuki², [○]Masami Sakamoto¹ (1. Chiba University, 2. Yokohama University of Pharmacy)
- [P03-2pm-07] *tert*-Butyltetramethylguanidine-Promoted Synthesis of Butyl Carbamate from Ammonium Carbamate and Butyl Bromide
[○]Masatoshi Mihara¹, Taiga Nozaki², Kengo Hyodo², Takeo Nakai¹, Takatoshi Ito¹ (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2. Faculty of Science and Engineering, Kindai University)
- [P03-2pm-08] Three Components Condensation Reaction of 1-Methylamino-2,4-bis(trifluoroacetyl)naphthalene with Aldehydes and Aqueous Ammonia: Synthesis of Novel Fluorine-Containing Dihydrobenzoquinazolines
Souma Nakagawa², [○]Etsuji Okada¹ (1. Graduate School of Engineering, Kobe University, 2. Faculty of Engineering, Kobe University)
- [P03-2pm-09] Synthesis of Novel Fluorine-Containing Dihydrobenzoquinazolines Starting from 1-Methylamino-2-trifluoroacetylnaphthalene
[○]Mayuko Nozawa¹, Souma Nakagawa¹, Etsuji Okada² (1. Faculty of Engineering, Kobe University, 2. Graduate School of Engineering, Kobe University)
- [P03-2pm-10] A Facile Synthetic Method for Novel Trifluoromethylated Dihydrobenzoquinazolines
[○]Takumi Mitsuhashi¹, Souma Nakagawa¹, Etsuji Okada² (1. Faculty of Engineering, Kobe University, 2. Graduate School of Engineering, Kobe University)
- [P03-2pm-11] Construction of consecutive tetra-substituted stereogenic centers by asymmetric oxazolones addition reaction to 2*H*-azirines
[○]Kazuki Fujita¹, Masataka Miura¹, Shuichi Nakamura¹ (1. Nagoya Institute of Technology)
- [P03-2pm-12] Development of Regioselective Catalyst Using Hydrogen Bonding between Amides
[○]Joto Yabe¹, Nobuhiro Kihara¹ (1. Kanagawa university)
- [P03-2pm-13] Inclusion Behavior of Unsaturated Thiacrown Ethers possessing Benzene Rings and *cis*-Double Bonds with Fullerenes
[○]Mizuki Takasugi¹, Kazunori Hirabayashi¹, Masahiro Kako², Takeshi Akasaka^{1,3}, Toshio Shimizu¹ (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Univ. of Electro-Commun., 3. Foundation for Advancement of International Science)
- [P03-2pm-14] Development of Giese-type reaction using sulfone derivatives under metal-free visible-light conditions
Tetsuya Sengoku¹, [○]Daichi Ogawa¹, Haruka Iwama¹, Hidemi Yoda¹ (1. Shizuoka University)
- [P03-2pm-15] Studies on Intramolecular Interaction between Selenium and Fluorine Atoms of Aryl Selenoesters
[○]Kiyoto Taguchi¹, Dai Sawayanagi¹, Soushi Miyazaki¹, Osamu Niyomura¹ (1. Chubu University)
- [P03-2pm-16] Synthesis of Luminescent Lanthanide Complexes with Soft Ligands
[○]Michiko Suzuki^{1,2}, Eiko Mieda¹, Hiroyuki Miyake¹, Satoshi Shinoda¹ (1. Osaka city

- university, 2. Central Techno Corporation)
- [P03-2pm-17] Sc(OTf)₃-catalyzed Direct Cyclization of Aromatic Thiols with Diols for Preparation of Thiopyran Derivatives
 ○Yuya Sato¹, Maki Minakawa¹ (1. Yamagata University)
- [P03-2pm-18] Chiral phase-transfer catalyzed asymmetric synthesis of α -amino thioesters
 ○Reina Kasuya¹ (1. Graduated school of engineering, Chiba university)
- [P03-2pm-19] Synthesis and Reactions of Aminogermanes Having a Bulky Substituent
 ○Kazuaki Kanda¹, Mariko Yukimoto¹, Norihiro Tokitoh¹ (1. Institute for Chemical Research, Kyoto University)
- [P03-2pm-20] Synthesis and Reaction of Silicon Compounds Bearing 2,3,6,7,12,13-Hexamethyltriptycyl Group
 ○Yuuka Teratoko¹, Nishino Ryohei¹, Mao Minoura¹ (1. Coll. Sci., Rikkyo Univ.)
- [P03-2pm-21] Synthetic of stable silylene based imidazo[1,5-a]pyridine structure
 ○Ayano Naka¹, Fumitoshi Shibahara¹, Toshiaki Murai¹ (1. Faculty of EngiFaculty of Engineering, Gifu University)
- [P03-2pm-22] Substitution reaction of phosphinic acid esters having a binaphthyl group with carbon nucleophiles via chirality transfer
 ○Masashi YAMASHITA¹, Syunya ONO¹, Toshiaki MURAI¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu University)
- [P03-2pm-23] Silica-Catalyzed Carboxylative Cyclization of Propargylic Amines with CO₂
 ○Hideaki Matsuo¹, Jun-Chul Choi¹, Ken-ichi Fujita¹ (1. AIST)
- [P03-2pm-24] Addition-Cyclization of Trifluoromethyl alkynes and Propargylic Alcohols
 ○Miyuki Ishizaka¹, Sugiishi Tsuyuka¹, Amii Hideki¹ (1. Gunma University)
- [P03-2pm-25] Enantioselective Vinylogous Mannich-type Reaction of Acyclic Vinylketene Silyl Acetals with Acyclic Ketimines
 ○Kazuki Ogura¹, Shuichi Nakamura¹ (1. Nagoya Insitute of Technology)
- [P03-2pm-26] Development of asymmetric synthesis of chiral amines using novel types of

activating groups for imines

○Yusuke Oyamada¹, Kazuto Inaba¹, Shuichi Nakamura¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

- [P03-2pm-27] Synthesis of 10-substituted 9-aminoanthracenes and its application for cancer cell imaging
 ○Shotaro Yamagishi¹, Takahisa Yamaura¹, Makoto Itakura¹, Hideyo Matsuzawa¹, Go Kagiya¹, Fumitaka Kawakami¹, Hiroko Maruyama¹, Yosuke Uchiyama¹ (1. Kitasato University)

Area 2

Academic Program [Poster] | 18. Polymer | Poster

[P02-2vn] 18. Polymer

4:10 PM - 5:40 PM Area 2 (Online Meeting)

- [P02-2vn-01] Synthesis of polyamide by reaction of trehalose derivative having two carboxyl groups and trehalose derivative having two amino groups
 ○Minagi Akazawa¹ (1. Chiba Institute of Technology)
- [P02-2vn-02] Nickel catalyzed cycloaddition polymerization of 1,6-diynes
 ○Yusaku Okabe¹, Takeshi Yamada¹, Sentaro Okamoto¹ (1. Kanagawa University)
- [P02-2vn-03] Oxidation-Triggered Self-Degradation of Polyurethane
 ○tsukushi shibuya¹, nobuhiro kihara¹ (1. kanagawa university)
- [P02-2vn-04] Transformation of dendralenes into stilbene-type conjugated compounds via thiol-ene reactions
 ○Munemoto Masayuki¹, Toshio Koizumi¹, Shinichi Yamamoto¹, Yuichiro Tokoro¹ (1. Department of Applied Chemistry, National Defense Academy,)
- [P02-2vn-05] Synthesis of amphiphilic block copolymer having cyano-substituted phenylene-vinylene structure by postfunctionalization
 ○Shin-ichi Yamamoto¹, Hajime Hayama¹, Yuichiro Tokoro¹, Shotaro Hayashi², Toshio Koizumi¹ (1. National Defense Academy of Japan, 2. Kochi Univ. of Tech.)
- [P02-2vn-06] Synthesis of donor and acceptor derivatives

with diacetylene bonds

○Ryoko Arai¹, Kazuki Saito¹, Sadafumi Nishihara², Yoko Tatewaki¹ (1. The University of agriculture and technology, 2. Hiroshima University)

[P02-2vn-07] Syntesis amd Characterization of New Biocompatible Materials by Graft Polymerization of NIPAM and MEA on EVAL
○Rikiya Sato¹, Hiroki Nishizaki¹, Sako Nagaoka¹, Takumi Kaneko¹ (1. Yamagata University)

[P02-2vn-08] Relationship Between Polar Molecules and Liquid Crystal Formation in Liquid-Crystalline Polymeric Systems
○Shogo Nakagawa¹, Masanori Nata², Seiji Ujiie² (1. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ., 2. Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ.)

[P02-2vn-09] Thermal Properties and Orientational Behavior of Ionic Liquid Crystals Having Hydrophilic Polymer Backbone
○Ayaka Mitsutake¹, Shogo Nakagawa², Yuko Iwami¹, Seiji Ujiie¹ (1. Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ.)

[P02-2vn-10] Preparation of Modified Mesogenic Polyurethanes by adding Polar Molecules and Their Liquid Crystal Formation
○Ryo Kurahashi¹, Masanori Nata², Seiji Ujiie² (1. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ., 2. Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ.)

[P02-2vn-11] Liquid Crystal Behavior of Copolyurethanes obtained from two distinct mesogenic diols
○Riku Kawahara¹, Ryo Kurahashi², Masanori Nata¹, Seiji Ujiie¹ (1. Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ.)

[P02-2vn-12] Preparation of a hybrid of Poly(methyl methacrylate) with chain ends modified with methacrylic acid and titania
○Minami Kubodera¹, Haruki Kato¹, Shuta Hara¹, Shigeru Shimizu¹, Hiroki Ikake¹ (1. Nihon University)

[P02-2vn-13] Incorporation of a thiol compound into polyion complexes consisting of salmon milt DNA and quaternary ammonium cation and preparation of their microparticles with disulfide bonds
○Yuki Okuyama¹ (1. Chiba Institute of Technology)

[P02-2vn-14] Specific aggregation of polyacrylamide by

the addition of metal ions

Yusuke Kiuchi¹, Yuichiro Kobayashi¹, Aki Goto¹, Hiroyasu Yamaguchi¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University)

[P02-2vn-15] Synthesis of deuterated polymers compatible with long wavelength optical communication
○Leo Fujita¹, Shin-ichiro Isobe¹, Tomoyuki Hirayama¹ (1. Kyushu Sangyo University)

[P02-2vn-16] Research on the development of polycarbonate for POF that can be adapted to long wavelength optical communication
○Shiori Tokuyasu¹, Shin-ichiro Isobe¹, Tomoyuki Hirayama¹ (1. Kyushu Sangyo University)

[P02-2vn-17] Research on imparting low thermal expansion to photosensitive transparent epoxy resin
○kai genta¹, Shin-ichiro Isobe¹, Tomoyuki Hirayama¹ (1. Kyushu Sangyo University)

[P02-2vn-18] Effect of curing conditions of photosensitive epoxy resin on reactivity
○tsubasa kojima¹ (1. Kyushu Sangyo University Graduate School)

[P02-2vn-19] Synthesis and magnetic properties of a poly(anthrylacetylene) with galvinoxyl residues in the side chain
○Yuki Chika¹, Masahiro Teraguchi¹, Toshiki Aoki¹, Takashi Kaneko¹ (1. Grad. Sch. of Sci. & Tech., Niigata Univ.)

[P02-2vn-20] Development of polymer membranes which contains host molecules with the ability to recognize p-nonylphenol
○Yuma Saitou¹, Shogo Nakajima¹, Kumiko Sato¹, Yasuaki Kikuchi¹ (1. NIT, Hachinohe College)

[P02-2vn-21] Development of polymer membranes which contains host molecules with the ability to recognize bisphenol A
○Shogo Nakajima¹, Yuma Saitou¹, Kumiko Sato¹, Yasuaki Kikuchi¹ (1. NIT, Hachinohe College)

[P02-2vn-22] Preparation and properties of the cellulose hydrogel from garlic disposal parts
○Rio Taguchi¹, Hannah Elizabeth Galbreath¹, Kumiko Satou¹, Yasuaki Kikuchi¹ (1. National Institute of Technology, Hachinohe College)

[P02-2vn-23] Study on the creation of alkaline stable anion exchange membranes

○Harufumi Takamatsu¹, Kimio Yoshimura²,
Akihiro Hiroki², Yasunari Maekawa² (1. Gunma
University Graduate School, 2. QST)

[P02-2vn-24] Development of PNIPAAm nanofibers mixed
with functional materials for highly
adsorbed or drug release materials

○Satoru Tsuno¹, Takao Aoyagi¹, Toru Hoshi¹ (1.
The Univ. of Nihon)

[P02-2vn-25] Electronic structure control of IrO₂ using
conjugated polymer for water splitting
reaction

○Yusaku Asai¹, Badam Rajashekar¹, Noriyoshi
Matsumi¹ (1. Japan Advanced Institute of
Science and Technology)

[P02-2vn-26] Novel poly(borosiloxane) as self-healing
binder for silicon anode in Li ion secondary
batteries

○Krishna Prasad Gannavarapu¹, Rajashekar
Badam¹, Noriyoshi Matsumi¹ (1. Japan
Advanced Institute of science and Technology)

[P02-2vn-27] BIAN based covalent organic framework for
Lithium ion battery applications.

○Bharat Srimitra Mantripragada¹, Rajashekar
Badam¹, Noriyoshi Matsumi¹ (1. Japan
Advanced Institute of Science and Technology)

[P02-2vn-28] Synthesis and properties of novel cross link
polybenzimidazole based on spiro
framework

○Tomoki Asano¹, Makoto Miyasaka¹ (1. Tokyo
Denki University)

[P02-2vn-29] Synthesis of vinyl polymer incorporating
conjugate disodium terephthalate into *m*-
terphenyl skeleton and evaluation of its
electrode material

○Yui Kawabe¹, Makoto Miyasaka¹ (1. Tokyo
Denki University)

[P02-2vn-30] Boron containing bio-based polymer for
lithium ion battery application

○Anusha Pradhan¹, Miyairi Ryoya¹, Rajashekar
Badam¹, Noriyoshi Matsumi¹ (1. Japan
Advanced Institute of Science and Technology)

[P02-2vn-31] Synthesis of reactive polymers capable of
introducing ligands suitable for selective
recovery of platinum group metals

○Naoya Kaneko¹, Masayuki Nakagawa¹, Takashi
Karatsu¹, Tatsuo Taniguchi¹, Hirokazu Narita²,

Ryuhei Motokawa³ (1. Chiba University, 2.
Advanced Industrial Science and Technology, 3.
Japan Atomic Energy Agency)

[P02-2vn-32] Hybrid photoalignment of liquid crystalline
polymer films with Schiff base and
phenylbenzoic acid side groups

○Takehiro Uematsu¹, Nanaka Doi¹, Mizuho
Kondou¹, Nobuhiro Kawatsuki¹ (1. University of
Hyogo)

[P01-2am] 01. Education and History of Chemistry

Sat. Mar 20, 2021 9:40 AM - 11:10 AM Area 1 (Online Meeting)

[P01-2am-01] Stability of an antibubble○Shinichiro Harada¹ (1. Mejiro university)**[P01-2am-02] Development of teaching material to experimentally observe hydrolysis of transition metal salts.**○Daichi Jinnouchi¹, Masatada Matsuoka¹ (1. The Univ. of Fukuoka)**[P01-2am-03] Teaching Materials on Thermal Decomposition Reactions for Polystyrene**○Tadatugu Yamaguchi¹, Mayu Wakaizumi¹, Shizuka Takami² (1. Hyogo University of Teacher Education, 2. National Institute of Technology, Niihama College)**[P01-2am-04] Development of application to create molecular models for 3D printer**○Kota Dairoku¹ (1. Kitasato University)**[P01-2am-05] Chem Tube: a group of students for producing video teaching materials for chemistry experiments**○Moe Takatori¹, Koki Ohashi¹, Koichi Furutani¹, Haruka Sakaue¹, Ikuhiro Tanida¹, Shin Ono¹ (1. Dept. of Applied Chemistry, Kanazawa Inst. of Tech.)

9:40 AM - 11:10 AM

[P01-2am-06] Development and practice of ICT-based teaching materials for understanding of molecular structures using porous coordination networks○Kayoko Kasai¹, Tomoyasu Mori¹, Ryo Omiya¹, Sayaka Tambata¹ (1. Miyagi University of Education)

9:40 AM - 11:10 AM

[P01-2am-07] Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemistry simulation: Spectroscopic properties of Mn-phenanthroline complexes○Tsugiko Takase¹, Takatoshi Kanno¹, Dai Oyama¹ (1. Fukushima Univ.)

9:40 AM - 11:10 AM

[P01-2am-08] Development of teaching materials using alginate gel and application for science fair○Tomoya Sugikawa¹, Kousuke Kubo¹, Yumiko Takagi¹ (1. Kagawa University)

9:40 AM - 11:10 AM

[P01-2am-09] The effect of online lessons on chemistry practicum - an analysis of medical student cases○Kiyotaka Okada¹, Kaoruko Takechi¹, Kohei Shiraishi², Haruo Matsumura¹ (1. Kindai University Faculty of Medicine, 2. Kindai University Faculty of Engineering)

9:40 AM - 11:10 AM

[P01-2am-10] Development of Distance Classes and Application for Face to face Classes in General Chemistry at College of Technology○Hiroto Sato¹, Kozo Fukumoto², Aiko Oshio¹ (1. Kobe City College of Technology, 2. University of the Ryukyus)

9:40 AM - 11:10 AM

アンチバブルの安定性について

(目白大保健医療) ○原田新一郎

Stability of an antibubble (Mejiro Univ.) ○HARADA, Shinichiro

When we fall a drop of water to the surface of bulk-water, a water-droplet (antibubble) surrounded of the thin film of air is formed in bulk-water. But it collapses at once. The causes of collapse are transfer of air in the thin film, dissolution of air in bulk-water, electric potential difference between the droplet and water, and so on. Senior high school students investigated the behavior of an antibubble using surfactants. I will present their investigations and discuss the stability of an antibubble.

Keywords : Droplet; Antibubble; Thin film of air; Surfactant

水滴をバルク水の水面に落下させると空気薄膜に覆われた球状水滴であるアンチバブル (Antibubble) が水中に形成されるが(図1)、短時間で崩壊する。崩壊の原因は空気薄膜中の空気移動、バルクへの空気溶解、水滴バルク間の電位差などが考えられる。これらについて界面活性剤を用いて実施した高校での課題研究実験を報告し、空気薄膜の安定性およびアンチバブルを長時間維持する方法について議論する。

実験は次の4点について行った。

- (1) 空気薄膜からバルクへの空気溶解を調べるため、バルク中の空気濃度を変えて、アンチバブルの持続時間を測定した。
- (2) 薄膜中の空気移動を調べるため、空気薄膜の膜厚を測定し、薄膜中の空気移動とアンチバブルの持続時間を見積もった。
- (3) バルクを鉛直加振し、アンチバブルの持続時間との関係を調べた。
- (4) バルク中に電場を発生させ、アンチバブルの形成率を測定した(図2)。

実験結果から、空気薄膜中の空気の移動およびバルク中への溶解がアンチバブル崩壊の原因であること、空気薄膜が動変形に対して強健であること、電場が界面活性剤の働きに影響することなどが示唆された。

身近な材料を用い、簡便な方法で行った実験であるが、興味深い結果が得られた。対象がシンプルな系であり先行研究が少ないことと相まって、高校生が実験を工夫しディスカッションを深めながら取り組める課題研究であった。



図1. アンチバブル

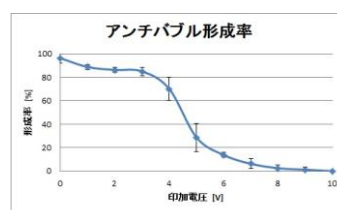


図2. 電場の影響

[文献] W.Hughes et al., *nature*, **129**(3245), 59(1932) // 新井田恵美ら, “第50回日本学生科学賞作品集”, 読売新聞社(2007) // S.Dorblo et al., *New Journal of Physics*, **10**, 113021(2008) // B.Scheid et al., *Soft Matter*, **10**(3), 7096(2014)

遷移金属塩の加水分解を視覚化する実験教材の開発

(福岡大理) ○陣内 大地・松岡 雅忠

Development of teaching material to experimentally observe hydrolysis of transition metal salts.
(Faculty of Science, Fukuoka University)

○Daichi Jinnouchi, Masatada Matsuoka

High-school curriculum teaches that an aqueous salt solution of transition metals exhibits strong acidity during hydrolysis. To experimentally explain this concept, we developed a teaching material to visually observe salt hydrolysis.

When an aqueous solution of Calcium carbonate was added dropwise to an aqueous solution of iron(III) chloride, the iron(III)-adsorbed powder precipitates with foaming. On addition of more amount of Calcium carbonate, the solution becomes transparent. This experiment can be included as a teaching material to observe hydrolysis and adsorption.

Keywords : Hydrolysis; Development of teaching material; High school chemistry

高等学校の化学では、酢酸ナトリウムや塩化アンモニウムの加水分解について、原理の紹介や、万能 pH 試験紙による確認が実践されている。一方、遷移金属の塩水溶液は加水分解で比較的強い酸性を示すが、遷移金属イオン自体が有色であるため pH 試験紙が利用できず、一般には「教科書的な知識」として指導されることが多い。そこで、塩の加水分解を視覚化する実験教材の開発を行った。

図は、0.100 mol/L の塩化鉄(III)水溶液 40 mL に炭酸カルシウム粉末を 0.10 g 刻みで 1.0 g まで加えていったものである。炭酸カルシウムを滴下すると、発泡を伴いながら鉄(III)が吸着した粉体が沈殿し、さらに加えると溶液が透明になることを見出した。



図 0.10 mol/L 塩化鉄(III)水溶液に炭酸カルシウムを加えた場合の溶液の変化
フェナントロリン法による鉄(III)イオンの定量の結果、沈殿が生じていない領域では、鉄(III)の水酸化物もしくは酸化物として水に溶解しており、いずれも鉄(III)イオン濃度はほぼ 0.100 mol/L 相当であった。沈殿した粉体については、SEM による観察と XRD による構造解析の結果、炭酸カルシウムの表面に鉄(III)の水酸化物や酸化物が吸着したものであると示唆された。他の炭酸塩を用いた実験結果も紹介する。

炭酸塩水溶液への塩化鉄(III)水溶液の滴下による発泡¹⁾は演示実験が知られるほか、炭酸塩への無機塩の吸着は古来から無機顔料作りで利用されていた²⁾が、本現象は加水分解の理解や水中の重金属の除去をモデル化する教材として可能性を有している。

1) Wobbe de Vos, Kim Kostka, *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 528.

2) Anne C. Gaquere-Parker, N. Allie Doles, and Cass D. Parker, *J. Chem. Educ.* **2016**, 93, 152.

ポリスチレンの熱分解反応の教材化

(兵教大¹・新居浜高専²) ○山口 忠承¹・若泉 真由¹・高見 静香²

Teaching Materials on Thermal Decomposition Reactions for Polystyrene (¹Hyogo University of Teacher Education, ²National Institute of Technology, Niihama College) ○Tadatugu Yamaguchi,¹ Mayu Wakaizumi,¹ Shizuka Takami²

In this study, polystyrene was used as a raw material for thermal decomposition reaction, and the obtained monomeric styrene was analyzed by a small nuclear magnetic resonance apparatus. In addition to this experiment, we tried to obtain monomeric styrene by performing a thermal decomposition reaction after volume reduction using expanded polystyrene as a raw material. We have developed teaching materials for chemical experiments to learn the chemical structure and recycling process through the thermal decomposition reaction of polystyrene.

Keywords : Nuclear Magnetic Resonance; Polystyrene; Styrene; Recycle

小型核磁気共鳴装置(NMR)は学校の理科室においても有機化合物の化学構造の解析が可能であり、この装置の利点を生かして高校でも有機化合物の解析ができる実験教材の開発を進めている。本研究では原料としてポリスチレンを用いた熱分解反応に着目し、得られた単量体のスチレンを小型核磁気共鳴装置で分析する研究を行った。この実験に加えて、原料として発泡ポリスチレンを用い減容化ののち、熱分解反応を行い単量体のスチレンを得ることを試みた。そして、ポリスチレンの熱分解反応を通じて、化学構造とリサイクルの過程が学べる化学実験の教材の開発を試みた。

熱分解反応の方法は高校化学実験集¹⁾に記載の方法を用いた。和光純薬製のポリスチレン(5.0 g)を試験管に入れ、ガスバーナーの熱で加熱し、得られた蒸気を冷却すると透明な液体の試料(3.2 g)が得られた。この試料を Thermo Scientific 社製の picoSpin 45(45 MHz)の NMR や島津製作所製の Parvum 2 質量分析装置(GC-MS)、そしてゲル透過クロマトグラフィー(GPC)で化学構造を分析し、市販の和光純薬製の単量体のスチレンと比較することを試みた。熱分解によって得られた試料を NMR で測定すると、和光純薬製のスチレンと少し異なるデータが得られた。さらに同じ試料を GPC により分析すると、質量数 104 の単量体のスチレンに加え、質量数 208 の二量体のスチレン、質量数 312 の三量体のスチレンが確認できた。そこで、この試料についてセミクロ蒸留装置を用いて大気圧下で蒸留を行った。140℃から 150℃付近の留分を回収し GPC により分析を行うと単量体のスチレンがほぼ純粋な形で得られた。NMR で解析を行うと、単量体のスチレンを示すデータが得られた(図1)。発泡ポリスチレンから減容化を経てスチレンを回収する実験についても同様にスチレンを得ることができた。

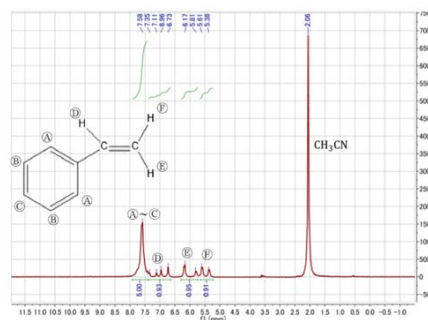


図1 スチレンの NMR スペクトル

1) 芝原寛泰, 市田克利, 佐藤美子, 高校化学実験集, 電気書院, 2015.

3D プリント用分子モデルの作成ツールの開発

(北里大) 大極 光太

Development of application to create molecular models for 3D printer (*Division of Chemistry, Center for Natural Sciences, College of Liberal Arts and Sciences, Kitasato University*) ○Kota Daigoku

We have developed an application that allows you to easily create files for 3D printers from molecular xyz-coordinates. With this application, you can output STL files suitable for your own 3D printer by changing the thickness of the bonds and the size of the atoms with a few clicks. In addition, it can also display planes of ring structures such as six-membered rings, making it possible to create 3D models with better visibility than the usual Ball & Stick model molecular structure.

Keywords : Chemical education; 3D printer; 3D molecular viewer;

分子模型を3Dプリンタで作成するためには、原子の大きさや結合の太さを3Dプリンタの精度に合わせて調節する必要があり、さらにその3DモデルをSTLまたはOBJファイルに出力する必要がある。そのためには、STLファイルへの変換やCADアプリケーションでの編集など、別の作業が必要になる。本研究では、分子のXYZ座標から、3Dプリンタ用のSTLファイルを簡単に作成できるアプリを開発した。このアプリでは、結合の太さや原子の大きさを数クリックで変更することができるので、自分の3Dプリンタの性能に適したSTLファイルを出力することができる。また、六員環などの環構造の面も作成されるため、通常のBall&Stickモデルの分子構造よりも視認性の良い3Dモデルが作成可能である。

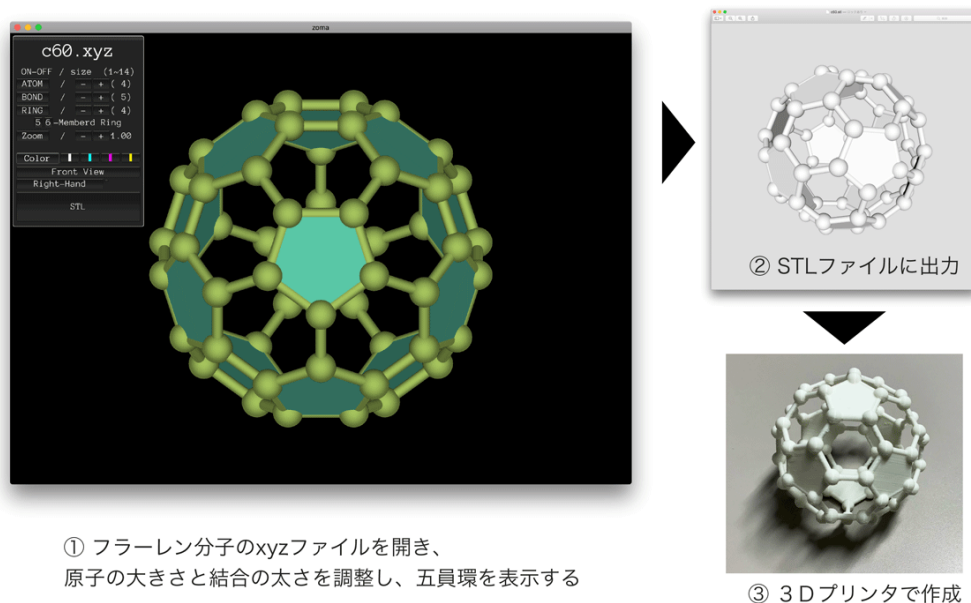


図1 五員環の位置がわかりやすいフラーレン分子の作成例

化学実験の動画教材を制作する学生グループ Chem Tube

(金沢工大応化) 高鳥 萌・大橋滉樹・古谷幸一・坂上晴香・谷田育宏・小野 慎
Chem Tube: A group of students for producing video teaching materials for chemistry experiments (*Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology*)
○Moe Takatori, Koki Ohashi, Koichi Furutani, Haruka, Sakaue, 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 procedures of chemistry experiments. We will introduce the details of Chem Tube's activities and 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、その活動の目的は、化学実験の原理や実験操作を説明する動画を制作して化学教育を支援することである。Chem Tube の前身の化学実験・研究紹介動画制作プロジェクトは4年生1名と3年生2名で出発し、その初年度に「マイクロピペット使用法」と「光学顕微鏡の使い方」を制作した。マイクロピペットは生命科学系の実験には必須の実験器具であるため最初に制作し、2年生の実験で予習用の動画教材として使用した。この実験動画の教育的効果については、2年生に対するアンケートの結果からその有効性が明らかになった¹⁾。また、これらの動画を主として制作した4年生は、自らの卒業研究として実験動画制作とその効果をまとめることができた。もう一つの「光学顕微鏡の使用法」も同様に、基礎実験の予習教材として有効に利用された。

2020年よりプロジェクト名を Chem Tube に変更し、メンバーは1年生から3年生までの20名ほどに増え、その活動範囲が広がっている。これまで上記2本の動画の他に、「メスフラスコの洗浄法」、「ポリアニリンの合成」、「有機化合物の立体障害」、「 α ヘリックス」、「PCR反応のやりかた」などの動画を制作してきた。本発表では、Chem Tube の活動を紹介し、これまで制作した動画を紹介して、その教育的な効果について議論する。

1) 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

細孔性錯体を用いた分子構造 ICT 教材の開発と実践

(宮城教育大学) ○笠井 香代子・森 友康・大宮 峻・反畑 爽

Development and Practice of ICT-based Teaching Materials for Understanding of Molecular Structures Using Porous Coordination Networks (Miyagi University of Education) ○Kayoko Kasai, Tomoyasu Mori, Ryo Omiya, Sayaka Tambata

Molecular models used in chemical education do not always show the real molecular structures. In X-ray crystallographic analysis, that is the best way to know the molecular structure directly, it cannot be measured unless it is a crystal. In recent years, a crystal sponge method has been developed that enables X-ray crystallographic analysis even non-crystalline using porous coordination networks. Therefore, we developed ICT-based teaching materials for understanding of molecular structures based on the data of X-ray crystallographic analysis of porous coordination networks **1-5** including organic molecules that is liquid at room temperature, and practiced them in classes for undergraduate students.

Keywords : Porous Coordination Network; Crystal Sponge Method; X-ray Crystallographic Analysis; Molecular Model; ICT-based Teaching Material

化学教育において使用される分子模型やモデルは、必ずしも本来の分子構造を示しているとは限らない。分子構造を直接知るには X 線結晶構造解析が最適だが、結晶でないと測定できない。近年細孔性錯体を用いて、結晶でなくても X 線結晶構造解析を可能とする結晶スポンジ法¹⁾が開発された。そこで、常温で液体の有機分子を取り込んだ細孔性錯体 **1-5**²⁾の X 線結晶構造解析のデータを基に分子構造 ICT 教材を開発し^{3),4)}、大学での授業で実践した。

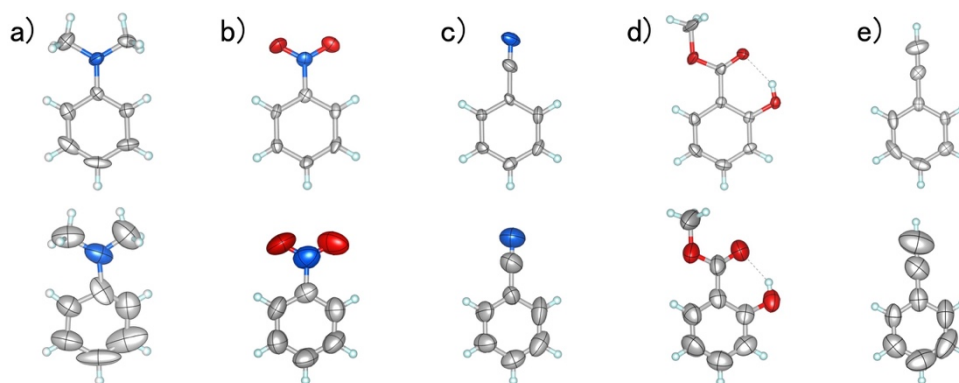


図 細孔性錯体 **1-5** に取り込まれた芳香族化合物の分子構造 (熱振動楕円体、確率 50%)。上が低温 (-172~-143 °C)、下が室温 (23 °C 付近) で測定したもの。点線は水素結合を示す。 a) *N,N*-ジメチルアニリン b) ニトロベンゼン c) ベンゾトリゾール d) サリチル酸メチル e) エチルベンゼン

【参考文献】 1) 猪熊康英・藤田誠, *化学* **2013**, 68(8), 35. 2) K. Kasai, M. Fujita, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3089. 3) K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1272. 4) 橋本樹・齋藤充志・笠井香代子, 宮城教育大学情報処理センター研究紀要 COMMUE **2020**, 27, 41.

【謝辞】本研究の一部は、公益財団法人日本化学研究会 化学研究連絡助成金および宮城教育大学重点支援研究経費の支援により実施されました。

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 —Mn フェナントロリン錯体の分光学的性質—

(福島大・理工) ○高瀬 つぎ子 菅野 貴敏 大山 大

Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemistry simulation: Spectroscopic properties of Mn-phenanthroline complexes
(Fukushima University) ○ Tsugiko Takase, Takatoshi Kanno, Dai Oyama

Numerous teaching materials of the combination of spectroscopic measurements and quantum chemical simulation have been used in chemical experimentation for undergraduate students. In this study, we determined molecular structures of five Mn-phenanthroline complexes with different monodentate ligands by X-ray structural analyses. We compared absorption spectra of the complexes with those of the DFT-optimized structures. From these results, we examined versatility of the presented study as a teaching material for chemical experimentation.

Keywords : quantum chemical simulation, X-ray structural analysis, Mn complex

密度汎関数法 (DFT 法) の普及に伴い, 学部学生の化学実験においても, 分光測定と量子化学シミュレーションを組み合わせた教材が活用されている. 今回, 金属錯体の分光学的性質と分光化学系列との関係を題材とした教材の開発を行った.

Mn フェナントロリン錯体中の単座配位子 (X) を変更した 5 種の錯体 ($[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{X}]^{n+}$; phen = 1,10-phenanthroline; X = I⁻, Br⁻, Cl⁻, py, CN⁻) の分子構造を X 線構造解析により決定し, 構造解析の結果を初期構造として, DFT 法を用いて最適構造を推定した (方法 *B3LYP*, 基底関数 *6-311G+(3df,2p)*; H, C, N, O, Cl, *LanL2DZ*; Br, I, 溶媒 CH_3CN (*CPCM*)). 振動構造解析の結果, 最適化された錯体構造では, CO 伸縮振動に起因する 3 本のピークが 1957, 1963, 2030 cm^{-1} 付近に出現し, 実測の IR スペクトルを 2% 以内の精度で再現することができた. Fig.1 に TD-DFT 法を用いて推定した $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{X}]$ 型錯体の電子遷移スペクトルを示す. 単座配位子の π 受容性が増すにつれて (I⁻ → Br⁻ → Cl⁻ → py → CN⁻) 吸収帯が高エネルギー側にシフトし, 分光化学系列に従うことが明らかになった. また, この領域の電子遷移は, 単座配位子の π 相互作用の違いによって, XLCT 遷移 (I⁻, Br⁻) から MLCT 遷移 (Cl⁻, py, CN⁻) へと連続的に変化しており, 金属錯体の電子状態や分光学的性質を学習するための有用な教材になると考えられる.

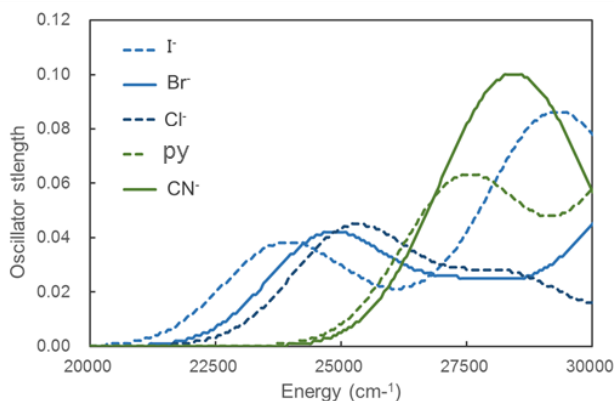


Fig.1 Electronic transition spectra of $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{X}]$ in CH_3CN solution using TD-DFT simulation.

アルギン酸ゲルを用いた教材開発ならびにサイエンスイベントでの応用

(香川大教育¹・香川大院教育²) ○杉川 智哉¹、久保 孝介²、高木 由美子¹
Development of teaching materials using alginate gel and application for science fair (¹ Faculty of Education, Kagawa University, ² Graduate School of Education, Kagawa University, ²)
○Tomoya Sugikawa¹, Kousuke Kubo², Yumiko Takagi¹

An ionic liquid is a salt which results in these solvents being liquid below 100 Celsius degree, or even at room temperature. We succeeded in the safety and environment-benign teaching material development using Magnetic Ionic Liquids. The results of various gels were applied science fair in our open campus event.

Keywords : Ionic Liquids; Teaching Materials; Alginate Gel

イオンは、中学校で学習する項目の重要な内容である。本研究は強磁性体である金属塩と溶媒和することが可能であるイオン液体に着目し、磁性流体に変わる新たな物質として注目されている磁性イオン液体の合成を行った。1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドの結晶と塩化鉄(Ⅲ)六水和物の結晶を等モルで混合したところ、吸熱固相反応が起こり、暗褐色のテトラキスクロロ鉄(Ⅲ)-1-ブチル 3-メチルイミダゾリウムの液体と水が生成した。演示用の磁性イオン液体と、教材開発を行ったイオン液体を用いて作成した、子供たちに自身で遊んでもらえるイオン液体の迷路を作成した。さらに、その磁性イオン液体を活用して、イオンゲルを作成し、教材化について検討した。また、イオン液体の教材の他に、様々なゲルの感触を楽しんでもらえる教材を紹介し、web 開催行事で公開した。その詳細について報告する。



図 Zoom 配信画面の様子 <https://mirai-kagaw-u.crayonsite.net/>

医学部学生に対するオンラインによる化学授業と実習の成果

(近畿大医¹ 近畿大工²) ○岡田 清孝¹・武知 薫子¹・白石 浩平²・松村 治雄²

The effect of online lessons on chemistry practicum—an analysis of medical student cases

(¹Department of Arts and Sciences, Kindai University Faculty of Medicine,

²Department of Biotechnology and Chemistry Faculty of Engineering, Kindai University)

○Kiyotaka Okada¹, Kaoruko Takechi¹, Kohei Shiraishi², Haruo Matsumura¹

The first-year education at medical school is important for scaffolding learning in basic and clinical sciences in medicine scheduled after the second year. Chemistry in first year is especially inevitable for future doctors to find scientific viewpoints and thought-processes. We have been conducting active learning classes with various measures to enhance students' study skills even under restriction of class activities to prevent COVID-19 spread. This study shows a comparative analysis of class outcomes before and after the change in class methods.

Keywords : Chemical Education, Medical Education, Online Class, Chemistry Practicum by Online , Active Learning

医学部での6年間の教育における初年次教育は、2年次以降の基礎医学、臨床医学教育への足場造りとして非常に重要である。その中で、化学教育は将来医師としての化学的物の見方、考え方を身に付けるうえで大切である。そこで、アクティブラーニングなどを取り入れ、「学ぶ力」の育成を行ってきた。今年度はコロナ禍でオンラインにおける講義方法や実習方法を工夫し、その成果を学生の試験結果やレポート評価で比較解析した。

高専の教養化学における遠隔授業実施と対面授業への応用

(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

Development of Distance Classes and Application for Face to face Classes in General Chemistry at College of Technology

(¹Department of General Education, Kobe City College of Technology, ²Faculty of Education, University of Ryukyus) ○Hiroto Sato,¹ Kozo Fukumoto,² Aiko Oshio¹

Chemistry classes combined lectures with various laboratory experiments have been studied in general department at Kobe City College of Technology. Under the influence of COVID-2019, students took distance classes from May to July 2020. On-demand classes consisted of videos of chemical experiments and explanation of writable notebook. The videos were uploaded on Google Classroom. Results of questionnaire showed that many students had an affirmative impression and some problems were revealed. Online educational materials were applied to corporate classes. This study reports students' situation in distance classes.

Keywords : Distance Class, General Chemistry, College of Technology

これまで学生実験を中心にした教養化学の授業方法を開発してきたが、新型コロナウイルスの影響により 2020 年 5 月から 6 月まで遠隔授業を行った。

記入式ノートを使った解説と実験者の視点を重視した化学実験の演示を組み合わせた動画を作成し、Google Classroom を活用してオンデマンド授業を進めた。授業後は小テストへの回答を求めたり、簡単なレポートを写真に撮って提出させたりすることで、授業参加の確認を行った。

対面授業でも、課題実験を含める協同学習において、実験のまとめとその視聴・評価をオンラインで行うことにより、自学自習の時間を確保すると共に相互発表の代替とすることができた。

学生に対するアンケートでは好結果を得たものの課題も明らかになった。学生の受講状況は概ね良好であったが、少数の学生はオンライン授業への参加が滞りがちとなり、別途サポートが必要となった。

[P01-2pm] 06. Analytical Chemistry

Sat. Mar 20, 2021 1:20 PM - 2:50 PM Area 1 (Online Meeting)

[P01-2pm-01] Short-time detection of gaseous acetone combining an active method and porous glass sensor○Kodai Ito¹, Asuya Suzuki¹, Yasuko Yamada Maruo¹ (1. Graduate school of engineering, Tohoku institute of technology)**[P01-2pm-02] pH dependence of nonanal detection chip with combines of schiff's reagent and nano porous material**○Naoto Kawamura¹, Natsumi Abe¹, Yasuko Yamada Maruo¹ (1. Graduate School of Engineering)**[P01-2pm-03] Effect of electrolyte concentration on surface oxide formation of corrole modified platinum electrode**○Keiko Miyabayashi¹ (1. Shizuoka University)**[P01-2pm-04] Degradation analysis of Celluloid**○Yuko Nishimoto^{1,2}, Yuki Aoyanagi¹, Fujio Ohishi² (1. Faculty of Science, Kanagawa Univ., 2. Research Institute for Integrated Science)**[P01-2pm-05] Development of Novel Oligothiophene-based Multiconformational Ligands of Solvent Extraction**○Atsushi Kubota¹, Shimada Yutaro¹, Yoda Takayoshi², Sakamoto Mune-aki³, Oshima Syunichi³, Suzuki Yasutada³ (1. Graduate School of Engineering, Kanazawa Inst. Tech., 2. College of Bioscience and Chemistry, Kanazawa Inst. Tech., 3. Kanazawa Institute of Technology)**[P01-2pm-06] Investigation of a novel synthetic process of 2-hydrazinobenzothiazole grafted porous silicate by amine– carboxylic acid coupling**○Yutaro Shimada¹, Syunichi Oshima², Yasutada Suzuki², Muneaki Sakamoto² (1. Graduate school of Engineering, Kanazawa inst. Tech., 2. Kanazawa Institute of Technology)**[P01-2pm-07] Synthesis and Fluorescence Property of Quinazolylazacrowner**○Ryuji Osako¹, Takeshi Hashimoto¹, Takashi Hayashita¹, Yumiko Suzuki¹ (1. Sophia University)**[P01-2pm-08] Evaluation of binding affinity using capillary electrophoresis for thrombin-binding DNA aptamer sequences optimized by machine learning**○Takato Inagaki¹, Naoki Tanaka¹, Kazuki Ota¹, Yuiko Handa¹, Shingo Saito¹ (1. Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)**[P01-2pm-09] Screening Method for Thiabendazole in Lemons by Parallel Factor Analysis of Excitation-Emission Matrices**○Hiroshi Matsui¹, Kotaro Uchida¹ (1. Osaka Institute of Public Health)**[P01-2pm-10] Analysis of secretory regulators to elucidate the mechanism of exosome production**○Maho Nakayama¹, Daisuke Onoshima¹, Hiroshi Yukawa¹, Chitose Oneyama², Yoshinobu Baba¹ (1. Nagoya university, 2. Aichi Cancer Center)

- [P01-2pm-11] *In vivo* imaging of transplanted stem cells and immune cells in bleomycin pulmonary fibrosis model (pneumonia model).
 ○Saho Morita¹, Hiroshi Yukawa¹, Kazuhide Sato¹, Daisuke Onoshima¹, Yoshinobu Baba¹
 (1. The Univ. of Nagoya)
- [P01-2pm-12] Development of airborne bacteria collection device for bioaerosol analysis
 ○Takaya Kawai¹, Daisuke Onoshima¹, Hiroshi Yukawa¹, Kosuke Nohira², Hongkyu Min², Yoshinobu Baba¹ (1. Nagoya university, 2. Liberaware Co., Ltd)
- [P01-2pm-13] Measurement of brain tumor organoid-derived extracellular vesicles using nanowires
 ○Shunsuke Suzuki¹, Takao Yasui², Atsushi Natsume³, Fumiharu Ohka³, Shintaro Yamazaki³, Kosuke Aoki³, Yotaro Kitano³, Akihide Arima², Taisuke Shimada², Kazuki Nagashima⁴, Takeshi Yanagida⁴, Yoshinobu Baba² (1. School of Engineering, Nagoya University, 2. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 3. Department of Neurosurgery, Nagoya University Graduate School of Medicine, 4. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University)
- [P01-2pm-14] Determination of membrane protein-specific lipids using gold nanoparticle-based method
 ○Supakorn Wangamnuayporn¹, Nobuaki Matsumori¹, Masanao Kinoshita¹ (1. Kyushu University)
- [P01-2pm-15] Skin Sensitization Test System Using Immobilized Peptides and Photo-Labile Linker with Mass Spectrometry Analysis
 ○Yasutaka Samejima¹, Hiroshi Miyazaki², Yoshio Hamada¹, Kunihiro Yamashita², Kenji Usui¹ (1. Konan University, 2. Daicel Corp)
- [P01-2pm-16] Analysis of vascularization effects on oxygen metabolism of a fibroblast spheroid using scanning electrochemical microscopy
 ○Rei Mukomoto¹, Yuji Nashimoto^{1,2,3}, Kosuke Ino³, Hitoshi Shiku^{1,3} (1. Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, 2. Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, 3. Graduate School of Engineering, Tohoku University)
- [P01-2pm-17] Anion Sensing of Fluorescence Probe Based on Ion-pair Indium(III) Complex
 ○Koji Kubono¹, Tsuyoshi Kishigami¹, Sugiyama Takuya¹, Kashiwagi Yukiyasu², Tani Keita¹, Yokoi Kunihiro¹ (1. Osaka Kyoiku University, 2. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)
- [P01-2pm-18] Designing a dipicolylamine type fluorescent probe/boronic acid modified cyclodextrin complex and detecting phosphate derivatives.
 ○Masakage Masuko¹, Tomotake Ashino¹, Yu Ebisawa¹, Takeshi Hashimoto¹, Takashi Hayashita¹ (1. Sophia Univ.)
- [P01-2pm-19] Control of Surface Charge of Cyclodextrin Nanogels Modified with Boronic Acid for Bacteria Detection
 ○Yuki Iwai¹, Kouta Sagehashi¹, Takeshi Hashimoto¹, Takashi Hayashita¹ (1. Sophia University)
- [P01-2pm-20] Electrochemical detection of phosphate derivatives by boronic acid type ferrocene probe/cyclodextrin complex

○Kazuhiko Yoshida¹, Maria Antonietta Casulli¹, Takeshi Hashimoto¹, Takashi Hayashita¹
(1. Sophia University)

[P01-2pm-21] Design of Prydiniumboronic Acid Probe Modified Dendrimers and Their Bacteria Discrimination Function

○Yotaro Takahashi¹, Takashi Hayashita¹, Takeshi Hashimoto¹, Asuka Yoyasu¹, Koichi Manita¹, Yota Suzuki² (1. Sophia University, 2. Waseda University)

[P01-2pm-22] A method for the detection of singlet oxygen under atmospheric conditions using a PVA film containing an ESR spin trap reagent

○Taiyu Shimoza¹, Yukiko Takahashi¹ (1. Nagaoka University of Technology)

[P01-2pm-23] Study on reaction conditions in the amino acid analysis using reaction with phenol and hypochlorite

○Ikko Mikami¹, Shota Isono¹, Hiroshi Ijichi¹ (1. Tokai University)

Short-time detection of gaseous acetone combining an active method and porous glass sensor

(¹Graduate School of Engineering, Tohoku Institute of Technology)

○Kodai Ito,¹ Asuya Suzuki,¹ Yasuko Yamada Maruo¹

Keywords: Acetone; 4-nitrophenylhydrazine; Porous glass; Diabetes; Active method;

High concentrations of acetone are typically detected in the air exhaled by patients suffering from diabetes [1]. Therefore, breath acetone analysis is expected as a non-invasive diagnosis or monitoring method for diabetes that could be used instead of blood tests. We previously developed an acetone analytical chip using a porous glass impregnated with 4-nitrophenylhydrazine (4-NPH) [2]. The developed chip could detect acetone in 3 h by a passive method of hanging it in a bag containing gaseous acetone.

In this study, we developed the acetone analytical chip using porous glass impregnated with 4-nitrophenylhydrazine and investigated a way to detect gaseous acetone in a short time combining the chip and an active method. The analytical chip exhibited an absorption peak at 314 nm due to its impregnation with 4-NPH. After exposure to an acetone atmosphere, a new absorption peak appeared at 390 nm. This peak can be attributed to the production of 4-NPH derivative (Acetone-4-NPH) resulting from the reaction between 4-NPH and acetone inside the chip. Additionally, it was found that the absorbance at 390 nm increased with an increase in the acetone concentration or exposure time. The chip was found to work cumulatively, and we could detect gaseous acetone of 1 ppm in 60 s at a gas flow rate of 2.0 L min⁻¹ based on the system.

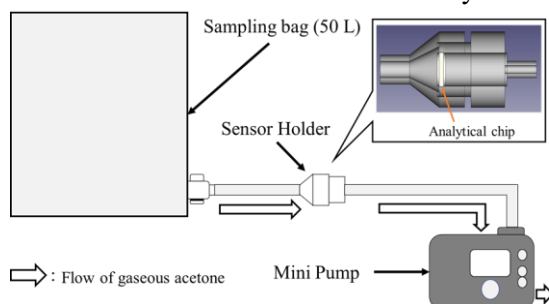


Fig. 1 Apparatus employed for the acetone exposure experiments.

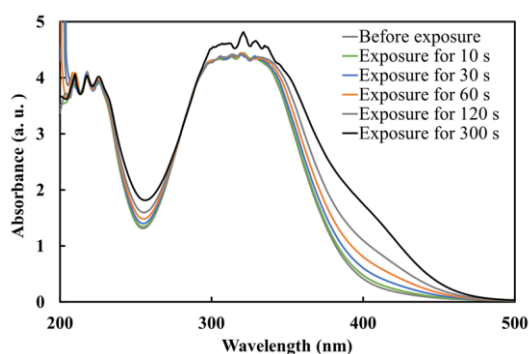


Fig. 2 Absorption spectra of the analytical chip (before exposure, and after exposure to a 10.6 ppm acetone atmosphere for 10, 30, 60, 120, and 300 s).

1) C. Wang, A. Mbi, and M. Shepherd, *IEEE SENSOR JOURNAL*. **2010**, *10*, 54-63.

2) K. Ito, N. Kawamura, Y. Suzuki, Y. Y. Maruo, *Microchemical Journal*. **2020**, *159*, 105428.

Acknowledgement

This work was supported by the JST A-step (Grant number JPMJIM19AM).

pH dependence of nonanal detection chip with combines of schiff's reagent and nano porous material

(Graduate School of Engineering, Tohoku Institute of Technology) ○Naoto Kawamura, Natsumi Abe, Yasuko Yamada Maruo

Keywords: Nonanal; Detection chip; Schiff's reagent; Porous glass; pH dependence

Nonanal has been reported to be detected with significant difference in the exhaled breath of healthy subjects and lung cancer patients. Therefore, a detection method for the trace amounts of nonanal has been attracted by researchers. In this study, we have developed a nonanal detection chip that combines schiff's reagent and porous glass, and evaluated the reactivity of the detection chip which was made using different acid solution.

We have already reported the performance of nonanal detection chip that combines porous glass with the schiff's reagent solution whose pH has been adjusted to 2.1 using acetic acid. The reaction product had a absorption peak at 590 nm, and the absorbance at 590 nm increased up to 120 hours after exposure and then stabilized (Fig. 1 (a)). The acetic acid used for the chip's preparation evaporates, and the pH is expected to change gradually. Then we fabricated a nonanal detection chip using citric acid which does not evaporate, and evaluated the acid's effect on the absorbance change. As shown in Fig. 1(b), a new absorption peak appeared at 600 nm after exposure to the nonanal atmosphere of 67ppb for 24 hours in R.H 50% , and the absorbance at 600 nm was found to increase up to 122 hours after exposure. Considering these results, the reason for the absorbance increase is not due to the pH change resulting from the evaporation of the acetic acid. Aside the absorbance increase, we could obtain a calibration curve for calculating the exposed nonanal concentration from the absorbance at 590 nm after a certain time of standing after 24 hours of exposure.

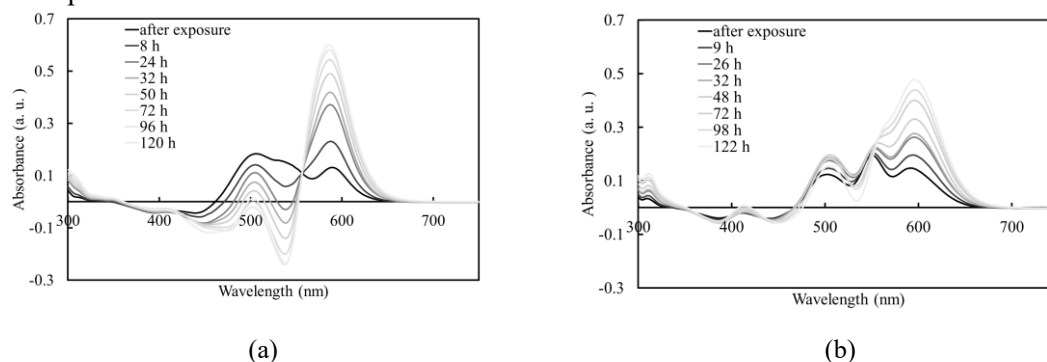


Fig. 1 Absorption spectral change obtained by subtracting the spectrum before exposure to nonanal from that after exposure and standing ((a): acetic acid, (b): citric acid) (concentration: 67ppb, exposure time: 24 h).

Aknowledgement

This work was supported by the Futaba Research Grant Program of the Futaba Foundation.

コロール修飾白金電極の表面酸化物形成における電解質濃度の影響

(静岡大学院工¹) ○宮林 恵子¹

Effect of electrolyte concentration on surface oxide formation of corrole modified platinum electrode (¹*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*) ○Keiko Miyabayashi¹

Improvement of the durability of cathode catalysts is indispensable for the widespread use of fuel cells. A platinum nanoparticle catalysts modified with alkylamines exhibit superior catalytic properties for oxygen reduction reactions compared to commercial platinum catalysts. However, the durability of the modifier itself under fuel cell operation is low. Recently, covalent organic structures (COFs) have been attracting attention as energy conversion materials. Compared to alkylamines, COFs are more resistant to thermal decomposition and can be made into thin films, which makes them promising modifiers for catalysts with durability. In this study, electrodes with platinum surfaces modified with COF thin films having corrole as a backbone structure were prepared, and their electrochemical properties and surface oxide formation were evaluated by electrochemical impedance spectrometry.

Keywords : Surface Modification; Corrole; Oxygen Reduction Reaction; Electrochemical impedance spectrometry

燃料電池の普及拡大にはカソード触媒の耐久性向上が不可欠である。我々は、アルキルアミン誘導体で修飾した白金ナノ粒子触媒が、市販白金触媒と比較し酸素還元反応(ORR)に対して優れた電極触媒特性を示すことを明らかにしている。電池の起動停止時に印加される 1.0 V 以上の電位では有機物の脱離・分解が生じるため、有機化合物で修飾した触媒の高耐久化には、修飾剤そのものの耐久性が必要である。近年、共有結合性有機構造体(COF)がエネルギー変換材料として注目されている。COF は、アルキルアミンと比較し熱分解耐性が高く耐久性を付与した修飾剤として期待できる。本研究では、コロールを骨格構造に有する COF 薄膜で表面修飾した白金電極を調製し、電気化学特性および表面酸化物形成を電気化学インピーダンス測定(EIS)により評価した。

膜厚約 1 nm の COF シートを白金表面へ採膜して電極を作製し、電気化学特性を評価した。サイクリックボルタモグラム(CV)における水素吸着波は、未修飾白金電極と重なり、修飾による白金の被毒はないと考えられる。EIS 解析の結果、修飾電極では未修飾より高い物質輸送抵抗を示し、1 nm の膜厚であっても、特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。修飾電極では、低電位から二重層容量の増加が確認でき酸素種吸着の増加が示唆された。EIS 測定後、白金電極表面の状態を評価するため、CV 測定をした結果、未修飾電極の電気化学活性比表面積(ECSA)は約 25%減少したが、COF 修飾電極ではほとんど変化がなく高い耐久性を持つと期待できる。

セルロイドの劣化解析

(¹ 神奈川大・理、² 神奈川大総理研) 青柳佑希¹、大石不二夫²、西本 右子^{1,2}

Degradation analysis of Celluloid (¹Faculty of Science, Kanagawa Univ., ²Research Institute for Integrated Science) Yuki AOYANAGI, Fujio OHISHI, Yuko NISHIMOTO

Due to the flammability of celluloid, domestic production was discontinued in 1996. In addition to daily necessities, it is also used as an imitation of ivory, amber, and tortoiseshell, and degradation of clothing and cultural properties has become a problem. In this study, following the previous report, the effect of ultraviolet irradiation was examined by thermomechanical analysis as a basic study of celluloid photo resistance.

Keywords : Celluloid; Degradation analysis; Thermomechanical analysis; Cultural property

1. はじめに

セルロイドは世界最初の半合成高分子として開発され、1870 年代には工業生産が開始されている。硝酸セルロースを主なポリマー成分とし、樟脳を可塑剤とする熱可塑性プラスチックであり、透明性と引張・圧縮・曲げ強さなどに優れ、玩具、文具、服飾用品、化粧用品等に使用されてきた。象牙や琥珀、べっこの模造品として使われることもあり、服飾用品に多用されたことから服飾文化財としても劣化が問題となっている。本研究では前報¹⁾に引き続きセルロイドの耐光性の基礎研究として、紫外線照射の影響を熱機械分析によって検討し、結果を酢酸セルロースと比較した。

2. 実験

セルロイドシート（厚さ約 1.5 mm）及び酢酸セルロースシート（厚さ 1.06 mm）（いずれも透明、（株）ダイセル提供）を使用した。促進耐候性試験は Heraeus 製 sun test cps+ を使用し、放射照度 710 W/m²、96 時間まで照射した。TMA 測定は TMA/SS (Hitachi EXSTAR TMA7100) を使用し、引張測定（振動荷重, 0.02 Hz）、5 K/min で 293 K～403 K まで昇温測定した。あわせて FT-IR(ATR)による測定も行った。

3. 結果・考察

試料が全回に比較して厚いため、照射は表面と裏面それぞれ同時間とした。最大照射時間は各面 48 時間、計 96 時間である。いずれの試料も最大 96 時間までに IR スペクトルの目立った変化は観測されなかった。一方計 24 時間以降の照射で弾性率の低下、損失エネルギーの増加が観測された。またセルロイドシートでは計 24 時間以降の照射で黄変も観測された。

1) 松岡、大石、細井、西本；第 79 回分析化学討論会（2019）

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

オリゴチオフエン誘導体を骨格とする有機多座配位子の開発

(¹金工大院工・²金工大バイオ化学・³金工大) ○久保田 篤志¹・島田 祐太郎¹・依田 崇義²・坂本 宗明³・大嶋 俊一³・鈴木 保任³

Development of Novel Oligothiophene-based Multiconformational Ligands of Solvent Extraction (¹Graduate School of Engineering, Kanazawa Inst. Tech., ²College of Bioscience and Chemistry, Kanazawa Inst. Tech., ³Kanazawa Inst. Tech.) ○Atsushi Kubota¹, Yutaro Shimada¹, Takayoshi Yoda², Mune-aki Sakamoto³, Syunichi Oshima³, Yasutada Suzuki³

Ligands for conventional solvent extraction processes using acid dissociation control by pH show poor metal selectivity and back extraction of metal ions are still difficult. In this study, to examine the feasibility of developing electrochemically controlled ligands for the solvent extraction processes have been investigated using oligothiophene derivatives. Preliminary investigation for the effect of HCl concentration on the extractability of Au(III) with neutral and oxidized 2, 5-Bis(5-methyl-3-hexylthiophen-2-yl)thiophene; **TTTMe** shows that oxidized **TTTMe** has higher extractability of Au(III) compared to that of neutral **TTTMe**. The results suggest complex formation ability of **TTTMe** has changed by producing cation radical.

Keywords: Platinum group of metals, Liquid-liquid extraction, Green chemistry

白金族金属資源の分離回収法の一つとして溶媒抽出法が用いられているが、pH による酸解離制御では金属イオンの選択性に乏しく、逆抽出が困難であることから、pH 制御に依らない金属イオン脱吸着特性制御法の開発が求められている。本研究では配座の空間配置を電気化学的に制御可能な有機多座配位子として、オリゴチオフエン誘導体群の設計および合成を行った。**TTTMe**を抽出剤として用い、塩酸酸性条件下で Au(III)を抽出したところ、中性状態では 0 から 5%の抽出率であった。対して一電子酸化状態では、94 から 98%の抽出率が得られた。酸化によるカチオンラジカルの生成が分子内硫黄原子の位置関係および錯形成能の変化に影響したことが示唆される。

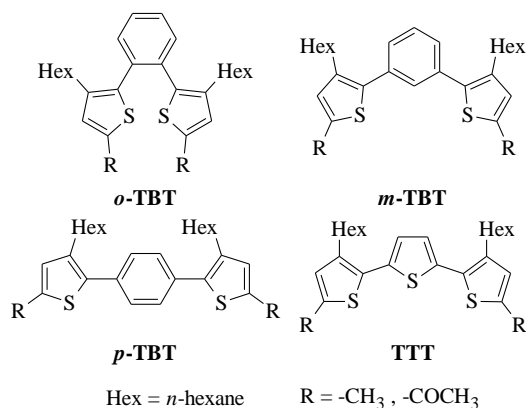


Fig 1. Chemical structures of oligothiophene-based multiconformational ligands

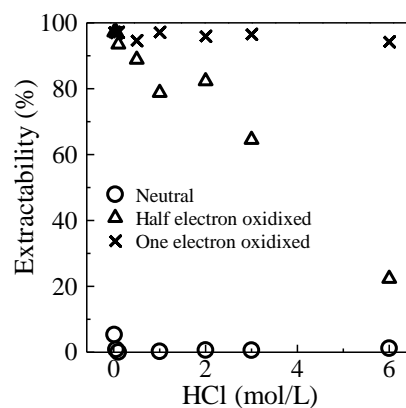


Fig 2. Effect of HCl concentration on the extractability of Au(III) with neutral and oxidized **TTTMe**

1) Wei Yang, Jinsheng Zhao et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 13059

カルボキシ基を反応点とした 2-ヒドラジノベンゾチアゾール修飾多孔質ケイ酸塩の調製

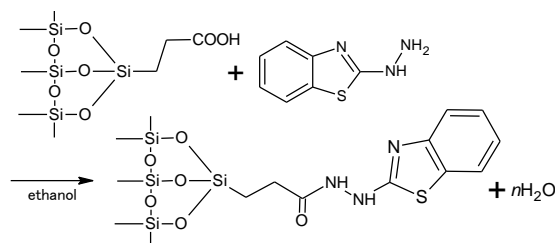
(金工大院¹, 金工大²) ○島田 祐太郎¹, 大嶋 俊一², 鈴木 保任², 坂本 宗明²

Investigation of a novel synthetic process of 2-hydrazinobenzothiazole grafted porous silicate by amine-carboxylic acid coupling (¹*Graduate School of Engineering, Kanazawa inst. Tech.*, ²*Kanazawa Institute of Technology*) ○Yutaro Shimada¹, Syunichi Oshima², Yasutada Suzuki², Muneaki Sakamoto²

In the solid-phase extraction method, metal ion adsorbents prepared by ligands-grafted porous silicate are used for the separation of metal ions. To develop a method to graft a ligand with an amino group on porous silicate, a preparation method for surface-modified silica gel with 2-hydrazinobenzothiazole (L-SG) using dehydrative coupling reaction was investigated. The absorption behavior for copper(II) ions onto L-SG, silica gel (SG), and carbonyl-grafted silica gel (C-SG) was studied by contacting the silicates with an aqueous solution of metal salts. Copper(II) ions are absorbed onto L-SG at the low pH range compared to SG and C-SG. The results suggest that 2-hydrazinobenzothiazole were successfully grafted onto the surface of the silica gel.

Keywords : Solid-phase extraction, 2-Hydrazinobenzothiazol, Porous silicate, Transition metal complexes

固相抽出法においては、多孔質ケイ酸塩を基材としてその表面に配位子を化学修飾した金属イオン吸着材が用いられるが、修飾する配位子の分子構造に制限があることが問題となっている。本研究は、アミノ基を有する配位子を多孔質ケイ酸塩表面に化学修飾する手法の開発を目的とし、シリカゲル表面にカルボニル基を修飾後、2-ヒドラジノベンゾチアゾールと脱水縮合させる 2 段階合成を試みた(Scheme 1)。また、シリカゲル(SG)およびカルボニル基修飾シリカゲル(C-SG)、合成した配位子固定シリカゲル(L-SG)の Cu^{2+} イオン吸着能を比較した。L-SG は低 pH 領域から Cu^{2+} イオンを吸着しており、pH4.0 以上において吸着率は 90%以上となった (Figure 1)。この結果はシリカゲル表面へ 2-ヒドラジノベンゾチアゾールが化学修飾されたことを示唆しており、多孔質ケイ酸塩表面へアミノ基を有する配位子を化学修飾する手法として本法が利用可能であると考えられる。



Scheme 1 Synthesis of L-SG

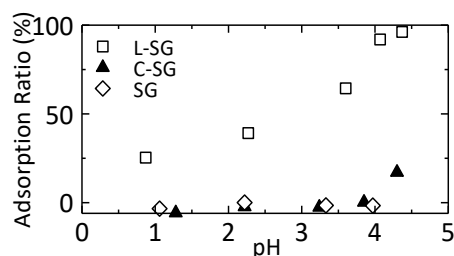


Figure 1 pH-dependence of copper(II) ions adsorption ratio

アザクラウンエーテル結合型キナゾリンの合成とその蛍光特性評価

(上智大理工¹) ○尾迫 竜治¹・橋本 剛¹・早下 隆士¹・鈴木 由美子¹

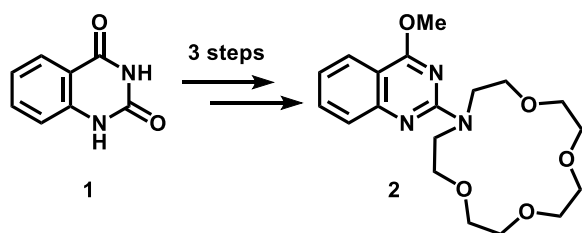
Synthesis and Fluorescence Property of Quinazolylazacrowneter (¹*Fac. Sci. Technol., Sophia Univ.*) ○Ryuji Osako,¹ Takeshi Hashimoto,¹ Takashi Hayashita,¹ Yumiko Suzuki¹

Recently, we have discovered fluorescent quinazolines having an amino group at position 2 and have used them for a selective detection of ATP.^{1,2)} In this work, fluorescent quinazoline **2** bearing an azacrown ether moiety as a metal recognition site at position 2 was designed as a probe. Quinazoline **2** was prepared from benzoyleneurea **1** in 3 steps (Scheme 1). Fluorescence of compound **2** was quenched by addition of magnesium, copper, and zinc ions in acetonitrile, suggesting coordination of metal ions to the azacrown ether (Figure 1). The fluorescence was not quenched by addition of other alkaline metals or alkaline-earth metals. Quinazoline fluorophore **2** can be used as a selective fluorescence sensor for magnesium ion.

Keywords : Spectroscopic Analysis, Organic Chemistry

これまでに我々は、2-アミノキナゾリンが蛍光性を有することを見出し、ATPの選択的検出に利用した^{1,2)}。本研究では、金属イオンや生体分子の新規プローブ開発を目指し、認識部位としてアザクラウンエーテルを導入したキナゾリン **2** を設計した。

ベンゾイレン尿素 **1** を出発物質として、蛍光性の **2** を3段階で合成した(Scheme 1)。キナゾリン **2** は、アセトニトリル溶液中、マグネシウム、銅、亜鉛イオンの添加に応答し、蛍光が消光した(Figure 1)。これは、アザクラウンエーテル環への金属イオンの配位を示唆する。他の複数のアルカリ金属とアルカリ土類金属に対しては蛍光消光がみられなかったため、マグネシウムイオン選択的な金属イオンセンサーとして本蛍光団の利用が期待される。



Scheme 1. Preparation of **2**

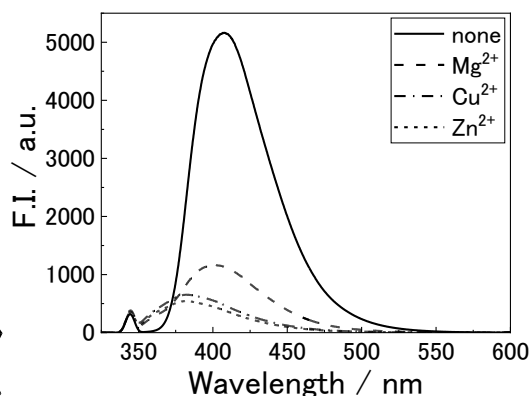


Figure 1. Fluorescent Spectra of **2** with/without Metal Ions ($\lambda_{\text{ex}} = 345\text{nm}$).

- 1) Suzuki, Y.; Sawada, J.; Hibner, P.; Ishii, H.; Matsuno, K.; Sato, M.; Witulski, B.; Asai, A. *Dyes Pigm.* **2017**, *145*, 233-238.
- 2) Aoki, K.; Osako, R.; Deng, J.; Hayashita, T.; Hashimoto, T.; and Suzuki, Y. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 15299-15306.

機械学習によって最適化したトロンビン結合型 DNA アプタマー配列の電気泳動法による結合能評価

(埼玉大院理工¹⁾) ○稲場 高遠¹・田中 直輝¹・太田 和希¹・半田 友衣子¹・齋藤 伸吾¹

Evaluation of binding affinity using capillary electrophoresis for thrombin-binding DNA aptamer sequences optimized by machine learning (¹*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Takato Inagaki¹, Naoki Tanaka¹, Kazuki Ota¹, Yuiko Handa¹, Shingo Saito¹

In recent years, many DNA aptamers (Apts) for various target molecules have been reported since the recognition ability of Apt has attracted attention in various fields. The Apts are acquired by selection from a part of total randomized DNA library, that is, the selection is not comprehensive. Thus, it is highly possible that optimal Apt sequences having highest affinity have not been found by selection. In this study, we optimized the thrombin-binding Apt sequences obtained by the single-round (SR)-CE selection method using machine learning. In SR-CE selection method, most DNA sequence patterns can be virtually served for the selection according to groups of analogue sequences, which means that no Apt is missed. Based on combination use of SR-CE selection and machine learning including clustering analysis and deep learning, it should be possible to comprehensively obtain Apt sequences with higher affinity than the selected sequences.

As a result of evaluating the binding affinity of the optimized sequence using non-equilibrium capillary electrophoresis of equilibrium mixtures, they exhibited binding affinity higher than unoptimized Apt sequences. This suggested that the results obtained by SR-CE selection are suitable for comprehensively searching highly affinity Apt by machine learning.

Keywords : DNA aptamer, aptamer selection, capillary electrophoresis, machine learning

近年, DNA アプタマー (Apt) の認識能が様々な分野で注目されており, 種々の標的分子に対する数多くの Apt が選抜されている. しかし, 得られた Apt は全ての配列から網羅的に選抜されるわけではない. したがって, より高性能な Apt が未発見である可能性が高い. そこで本研究では, 1 ラウンド (SR) -CE 選抜法により獲得されたトロンビン結合型 Apt 選抜プール¹⁾の配列群に対し, 機械学習を用いて配列の最適化を行い, より高性能な Apt が得られるか検証した. SR-CE 選抜法は選抜に導入する DNA 配列を半網羅的に試行可能な手法である. よって, SR-CE 選抜法で得られた Apt を機械学習 (クラスター解析や深層学習) により最適化することで, 網羅的に高性能 Apt を獲得可能と考えた.

実際に, 最適化した配列の結合能を非平衡キャピラリー電気泳動法により評価した結果, 最適化前の Apt ($K_d = 111$ nM) よりも優れた結合能を示す配列の獲得に成功した ($K_d = 56$ nM). したがって, 半網羅的な SR-CE 選抜結果を機械学習することによって, 高性能 Apt が獲得できる可能性が示唆された.

1) 坂本, 半田, 吉本, 渋川, 齋藤, 第 39 回キャピラリー電気泳動シンポジウム, 2019 年 11 月.

Screening Method for Thiabendazole in Lemons by Parallel Factor Analysis of Excitation-Emission Matrices

(¹ Osaka Institute of Public Health) ○Hiroshi Matsui,¹ Kotaro Uchida¹

Keywords: *Excitation-Emission Matrix; Thiabendazole; Fungicide; Parallel Factor Analysis*

Thiabendazole (TBZ) is one of fungicides widely used for vegetables and fruits, and the maximum residue levels (MRLs) are established in terms of food safety. Current methods to detect and quantitate TBZ adopt liquid chromatography, but they have some disadvantages such as requirement of long analysis time, large volume of organic solvent, and well-trained operators. To overcome these disadvantages, the combination of excitation-emission matrix (EEM) and chemometric technique has been studied as one of prospective alternatives due to its rapidity and simplicity.^{1,2} However, conventional methods have targeted peeled fruits and vegetables though the whole fruit is regulated as the portion of commodity to which the MRL applies for many kinds of fruits. In this study, we developed a screening method for TBZ in whole lemons using parallel factor analysis (PARAFAC) of EEMs.

The sample preparation process was developed based on the QuEChERS method³ with solid phase extraction (SPE). An anion exchange SPE cartridge effectively removed interfering compounds and exposed TBZ peak ($\lambda_{em} = 340$ nm, $\lambda_{ex} = 300$ nm). The PARAFAC of the EEMs showed the prediction performance with root mean square error of 0.40 mg/kg, coefficient of determination of 0.985, and limit of detection 1.02 mg/kg in the wavelength ranges of $322 \text{ nm} \leq \lambda_{em} \leq 366 \text{ nm}$ and $270 \text{ nm} \leq \lambda_{ex} \leq 304 \text{ nm}$. The obtained performance was accurate enough to detect TBZ at the MRLs (10 mg/kg in Japan and US).

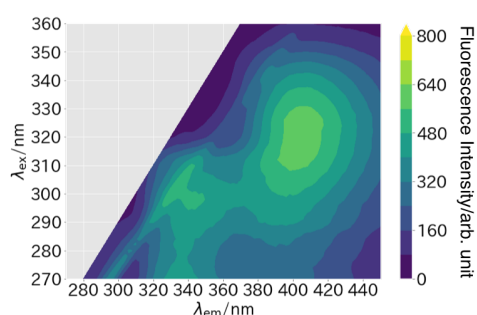


Fig. 1 An EEM of TBZ spiked lemon sample (10 mg/kg).

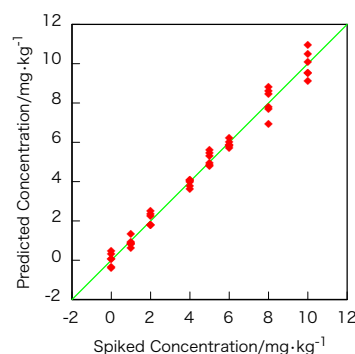


Fig. 2 The prediction performance of the constructed PARAFAC model.

1) G. N. Piccirilli and G. M. Escandar, *Analyst* **2010**, 135, 1299. 2) M. V. Navarro *et al.*, *J. Chem.* **2018**, 2018, 3217465. 3) M. Anastassiades *et al.*, *J. AOAC Int.* **2003**, 86, 412.

エクソソーム産生機構解明に向けた分泌制御因子の解析

(名大工¹・名大院工²・愛知県がんセンター³) ○中山真穂¹・小野島大介²・湯川博²・小根山千歳³・馬場嘉信²

Analysis of secretory regulators to elucidate the mechanism of exosome production (¹Engineering, Nagoya University, ²Graduate School of Engineering, Nagoya University, ³Aichi Cancer Center) ○Maho Nakayama,¹ Daisuke Onoshima,² Hiroshi Yukawa,² Chitose Oneyama,³ Yoshinobu Baba³

Exosomes are extracellular vesicles secreted by cells and contain a large number of signaling molecules. Therefore, exosomes are an important biomarker in cancer diagnosis. The amount of exosomes secreted by cancer cells is increased compared to that of normal cells. However, the mechanism of exosome production in cancer cells remains to be elucidated. In this study, we focused on the relationship between the amount of exosomes secreted by cancer cells and oncogenes. We measured the changes in exosome secretion from cancer cells using an oncogene product Src and its molecular target drug Dasatinib. Furthermore, we analyzed the proteins in cancer cells and exosomes and discussed the relationship between Src and the exosome production mechanism.

Keywords : Exosome; Cancer cell; Secretion mechanism; Regulatory factors

エクソソームは細胞から分泌される細胞外小胞であり、多くの情報伝達物質が内包されている。そのため、がん診断において重要なバイオマーカーである。また、通常細胞に比べ、がん細胞におけるエクソソーム分泌量は増加する。しかし、がん細胞のエクソソーム産生機構は、解明されていない部分が多い。そこで本研究では、がん細胞のエクソソームの分泌量とがん遺伝子の関係に注目した。がん遺伝子産物である Src と、その分子標的薬である Dasatinib を用いて、がん細胞からのエクソソーム分泌量の変化を計測した。さらにがん細胞とエクソソームに含まれるタンパク質を解析し、Src とエクソソーム産生機構の関係について考察した。

量子ドットによるブレオマイシン肺線維症モデル(肺炎モデル)に対する免疫再

生医療イメージング

(名大工₁・名大未来創₂・名大医₃) ○森田 紗布₁・湯川 博₂・佐藤 和秀₃・小野島 大介₂・馬場 嘉信₂

In vivo imaging of transplanted stem cells and immune cells in bleomycin pulmonary fibrosis model (pneumonia model) (₁Nagoya University of Engineering, ₂Nagoya University Institutes of Innovation for Future Society, ₃Nagoya University Graduate school of Medicine) ○Saho Morita₁, Hiroshi Yukawa₂, Kazuhide Sato₃, Daisuke Onoshima₂, Yoshinobu Baba₂

Pulmonary fibrosis is one of major lung disease. Inflammation occurs in the interstitium, then the interstitium becomes thicker and harder like fibers, so that the lung makes it difficult to get enough oxygen into the blood. It is generally said that the survival period after the onset of subjective symptoms is 3 to 5 years, and radical curing method for pulmonary fibrosis remains to be established.

In this study, adipose tissue-derived stem cells were administered to pulmonary fibrosis model mice, and the therapeutic effects were estimated and the behavior of transplanted stem cells labeled with quantum dots was observed *in vivo*. Moreover, the detailed three-dimensional distribution of stem cells in the lungs after transparent treatment by the clearing technology “CUBIC” were analyzed using a light sheet microscope.

Keywords : *Quantum dots; Pulmonary fibrosis; Clearing technology, Adipose tissue-derived stem cells*

肺線維症は間質内で炎症が起こることにより間質が分厚くなり、繊維のように硬くなって血液中に酸素が取り込まれなくなる病気である。自覚症状が出始めてからの生存期間は一般的に3~5年と言われており、根本的な治療法は確立されていないのが現状である。本研究では肺線維症モデルマウスに脂肪組織由来幹細胞を投与し、移植幹細胞による治療効果を検証すると共に量子ドットで標識し生体内での挙動を観察した。また、透明化技術「CUBIC」を用いて処理した透明化肺をライトシート顕微鏡により三次元イメージングを行うことで詳細な生体内動態を明らかにしたので報告する。

バイオエアロゾル解析に向けた浮遊細菌捕集デバイスの開発

(名大工1・名大院工2・(株)Liberaware3) ○河合貴哉1・小野島大介2・湯川博2・野平幸佑3・関弘圭3・馬場嘉信2

Development of airborne bacteria collection device for bioaerosol analysis

(1School of Engineering, Nagoya University 2Graduate School of Engineering, Nagoya University, 3Liberaware Co., Ltd.) ○Takaya Kawai, Daisuke Onoshima, Hiroshi Yukawa, Kosuke Nohira, Hongkyu Min, Yoshinobu Baba

Aerosols are deposited by deep penetration through the respiratory tract and cause health hazards. In particular, bioaerosols, which are particles of biological origin suspended in the air, cause various health hazards by transmitting various infectious diseases. Therefore, there is a need to develop a measurement device for bioaerosols. In this study, we develop an analysis technique for bioaerosols using a drone type device that uses propeller airflow to perform sampling and measurement of particulate matter. By using a small and lightweight drone, it could be possible to conduct in-space monitoring by collecting and analyzing bioaerosols suspended in a closed space. In this experiment, we compared the collection performance with existing samplers by culturing and fluorescence detection of bacteria collected from real air samples. Using the N-FRM sampler, which is a conventional method for airborne particulate collection, we investigated the filter material suitable for collection of bioaerosols on the filter and fluorescence observation. The filter material was attached to the propeller of a drone, and the collection of bioaerosols by the drone was verified.

Keywords : PM2.5, bioaerosol, air filter, particle capture

エアロゾルは、呼吸器からの深部侵入により沈着して健康被害を引き起こす。特に、大気中に浮遊する生物由来の微粒子であるバイオエアロゾルは、各種感染症を媒介して様々な健康被害を引き起こす。このため、バイオエアロゾルの計測デバイス開発が求められている。本研究では、プロペラ気流を利用して粒子状物質のサンプリング計測を行うドローン型デバイスを用いて、バイオエアロゾルの分析技術を開発する。小型で軽量のドローンを用いることにより、閉鎖空間内に浮遊するバイオエアロゾルを捕集し、分析することで空間内モニタリングを行うことが可能となる。本実験では、実大気サンプルから捕集した細菌の培養と蛍光検出により、既存のサンプラーとの捕集性能を比較した。空中微粒子捕集の従来法である N-FRM サンプラーを用いて、バイオエアロゾルのフィルター上への捕集と蛍光観察に適したフィルター素材の検討を行った。検討したフィルター素材はドローンのプロペラに貼付し、ドローンによるバイオエアロゾルの捕集を検証した。

ナノワイヤを用いた脳腫瘍オルガノイド由来細胞外小胞の計測

(名大工¹・名大院工²・名大院医³・九大 IMCE⁴) ○鈴木 駿介¹・安井 隆雄²・夏目 敦至³・大岡 史治³・山崎 慎太郎³・青木 恒介³・北野 詳太郎³・有馬 彰秀²・嶋田 泰佑²・長島 一樹⁴・柳田 剛⁴・馬場 嘉信²

Measurement of brain tumor organoid-derived extracellular vesicles using nanowires (¹*School of Engineering, Nagoya University*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, ³*Department of Neurosurgery, Nagoya University Graduate School of Medicine*, ⁴*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Shunsuke Suzuki,¹ Takao Yasui,² Atsushi Natsume,³ Fumiharu Ohka,³ Shintaro Yamazaki,³ Kosuke Aoki,³ Yotaro Kitano,³ Akihide Arima,² Taisuke Shimada,² Kazuki Nagashima,⁴ Takeshi Yanagida,⁴ Yoshinobu Baba²

Organoids are a new experimental model system that is formed from human-derived stem cells and reproduces the structure of various tissues. A major feature of organoids is their ability to reproduce complex spatial patterns of tissues, which can be useful for studying cell-cell interactions within tissues, diseases in their organs, and more. Extracellular vesicles released from organoids are an important factor in studying organoid-cell interactions, but it is difficult to collect and measure extracellular vesicles. In this study, we created a measurement system that enables detection of extracellular vesicle membrane proteins and recovery of mRNA in vesicles from a small amount of sample by using nanowires that can collect extracellular vesicles with high efficiency. Specifically, by creating nanowires that are the size of a 24-well plate, we were able to capture extracellular vesicles, detect membrane proteins, and collect vesicular mRNA in the plate.

Keywords: *Nanowires; extracellular vesicles; organoid; brain tumor*

オルガノイドは、ヒト由来の幹細胞から形成され、様々な組織の構造が再現されている新しい実験モデルシステムである。オルガノイドの主な特徴として、組織の複雑な空間パターンを再現できるため、組織内での細胞の相互作用、その臓器での疾患の研究などに役立っている。オルガノイドの細胞間相互作用を研究するにあたり、オルガノイドから放出される細胞外小胞の解析は重要だが、少量のサンプルから、細胞外小胞を収集、計測することは困難を伴う。そこで本研究では、細胞外小胞の高効率な収集が可能なナノワイヤを使用することで、少量のサンプルから細胞外小胞膜タンパクの検出と細胞外小胞内 mRNA の回収を可能とする計測系を作成した。具体的には、24well プレートに設置可能なサイズのナノワイヤを作成することで、プレート内で細胞外小胞の捕捉、膜タンパクの検出、細胞外小胞内 mRNA の回収を可能にした。

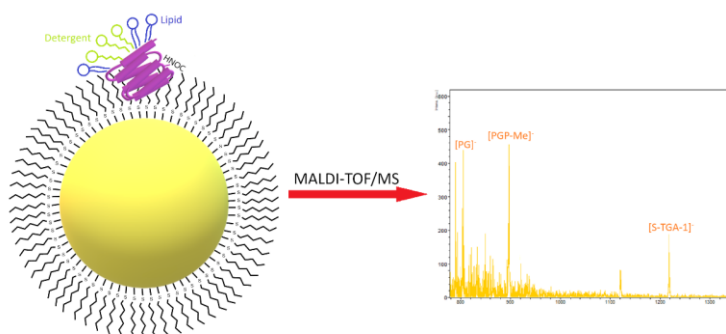
Determination of membrane protein-specific lipids using gold nanoparticle-based method

(¹Graduate School of Science, Kyushu University) ○Supakorn Wangamnuayporn,¹ Masanao Kinoshita,¹ Nobuaki Matsumori¹

Keywords: Gold nanoparticle; Membrane protein; Bacteriorhodopsin

Interaction between cell membrane-attached membrane proteins (MPs) and surrounding lipids, MP-lipid interaction, has a significant impact on biological properties and structural features of MPs. The surface plasmon resonance (SPR)-based method for determination of MP-lipid interaction was recently developed to demonstrate lipid specificity of MPs. The gold sensor chips were coated with self-assembled monolayer (SAM) of C₆-chain to considerably improve the MP immobilization and subsequently promote the analysis of interaction with lipids. The SPR-based sensor is capable of quantifying MP-lipid interaction.¹ However, extraction of lipids existing around the MP is indispensable for measuring various types of lipids due to limited application of the SPR-based analysis for isolated lipid. Therefore, the more convenient method for investigating of MP-specific lipid is improved.

Based on the idea of SAM-coated gold sensor chip, SAM-coated gold nanoparticle (AuNP) was fabricated to characterize MP-specific lipids from mixture containing various types of lipids. AuNP was coated C₆-chain SAM, following by immobilization of seven-transmembrane bacteriorhodopsin (bR) in order to determine MP-specific lipids. The MP-interacted lipid species was quantified by MALDI-TOF/MS. The effect of AuNP size, amount of SAM-coated AuNP, and amount of segregating reagent (NaCl) were also investigated. The result indicated that bR-immobilized AuNP successfully detected PGP-Me and S-TGA-1, both of which were reported to have high affinity to bR, after introducing lipid mixture from purple membrane. This study provides a new method for analysis of MP-lipid interaction and further application to various MPs for improving understanding on MP-lipid interactions.



1) M. Inada, M. Kinoshita, A. Sumino, S. Oiki, N. Matsumori, *Anal. Chim. Acta* **2019**, 1059, 103–112.

固定化ペプチドと光リンカーを用いた分子量解析による皮膚感作性試験

(甲南大学¹・株式会社ダイセル²)○鮫島 康孝¹・宮崎 洋²・濱田 芳男¹・山下 邦彦²・臼井 健二¹

Skin Sensitization Test System Using Immobilized Peptides and Photo-Labile Linker with Mass Spectrometry Analysis (1. Konan University, 2. Daicel Corporation) ○ Yasutaka Samejima¹, Hiroshi Miyazaki², Yoshio Hamada¹, Kunihiro Yamashita², Kenji Usui¹

DPRA (direct peptide reactivity assay) was achieved as an alternative to controversial animal testing. Although DPRA has several defects including incompatibility with hydrophobic chemicals and inability of detailed reaction analysis. In this study, we demonstrated that M-SPRA (mass spectrometry-based solid-phase peptide reaction assay) was developed for easily identifying sensitizers. We showed M-SPRA could predict skin sensitization by measurement of molecular weight of the adducts selectively eluted from the resin by cleavage of the photo-linker after the reaction. By binding evaluation of various chemicals using M-SPRA, we may better understand the mechanism of skin sensitization.

Keywords : Skin Sensitization, Immobilized Peptide, Photo-Labile Linker, Mass Spectrometry (MS), Alternatives to Animal Experiments

皮膚感作性試験による安全性評価は、動物実験により行われてきたが、煩雑さによる実験上の問題、倫理的問題などにより幅広い分野で代替法への移行が活発化している。有力な代替法の一つである DPRA¹⁾は、ペプチドと被験物質との反応後、HPLC による未反応ペプチド減少量から感作性を判断する試験法である。DPRA は、難水溶性物質の測定や未反応被験物質の除去が不可能などの問題点がある。我々は、これらの問題を解決するためペプチド固定化樹脂と色素による簡便で汎用性のある C-SPRA²⁾を開発した。しかし、C-SPRA は、簡便さの反面、結合様式などの詳細な情報は得られず研究開発で用いるには得られる情報量が乏しいことが欠点となる。そこで本研究では、C-SPRA の利点を踏まえ、新たに光リンカーを用いることで、ペプチド感作性物質複合体を分子量解析で測定する感作性試験法を目指した。

まずペプチドを固定化することで、フィルターを用いた溶媒置換が可能となり DPRA の主な問題点が解決した³⁾。しかし固定化したままでは、MS 測定が不可能なため、光リンカーをペプチド樹脂間に配置することで、UV 照射によりペプチドを樹脂から遊離する手法を考案した。この固定化ペプチドを用いて 12 種類の感作性の異なる被験物質による感作性試験を行い、強感作性から低感作性におけるペプチド感作性物質複合体の分子量解析が可能となった。本手法により得られる、結合様式などに関する情報は、開発研究段階における有力な設計指針となることが期待できる。

1) G.F.Gerberick *et al.*, *J.Toxicol.Sci.*, **81**,332-343 (2004). 2) Miyazaki, H *et al.*, *Analyst.*, **145**, 3211–3216 (2020). 3) Miyazaki, H *et al.*, *Int J Mol Sci.*, **6**,21(21) (2020). 4) Miyazaki, H *et al.*, *Processes*, **8**, 1257 (2020).

走査型電気化学顕微鏡を用いた線維芽細胞スフェロイドの酸素代謝への血管化の影響の解析

(東北大院環境¹・東北大学際研²・東北大院工³) ○向本 励¹・梨本 裕司^{1,2,3}・伊野 浩介³・珠玖 仁^{1,3}

Analysis of vascularization effects on oxygen metabolism of a fibroblast spheroid using scanning electrochemical microscopy (¹Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, ²Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, ³Graduate School of Engineering, Tohoku University) ○Rei Mukomoto,¹ Yuji Nashimoto,^{1,2,3} Kosuke Ino,³ Hitoshi Shiku^{1,3}

Cell aggregates termed spheroids are widely used as three-dimensional culture models. Since the lack of vascular networks in 3D cultured tissues limits the diffusion of nutrients and oxygen, it is necessary to incorporate vascular networks in vitro. In this study, we attempted to introduce vascular networks into spheroids by co-culturing lung fibroblasts (LF) and vascular endothelial cells. The purpose of this study was to evaluate the relationship between the presence or absence of a vascular network and oxygen consumption rate (OCR) electrochemically using scanning electrochemical microscopy (SECM) (Fig. 1). Comparing the relationship between size and OCR between LF mono-culture and co-culture spheroids, no significant difference was detected. In addition, plotting cancer cell (MCF-7) spheroids for comparison showed a large difference between MCF-7 and LF. Future work will be verifying whether differences in OCR can be detected by introducing a perfusable vascular network into LF spheroids.

Keywords : Spheroid, Scanning electrochemical microscopy, Oxygen consumption rate, Vascular network, Three-dimensional culture

細胞凝集体，スフェロイドは三次元培養モデルの手法として広く利用されている。三次元培養組織は血管の欠如により内部への栄養や酸素の拡散が制限されることから，生体外での血管の再現が必要である。本研究では肺線維芽細胞（LF）と血管内皮細胞を共培養することでスフェロイドへの血管網様構造の導入を試みた。また，血管網の有無と酸素消費量（OCR）の関係を走査型電気化学顕微鏡（SECM）を用いて電気化学的に評価することを目的とした（Fig. 1）。LF 単一培養と共培養スフェロイドでサイズと OCR の関係を比較すると，大きな違いは検出できなかった。また，比較対象としてがん細胞（MCF-7）スフェロイドをプロットすると，MCF-7 と LF では大きな違いが見られた。今後，LF スフェロイドに灌流可能な血管網を導入することで，OCR に違いが検出されるかを検証する。

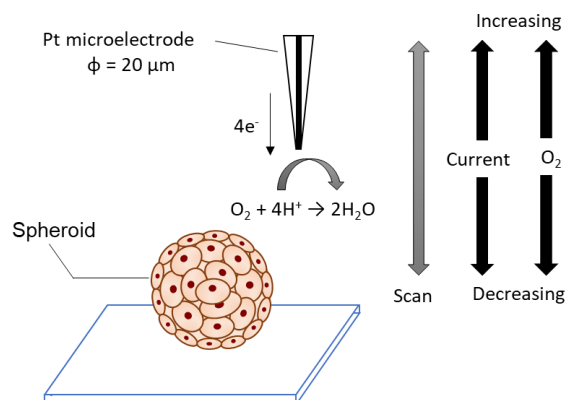


Fig. 1 Schematic diagram of OCR measurement

イオン対型インジウム(III)錯体におけるアニオンセンシング

(阪教大¹・大阪技術研²) ○久保 公二¹・岸上 剛¹・杉山 拓弥¹・柏木 行康²・谷 啓太¹・横井 邦彦¹

Anion Sensing of Fluorescence Probe Based on Ion-pair Indium(III) Complex

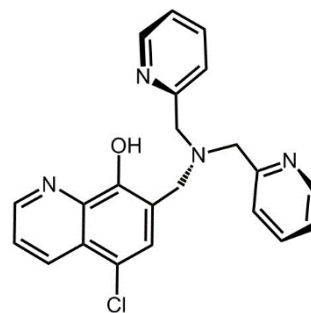
(¹Osaka Kyoiku University, ²Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

○Koji Kubono,¹ Tsuyoshi Kishigami,¹ Takuya Sugiyama,¹ Yukiyasu Kashiwagi,² Keita Tani,¹ Kunihiro Yokoi¹

A fluorescent probe based on ion-pair indium(III) complex with quinolinol derivative has been characterized by UV-Vis and fluorescence spectroscopy to research anion sensing of the complex. The solution of indium(III) complex probe in aqueous solution displayed fluorescence. In the addition of diphosphate to the probe solution, fluorescence spectra showed remarkable decrease of emission intensity. The quantitative detection of diphosphate was obtained in the range 0-9 μ M. The mechanism of the turn-off sensing in this probe system was discussed from the changes of absorption spectra in the titration of diphosphate.

Keywords : Fluorescent Probe; Anion Sensor; Quinolinol Derivative; Indium Complex

アニオンは生体内や環境水中に溶存しており、生体の生命活動においても重要な役割を担っている。そのためアニオンの微量分析に関する研究は重要である。アニオン分析法の中でも蛍光分析法は検出感度が高く、比較的簡便であることから注目されている。我々は、これまでにキノリノールにジピコリルアミンを導入した配位子(**HL**)と亜鉛(II)やインジウム(III)を溶液内錯形成させた錯体を、それぞれ蛍光アニオンプローブとすることを検討してきた。これらの錯体は水/メタノール溶液中で二リン酸イオン(**PPi**)に対して選択的に蛍光強度が減少し、定量性が確認されている。ここでプローブを水溶液に展開させるため、より蛍光強度の高いインジウム(III)錯体をイオン対型の錯体結晶を合成し、これをプローブとして利用することを考案した。今回、イオン対型インジウム(III)錯体水溶液におけるアニオンセンシング機能について検討を行った。



HL

メタノール中で合成したインジウム(III)錯体結晶は、溶媒を包接して不安定であるが、溶媒に関する電子ピークを除去したX線構造解析により錯体の組成は $[\text{In}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ であり、さらにこの結晶の真空加熱後の元素分析による組成は $[\text{In}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と確定することができた。これを水(MES pH5.5)に溶解して単核錯体として30 μ Mになるよう調整し、各種アニオンを等量添加したところ、**PPi**に対して選択的に蛍光強度が減少した。この錯体水溶液に対して**PPi**滴定を行ったところ、0~9 μ Mまでの濃度範囲で蛍光強度と良好な直線関係が得られた。水/メタノール溶液中で**HL**とインジウム(III)を錯形成させた溶液での検量線はS字曲線となるが、結晶錯体を用いることでこの問題点は改善された。

ジピコリルアミン型蛍光プローブ／ボロン酸修飾シクロデキストリン複合体の設計とリン酸誘導体検出

(上智大理工) ○益子 征景・芦埜 知岳・海老沢 優・橋本 剛・早下 隆士

Designing a Dipicolylamine Type Fluorescent Probe/Boronic Acid Modified Cyclodextrin Complex and Detecting Phosphate Derivatives (*Department of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○Masakage Masuko, Tomotake Ashino, Yu Ebisawa, Takeshi Hashimoto, Takashi Hayashita

Phosphate derivatives are present throughout the living systems and play important roles in biological and cellular metabolic processes. Especially adenosine 5'-triphosphate (ATP) are essential for life and are involved in various biochemical pathways. Therefore, real-time monitoring, visualization, or quantification of phosphate levels are desired. In this study, we designed a **dpa-CnPy/3-FPB- γ -CyD** ($n = 1, 4$) (Fig. 1), which are the probes possessing a pyrene as a fluorophore and a dipicolylamino group as a recognition site complexed with fluorophenylboronic acid-modified cyclodextrin (CyD). In addition to this, we have evaluated the phosphate derivatives response function of metal complexes of fluorescent probe by fluorescence measurement. As a result, it was found that the Zn complex exhibited large fluorescent enhancements and high selectivity and sensitivity for AMP and ADP possessing adenosine unit (Fig. 2).

Keywords : Dipicolylamine; Boronic Acid; Fluorescent Response; Detection of Phosphate Derivatives, Cyclodextrin Complex

リン酸誘導体は生体内の至るところに存在し、生物学的、および細胞の代謝過程において重要な役割を担っている。特にアデノシン三リン酸（ATP）は生命維持に不可欠であり、様々な生物学的経路に含まれている。そのため、リアルタイムでの監視、視覚化、およびリン酸塩濃度の定量化が望まれている。本研究では、蛍光団にピレン、認識部位にジピコリルアミノ基を有するプローブを、フルオロフェニルボロン酸修飾シクロデキストリンに包接させた蛍光プローブを設計した (Fig. 1)。それに加え、蛍光プローブの金属錯体のリン酸誘導体への応答機能を蛍光測定によって評価した。その結果、その亜鉛錯体は、アデノシン部位を有する AMP と ADP に対して、大きな蛍光の増強、および高い選択性と感度を示すことを明らかにした (Fig. 2)。

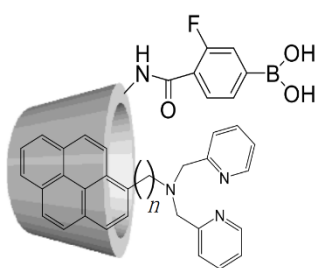


Fig. 1 Structure of **dpa-CnPy/3-FPB- γ -CyD** ($n = 1, 4$).

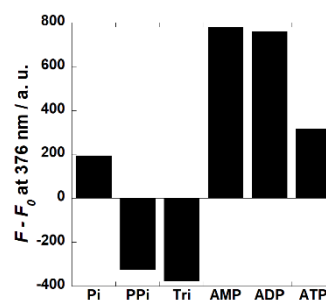


Fig. 2 Fluorescence response of **Zn-dpa-C4Py/3-FPB- γ -CyD** toward phosphate derivatives.

ボロン酸修飾シクロデキストリンナノゲルの界面電荷制御と細菌識別機能評価

(上智大理工) ○岩井 祐樹・提箸 弘大・橋本 剛・早下 隆士

Control of Surface Charge of Cyclodextrin Nanogels Modified with Boronic Acid for Bacteria Discrimination (*Fac. Sci. Technol., Sophia Univ.*) ○Yuki Iwai, Kouta Sagehashi, Takeshi Hashimoto, Takashi Hayashita

By attaching recognition parts to nanogels, which possess the property to be able to take in a variety of substances in its structure, nanogels are expected to be used in selective recognition of biomolecules. In this study, we have developed novel nanogels in which cyclodextrin (CyD) was modified with phenyl boronic acid and fluorescent sites were introduced into the nanogel to allow observation of bacteria aggregation with fluorescence microscope analysis. In addition, ionic surfactants were introduced into the CyD-derived cavities to control the surface charge. We will report the changes of bacteria aggregation caused by the difference of surface charge. Observed through a fluorescence microscope, nanogels by itself showed no signs of aggregation, however with the addition of CTAB, aggregation was observed with samples of *S. aureus*. The balance of surface charges between *S. aureus* and nanogels with CTAB was discovered to be favorable for bacteria aggregation (Fig. 1).

Keywords : Cyclodextrin; Nanogel; Phenylboronic Acid; Ionic Surfactant; Bacteria Detection

その内部に様々な物質を取り込むことのできる特性をもつナノゲルに認識部位を持たせることで、生体分子の選択的な識別が期待できる。本研究ではフェニルボロン酸をシクロデキストリン (CyD) に修飾させた修飾 CyD ナノゲルを開発し、内部にフルオレセイン蛍光団を内包させ蛍光顕微鏡での細菌との凝集挙動の観察を可能とし、同時にイオン性界面活性剤 CTAB を包接することで界面電荷の制御を行った。これによる細菌の凝集挙動の変化を報告する。蛍光顕微鏡を用いて観察を行ったところ、ナノゲル単体では凝集体は観察されなかったが、CTAB を加えると *S. aureus* のサンプルで凝集体が観察された。細菌の負電荷と CTAB を加えたナノゲルの正電荷との静電相互作用により細菌の凝集を誘起できることが明らかとなった (Fig. 1)。

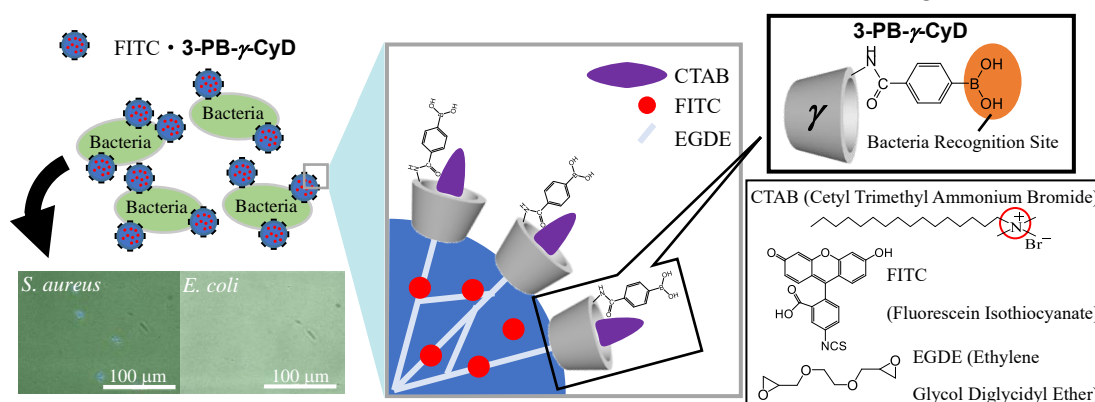


Fig. 1 Graphical Abstract of this study.

ボロン酸型フェロセンプローブ/シクロデキストリン複合体による電気化学的リン酸誘導体認識

(上智大理工¹) ○吉田 和彦¹・Maria Antonietta Cassuli¹・橋本 剛¹・早下 隆士¹

Electrochemical Detection of Phosphate Derivatives by Boronic Acid Type Ferrocene Probe/Cyclodextrin Complex (¹*Department of Materials and Sciences, Faculty of Science and Technology,, Sophia University*) ○Kazuhiko Yoshida,¹ Maria Antonietta Casulli,¹ Takeshi Hashimoto,¹ Takashi Hayashita¹

Phosphate derivatives are essential in the metabolic activity; therefore, simple methods that can recognize phosphate derivatives with high sensitivity and selectivity are required. Unlike other metabolites, electrochemical sensing of adenosine 5'-triphosphate (ATP) is not really standing out yet because of the absence of a corresponding bioreceptor either natural like an enzyme or synthetic one. Herein, we designed and compared two cyclodextrin supramolecular complexes (Fig. 1)¹⁾. β and γ -cyclodextrin (CyD) were chemically modified by dypicolylamine (dpa) group and formed a supramolecular complex with a ferrocene electroactive probe chemically modified with boronic group. As a result, these two complexes showed a selective response to ATP and ADP (Fig. 2). It was also found that ATP was detected with the higher sensitivity when β -CyD was used as the host molecule.

Keywords : Electrochemistry; Boronic Acid; Ferrocene; Dipicolylamine; Cyclodextrin

リン酸化合物は生物の代謝活動において必要不可欠であり、簡易に高感度かつ選択的にリン酸誘導体を認識できる方法が求められている。他の代謝物とは異なり、酵素のような天然または合成のバイオ受容体がないため、アデノシン三リン酸 (ATP) の電気化学的センシング法の開発は重要である。本研究では電気化学応答を示すボロン酸型フェロセンプローブとジピコリルアミノ基で修飾した β 及び γ -シクロデキストリンとの超分子複合体 (Fig. 1) を設計し¹⁾、2つの超分子複合体における ATP の電気化学的検出能の比較をした。その結果、これら2つの複合体は pH 9.0 において ATP と ADP に対して選択的な応答を示した (Fig. 2)。また、ホスト分子には β -シクロデキストリンを用いた方が、より高感度に ATP を検出できることが明らかとなった。

1) M. A. Casulli, I. Taurino, T. Hashimoto, S. Carrara, T. Hayashita, *Small*, **16**, 2003359 (2020).

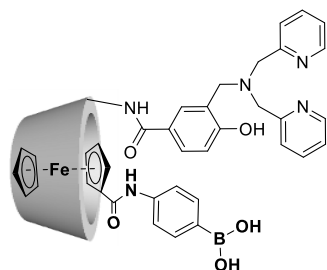


Fig. 1 Structure of 4-Fc-PB/dpa-p-HB- γ -CyD.

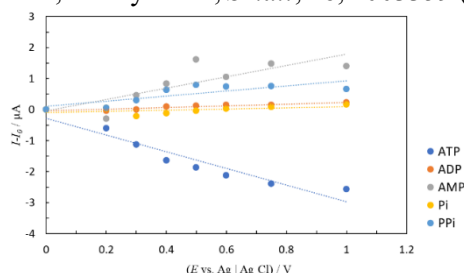


Fig. 2 Selectivity of ATP vs. other kind of phosphate derivatives. ([Phosphates] = 0.2-1.0 mM) Calibration lines based on oxidation peaks.

ピリジニウムボロン酸修飾デンドリマーの設計と細菌識別機能評価

(上智大理工¹・早大理工²) ○高橋 洋太郎¹・眞仁田 晃一¹与安 明日香¹・鈴木 陽太²・橋本 剛¹・早下 隆士¹

Design of Pyridiniumboronic Acid Probe Modified Dendrimers and Their Bacteria Discrimination Function (¹Department of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University, ²School of Advanced Science and Engineering, Waseda University) ○Yotaro Takahashi,¹ Koichi Manita,¹ Asuka Yoyasu,¹ Yota Suzuki,² Takeshi Hashimoto,¹ Takashi Hayashita¹

The bacteria inhabit in various environment in the world and thousands of species are known. Most bacteria are harmless to the human body, but some cause illnesses such as infectious diseases due to an excessive increase in the number of bacteria. Therefore, it is important to detect and identify bacteria in the fields of medicine and food. However, the conventional methods need a large-scale device and takes long time to detect bacteria. Thus, rapid and simple detection method is required¹⁾. In our laboratory, we synthesized the polyamidoamine dendrimer probe modified with pyridiniumboronic acid (**m-Pyd-B**) and succeed to detect bacteria by observing changes in the turbidity of the bacterial mixture. As a result of experiment, the formation of aggregates was confirmed in the mixed solution of **m-Pyd-B-PAMAM** (Fig. 1) and *S. aureus*. On the other hand, no aggregate formation was observed in *E. coli*, so this probe can selectively detect *S. aureus* (Fig.2).

Keywords : Bacteria detection; PAMAM dendrimer; Pyridiniumboronic acid

細菌は地球上あらゆる環境に存在し、数千種以上いることが知られている。大部分の細菌は人体に無害であるが、中には細菌の数が増えすぎることや外部から侵入によって感染症などの病気を引き起こすものもある。よって、医療や食品の分野において細菌の検出や特定を行うことは重要な意味を持つ。しかし、現在主流となっている検出法では大がかりな装置を必要とすることや、時間がかかることが課題であり、迅速かつ容易に検出できる方法が求められている¹⁾。本研究では、ポリアミドアミン(PAMAM) デンドリマー表面にピリジニウムボロン酸を修飾し設計したプローブ **m-Pyd-B-PAMAM** (Fig.1) を合成し、細菌混合液の濁度変化を観測することで細菌を検出することに成功しました。**m-Pyd-B-PAMAM** を用いた実験の結果、**m-Pyd-B-PAMAM** と *S. aureus* の混合溶液において凝集体の形成を確認した。一方で、*E. coli* では凝集体の形成は見られなかったため、このプローブは *S. aureus* を選択的に検出することができる (Fig. 2)。

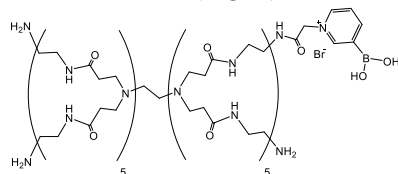
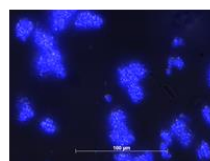


Fig. 1 Structure of **m-Pyd-B-PAMAM**

a) *S. aureus*



b) *E. coli*

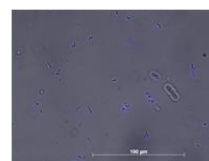


Fig. 2 Fluorescence microscopy images of *S. aureus* and *E. coli* incubated with probes. Bacteria were stained with DAPI. ($\lambda_{ex} = 359$)

1) Y. Tsuchido, R. Horiuchi, T. Hashimoto, K. Ishihara, N. Kanzawa, and T. Hayashita, *Anal. Chem.*, **91**(6), 3929-3935 (2019).

ESR スピントラップ剤を含む PVA 膜による大気圧条件下での一重項酸素の検出方法

(長岡技科大工) ○下里 泰由・高橋 由紀子

A method for detection of singlet oxygen under atmospheric conditions using a PVA film containing an ESR spin trap reagent (*Nagaoka University of Technology*) ○Taiyu Shimozato, Yukiko Takahashi

An improved PVA film sensor containing 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (4-H-TEMP) as one of the spin trap reagents by ESR is proposed for measuring spatial distribution of singlet oxygen under atmospheric conditions. It was found that the PVA film can capture the singlet oxygen generated by sodium molybdate and hydrogen peroxide due to ESR analysis of a radical species TEMPOL produced by TEMP and singlet oxygen. Because alkaline conditions are necessary for TEMPOL production, PVA with a saponification degree of about 100% was selected to keep the solution pH more than 10. This film was demonstrated to determine singlet oxygen in the air through TEMPOL concentration by the ESR analysis of the distance from generation source, the exposure time, and flow rate. For example, the TEMPOL concentration was confirmed to be proportional to the exposure time.

Keywords : singlet oxygen; electron spin resonance; spin trap reagent; atmospheric conditions

一重項酸素は反応性が高く、比較的人体への安全性が高い。またウイルスの不活性化や殺菌の効果も確認されていることから人々が生活する空間の空気清浄への利用が期待されている。岩森らは ESR スピントラップ剤 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine(4-H-TEMP)を含む PVA 膜を開発し、95 kPa に減圧した O₂ 条件下で一重項酸素検出を行った¹⁾。一重項酸素は大気中で数十 ms の寿命を持ち、寿命以上では失活し酸素分子に戻る。そこで我々は PVA 膜を改良し大気中 (80% N₂, 20% O₂, 1013 hPa) に局在し寿命を持つ一重項酸素の空間把握を目指した PVA 膜を開発した。

モリブデン酸ナトリウムと過酸化水素を一重項酸素発生源に用い、100 mM TEMP 水溶液と 50 mg ml⁻¹ PVA 水溶液を各 1 ml ずつ混合後、乾燥し作製した PVA 膜で一重項酸素を捕捉した。TEMP は一重項酸素と反応して安定なラジカルである TEMPOL を生成し、ESR によって TEMPOL 濃度を求め、一重項酸素の捕捉を確認した。

TEMPOL 生成における pH 依存性から、TEMP の酸解離平衡に基づいてアルカリ性条件が必須であることが分かった。TEMP 水溶液は強アルカリだが、けん化度が低い PVA と混合することで pH が低下する。これはけん化反応が起こってしまうためでありけん化度約 100% の PVA を用いることで実験中 pH が 10 以上に保つことができた。PVA 膜の性能評価として、膜と発生源の距離、暴露時間、流速を変化させ、暴露時間に比例して TEMPOL 濃度が増える等それぞれで TEMPOL 濃度に対する依存性が確認できた。また、TEMPOL の熱安定性と TEMPOL と PVA の反応を調査することで PVA 膜の最適化を行い、発生源の濃度と TEMPOL 濃度の関係を調査する予定である。

1) Yoshino, K. Iwamori, S. *J. Photochem. A Chem.* **2016**, 148-153, 328.

フェノールおよび次亜塩素酸塩との反応を利用するアミノ酸分析における反応条件の検討

(東海大理) ○三上 一行・磯野 翔太・伊地知 弘

Study on reaction conditions in the amino acid analysis using reaction with phenol and hypochlorite (School of Science, Tokai University) ○Ikko Mikami, Shota Isono, Hiroshi Ijichi

The reaction conditions in the amino acid analysis based on the reaction with phenol and hypochlorite and the measurement of absorbance were studied. The temperature at which maximum absorption was shown varied depending on the amino acid species, such as 40 °C for alanine and 30 °C for glutamic acid. The results obtained in experiments with different hypochlorite concentrations showed that the absorbance at 430 nm increased with increasing hypochlorite concentration, whereas the absorbance at 630 nm reached its maximum at 15-16 mM (Fig.1). When amino acids with different concentrations were measured, a proportional relationship was found between the amino acid concentration and the absorbance in the region where the amino acid concentration was about 0.1 to 0.4 mM or less, indicating that amino acids can be quantified in this region. However, at higher amino acid concentrations, the absorbance was significantly reduced. Excessive formation of intermediates in regions with high amino acid and hypochlorite concentrations is presumed to suppress the formation of substances that absorb visible light.

Keywords : Amino Acid; Absorption Spectrophotometry; Phenol; Hypochlorite

フェノールおよび次亜塩素酸塩との反応と吸光光度測定を利用するアミノ酸測定において反応条件が吸光度に与える影響について検討を行った。極大吸収を示す温度は、グルタミン酸は 30°C、アラニンでは 40°C、セリンは 50°C というようにアミノ酸種によって異なった。また、アミノ酸（アラニンおよびグルタミン酸）濃度を 0.2 mM とし次亜塩素酸塩濃度を変えて吸光度を測定した (Fig.1)。430 nm および 630 nm の吸収はともに次亜塩素酸塩濃度が 10 mM 程度以上から観察された。430 nm の吸光度は次亜塩素酸塩濃度の増加とともに増加したが、630 nm の吸光度は 15~16 mM で極大となる結果が得られた。次亜塩素酸塩濃度 13 mM で種々のアミノ酸の濃度を変えて測定したところ、濃度が約 0.1~0.4 mM 程度以下の領域ではアミノ酸濃度と吸光度の間に比例関係が見られ、この領域においてアミノ酸の定量が可能であることが示されたが、それ以上の濃度では吸光度が大幅に低下した。アミノ酸や次亜塩素酸塩濃度の高い領域における過度の中間体生成は色素の生成を抑制すると推測される。

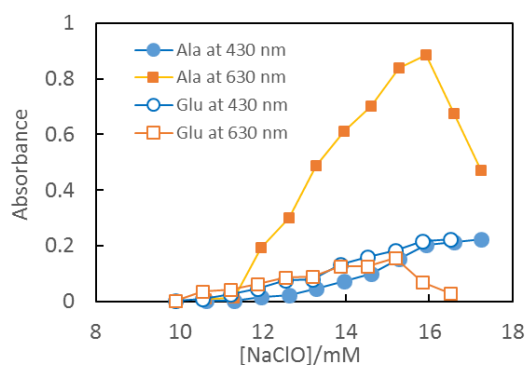


Fig.1 Effect of NaClO concentration on absorbance. [Ala]=[Glu]=0.2 mM, 30°C.

[P02-2am] 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds-

Sat. Mar 20, 2021 9:40 AM - 11:10 AM Area 2 (Online Meeting)

[P02-2am-01] Synthesis of piano stool type ruthenium complexes with a long alkyl chain and their behavior in water[○]Misato Wakabayashi¹, Yushi Nakamura¹, Tetsuo Ohta¹, Yohei Oe¹ (1. Doshisha University)**[P02-2am-02] Application of imidazo[1,5-a]pyridine carbene bearing chiral sulfur atoms to asymmetric catalyses**[○]Takuya Sonoda¹, Masaya Kanamori¹, Fumitoshi Shibahara¹, Toshiaki Murai¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu University)**[P02-2am-03] Synthesis of *N*-(2-bromobenzyl)Imidazole-type NHC Coordinated PEPPSI Complexes and Their Catalytic Application**[○]Ren Umeda¹, Tetsuya Yamamoto¹ (1. Tokyo Denki University)**[P02-2am-04] IPent-based Imidazoline-type NHC-Coordinated Cyclometallated Palladium Complexes Catalyzed 1,2-Addition of Arylboron Compounds to Carbonyl Compounds**[○]Yuta Okuda¹, Tetsuya Yamamoto¹ (1. Tokyo Denki University)**[P02-2am-05] Catalysis of NHC Coordinated Cyclometalated Palladium Hydroxide Complexes**Yuta Okuda¹, Ryu Tadano¹, Minoru Shimizu¹, [○]Tetsuya Yamamoto¹ (1. Tokyo Denki University)**[P02-2am-06] Synthesis and Catalytic Application of Palladacycle Complex with Pyridine-Carboxylate Ligand**[○]Yudai Kitahara¹, Minoru Shimizu¹, Tetsuya Yamamoto¹ (1. Tokyo Denki University)**[P02-2am-08] Palladium-Catalyzed Formation of α, γ -Disubstituted Allylsilanes and Application to Carbonyl Allylation**[○]Mayo Ishibashi¹, Yoshikazu Horino¹ (1. The Univ. of Toyama)**[P02-2am-09] Synthesis of 3-Allylindole Derivatives Using Pd-Catalyzed Reaction with P,Olefin Type Ligand**[○]Toshiki Yamaoka¹, Takashi Mino¹, Chihiro Masuda, Kohei Watanabe, Yasushi Yoshida¹, Masami Sakamoto¹ (1. Chiba University)**[P02-2am-10] Chiral Amine-Derived Cinnamamide Type Ligands for Pd-Catalyzed Asymmetric Reaction**[○]Youhei Fujisawa¹, Takashi Mino¹, Mitsuru Hiramatsu¹, Takumu Akiyama¹, Ryo Saito¹, Yasushi Yoshida¹, Masami Sakamoto¹ (1. Chiba University)**[P02-2am-11] Cinnamamide Type Chiral Ligands with Axial Chirality for Pd-Catalyzed asymmetric Reaction**[○]Kaito Koki¹, Takashi Mino¹, Kaho Takaya¹, Yasushi Yoshida¹, Masami Sakamoto¹ (1. Chiba University)**[P02-2am-12] Application of imidazo[1,5-a]pyridine carbene with electron-donating substituent to catalyses**[○]Takuma Umeda¹, Yoshifuru Shibata¹, Fumitoshi Shibahara¹, Toshiaki Murai¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu University)

[P02-2am-13] α -selective Allylation of Azo Compounds Using Metallic Barium

○Masayuki Niwa¹, Akira Yanagisawa¹ (1. Chiba University)

[P02-2am-14] Asymmetric α -Cyanation of β -Ketoesters Using Chiral Tin Alkoxide Catalysts

○Yuki Hinata¹, Akira Yanagisawa¹, Takamichi Watanabe² (1. Chiba University, 2. Nippon Chemicals)

[P02-2am-15] Allylic Alkylation with Grignard Reagents Catalyzed by Zinc-*N*-Heterocyclic Carbene Complexes

○Takeshi Yamada¹, Riku Nagura¹, Ryusei Miura¹, Sentaro Okamoto¹ (1. Kanagawa Univ.)

長鎖アルキル鎖を有するピアノ椅子型ルテニウム錯体の合成及び水中での挙動

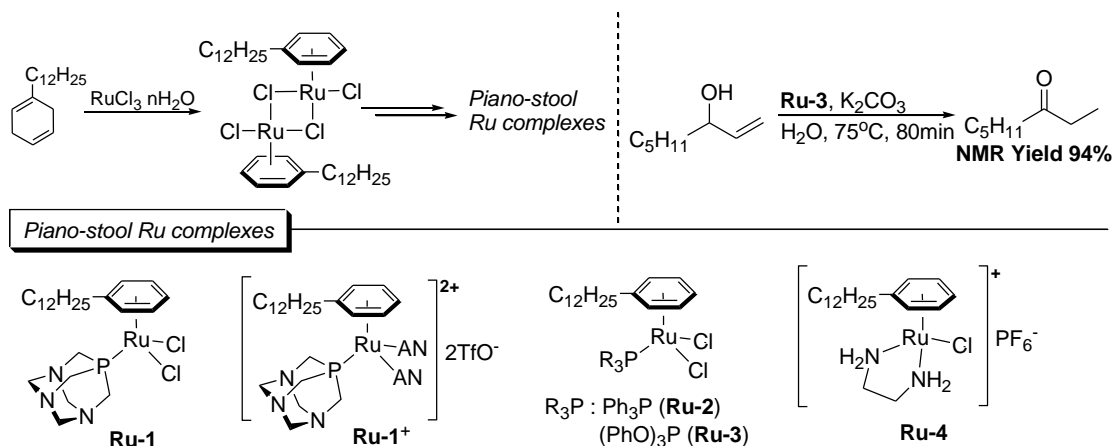
(同志社大生命医) ○若林 美賢・中村 祐士・太田 哲男・大江 洋平

Synthesis of piano stool type ruthenium complexes with a long alkyl chain and their behavior in water (*Doshisha University*) ○Misato Wakabayashi, Yushi Nakamura, Tetsuo Ohta, Yohei Oe.

Novel piano-stool ruthenium complexes having dodecylbenzene as a η^6 -arene ligand ($C_{12}H_{25}C_6H_5$) were synthesized. Thus, $RuCl_3 \cdot nH_2O$ was reacted with 1-dodecyl-1,4-cyclohexadiene to afford $[(C_{12}H_{25}C_6H_5)RuCl_2]_2$. This dimeric Ru complex was reacted with several ligands, such as PTA, PPh_3 , $P(OPh)_3$, and ethylenediamine, to obtain the corresponding piano stool ruthenium complexes. The obtained Ru-PTA complex was treated with $AgOTf$ in CH_3CN to provide a cationic ruthenium complex, which is water-soluble and works as a surfactant. Behavior and catalytic activities of the ruthenium complexes and their derivatives in aqueous solution will be discussed in this poster session.

Keywords : Ruthenium, Piano-stool-Type-Complex, Water Soluble Complexes, Catalyst

Dodecylbenzene ($C_{12}H_{25}C_6H_5$)をもつピアノ椅子型 Ru 錯体を合成し、その水中での挙動を検討した。すなわち、dodecylbenzene の Birch 還元により得られたシクロヘキサジエンと $RuCl_3 \cdot nH_2O$ を EtOH 中で反応させ、 $[(C_{12}H_{25}C_6H_5)RuCl_2]_2$ を合成した。この錯体と PTA, Triphenylphosphine, Triphenylphosphite および ethylenediamine と反応させるとそれぞれに対応するピアノ椅子型 Ru 錯体 **Ru1-Ru4** が得られた。また、 $C_{12}H_{25}C_6H_5)RuCl_2(PTA)$ をアセトニトリル中、 $AgOTf$ と反応させることでカチオン性錯体 **Ru-1⁺** を得た。得られた **Ru1⁺** は水溶性を示し、表面張力測定によって界面活性も示すことが分かった。得られた錯体を用いて水中での触媒活性を検討したところ、錯体 **Ru-3** はアリルアルコールのケトンへの異性化に良好な触媒活性を示すことがわかり、**Ru-3** (1 mol%) および K_2CO_3 存在下、1-octen-3-ol を水中、75°C で 80 分反応させると 3-octenone が高収率で得られることが明らかになった。現在も触媒活性の検討を行っており、本発表ではそれらの結果も併せて報告する。



キラル硫黄原子を持つイミダゾ[1,5-a]ピリジンカルベンの不斉触媒反応への応用

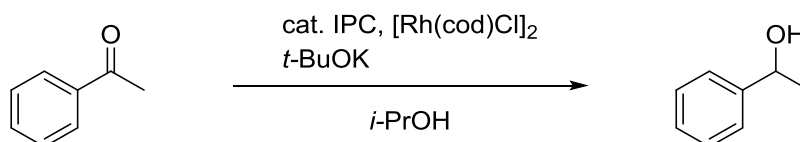
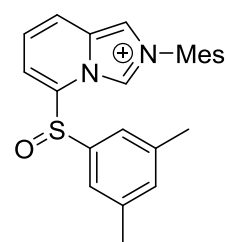
(岐阜大工) ○園田 拓哉・金森 真弥・芝原 文利・村井 利昭

Application of Imidazo[1,5-a]pyridine Carbene Bearing Chiral Sulfur Atoms to Asymmetric Catalyses (Faculty of Engineering, Gifu University) ○Takuya Sonoda, Masaya Kanamori, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

Recently, we revealed that carbene derived from imidazo[1,5-a]pyridine (IPC), has relatively high π -accepting character compared to conventional N-heterocyclic carbenes (NHC). Generally, transition metal complexes with highly π -accepting ligands well promote coordination and insertion into metal-nucleophile bond of unsaturated bonds. Therefore, chiral IPC can be expected to be used in asymmetric catalyses. Herein we developed IPC ligands bearing chiral sulfoxide and applied them to several asymmetric catalyses. Sulfoxide acts as an electron withdrawing substituent and it can be expected to construct a more stable asymmetric environment in the reaction by chelation of the group.

Keywords : NHC; asymmetric catalyses; sulfoxide; chelation

最近、イミダゾ[1,5-a]ピリジンから導かれるカルベン(IPC)は、通常の含窒素複素環カルベン(NHC)と比較して、相対的に高い電子受容性を持つことが明らかになった。一般に受容性の高い配位子を持つ遷移金属錯体は、不飽和結合の配位、金属求核性配位子への挿入を促進する。したがって、キラリティーを導入した IPC は付加反応による不飽和化合物の不斉触媒反応への利用が期待できる¹⁾。そこで本研究では、キラルな硫黄、すなわちスルホキシドを含む IPC を合成し²⁾、不斉触媒反応に適用した。このときスルホキシドは電子求引性置換基として働き、これらのキレーションにより、反応系において安定な不斉環境を構築できることが期待できる。



- 1) M. Kirihaara, T. Okada, Y. Sugiyama, M. Akiyoshi, T. Matsunaga, Y. Kimura. *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 1925-1937.
- 2) X. Ma, Q. Liu, X. Jia, C. Su, Q. Xu. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 56930-56935.

N-(2-ブロモベンジル)イミダゾール型 NHC 配位 PEPPSI 錯体の合成と触媒反応

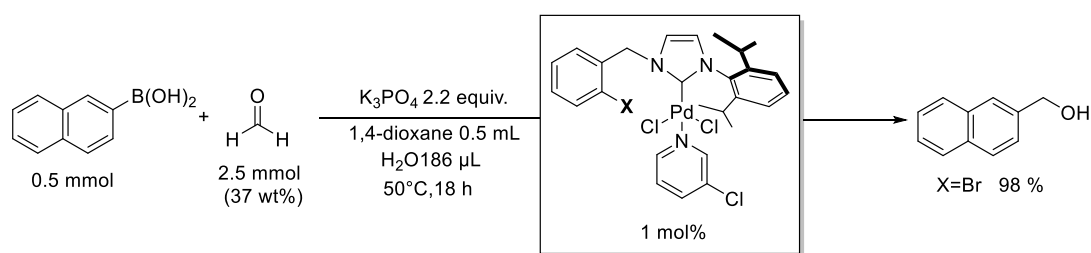
(電機大院工) ○梅田 怜・山本 哲也

Synthesis of *N*-(2-bromobenzyl)Imidazole-type NHC Coordinated PEPPSI Complexes and Their Catalytic Application (*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*) ○Ren Umeda, Tetsuya Yamamoto

Transition metal-catalyzed 1,2-addition reactions of arylboronic acids to aldehydes are one of the important synthetic method for the synthesis of multi-functionalized benzylic alcohols. Previously, we have reported the NHC-coordinated five-membered palladacycle complexes catalyzed 1,2-addition reactions of arylboronic acids to aldehydes and hemiacetals. Herein, we will report the 1,2-addition using *N*-(2-bromobenzyl)imidazole-type NHC-coordinated PEPPSI complexes as six-membered-ring palladacycle precursors.

Keywords : NHC; Palladacycle; 1,2-Addition Reaction; Catalyst; Boron

遷移金属触媒によるアリールボロン酸類のアルデヒドへの 1,2-付加反応は、様々な官能基を有するベンジルアルコール類の合成に有効である。我々はこれまでに、イミダゾリン型 *N*-ヘテロ環カルベン (NHC) を支持配位子とする五員環パラダサイクル錯体がホルマリンなどのアルデヒドやヘミアセタール類へのアリールボロン酸類の 1,2-付加反応の優れた触媒となることを報告している。¹⁻² 今回、五員環から六員環へと環構造を拡張したパラダサイクル錯体における触媒活性の評価を行った。すなわち、0 価パラジウム錯体への酸化付加によるパラダサイクル構造の構築を意図し、3 位の窒素上に 2-ハロベンジル基を有するイミダゾール型 NHC 配位 PEPPSI 錯体 **1** を合成した。2-ナフチルボロン酸とホルマリンの反応において、X を臭素とした錯体 **1** を触媒に用いることで目的の付加反応は円滑に進行した。



1) T. Yamamoto, T. Furusawa, A. Zhumagazin, T. Yamakawa, Y. Oe, T. Ohta, *Tetrahedron* **2015**, 71, 19–26;

2) M. Sugaya, T. Yamamoto, H. Shinozaki, *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 2495–2497;

IPent 由来の NHC 配位シクロメタル化パラジウム錯体を用いたアリールボロン酸類のカルボニル化合物への 1,2-付加反応

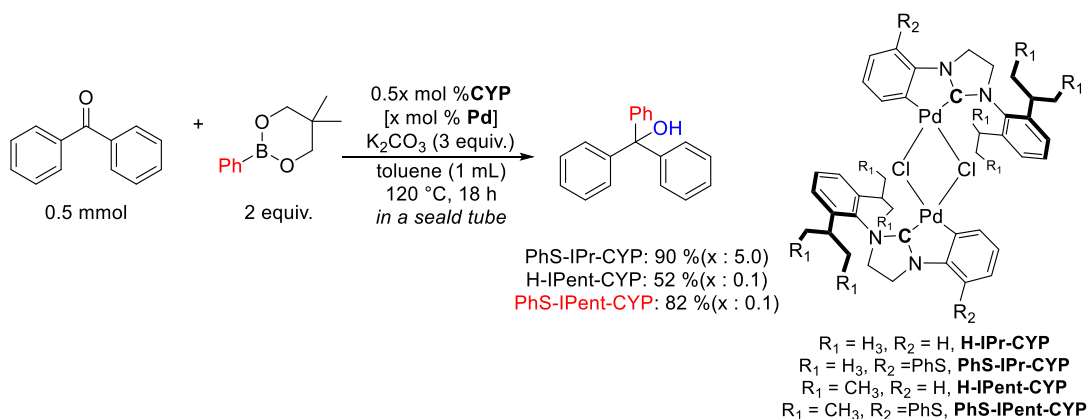
(電機大院工) ○奥田 雄太・山本 哲也

IPent-based Imidazoline-type NHC-Coordinated Cyclometallated Palladium Complexes Catalyzed 1,2-Addition of Arylboron Compounds to Carbonyl Compounds (*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*) ○Yuta Okuda, Tetsuya Yamamoto

Transition metal-catalyzed nucleophilic addition of arylboron compounds to carbonyl compounds are powerful synthetic method for various functionalized benzylic alcohols. Previously, we demonstrated the bulky NHC-coordinated cyclometallated palladium complex (IPr-CYP) catalyzed 1,2-addition of arylboron compounds to carbonyl compounds including unactivated ketones. Herein we report the synthesis and catalysis of more bulky yet flexible NHC-coordinated cyclometallated palladium complex (IPent-CYP).

Keywords : NHC; Palladium; Catalyst; Cyclometallated Palladium; Boron

遷移金属触媒による有機ホウ素化合物のカルボニル化合物への求核付加反応は官能基許容性に優れた反応であり、高度に官能基化されたベンジルアルコール類の合成に適している。当研究室ではこれまでに、かさ高いイミダゾリン型 NHC を支持配位子とするシクロメタル化パラジウム錯体 (IPr-CYP) を合成し、同錯体が有機ホウ素化合物のアルデヒドやケトンへの 1,2-付加の優れた触媒となることを報告している¹⁾。また、よりかさ高い NHC を支持配位子とする IPent-CYP を合成し、その触媒活性を評価したところ、触媒回転数は 4900 に達した。²⁾ 本発表では、IPent-CYP の合成法および基質適応範囲の詳細について発表する。



- 1) a) T. Yamamoto, *et al. Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 3525–3529; b) R. Akiyama, *et al. Synth. Commun.* **2019**, 49, 1193–1201
- 2) Y. Okuda, *et al. ChemCatChem*, **2020**, 12, 6291–6300

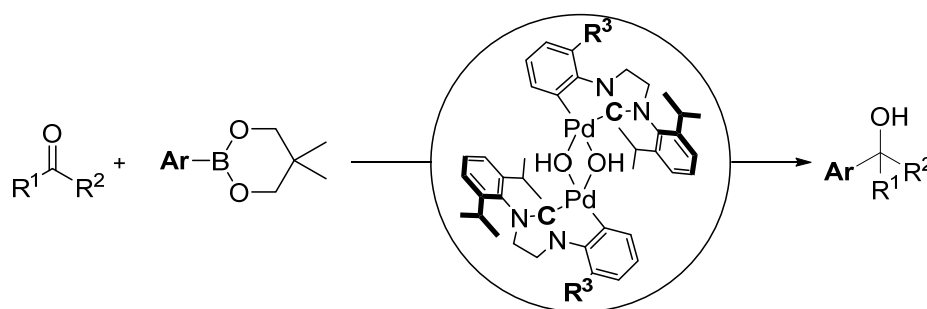
ヒドロキシ基で架橋した NHC 配位シクロメタル化パラジウム錯体の触媒作用

(電機大院工¹・電機大工²) 奥田 雄太¹・但野 龍²・清水 未紀¹・○山本 哲也^{1,2}
 Catalysis of NHC Coordinated Cyclometalated Palladium Hydroxide Complexes (¹*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*, ²*Department of Applied Chemistry, Tokyo Denki University*) Yuta Ouda,¹ Ryu Tadano,² Minoru Shimizu,¹ ○Tetsuya Yamamoto^{1,2}

Bulky NHC-coordinated cyclometallated palladium complexes with bridging chloro ligands exhibit the excellent catalytic activity for the 1,2-addition of arylboron compounds to carbonyl compounds in the present of an excess amount of base. Herein, we report newly synthesized CYP with bridging hydroxy ligands acted as a highly efficient catalyst for the 1,2-addition of arylboronates to various carbonyl compounds including unactivated ketones under base-free condition.

Keywords : *palladium, boron, 1,2-addition, hydroxide ligand, DFT calculations*

塩素で架橋された *N*-ヘテロ環カルベン(NHC)を支持配位子とするシクロメタル化パラジウム錯体はロジウムに似た触媒作用を示し、塩基性条件下においてアリールボロン酸類のカルボニル化合物への求核付加反応を触媒する。¹ この触媒反応において塩基の添加は必須であり、塩基を添加しない場合ほとんど反応は進行しない。本研究では、塩素架橋をヒドロキシ基架橋とした塩基性 NHC 配位シクロメタル化パラジウム錯体を合成し、その触媒作用を評価した。結果として、さらなる塩基の添加を必要とせず、アリールボロン酸エステルのカルボニル化合物への求核付加反応が円滑に進行した。発表では、反応機構に関する DFT 計算の結果についても併せて報告する。



1) a) Y. Okuda, *et al. ChemCatChem*, **2020**, *12*, 6291–6300; b) T. Yamamoto, *et al. Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 3525–3529.

ピリジンカルボン酸配位パラダサイクル錯体の合成と触媒的利用

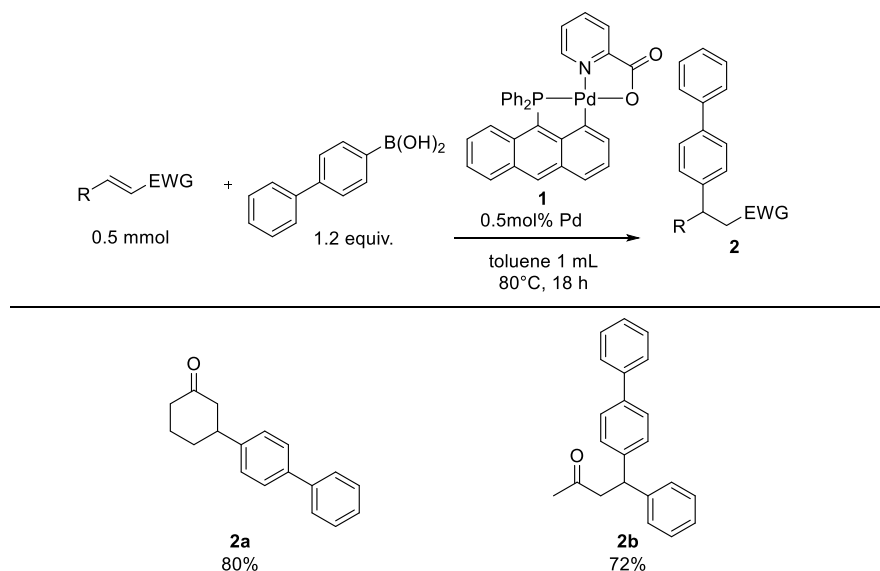
(電機大院工) ○北原 雄大・清水 未紀・山本 哲也

Synthesis and Catalytic Application of Palladacycle Complex with Pyridine-Carboxylate Ligand (¹Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University) ○Yudai Kitahara, Minori Shimizu, Tetsuya Yamamoto

Transition-metal catalyzed conjugate addition of arylmetallic reagents to electron-deficient alkenes are useful carbon-carbon bond formation reaction for the synthesis of various functional molecules. Recently, we reported the synthesis of monomeric 9-(diphenylphosphino)anthracene-based phosphapalladacycle that catalyzed conjugate addition of arylboronic acids to various electron-deficient alkenes in the present of inorganic bases. Herein, we report the novel 2-pyridinecarboxylate phosphapalladacycle that promoted the conjugate addition in the absence of additional base.

Keywords : Palladacycle; Aryl boronic acid; Conjugate addition; Phosphine ligand

遷移金属触媒を用いる電子不足アルケンへの有機金属試薬の共役付加反応は優れた炭素-炭素結合形成反応のひとつであり、これまでに様々な触媒が開発されている。我々は最近、9-ジフェニルホスフィノアントラセンから容易に調製できるホスファパラダサイクル錯体が塩基性条件下においてアリールボロン酸類の電子不足アルケンへの共役付加反応の優れた触媒となることを報告している。¹⁾ 今回、先に合成したホスファパラダサイクル錯体の対アニオンを塩素から 2-ピリジンカルボキシレートとしたパラダサイクル錯体 **1** を合成し、アリールボロン酸類の電子不足アルケンへの共役付加反応における触媒活性を評価した。錯体 **1** はさらなる塩基の添加をせずとも、円滑に共役付加反応を触媒した。



1) M. Shimizu, T. Yamamoto, *Tetrahedron lett.*, **61**, **2020**, 152257

パラジウム触媒を用いた α, γ -二置換アリルシランの新規発生法とアルデヒドのアリル化反応

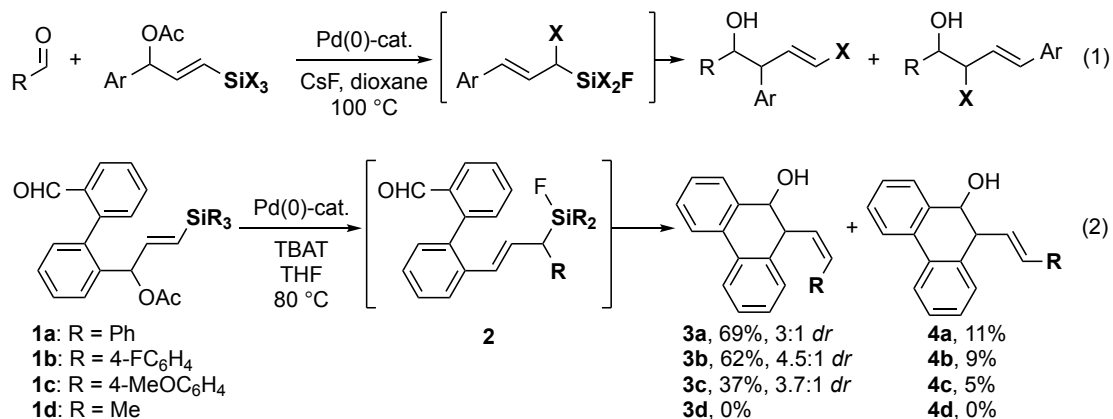
(富山大院理工) ○石橋 眞瑤・堀野 良和

Palladium-Catalyzed Formation of α, γ -Disubstituted Allylsilanes and Application to Carbonyl Allylation (*Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama*)
○Mayo Ishibashi, Yoshikazu Horino

The palladium-catalyzed reaction of γ -silylated allyl acetates with aldehydes in the presence of fluoride ion induced a barely reported 1,2-shift of a substituent on silicon to produce α, γ -disubstituted allylsilanes in situ, which then successfully underwent the Hosomi-Sakurai type allylation of aldehydes to give homoallylic alcohols as mixtures of regio- and diastereomers. To prevent such regio- and stereoselective issues, the intramolecular version was also examined. The intramolecular reaction proceeded regioselectively and afforded the corresponding homoallylic alcohols with good to high diastereoselectivity.

Keywords : Palladium; Allylsilane; 1,2-Shift; Allylation; Homoallylic alcohol

アリルシランを用いるアリル化反応は、有機合成において重要な炭素-炭素結合形成反応の一つである。しかしながら、 α, γ -二置換アリルシランの位置選択的な合成は一般的に困難である。当研究室では、パラジウム触媒とフッ化セシウム存在下、 γ -シリル置換アリルアセテートとアルデヒドとの反応をジオキサン溶媒中 100 °C で行くと、シリル基上の置換基の 1,2-転位を伴いながら系中で α, γ -二置換アリルシランが生成し、これがアルデヒドと反応することでホモアリルアルコールを与えることを見出した(式 1)¹⁾。しかしながら、分子間反応では、位置および立体選択性を制御することが困難であったため分子内反応を検討した。パラジウム触媒と TBAT 存在下、基質 **1a** の分子内アリル化反応を検討したところ反応は位置選択的に進行し、**3a** および **4a** をそれぞれ与えた(式 2)。ケイ素上の置換基の検討を行ったところ、ケイ素上に電子求引性基が置換した基質 **1b** の方が、電子供与性基が置換した基質 **1c** よりも高い収率で目的生成物を与えることがわかった。一方、トリメチルシリル基のようなアルキル基が置換した基質 **1d** では反応が進行しなかった。



1) Y. Horino, M. Ishibashi, K. Nakasai, T. Korenaga, *Tetrahedron*, **2020**, 70, 131493.

P, オレフィン型配位子を用いたパラジウム触媒反応による3-アリルインドール誘導体の合成

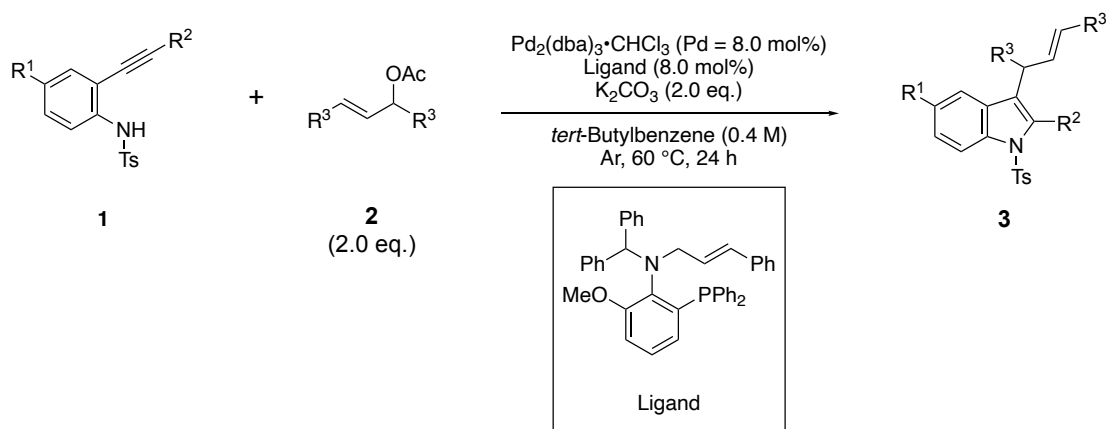
(千葉大院工) 三野 孝・○山岡 敏樹・栢田 千尋・渡邊 康平・吉田 泰志・坂本 昌巳

Synthesis of 3-Allylindole Derivatives Using Palladium Catalyst with P,Olefin Type Ligand
(Graduate School of Engineering, Chiba University) Takashi Mino, ○Toshiki Yamaoka, Chihiro Masuda, Kohei Watanabe, Yasushi Yoshida, Masami Sakamoto

Many biologically active natural organic compounds and medicines have an indole structure, and a method for efficient synthesis of indole derivatives is expected. We previously reported the Pd-catalyzed intramolecular reaction of *N*-allyl-*N*-tosyl-2-ethynylaniline derivatives with P,olefin type ligand gave the corresponding 3-allylindole derivatives in good yields. In this study, the intermolecular reaction of compound **1a** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$) as *N*-tosyl-2-ethynylaniline derivative and allyl ester **2a** ($R^3 = \text{Ph}$) was carried out using 4.0 mol% of Pd catalyst ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$), 8.0 mol% of ligand, and 2 equiv. of K_2CO_3 in *tert*-butylbenzene. The desired indole derivative **3aa** was obtained in 91% isolated yield. Moreover, we found that this reaction is applicable to a wide range of substrates.

Keywords : Indole; P,Olefin Type Ligand; Palladium Catalyst

多くの生物活性な天然有機化合物や医薬品はインドール骨格を有しており、インドール誘導体を効率的に合成する方法が期待されている。これまで当研究室において、パラジウム触媒を用いた *N*-アリル-*N*-トシル-2-エチニルアニリン誘導体の分子内反応において、P,オレフィン型配位子を用いることで、対応する 3-アリルインドール誘導体が良好な収率で得られることを報告している。本研究では、*N*-トシル-2-エチニルアニリン誘導体として化合物 **1a** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$) とアリルエステル **2a** ($R^3 = \text{Ph}$) を用い、*tert*-ブチルベンゼン中、パラジウム触媒 ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$) 4.0 mol%、配位子 8.0 mol%、炭酸カリウム 2 当量存在下で分子間反応を行ったところ、目的のインドール誘導体 **3aa** が収率 91% で得られた。また、基質検討を行った結果、幅広い基質に対して適用可能であることを見出したので、それらも併せて報告する。



キラルアミンを不斉源とするシンナムアミド型不斉配位子の開発とパラジウム触媒による不斉反応への応用

(千葉大院工) 三野 孝・○藤澤洋平・秋山拓夢・平間 充・吉田泰志・坂本昌巳
Chiral Amine-Derived Cinnamoylamide Type Chiral Ligands for Pd-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation

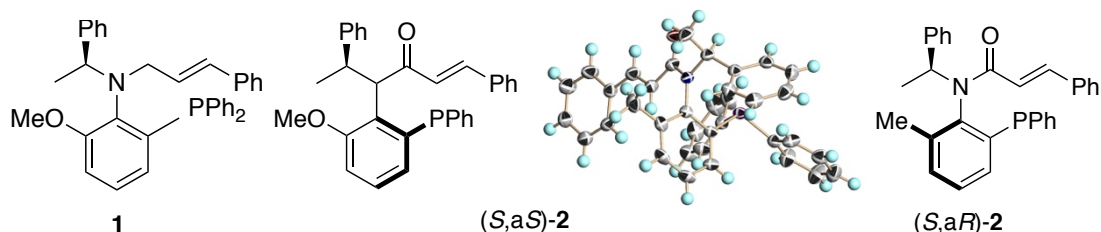
(Graduate School of Engineering, Chiba University) Takashi Mino, ○Yohei Fujisawa, Takumu Akiyama, Mitsuru Hiram, Yasushi Yoshida, Masami Sakamoto

Previously, we reported the synthesis of aminophosphine ligand (*S*)-**1** with cinnamyl group using a chiral amine as a chiral source.¹⁾ We applied this ligand to palladium-catalyzed asymmetric allylic substitution using indole as a nucleophile, then we found that the corresponding (*R*)-product was obtained with high enantioselectivity (95% ee). We also synthesized amidophosphine **2** having a cinnamoyl group instead of a cinnamyl group, then we found that a separable diastereomer of **2** exists.²⁾ In this study, we confirm that axial chirality of these diastereomers by single crystal X-ray structure analysis. And we optimize reaction condition by using them as chiral ligands for Pd-catalyzed asymmetric allylic substitution of indole. As a result, (*S*, *aS*)-**2** gave the (*R*)-product in 98% ee, on the other hand, (*S*, *aR*)-**2** gave (*S*)-product in 94% ee.

Keywords : Chiral Ligand, *P,O*lefin Type Ligand, Palladium, Asymmetric Allylic Substitution

当研究室では以前、キラルアミンを不斉源としたシンナミル基を有するアミノホスフィン配位子 **1**¹⁾ を開発している。この配位子をインドールを求核試薬としたパラジウム触媒による不斉アリル位アルキル化反応において適用したところ、不斉収率 95% ee という高い選択性で *R* 体の目的物が得られることが明らかになった。また、シンナミル基の代わりにシンナモイル基を有する化合物 **2** を合成したところ、分離可能なジアステレオマーが存在することを見出した。²⁾

本研究では、これらジアステレオマーである(*S*,*aS*)-**2** および(*S*,*aR*)-**2** の単結晶 X 線構造解析を行った。また、それらをそれぞれ不斉配位子として、パラジウム触媒によるインドール類の触媒的不斉アリル位置換反応に用いて、反応条件の最適化を行なった。その結果、(*S*,*aS*)-**2** を用いた場合は *R* 体が 98% ee、(*S*,*aR*)-**2** を用いた場合は *S* 体が 94% ee という良好な不斉収率で目的物が得られたので、報告する。



1) T. Mino, J. Youda, H. Saito, J. Tanaka, Y. Yoshida, M. Sakamoto, The 97th Annual Meeting of CSJ, 1PB-103 (2017)

2) 三野 孝, 秋山 拓夢, 齋藤 亮, 吉田 泰志, 坂本 昌巳, 日本化学会第 98 春季年会 3PC-044 (2018)

軸不斉を有するシンナムアミド型配位子の開発とパラジウム触媒による不斉反応への応用

(千葉大院工) 三野 孝・○古木 海翔・高谷 香帆・吉田 泰志・坂本 昌巳

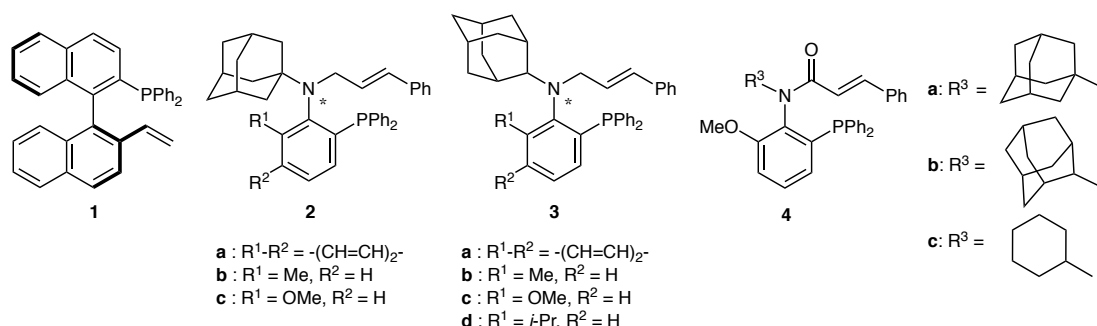
Cinnamamide Type Chiral Ligands with Axial Chirality for Pd-Catalyzed Asymmetric Reaction

(Graduate School of Engineering, Chiba University) Takashi Mino, ○Kaito Koki, Kaho Takaya, Yasushi Yoshida, Masami Sakamoto

Optically active indoles and their derivatives are widely present in various biologically and medicinally important compounds. Recently chiral compound **1**¹⁾ was found to be highly effective *P*,olefin-type ligand for palladium-catalyzed asymmetric allylic alkylation of indoles with 1,3-diphenyl-2-propenyl acetate. Furthermore we reported that the C-N axially chiral aminophosphines **2**²⁾ and **3**³⁾ with cinnamyl group as *P*,olefin-type ligands effectively act on this reaction. Herein we report the synthesis and application of C-N axially chiral amidephosphines **4** with cinnamoyl group instead of cinnamyl group.

Keywords : Chiral Ligand; Amidephosphine; Palladium; Asymmetric Allylic Alkylation

光学活性インドールおよびその誘導体は、様々な生物学的および医薬的に重要な化合物に広く存在する。近年、1,3-ジフェニル-2-プロペニルアセテートを用いたインドールのパラジウム触媒不斉アリル位アルキル化に、キラルな **1**¹⁾が *P*, オレフィン型の不斉配位子として有効であることが見出された。一方、我々は、シンナミル基を有する C-N 軸不斉アミノホスフィン **2**²⁾や **3**³⁾ が *P*, オレフィン型の不斉配位子として本反応に効果的に作用することを報告した。本研究では、シンナミル基に代わりシンナモイル基を有する C-N 軸不斉アミドホスフィン **4** を設計、開発し、インドール類の触媒的不斉反応の不斉配位子として適用した。その結果、**4c** を用いたところ最高 92% ee と高い立体選択性で目的物を得たので報告する。



1) Cao, Z.; Liu, Y.; Liu, Z.; Feng, X.; Zhuang, M.; Du, H. *Org. Lett.* **2011** *13*, 2164-2167.

2) Mino, T.; Nishikawa, K.; Asano, M.; Shima, Y.; Ebisawa, T.; Yoshida, Y.; Sakamoto, M. *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, *14*, 7509-7519.

3) Mino, T.; Yamaguchi, D.; Masuda, C.; Youda, J.; Ebisawa, T.; Yoshida, Y.; Sakamoto, M. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1455-1465.

電子供与性置換基を持つイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベンの触媒反応への応用

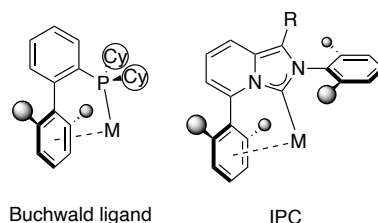
(岐阜大工) ○梅田 拓馬・柴田 理古・芝原 文利・村井 利昭

Application of imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene with electron-donating substituent to catalyses (Faculty of Engineering, Gifu University) ○Takuma Umeda, Yoshifuru Shibata, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

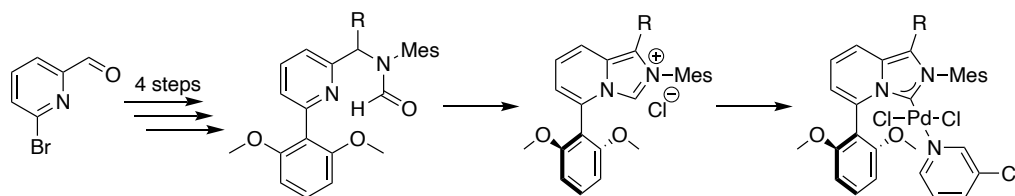
Imidazo[1,5-*a*]pyridine can be derived to N-heterocyclic carbene (NHC). Meanwhile, 5-aryl-imidazo[1,5-*a*]pyridine derived NHC(IPC) has a sterically similar structure to the Buchwald-type phosphine ligands. It is known that IPC has a high σ -donating character as similar to conventional NHC. In addition, we recently revealed that the electronic properties of imidazo[1,5-*a*]pyridine carbenes are readily controlled by substituents on 1-position. This effect directly influences the electronic properties of the corresponding carbene complexes. Herein we report the electronic effect of a donating substituent on the 1-position of imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene ligands on catalyses.

Keywords : imidazo[1,5-*a*]pyridine; NHC

イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンは、金属錯体の配位子として注目されている含窒素複素環カルベン(NHC)を導くことができる化合物である。5位にアリール基を導入したイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンから導かれるNHC(IPC)は、触媒反応で活発に利用されている



Buchwald ホスフィン配位子と立体的に類似の構造を持つ。また、IPC は従来の NHC と同様に高い σ -ドナー性を持つことが明らかになっている。加えて、近年われわれは IPC のカルベンの電子的性質が、そのイミダゾピリジン骨格上の置換基により積極的に調整できることを明らかにしてきた。この影響により、対応するカルベンの受容性軌道を調整した触媒の配位子への応用が期待される。今回はイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンの 1 位への供与性置換基の導入による触媒反応への影響を調査した。



1) Koto, Y.; Shibahara, F.; Murai, T. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1810.

金属バリウムを用いたアゾ化合物の α 選択的アリル化反応

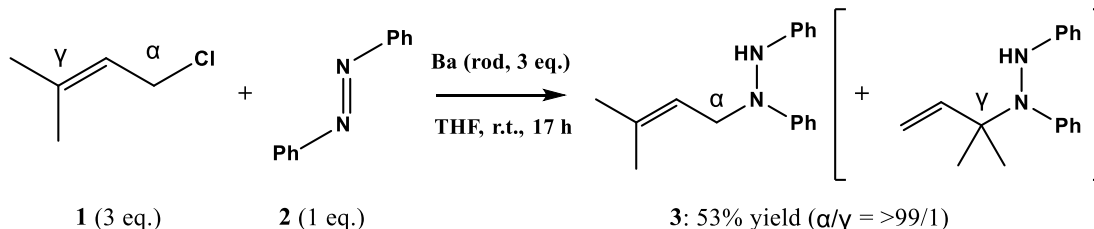
(千葉大理¹・千葉大院理²) ○丹羽 真之¹・柳澤 章²

α -Selective Allylation of Azo Compounds Using Metallic Barium
(Chiba University) ○Masayuki Niwa,¹ Akira Yanagisawa²

We have previously achieved a α -selective allylation of azo compounds with allylic barium reagents prepared by the Rieke method using reactive barium.¹⁾ Recently, we have found that allylic barium reagents can be generated from metallic barium and α -selective allylation of isatin imines takes place with the barium reagents.²⁾ We report here that the α -selective allylation of azobenzene occurs when a mixture of an allylic chloride and azobenzene is treated with metallic barium according to the Barbier-type method.

Keywords : Barium; α -Allylation; Azo Compound; Allylic Chloride

当研究室ではこれまでに、Rieke 法による活性化バリウムで調製したアリル型バリウム反応剤を用いたアゾ化合物の α 選択的アリル化反応を達成している¹⁾。また最近、我々は金属バリウムでアリル型バリウム反応剤が発生でき、これを用いたイサチンイミン類の α 選択的アリル化反応を見出している²⁾。今回、Barbier 型手法を用いることにより、塩化アリル型化合物 **1** とアゾベンゼン **2** の混合物に金属バリウムを作用させると、アゾベンゼン **2** のアリル化が α 選択的に起こり、アリル型ヒドラジン **3** が良好な収率で得られることがわかったので報告する。



1) Yanagisawa, A.; Jitsukawa, T.; Yoshida, K. *Synlett* **2013**, 24, 635-639.

2) Yanagisawa, A.; Yamafuji, S.; Sawae, T. *Synlett* **2016**, 27, 2019-2023.

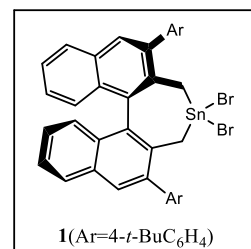
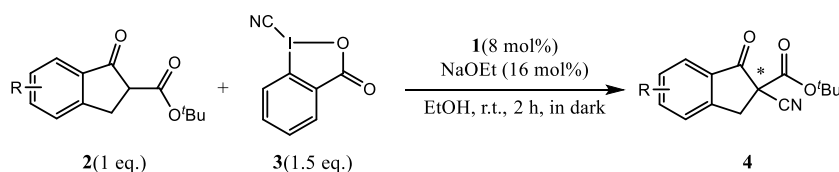
キラルスズアルコキシド触媒を用いた β -ケトエステル類の不斉 α -シアノ化反応

(千葉大理¹・千葉大院理²・日宝化学³) ○日向 勇貴¹・柳澤 章²・渡邊 孝道³
 Asymmetric α -Cyanation of β -Ketoesters Using Chiral Tin Alkoxide Catalysts
 (¹Chiba University, ²Nippoh Chemicals)○Yuki Hinata,¹ Akira Yanagisawa,¹
 Takamichi Watanabe²

We have reported an asymmetric α -azidation of β -ketoesters Catalyzed by a chiral tin alkoxide in the 100th annual meeting of the Chemical Society of Japan. Recently, we have attempted an asymmetric α -cyanation of β -ketoesters using this catalyst system. We report here the results of the reaction. When β -ketoesters of 1-indanone were treated with a cyanated hypervalent iodine reagent in the presence of a chiral tin ethoxide catalyst and EtOH, targeted α -cyanated products were obtained selectively.

Keywords : Chiral Tin; α -cyanation; β -ketoester; Asymmetric Reaction

我々は日本化学会第 100 春季年会においてキラルスズアルコキシドを触媒とする β -ケトエステル類の不斉 α -アジド化反応について発表した¹⁾。今回、この触媒システムを用いて、 β -ケトエステル類の不斉 α -シアノ化反応を試みたので、その結果について報告する。キラルスズ化合物 **1** とナトリウムエトキシドから調製したキラルスズエトキシド触媒とエタノールの存在下で、1-インダノンの β -ケトエステル **2** にシアノ基を有する超原子価ヨウ素試薬 **3** を作用させたところ、 α -シアノ化体 **4** が選択的に得られた。



1) 高城幸太郎、海老原徹、ラッセル豪マーティン、堀口萌恵、渡邊孝道、柳澤章、日本化学会第 100 春季年会、3PA-030.

NHC-Zn 触媒を用いたアリル位アルキル化反応

(神奈川大工) ○山田 健・名倉 陸・三浦隆靖・岡本 専太郎

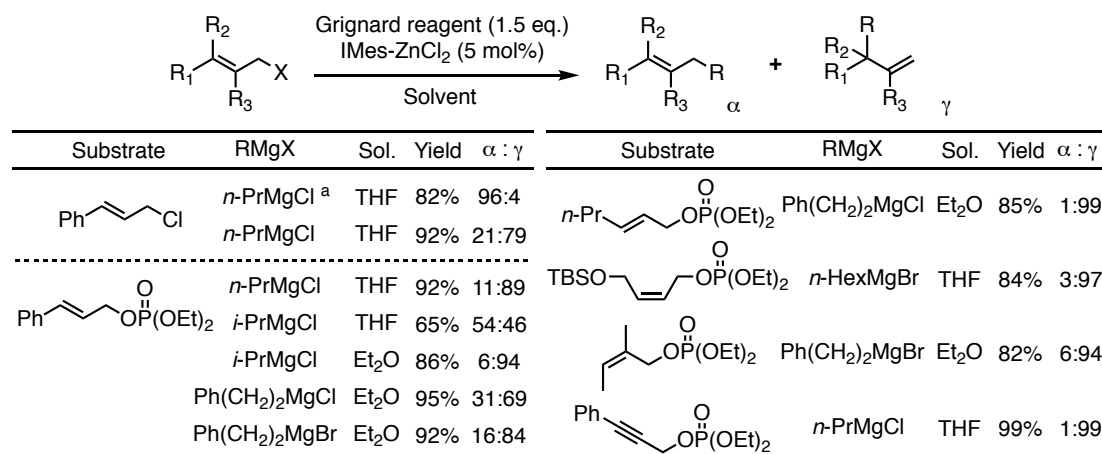
Allylic Alkylation with Grignard Reagents Catalyzed by Zinc-N-Heterocyclic Carbene Complexes (Department of Material and Life Chemistry, Kanagawa University) ○Takeshi Yamada, Riku Miura, Ryusei Miura, Sentaro Okamoto

γ -Selective allylic substitution is one of the most promising and powerful tools to construct a chiral tertiary and quaternary carbon centers. We have reported NHC- Cu and -Mg catalyzed allylic substitution with Grignard reagent afforded γ -substituted product selectively¹⁻³. The reaction could be applied to catalytic asymmetric allylic alkylation. In the course of further studying the NHC-metal catalytic reaction, we found NHC-Zn complex can also catalyze the allylic substitution reaction. Herein, we report the NHC-Zn catalyzed γ -selective allylic substitution of di- and tri-substituted propenyl phosphates.

Keywords : *Allylic Alkylation; NHC-Zn catalyst; Grignard reagent*

S_N2' 選択的アリル位置換反応は、不斉中心を有する三級および四級炭素を構築するための有用な反応である。我々は、既に Cu や Mg を用いた *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) -金属触媒と Grignard 試薬による S_N2' 選択的アリル位置換反応を報告している¹⁻³。今回、NHC-ZnCl₂ 錯体が本反応を触媒することを見出したので報告する。

触媒量の IMes-ZnCl₂ 存在下、様々な脱離基を有するアリル化合物と Grignard 試薬の反応を検討した。触媒なしでは、 α 位での反応が優先されたが、IMes-ZnCl₂ 触媒存在下では、多くの反応条件において γ 位での反応が優先された。中でも、エーテル溶媒中、アリルホスフェートとアルキルマグネシウムブロミドを反応させることにより高収率かつ高位置選択的に γ 位アルキル化体が得られた。本反応は、様々な二置換アルケン、三置換アルケンだけでなく、プロパルギルアルコールにも適用出来た。



^a without catalyst

1) Tominaga, S.; Oi, Y.; Kato, T.; An, D. K.; Okamoto, S. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 5585-5588. 2) Okamoto, S.; Tominaga, S.; Saino, N.; Kase, K.; Shimoda, K. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 6001-6007. 3) Okamoto, S.; Ishikawa, H.; Shibata, Y.; Suhara, Y. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 5704-5707.

[P01-2vn] 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry-

Sat. Mar 20, 2021 4:10 PM - 5:40 PM Area 1 (Online Meeting)

[P01-2vn-01] Preparation and Photoproperties of Diphenylhexatriene Dimers○Yoriko Sonoda¹ (1. AIST ESPRIT)**[P01-2vn-02] One-Pot Synthesis of π -Extended Pentacene via Oxidative Cross-Dehydrogenative Annulation**○Haruka Nakanishi¹, Masahiro Togo², Yuto Yamada², Masahiro Muraoka¹, Michihisa Murata¹ (1. Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology, 2. Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology)**[P01-2vn-03] Steric and electronic effects of the dimethylborylethynyl group on arenes**○Kentaro Mishiba¹, Yuya Tanaka², Munetaka Akita² (1. Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 2. Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology)**[P01-2vn-04] Self-Assembly of 5-Boryl-2,3'-bipyridine**○Shigeharu Wakabayashi¹, Masahiro Takumi², Aiichiro Nagaki² (1. Suzuka University of Medical Science, 2. Kyoto University)**[P01-2vn-05] Development of 1,3-diphenylpropane derivatives exhibiting selective excimer emission**○Takanobu Taguchi¹, Takeshi Yamada¹, Ryuitiro Yada, Yuki Iwasaki, Sentaro Okamoto¹ (1. Kangawa University)**[P01-2vn-06] Synthesis and structures of helical aromatic ketones with multiple fused anthraquinones**○Kozue Morioka¹, Shinji Toyota¹, Eiji Tsurumaki¹, Kei Fujise (1. Tokyo Institute of Technology)**[P01-2vn-07] Flapping fluorophore bearing pyrene groups: Synthesis and photophysical properties**○Yutaka Ishikawa¹, Takuya Yamakado¹, Shohei Saito¹ (1. Kyoto University)**[P01-2vn-08] Synthesis and Optical Properties of Alkylthio Substituted 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives**○Kazumasa Ueda¹, Sakura Kawamura¹, Shinya Sugimoto¹ (1. Shizuoka University)**[P01-2vn-09] Structure and optical property of tris(naphthaleneimide)benzene**○Toshiaki Ikeda¹, Hiro Sugawara¹ (1. Tokai Univ.)**[P01-2vn-10] Synthesis and Theoretical Calculation of Terarylene with magnetic switching by Photoisomerization**○Kasei Bai¹, Kenji Higashiguchi¹, Kenji Matsuda¹ (1. Kyoto University)**[P01-2vn-11] Synthesis and properties of a fully fused 1,3,4,6-tetraphenyl-2,5-dithiapentarene**○Masato Hisada¹, Daiki SHIMIZU¹, Kenji MATSUDA¹ (1. Kyoto University)**[P01-2vn-12] Investigating contribution of radical unit to molecular conductance with STM apparent height measurement**○Ryuto Yasui¹, Daiki Shimizu¹, Kenji Matsuda¹ (1. Kyoto University Graduate School of Engineering)

- [P01-2vn-13] Synthesis of Tetrathiafulvalene (TTF)-annulated Silicon Tetraazaporphyrin
 ○Mari Iguchi¹, Soji Shimizu¹, Hiroyuki Furuta¹ (1. Kyushu University)
- [P01-2vn-14] Synthesis of Cyclic Porphyrin (2.1.2.1) Oligomers
 ○Arisa Ueda¹, Daiki Kuzuhara¹, Noriyuki Yosimoto¹ (1. The Univ. of Iwate)
- [P01-2vn-15] The Study on the Development of a Carbon Surface Densely Modified by Aryl Groups with Molecular Recognition Sites
 ○Yuto Ota¹, Kazukuni Tahara² (1. Graduate School of Science and Technology, Meiji University, 2. School of Science and Technology, Meiji University)
- [P01-2vn-16] Synthesis and properties of novel aromatic compounds based on proton-electron donor and acceptor units
 ○Honami Inobe¹, Yasukazu Hirao¹, Takashi Kubo¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University)
- [P01-2vn-17] Borole-Embedded Polycyclic Compounds with High Lewis Acidity
 ○Yuki Shimizu¹, Naoki Ando¹, Shigehiro Yamaguchi^{1,2} (1. Grad. Sch. Sci, Nagoya Univ., 2. ITbM, Nagoya Univ.)
- [P01-2vn-18] Synthesis of Novel Selenophene Derivatives by Photoreaction of Selenium-substituted Arenes
 ○Ryoji Kishibe¹, Shunsuke Furukawa¹, Masaichi Saito¹ (1. Saitama University)
- [P01-2vn-19] Synthesis, electronic state and magnetic properties of pyrene having a stable phenoxy residues at the 4, 10-position.
 ○Junta AOYAMA¹, Masahiro TERAGUCHI¹, Toshiki AOKI¹, Takashi KANEKO¹ (1. Grad. Sch of Sci &Tech., Niigata Univ.)
- [P01-2vn-20] Synthesis of belt-like molecules using cis selectivity of tertiary aromatic amide and direct arylation.
 ○Daiki Miyamoto¹, Koji Takagi¹ (1. Nagoya Institute of Technology)
- [P01-2vn-21] Ligand effect in the nickel-catalyzed poly (hetero) arene synthesis
 ○Hiroyuki Fukuoka¹, Koki Susami¹, Yushin Shibuya¹, Kentaro Okano¹, Atsunori Mori² (1. Kobe University, 2. Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University)
- [P01-2vn-22] Synthesis of aminotroponimine dendrimers and their metal coordination properties
 ○Nakasone Takuma¹, Sato Ohki¹ (1. saitama university)
- [P01-2vn-23] Synthesis of a compound having subunits with a long C-C bond based on fluorenyl scaffold.
 ○Shohei FUJII¹, Tomohiko NISHIUCHI¹, Takashi KUBO¹ (1. Osaka University)
- [P01-2vn-24] Oxidation reaction of 2,2' -bis(pinacolboryl)-3,3' -biguaiazulene
 ○Yusei Narita¹, Ohki Sato¹ (1. saitama university)
- [P01-2vn-25] Synthesis of 2-*S*-substituted guaiazulenes derived from 2-iodoguaiazulene
 ○Michito Teratani¹, Ohki Sato¹ (1. Saitama University)
- [P01-2vn-26] Synthesis and Structures of β -Tetra-substituted 5,15-Dioxaporphyrin and Its Dication Species
 ○Jun Nagano¹, Soji Shimizu¹, Hiroyuki Furuta¹ (1. Kyushu University)
- [P01-2vn-27] Synthesis and properties of tryptanthrin analogues containing azulene rings

○Yuhei Nakazawa¹, Ryuta Sekiguchi², Taku Shoji², Akira Ota², Shunji Ito³ (1. Graduate School of Science and Technology Shinshu University, 2. Faculty of Science, Shinshu University, 3. Graduate School of Science and Technology, Hiroshima University)

[P01-2vn-28] Chemoselective oxidation of phosphines and phosphites to their oxides by cofactor Flavin derivatives.

○Eika Suruga¹, Ziyang Jin¹, Masahiro Kobayashi¹, Kana Yamamoto¹ (1. The Univ. of Waseda, Graduate School of Advanced Science and Engineering)

[P01-2vn-29] Oxidation of ($\sigma + \pi$)-Mixed Delocalized Compounds Bearing Terphenyl Skeletons

○Koki Takahashi¹, Shunsuke Furukawa¹, Saito Masaichi¹ (1. Saitama University)

[P01-2vn-30] Synthesis and physical properties of new squaraine dyes substituted with 1,3-dithiole rings

○tsukasa murata¹, Daisuke Sakamaki¹, Taishi Oka¹, Takeshi Maeda¹, Shigeyuki Yagi¹, Hideki Fujiwara¹ (1. Osaka Prefecture University)

[P01-2vn-31] Synthesis of BN-Embedded Corannulene Using Haloboration Reactions

○Naoya Okada¹, Haruka Oya¹, Hajime Gotoh¹, Soichiro Nakatsuka¹, Takuji Hatakeyama¹ (1. Kwansei Gakuin University)

[P01-2vn-32] Development of extended TTF derivatives substituted with phenoxy radicals

○misuzu hattori¹, Daisuke Sakamaki¹, Hideki Fujiwara¹ (1. Osaka Prefecture University)

[P01-2vn-33] Synthesis and Properties of Azulene-fused 1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]quinoxaline derivatives

○Sota Yuruka¹, Ryuta Sekiguchi¹, Taku Shoji¹, Akira Ohta¹ (1. Shinshu university)

[P01-2vn-34] A versatile synthesis of asymmetrical naphthalene diimide molecules via stepwise condensation reaction

○Ryuya Ohba¹, Kenta Goto¹, Fumito Tani¹ (1. Kyushu University)

[P01-2vn-35] Synthesis of π -extended fused carbazole derivatives by alkyne cycloisomerization

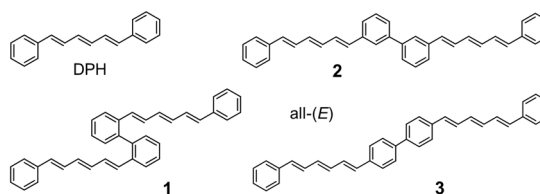
○Shunsuke Nakamura¹, Eiji Tsurumaki¹, Shinji Toyota¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

Preparation and Photoproperties of Diphenylhexatriene Dimers

(¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Research Institute for Advanced Electronics and Photonics) ○Yoriko Sonoda¹

Keywords: π -Conjugated Molecule; Positional Isomer; Solution; Fluorescence; Singlet Fission

Biphenyl bonds are widely used to link two chromophores and control the intramolecular conjugation and electronic communication, thus tuning the photophysical properties of the resulting dimeric molecules. In this study, three positional isomers of diphenylhexatriene (DPH) dimers (**1-3**) were newly prepared and their photoproperties were investigated in solution. DPH is known to exhibit strong fluorescence in solution and also possess singlet fission activity in the solid state.



All the three dimers were prepared by the Wittig reactions of phenylpentadienal and the phosphonium salts of the corresponding bis(bromomethyl)biphenyls (Scheme 1). After the thermal treatment of crude *ZE* mixtures followed by GPC purification, all-(*E*) dimers were obtained as poorly soluble, (pale) yellow solids. As **1** was found to be highly photoreactive, no further spectroscopic studies were carried out in solution.

The absorption (λ_a) and fluorescence maxima (λ_f) of **3** are observed at longer wavelengths than those of **2**, indicating that π -conjugation is more effective in **3** (Figure 1 and Table 1). The spectra of **2** and DPH are very similar. For each compound, solvent effects on the spectra are small. The fluorescence quantum yields (ϕ) of dimers are relatively large and **3** is somewhat more emissive than DPH. The rate constants for fluorescence emission (k_f) and also those for nonradiative decay (k_{nr}) calculated from ϕ and fluorescence lifetimes (τ) of dimers and DPH are not greatly different.

Scheme 1. Synthetic Route to **2**



Figure 1. Absorption and Fluorescence Spectra in Toluene

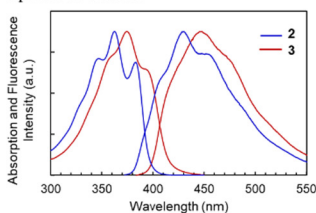


Table 1. Photophysical Data in Toluene

	DPH	2	3
λ_a (nm)	359	363	376
λ_f (nm)	428	430	448
ϕ	0.59	0.39	0.66
τ (ns)	5.2	4.7	3.1
k_f (s ⁻¹)	1.1×10^8	8.3×10^7	2.1×10^8
k_{nr} (s ⁻¹)	7.9×10^7	1.3×10^8	1.1×10^8

$$k_f = \phi/\tau, k_{nr} = (1-\phi)/\tau.$$

2. HR-MS m/z Found: 231.1180 ($M^+/2$), Calcd for $C_{18}H_{15}$: 231.1173. ¹H NMR ($CDCl_3$): δ 7.63 (2H, s, arom.), 7.20-7.48 (16H, m, arom.), 6.87-7.02 (4H, m, triene), 6.68 (2H, d, J 15.5, triene), 6.62 (2H, d, J 15.7, triene), 6.56 (4H, dd, J 6.8 and 3.1, triene).

3. HR-MS m/z Found: 231.1178 ($M^+/2$), Calcd for $C_{18}H_{15}$: 231.1173. ¹H NMR ($CDCl_3$): δ 7.20-7.57 (18H, m, arom.), 6.86-6.97 (4H, m, triene), 6.63 (2H, d, J 15.5, triene), 6.61 (2H, d, J 15.5, triene), 6.54 (4H, dd, J 7.0 and 3.1, triene).

脱水素型クロス環化による π 拡張ペンタセンのワンポット合成

(阪工大工¹・阪工大院工²) ○中西 晴香¹・都合 真弘²・山田 祐杜²・村岡 雅弘¹・村田 理尚¹

One-Pot Synthesis of π -Extended Pentacene via Oxidative Cross-Dehydrogenative Annulation (¹*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○ Haruka Nakanishi,¹ Masahiro Togo,² Yuto Yamada,² Masahiro Muraoka,¹ Michihisa Murata¹

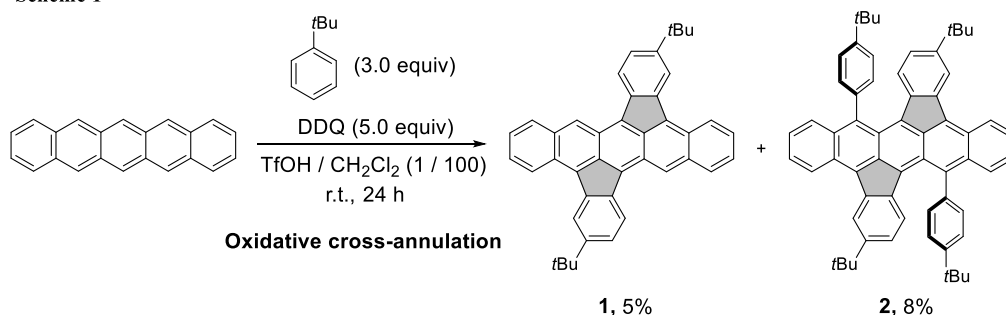
We have recently reported that benzene-annulated tetracene can be obtained by a facile one-pot synthesis via oxidative cross-dehydrogenative annulation (CDA) between unfunctionalized tetracene and benzene. In this work, we examined the oxidative CDA between unfunctionalized pentacene with benzene. The reaction proceeds at room temperature to furnish a bisindeno-annulated pentacene derivative (15%). A single-crystal X-ray diffraction analysis of the obtained compound showed twisted π -network. The formation of two indeno-annulated moieties on pentacene induced markedly improved stability toward photooxidation. The mechanism of the oxidative CDA reaction will also be discussed.

Keywords : Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; Pentacene; Dehydrogenative Coupling; Scholl Reaction; X-ray Analysis

多環芳香族炭化水素 (PAH) の π ネットワークに 5 員環を導入すると、6 員環のみからなる PAH と比較して、高い電子受容性や特異な反応性などを示すようになる。当研究室では先に、テトラセンとベンゼンとの酸化脱水素型クロス環化 (CDA) により、5 員環を含むインデノテトラセン誘導体がワンポットで合成できることを報告した¹⁾。本研究では、この合成手法をペンタセンに適用することに取り組み、ビスインデノペンタセン誘導体が一段階で合成できることを明らかにした。

ペンタセンは光照射下における酸化が速やかに進行するため、C-H 結合を直接的に官能基化する手法が有用である。そこで、ペンタセンと 3.0 当量の *t*-ブチルベンゼンを DDQ と TfOH の存在下で反応させたところ、CDA 反応が進行し、5 員環を二つ含むビスインデノペンタセン誘導体 **1** に加えて、さらに *t*-ブチルベンゼンが導入された生成物 **2** が単離され、その構造を X 線結晶構造解析により明らかにした (Scheme 1)。化合物 **2** のトルエン溶液は緑色を呈し、その吸収極大波長 ($\lambda_{\text{max}} = 770 \text{ nm}$) は化合物 **1** と比較して約 40 nm 長波長側にシフトすることがわかった。

Scheme 1



- 1) M. Murata, M. Togo, D. Mishima, A. Harada, M. Muraoka, *Org. Lett.* **2020**, *10*, 1021.

ジメシチルボリルエチニル基が芳香族炭化水素に及ぼす立体および電子的効果

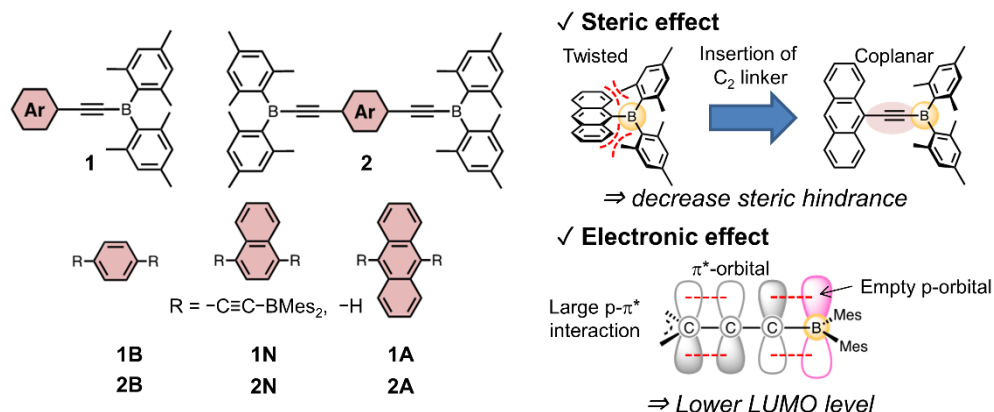
(¹ 都産技研、² 東工大 化生研) ○三柴 健太郎¹、田中 裕也²、穂田 宗隆²

Steric and electronic effects of the dimethylborylethynyl group on arenes (¹ Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, ² Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology) ○Kentaro Mishiba¹, Yuya Tanaka², Munetaka Akita²

Steric and electronic effects of the dimesitylborylethynyl group on arenes such as naphthalene and anthracene were evaluated. Single crystal X-ray structural analysis and DFT calculation revealed that insertion of the ethynediyl (C₂) linker hindered formation of the twisted conformation caused by the steric hindrance between the bulky dimesitylboryl unit and the arene moieties. The less twisted arrangements enabled the empty p-orbital on the boron atoms to interact strongly with the π^* -orbitals of the arene moieties via the C₂ linker. As a result, this substituent made the arene moieties more electron-accepting than the dimesitylboryl group. In fact, the introduction of dimesitylborylethynyl groups to arenes caused significantly decrease of the LUMO levels by ~ 0.4 eV per the pendant. These results suggest that this substituent is potentially applicable to modification of functional materials.

Keywords : borane, acetylene, arene, steric structure, electronic structure

ホウ素原子上にエチンジイル(C₂)基を有する”ジメシチルボリルエチニル基”に注目し、本置換基がナフタレンやアントラセンといった芳香族炭化水素に及ぼす立体および電子的効果を明らかにした。単結晶 X 線構造解析および DFT 計算から本置換基では嵩高いジメシチルボリル基と芳香族炭化水素の間の立体障害により引き起こされる分子構造の捻じれが C₂ 架橋の存在によって大きく抑制されることが示された。捻じれの抑制はホウ原子の空 p 軌道が C₂ 架橋を介して芳香族炭化水素の π^* 軌道と強く相互作用することを可能とし、ジメシチルボリル基より大きな電子受容性を与えた。実際、ジメシチルボリルエチニル基の芳香族炭化水素への導入は一置換基当たり ~ 0.4 eV と非常に大きな LUMO 準位の低下を生じさせた。これらの結果は、機能性材料の立体構造および電子状態制御に本置換基が応用可能であることを強く示唆している。



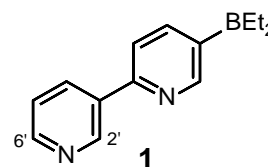
5-ボリル-2,3'-ビピリジンの自己集合

(鈴鹿医療科学大保健衛生¹・京大院工²) ○若林 成知¹・宅見 正浩²・永木 愛一郎²
 Self-Assembly of 5-Boryl-2,3'-bipyridine (¹*Faculty of Health Science, Suzuka University of Medical Science,* ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○ Shigeharu Wakabayashi,¹ Masahiro Takumi,² Aiichiro Nagaki²

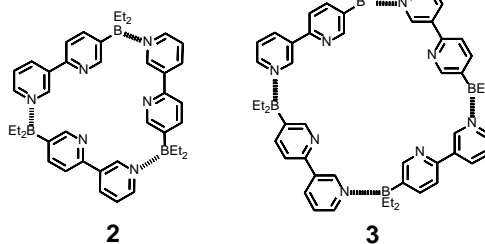
Previously, we reported that the use of flow microreactor systems enables the synthesis of 5-diethylboryl-2,3'-bipyridine (**1**), which could not be synthesized by the conventional macro batch reactor. Herein, we disclose the solution structure of **1** in solution, and the equilibrium between the resulting oligomers.

Keywords: Self-Assembly; Borylbipyridine; Flow Microreactor Synthesis; Cyclic Oligomer

含ホウ素ピリジン類は、自己集合体構築のユニット分子として興味をもたれる¹⁾。配位部位を2点有する表題化合物**1**は、自己集合化によってゲスト誘起型のホストを与えると期待される。最近、フローマイクロリアクターを用い、良好な収率で合成することができた。本発表では**1**のつくる多量体の構造と多量体間の平衡について報告する。



重ベンゼン中、¹H NMR において、単量体として2セットのシグナルが得られ、また ¹H-¹H NOESY スペクトルにおいてはホウ素上のエチル基プロトンとピリジン環 2', 6'位プロトンとの間に NOE が観測された。THF 中、LiCl 存在下での ESIMS において *m/z* 897.606 ([4M+H]⁺), 679.466 [3M + Li]⁺, 673.458 ([3M+H]⁺) などのシグナルが観測され、Vapor Pressure Osmometry においては、ベンゼン中、平均会合度として 3.6 という値が得られた。従って、**1**は環状3量体(**2**)と環状4量体(**3**)の混合物を形成していると考えられる。



次いで、重ベンゼンと重アセトンの比率を変え ¹H NMR を測定したところ、**2**の比率は29%（重ベンゼン）から次第に増加し64%（重アセトン）に達することが分かった。この溶媒依存性は溶液中、室温での**2,3**間の平衡の存在を示唆している。

1) Wakabayashi, S.; Ohki, Y.; Kitagawa, T. *et al. Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 568.

1,3-ジフェニルプロパンを骨格とするエキシマー発光分子の開発

(神奈川大工¹) ○田口 崇頌¹・山田 健¹・矢田 龍一郎¹・岩崎 祐紀¹・岡本 専太郎¹

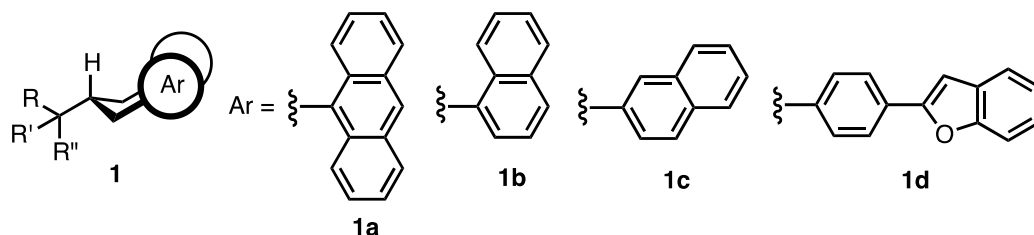
Development of 1,3-diphenylpropane derivatives exhibiting selective excimer emission (¹Dept. of Material & Life Chem., Kanagawa University) ○Takanobu Taguchi,¹ Takeshi Yamada,¹ Ryuitiro Yada,¹ Yuki Iwasaki,¹ Sentaro Okamoto¹

Excimers exhibit characteristic emission with a large Stokes shift and relatively longer life time.¹ We have reported that 1,3-diarylpropanes having a bulky 2-substituent have a parallel orientation of two aromatic groups and show selective excimer emission. Herein we describe results of synthesis and properties of 1,3-diarylpropanes with various aromatic groups. As a result, comparing the excimer emission intensities in the CH₂Cl₂ solution, it was found that the order of the intensity was 9-anthracenyl propane < 1-naphthyl propane < 2-naphthyl propane derivatives. Interestingly, the excimer-derived luminescence of 2-benzofuran-type molecules became stronger in aqueous media.

Keywords : excimer-emission ; 1,3-diphenylpropanes ;

エキシマー発光は、ストークスシフトが大きく、比較的蛍光寿命が長い。我々は、2位に嵩高い置換基を有する 1,3-ジアリールプロパン類 **1** が、芳香族基が平面で向き合う配座を優先し、選択的にエキシマー発光を呈することを見出している。¹ 今回、種々の芳香族基を導入したものについて、それらの発光挙動を調査した結果、興味深い知見が得られたので報告する。

結果として CH₂Cl₂ 溶液中でエキシマー発光強度を比較すると 9-アントラセニルプロパン型 **1a** < 1-ナフチルプロパン型 **1b** < 2-ナフチルプロパン型 **1c** の順に強くなることが見出された。興味深いことに 2-ベンゾフラン型分子 **1d** は水を加えていくとエキシマー由来の発光が非常に強くみられるようになった。



References

- 1) J. Watanabe, T. Hoshino, Y. Nakamura, E. Sakai, S. Okamoto, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6562-6569. R. Nomura, R. Moriai, M. Kudo, T. Hoshino, J. Watanabe, S. Funyu, K. Ishitsuka, S. Okamoto, *J. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2013**, *51*, 3412-3419. R. Moriai, Y. Naito, R. Nomura, S. Funyu, K. Ishitsuka, N. Asano, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*, 2649-2653. S. Okamoto, M. Kudo, R. Nomura, R. Moriai, Y. Naito, S. Funyu, K. Ishitsuka, N. Asano, *Polymer*, **2016**, *97*, 550-558.

複数のアントラキノンが縮合したらせん形芳香族ケトンの合成と構造

(東工大理) ○森岡 梢・藤瀬 圭・鶴巻 英治・豊田 真司

Synthesis and structures of helical aromatic ketones with multiple fused anthraquinones

(School of Science, Tokyo Institute of Technology)

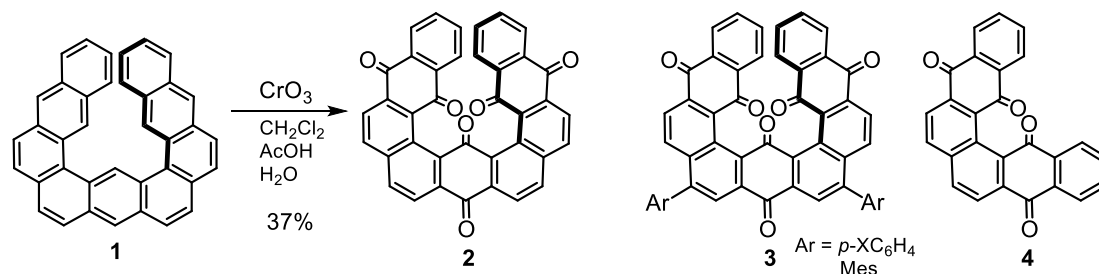
○Kozue Morioka, Kei Fujise, Eiji Turumaki, Shinji Toyota

Aromatic ketone **2** with three fused anthraquinone units was synthesized by oxidation of **1** with CrO_3 . Single crystal X-ray analysis revealed that **2** had a helical structure due to steric hindrance between inner carbonyl oxygen atoms. Compounds **3** with peripheral aryl groups and compound **4** with two anthraquinone units were synthesized in a similar manner. The structures and properties of these aromatic ketones will be discussed.

Keywords : anthraquinone, helical aromatic ketone, helicene, anthracene

当研究室では、らせん形のパイ共役系化合物として三つのアントラセンが縮合した多環芳香族化合物 **1** の合成を報告した。^[1] この化合物を酸化すると、アントラセン部位をアントキノンに変換することができる。このような芳香族ケトン **2** を合成し、芳香族ユニットの違いによる構造や性質の効果を研究した。

既知の方法で合成した **1** に対して CrO_3 を反応させると、化合物 **2** が中程度の収率で得られた。単結晶 X 線解析から、化合物 **2** は内側のカルボニル酸素間の立体障害のため、らせん形構造をとることが明らかになった。同様な酸化反応を用いて、周辺部にアリール基を導入した誘導体 **3** および二つのアントラキノンが縮合した化合物 **4** も合成した。これらの化合物の構造、電子スペクトル、電気化学測定および DFT 計算のデータから、芳香族ユニットを電子不足性のアントラキノンに変換したことによる効果を考察する。



[1] K. Fujise, E. Tsurumaki, G. Fukuhara, N. Hara, Y. Imai, S. Toyota, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2456.

ピレン骨格をもつ羽ばたく蛍光団の合成と光物性

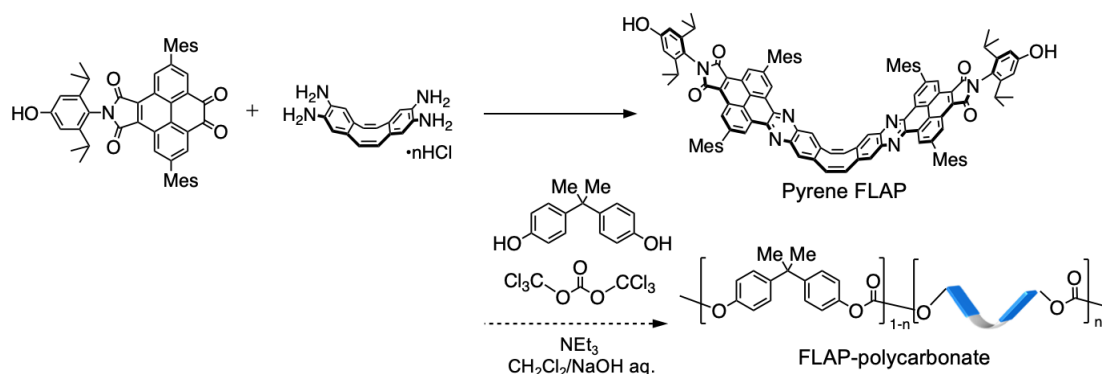
(京大院理) ○石川 豊・山角拓也・齊藤尚平

Flapping fluorophore bearing pyrene groups: Synthesis and photophysical properties
(Graduate School of Science, Kyoto University) ○Yutaka Ishikawa, Takuya Yamakado, Shohei Saito

Flapping fluorescent molecule (FLAP) covalently doped in a polymer chain functions as a ratiometric force probe that shows a fluorescent spectral change with a V-shaped-to-planar conformation change [1]. However, in solution phase, the conventional FLAP bearing an anthracene skeleton cannot probe local force because the excited molecule spontaneously flattens in the presence of solvents. On the other hand, newly synthesized FLAP bearing a pyrene skeleton shows partially suppressed excited-state planarization to emit a dual fluorescence in solution. Therefore, the pyrene-type FLAP is expected to work as a force probe even with solvent molecules. Here we report synthesis and photophysical properties.

Keywords: *Fluorescent Molecules; Pyrene; Dual Fluorescent; Ratiometric; Force Probe*

羽ばたく蛍光分子 FLAP は、高分子鎖へ導入して力を加えることで V 字型から平面型への構造変化に伴い蛍光スペクトル変化を示すレシオメトリック張力プローブとして機能する。しかし、従来のアントラセン骨格をもつ FLAP は、溶液中では光励起状態で自発的に平面化してしまうため、溶液中では張力プローブとして機能しなかった。一方、ピレン骨格を両翼にもつ FLAP は、溶液中でも励起状態平面化が抑制され、V 字型と平面型に由来する二重蛍光を示す特徴があることから、ゲルのように溶媒分子が共存する環境でも張力プローブとして働くと期待できる。ここでは、溶液中の高分子鎖にかかる力の定量に向けて、ポリカーボネートやポリエチレングリコール (PEG) にピレン型 FLAP を導入するための合成検討について報告する。



[1] R. Kotani, S. Yokoyama, S. Nobusue, S. Yamaguchi, A. Osuka, H. Yabu, and S. Saito, arXiv:2011.00202v2 (2020).

Synthesis and Optical Properties of Alkylthio Substituted 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives

(¹Graduate School of Engineering and ²Faculty of Engineering, Shizuoka University) ○ Kazumasa Ueda,^{1,2} Sakura Kawamura,² Shinya Sugimoto¹

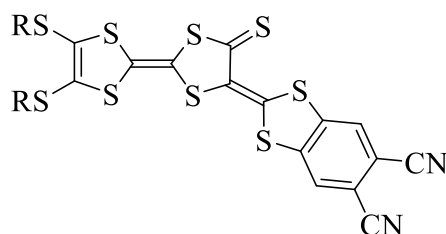
Keywords: Redox; Near-infrared Absorption; Solid State; Alkylthio Substituents

Tuning of solid state colors of redox active molecules is one of the current issues for an application of functional dyes to the light absorbing system. Through the investigation of the solid state optical properties of phthalonitrile or benzonitrile fused 2,5-di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione derivatives, we found that these derivatives absorb near-infrared region (NIR) light in diluted solution. In order to enhance absorption region and absorbance in solution and in solid state, we introduced naphthoquinone to a 2,5-di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione framework and investigate their optical properties in solution and in solid state and molecular arrangements in solid state.

Here we present synthesis and optical properties in solution and solid state, and molecular arrangement in crystal of phthalonitrile fused derivatives with several alkylthio groups (**1a** – **1e**).

All derivatives were synthesized by the reaction of the corresponding tetrathiafulvalene dithiolates and the corresponding ylium salts in good yields.

In visible light region all derivatives have two absorption maxima of diluted solution around 600 and 450 nm. In NIR region the derivatives have broad weak absorption maxima of diluted solution around 950 and 1100 nm. The detail of solid state absorption spectra of the derivatives will be discussed.



1a: R = CH₃

1b: R = CH₃CH₂

1c: R = CH₃(CH₂)₂

1d: R = CH₃(CH₂)₃

1e: R = CH₃(CH₂)₄

1f: R = CH₃(CH₂)₅

ナフタレンイミドで三置換されたベンゼンの構造と光学特性

(東海大院理) ○池田 俊明・菅原 嘉

Structure and optical property of tris(naphthaleneimide)benzene (*Graduate School of Science, Tokai University*) ○Toshiaki Ikeda, Hiro Sugawara

The luminescence of organic dyes is frequently quenched due to their stacked structure in the condensed phase, which is called as aggregation caused quenching (ACQ). Introduction of the non-planar structure is a promising approach to avoid ACQ. In this study, a non-planar dye **1** equipping three naphthaleneimide moieties was synthesized and the structure, aggregation behavior, and optical property were investigated.

Single crystal X-ray structure analysis of **1** revealed that the naphthaleneimido moieties of **1** are twisted to the central benzene. The aromatic protons of **1** displayed up-field shift with increasing the concentration, indicating the aggregation in chloroform-*d*. The aggregation in THF-water solution resulted in the enhancement of fluorescence, indicating the aggregation caused emission enhancement (AIEE) of **1**. **Keywords:** *Naphthaleneimide; Non-planar Structure; Supramolecular Assembly; Optical Property; Aggregation Caused Emission Enhancement*

π 共役系色素の多くは凝集状態において発光性が低下する凝集起因消光 (ACQ) を示す。これは、凝集状態において積層構造を形成しているためであり、積層構造を形成できない色素であれば ACQ を避けることができると期待される。¹そこで、本研究では立体的に積層構造を形成できないと考えられる分子 **1** を設計し合成した。

X 線結晶構造解析の結果、**1** のナフタレンイミドは中心のベンゼン環に対してねじれており、**1** は結晶中において非平面構造をとっていることが確認された。**1** の溶液中での会合挙動について、¹H NMR、UV-vis および蛍光スペクトルを用いて検討した。¹H NMR 測定において、**1** の濃度が増加するにしたがってピークの高磁場シフトが観測されたことから、溶液中での会合が示唆された。また、UV-vis および蛍光スペクトルを用いて溶液と固体での光学特性について検討したところ、THF と水の混合溶媒において水の比率が増加すると発光が増強することが確認された (図 1)。これは凝集誘起発光増強 (AIEE) と呼ばれる現象であり、**1** が凝集状態において優れた発光性を有することが分かった。

1) T. Ikeda, T. Masuda, M. Takayama, H. Adachi, T. Haino, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 36-39.

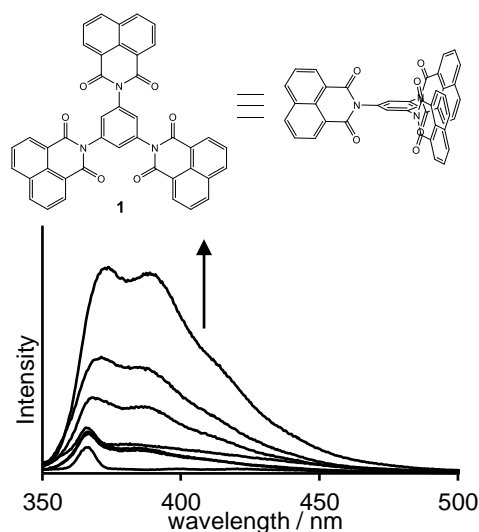


Figure 1. Emission spectra of **1** in THF/water. Arrows indicate the increase of water content.

光異性化反応による磁性スイッチング機能を持つターアーリーレンの量子化学計算予測及び実測評価

(京大院工) ○梅 華世・東口顕士・松田建児

Synthesis and Theoretical Calculation of Terarylene with magnetic switching by Photoisomerization (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kasei Bai, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

Change in exchange interactions is well known in magnetic switching of organic radical by photoisomerization while change in number of radicals have not been reported yet. In this study, we have designed a terthiophene that changes the number of radicals reversibly by photoisomerization. The open-ring isomer has a resonance between biradical benzenoid and closed-shell quinoid structures. The quinoid is considered to undergo photoisomerization to the closed-ring isomer having low contribution of biradical benzenoid. Theoretical calculations indicated that the biradical character decreases from $y = 0.27$ to $y = 0.086$ upon photocyclization. In the case of open-ring isomer, spin localized between the radical groups.

Keywords : Terarylene; Magnetic switching; ESR

有機ラジカルの光異性化による磁性スイッチングとしてこれまで報告されている研究では、ラジカル間の交換相互作用の変化を ESR 測定で評価しており^[1]、光異性化によるラジカル数の可逆変化を伴うものはこれまで注目されてこなかった^[2]。

本研究では、3,3':4',3"-ターチオフエンの2',5'位にラジカルユニットを導入し、光異性化によってラジカル数を可逆に変化させることができる化合物を設計した。開環体では、ターチオフエンの3',4'位が単結合性のビラジカル型と、二重結合性のキノン型が共鳴混成している。そのため、ターチオフエンの3',4'位が二重結合性を帯びることで、6 π ペリ環状反応が可能になり、光異性化によりキノン型構造のみをとる閉環体となると考えられる。

量子化学計算(UCAM-B3LYP/6-311G(d,p)//UB3LYP/6-31G(d))を用いてビラジカル性を見積もったところ^[3]、開環体から閉環体への光異性化に伴い $y = 0.27$ から $y = 0.086$ へと減少した。スピンの分布は、開環体ではビラジカル間を結ぶ π 共役上に非局在化していた、一方閉環体では、コア部位にも分布が広がっていた。

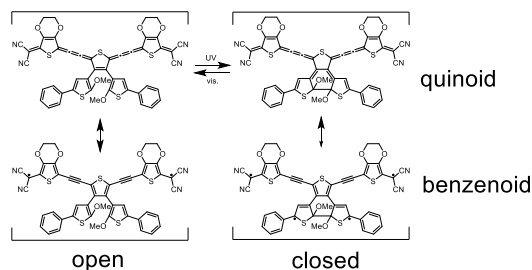


Figure 1. Resonance between benzenoid and quinoid of the open/closed-ring isomer and photoreaction of terthiophene.

[1] K. Matsuda and M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3466-3473.

[2] S. H. Kawai, J.-M. Lehn, et al., *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 285-293.

[3] D. Doehnert and J. Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1789-1796.

メソイオン共役系を有する 2,5-ジチアペンタレンの剛直な平面な縮環構造への埋め込みによる安定化の検討

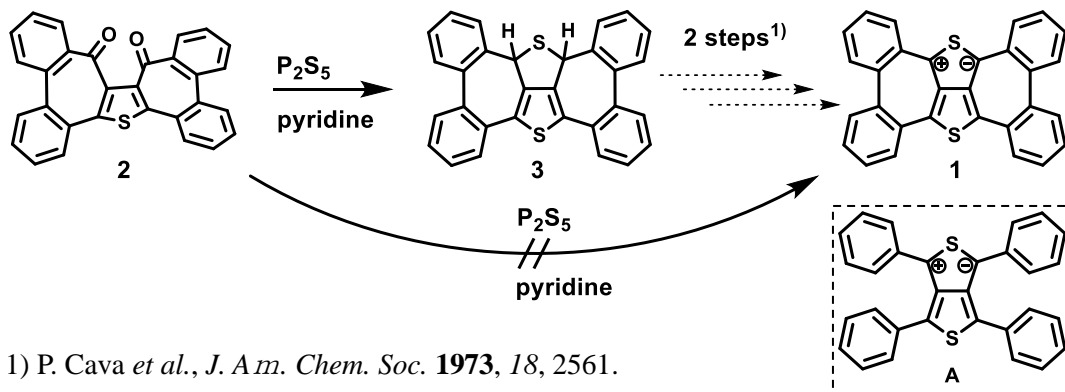
(京大院工) ○久田 雅人・清水 大貴・松田 建児

Synthesis and properties of a fully fused 1,3,4,6-tetraphenyl-2,5-dithiapentalene
(*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Masato Hisada, Daiki Shimizu,
Kenji Matsuda

Among non-Kekulé molecules, mesoionic (zwitterionic) compounds are mainly used as reaction intermediates due to their high reactivities, and stabilization of mesoionic species is a challenging issue. As an example of mesoionic compounds, 1,3,4,6-tetraphenyl-2,5-dithiapentalene (**A**) was synthesized, but it was not stable in ambient conditions.¹⁾ In this work, we designed a fully fused 1,3,4,6-tetraphenyl-2,5-dithiapentalene (**1**) with mesoionic electronic structure. The reaction of diketothiophene **2** with phosphorus pentasulfide in pyridine did not afford compound **1** but afforded a diastereomixture of 1,3-dihydro dithiapentalene **3**, which would be a precursor of **1**. By following the synthesis of 1,3,4,6-tetraphenyl-2,5-dithiapentalene **A**, we are working on the synthesis of **1** from **3**.

Keywords : Zwitterion; mesoionic structure; dithiapentalene; structural fixation; non-Kekulé molecule

不対電子や双性イオンの寄与を考えないと構造を描けない非 Kekulé 分子の中でも、メソイオン型構造を有する π 共役化合物は反応活性種としての利用が主であり、機能開拓が進んでいない。本研究ではメソイオン型構造をとることで知られている 2,5-ジチアペンタレン骨格に着目した。1,3,4,6-テトラフェニル誘導体 **A** の合成と X 線構造解析が報告されているが、¹⁾ 空気と光に不安定であることが知られている。そこで、メソイオン共役化合物である 2,5-ジチアペンタレン骨格を剛直な平面縮環構造に埋め込むことで安定化できるのではないかと考え、完全縮環 1,3,4,6-テトラフェニル-2,5-ジチアペンタレン **1** を設計し、その合成を検討した。化合物 **2** に P_2S_5 を反応させ、目的化合物 **1** の合成を試みたところ化合物 **3** が得られた。現在、テトラフェニル誘導体 **A** の合成法を参考にしてスルホキシドへの変換と続く脱水反応により目的化合物 **1** の合成を試みており、当日は最新の知見について発表する。



有機ラジカルを含む分子ワイヤーの固液界面 STM を用いた単分子コンダクタンス評価

(京大院工) ○安井 隆登・清水 大貴・松田 建児

Investigating contribution of radical unit to molecular conductance with STM apparent height measurement. (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Ryuto Yasui, Daiki Shimizu, Kenji Matsuda

Apparent height measurement by scanning tunneling microscopy (STM) is an effective method for evaluating single molecular conductance. We have reported a STM conductance measuring method by means of 2D separation of porphyrin templates with long alkyl chains, which form stripe-patterned face-on structures at liquid-HOPG interface.^[1,2] With this method, we herein investigated the effect of a radical substituent on the conductance of a molecular wire. We prepared porphyrin templates **C₃₀-Rh-2** and **C₂₂-Rh-1** as a template with a radical-substituted wire and the corresponding reference, respectively (**Fig.1**). We observed stripe-patterned face-on structures of **C₂₂-Rh-1** and **C₃₀-Rh-2** for separately prepared samples by STM (**Fig.2**). We are optimizing conditions to observe 2D phase separation for a mixed sample, which is required for comparing molecular conductance by simultaneous measurements.

Keywords : porphyrin, radical, single molecular conductance, STM, 2D phase separation

走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって観測される見かけの高さは試料の導電性を反映するため、単一分子のコンダクタンスの評価に利用できる。当研究室では、固液界面において二次元周期配列を形成し、かつアルキル鎖長に応じて相分離することが知られている長鎖アルキル置換テトラフェニルポルフィリン Rh 錯体をテンプレートとして用いた STM によるコンダクタンス評価法を確立してきた。^[1,2]

本研究ではこの手法を利用し、分子ワイヤーの導電性に与えるラジカル置換基の影響の評価を試みた。まずラジカル置換した分子ワイヤーを軸配位子に有した錯体 **C₃₀-Rh-2** およびラジカルが置換していない参照化合物 **C₂₂-Rh-1** を合成した (**Fig.1**)。それぞれの単一溶液を用いて各分子が HOPG 基板上に配列することを STM で確認した (**Fig.2**)。現在この濃度を参考に、**C₂₂-Rh-1** と **C₃₀-Rh-2** が固液界面で相分離し、周期配列が同時観察できる条件を検討している。

[1] T. Sakano *et al.*, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8427.

[2] T. Iizuka *et al.*, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 22054.

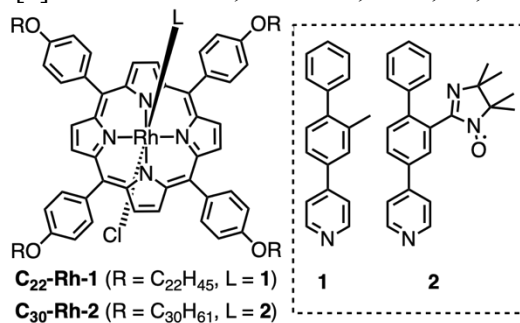


Fig.1 **C₂₂-Rh-1** と **C₃₀-Rh-2**

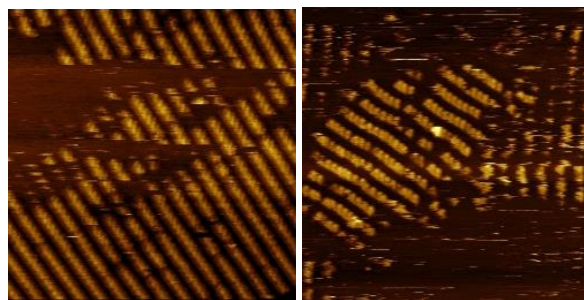


Fig.2 **C₂₂-Rh-1**(左)と **C₃₀-Rh-2**(右)の STM 画像

TTF 縮環ケイ素テトラアザポルフィリンの合成

(九大院工) ○井口 まり・古田 弘幸・清水 宗治

Synthesis of Tetrathiafulvalene (TTF)-annulated Silicon Tetraazaporphyrin (*Graduate School of Engineering, Kyusyu University*) ○Mari Iguchi, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu

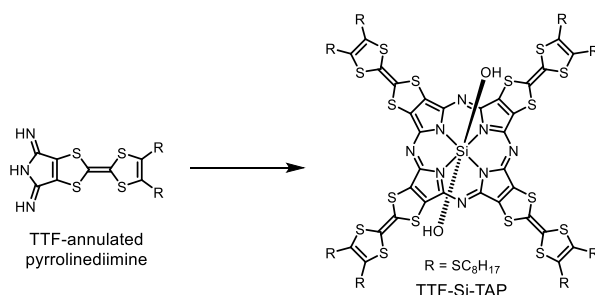
Tetraazaporphyrin (TAP) has been used as an industrial organic dye owing to the intense absorption in the visible region. Due to its planarity, TAP can easily form a stacked structure, and a control of stacking toward organic electronic applications is of interest. By combining TAP with tetrathiafulvalene (TTF), it is expected that the redox properties of TTF can be used to control not only the stacking structures, but also the absorption properties of TAP. Although TTF-annulated TAP (TTF-TAP) has been previously reported, the structure of TTF-TAP has not yet been elucidated due to its low solubility.^[1] In this study, we attempted to improve the solubility of TTF-TAP by introducing a bulky axial ligand to the central silicon and reveal the basic properties.

TTF-annulated maleonitrile was converted by ammonia bubbling to pyrrolinediimine, which was used for the TTF-TAP synthesis. Because the synthesis of silicon TAPs (Si-TAPs) has not yet been reported, we are also currently investigating the conditions of their synthesis. In this presentation, the synthesis of Si-TAPs and TTF-TAPs will be reported.

Keywords : Tetraazaporphyrin, Tetrathiafulvalene, π -conjugated molecule

テトラアザポルフィリン (TAP) は可視領域に強い吸収を示すことから、工業用有機色素として用いられている。高い平面性により容易に積層構造をとることから、有機エレクトロニクス材料として注目されている。この分子にテトラチアフルバレン (TTF) を組み合わせることで、積層構造の制御に加えて TTF の酸化還元特性を利用した TAP の吸収特性制御が期待できる。TTF 縮環 TAP (TTF-TAP) の合成報告はあるが、溶解性の低さから構造同定や基礎物性の解明には至っていない^[1]。そこで本研究では、中心にケイ素を配位させ、嵩高い軸配位子を導入して溶解性を改善することで、TTF-TAP の単離と基礎物性の解明を試みる。

TTF 縮環マレオニトリルをアンモニアによりピロリンジイミンに誘導した後に、TTF 縮環 TAP 合成を行った。ケイ素を中心を持つ TAP (Si-TAP) 自体の合成報告も無いことから、現在 Si-TAP の合成条件検討も併せて行っている。本発表では、Si-TAP の合成と TTF-TAP の合成について報告する。



[1] F. Leng, R. Hou, L. Jin, B. Yin, R.-G. Xiong, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2010**, 14, 108.

ポルフィリン (2.1.2.1)環状多量体の合成と物性

(岩手大院総合¹) ○上田有沙¹・葛原大軌¹・吉本則之¹

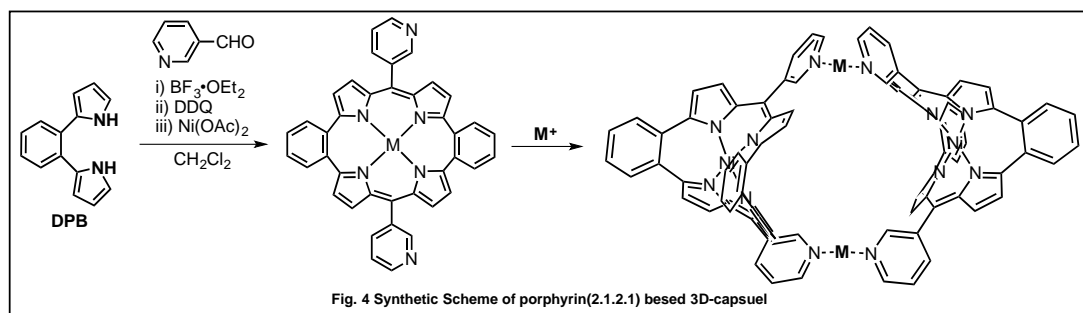
Synthesis of Cyclic Porphyrin(2.1.2.1) Oligomers (¹Graduate School of Arts and Sciences, Iwate University) ○Arisa Ueda,¹ Daiki Kuzuhara,¹ Noriyuki Yosimoto¹

Cyclic porphyrin oligomers have attracted attention with interesting electronic properties because of the π curved surface. These cyclic compounds can form a supramolecular with guest molecules by a host-guest interaction. Porphyrin generally has a highly planar structure that is not suitable for preparing the cyclic structures. Porphyrins(2.1.2.1) have a double V-shaped structure with two π -bent surfaces on both sides of the molecule.¹ This bent surface can be used as a corner unit having an annular structure. In this presentation, we attempted to synthesize a *meso*-pyridylporphyrin(2.1.2.1) for preparing three-dimensional cyclic structures such as molecular capsules. Pyridyl groups combined with metal ions induce the supramolecular structures by self-assembly. We will report the synthesis of the molecular capsules based on pyridylporphyrin(2.1.2.1).

Keywords : Cyclic Oligomers, Porphyrin

ポルフィリン環状多量体は π 曲面を有し興味深い電子物性を示すほか、ホスト-ゲスト相互作用による超分子の合成が可能である。しかし、一般的なポルフィリンは平面性が高く、環状構造の合成は困難であった。ポルフィリン(2.1.2.1)は、 π 屈曲面が分子の両側に二つ存在するダブルV字構造を持つ。この屈曲面は環状構造のコーナーユニットとして利用可能である。本研究では、様々な架橋構造を持つ環状ポルフィリン(2.1.2.1)多量体の合成を試みた。

ピリジル基は金属イオンと組み合わせ、自己集合させることで、分子カプセルのような三次元構造体の合成が可能である。そこで、*meso* 位にピリジル基を有するポルフィリン(2.1.2.1)を合成した。さらに、金属イオンと組み合わせることで三次元構造をもつポルフィリン(2.1.2.1)骨格を含む分子カプセルの合成を試みた。



参考文献 1) Daiki Kuzuhara, Wataru Furukawa, Aya Kitashiro, Naoki Aratani, Hiroko Yamada, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10671.

分子認識部位を持つアリール基により高密度修飾された炭素表面の開発に関する研究

(明大院理工¹・明大理工²) ○太田 悠斗¹・田原 一邦²

A Study on the Production of Highly Functionalized Graphitic Surfaces by Aryl Comprising Molecular Recognition Sites (¹Graduate School of Science and Technology, Meiji University, ²School of Science and Technology, Meiji University) ○Yuto Ota,¹ Kazukuni Tahara²

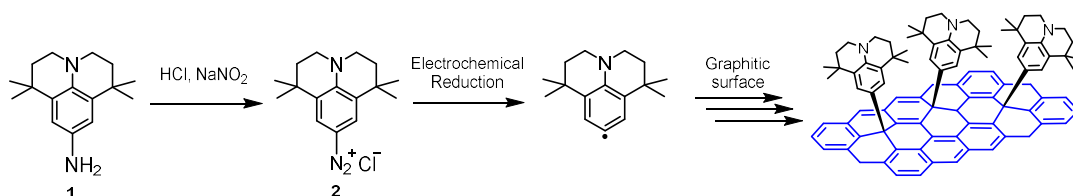
Graphene which is a promising carbon material showing high charge mobility and mechanical strength has attracted much attention in recent years for its potential applications in various fields. To this end, chemical functionalization of graphene to modulate its chemical and physical properties has been actively studied.

We herein designed and synthesized an aryldiazonium salt which has molecular recognition site and alkyl groups. We expected that the aryl generated by electrochemical reduction can graft densely onto carbon surfaces. More specifically, an aniline derivative **1** having both an tertiary amine group and bulky alkyl groups was newly synthesized via five step transformations. Graphite surface was functionalized with the aryl generated by the reduction of an aryl diazonium salt **2** in a cyclic voltammetry mode. Raman spectra of the functionalized surface confirms an appearance of a D-band, which is attributed to the generation of defects (sp³ carbons in the graphitic surface). Scanning tunneling microscopy revealed that there are many bright dots corresponding to grafted aryl groups on the graphite surface. These analyses support the highly dense grafting of the present aryl radical onto graphitic surface.

Keywords : Graphene; Sensor; Chemical Functionalization; Scanning Tunneling Microscope; Electrochemical Reaction

グラフェンは高い電荷移動度と機械的強度を持つ有望な炭素材料で、様々な分野における応用が期待され、近年注目されている。¹⁾ そのため、グラフェンを化学修飾し、化学的・物理的性質を変調させる研究も盛んになされている。

今回我々は、分子認識部位を持ち、炭素表面に高密度で付加しうるアルキル基が置換したアリールジアゾニウム塩を設計・合成し、その電気化学的な還元により発生させたアリールの炭素表面へ付加を調べた。具体的には、第三級アミン部位と傘高いアルキル基を併せ持つアニリン誘導体 **1** を5段階で合成した。**1** から合成したアリールジアゾニウム塩 **2** のサイクリックボルタメトリー法を用いた還元で発生させたアリールによりグラファイトを修飾した。修飾表面のラマンスペクトルから、付加により生じた欠陥に起因する、Dバンドが観測された。また、走査型トンネル顕微鏡による観測から、付加したアリール部位に相当する光点が多数確認された。これらの結果、分子認識部位を持つアリールが炭素表面に高密度に付加することがわかった。



- 1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306, 666–669.

プロトン・電子供与および受容部位を併せ持つ新規芳香族化合物の合成と物性

(阪大院理) ○伊延 穂波・平尾 泰一・久保 孝史

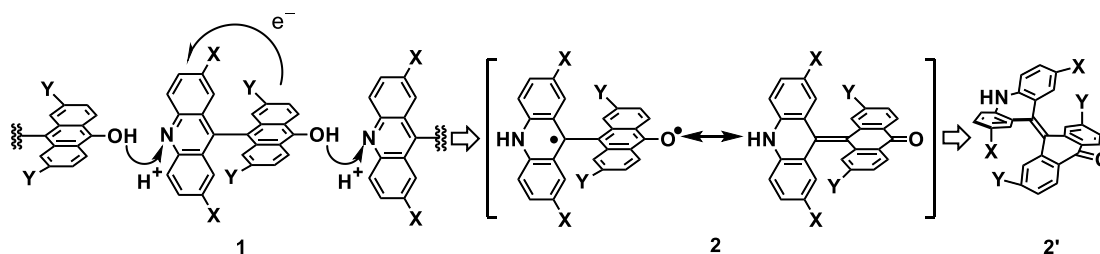
Synthesis and properties of novel aromatic compounds based on proton-electron donor and acceptor units (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Honami Inobe, Yasukazu Hirao, Takashi Kubo

We synthesized novel donor-acceptor-fused molecules **1** consisting of anthranol as a proton/electron donor unit and acridine as a proton/electron acceptor unit. In this study, we attempted to tautomerize these molecules to **2'** or **2** by proton-coupled electron transfer between the units. The synthesized molecule **1** ($X = CF_3$, $Y = OMe$) formed an one-dimensional chain by intermolecular hydrogen bonds, and the distribution of electrons derived from the hydrogen atom in the hydrogen bond was partially delocalized in the crystal. Furthermore, absorption and vibrational spectroscopy showed that the strong hydrogen bonding perturbed the electronic state of **1**. These results suggest that the state of **2** is involved in thermal equilibrium in the crystal. Moreover, we examined whether this tautomerization can be induced by external stimuli such as light or heat in solutions and crystals.

Keywords : Stimuli-responsive molecules; proton-coupled electron transfer; isomerization; π -conjugated system

今回我々はプロトン・電子供与性のアンスラノール骨格とプロトン・電子受容性のアクリジン骨格を架橋した直交構造を持つ新規芳香族化合物の合成と物性測定を行った。この分子はユニット間でのプロトンと電子の共役した移動が発現したとき、構造異性化する可能性がある。

合成した分子 **1** は結晶中で水素結合一次元鎖を形成しており、水素結合に関与する水素原子由来の電子分布は部分的な非局在化を示していた。さらに吸光および振動分光による解析からも水素結合結晶には孤立状態のものとは異なる状態が混入しているという結果が得られた。これらの結果から結晶中でプロトンと電子が共役して移動した状態 **2** が熱的な平衡関係にある可能性が示唆された。また溶液中および結晶中において光や熱などの外部刺激によって異性化の発現が可能か否かについても検討した。



ボロール骨格を含む高ルイス酸性多環式化合物の合成と物性

(名大院理¹・名大 ITbM²) ○清水 悠貴¹・安藤 直紀¹・山口茂弘^{1,2}

Borole-Embedded Polycyclic Compounds with High Lewis Acidity (¹*Graduate School of Science*, ²*Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM) Nagoya University*), ○ Yuki Shimizu,¹ Naoki Ando,¹ Shigehiro Yamaguchi^{1,2}

Boron-containing polycyclic compounds, in which three aryl groups on the boron atom are reinforced in a planer fashion, furnish high Lewis acidity enough to form Lewis acid–base complexes with neutral bases such as pyridine derivatives. Taking advantage of the Lewis acidity, some intriguing phenomenon or utility of this compound class have been studied. In this context, we have recently succeeded in synthesis of polycyclic π -electron systems with a borole substructure, which exhibited higher Lewis acidity compared to those of the hitherto known boron-containing polycyclic aromatic hydrocarbons. To impart more pronounced Lewis acidity to the boron-based π -scaffolds, we designed a borole-embedded polycyclic compound **1**, in which a borepin ring was fused with the borole skeleton. The target compound **1** was synthesized and isolated as a pyridine adduct which was unequivocally verified by X-ray crystallographic analysis. The treatment of **1**•pyridine with B(C₆F₅)₃ generated a pyridine-free tricoordinate boron species.

Keywords : Boron; Lewis acidity; Borole; Borepin; Polycyclic compounds

ホウ素まわりを平面構造に固定化した含ホウ素多環式化合物は、高いルイス酸性をもち、フッ化物イオンだけでなく、ピリジンなどの中性塩基とも Lewis 酸・塩基錯体の形成が可能である。この Lewis 酸性を活かすことにより、励起状態での Lewis 塩基の光解離による二重発光や、熱的な解離を利用した薄膜形成など、特徴的な物性・利用法の検討がなされている^[1]。しかし、これまでに報告されている化合物では、錯形成に用いることのできる Lewis 塩基に依然として制限がある。一方で、我々は、 π 共役骨格に 4 π 反芳香族性をもつボロール骨格を組み込んだ多環式化合物が、既報のホウ素含有多環式化合物よりも高い Lewis 酸性を示すことをごく最近報告している。そこで本研究では、より高い Lewis 酸性をもつホウ素含有多環式化合物の創製を目的に、ボロール骨格にボレピン骨格を縮環した化合物 **1** を設計し、合成に取り組んだ。標的化合物 **1** を、ピリジンとの Lewis 酸・塩基錯体 **1**•pyridine として単離し、その単結晶 X 線結晶構造解析に成功した。その構造では、ホウ素まわりの結合角の和は 327.1°であり、歪みのない

4 配位構造をとることがわかった。また、**1**•pyridine に B(C₆F₅)₃ を作用させると、ピリジンが解離した **1** が生成することがわかった。本発表では、化合物 **1** の合成法や基礎物性について報告する。

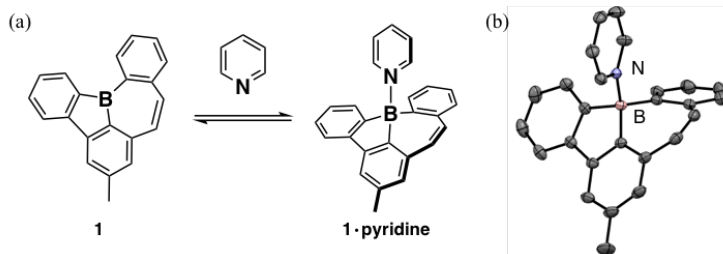


Figure 1. (a) Equilibrium between **1** and pyridine and (b) crystal structure of **1**•pyridine (50% probability of thermal ellipsoid).

[1] (a) K. Matsuo, S. Saito, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12580. (b) K. Matsuo, S. Saito, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11984.

セレン置換アレーンの光反応による新規セレンフェン類の合成

(埼玉大院理工) ○岸部亮志・古川俊輔・斎藤雅一

Synthesis of Novel Selenophene Derivatives by Photoreaction of Selenium-substituted Arenes (Graduate School of Science and Engineering, Saitama University) ○Ryoji Kishibe, Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito

π -Conjugated extended selenophene derivatives exhibiting high charge-transfer properties are expected to be applied to organic semiconductors. However, the methods for constructing selenophene skeletons remain limited, and they require multiple synthetic steps. On the other hand, we have succeeded in synthesizing helicene-type selenophenes in a single step by photo-irradiation of hexakis(phenylselenenyl)benzene. In this study, we have investigated the synthesis of π -extended selenophene derivatives using the photocyclization.

Double cyclized product **3a** was successfully obtained in 2% yield by the photo-irradiation of precursor **2a**, which was synthesized from octafluoronaphthalene **1** (Scheme 1). Analysis of the products by ^1H NMR spectrum and mass spectrometry suggested that the formation of another cyclized product **4a** in the photoreaction. We carried out the photocyclization reaction using **2b** bearing *t*-Bu groups as the starting material to determine the structure of another type of a cyclized product. The reaction afforded double-cyclized product **4b** and its structure was determined by X-ray diffraction analysis (Fig. 1).

Keywords : Selenophene; Photocyclization

高い電荷移動特性を示す π 共役拡張セレンフェン類は有機半導体としての応用が期待されている。しかし、セレンフェン骨格の構築手法は限られ、いずれの手法でも多段階の合成ステップが必要となっていた。一方、当研究室ではヘキサキス(フェニルセレンニル)ベンゼンに光を照射することで、ヘリセン型セレンフェンの合成に成功している。本研究では、この光環化反応を用いることで π 骨格が拡張された新規セレンフェン類の合成を検討した。

オクタフルオロナフタレン **1** から合成した前駆体 **2a** に対し光照射を行ったところ、二重環化体 **3a** を収率 2% で得ることに成功した (Scheme 1)。生成物の ^1H NMR と質量分析より環化様式の異なる異性体 **4a** の生成も示唆されたが、その分子構造を決定するには至らなかった。そこで、前駆体の側鎖を *t*-Bu 基とした **2b** を原料とし、同様の光環化反応を検討した。この検討では **3a** とは異なる環化様式の二重環化体 **4b** の生成を確認し、単結晶 X 線構造解析によりその分子構造を決定した (Fig. 1)。

Scheme 1. Synthesis of naphthobisbenzoselenophene **3, 4**

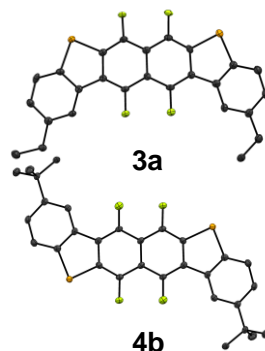
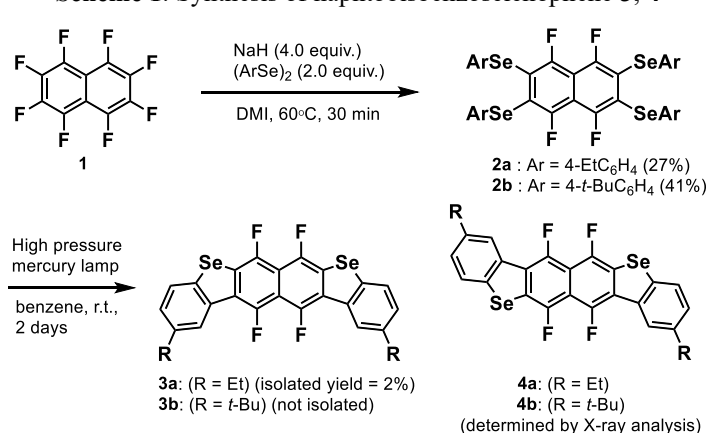


Fig 1. ORTEP of **3a** and **4b**

4, 10 位に安定フェノキシラジカルを置換したピレンの合成および電子状態・磁氣的性質

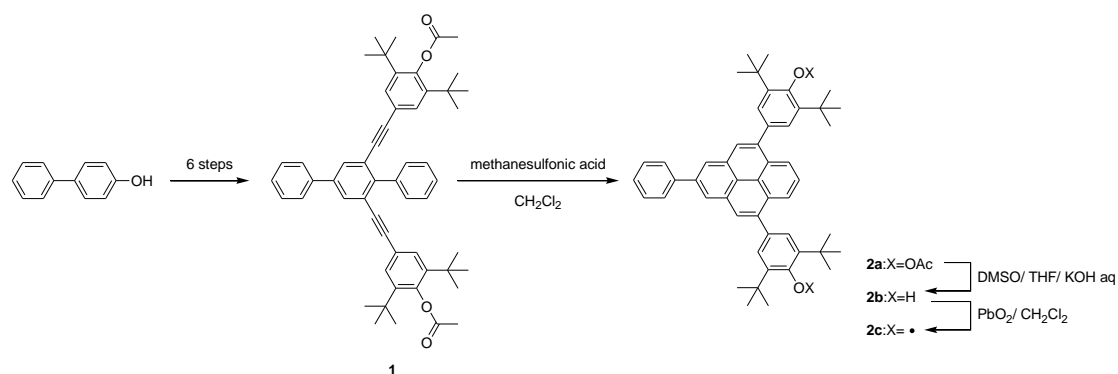
(新潟大院自然) ○青山 潤太・寺口 昌弘・青木 俊樹・金子 隆司

Synthesis, electronic state and magnetic properties of pyrene having a stable phenoxy residues at the 4,10-position (*Graduate School of Science and Technology, Niigata University*), ○Junta Aoyama, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko

Synthesis of stable radical-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) has attracted great attention as an organic material with various electronic properties based on the cooperative interaction between electronic state of PAH and spin state of the radicals. Among them, 1,3,6,8- and 2,7-substituted pyrene-based mono- and di- radicals have been reported, but 4, 5, 9, and 10-substituted derivatives have not known well. In this study, we synthesized pyrenes having stable phenoxy residues at the 4, 10-position from biphenyls having ethynyl groups at the 2,6-position, using benzannulation of the ethynyl groups and the biphenyls. Pyrene **2a** was converted to **2b**, and **2b** was oxidized by PbO₂ in toluene to give diradical **2c**. Formation of **2c** was confirmed by the ESR signal at $g = 2.0047$. The spin density distribution over the pyrene unit was supported by the hyperfine structure of ESR of **2c**.

Keywords : polycyclic aromatics; pyrene; biphenyl; molecular magnetism; phenoxy radical

安定ラジカルが導入された多環芳香族炭化水素(PAH)は、PAH の特徴的な電子特性とラジカルスピンとの協同的な相互作用に基づく電子機能が期待される。ピレン誘導体では、1,3,6,8-および2,7-位に安定ラジカルが導入されたモノラジカルやバイラジカルが報告されているが、4、5、9、および10位に安定ラジカルが導入されたピレンはほとんどない。本研究では、エチニル基の縮環による多環芳香族の合成を利用し、ジクロロメタン中で2,6-位にエチニル基を有するビフェニル**1**を酸触媒と反応させることにより4,10-位に安定フェノキシ構造を導入したピレン**2a**を合成した。塩基性条件下**2a**のアセチル基を脱保護して**2b**を合成し、これをトルエン溶液中で酸化鉛(II)を用いて酸化してバイラジカル**2c**を合成した。 $g=2.0047$ のESRスペクトルよりラジカルの生成が確認された。また、酸化剤を1/10等量用いることでモノラジカルも調製し、そのESRスペクトルから得られた超微細結合定数は、ピレン環上へのスピン密度分布を示唆した。バイラジカル**2c**のESRスペクトルについてもラジカル間に充分大きな磁氣的相互作用があると考えたシュミレーションスペクトルとよく一致した。



第三級芳香族アミドのシス型優先性と直接アリール化を用いたベルト状分子の合成

(名工大工¹・名工大院工²) ○宮本大輝¹・高木幸治²

Synthesis of belt-like molecules using cis selectivity of tertiary aromatic amide and direct arylation (¹Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, ²Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○Daiki Miyamoto,¹ Koji Takagi²

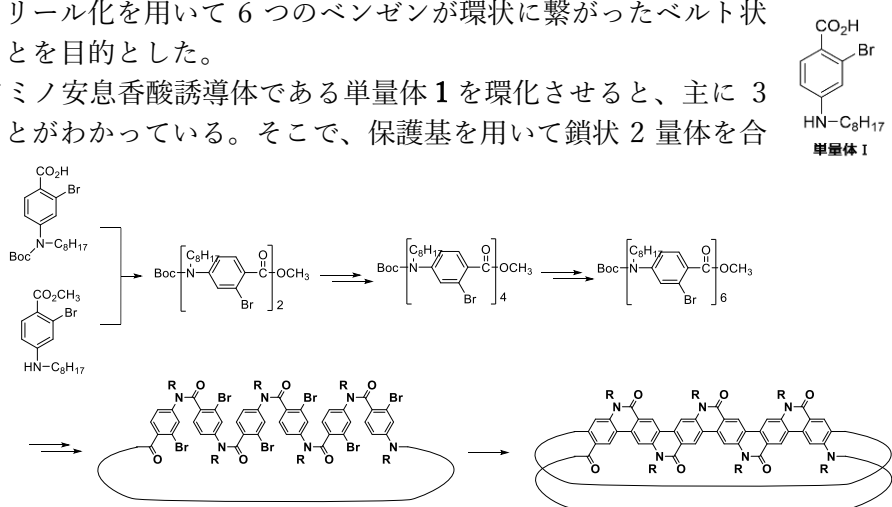
Belt-like molecules have been attracting much attention because they can encapsulate guest molecules in their cavity and exhibit excellent absorption/emission characteristics. Although carbon nanoring in which aromatic rings can easily rotate have been developed in several research groups, a carbon nanobelt with a more rigid structure stemmed from fused aromatic rings has not been synthesized until recently. We herein describe the synthesis of a belt-like molecule consisting of six benzenes using the cis preference of tertiary aromatic amide and direct arylation.

We have preliminary found that the cyclization of monomer **1** mainly give a cyclic trimer. Therefore, a linear hexamer was synthesized via a dimer and a tetramer using protecting groups. Subsequently, the formation of a cyclic hexamer was investigated by the self-condensation and the synthesis of a belt-like molecule was attempted by the direct arylation.

Keywords : tertiary aromatic amide; direct arylation; belt-like molecule

ベルト状分子は、内部にゲスト分子を取り込むだけでなく、特異な吸収発光特性を有するため、多方面から関心を集めている。カーボンナノリングに代表される芳香環が比較的自由に回転できる分子に比べて、カーボンナノベルトのような芳香環が縮環したより堅い構造の分子は、最近まで合成が困難であった。本研究では、第三級芳香族アミドのシス型優先性と直接アリール化を用いて 6 つのベンゼンが環状に繋がったベルト状分子を合成することを目的とした。

先行研究で、アミノ安息香酸誘導体である単量体 **1** を環化させると、主に 3 量体が得られることがわかっている。そこで、保護基を用いて鎖状 2 量体を合成し、4 量体を経由して 6 量体を合成した。その後、自己縮合で得られる環状 6 量体を直接アリール化させ、ベルト状分子の合成を目指した。



Ligand Effect in the Nickel-Catalyzed Poly(hetero)arene Synthesis

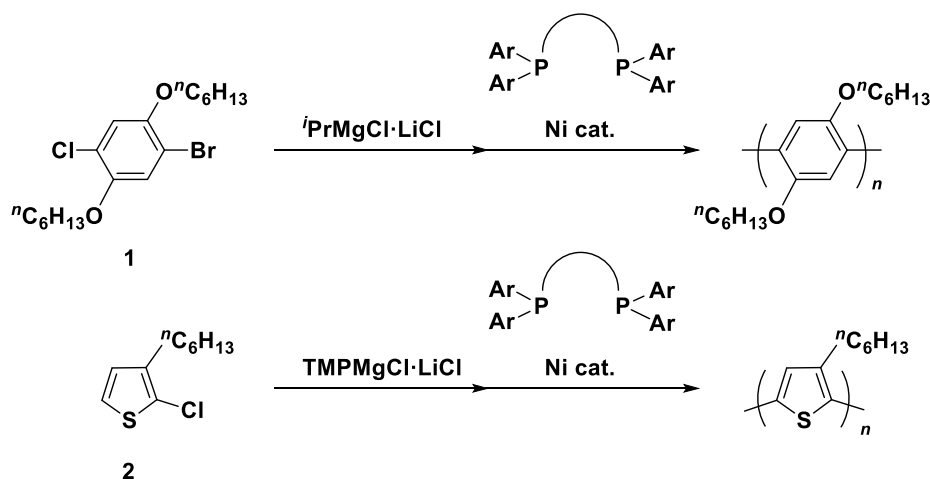
(¹Graduate School of Engineering, Kobe University, ²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University)

OHiroyuki Fukuoka,¹ Koki Susami,¹ Yushin Shibuya,¹ Kentaro Okano,¹ Atsunori Mori^{1,2}

Keywords: Conjugated Polymer; Ligand; Nickel Catalyst

Poly(hetero)arylenes including poly(1,4-phenylene) and polythiophene have been synthesized by the reaction of dihaloheteroarene with a Grignard reagent followed by nickel-catalyzed cross-coupling polymerization. Although the polymerization of 1,4-dibromobenzene has been shown to proceed with a nickel complex bearing a bidentate phosphine such as NiCl₂(dppe) or NiCl₂(dppp), the related reaction with bromo(chloro)benzene only gives a low molecular weight product.¹ Polymerization with chlorothiophene employing bidentate phosphine as a ligand of nickel also resulted in giving insufficient polymerization.²

We report here studies on the ligand effect of nickel(II) catalyst in the polymerization of bromo(chloro)benzene **1** and chlorothiophene **2**. Among various bidentate phosphines examined, modification of the structure of the bidentate phosphine ligand was found to influence the catalyst performance to result in giving poly(1,4-phenylene) and polythiophene of the higher molecular weights.



- 1) Miyakoshi, R.; Shimono, K.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16012.
- 2) Tanaka, S.; Tamba, S.; Tanaka, D.; Sugie, A.; Mori, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16734.

アミノトロポニミン系デンドリマーの合成とそれらの金属配位能

(埼玉大院理工) ○仲宗根拓馬・佐藤 大

Synthesis of aminotroponimine dendrimers and their metal coordination properties
(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

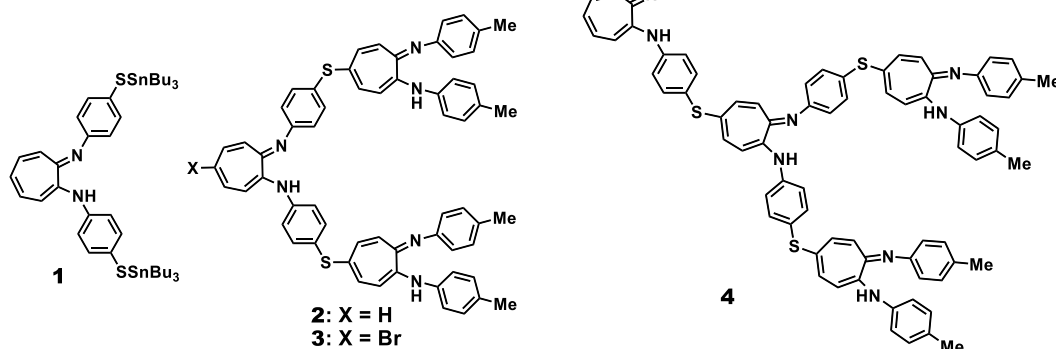
○Takuma Nakasone, Ohki Sato

Dendrimers are treelike molecules with orderly branched structures. The number of branches is called the generation. In our laboratory, we have focused on an aminotroponimine (ATI) moiety, which has metal coordination abilities, as the component of dendrimers. Previously, we had synthesized ATI dendrimer of the first generation. In this study, we synthesized ATI dendrimer of the second generation **4**. Stille reaction of tributyl(arylthio)stannanes having an ATI moiety **1** and bromo-ATI dendrimer of the first generation **3** in the presence of $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{dppf}$ was carried out to afford ATI dendrimer of the second generation **4**. Synthetic study of the third generation will be reported. ATI and ATI dendrimers were treated with $\text{Ni}(\text{acac})_2$ to form their Ni complexes.

Keywords : Aminotroponimine; Dendrimer; Stille reaction; Nickel Complex

デンドリマーは規則的な分岐構造を持った樹状高分子であり、分岐の数を世代という。その中で、金属配位能をもつデンドリマーは内部への金属イオンの取り込みや、表面での高密度な錯体修飾が可能である。当研究室ではデンドリマーの基本骨格として、特異な金属配位能を持つアミノトロポニミン(ATI)に注目してきた。ATI 系第一世代(G1)デンドリマー**2** は既に当研究室でヨードアリールと ATI チオールのパラジウムカップリングにより合成に成功しているが、ATI 系 G2 デンドリマー**4** の合成は達成されていなかった。本研究では、ATI 系 G2 デンドリマーの新たな合成経路を検討した。

ATI 部分をもつトリブチル(アリールチオ)スタナン **1** と、ATI 系 G1 デンドリマーのプロモ体 **3** を $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{dppf}$ 存在下で Stille 反応させることで、G2 デンドリマー**4** の合成に成功した(収率 63%)。同様の方法で G3 デンドリマーの合成を検討した。また、ATI および ATI 系デンドリマーに $\text{Ni}(\text{acac})_2$ を作用させ、それらのニッケル錯体を形成した。



- 1) 北畠 匠, 佐藤 大, 第 44 回有機典型元素化学討論会, P-57 (2017).

フルオレニル骨格を用いた長い炭素間結合を二つ有する化合物の合成検討

(阪大院理) ○藤井 匠平・西内 智彦・久保 孝史

Synthesis of a compound having subunits with a long C–C bond based on fluorenyl scaffold.
(Graduate School of Science, Osaka University) ○Fujii Shohei, Nishiuchi Tomohiko, Kubo Takashi

Recently, we reported the synthesis of a TMM derivative having three fluorenyl units **1**. **1** possesses a C–C inter-atomic distance of about 2 Å in crystal by the intermolecular interaction between fluorenyl moieties having an unpaired electron. We considered that bis(9-fluorenyl)methylidene scaffold in **1** is a key structure for the long C–C bond. In this work, we designed a new compound **2** in which two bis(9-fluorenyl)methylidene are connected with diacetylene linker. We expected the interaction between long C–C bonds in the bis(9-fluorenyl)methylidene moiety.

The reaction scheme of **2** was shown in Scheme 1. At first, precursor **3** was synthesized from 9-fluorenone by 7 steps. Next, dianion **4** was obtained from **3** by ^tBuOK in DMSO. In DMSO, **4** was stable overnight. We have attempted to generate **2** by oxidation.

In this presentation, we will report the synthesis of **2**.

Keywords : Long C–C bond, Fluorenyl, Interbond interaction

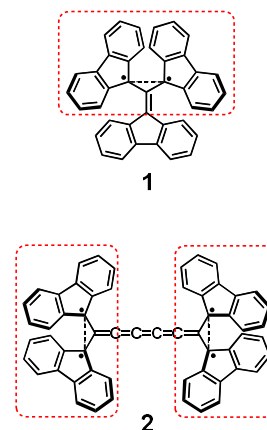
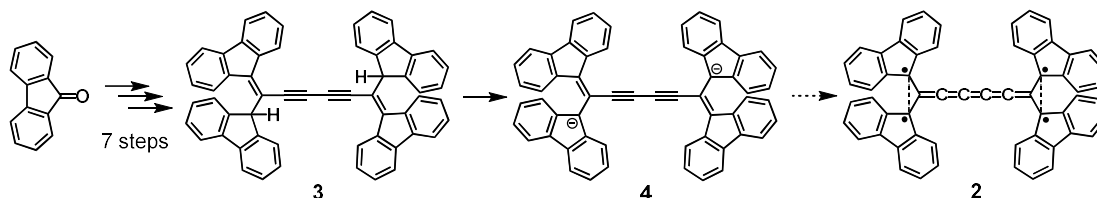


Figure 1

我々はこれまでに、トリメチレンメタンにフルオレニル骨格を3つ導入した化合物 **1** を合成している¹。 **1** は、不対電子を有するフルオレニル骨格同士の分子間相互作用により、結晶中で化合物内に約 2 Å の炭素間結合が見い出されている。本研究では、この特異な炭素間結合を有する部位をジアセチレンで架橋した化合物 **2** の合成を試みた。 **2** では特異な結合間に相互作用が働くことが期待される。

合成経路を Scheme 1 に示した。まず、9-フルオレノンを出発物質として、7ステップで前駆体 **3** を合成した。DMSO 中、^tBuOK を用いて **3** からジアニオン **4** を発生させた。 **4** は DMSO 中、一晚程度安定に存在することが確認された。現在、 **4** から **2** を発生させる酸化条件について、条件検討を行っている。

本発表では、これらの内容について詳細に報告する。



Scheme 1

1) 須賀勇貴・西内智彦・久保孝史、日本化学会第 99 春季年会(2019)、3H2-02

2,2'-ビス(ピナコールボリル)-3,3'-ビグアイアズレンの酸化反応

(埼玉大院理工) ○成田悠星・佐藤 大

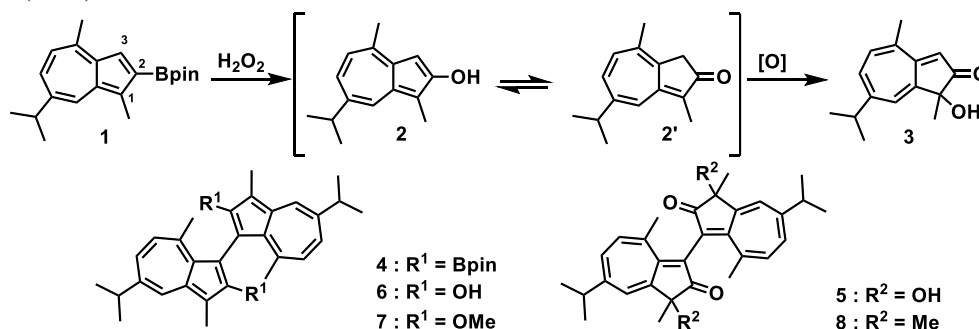
Oxidation reaction of 2,2'-bis(pinacolboryl)-3,3'-biguaiazulene (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Yusei Narita and Ohki Sato

Azulene is the representative non-benzenoid aromatic compound. We had reported that 2-borylguiaiazulene **1** was oxidized with hydrogen peroxide to produce 1-hydroxy-2-guaiazulenon **3**. In this study, the oxidation reactions of 2,2'-bis(pinacolboryl)-3,3'-biguaiazulene **4**, which is a dimer of **1**, were carried out. Treatment of **4** with hydrogen peroxide in the presence of potassium carbonate afforded small amount of the oxidized dimer **5** (5%). Whereas the reaction with *m*CPBA in the presence of sodium hydrogen carbonate increased the yield of **5** (48%). **5** was obtained as the mixture of diastereomers arising from asymmetric centers and an axial chirality. In the reaction of **4** and hydrogen peroxide with iodomethane, the intermediates were trapped to form 2,2'-dimethoxy-3,3'-biguaiazulene **7** (5%), 1,1,1',1'-tetramethyl oxidized derivative **8** (15%) and other methylated compounds.

Keywords: Guiaiazulene; Pinacolboryl compound; Oxidation reaction; Hydrogen peroxide; *m*-Chloroperbenzoic acid

アズレンは代表的な非ベンゼン系芳香族化合物である。その類縁体であるグアイアズレンの2位にピナコールボリル(Bpin)基が導入された2-ボリルグアイアズレン **1**¹⁾に対し過酸化水素を作用させると、2-ヒドロキシ体 **2**(2-ケト体 **2'**)を経て1-ヒドロキシ-2-グアイアズレノン **3**が生じることを報告している²⁾。

本研究では、**1**をヨウ素により二量化した2,2'-ビス(ピナコールボリル)-3,3'-ビグアイアズレン **4**に対して酸化反応を行った。過酸化水素(12 mol eq.)を炭酸カリウム存在下 **4**に作用させたところ、**3**の3,3'-二量体である**5**が収率5%で得られた。一方、*m*CPBA(2 mol eq.)を重曹存在下で作用させたところ**5**の収率は48%となった。**5**には不斉点2か所と軸不斉1か所が存在することから、ジアステレオマー混合物として得られている。**4**と過酸化水素の反応において、反応中間体として考えられる2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ビグアイアズレン **6**のトラップを行うためヨードメタンを添加したところ、2,2'-ジメトキシ-3,3'-ビグアイアズレン **7**(5%)や1,1'位がメチル化された酸化化合物 **8**(15%)など複数のメチル化合物が生じた。



1) K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura, T. Murafuji, Y. Sugihara, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3663-3665.

2) 石田直也, 佐藤 大, 第 97 回日本化学会春季年会, 1PB-061, (2017).

2-ヨードグアイアズレンから誘導される 2-*S*-置換グアイアズレン類の合成

(埼玉大院理工) ○寺谷 充斗・佐藤 大

Synthesis of 2-*S*-substituted guaiazulenes derived from 2-iodoguaiazulene (*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Michito Teratani and Ohki Sato

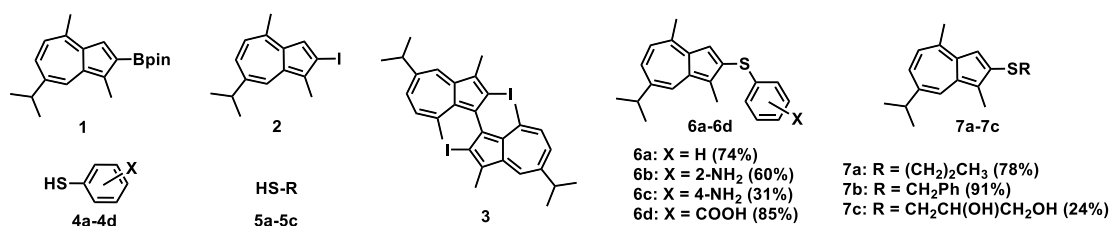
Treatment of 2-Bpin-guaiazulene **1** with CuI afforded 2-iodoguaiazulene **2** and/or 2,2'-diiodo-3,3'-biguaiazulene **3**. We tried to synthesize *S*-substituted guaiazulenes by the reaction of **2** and *S*-reagents **4a-4d** and **5a-5c** with CuI/phenanthroline. As a result, we obtained *S*-substituted guaiazulenes **6a-6d** and **7a-7c** corresponded to *S*-reagents. In addition, we found that the products were also obtained by the reaction without a metal catalyst. The reaction of **4a** and **2** with NaO^tBu as a base in toluene at 110 °C afforded the substitute **6a** in 31%.

Keywords : 2-*S*-substituted guaiazulene; 2-iodoguaiazulene; *S*-reagent; copper catalyst; reaction without a metal catalyst

グアイアズレンから誘導される 2-ピナコールボリルグアイアズレン **1**¹⁾に対しヨウ化銅を作用させると 2-ヨードグアイアズレン **2** が得られる²⁾。今回、その反応条件を検討する過程で 2,2'-ジヨード-3,3'-ビグアイアズレン **3** が生じることを見出した。

2 に対しトルエンまたは DMSO 中ナトリウム *t*-ブトキシド存在下で *S* 試薬を作用させ、銅触媒(CuI)とフェナントロリン配位子を用いたカップリング反応を検討した。その結果、アリール系チオール **4a-4d** およびアルキル系チオール **5a-5c** からそれぞれに対応する 2-*S*-置換グアイアズレン誘導体 **6a-6d**, **7a-7c** を下に示す収率で得た。

加えて、銅触媒を用いない条件でも置換反応が進行することを明らかにした。すなわち、ナトリウム *t*-ブトキシドに **4a** と **2** のトルエン溶液を加えて 110 °C で加熱したところ、**6a** を収率 31 % で得た。



Bpin = 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl

1) K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura, T. Murafuji, Y. Sugihara, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3663-3665.

2) M. Narita, T. Murafuji, S. Yamashita, M. Fujinaga, K. Hiyama, Y. Oka, F. Tani, S. Kamijo, K. Ishiguro, *J. Org. Chem.*, **2018**, 1298-1303.

β -4 置換 5,15-ジオキサポルフィリンおよびジカチオン種の合成と構造

(九大院工) ○長野 純・古田 弘幸・清水 宗治

Synthesis and Structures of β -Tetrasubstituted 5,15-Dioxaporphyrin and Its Dication Species (*Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ.*) ○Jun Nagano, Hiroyuki Furuta, Soji Shimizu

Recently, we have reported the synthesis of 5,15-dioxaporphyrin (DOP) bearing two oxygen atoms at two *meso*-positions. DOP shows 20π antiaromaticity due to its planar structure and incorporation of lone pairs of oxygen atoms into the conjugation system. The stepwise conversion of DOP to the 19π cation radical species and the 18π aromatic dication species by one-electron oxidation was expected, and changes in properties upon oxidation, including absorption spectra are of interest. In the previous study, however, such oxidized species have not been obtained because of the dimerization reaction of the radical cation species formed by one-electron oxidation due to the high reactivity at the β -positions. In this study, to prevent dimerization, substituents were introduced to the β -positions, and oxidation of the β -tetrasubstituted DOP was examined.

β -Tetrasubstituted DOP was synthesized by Suzuki–Miyaura coupling reaction of β -tetrabromo DOP with aryl boronic acid. Preliminary single crystal X-ray diffraction analysis revealed that the substitution reaction selectively occurred at the β -positions closer to the *meso* oxygen atoms.

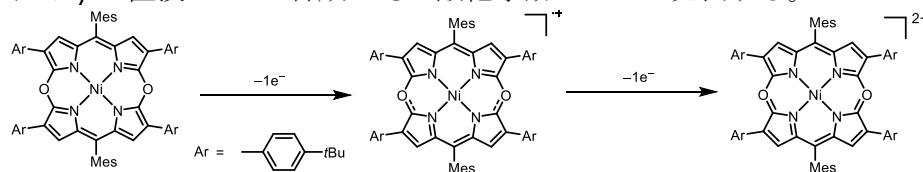
In this presentation, the synthesis of β -tetra-substituted DOP and its redox properties will be presented.

Keywords : Antiaromaticity; Redox Properties; Porphyrin Analogs

近年、我々は 2 ヶ所のメゾ位炭素が酸素に置換された 5,15-ジオキサポルフィリン (DOP) の合成に成功している^[1]。DOP は、その剛直な平面構造と酸素の非共有電子対が共役系に組み込まれることで、 20π 反芳香族性を示すことを明らかにしている。DOP を 1 電子酸化することで、 19π ラジカルカチオン種、 18π 芳香族性ジカチオン種への段階的な変換が期待でき、吸収スペクトルなどの物性変化に興味を持たれる。しかし、先行研究では 1 電子酸化により生じるラジカルカチオン種の β 位における高い反応性のため二量化反応が進行し、酸化種の単離・同定には至っていない。そこで本研究では酸化時における二量化反応を阻害するために、4 ヶ所の β 位をアリール置換基で保護した β -4 置換 DOP の合成を試みた。

β -4 置換体は DOP をブロモ化した後に、アリールボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応により合成した。予備的な単結晶 X 線結晶構造解析から、*meso* 位酸素側の β 位に選択的に置換反応が進行していることを明らかにした。

本発表では β -4 置換 DOP の合成とその酸化挙動について発表する。



[1] A. Nishiyama, M. Fukuda, S. Mori, K. Furukawa, H. Fliegl, H. Furuta, S. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 9728.

アズレン環を有するトリプタンスリン類縁体の合成と性質

(¹信州大院総合理工・²信州大理・³弘前大院理工) ○中澤悠平¹・関口龍太²・庄子卓²・太田哲²・伊東俊司³

Synthesis and Properties of Tryptanthrin Analogues Containing Azulene Rings

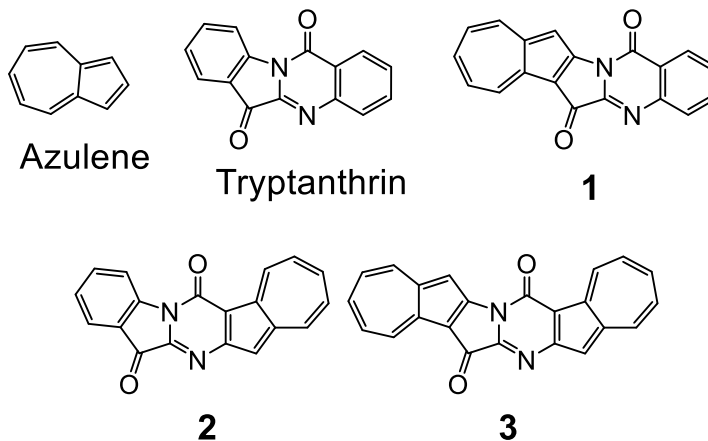
(¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²Faculty of Science, Shinshu University, ³Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University)

○Yuhei Nakazawa,¹ Ryuta Sekiguchi,² Taku Shoji,² Akira Ohta,² Shunji Ito³

Azulene (C₁₀H₈) is a non-benzenoid aromatic compounds which shows various specific properties owing to its highly polarized structure. Condensed polycyclic compounds constructed by non-benzenoid aromatic compounds with heterocycles are expected to have both their characteristics and show unique properties for application to novel electronic functional materials. We focused on tryptanthrin which has good antimicrobial activity and shows excellent fluorescent luminescence in long wavelength region. We have already reported the synthetic method of azulene-fused tryptanthrin analog **1** in high yield.^[1] Herein, we report the synthesis of novel azulene-fused tryptanthrin analogs **2** and **3**. The electronic properties of azulene-fused tryptanthrin analogs **1–3** were characterized and compared by spectroscopic measurements, voltammetry experiments, and theoretical calculations.

Keywords : Azulenes; Tryptanthrin analogs; Photophysical properties; Redox behavior

アズレンは代表的な非ベンゼン系芳香族化合物であり、高い分極構造の寄与に由来する様々な特異的性質を示すことが知られている。アズレンのような非ベンゼン系芳香族化合物と複素環からなる多環式化合物は、含有するヘテロ原子の電気陰性度の違いやアズレン環の分極構造に基づく電荷の偏りにより、特異的な電子状態、物性及び反応性を示すことが予想される。本研究では、複素環化合物として優れた蛍光発光挙動や良好な抗菌活性を示すトリプタンスリンに着目し、新規なアズレン縮環型トリプタンスリン類縁体の合成とその物性について検討を行った。先行研究において、トリプタンスリン骨格中のベンゼン環のうち、1つをアズレン環に置き換えた母体骨格 **1** の合成に成功し、その物性と反応性について明らかにした。^[1] 本研究では、先行研究とは異なる部位のベンゼン環をアズレン環に置き換えた母体骨格 **2**、さらに **2** のベンゼン環をアズレン環に置き換えた母体骨格 **3** を合成し、それらの電子的特性について検討を行った。本発表では、母体骨格 **2, 3** の合成の詳細ならびにそれらの分光学的特性及び電気化学的特性に関して報告する。



[1] C. Kogawa, A. Fujiwara, R. Sekiguchi, T. Shoji, J. Kawakami, M. Okazaki, S. Ito *Tetrahedron* **2018**, 74, 7018–7029.

補酵素フラビン誘導体を用いるリン原子酸化反応

(早稲田先進理工) ○駿河映花・金紫櫻・小林将大・山本佳奈

Chemoselective oxidation of phosphines and phosphites to their oxides promoted by Flavin cofactor derivatives (Sch. Adv. Sci. Eng., Waseda University) ○Eika Suruga, Ziyang Jin, Masahiro Kobayashi, Kana Yamamoto

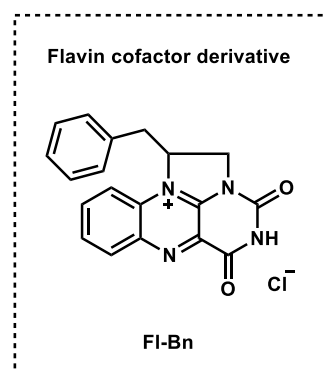
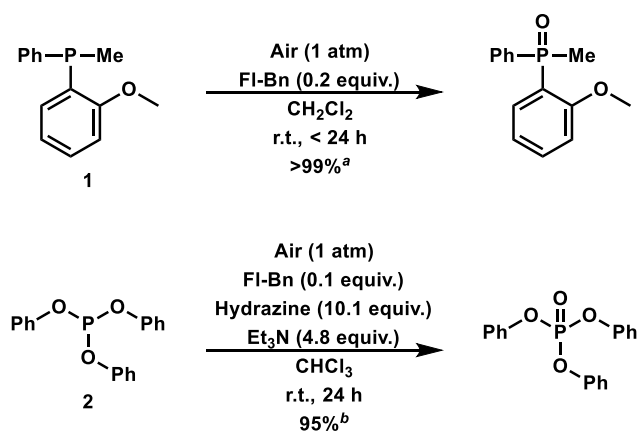
Phosphine oxides have played important roles in organic chemistry, such as ligands for metal catalysts, reagents for Wittig reaction, modifiers of pharmaceuticals, and subunits of supramolecules. One of the simplest methods to obtain these compounds are by direct phosphorous oxygenation. Numerous methods have been developed for this purpose, however not many catalytic methods are known that have broad functional group compatibility.

We have been interested in use of flavin cofactor derivatives to promote oxidative transformations and investigated its use for phosphorous oxygenation. Preliminary results using model phosphine showed an excellent chemoselectivity towards the desired oxygenation using air (molecular oxygen) as a stoichiometric oxidant. This new catalytic system was applicable to a wide range of phosphines and phosphites, providing near quantitative yields under optimized conditions. Our working mechanism will also be presented.

Keywords : *Biomimetic catalyst; Flavin coenzyme; Environmentally benign catalyst; Phosphorus-containing compounds; Aerobic oxidation*

リンオキシドは創薬や超分子化合物などに用いられるほか、有機合成化学においても金属触媒のリガンドや Wittig 試薬としての適用など重要な役割を担ってきた。リンオキシド調整法の一つ、リンからリンオキシドへの直接酸化反応は過去にも研究されてきたが、官能基選択的な反応に関しては触媒的に進行する例は少ない。

当研究室では補酵素フラビン誘導体を用いる酸化反応を手がけており、リンの直接酸化反応についても検討を行なったところ、空気（分子状酸素）を酸化剤とする条件で良好な結果が得られたので紹介する。本反応系は様々な構造のホスフィンおよびホスファイトにも適用可能であり、基質により溶媒やフラビン誘導体などの最適条件が異なるが、最適条件下では各々>99%および 95%で所望の化合物が得られる。本研究発表では、反応機構仮説についても触れる予定である。



^a Yield was determined by ³¹P-NMR

^b Isolated yield

テルフェニル骨格を有する($\sigma+\pi$)混合非局在系化合物の酸化反応

(埼玉大院理工¹) ○高橋 洸稀¹・古川 俊輔¹・斎藤 雅一¹

Oxidation of ($\sigma+\pi$)-Mixed Delocalized Compounds Bearing Terphenyl Skeletons
(¹Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University) ○Koki Takahashi,¹ Shunsuke Furukawa,¹ Masaichi Saito¹

The construction of new electronic delocalized systems is one of the essential tasks for the development of materials science. With this in mind, the cooperative interaction of σ - and π -delocalized systems brings about a new fundamental principle in materials science. We have already reported the synthesis of ($\sigma+\pi$)-mixed delocalized compounds bearing terphenyl skeletons, where σ - and π -delocalized systems are situated on a coplanar array. Theoretical calculations indicate that the HOMO of this compound (Figure 1) is composed of a ($\sigma+\pi$)-mixed delocalized orbital. It is interesting to investigate the properties of this new delocalized system from the viewpoint of reactivity. In this study, we focused on the oxidation of compound **1**. This reaction is relating HOMO which is the ($\sigma+\pi$)-mixed delocalized orbital.

The oxidation of 2',3',5',6'-tetrakis(phenylselenanyl)-*p*-terphenyl **1** afforded compound **2**, which has two selenophenium cationic moieties through a Friedel-Crafts-type cyclization reaction (Scheme 1). This reaction is unique to compounds with ($\sigma+\pi$) mixed delocalized orbitals.

Keywords : ($\sigma+\pi$)-mixed delocalized system; terphenyl skeletons; selenium atom; selenophenium cation; oxidation

新しい非局在系の構築は物性科学の発展に欠くことのできない重要な基礎研究の一つである。そのような観点から、物性科学で重要な π 非局在系に σ 非局在系を組み込んだ分子系の創製は物性科学に新しい基礎学理をもたらすと期待できる。当研究室では両者が共平面上に位置して効果的に相互作用しているテルフェニル型($\sigma+\pi$)混合非局在系化合物 **1** の合成を報告している。理論計算を行い、この化合物の HOMO は ($\sigma+\pi$)混合非局在軌道であることを明らかにした(Figure 1)。この新しい非局在系の性質を反応性の面から調べることは興味深い。そこで今回、($\sigma+\pi$)混合非局在軌道である HOMO が関与する反応と期待される酸化反応に着目した。

化合物 **1** のニトロソニウム塩による酸化反応を検討したところ、Friedel-Crafts 型の興味深い環化反応が進行し、分子内に二つのセレンフェニウムカチオン部位を有する化合物 **2** を得ることに成功した(Scheme 1)。この反応は、化合物 **1** の二つの末端のベンゼン環の π 軌道とセレン原子の σ 軌道とが相互作用しやすい位置に配置されていることで、酸化反応に続くベンゼン環 π 電子によるカチオン性セレン原子への求核攻撃が容易であったために起こった、と解釈することができる。

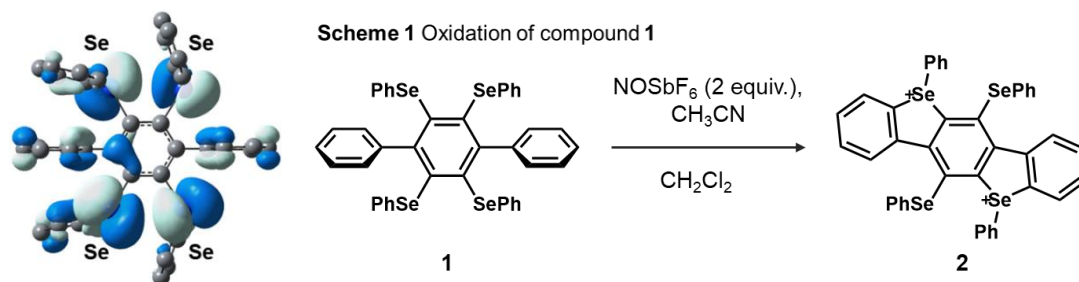


Figure 1 HOMO of compound **1**

1,3-ジチオール環を置換した新規スクアライン色素の合成と物性

(阪府大院理¹・阪府大院工²) ○村田 司¹・酒巻 大輔¹・岡 大志²・前田 壮志²・八木 繁幸²・藤原 秀紀¹

Synthesis and physical properties of new squaraine dyes substituted with 1,3-dithiole rings.
(Graduate School of Science¹, Graduate School of Engineering², Osaka Prefecture University)

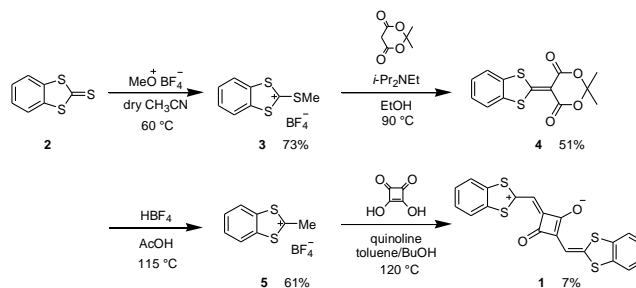
○Tsukasa Murata¹, Daisuke Sakamaki¹, Taishi Oka², Takeshi Maeda², Shigeyuki Yagi², Hideki Fujiwara¹

Various squaraine dyes are of great interest due to their strong near-infrared absorption property. In this study, we synthesized new squaraine dyes substituted with two 1,3-dithiole rings to develop conductive squaraine dyes. We present their photophysical, conductive, and magnetic properties.

Keywords : 1,3-dithiole ring, squaraine dye, zwitter ion structure, photofunctionality, conductivity

【序】スクアライン色素は近赤外領域に強い吸収を持つことからこれまで広く研究されてきた。今回、我々はスクアライン色素に電気伝導性を付与することを目的とし、両端に 1,3-ジチオール環を導入した新規色素分子 **1** を開発した。分子 **1** の合成と各種物性について検討したので報告する。

【結果と考察】分子 **1** の合成を Scheme 1 に示す。分子 **2** のメチル化を行った後、メルドラム酸誘導体 **4** を経由して 2-メチル-1,3-ジチオリウム塩 **5** を得た。次に、分子 **5** と四角酸との脱水縮合によって分子 **1** を緑色の粉末として得た。分



Scheme 1 分子 **1** の合成

子 **1** の CHCl₃ 溶液の UV-Vis-NIR 吸

収スペクトルの測定を行ったところ、 $\lambda_{\max} = 750$ nm という長波長域に $\epsilon = 4.91 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の非常に強い吸収を示した(Figure 1)。また、 $\lambda_{\max} = 787$ nm にピークを持つ弱い近赤外蛍光を示した。CV 測定を行ったところ、可逆な酸化波が $E_{\text{ox1}} = +0.73$ V と $E_{\text{ox2}} = +0.97$ V に、非可逆な還元波が $E_{\text{red}} = -0.54$ V (vs. Fc/Fc⁺) に観測された。 E_{ox1} と E_{red} の小さな電位差はスクアライン色素固有の小さな HOMO-LUMO ギャップを示唆した。当日は分子 **1** の電子的性質や磁氣的性質についても報告する。

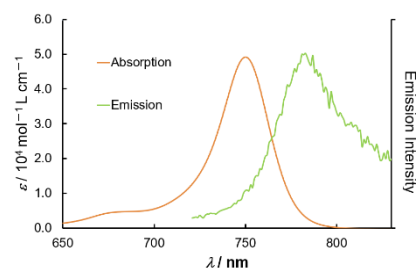


Figure 1. 分子 **1** の UV-Vis 吸収スペクトルと蛍光スペクトル

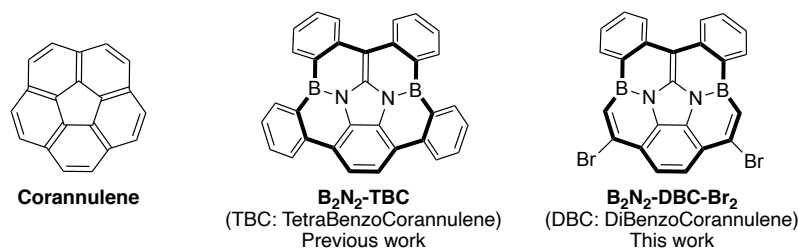
ハロホウ素化反応を利用した含 BN コランニュレンの合成

(関西学院大院理工) ○岡田 直也・大矢 遥花・後藤 玄・中塚 宗一郎・畠山 琢次
 Synthesis of BN-Embedded Corannulene Using Haloboration Reactions (*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○Naoya Okada, Haruka Oya, Hajime Gotoh, Soichiro Nakatsuka, Takuji Hatakeyama

Corannulene derivatives are an important class of materials for liquid crystals, molecular tweezers, and carbon nanotubes. Recently, intensive efforts have been devoted on synthesis of corannulene analogs having one nitrogen atom, which exhibit attractive bowl-shaped structures and physical properties. In 2018, we succeeded in a short-step synthesis of corannulene bearing two boron and two nitrogen atoms at the spoke based on a tandem electrophilic C–H borylation reaction and its application as a blue fluorescent material for OLEDs. Herein, we report the synthesis of the BN-embedded corannulene containing two bromo groups by haloboration reaction and electrophilic C–H borylation, and its derivatization by cross-coupling reactions. The synthetic details and crystal structures will be reported in this presentation.

Keywords : Corannulene; Haloboration Reaction; Organoboron Compounds; Polycyclic Aromatic Compounds; π -Conjugated

コランニュレンはフラーレンの部分構造を有するお椀型の多環芳香族炭化水素である。近年、分子ピンセット、カーボンナノチューブのエンドキャップ、液晶などの機能性材料としての応用が盛んに行われている¹。また、コランニュレンに窒素を導入したアザコランニュレンが報告されており、いずれも興味深い構造や性質を有している²。一方、我々は、2018年に求電子的 C–H ホウ素化反応により、縮環部分(spoke)に窒素とホウ素を導入したコランニュレン **B₂N₂-TBC** の合成に成功し、有機 EL 用青色蛍光材料として有用であることを明らかにしている³。今回、ハロホウ素化反応と求電子的 C–H ホウ素化反応を組み合わせることでブロモ基を有する含 BN コランニュレン **B₂N₂-DBC-Br₂** の合成、及びクロスカップリング反応による誘導化に成功した。本発表では、合成法の詳細、結晶構造に関して報告する予定である。



- 1) (a) Sygula, A. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3842. (b) Scott, L. T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 107. (c) Aida, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 44.
- 2) (a) Hiroto, S.; Shinokubo, H. *et al.*, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8215. (b) Ito, S.; Nozaki, K. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7256. (c) L. T. Scott *et al.*, *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 688.
- 3) Nakatsuka, S.; Hatakeyama, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 13562.

非局在化したラジカルを導入した拡張 TTF 誘導体の開発

(阪府大院理) ○服部 美鈴・酒巻 大輔・藤原 秀紀

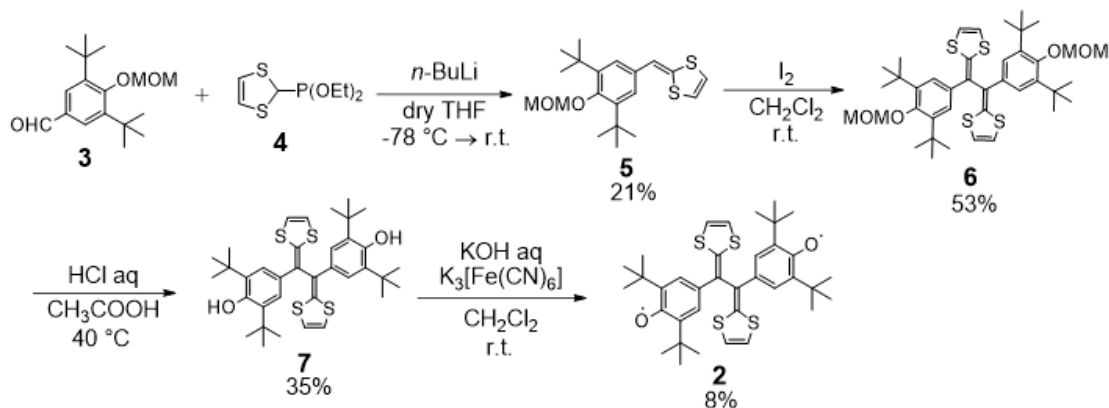
Development of extended TTF derivatives with spin-delocalized radical substituents (*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) ○Misuzu Hattori, Daisuke Sakamaki, Hideki Fujiwara

We recently synthesized a TTF derivative **1** substituted with two 2,6-di-*tert*-butylphenoxy radicals and investigated its structure and physical properties. We found that **1** shows conformational changes between the extended quinoid and TTF structures by redox stimuli. Herein, we report on the synthesis, structure and physical properties of π -extended vinylogue of TTF substituted with two 2,6-di-*tert*-butylphenoxy radicals.

Keywords : Tetrathiafulvalene; multi-functional materials; organic radicals; electronic properties; dynamic redox system

【序】我々は最近、TTF に 2 つのフェノキシラジカルが置換したドナー分子 **1** を開発し、この分子が酸化還元によって拡張キノイド構造と TTF 構造の間で動的な構造変化を起こすことを見出している¹⁾。本研究では、ビニローグ拡張 TTF のビニル基に 2 つのフェノキシラジカルを置換した分子 **2** を合成し、その構造や物性について検討したので報告する。

【結果と考察】ジラジカル置換したビニローグ拡張 TTF **2** の合成を Scheme 1 に示す。3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzaldehyde のヒドロキシ基を MOM 基で保護した後、diethyl (1,3-dithiol-2-yl) phosphonate との Horner-Wadsworth-Emmons 反応により分子 **5** を得た。その後ヨウ素で酸化することにより二量化し、MOM 基を脱保護した後、K₃[Fe(CN)₆]で酸化することにより目的の分子 **2** を黒色の固体として得た。当日は、分子 **2** の光学的性質、磁氣的性質、電気化学的性質についても報告する予定である。



Scheme 1 分子 **2** の合成

- 1) M. Mitsuoka, D. Sakamaki, H. Fujiwara, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26,14144–14151.

アズレン縮環型 1*H*-ピロロ[2,3-*b*]キノキサリン誘導体の合成と物性

(信州大理) ○緩鹿創太・関口龍太・庄子卓・太田哲

Synthesis and Properties of Azulene-fused 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]quinoxaline Derivatives
(Faculty of Science, Shinshu University) ○Sota Yuruka, Ryuta Sekiguchi, Taku Shoji, Akira Ohta

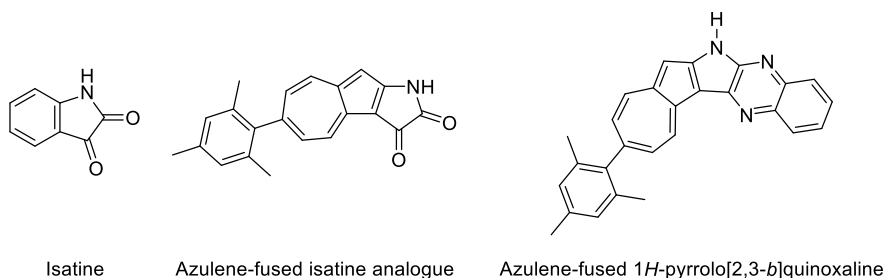
Azulene (C₁₀H₈) is a non-benzenoid aromatic hydrocarbons which shows various specific properties owing to the small HOMO–LUMO energy gap and its highly polarized structure. Condensed polycyclic compounds constructed by non-benzenoid aromatic hydrocarbons with heterocycles are expected to have both their characteristics and show unique properties for application to novel electronic functional materials.

Herein, we report the synthesis of novel azulene-fused 1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]quinoxaline derivatives *via* the condensation reaction of 1*H*-azuleno[2,1-*b*]pyrrole-2,3-dione with *o*-phenylenediamine. The electronic properties of azulene-fused 1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]quinoxaline derivatives were characterized and compared by spectroscopic measurements and voltammetry experiments.

Keywords : Azulenes; Pyrroles; Quinoxalines; Photophysical properties; Redox behavior

アズレンは小さな HOMO-LUMO ギャップと高度に分極した構造に起因して様々な特異的性質を示す。アズレンのような非ベンゼン系芳香族炭化水素と複素環からなる縮合多環式化合物は、両者の電子的特性に起因する特異な電子状態を発現することが予想されるため、新たな機能性有機電子材料への応用が期待されている。当研究室では、様々な機能性有機材料における重要な合成前駆体であるイサチン (1*H*-インドール-2,3-ジオン) に着目し、1*H*-ピロール-2,3-ジオン骨格にアズレン環を縮環したアズレン縮環型イサチン類縁体 (1*H*-アズレノ[2,1-*b*]ピロール-2,3-ジオン) を基盤としたアズレン縮環型複素環化合物群の合成研究を展開している。

本研究では新規なアズレン縮環型複素環化合物群の創出を目指し、1*H*-アズレノ[2,1-*b*]ピロール-2,3-ジオンと *o*-フェニレンジアミンとの縮合反応によりアズレン縮環型 1*H*-ピロロ[2,3-*b*]キノキサリン骨格の構築を達成した。得られたアズレン縮環型 1*H*-ピロロ[2,3-*b*]キノキサリンについて、化学反応性および置換基効果を明らかにするためにピロール環の窒素原子上またはアズレン環 1 位に電子供与性・電子求引性置換基の導入を検討した。本発表では、これらの反応の詳細ならびに得られたアズレン縮環型 1*H*-ピロロ[2,3-*b*]キノキサリン誘導体の分光学的・電気化学的特性について報告する。



段階的な縮合反応による非対称ナフタレンジイミドの簡便な合成法の開発

(九大院理¹, 先導物質化学研究所¹) ○大庭 隆也¹・五島 健太¹・谷 文都¹

A versatile synthesis of asymmetrical naphthalene diimide molecules via stepwise condensation reaction. (¹Graduate School of Sciences and Institute Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University) ○Ryuya Ohba,¹ Kenta Goto,¹ Fumito Tani¹

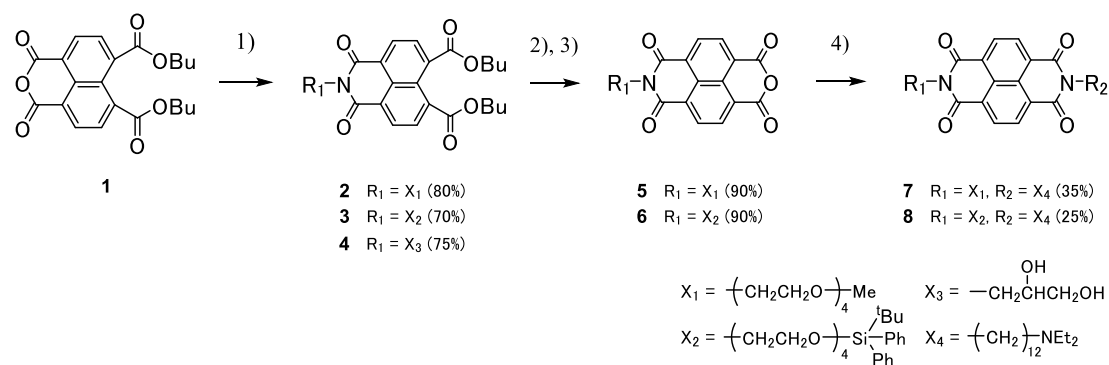
Naphthalene diimide molecules have attractive properties such as large π surface area, electron acceptability, and chemical modification for demand characteristic at will. So far numerous synthetic efforts are made for expansion of π surface area. However, little has been known to synthesize asymmetrical naphthalene diimide molecules by introducing functional groups at the nitrogen atoms of the imide moieties.

Herein we will show versatile syntheses of asymmetrical naphthalene diimide molecules via stepwise condensation reaction.

Keywords : *Asymmetrical Naphthalene diimide*

段階的に側鎖を導入することによる非対称なナフタレンジイミド(NDI)の合成法の報告例は少ない. 有機溶媒中での簡便かつ段階的な側鎖の導入による非対称 NDI の合成法は, 以下に示す反応で確立された(**Scheme 1**).

まず, ナフタレンテトラブチルエステルにパラトルエンスルホン酸を作用させ片方のみを酸無水物化した化合物 **1** を鍵中間体として, R_1-NH_2 との縮合反応にて **2, 3** もしくは **4** を高収率(70 ~ 80%)で得た. その後, ヨウ化リチウムを用いて酸無水物 **5, 6** へと変換した(収率: 90%). これらは R_2-NH_2 との縮合反応にて非対称 NDI である **7** もしくは **8** を与えた(収率: 25 ~ 35%).



1) R_1-NH_2 / toluene, 2) LiI / toluene, 3) Ac_2O , AcOH, 4) R_2-NH_2 / toluene

Scheme 1

アルキンの環化異性化反応による π 拡張縮合カルバゾール誘導体の合成

(東工大理) ○中村 駿介・鶴巻 英治・豊田 真司

Synthesis of π -extended fused carbazole derivatives by alkyne cycloisomerization

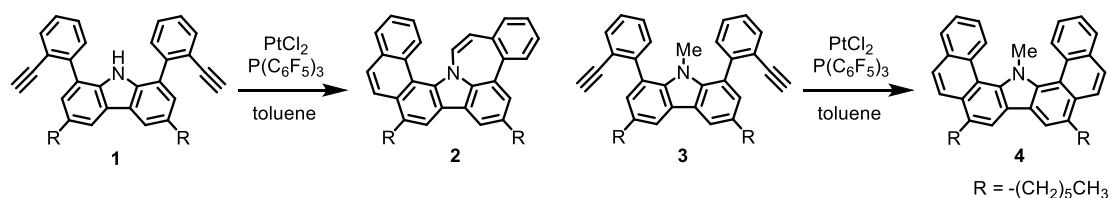
(School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Shunsuke Nakamura, Eiji Tsurumaki, Shinji Toyota

Cycloisomerization of an arylalkyne is a useful reaction to extend π -conjugation of aromatic compounds. We here applied this reaction to a carbazole framework for the synthesis of new π -extended fused carbazole derivatives. We used compounds **1** and **3** having 2-ethynylphenyl groups at the 1,8-positions as reactants. The cycloisomerization of **1** with PtCl_2 catalyst gave **2** having a seven-membered ring as a major product. In contrast, the reaction of *N*-methyl derivative **3** gave dinaphtho derivative **4** as a major product. UV-vis and fluorescence spectra of these products showed red-shifted absorption and emission bands due to π -extension. Structures and properties of these π -extended fused carbazoles will be reported.

Keywords : Carbazole; Cycloisomerization; Alkyne; π -Extension

アリールアルキンの環化異性化反応は芳香族化合物の π 共役系の拡張に有用な反応であり、当研究室においてアントラセン縮合型ヘリセンの合成に応用した。¹⁾ 本研究では、機能性芳香族ユニットであるカルバゾール骨格に環化異性化反応を適用することで、新規 π 拡張縮合カルバゾール誘導体の合成を行った。

反応に用いたのはカルバゾールの1,8位に2-エチニルフェニル基を導入した化合物**1**と**3**である。これらの化合物は相当する1,8-ジブロモカルバゾール誘導体から数段階で合成した。化合物**1**に対して PtCl_2 触媒を用いて反応を行うと、7員環を含む π 拡張カルバゾール**2**を主生成物として得た。また、*N*-メチル誘導体**3**に同様な反応を行うと、ジナフト誘導体**4**を主生成物として得た。これらの生成物は、 π 共役の拡張に伴い長波長シフトした紫外可視および蛍光スペクトルを示した。これらの π 拡張カルバゾール誘導体の構造と性質について報告する。



Scheme. Cycloisomerizations of compounds **1** and **3**.

1) K. Fujise, E. Tsurumaki, S. Toyota *et al.*, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2456.

[P03-2am] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

Sat. Mar 20, 2021 9:40 AM - 11:10 AM Area 3 (Online Meeting)

- [P03-2am-01] ‘*Solvent-induced chirality switching*’ effect in the enantioseparation of 2-chlorotropic acid by (1*R*,2*S*)-(–)-2-amino-1,2-diphenylethanol (ADPE)
○SRINIVAS CHANDRASEKARAN¹, HIROSE TAKUJI¹, KODAMA KOICHI¹ (1. Saitama University)
- [P03-2am-02] Structure examination of achiral amine in optical resolution of sulfoxides by the salts of achiral amine and chiral carboxylic acid.
○Suzuki Taichi¹, Hirose Takuji¹, Kodama Koichi¹ (1. Saitama University)
- [P03-2am-03] Role of stimulus molecules on the switching of gas inclusion in crystalline nano-cavities
Ryosuke Miyake¹, ○Kao Minagawa¹ (1. Ochanomizu University)
- [P03-2am-04] Synthesis and metal coordination behaviors of chiral tripeptide ligands towards introducing chirality into flexible macrocyclic complexes
○Shoko Tanaka¹, Akira Ando¹, Yui Sato¹, Ryosuke Miyake¹ (1. The University of Ochanomizu)
- [P03-2am-05] The synthesis of a novel oxime derivative
○Katsuya Uchida¹, Mitsuaki Suzuki¹ (1. The Univ. of Josai)
- [P03-2am-06] Construction and Property of Porous Structures by Cyclic Aromatic Amides
○Hyuma Masu¹, Asuka Saito¹, Ryo Yamakose¹, Isao Azumaya² (1. Chiba University, 2. Toho University)
- [P03-2am-07] Inclusion Ability of Salts between Tritylthiocarboxylic Acids and Amines and Their Crystal Structures
○Hikari Fukuda¹, Shoji Matsumoto¹, Motohiro Akazome¹ (1. Chiba University Graduate School)
- [P03-2am-08] Tubular Assembly of 3,5-Substituted Pyridine Hydrobromide Crystallized *via* Halogen and Hydrogen Bonding
○Yutaro Yamashita¹, Shohei Tashiro¹, Mitsuhiko Shionoya¹ (1. Grad. Sch. Sci., The Univ. of Tokyo)
- [P03-2am-09] X-ray observation of chiral structures induced within a porous peptide complex
○Bailing Zong¹, Ami Saito¹, Tomohisa Sawada^{1,2}, Makoto Fujita^{1,3} (1. Grad. Sch. Eng., The Univ. of Tokyo, 2. JST PRESTO, 3. IMS)
- [P03-2am-10] Synthesis, crystal structures and solid-state fluorescence properties of anthracene-2,3-dicarboximides with substituents on the anthracene ring and/or on the imide N-atom
○Nagisa Kobayashi¹, Kengo Kawamoto¹, Shin-ichirou Katou¹, Takashi Kobayashi², Hiroyoshi Naito², Jun-ichi Nishida³, Takeshi Kawase³, Chitoshi Kitamura¹ (1. The University of Shiga Prefecture, 2. Osaka Prefecture University, 3. University of Hyogo)

- [P03-2am-11] Hydrogen-bonded frameworks based on dimethyldihydropyrene derivatives
 ○Yuna Yamaguchi¹, Ichiro Hisaki¹ (1. Osaka University)
- [P03-2am-12] Hydrogen-bonded organic frameworks of pyrazinoquinoxaline derivatives with rotatable units
 ○Haruka Kubo¹, Ichiro Hisaki¹ (1. Osaka University)
- [P03-2am-13] Construction of a hydrogen-bonded organic framework through shape-fitted assembly of non-planar π -molecule
 ○Mao Yamaguchi¹, Ichiro Hisaki¹ (1. Osaka University)
- [P03-2am-14] Construction of hydrogen-bonded organic frameworks based on benzothiadiazole
 ○Ayana Moriyama¹, Ichiro Hisaki¹ (1. Osaka University)
- [P03-2am-15] Construction of porous structures having perfluoro space composed of tetrahedral tetrasulfonic acids and fluorinated tritylamines and their properties.
 ○Takahiro Ami¹, Hiroi Sei¹, Norimitsu Tohnai¹ (1. Osaka University)
- [P03-2am-16] Construction of porous structures composed of sulfonic acid having asymmetric molecular rotor unit and various amines and their physical properties
 ○Hirohisa Yanagikawa¹, Tetuya Miyano, Norimitsu Tohnai¹ (1. Osaka University)
- [P03-2am-17] Molecular arrangement control in solid state of organic salts composed of BTBT disulfonic acid and alkylamines and their properties
 ○Ryota Akai¹, Ryunosuke Nishida, Norimitsu Tohnai¹ (1. Osaka University)
- [P03-2am-18] Characterization of Electronic Properties of Hexaazatriphenylene-Derivatives with Columnar Structure
 ○Hiroki Mori¹ (1. Kwansei Gakuin University)
- [P03-2am-19] Mechanofluorochromic properties of phenylanthracene derivatives
 ○Tadatoshi ADACHI¹, Fumihiko KANNEN¹, Takahiro KUSUKAWA¹ (1. Kyoto Institute of Technology)
- [P03-2am-20] Unusual photoinduced shape change of a crystal composed of a diarylethene with dodecyl groups.
 ○Takuya Higashiguchi¹, Daichi Kitagawa¹, Seiya Kobatake¹ (1. Osaka City Univ.)
- [P03-2am-21] Photomechanical behavior of crystals consisting of diarylethenes with perfluoroalkyl groups
 ○Takafumi Mizuguchi¹, Daichi Kitagawa¹, Seiya Kobatake¹ (1. Osaka City Univ.)
- [P03-2am-22] Self-assembly and defect multiplication of diarylethene chiral microcrystals by sublimation process
 ○Ryo Nishimura¹, Yohei Hattori¹, Hiroyuki Mayama², Masakazu Morimoto³, Akiko Sekine⁴, Satoshi Yokojima⁵, Shinichiro Nakamura⁶, Kingo Uchida¹ (1. Ryukoku Univ., 2. Asahikawa Med. Univ., 3. Rikkyo Univ., 4. Tokyo Tech, 5. Sch. Pharm., TUPLS, 6. RIKEN)
- [P03-2am-23] Regulation of molecular arrangements and photoluminescence properties of charge-transfer crystals with tetracyanobenzene and organic salts composed of anthracene disulfonic acid and amines
 ○Yo Kinoshita¹, Norimitsu Tohnai², Yumi Nakajima² (1. Osaka Univ., 2. Ooka Univ.)

- [P03-2am-24] Photodimerization of Tetraaryl[3]cumulenes and Crystallization-induced Emission of the Dimers
Keita Hoshi¹, Shoko Ueta¹, Tetsuro Katayama^{1,2}, Akihiro Furube^{1,2}, Keiji Minagawa¹, Yasuhiko Kawamura¹, Yasushi Imada¹, [○]Fumitoshi Yagishita^{1,2} (1. Tokushima Univ., 2. Institute of Post-LED Photonics, Tokushima Univ.)
- [P03-2am-25] Structure and Chiroptical Property of Supramolecular Gels Formed by Carbamoylated Riboflavin and Optically Active Melamine Derivatives
[○]Yuta Teranishi¹, Ryo Kozako², Hiroki Iida^{1,2} (1. Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, 2. Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University)
- [P03-2am-26] Formation of gels by conjugated oligomers - CNTs composite and application to chemical sensors
[○]Denta Kimpara¹, Naoya Adachi¹ (1. Tokyo Denki University Graduate School)
- [P03-2am-27] Oxoacid recognition of a diamidine having a tetraphenylethylene unit with a rotationally restricted phenyl group
[○]Maho YAMAGUCHI¹, Ayaka NAKAGAWA¹, Takahiro KUSUKAWA¹ (1. Kyoto Institute of Technology)
- [P03-2am-28] Hydrostatic-Pressure Effects on Fluorescein-Polylysine Conjugates
[○]Soshi Wakako¹, Kotoe Nakasha¹, Keiichi Nakagawa^{2,3}, Gaku Fukuhara^{1,3} (1. Tokyo Institute of Technology, 2. The University of Tokyo, 3. JST-PRESTO)
- [P03-2am-29] Synthesis of Conjugated Compounds with Urea Bond as Recognition Site and Application to Fluorescent Chemical Sensors
[○]Shoki Takano¹, Naoya Adachi¹ (1. Tokyo Denki University Graduate School)
- [P03-2am-30] Acid-triggered Mechanochromic Luminescence of Pyridyl-substituted Imidazole Derivatives
[○]Rikuto KUBOTA¹, Yanqiu YUAN¹, Ryohei YOSHIDA¹, Suguru ITO¹ (1. Yokohama National University)
- [P03-2am-31] Development and functions of a supramolecular photocatalyst induced by self-assembly of a rhodamine dye
[○]Satomi Hagio¹, Hajime Shigemitsu¹, Tomoe Tamemoto¹, Youhei Tani¹, Toshiyuki Kida¹ (1. Osaka university)
- [P03-2am-32] Synthesis of α -cyclodextrin dimers bearing plural aromatic linkers and evaluation of their inclusion ability.
[○]Keigo Nakamura¹, Hajime Shigemitsu¹, Toshiyuki Kida¹ (1. Osaka University)
- [P03-2am-33] Self-Aggregates of Chlorophyll Derivatives Possessing Alkyl Groups on Rings I and IV
[○]Takuma Yoshiyama¹, Ryo Inoue¹, Daiki Tsutsui¹, Tomohiro Miyatake¹ (1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.)
- [P03-2am-34] Solid-state optical properties of free-base chlorins
[○]Yuki Nagaoka¹, Ryo Inoue¹, Tomohiro Miyatake¹ (1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.)
- [P03-2am-35] Synthesis of carbazole-based ligands for a photo- and redox-active coordination cage
[○]Yugo Kawaguchi¹, Yukari Tamura¹, Hiroki Takezawa¹, Makoto Fujita¹ (1. The University

of Tokyo)

[P03-2am-36] Evaluation of Cavitand-Driven Au-Catalysis for Selective Hydration of Internal Alkynes

○Tomoyuki Maruyama¹, Tetsuo Iwasawa¹ (1. Ryukoku University)

[P03-2am-37] Chirality-Amplification Sensing with Dynamic Oligomer Duplex

○Amane Homma¹, Gaku Fukuhara^{1,2} (1. Tokyo Institute of Technology, 2. JST-PRESTO)

[P03-2am-38] Synthesis and Complexation Properties of a Host Having 2-Phenyl-1,3-benzodithiolium Units as Molecular Recognition Sites.

○Yuya Hayashi¹, Akira Ohta¹ (1. Shinshu University)

[P03-2am-39] Cyclen-Containing Cylindrical Cryptand/Silver Complexes for Controlling Inclusion Ability to Alkyl Diamines

○Akihiro Otsuka¹, Lee Eunji², Ju Huiyeong¹, Mari Ikeda³, Shunsuke Kuwahara¹, Yoichi Habata¹ (1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P03-2am-40] Synthesis of Polycatenane

○Kohei MAKI¹, Nobuhiro Kihara¹ (1. Kanagawa University)

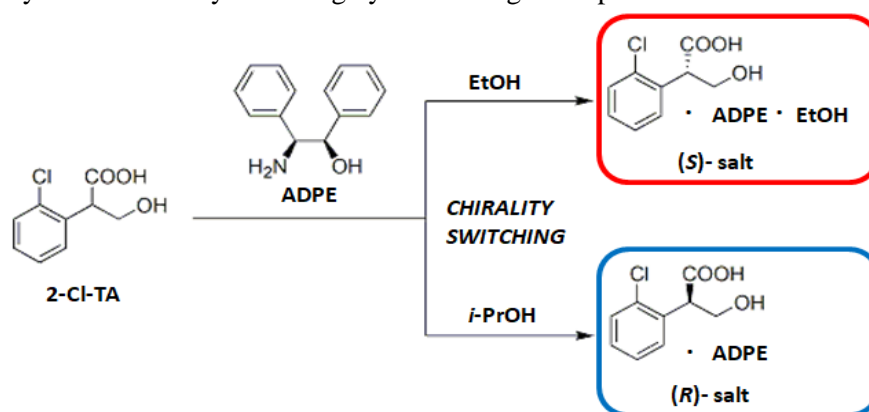
Solvent-induced chirality switching effect in the enantioseparation of 2-chlorotropic acid by (1*R*,2*S*)-(—)-2-amino-1,2-diphenylethanol

(¹Graduate School of Science and Engineering, Saitama University) ○ Chandrasekaran Srinivas,¹Takuji Hirose,¹Koichi Kodama¹

Keywords:Optical Resolution; Diastereomeric Salt Formation; Solvent-induced Chirality Switching; 2-Chlorotropic Acid; Crystal Structures

‘Solvent-induced chirality switching resolution’ is a phenomenon in which the stereochemistry of a less-soluble diastereomeric salt changes depending on the solvent used for crystallization in optical resolution by diastereomeric salt formation.¹ Among the tropic acid (TA) derivatives reported to date, chlorine-substituted TA is important as it can be further easily functionalized into other TA derivatives by cross coupling reactions. Enantiopure 2-chlorotropic acid (2-Cl-TA) is significant as a chiral building block of hyoscyamine derivatives. It is widely known that (*R*)-hyoscyamine exhibits analgesic activity whereas (*S*)-hyoscyamine is an antagonist of muscarinic receptor.²

In order to expand the scope of solvent-induced chirality switching resolution, 2-Cl-TA has been selected as a target chiral carboxylic acid in this research work. Herein, we have demonstrated an efficient solvent-induced chirality switching effect in the optical resolution of 2-Cl-TA with (1*R*,2*S*)-(—)-2-amino-1,2-diphenylethanol (ADPE) via diastereomeric salt formation that enabled access to both its enantiomers simultaneously. The salt of (*R*)-2-Cl-TA was obtained from THF and branched alcohols such as *i*-PrOH and *s*-BuOH whereas the linear alcohols such as MeOH, EtOH and *n*-PrOH afforded the salt of (*S*)-2-Cl-TA. The crystallographic analysis revealed that the solvent inclusion in the salt crystals of (*S*)-2-Cl-TA played a key role in chirality switching by reinforcing the supramolecular structure of the salt.



1) K. Kodama, N. Kurozumi, H. Shitara, T. Hirose, *Tetrahedron*, **2014**, 70, 7923. 2) E. Leete, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7271.

アキラルアミンとキラルカルボン酸の塩によるスルホキシド類の光学分割におけるアミンの構造検討

(埼玉大工) ○鈴木 太一・廣瀬 卓司・小玉 康一

Structure examination of achiral amine in optical resolution of sulfoxides by the salts of achiral amine and chiral carboxylic acid. (*Saitama Univ.*) ○Taichi Suzuki, Takuji Hirose, Koichi Kodama

Enantiomers have almost the same physical and chemical properties. However, their bioactivities are sometimes different. Therefore, in fields of pharmaceutical, perfume, and agricultural industries, it is important to obtain a pure enantiomer.

In our previous study, we succeeded enantioselective inclusion of sulfoxides using organic salts composed of benzhydrylamine and a chiral carboxylic acid derived from L-phenylalanine as a supramolecular chiral host.¹⁾

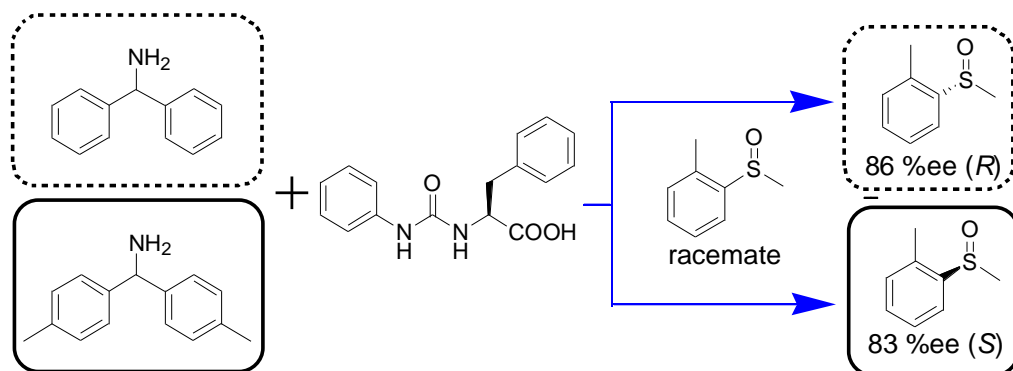
In this study, we investigated the structural effect of the amine. As a result of the introduction of methyl groups at the *para* position of its phenyl groups, the absolute configuration of the included sulfoxides was reversed. In addition, by the introduction of sterically bulky *tert*-butyl groups, larger sulfoxide was enantioselectively included.

Keywords : Optical resolution, Inclusion crystal, Supramolecules, Sulfoxides, Amino acids

エナンチオマーは物理的、化学的性質はほとんど等しいが生理活性が異なる場合がある。そのため医薬、農薬などの分野で一方のエナンチオマーを得ることが重要である。

当研究室の以前の研究で、アキラルなアミンと天然アミノ酸である L-フェニルアラニンから誘導されるキラルカルボン酸の塩を超分子キラルホストとして用いて、種々の芳香族スルホキシドのエナンチオ選択的な包接を報告した¹⁾。

本研究ではアミンの構造に注目し、芳香環の置換基の検討を行った。芳香環のパラ位にメチル基を導入すると、同じキラルカルボン酸を用いても包接されるスルホキシドの立体配置が逆転した。また、立体的にかさ高い *tert*-ブチル基を導入した場合、より大きなスルホキシドもエナンチオ選択的に包接した。



1) Koichi Kodama *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 5206-5213.

刺激分子による結晶ナノ空間のガス包接特性制御

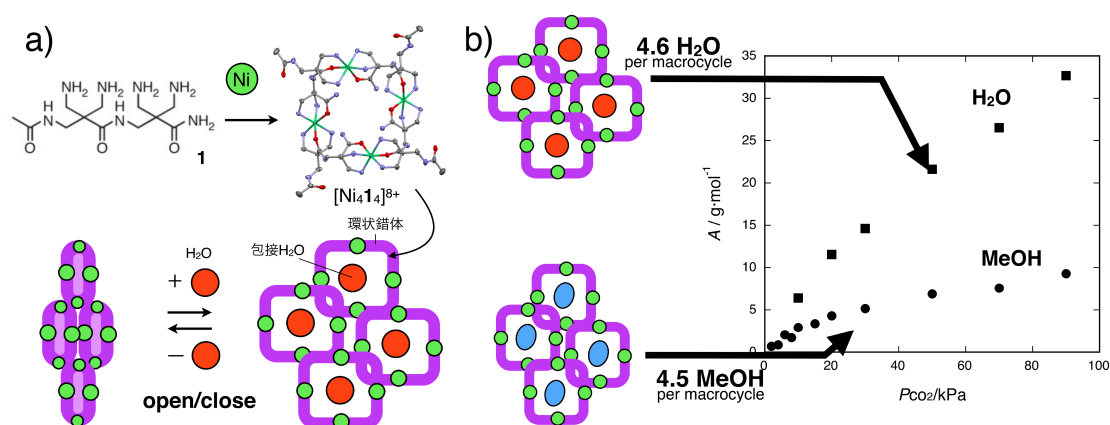
(お茶大院理) 三宅 亮介・〇皆川 佳央

Role of stimulus molecules on the switching of gas inclusion in crystalline nano-cavities
(Ochanomizu University) Ryosuke Miyake, 〇Kao Minagawa

We previously reported humidity responsive ON/OFF switching of CO₂ inclusion by using cooperative opening/closing of heterogenous nano-cavities in a crystalline peptide Ni(II)-macrocycle. In this study, we report that the amount of CO₂ gas at the switching process can be tuned by changing stimulus molecules from H₂O to MeOH. We will discuss the effect of stimulus molecules on the switching behaviors by the comparison with the switching behavior by using other stimuli including the mixture of H₂O and MeOH.

Keywords : heterogeneous crystalline nano-cavities; cooperative structural change; peptide cyclic complex; gas inclusion; molecular recognition

我々は、以前、ジペプチド環状錯体が結晶中に形成する異種結晶ナノ空間の連動した開閉 (図 a) を利用して、水分子を認識した CO₂ ガス包接のスイッチングができることを報告した。¹⁾ 今回、刺激分子により、このスイッチング挙動がどのように変化するかを調べたので報告する。水分子をメタノール分子に変えた場合、空間が開いた際の CO₂ ガス包接量が約 1/3 に大きく減少した。水分子が環状錯体あたり 4.6 分子吸着して空間を開いたサンプルだと 90 kPa の CO₂ ガスの導入により、サンプル重量が、32 g·mol⁻¹ 増加したのに対して、メタノール分子を環状錯体あたり 4.5 分子吸着したサンプルでは、サンプル重量変化は、同条件下で 10 g·mol⁻¹ にとどまった (図 b)。このことから、空間開閉による吸着量を刺激分子により制御できる可能性が示された。発表では、水とメタノールの混合蒸気を用いた場合の挙動についても合わせて報告する。



図：本研究で用いたジペプチド環状錯体の異種結晶ナノ空間の開閉 (a) と水蒸気およびメタノール蒸気で空間を開いた際の室温での CO₂ 包接量の比較 (b)

1) R. Miyake, C. Kuwata, M. Ueno, T. Yamada, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 793-797.

柔軟な大環状錯体へのキラリティ導入を志向したトリペプチド配位子の合成とその錯体形成挙動

(お茶の水女子大学) ○田中頌子・安東章・佐藤優衣・三宅亮介

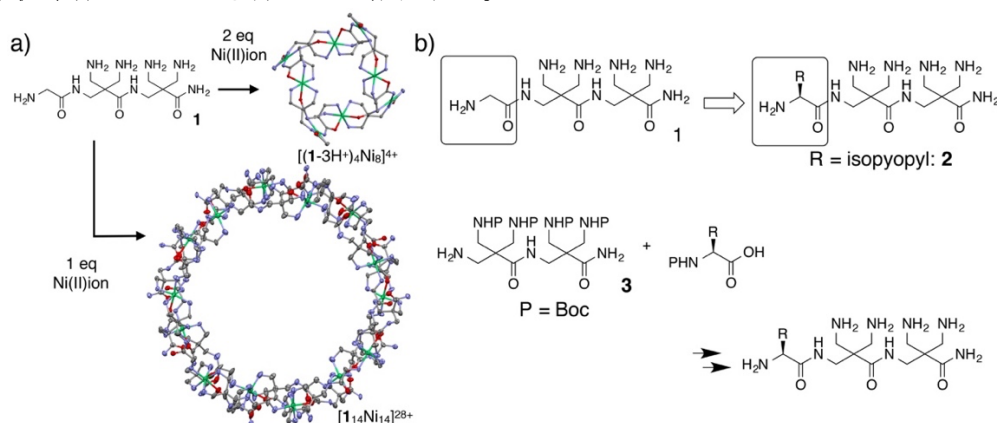
Synthesis and metal coordination behaviors of chiral tripeptide ligands towards introducing chirality into flexible macrocyclic complexes (*Ochanomizu University*) ○Shoko Tanaka, Akira Ando, Yui Sato, Ryosuke Miyake

Previously, we reported that a flexible achiral tripeptide **1** form various cyclic complexes including giant complexes and complexes providing cyclic metal-metal interactions.¹⁾ Herein, we report the synthesis of chiral flexible tripeptides towards introducing chirality to these achiral complexes. In the presentation, we discuss the coordination behavior of the chiral tripeptides.

Keywords : Flexible Tripeptide; Chirality; Macrocyclic Complexes

最近、我々は、柔軟なトリペプチド配位子 **1** が形成条件により、巨大環状錯体 ($[\mathbf{1}_{14}\text{Ni}_{14}]^{28+}$) や環状金属イオン間相互作用を持つ 8 核環状錯体 ($[(\mathbf{1-3H}^+)_4\text{Ni}_8]^{4+}$) など、種々の大環状錯体を形成することを報告した。¹⁾ 本研究では、これら大環状錯体へのキラリティ導入を目指し、キラルなトリペプチド配位子を新たに設計・合成し、その錯体合成を行ったので報告する。

今回、**1** の N 末端側のグリシンを側鎖にイソプロピル基を持つ L-バリンに置き換えたキラルなトリペプチド配位子 **2** を設計した。**2** は **1** の合成中間体であるジペプチド **3** と Boc-Val-OH を縮合し、その後 TFA による脱保護、イオン交換を経て合成した (収率 51%)。8 核環状錯体の合成と同条件 (配位子に対して塩基を 3 当量と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を 2 当量) で、**2** の錯体形成を検討した結果、橙色の結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析により 8 核環状錯体と同様の骨格が確認できたことから、大環状錯体に対するキラリティの導入に成功した。発表ではその他のキラルなトリペプチドの合成やその大環状錯体についても合わせて報告する。



図：トリペプチド **1** の大環状錯体(a)とキラルなトリペプチドの設計と合成(b)

1) Miyake, R.; Ando, A.; Ueno, M.; Muraoka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8675-8679.

新規のオキシム誘導体の合成

(城西大院理) ○内田 勝也・鈴木 光明

The synthesis of a novel oxime derivative (*Graduate School of Science, Josai University*) ○ Katsuya Uchida¹, Mitsuaki Suzuki¹

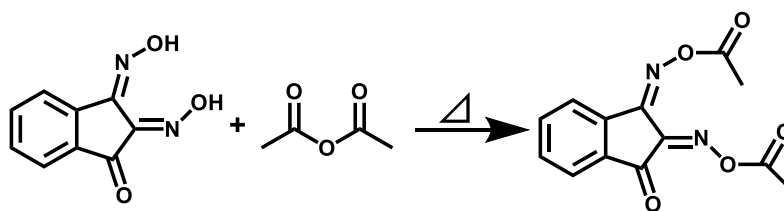
In recent years, oxime compounds have been attracting attention in various fields as bioactive agents and drugs, such as bactericides, analgesics, anticonvulsants, and antiviral agents.¹⁾ Oxime compounds tend to give crystal polymorphism because the oxime groups allow various molecular arrangements by intramolecular hydrogen bonds and intermolecular hydrogen bonds. We have been focusing on oxime compounds with a π -plane and have reported crystal polymorphisms of indanedione-1,2-dioxime (**1**) so far.²⁾ In this study, we investigated the synthesis of indanedione-1,2-dioxime derivative (**3**) for the purpose of expressing novel structures and properties of oxime compounds.

The novel oxime derivative (**3**) was synthesized by reacting **1** with acetic anhydride (**2**) and isolated by silica gel chromatography. The yield of **3** is 24.8%. The molecular structure of **3** was determined by ¹H NMR, ¹³C NMR, and single crystal X-ray structural analysis.

Keywords : Organic Crystal, Oxime Compound

近年、オキシム化合物は殺菌剤、鎮痛剤、抗癌薬、抗ウイルス薬などの生理活性剤や薬品などとして様々な分野で注目されている¹⁾。オキシム化合物はそのオキシム基により分子内水素結合や分子間水素結合によって様々な分子配列が可能のために、結晶多形を与えやすい。私たちは π 平面を持つオキシム化合物に着目し、これまでにインダンジオン-1,2-ジオキシム (**1**) の結晶多形を報告している²⁾。本研究では、私たちはオキシム化合物の新規な構造や性質の発現を目的として、インダンジオン-1,2-ジオキシム誘導体 (**3**) の合成について検討した。

新規のオキシム誘導体 (**3**) は **1** と無水酢酸 (**2**) 反応させることで合成し、シリカゲルクロマトグラフィーにより単離した。化合物 **3** は収率 24.8%であった。**3** の分子構造は ¹H NMR、¹³C NMR、単結晶 X 線構造解析により構造決定した。



1) N. Li, Y. Wang, H. Yang, Q. Zeng, *Synlett*. **2021**, 32, 75-80.

2) M. Suzuki, K. Kobayashi, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 1814–1820.

環状芳香族アミドを用いた多孔性構造の構築とその物性

(千葉大院工¹・東邦大薬²) ○榊 飛雄真¹・○齋藤 あすか¹・山小瀬 稜¹・東屋 功²
 Construction and Property of Porous Structures by Cyclic Aromatic Amides (¹Graduate School of Engineering, Chiba University, ²Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University) ○ Hyuma Masu,¹ Asuka Saito,¹ Ryo Yamakose,¹ Isao Azumaya²

Porous materials constructed in non-metal organic molecules have advantages in multiplicity of functionalization, and alleviation of environmental burdens. We aimed to develop a new organic porous material used cyclic aromatic amides. Cyclic aromatic amides linked at meta- or para-position can be introduced several substituents on amide or phenyl parts (**Fig. 1**). These compounds are expected to construct porous structures in crystalline state. For example, a crystal of meta-cyclic aromatic triamide with pyrenylmethyl substituents forms a cavity enclosed with pyrene rings and includes some solvent molecules in the cavity (**Fig. 2**).

Keywords : cyclic Aromatic Amide; Porous Structure

金属を用いない有機多孔性材料は、機能化が容易であり、環境負荷も小さい。本研究では、柔軟で多様なゲスト分子の取り込みが可能な有機多孔性材料のコンポーネントとして環状芳香族アミドに注目した。⁽¹⁾メタ位またはパラ位で結合した環状芳香族アミド (**Fig. 1**) は、アミド窒素上あるいは芳香環上に種々の置換基を導入することで、結晶中で多重的な分子間相互作用を形成し、多孔性構造の構築が期待できる。

例として、窒素上にピレニルメチル基を導入したメタ環状芳香族アミド三量体 **2** の結晶中においては、ピレン環に囲まれたキャビティが構築され、その中には多数の溶媒分子を取り込めることがわかった (**Fig. 2**)。

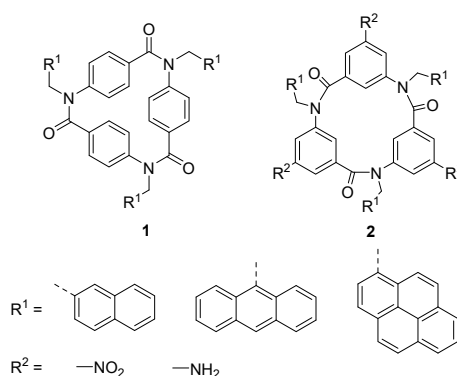


Fig. 1 Cyclic Aromatic Amides

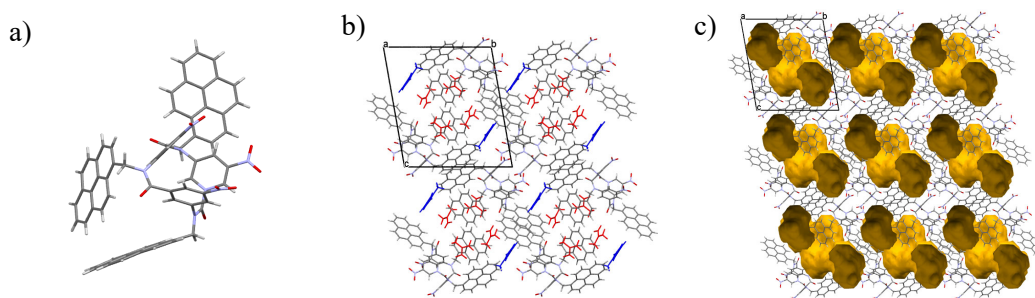


Fig. 2 (a) Crystal structures of meta-cyclic aromatic triamide **2**. (b) Packing structure including solvent molecules. (c) Shape of the cavities in the crystal.

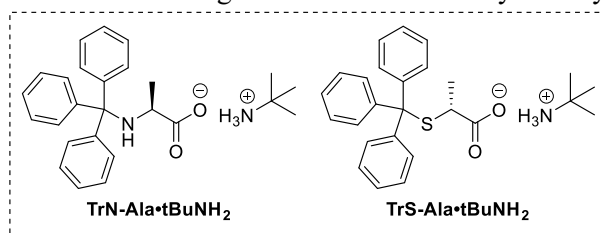
(1) I. Azumaya, T. Okamoto, F. Imabeppu, H. Takayanagi, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 2325.

Inclusion Ability of Salts between Tritylthiocarboxylic Acids and Amines and Their Crystal Structures

(Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Hikari Fukuda, Shoji Matsumoto, Motohiro Akazome

Keywords: Inclusion Crystal; Tritylthio Group; Crystal Structure; Alcohol; Tertiary Butylamine Salt

We focus on a bulky trityl group as a crystal engineering tool to provide organic salts with inclusion ability. To date, we have reported that salts between *N*-tritylamino acids and a tertiary butylamine ($\text{TrN-AA} \cdot \text{tBuNH}_2$) included aliphatic alcohols with stereoselectivity.¹ Here, we synthesized more flexible organic salt hosts ($\text{TrS-AA} \cdot \text{tBuNH}_2$) which were replaced tritylamino group with tritylthio one, because the bond length of C-S is longer than that of C-N. And we investigated its inclusion ability and crystal structures.



We reported that $\text{TrN-Ala} \cdot \text{tBuNH}_2$ did not show inclusion ability for alcohol guests (Figure 1).¹ In this work, crystallization of $\text{TrS-Ala} \cdot \text{tBuNH}_2$ from MeOH gave inclusion crystals with solvent molecule as guest, where the host-to-guest ratio was 1:1 (Figure 2). This salt showed inclusion ability by replacing N with S.

In addition, the results of PXRD suggest that $\text{TrS-Ala} \cdot \text{tBuNH}_2$ demonstrates inclusion ability for various alcohol guests and can flexibly change the vacancies according to the size of the guest.

We will report these crystal structures and discuss their inclusion abilities.

1. Megumi, K.; Arif, F. N.; Matsumoto, S.; Akazome, M. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 5680-5685.

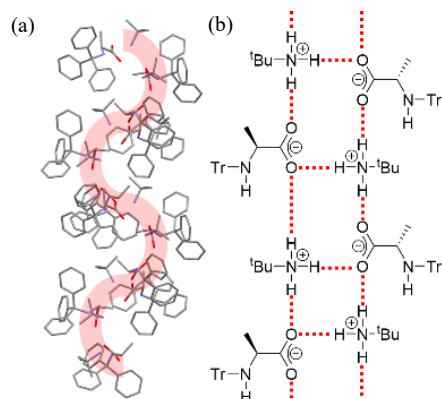


Figure 1. Crystal structure of $\text{TrN-Ala} \cdot \text{tBuNH}_2$: (a) the curved column structure; (b) the hydrogen-bond network.

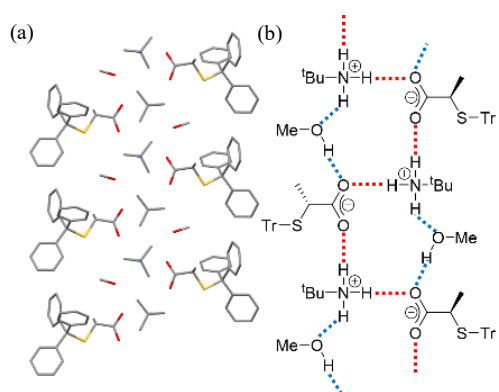


Figure 2. Crystal structure of $\text{TrS-Ala} \cdot \text{tBuNH}_2 \cdot \text{MeOH}$: (a) packing; (b) the hydrogen-bond network.

ハロゲン結合と水素結合を介した 3,5-置換ピリジン臭化水素塩のチューブ状集積結晶

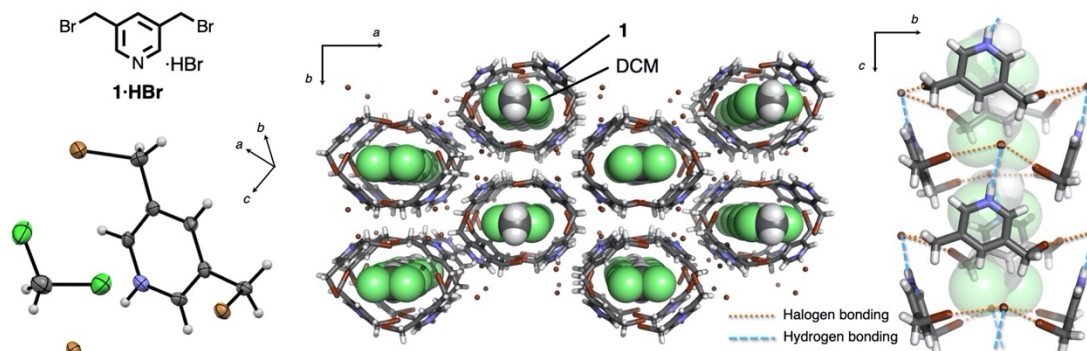
(東大院理) ○山下 優太郎・田代 省平・塩谷 光彦

Tubular Assembly of 3,5-Substituted Pyridine Hydrobromide Crystallized *via* Halogen and Hydrogen Bonding (*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○ Yutaro Yamashita, Shohei Tashiro, Mitsuhiko Shionoya

We have found that by crystallizing 3,5-bis(bromomethyl)pyridine (**1**) hydrobromide from dichloromethane, a tubular structure is constructed *via* collaborative halogen and hydrogen bonding. X-ray diffraction analysis revealed the dimerization of molecules **1** into a ring by halogen bonding between the terminal bromine atom and a bromide anion, which was further assembled into tubes by hydrogen bonding. On the other hand, only non-tubular structures were obtained from other haloalkyl or common solvents. Therefore, it was suggested that the included dichloromethane molecule acts as a template for determining the size and shape of the tubular pores.

Keywords : Halogen bonding; Hydrogen bonding; Supramolecule; Nanotube; Host-guest

近年、分子を高次構造へと集積化する分子間相互作用の一つとしてハロゲン結合が注目を集めており、含ハロゲン分子の結晶におけるネットワーク構造が数多く報告されている¹⁾。しかしながら、配位結合等からなる超分子構造モチーフの多様性と比較すると、機能的な幾何構造をもつハロゲン結合性化合物に関する知見は十分に得られていない。今回我々は、3,5-bis(bromomethyl)pyridine (**1**) の臭化水素塩をジクロロメタン (DCM) 中で結晶化することにより、ハロゲン結合と水素結合を協働的に用いたチューブ状構造が形成されることを見出した。X 線回折測定の結果、分子 **1** が両末端の臭素原子と臭化物アニオンとのハロゲン結合を介して環状に二量化し、これがさらに水素結合によりチューブ状に集積化されることが明らかになった。一方、他のハロゲン化アルキル溶媒や種々の汎用溶媒からはチューブ状構造をもたない結晶のみが得られた。チューブ空孔には溶媒の DCM 分子が包接されていたことから、DCM は空孔サイズ・形状を規定する鋳型として働くことが示唆された。



1) G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, and G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478.

細孔性ペプチド錯体内で誘起されたキラルな構造の X 線観察

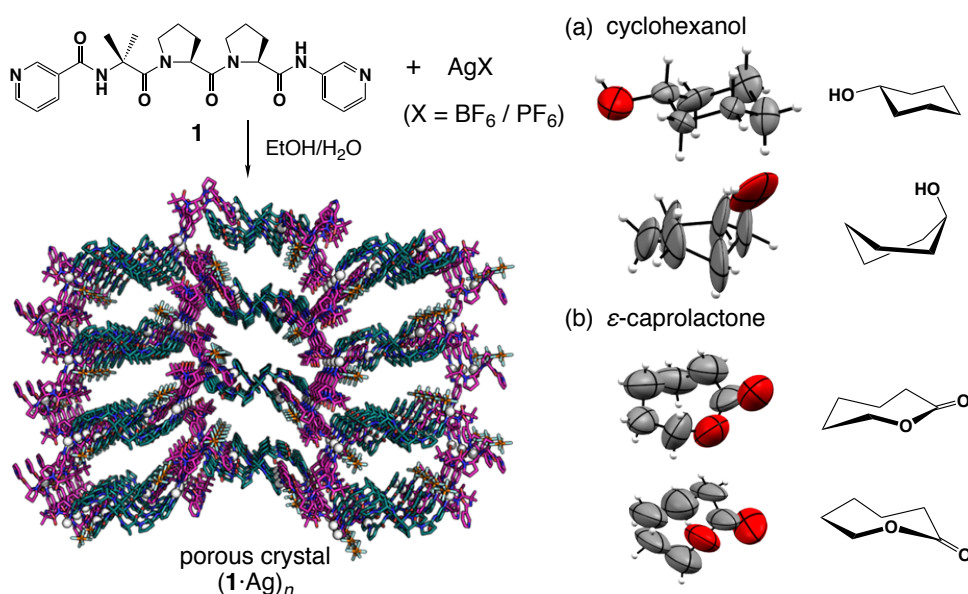
(東大院工¹・JST さきがけ²・分子研³) ○宗 柏伶¹・齋藤 杏実¹・澤田 知久^{1,2}・藤田 誠^{1,3}

X-ray observation of chiral structures induced within a porous peptide complex (¹*Grad. School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*JST PRESTO*, ³*IMS*) ○Bailing Zong,¹ Ami Saito,¹ Tomohisa Sawada,^{1,2} Makoto Fujita^{1,3}

In this work, we demonstrated inclusion of cyclic organic molecules and X-ray observation of their conformations by using a metal–peptide porous crystal. First, we synthesized porous crystal ($1 \cdot \text{Ag}$)_n that consisted of tripeptide ligand (**1**) of the Aib–Pro–Pro sequence (Aib: aminoisobutyric acid, Pro: proline) and Ag (I) ions.¹⁾ Then, molecular inclusion was conducted by soaking porous crystal ($1 \cdot \text{Ag}$)_n in the solution of guest molecules. When cyclohexanol was included within the chiral pore, specific induction of the chiral twist-boat conformation was observed in addition to the stable chair conformation by X-ray analysis. Furthermore, specific chirality induction by conformational fixation within the pore was also confirmed in the case of ϵ -caprolactone.

Keywords : Porous crystal, X-ray analysis, Peptide, Chiral Conformation

本研究では、ペプチドと金属からなる細孔性結晶のキラルな空間内への有機環状分子の包接とその配座の X 線観察を試みた。まず、Aib–Pro–Pro 配列 (Aib: アミノイソ酪酸、Pro: プロリン) のトリペプチド配位子 (**1**) と Ag (I) 塩による細孔性結晶 ($1 \cdot \text{Ag}$)_n¹⁾を合成し、その単結晶を対象のゲスト分子の溶液へ直接浸すことによって細孔内へ包接した。シクロヘキサノールを包接させ X 線観察を行ったところ、いす型配座に加えてキラルなねじれ舟形配座の誘起が確認された。また、7員環の ϵ -カプロラクトンについても細孔内でキラルな配座への固定化が空孔内で観測された。



1) A. Saito, T. Sawada, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 20367.

側鎖を有するアントラセン-2,3-ジカルボキシイミドの合成、結晶構造、固体蛍光特性

(滋賀県大院工¹・阪府大院工²・兵庫県大院工³) ○小林 渚¹・川本健吾¹・加藤 真一郎¹・小林 隆史²・内藤 裕義²・西田 純一³・川瀬 毅³・北村 千寿¹

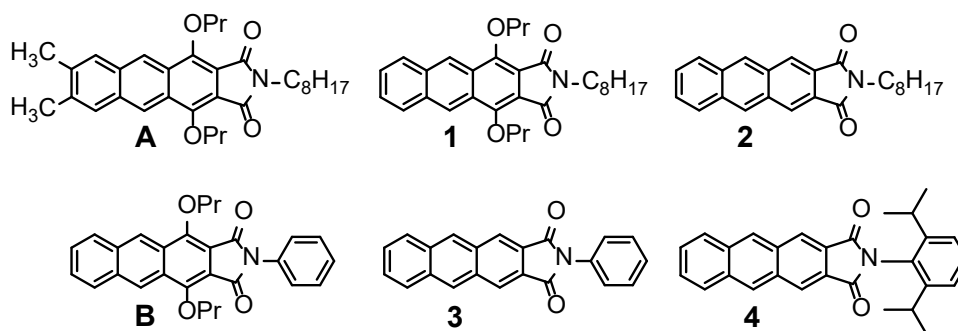
Synthesis, crystal structures and solid-state fluorescence properties of anthracene-2,3-dicarboximides with substituents on the anthracene ring and/or on the imide N-atom (¹Graduate School of Engineering, The University of Shiga Prefecture, ²Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University ³Graduate School of Engineering, University of Hyogo,) ○Nagisa Kobayashi¹, Kengo Kawamoto¹, Shin-ichiro Kato¹, Takashi Kobayashi², Hiroyoshi Naito², Jun-ichi Nishida³, Takeshi Kawase³, Chitoshi Kitamura¹

We prepared anthracene-2,3-dicarboximide **1–4**. Their single crystal X-ray analysis revealed that **1** has a parallel stacking while **B**, **2**, and **4** have anti-parallel stacking and **2** adopts a herringbone structure while **B**, **1**, and **4** take columnar structures. The solid-state fluorescence properties significantly depended upon the molecular arrangement. The molecules without propoxy groups as well as with a benzene ring on the nitrogen atom had large fluorescence quantum yields in the solid-state.

Keywords: Anthracene imide, X-ray crystal structure, Solid-state optical properties, Fluorescence

アントラセンは光機能性材料として重要な基本骨格である。我々は以前にアントラセンイミド **A** と **B** を合成し、固体蛍光特性を調べた。骨格周囲に存在する側鎖による立体効果が固体状態における分子構造・分子配列・蛍光特性に及ぼす影響を調べるため、今回 **A** と **B** の類縁体 **1–4** を合成し、固体蛍光特性の調査を行った。

X 線結晶構造解析の結果、**B**, **2**, **4** はアンチパラレル様式のスタッキングをとるのに対して **1** はパラレル様式のスタッキングをとることや、**B**, **1**, **4** は分子がカラム構造を形成するのに対して **2** はヘリンボーン構造を形成することが確認された。固体蛍光スペクトルは、分子配列の違いを反映し、波形および極大蛍光波長 (λ_{\max}) が置換基の違いによって大きく異なる結果となった。固体蛍光量子収率 (Φ_{powder}) は 0.078 – 0.46 の値をとり、プロポキシ基をもたず窒素原子上にベンゼン環をもつ構造が高い量子収率をもつことを明らかにした。



ジメチルジヒドロピレン誘導体を用いた水素結合性フレームワークの構築

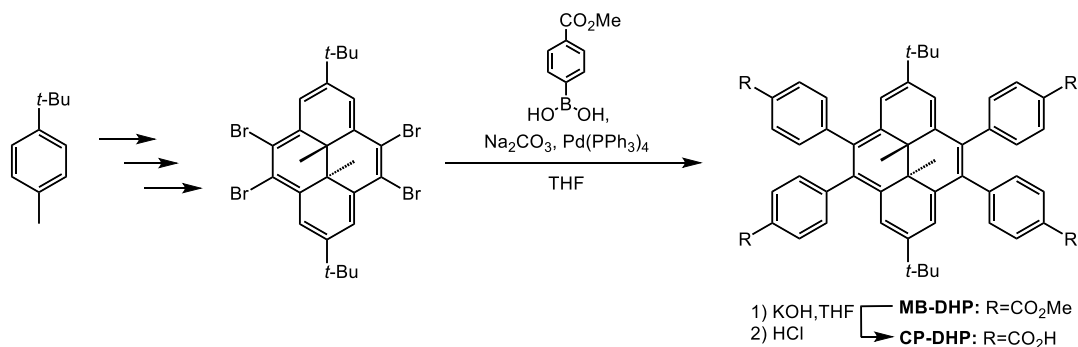
(阪大基礎工) ○山口 友菜・久木 一郎

Hydrogen-bonded organic frameworks based on dimethyldihydropyrene derivatives (*School of Engineering Science, Osaka University*) ○Yuna Yamaguchi, Ichiro Hisaki

Porous molecular crystals constructed through intermolecular hydrogen bonds (HOF) have many advantages such as high crystallinity, metal-free, lightweight, and eco-friendly due to the reversible bonding. On the other hand, dimethyldihydropyrene (DHP) is a very interesting molecule because not only the structure, but also the electronic structure of the π -system can be changed by photoisomerization. However, a HOF based on DHP has not been reported so far. In this study, we aim to develop DHP-HOFs which change their structure and properties by external photochemical stimuli. We synthesized a DHP derivative possessing carboxyphenyl groups (CP-DHP) as hydrogen bonding moieties to incorporate DHP in the networked porous frameworks. Firstly, we synthesized a pristine DHP from 2,6-bis(bromomethyl)-4-*t*-butyltoluene via 6 steps. After bromination, a DHP derivative possessing methyl benzoate groups (MB-DHP) was prepared by Suzuki-Miyaura coupling with methoxycarbonylphenylboronic acid. Subsequently, CP-DHP was obtained by hydrolysis of MB-DHP in the presence of KOH.

Keywords : *Hydrogen-bonded organic framework; Porous structure; Supramolecular chemistry; Dimethyldihydropyrene*

水素結合を利用して分子を連結した多孔性有機構造体 (HOF) は、可逆的な結合により高結晶性の構造体を得ることが可能であり、さらに有害な金属を含まないために軽量で環境負荷も低いなど多くの利点を持つ。一方、dimethyldihydropyrene (DHP) は光異性化により構造変化し同時に π 共役構造の電子構造も変化するという点で非常に興味深い分子であるが、これを骨格とした HOF は今まで報告されていない。本研究では、光刺激により構造と物性を可逆的に変調・制御できる HOF の創製を目指した。2,6-bis(bromomethyl)-4-*t*-butyltoluene を出発物質として、6 段階で DHP 誘導体を合成した。これをブロモ化しテトラブロモ体としたのち、methoxycarbonylphenylboronic acid との Suzuki-Miyaura クロスカップリングにより、テトラエステル (MB-DHP) を合成した。MB-DHP の KOH 存在下での加水分解により目的のテトラカルボン酸 (CP-DHP) を得た。CP-DHP の合成および結晶構造について詳細に報告する。



ピラジノキノキサリンを基盤とした可動部をもつ水素結合フレームワークの構築

(阪大基礎工) ○久保遥・久木一朗

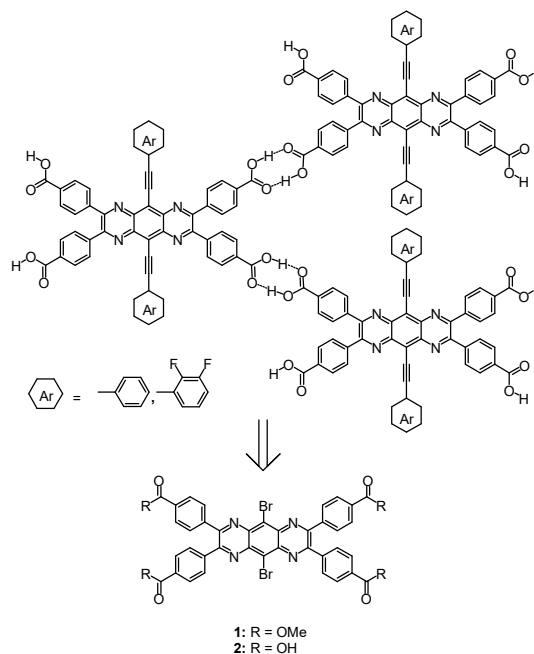
Hydrogen-bonded Organic Frameworks of Pyrazinoquinoxaline Derivatives with Rotatable Units (*School of Engineering Science, Osaka University*) ○Haruka Kubo, Ichiro Hisaki

Porous hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) have attracted much attention with respect to high crystallinity, flexibility by rearrangement of H-bonds, and a metal-free material. Porous material endowed with a dipolar molecular rotor has been envisaged the fabrication of selective gas storage/separation and ferroelectrics. Previously, we reported that a pyrazinoquinoxaline derivative possessing four carboxyphenyle groups formed a H-bonded rhombic network sheet, which subsequently stacked without interpenetration to give a HOF. In this work, we planned to synthesize a new pyrazinoquinoxaline-based building block molecule with rotors to develop multifunctional HOFs.

Keywords : *Hydrogen-bonded organic framework; Porous structure; Pyrazinoquinoxaline; Molecular rotor*

水素結合により分子を集積させた多孔性有機構造体 (HOF) は、可逆な水素結合による高結晶性、構造の柔軟性、金属を含まず軽量で環境に優しいことなどから、近年注目を集めている。また、双極子分子ローターを導入した多孔質材料は、吸着性に加え強誘電性を付与できるため、分子メモリの材料として期待されている。しかし、多孔質有機構造体に分子ローターを導入した例は未だ少ない。本研究では、水素結合性ネットワークを形成し多孔質結晶を与えることが当研究室で報告されているテトラ(カルボキシフェニル)ピラジノキノキサリン誘導体¹⁾に、ローターユニットを導入し、右記の構造体の構築を計画した。

ジメチル 4,4'-オキサアリルジベンゾエートと 3,6-ジブromoベンゼン-1,2,4,5-テトラアミンを脱水縮合させ、鍵中間体であるジブromo誘導体 **1** を合成した。また、誘導体 **1** を加水分解し得られた誘導体 **2** の結晶化を行った。現在、誘導体 **1** とフェニルアセチレン及び 2,3-ジフルオロフェニルアセチレンとの菌頭カップリング反応によってローター部位をもつ HOF の構成分子の合成を行っている。



(1) I. Hisaki, E. Affendy N. Q., N.Tohnai, *CrystEngComm* **2017**, 19, 4892–4898.

非平面 π 分子のかみ合い集積による水素結合性有機フレームワークの構築

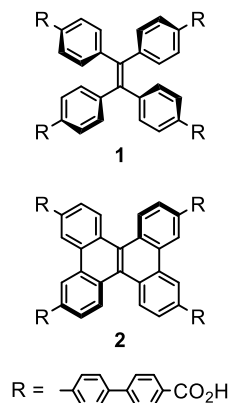
(阪大基礎工) ○山口真生・久木一朗

Construction of hydrogen-bonded organic frameworks through shape-fitted assembly of non-planar π -molecules (*School of Engineering Science, Osaka University*) ○Mao Yamaguchi, Ichiro Hisaki

Hydrogen-bonded organic frameworks are one of the attractive porous materials because of high crystallinity due to reversible hydrogen-bond formation. However, the structure is fragile and less stable compared with other materials such as COFs. Regarding this, we hypothesized that shape-fitted assembly of non-planar π -conjugated building block molecules can form stable frameworks and demonstrated that dibenzo[g,p]chrysene (DBC) and tetraphenylethylene (TPE) possessing 4-carboxyphenyl groups provided the corresponding stable HOFs with permanent porosity. In this study, we synthesized DBC and TPE derivatives possessing elongated arms, 4-carboxybiphenyl groups by Suzuki-Miyaura coupling, and attempted to make HOFs with large pores.

Keywords : non-planar π -conjugated molecule, Hydrogen-bonded organic framework, Dibenzo[g,p]chrysene, Tetraphenylethylene, Porous structure

水素結合性有機フレームワーク(HOF)はその可逆的な結合形成により単結晶として得られるため、結晶解析による構造の詳細な議論が可能で、多孔質材料の発展に貢献すると注目されている。しかし構造が脆く安定性が低いため、堅牢な HOF が求められる。我々は、適切な非平面 π 共役分子を用いれば、水素結合ネットワークが相互貫入し分子同士が強固にかみ合ったずれにくい構造体を与えろと考え、実際に 4-カルボキシフェニル基を導入したジベンゾ[g,p]クリセン(DBC)やテトラフェニルエチレン(TPE)の誘導体を用いたかみ合い集積による HOF の構築に成功している^{1,2)}。本研究では、より大きな空孔系をもつ HOF を構築するために、カルボキシビフェニル基を周囲に有する DBC および TPE の誘導体の合成を行った。ブロモ化した DBC および TPE にビフェニルカルボン酸エステル部位を Suzuki-Miyaura カップリングにより導入したのち、塩基存在下で加水分解を行い **1** および **2** を得た。これらの結晶化による HOF の構築について鋭意検討中である。



1) Y. Suzuki, N. Tohnai, A. Saeki, I. Hisaki, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 13369.

2) Y. Suzuki, N. Tohnai, I. Hisaki, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 17056.

ベンゾチアジアゾールを基盤とした水素結合性有機フレームワークの構築

(阪大基礎工) ○森山 絢菜・久木一朗

Construction of hydrogen-bonded organic frameworks based on benzothiadiazole (*School of Engineering Science, Osaka University*)○Ayana Moriyama, Ichiro Hisaki

Benzothiadiazole (BT) exhibits high fluorescence quantum yield, strong electron attraction ability, and relatively high reduction potential that various organic semiconductor materials have been developed using its derivatives. In this study, we focused on the large dipole moment (4.8 D) of BT and planned the construction of hydrogen-bonded organic frameworks (HOF) based on BT (Fig. 1).

The BT derivative **1** was synthesized by Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiasiazole with the corresponding boronic acid ester and the subsequent hydrolysis of the carboxylic acid ester. The PXRD pattern of crystalline solid obtained from a DMF / methyl benzoate solution of **1** showed good agreement with that of the crystal structure provided by the classical crystal structure prediction using force fields. From this, it was suggested that **1** formed a honeycomb-shaped two-dimensional network by hydrogen bonding, and further, the two-dimensional network was slipped stacked due to the dipole-dipole interaction at the BT site.

Keywords : Benzothiadiazole; Hydrogen-bonded Organic Frameworks; Porous Structure; Carboxylic Acid

ベンゾチアジアゾール(BT)は、高い蛍光量子収率、強力な電子吸引能、比較的高い還元電位を示すことから、その誘導体を用いて種々の有機半導体材料が開発されている。また、BTを導入した金属-有機構造体(MOF)も盛んに研究され、適切な条件下で光化学的脱炭酸を引き起こすことが報告されている。本研究では、BTの大きな双極子モーメント(4.8 D)に着目し、BTを基盤とした水素結合性多孔質構造体(HOF)の構築を計画した(Fig. 1)。すなわち、カルボキシル基の分子間水素結合に加えBTの双極子-双極子相互作用により、分子の配向を制御した高結晶性HOFが構築できると期待した。

4,7-ジブromo-2,1,3-ベンゾチアジアゾールと対応するボロン酸エステルとの Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応とそれに続くカルボン酸エステルの加水分解により、BT誘導体 **1** を合成した。DMF/安息香酸メチル混合溶液から得られた **1** の結晶性固体の PXRD は、力場を用いた古典的な結晶構造予測から得られた結晶構造の PXRD パターンと良い一致を示した。これより **1** が水素結合によってハニカム状の2次元ネットワークを形成し、さらに、BT部位の双極子-双極子相互作用により2次元ネットワークがずれて積層した構造を形成していることが示唆された。

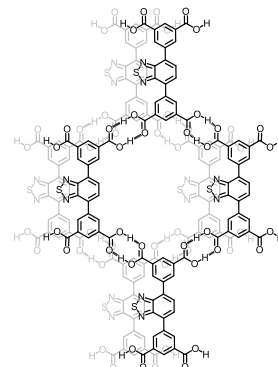


Figure 1. Proposed structure of a layered HOF composed of **1**.

・四面体型テトラスルホン酸とフッ素化トリチルアミンによるパーフルオロ多孔質空間の構築とその物性

(阪大工¹・阪大院工²) ○網 貴裕¹・施 宏居²・藤内 謙光^{1,2}

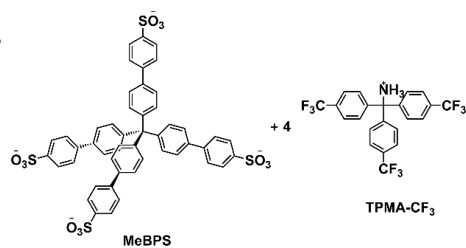
Construction of porous structures having perfluoro space composed of tetrahedral tetrasulfonic acids and fluorinated tritylamines and their properties. (¹Department of Engineering, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Osaka University) ○¹Takahiro Ami, ²Hiroi Sei, ^{1,2}Norimitsu Tohnai

We have reported on the construction of porous structures with organic salts composed of various sulfonic acids and bulky amines such as tritylamine (TPMA). The sulfonic acids and the amines are self-assembled by strong charge-assisted hydrogen bonding to form supramolecular clusters, and then they are connected to lead to the porous structure with various networks. Recently, we succeeded in modification of the porous structures and the pore surfaces by introducing functional groups to TPMA.

In this time, we prepared the organic salts with the tetrahedral tetrasulfonic acid and TPMA-CF₃ (Scheme1). In this case, stable porous structure having diamond network was obtained. Moreover, pore surface of the porous structure was covered by fluorines of the trifluoromethyl group, leading to perfluoro space. Here, we will report the relationship among porous structure, stabilities, and gas adsorptions.

我々はこれまで種々の芳香族スルホン酸とトリチルアミン (TPMA) などの嵩高いアミンによって形成される多孔質有機塩を報告してきた。スルホン酸とアミンが強固な電荷補助型水素結合によって自己集合した超分子クラスターを形成し、それらが様々なトポロジーで繋がることで多種多様な大きさや形状をもつ多孔質構造を構築している。最近、官能基が導入された TPMA を用いることによって構造制御と空孔修飾が可能であることが分かった。

今回、四面体型のテトラスルホン酸 (MeBPS) とトリフルオロメチル基を導入した TPMA-CF₃ の有機塩 (scheme 1) を作成した。TPMA-CF₃ 塩では、ダイヤモンドネットワークを持つ安定な多孔質構造が得られた。また、その多孔質構造の空孔表面はトリフルオロメチル基のフッ素によって修飾されており、パーフルオロ空間を構築していることが確認された。本発表では、得られた多孔質構造と安定性、ガス吸着等の結果について報告する。



Scheme 1

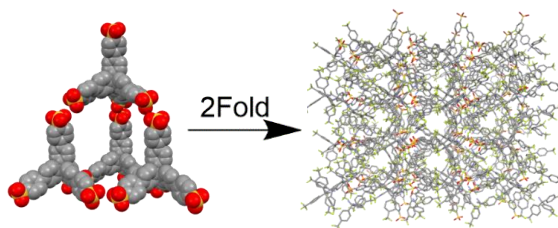


Figure 1. The porous structure of MeBPS and TPMA-CF₃ salt.

非対称分子ローターユニットを持つスルホン酸と様々なアミンからなる有機多孔質構造の構築と物性評価

(阪大工¹・阪大院工²)○楊川博久¹・宮野哲也²・藤内謙光^{1,2}

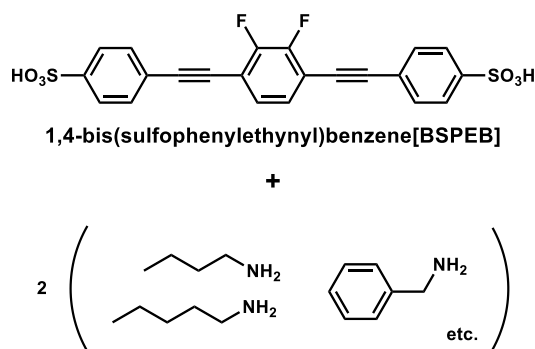
Construction of porous structures composed of sulfonic acid having asymmetric molecular rotor unit and various amines and their physical properties

(¹Department of Engineering, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Osaka University)○Hirohisa Yanagikawa,¹ Tetsuya Miyano,² Norimitsu Tohnai^{1,2}

We have reported that organic salts composed of various sulfonic acids and amines are assembled into porous structures. In previous work, we have used 1,4-bis(sulfophenylethynyl)benzene [BSPEB] and alkyl amine to construct porous structure which contains a rotor unit. In this time, we constructed porous structures with various amines and a sulfonic acid containing difluorinated phenylene ring [BSPEB-2F] as a rotor unit. Here we will report the obtained porous structures and the properties.

Keywords : Porous material; Molecular rotor; Organic crystal; Molecular dynamics; Hydrogen bond

当研究室では、様々なスルホン酸とアミンからなる有機塩を用いて多孔質構造を構築してきた。先行研究では、スルホン酸として 1,4-ビス（スルホフェニルエチニル）ベンゼン（BSPEB）とアルキルアミンを用いた多孔質構造の構築に成功した。この多孔質有機塩は結晶中で中央のベンゼン環（ローター部位）が高速回転し、分子の取り込みによってローターの回転を制御できることを報告した。本研究では、外部電場による結晶中の分子配向の制御を目指し、中央のベンゼン環の 2,3 位にフッ素を導入して（BSPEB-2F）、BSPEB-2F と様々なアミンを用いて多孔質構造の構築を行った (Scheme1)。本発表では、得られた多孔質構造(Figure1)とその物性を述べる。



Scheme1

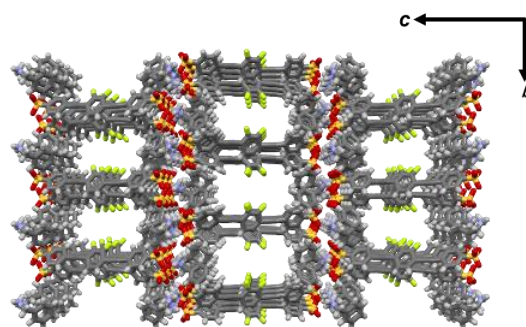


Figure 1 Porous structure of BSPEB-2F-BzA

BTBT 骨格を持つジスルホン酸化合物とアルキルアミンからなる有機塩の分子配列制御とその物性

(阪大工¹, 阪大院工²) 赤井 亮太¹・西田 竜之介²・藤内 謙光^{1,2}

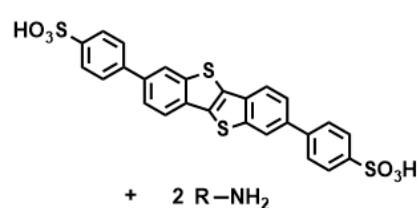
Molecular arrangement control in solid state of organic salts composed of BTBT disulfonic acid and alkylamines and their properties. (¹*Department of Engineering, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Ryota Akai¹, Ryunosuke Nishida², Norimitsu Tohnai^{1,2}

We have reported constructions of organic salts of polycyclic aromatic sulfonic acids and alkylamines and their properties. These organic salts form supramolecular assemblies by charge-assisted hydrogen bonds between sulfonic acids and amines. Different alkylamines provide various molecular aggregates and properties. In this time, we constructed organic salts composed of [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT) disulfonic acid as a functional moiety and a variety of alkylamines as an arrangement control moiety. Here, we report the structures and properties of the organic salts.

Keywords : *Hydrogen bond; Organic salts; BTBT; Electronic properties*

当研究室ではこれまでに多環式芳香族スルホン酸と種々のアルキルアミンからなる有機塩の構築とその物性について報告してきた。これらの有機塩はスルホン酸とアミン間の電荷補助型水素結合により超分子集合体を形成する。さらに、有機塩の構造制御部位であるアルキルアミンを変化させることで機能性部位の集合様式や物性に違いが出ることが分かっている。

本研究では、まず機能性部位として[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT) 骨格を持つジスルホン酸 (BTBTDBS) の合成を行った。チエノアセン類である BTBT は高い安定性と導電性を示すことが知られており、分子集合を制御するためにアルキルアミンと有機塩を作成し (Scheme1)、再結晶法により様々な分子集合を構築した (Fig.1)。本発表では、BTBT ジスルホン酸アルキルアミン塩の分子集合と物性の相関について報告する。



Scheme 1

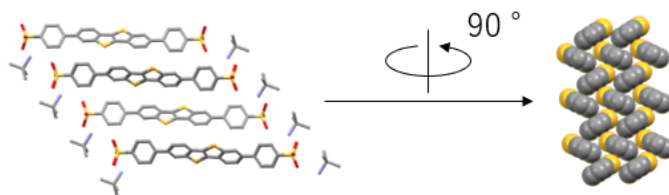


Figure 1

カラムナー集積構造を形成するヘキサアザトリフェニレン誘導体の電子物性評価

(関西学院大理工¹・JST さきがけ²) ○森 宥貴¹・藤原 誠¹・中尾 圭佑¹・豊嶋 広樹¹・吉川 浩史¹・田中 大輔^{1,2}

Characterization of Electronic Properties of Hexaazatriphenylene-Derivatives with Columnar Structure

(¹Graduate School of Engineering, Kwansei Gakuin University, ²JST PRESTO) ○Hiroki Mori,¹ Makoto Fujiwara,¹ Keisuke Nakao,¹ Hiroki Toshima,¹ Hirofumi Yoshikawa,¹ Daisuke Tanaka,^{1,2}

Recently, redox-active organic compounds have been investigated as cathode active materials for new generation lithium ion batteries (LIBs) with high-capacities. In this work, we focus on 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene-derivatives (HATCNO_{C_n}) with alkoxy groups and nitrile groups introduced alternately. These molecules show columnar assemble structures in a self-organizing manner. Herein, we aimed to investigate the relationship between the packing structures and the electrochemical properties of HATCNO_{C_n}.

Keywords : Lithium Ion Battery; 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylene-Derivative; Column Structure

近年、次世代リチウム電池の開発において正極材料として酸化還元活性な有機分子を用いようと試みる研究が盛んにおこなわれている。本研究では、ニトリル基とアルコキシ基が交互に置換し、C₃ 対称性を有するヘキサアザトリフェニレン (HAT) 誘導体 HATCNO_{C_n} に着目した。HATCNO_{C_n} は置換基効果により強い分子間相互作用 (π-π 相互作用) を示し、カラムナー構造を自己組織的に実現することが知られている。このカラムナー構造のパッキングが電気化学特性にどのように影響を及ぼすかを報告する予定である。

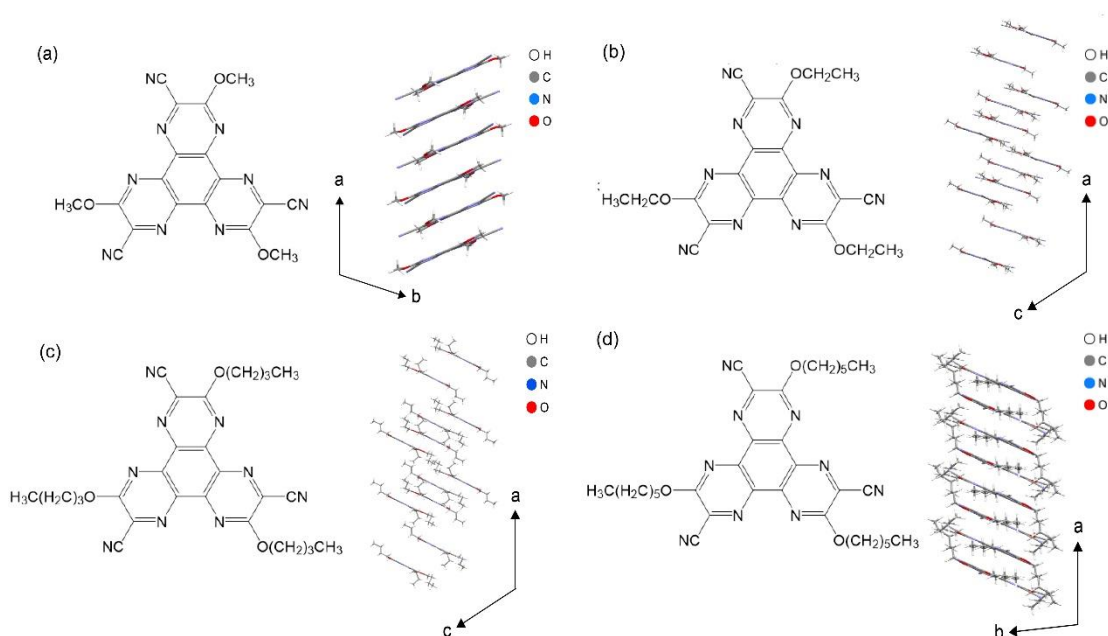


図 1. 本研究で用いた HATCNO_{C_n} の結晶構造。ニトリル基と C_nH_{2n+1}O- の直鎖アルコキシ基が交互に置換した分子構造を有する。(a) $n = 1$, (b) $n = 2$, (c) $n = 4$, (d) $n = 6$ 。

フェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性

(京工繊大・工芸) ○足立 忠駿・閑念 郁尋・楠川 隆博

Mechanofluorochromic properties of phenylanthracene derivatives (Kyoto Institute of Technology) ○ADACHI, Tadatoshi; KANNEN, Fumihito; KUSUKAWA, Takahiro

Mechanofluorochromism, which is emission color change phenomenon under mechanical stimulus, has attracted much attentions. In this study, we observed the mechanofluorochromic properties of 1,4-diphenylanthracene derivatives. In the case of blue emitted derivatives **1a** (R = H) and **1b** (R = F), mechanochromic phenomena was not observed. On the other hand, for the derivative **1c** (R = CN), the observed yellow-green emission ($\lambda_{\max} = 514$ nm) turned to the green emission ($\lambda_{\max} = 497$ nm) after grinding and the blue shift of the fluorescence wavelength was observed. These phenomena showed that the excimer emission due to the formation of π - π stacking of **1c** turned to the monomer emission after grinding.

Keywords: phenylanthracene; fluorescence; mechanochromism

近年、力学的刺激によって光学的な変化を引き起こすメカノクロミズムが注目を集めている。当研究室では、構造が単純な 1,8-ジフェニルアントラセンをすりつぶすことで、発光色が青色から緑色に変化し、発光波長が長波長シフトすることを明らかにしている¹⁾。

本研究では、フェニル基の置換位置が異なる 1,4-ジフェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性を調査した。誘導体 **1a** (R = H), **1b** (R = F) は青色の発光を示し、メカノクロミズムを示さなかった。一方、誘導体 **1c** (R = CN) の場合には、黄緑色 ($\lambda_{\max} = 514$ nm) の発光から緑色 ($\lambda_{\max} = 497$ nm) の発光に変化する短波長シフトが観測された (Figure 1)。さらに、**1c** のすりつぶし後には、蛍光寿命が短くなり、蛍光量子収率が向上した (Figure 1a)。このことから、**1c** のすりつぶしによる発光色の変化は、アントラセン環同士の π - π スタッキングによるエキシマー発光から、 π - π スタッキングが弱まり、モノマー発光へと変化したことに由来すると考えられる。

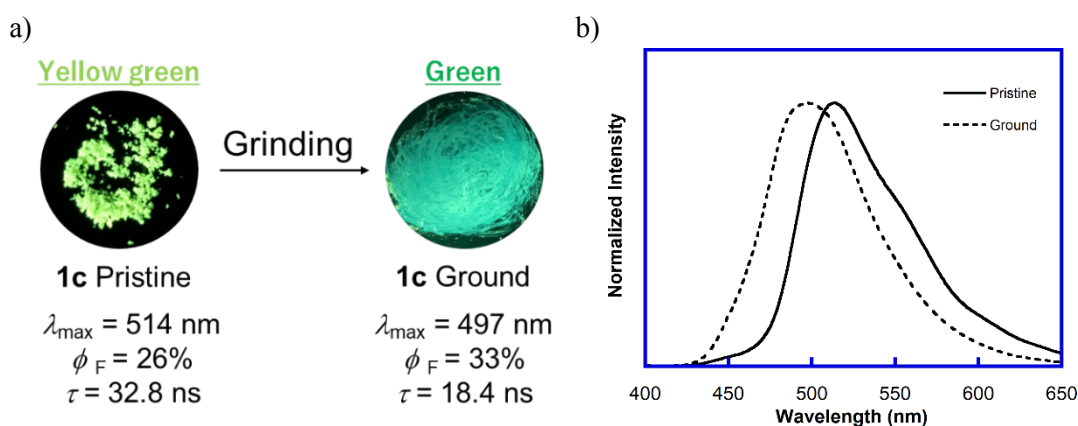
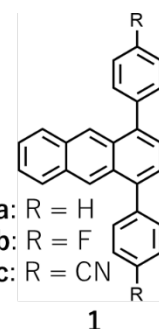


Figure 1. Fluorescence photograph of **1c** (a) and fluorescence spectra of **1c** (b).

1) T. Kusukawa *et al.*, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1213.

ドデシル基を有するジアリールエテン結晶の特異な光誘起形状変化

(阪市大院工) ○東口 拓矢・北川 大地・小畠 誠也

Unusual Photoinduced Shape Change of a Crystal Composed of a Diarylethene with Dodecyl Groups at Both Sides (*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Takuya Higashiguchi, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake

Although photoinduced shape changes of diarylethene crystals are limited to several types, they have much potential for new type crystal deformation. In this work, we investigated the unusual photomechanical behavior in detail. The rod-like crystal was obtained by recrystallization of a diarylethene with dodecyl groups at both sides. When the crystal was irradiated with ultraviolet (UV) light, the crystal bent away from the incident light at first. However, as irradiation time passed, the crystal bent toward the incident light, and the crystal bent again away from the incident light. We discuss the unusual behavior.

Keywords : Photochromism; Diarylethene; Crystal; Photomechanical Behavior

フォトクロミック化合物の一種であるジアリールエテンの棒状結晶に紫外光を照射すると、結晶は光源側に向かって屈曲する場合と光源から遠ざかる方向に屈曲する場合がある。これは、結晶表面近傍のジアリールエテン分子の光異性化に伴い、結晶の長さ方向に対する収縮あるいは伸長が誘起されるためである。しかし、通常のメカニズムでは説明できない変形を示すジアリールエテン結晶がいくつか報告されている。特に、オクチル基を有するジアリールエテン結晶は、紫外光照射により可逆的な単結晶-単結晶間の相転移を伴う屈曲の往復運動を示す¹⁾。本研究では、図 1a に示すドデシル基を有するジアリールエテンからなる結晶が特異な光誘起形状変化を示すことを見出したので、報告する。

ドデシル基を有するジアリールエテンを暗室 4 °C 下でピリジン溶媒から再結晶すると、棒状結晶が得られた²⁾。図 1b に示すように、結晶に紫外光を照射すると、光源から遠ざかる方向へ屈曲した後、方向を変え光源側へ屈曲し、さらに再び方向を変え光源から遠ざかる方向へ屈曲する特異なフォトメカニカル挙動を示した。その詳細について、単結晶 X 線構造解析や温度可変粉末 X 線回折などの解析により検討した。

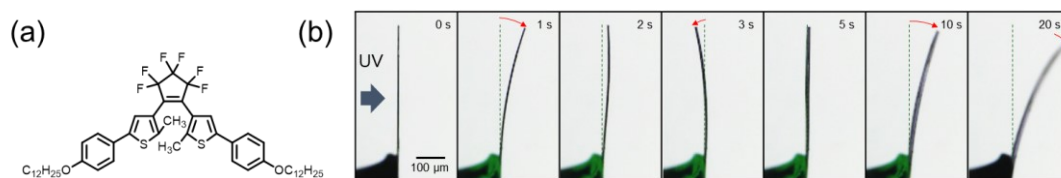


Figure 1. (a) Molecular structure used in this work and (b) photoinduced shape change of the crystal upon irradiation with 365 nm light (power: 45 mW cm⁻²) from the left side.

1) D. Kitagawa, K. Kawasaki, R. Tanaka, S. Kobatake, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 7524-7532.

2) R. Castagna, V. Nardone, G. Pariani, E. Parisini, A. Bianco, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2016**, 325, 45-54.

パーフルオロアルキル基を有するジアリールエテン結晶のフォトメカニカル挙動

(阪市大院工) ○水口 貴文・北川 大地・小畠 誠也

Photomechanical Behavior of Crystals Consisting of Diarylethenes with Perfluoroalkyl Groups
(Graduate School of Engineering, Osaka City University) ○Takafumi Mizuguchi, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake

Diarylethene crystals exhibit various photomechanical motions. Especially, the bending motion has attracted much attention because of various applications as photoactuators. However, the effect of crystal rigidity on the bending behavior has not been discussed in detail. In this work, diarylethenes with long perfluoroalkyl groups, long alkyl group, and no long alkyl group were prepared, and the relationship between the potential capacity of the bending speed (C) and Young's modulus of the crystals was discussed in terms of the intermolecular interactions.

Keywords : Diarylethene, Photomechanical motion, Crystal

ジアリールエテン結晶は光照射により様々な光誘起変形挙動を示す。中でも屈曲挙動は光駆動装置としての応用の観点から注目されている。しかし、これまで屈曲挙動と結晶の剛性との関係性についてはあまり考察されていない。本研究では図1に示す末端に長鎖

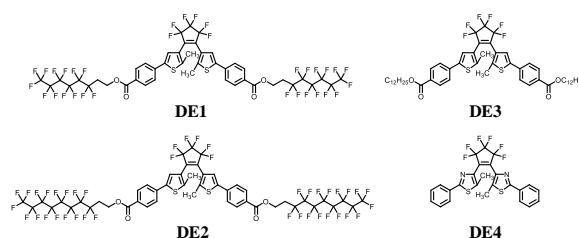


Figure 1. Diarylethene derivatives used in this work.

のパーフルオロアルキル基を有する **DE1** および **DE2**、アルキル基を有する **DE3**、アルキル基を有さない **DE4** 結晶の屈曲挙動とヤング率の関係性について検討した。

単結晶 X 線構造解析から **DE1** および **DE2** は結晶中で分子間ハロゲン相互作用が働いていた。**DE1-DE4** の棒状結晶に紫外光を照射すると、**DE1** および **DE2** は紫外光照射方向とは反対側、**DE3** および **DE4** は照射側に屈曲挙動を示した。その屈曲の曲率変化の初速度と結晶の厚さの関係を Timoshenko の bimetal モデルを適用し、屈曲のしやすさの指標である C を求めた。実験で得られたヤング率および C を表1に示す。表1から、ヤング率は末端にアルキル基を有さない **DE4** が最も大きく、分子間ハロゲン相互作用が働く **DE2** および **DE1**、ハロゲン相互作用が働かない **DE3** の順に小さくなった。 C は **DE1** が最も大きく、**DE2**、**DE3**、**DE4** の順に小さくなった。パーフルオロアルキル基の導入により、適度なヤング率の値を示し、その結果、屈曲速度の向上が見られた。

Table 1. Values of Young's modulus and C for diarylethene crystals.

	DE1	DE2	DE3	DE4^(1,2)
Young's modulus / GPa	0.61	1.1	0.32	3.0
C / % s ⁻¹ μm mW cm ⁻²	0.050	0.038	0.036	0.010

1) D. Kitagawa, S. Kobatake, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 4421-4424.

2) D. Kitagawa, C. Iwaihara, H. Nishi, S. Kobatake, *Crystals*, **2015**, 5, 551-561.

昇華によるキラルジアリールエテン微結晶の自己集合と欠陥増幅

(龍谷大学先端理工¹・旭川医大²・立教大理³・東工大理⁴・東薬大薬⁵・理研⁶) ○西村 涼¹・服部 陽平¹・眞山 博幸²・森本 正和³・関根 あき子⁴・横島 智⁵・中村 振一郎⁶・内田 欣吾¹

Self-assembly and defect multiplication of diarylethene chiral microcrystals by sublimation process (¹ *Fac. Sci. Tech., Ryukoku Univ.*, ² *Dept. of Chem., Asahikawa Med. Univ.*, ³ *Dept. of Chem., Rikkyo Univ.*, ⁴ *Sch. of Sci., Tokyo Tech.*, ⁵ *Sch. Pharm., TUPLS*, ⁶ *RIKEN*) ○Ryo Nishimura,¹ Yohei Hattori,¹ Hiroyuki Mayama,² Masakazu Morimoto,³ Akiko Sekine,⁴ Satoshi Yokojima,⁵ Shinichiro Nakamura,⁶ Kingo Uchida¹.

We report the formation mechanism of the S or Z shaped foliage scroll pattern of diarylethenes having (*R* or *S*)-1-phenylethylamide groups¹⁾ by sublimation. The formation process was monitored by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscope (OM), and we found the presence of backbone curved crystals in the foliage scroll crystal assembly. We discuss these crystalline curvatures induced by continuous generation of crystal defects and contribution of intermolecular hydrogen bonds for crystal growth.

Keywords : Crystal growth; Sublimation; Chirality; Diarylethene; Defect multiplication

(*R* or *S*)-1-フェニルエチルアミド基を有するジアリールエテン結晶¹⁾を昇華することで生成する、SやZ形微結晶集合体の生成メカニズムを報告する。生成過程を時間経過毎に観察すると、SやZ形集合体は背骨となる湾曲した結晶とその上の鱗状結晶からなり、更にその湾曲結晶も複数の微結晶からなることが分かった。この湾曲結晶ができるのは連続的に生じる結晶欠陥によるという事実、更にそこに分子間水素結合が関与している事実について議論する。

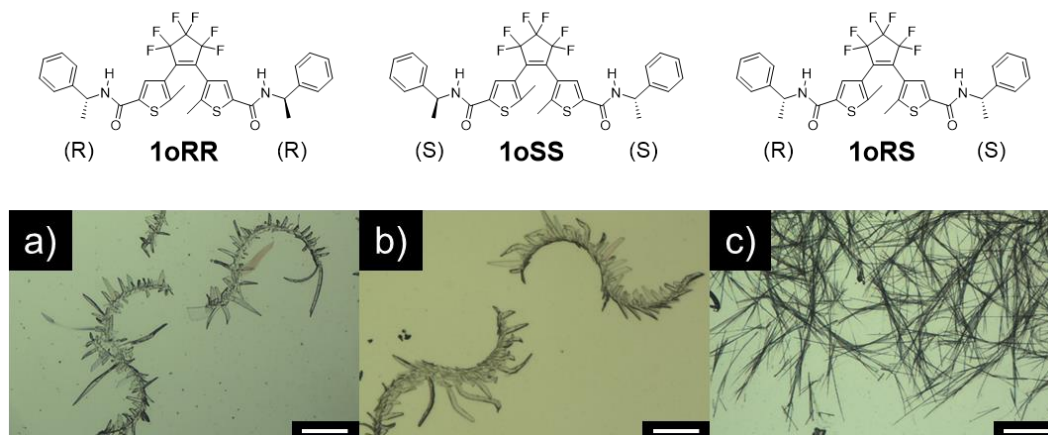


Figure 1. 化合物 1oRR, 1oSS, 1oRS 結晶を昇華した時に生成した S や Z 字型結晶集合体の顕微鏡写真。a) 1oRR, b) 1oSS, c) 1oRS の結晶集合体。スケールバー：100 μm 。

- 1) K. Uchida, *et al.*, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 1002-1006.
- 2) K. Uchida, *et al.*, *Chem. Commun.* **2008**, 326-328.

アントラセンジスルホン酸アミン塩とテトラシアノベンゼンからなる電荷移動錯体結晶の分子配列制御と固体発光特性

(阪大工¹、阪大院工²) ○木下耀¹・中島裕美²・藤内謙光^{1,2}

Regulation of molecular arrangements and photoluminescence properties of charge-transfer crystals with tetracyanobenzene and organic salts composed of anthracene disulfonic acid and amines.

(¹Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Yo Kinoshita¹, Hiromi Nakajima², Norimitsu Tohnai²

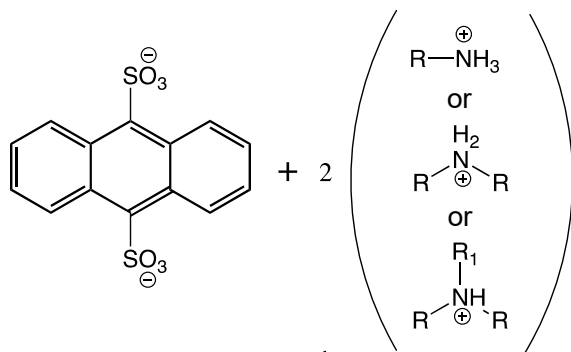
We have reported molecular assemblies in crystalline state and photoluminescence (PL) properties of organic salts composed of various polyaromatic sulfonic acids and aliphatic amines. Molecular assemblies in crystalline state of these organic salts are regulated by charge-assisted hydrogen bonds between sulfonic acids and amines.

In this time, we used organic salts composed of aliphatic amines and anthracene-9,10-disulfonic acid which works as a donor to make charge-transfer crystals with 1,2,4,5-tetracyanobenzene as an acceptor. Relative placements of the donor and the acceptor were regulated by size, shape, and series of amines, which led to various PL properties. Here, we will report correlation between molecular assemblies and PL properties of them.

Keywords: Organic crystals; Hydrogen bond; Charge-transfer crystals; Photoluminescence property

当研究室ではこれまで様々な多環式芳香族スルホン酸と脂肪族アミンの塩からなる有機塩の結晶状態における分子集合と発光特性について報告してきた。この有機塩はスルホン酸とアミンの間で働く電荷補助型水素結合により分子集合が制御される。得られる分子集合はアミンに依存し、その集合様式に応じて異なる発光特性を示すことがわかっている。

今回、ドナーであるアントラセン骨格をもつアントラセン-9,10-ジスルホン酸と種々の脂肪族アミンからなる有機塩 (**Scheme 1**) と、アクセプターである 1,2,4,5-テトラシアノベンゼンを用いて電荷移動錯体結晶を作成した。ドナー分子とアクセプター分子の相対配置 (**Figure 1**) がアミンの嵩高さや形状、級数によって制御され、異なる発光特性を示すことがわかった。本発表では、得られた分子集合と光物性の相関について報告する。



Scheme 1

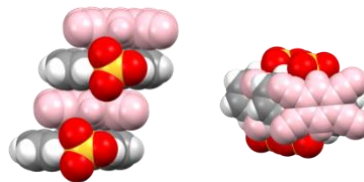


Figure 1 Relative placement of donor and acceptor

テトラアリアル[3]クムレン類の光二量化とその二量体の結晶化誘起発光

(徳島大院理工¹・徳島大ポスト LED フォトニクス研究所²) 星恵太¹・上田昭子¹・片山哲郎^{1,2}・古部昭広^{1,2}・南川慶二¹・河村保彦¹・今田泰嗣¹・〇八木下史敏^{1,2}

Photodimerization of Tetraaryl[3]cumulenes and Crystallization-induced Emission of Dimers (¹ Department of Applied Chemistry, Tokushima University, ² Institute of Post-LED Photonics, Tokushima University) Keita Hoshi,¹ Shoko Ueta,¹ Tetsuro Katayama,^{1,2} Masahiro Furube,^{1,2} Keiji Minagawa,¹ Yasuhiko Kawamura,¹ Yasushi Imada,¹ 〇Fumitoshi Yagishita^{1,2}

Two examples of photodimerization reactions of tetraaryl[3]cumulene in the solid-state have been reported.¹⁾ However, their detailed mechanism and luminescent properties of the photodimers are practically unknown. We investigated the photodimerization of tetraaryl[3]cumulenes and found that a series of tetraaryl[3]cumulenes were converted into cyclobutane derivatives efficiently. In addition, it was found that the obtained cyclobutanes show strong emission in the solid-state whereas they show weak emission in solution.

Keywords : Cumulene; Photodimerization; Fluorescence; Crystallization-induced Emission

テトラアリアル[3]クムレンの二量化反応は2例報告されているが、それらの反応では2つのアレン部位を有するシクロブタン誘導体が得られているものの光物性については知られていない¹⁾。今回、テトラアリアル[3]クムレン類の光二量化反応の検討と発光特性を評価した。

種々のテトラアリアル[3]クムレンの結晶をすりつぶし、400W 高圧水銀灯を用いパイレックスフィルターを通して光照射を行った。単結晶 X 線構造解析の結果、末端の二重結合でシクロブタン形成する二量化が優先的に起こることが明らかとなった (**Figure 1**)。テトラフェニル[3]クムレンの単結晶 X 線構造解析を行ったところ、末端の二重結合でのみ隣接分子との Schmidt 則を満たすことが明らかとなった。

また、得られた二量体の発光量子収率は溶液状態においては最大で 0.14 であるにも関わらず固体状態の発光量子収率は最大で 0.78 であり、結晶化誘起発光 (Crystallization-induced emission; CIE) を示した。

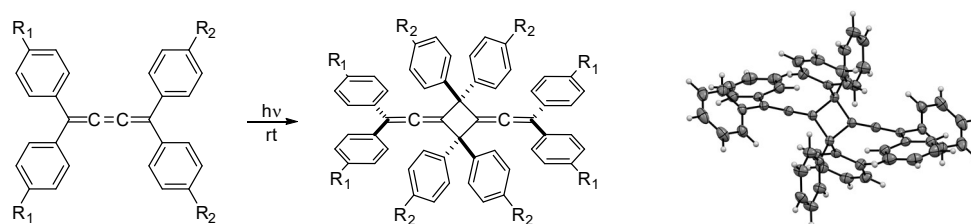


Figure 1. Dimerization of tetraaryl[3]cumulene (left) and ORTEP drawing of photodimer prepared from tetraphenyl[3]cumulene (right).

1) S. Ueta, *et. al.*, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 2784.; Z. Berkovitch-Yellin, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 918.

カルバモイル化リボフラビンと光学活性メラミン誘導体が形成する超分子ゲルの構造とキラル光学特性

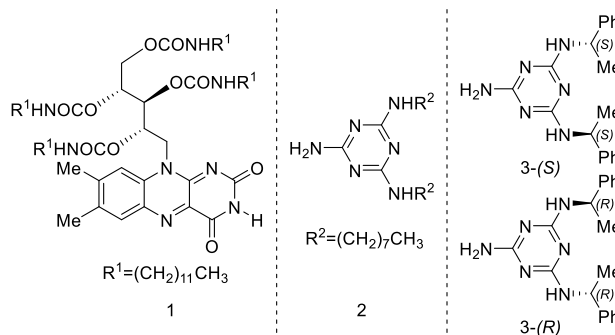
(島根大総合理工¹・島根大院自然科学²) ○寺西 宥太¹・小迫 亮²・飯田 拓基^{1,2}
 Structure and Chiroptical Property of Chiral Supramolecular Gel Formed by Carbamoylated Riboflavin and Optically Active Melamine Derivatives (¹*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*, ²*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*) ○Yuta Teranishi¹, Ryo Kozako², Hiroki Iida^{1,2}

Naturally occurring riboflavin, known as vitamin B₂, is an optically active organic molecule possessing diverse attractive functions. Recently, we found that chiral riboflavin and achiral melamine derivatives self-assembled to form chiral supramolecular aggregates through non-covalent interactions in various organic solvents, thus provided organogels. In this study, we synthesized novel melamine derivatives bearing optically active alkyl groups, and investigated the supramolecular structure and chiroptical property of the supramolecular gels formed by the complexation of the riboflavin derivative with the chiral melamines.

Keywords : Organogel; Supramolecule; Flavin; Melamine; Chirality

ビタミン B₂ として知られるリボフラビンは、酸化還元能や有機触媒能、光受容能などの機能を有する天然由来の光学活性な π 共役系有機分子であり、その誘導体を導入した高分子や超分子は魅力的な機能材料となる可能性がある^[1]。なかでもリボフラビン誘導体の自己集合により形成した超分子ゲルは、ユニークな機能を発現するソフトマテリアルとして様々な応用が期待されるが^[2]、これまでにリボフラビンのキラリティを活用した例は報告されていない。最近我々のグループでは、リボフラビンをカルバモイル化したリボフラビン誘導体 **1** と 2 箇所のアミノ基をモノアルキル化したアキラルなメラミン誘導体 **2** が有機溶媒中で自己集合してキラルな超分子集合体を形成し、ゲル化することを見出した。

本研究では、アミノ基にキラルな置換基を導入したメラミン誘導体 **3** を合成し、**1** と形成する超分子集合体の構造やキラル光学特性にメラミンの置換基が与える影響について、UV/Vis や CD, NMR 測定などにより調べたので報告する。



- 1) a) H. Iida, S. Iwahana, T. Mizoguchi, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15103. b) Y. Arakawa, K. Minagawa, Y. Imada, *Polym. J.* **2018**, 50, 941.
- 2) a) S. Manna, A. Saha, A. K. Nandi, *Chem. Commun.* **2006**, 4285. b) S. Kawamorita, M. Fujiki, Z. Li, T. Kitagawa, Y. Imada, T. Naota, *ChemCatChem*. **2019**, 11, 878

共役オリゴマー-CNT 複合体を用いた蛍光性ゲル形成および化学センサーへの応用

(電機大院理工¹⁾) ○金原 傳太¹・足立 直也¹

Fluorescent Gel Formation by Conjugated Oligomers - CNTs Composite and Application to Chemical Sensors (¹*Graduate School of Engineering Tokyo Denki University*) ○Denta Kimpara,¹ and Naoya Adachi¹

Conjugated oligomers can be applied to electronic materials for electrical conductivity and chemical sensors for fluorescent properties due to rich π electrons. Also, it formed supramolecular gels by self-assembly in solvents by π - π interaction and van der Waals forces. Carbon nanotubes (CNTs) are fibrous materials with excellent electrical conductive and heat resistance properties. CNTs can be dispersed in solvents due to composite between conjugated oligomers by intermolecular interaction. Supramolecular gels can be formed using dispersion solution, it can be expected that the gel will have the characteristics of both. In this study, we synthesized conjugated oligomers (**OPE1-4**) and examined their gelation ability and dispersibility of CNTs. Supramolecular gel was formed by **OPE3,4** in decane, and **OPE3,4** was formed **OPE/CNTs** gel.

Keywords : Conjugated Oligomer; Carbon Nanotube; Supramolecular Gel

共役オリゴマーはその豊富な π 電子の存在により、導電性を活かして電子材料に、また蛍光特性を利用した化学センサーへの応用が可能である。また、溶媒中で主鎖間の π - π 相互作用やファンデルワールス力により自己集合すると超分子ゲルを形成する¹⁾。一方、カーボンナノチューブ(CNT)もまた π 電子を持つため、電気伝導性や耐熱性など優れた性質を持つ繊維状物質である。共役オリゴマーと CNT は π 電子間の相互作用により複合体を形成することで CNT を溶媒中に分散できるため、分散溶液を用いて超分子ゲルを形成できれば両者の特性を併せ持つゲルとなることが期待できる。本研究では、共役オリゴマー(**OPE1-4**)を合成し、そのゲル化能や CNT の分散能について検討を行った。その結果、**OPE3,4** は溶媒がデカンの場合、ゲル化能を示した。また、CNT 分散溶液の吸収および蛍光ピークの変化から **OPE1-4** は CNT の分散能を示した。さらに、**OPE3,4** のゲルに CNT を添加したところ、**OPE/CNT** ゲルの形成に成功した。

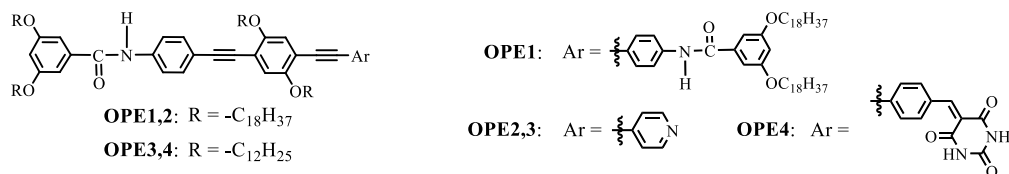


Fig. Chemical structures of **OPE1-4**

1) A. Ajayagosh, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3261-3264

回転障害を有するテトラフェニルエチレンを基本骨格とするジアミジンのオキソ酸認識

(京工繊大・工芸) ○山口 真穂・中川 絢香・楠川 隆博

Oxoacid Recognition of a Diamidine Having a Tetraphenylethylene Unit with a Rotationally Restricted Phenyl Group (Kyoto Institute of Technology) ○YAMAGUCHI, Maho; NAKAGAWA, Ayaka; KUSUKAWA, Takahiro

The tetraphenylethylene unit is well known to show aggregation-induced emission (AIE) properties due to the blocking of the rotation of the phenyl rings after the formation of an aggregate structure. Previously, we synthesized tetraphenylethylene-based diamidine **1** having rotationally restricted phenyl groups for the detection of dicarboxylic acids. In this study, we have examined the recognition of phosphonic acid derivatives (**2-5**) using diamidine **1**. The strong blue emission was observed in the recognition of diphosphonic acid **2** compare to the other phosphonic acid derivatives (**3-5**).

Keywords: Diamidine, Fluorescence, Dicarboxylic acid, Diphosphonic acid

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**1**がDMSO-MeCN混合溶媒中で緑色の蛍光発光を示し、 α,ω -ジカルボン酸($n=4-6$)と混合することで、選択的に青色の凝集誘起発光を示すことを見出している。また、ジアミジン**1**は、回転障害のないMe基が置換しないアミジンよりもジカルボン酸の高い鎖長選択性を示した。本研究では、ジアミジン**1**と種々のホスホン酸誘導体を混合したところ、ホスホン酸の種類による選択性が観測されたので報告する。ジアミジン**1**をDMSO-MeCN混合溶媒中でジホスホン酸**2**(メチレン鎖長8)と混合したところ、他のホスホン酸誘導体**3-5**と比べて強い青色の蛍光発光を示した(Figure 1)。また、ジホスホン酸**2**のメチレン鎖長の異なる誘導体(メチレン鎖長5および6)についても同様に強い青色の蛍光発光が観測された。

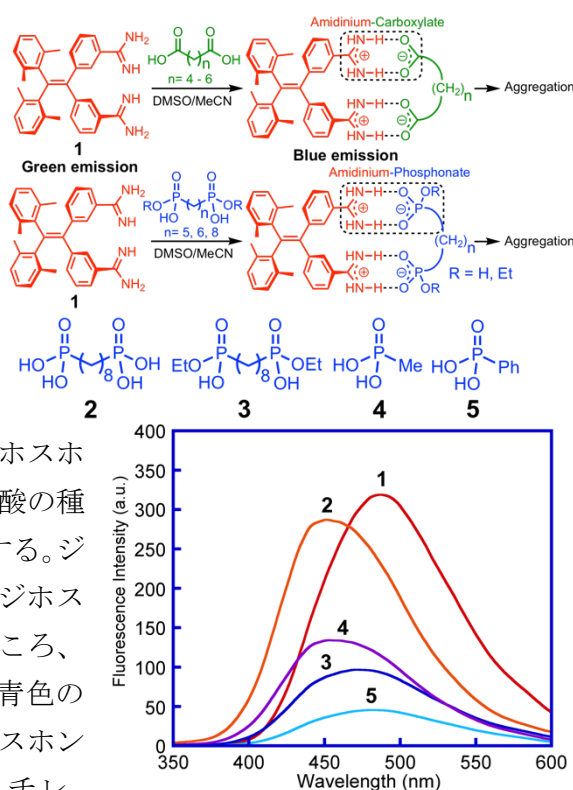


Figure 1. Fluorescence spectra of diamidine **1** upon the addition of phosphonic acids ($[1] = 50 \mu\text{M}$, DMSO : $\text{CH}_3\text{CN} = 1 : 6$, $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$).

フルオレセイン修飾ポリリシンの静水圧効果

(東工大理¹・東大院工²・JST さきがけ³)○若子 綜思¹・中舎 琴恵¹・中川 桂一^{2,3}・福原 学^{1,3}

Hydrostatic-Pressure Effects on Fluorescein-Polylysine Conjugates (¹*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*, ²*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, ³*JST-PRESTO*) ○Soshi Wakako,¹ Kotoe Nakasha,¹ Keiichi Nakagawa,^{2,3} Gaku Fukuhara^{1,3}

Pressure manipulation in living systems has attracted much attention from the mechanobiological point of view. In the present study, to newly construct a pressure-responsive biocompatible fluorophore, we synthesized fluorescein-polylysine conjugates with different degree of substitution (DS) and investigated their optical properties upon hydrostatic pressurization. The optical properties and effects on DS's on the polymer backbone under high pressures will be discussed in the presentation.

Keywords: Polylysine; Spectroscopy

音響波は体外から照射でき非侵襲である点や、放射線等の被ばくがないという点から、患者の負担が少ない医療検査ツールとして応用され注目を集めている¹。一方で、がん細胞と正常細胞について圧縮率が異なることが報告されている²。このことから、音響波の音圧に対する応答もがん細胞と正常細胞では異なると考えられる。このようなメカノバイオロジー分野での機構を考える際は、音響波(異方的圧力と捉えることができる)と相補的な静水圧(等方的圧力)効果の検討が必須である。我々は最近、HeLa細胞中のカルシウムイオン応答を静水圧で制御できることを明らかにしている³。

本研究では、圧応答の違いを利用した音響波による癌のリアルタイムイメージングを目指し、感圧センサーとしてポリリシンに発色団であるフルオレセインを修飾した **PLL-Flour** (Figure 1)を合成した。初めに静水圧下において **PLL-Flour** の光学特性を計測した。置換度(x)が 0.96%の **PLL-Flour** 水溶液に静水圧を印加して蛍光スペクトルを測定したところ、一般的な蛍光色素とは異なり圧力の増加にともなって蛍光強度の減少が見られた。本発表では置換度が異なる **PLL-Flour** の静水圧効果について検討したので報告する。

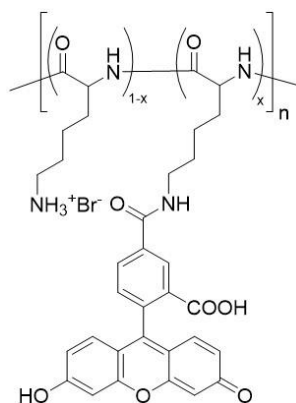


Figure 1. Fluorescein-polylysine conjugates.

- Guo, R.; Lu, G.; Qin, B.; Fei, B. *Ultrasound in Med. & Biol.* **2018**, *44*, 37. (b) Sarvazyan, A. P.; Urban, M. W.; Greenleaf, J. F. *Ultrasound in Med. & Biol.* **2013**, *39*, 1133. (c) Eisenmenger, W.; Du, X. X.; Tang, C.; Zhao, S.; Wang, Y.; Rong, F.; Dai, D.; Guan, M.; Qi, A. *Ultrasound in Med. & Biol.* **2002**, *28*, 769.
- Hartono, D.; Liu, Y.; Tan, P. L.; Then, X. Y. S.; Yang, L.-Y. L.; Lim, K.-M. *Lab Chip*. **2011**, *11*, 4072.
- Fukuchi, M.; Oyama, K.; Mizuno, H. Miyagawa, A.; Koumoto, K.; Fukuhara, G. *Langmuir* in press.

尿素結合を認識部位に持つ共役系化合物の合成および蛍光性化学センサーへの応用

(電機大院理工) ○高野 将熙・足立 直也

Synthesis of Conjugated Compounds with Urea Bond as Recognition Site and Application to Fluorescent Chemical Sensors (*Department of Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Denki University Graduate School*) ○Shoki Takano and Naoya Adachi

The fluorescent chemical sensor based on conjugated compounds can be visual detection the presence or absence of a target substance from changes in absorption / fluorescence characteristics without using complicated analytical instruments. In addition, urea bond for hydrogen bond ability can be expected ion recognition ability due to the electrostatic interaction to the anion species. In this study, we synthesized conjugated compounds with urea bond as recognition site, and examined its application to fluorescent chemical sensors that can be visual detection of each ions.

Keywords : Organic Chemistry; Ion Recognition; Photochemistry; Conjugated Compounds; Urea Bonds

共役系化合物を基にした蛍光性化学センサーは、吸光・蛍光特性の変化から複雑な分析機器を用いずに目視で目的物質の有無を判別することが可能である。また、尿素結合は水素結合能を持つため、アニオン種との静電的相互作用によりイオン認識能が期待できる。

本研究では、尿素結合を認識部位として導入した共役系化合物 **1-7** を合成した。そして、**1,2,6,7** を THF/水混合溶媒中に、**3-5** を DMSO/水混合溶媒中に溶解させ、各溶液に種々のイオン源を添加し、UV-vis および蛍光スペクトル測定を行い、イオン認識能について調査した。その結果、**5** は CH_3COO^- に対して、**6** は F^- に対して、目視で確認できるほど吸光・蛍光特性が大きく変化した。そのため、**5** は CH_3COO^- 、**6** は F^- に対する蛍光性化学センサーとして機能することが分かった。一方、残りの **1-4,7** では目視で確認できるほどの変化は見られなかった。

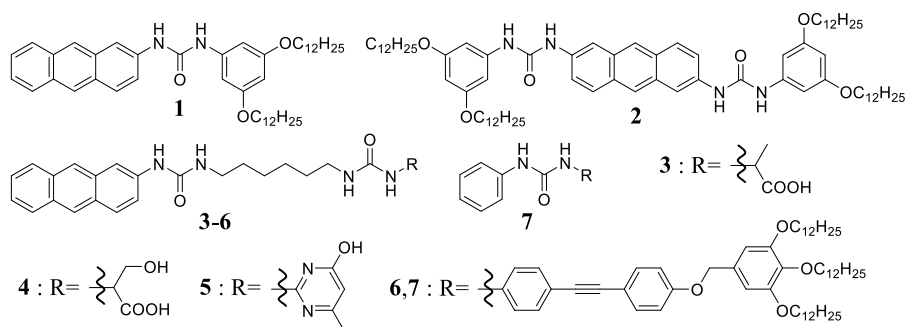


Fig. Chemical structures of **1-7**.

1) Rafaela I. Stock, *et al.*, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 1757-1768

ピリジル置換イミダゾール誘導体の酸応答型メカノクロミック発光

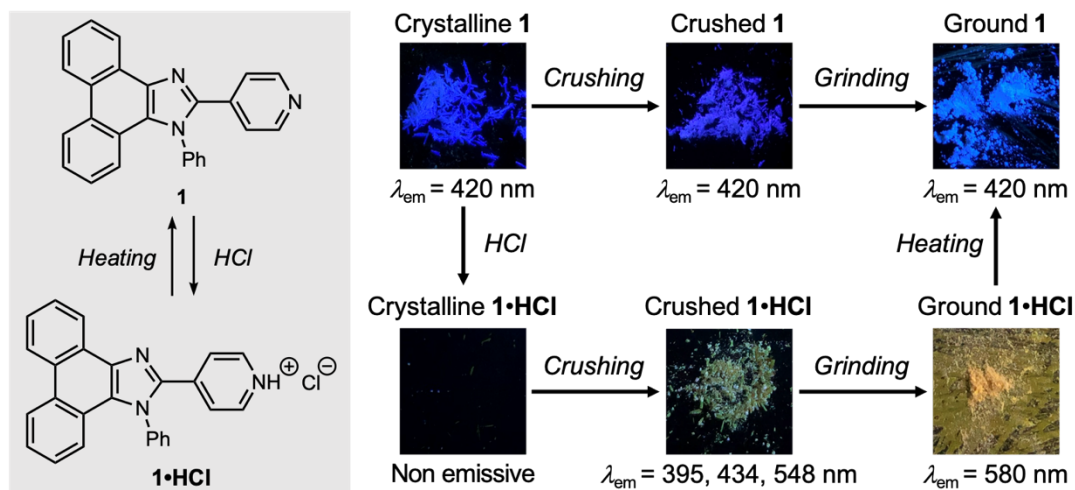
(横浜国大理工) ○窪田 陸人・袁 燕秋・吉田 遼平・伊藤 傑

Acid-triggered Mechanochromic Luminescence of Pyridyl-substituted Imidazole Derivatives
(College of Engineering Science, YOKOHAMA National University) ○Rikuto Kubota, Yanqui Yuan, Ryohei Yoshida, Suguru Ito

We have recently reported the mechanochromic luminescence by various donor-acceptor-type dyes composed of nitrogen-containing electron-rich heterocycles and an electron-deficient benzothiadiazole ring. In this study, pyridyl-substituted imidazole derivative **1** showed mechanical-stimuli-responsive behavior upon exposure to acid. No significant change in the emission color was observed for violet-emissive crystals of **1** after grinding, whereas the emission of **1** was quenched by exposing HCl vapor. A broad emission spectrum was observed upon crushing **1**·HCl, and intense orange emission was observed after strong grinding.

Keywords : Organic Crystal; Solid-state Luminescence; Mechanochromic Luminescence; Halochromic Luminescence; Imidazole Derivative

最近我々は、電子豊富な含窒素複素環を電子不足なベンゾチアジアゾール環と結合したドナー・アクセプター型有機色素が、機械的刺激により固体発光色が変化するメカノクロミック発光を示すことを報告している^{1,2)}。今回、電子豊富なイミダゾール誘導体にピリジル基を置換した **1** が、酸の曝露により機械的刺激に対する応答性を発現することを見出した。結晶状態の **1** は紫色発光($\lambda_{em} = 420$ nm)を示し、機械的刺激を加えても発光色の有意な変化は見られなかった。一方、**1** の結晶を塩酸蒸気に曝露すると消光した。曝露後の **1**·HCl は、砕くとブロードな発光スペクトル($\lambda_{em} = 395, 434, 548$ nm)を示す状態へと変化した。強い機械的刺激を加えると橙色発光($\lambda_{em} = 580$ nm)を示す状態へと変化した。橙色発光の状態を加熱すると発光色は紫色に戻った。



1) S. Ito, S. Nagai, T. Ubukata, M. Asami, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1492.

2) S. Nagai, M. Yamashita, T. Tachikawa, T. Ubukata, M. Asami, S. Ito, *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 4988.

ローダミン分子の自己集合による超分子光触媒の創成と機能

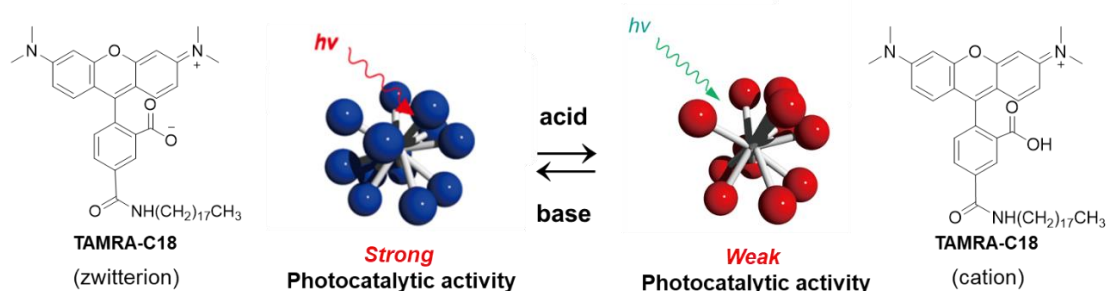
(阪大院工) ○萩尾 里美・重光 孟・爲本 智恵・谷 陽平・木田 敏之

Development and Functions of a Supramolecular Photocatalyst Induced by Self-assembly of a Rhodamine Dye (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Satomi Hagio, Hajime Shigemitsu, Tomoe Tamemoto, Youhei Tani, Toshiyuki Kida

Supramolecules can reversibly change their functions in response to external stimuli and specific environments due to their non-covalent interactions. This dynamic property can lead to the development of unprecedented stimuli-responsive materials. Previously, we found that cation-type rhodamines acquire photocatalytic activity by self-assembly. In this study, we succeeded in creating a pH-responsive supramolecular photocatalyst using a zwitterionic tetramethylrhodamine (TAMRA) derivative. This TAMRA derivative changes the charged state and the aggregation state in response to the external environment, and the supramolecular assembly enables the control of photocatalytic activity. In this presentation, we report the stimuli-responsive photophysical properties and catalytic activity of the supramolecular assembly formed by the TAMRA derivative.

Keywords : *Supramolecular Assembly; Self-assembly; Photocatalyst; Rhodamine; Hydrogen Generation*

分子間の非共有結合により形成される超分子は、様々な外部刺激に応じて可逆的に機能を変化させることができる。この動的な性質は、特定の環境下における機能の制御を可能にし、環境および刺激応答性の新規マテリアルの創出が期待される。これまでに、我々はカチオン性ローダミン類が水中で自己集合することで光触媒活性を獲得すること（超分子光触媒）を見出している。¹ 本研究では、これを双性イオン型のテトラメチルローダミン (TAMRA) に展開し、pH 応答性超分子光触媒の創出に成功した。TAMRA は酸性条件下でプロトン化され、カチオン性になることが知られている。TAMRA は、外部環境 (pH, イオン強度) の変化に応じて荷電状態や会合状態が変化し、光触媒活性の制御が可能であった。本発表では、TAMRA により形成される超分子集合体の光物性、触媒活性および外部環境応答性について報告する。



1) Hajime Shigemitsu, Youhei Tani, Tomoe Tamemoto, Tadashi Mori, Xinxi Li, Yasuko Osakada, Mamoru Fujitsuka, Toshiyuki Kida, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11843.

複数の芳香族リンカーをもつ α -シクロデキストリン二量体の合成と包接能の評価

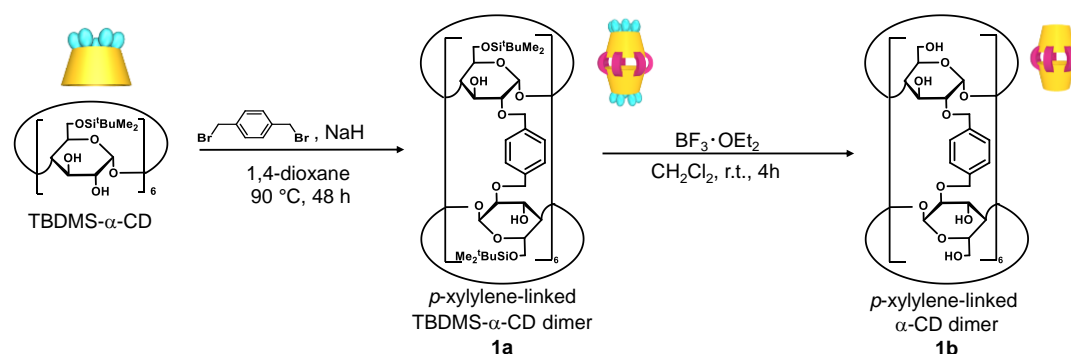
(阪大院工) ○中村圭吾・重光 孟・木田 敏之

Synthesis of α -Cyclodextrin Dimers Bearing Multiple Aromatic Linkers and Evaluation of Their Inclusion Ability (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○ Keigo Nakamura, Hajime Shigemitsu, Toshiyuki Kida

Cyclodextrins and their derivatives have attracted much attention in diverse fields including supramolecular and synthetic chemistry because they can be utilized as molecular containers, separators, and nanoreactors. Recently, we reported the synthesis of α -CD dimers bearing multiple linkers by a one-step reaction of hexakis(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl)- α -CD (TBDMS- α -CD) with *m*-xylylene dibromide. We found that this α -CD dimer forms inclusion complexes with fatty acid esters, and shows the inclusion selectivity for the *trans*-fatty acid ester. In this study, we synthesized a novel α -CD dimer by a one-step reaction of TBDMS- α -CD with *p*-xylylene dibromide followed by the desilylation of TBDMS groups to develop a host molecule showing higher inclusion selectivity for *trans*-fatty acid esters. Furthermore, the inclusion ability of the α -CD dimer toward various fatty acid esters was examined.

Keywords : α -cyclodextrin; multiple linkers; dimer; molecular recognition; fatty acid

シクロデキストリンならびにその誘導体は物質の貯蔵や分離、反応場として利用できることから様々な分野で注目を集めている。最近我々は、6位を *tert*-ブチルジメチルシリル (TBDMS) 基で修飾した α -シクロデキストリン (CD) を、6つの *m*-キシレンリンカーで連結させた α -CD 二量体を簡便に合成することに成功した。また、ここから TBDMS 基を脱離させた α -CD 二量体は長鎖脂肪酸エステルと包接錯体を形成し、トランス脂肪酸エステルに選択的な包接能を示すことを明らかにした。本研究では、トランス脂肪酸エステルに対してより高い選択性を示すホスト分子の開発を目的として、*p*-キシレンリンカーをもつ α -CD 二量体を合成し、種々の脂肪酸エステルに対する包接能を検討した。



Ring I および IV にアルキル鎖を持つクロロフィル誘導体の自己会合

(龍谷大先端理工) ○吉山 拓諒・井上 凌・筒井 大輝・宮武 智弘

Self-Aggregates of Chlorophyll Derivatives Possessing Alkyl Groups on Rings I and IV
(Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.) ○Takuma Yoshiyama, Ryo Inoue, Daiki Tsutsui, Tomohiro Miyatake

Natural chlorophylls are tetrapyrrole pigments that show specific optical properties in their aggregated forms. Tetrapyrroles possessing alkyl groups have been prepared and they afford stable self-aggregates by using intermolecular π – π interaction. In this study, alkyl chains were introduced on rings I and IV of the chlorophyll derivatives by using amide linkages, and aggregation behavior of the novel chlorophyll pigments was investigated.

Keywords : Chlorophyll, Photosynthesis, Supramolecular Chemistry

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、色素間相互作用による特異的な光吸収特性を持つことが知られている。一般的にテトラピロール類は π – π 相互作用により自己会合し、またアルキル鎖の導入によって、会合体の安定化が試みられている。本研究ではクロロフィル誘導体の Ring I および IV にアミド結合を介してアルキル鎖を導入し、その自己会合特性ならびに分光学的特性について検討した。

まず、Ring I および IV の側鎖に *N*-アルキルアミド基を有するクロロフィル誘導体 **1** を合成した (図 1A)。誘導体 **1** の CHCl_3 溶液をガラス板上にキャストして乾燥させたところ、誘導体 **1** の会合体に由来する 679 nm に Qy 帯を示した。このキャストフィルムを 40 °C に加温したところ、Qy 帯は 679 nm から 712 nm へと変化し、さらに 90 °C に加温すると Qy 帯は 685 nm へと変化した (図 1B)。このことから、誘導体 **1** は超分子構造の異なる 3 種(会合体 A~C)の分子集合体を生じることがわかった(図 1C)。さらに加温により生じた会合体 C のフィルムを乳棒で軽くこすったところ、その Qy 帯は会合体 A に対応する 679 nm へと変化し、誘導体 **1** の会合体は力学的な刺激によって、その超分子構造が転移することが明らかとなった。

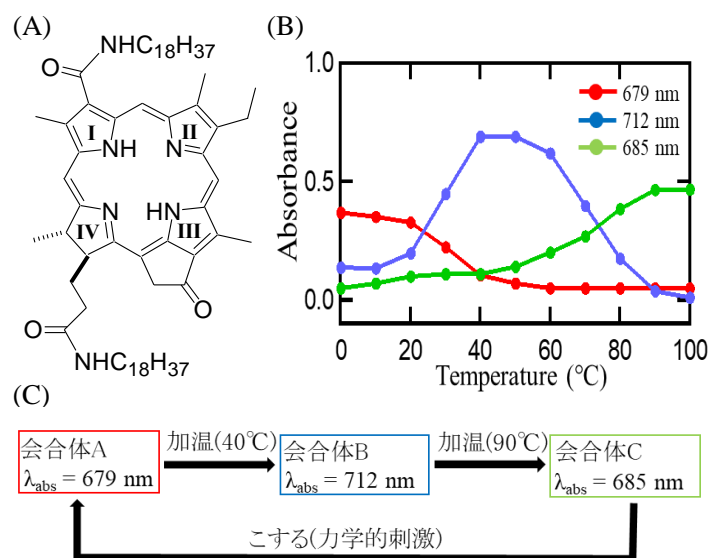


図 1. (A)クロロフィル誘導体 **1** の構造, (B)クロロフィル誘導体 **1** のキャストフィルムの加温時の吸光度の変化, (C)クロロフィル誘導体 **1** の会合体の構造変化

種々のフリーベースクロリンの固体状態での分光学的特性

(龍谷大先端理工) ○長岡 優希・井上 凌・宮武 智弘

Solid-state optical properties of free-base chlorins (*Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku University*)

○Yuki Nagaoka, Ryo Inoue, 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 forms. Here we prepared some free-base chlorophyll derivatives from isolated chlorophylls, and their solid-state optical properties have been examined. We found that the thin films and powders of the pigments showed red-shifted absorption bands due to strong excitonic interaction among the chlorophyllous molecules.

Keywords : *chlorophyll, self-aggregation, optical properties*

クロロフィル分子は光合成系において光捕集の役割を果たす天然色素であり、容易に分子会合することで特異的な分光学的特性を示す。天然のクロロフィル分子はタンパク質と複合化しながら集積化し、一方、人工系では生体より単離したクロロフィルあるいは化学合成により誘導化したクロロフィル類の集積体が主に溶液中で調製され、その構造や物性が広く調べられてきた。そこで本研究では天然より抽出したクロロフィル-*a* を改変した誘導体の固体状態での試料について、その分光学的特性ならびに色素間相互作用について検討した。

まず、クロロフィル-*a* 誘導体 **1**(図 1)をクロロホルムに溶解し、ヘキサンを含む密閉容器内で徐々に溶媒を置換することで **1** の針状結晶を調製した。この **1** の結晶の可視吸収スペクトルを測定したところ 708 nm に Q_y 吸収帯を示し、**1** の溶液中の吸収 667 nm よりも長波長にシフトする様子が認められ、クロロフィル誘導体 **1** は結晶内で色素間相互作用を発現していることがわかった。また、クロロフィル類の光吸収に影響を与える 13¹ 位の置換基が異なる種々の誘導体(図 1)についても同様に固体状態での物性を検討したので報告する。

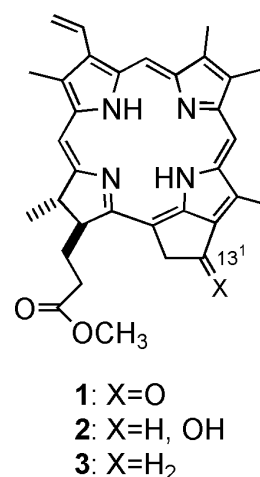


図 1. クロロフィル-*a* 誘導体の構造

光・酸化還元活性中空錯体の構築に向けた含カルバゾール配位子の合成

(東大院工) ○川口悠伍・田村有佳梨・竹澤浩気・藤田誠

Synthesis of carbazole-based ligands for a photo- and redox-active coordination cage
(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Yugo Kawaguchi, Yukari Tamura, Hiroki Takezawa, Makoto Fujita

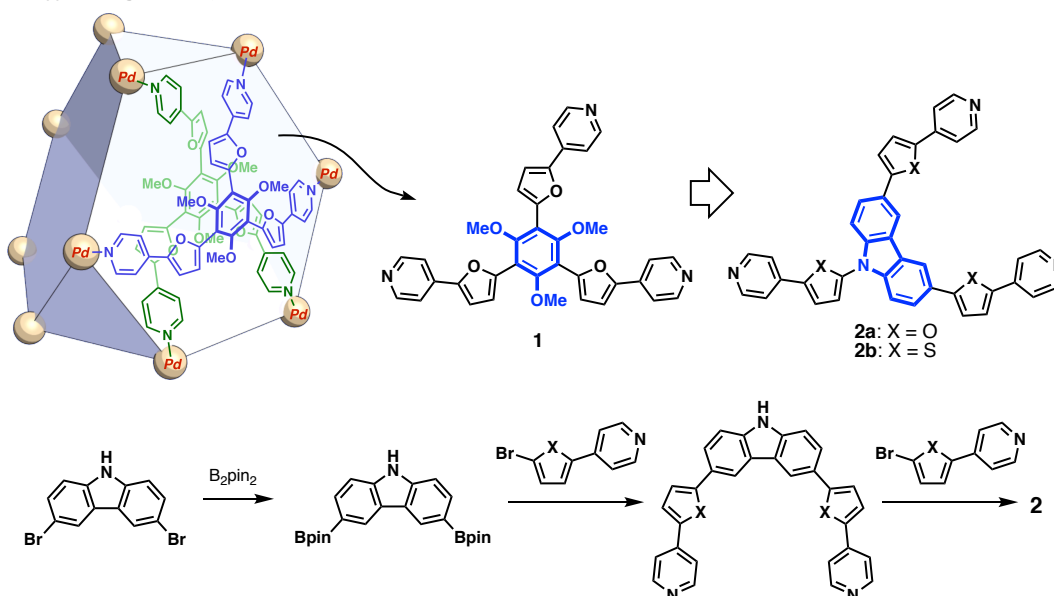
Our group has recently reported the synthesis of a double-walled knotted cage and its dynamic molecular inclusion properties¹⁾. In this study, we designed and synthesized a new carbazole-based ligand, whose stacked dimer is expected to exhibit unique photo- and redox-properties, for the construction of a double-walled cage with photo- and redox-activity.

Based on the design of ligand **1** for which the double-walled structure was constructed in the previous study, ligands **2a** and **2b** were synthesized by the 4-step reaction. The complex formation behavior of ligands **2a** and **2b** with a palladium (II) complex was investigated.

Keywords: Self-assembly; Molecular Inclusion

当研究室では、二重壁構造を持つかご型錯体を合成し、二重壁構造を活かした動的な分子包接が行えることを報告している¹⁾。本研究では、積層二量体が特異な光・酸化還元特性を示すカルバゾールを中心骨格とした新奇配位子を設計・合成し、光・酸化還元活性を持つ二重壁かご型錯体の構築を目指した。

先行研究で二重壁構造を構築した配位子 **1** の構造に基づき、カルバゾールを中心とした配位子 **2a** および **2b** を設計した。**2a,b** は 3,6-ジブロモカルバゾールからそれぞれ計 4 ステップの反応により合成した。それぞれの配位子をパラジウム(II)錯体と自己集合させ、その錯形成挙動を調べた。



1) Y. Tamura, H. Takezawa, M. Fujita *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5504.

キャビタンド触媒がもつ分子空隙を用いた位置選択的水和反応とその構造活性相関

(龍大理工) ○丸山知之・岩澤哲郎

Evaluation of Cavitand-Driven Au-Catalysis for Selective Hydration of Internal Alkynes (Ryukoku University) ○Tomoyuki, Maruyama; Tetsuo, Iwasawa

Our recently reported quinoxaline-walled resorcin[4]arene cavitand provided us an opportunity to install reactive metallo-functional groups pointing inwardly. Herein we present a preparative synthesis of functionalized supramolecular cavitand with inwardly oriented Au(I) and P=O, including a description of its catalytic proclivity in regio-selective hydration of internal alkynes.^{1, 2)} In addition, the structure-activity relationships were also surveyed, which revealed that cavity shapes were significant for the reaction activity and selectivity (Figure 1).³⁾

Keywords : Cavitands; Bifunctional catalysts; Regio-selective hydrations; Supramolecular catalysis; Structure-activity relationships

当研究室では、レゾルシン[4]アレンとキノキサリンとからなるキャビタンドを母骨格とした金属触媒に関する研究を続けてきた。その過程で、一連の触媒が生成物選択性を高いレベルで実現できることを見出し、空隙の増大に伴う立体障害が反応の進行を阻害させるのではなく促進させることを明らかにした。今回我々は、3-オクチンの位置選択的な水和反応に臨むこととし、キャビタンド触媒がエチル基とブチル基を見分けることができるのかどうかについて、検証する実験研究に着手した。その結果、想定通り、首尾よく分子認識を通して生成物を選択的に与えることを見出した^{1, 2)}。また、キャビタンド触媒の構造活性相関を通して、空隙の形の違いが触媒活性と選択性に大きな影響を与えることを明らかになった (Figure 1)³⁾。

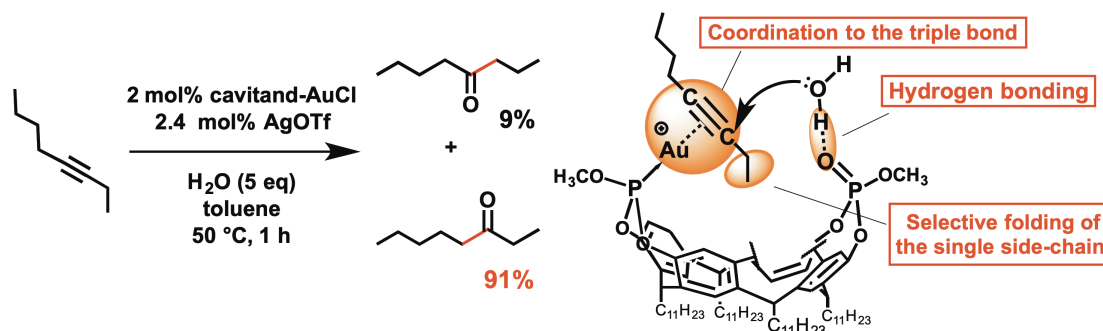


Figure 1. Evaluation of cavitand-driven catalysis for selective hydration of internal alkynes.

- 1) N. Endo, M. Inoue, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 1136-1140.
- 2) M. Inoue, K. Ugawa, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 5304-5311.
- 3) M. Inoue, S. Kamiguchi, K. Ugawa, S. Hikiri, J. Bouffard, D. Sémeril, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6261-6268.

Chirality-Amplification Sensing with Dynamic Oligomer Duplex (¹Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, ²JST-PRESTO) ○Amane Homma,¹ Gaku Fukuhara^{1,2}

- P03-2am-37 -

2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウム骨格を分子認識部位とするホストの合成と錯形成挙動

(信州大理¹) ○林 佑弥¹・太田 哲¹

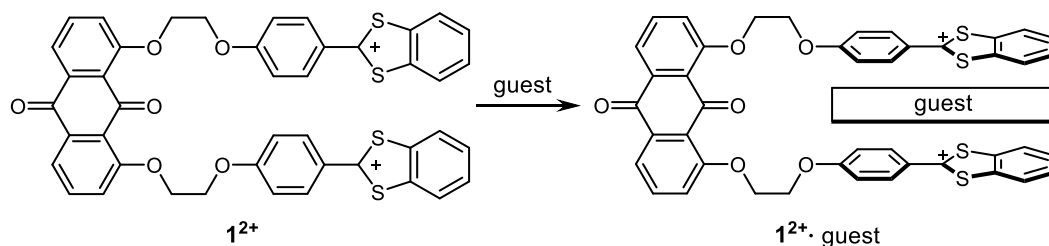
Synthesis and Complexation Properties of a Host Having 2-Phenyl-1,3-benzodithiolium Units as Molecular Recognition Sites. (¹*Shinshu University*) ○Yuya Hayashi¹, Akira Ohta¹

To clarify the molecular recognition ability of 2-phenyl-1,3-benzodithiolium cation, we have designed and synthesized a host molecule **1**²⁺ having these units at the 1,8 positions of anthraquinone skeleton. Host **1**²⁺ is expected to bind electron-rich guests. ¹H NMR signals of host **1**²⁺ in CDCl₃/CD₃CN (1:1) changed upon addition of alkoxy- or alkylthio-substituted anthracene derivatives, perylene, or dibenzoTTF, indicating complexation between them. Complex formation constant of host **1**²⁺ with 1,4,5,8-tetrabutoxyanthracene was estimated to be $3.3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ by ¹H NMR titration. Cyclic voltammetry suggested that host **1**²⁺ undergoes an intramolecular cyclization at the 2-positions of 1,3-dithiole rings upon reduction.

Keywords: 2-phenyl-1,3-benzodithiolium; molecular recognition; host-guest; anthraquinone; electron-rich guests

2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウムカチオンの分子認識能を明らかにする目的で、この骨格をアントラキノンの1,8位に導入したホスト **1**²⁺ を設計した。このホストは電子豊富なゲスト分子を包接することが期待される。

1,8-ジヒドロキシアントラキノンを出発原料として、5段階の反応でホスト **1**²⁺ の BF₄⁻ 塩を合成した。CDCl₃/CD₃CN (1:1) 中、ホスト **1**²⁺ の ¹H NMR スペクトルはアルコキシまたはアルキルチオ置換アントラセン誘導体、ペリレン、ジベンゾ TTF の添加によって変化し、特に 2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウム部位における変化が顕著であった。このことから、ホスト **1**²⁺ のカチオン部で錯形成が起こることが示唆された。¹H NMR 滴定の結果、1,4,5,8-テトラブトキシアントラセンとの錯形成定数は $3.3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ と見積もられた。また、ホスト **1**²⁺ のサイクリックボルタモグラムは、還元によって1,3-ジチオール環の2位の間で分子内環化が起こることを示唆した。



アルキルジアミンに対して包接能を制御できるサイクレン含有円筒状クリプタンド/銀錯体

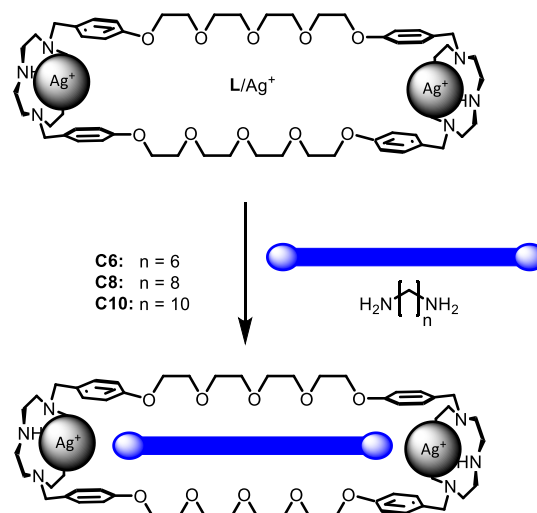
(東邦大¹・江陵原州大²・千葉工大³) ○大塚 晃弘¹・李 恩智²・朱 喜英¹・池田 茉莉³・桑原 俊介¹・幅田 揚一¹

Cyclen-Containing Cylindrical Cryptand/Silver Complexes for Controlling Inclusion Ability to Alkyl Diamines (¹Department of Chemistry, Toho University, ²Department of Chemistry & Advanced Materials, Gangneung-Wonju National Univ, ³Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology) ○Akihiro Otsuka,¹ Eunji Lee,² Huiyeong Ju,¹ Mari Ikeda,³ Shunsuke Kuwahara,¹ and Yoichi Habata¹

A cylindrical cryptand/silver complex (**L**/2Ag⁺) having two cyclenes linked by two tetraethylene oxide chains was synthesized. In order to estimate the stability constants between **L**/2Ag⁺ and α,ω -alkyl diamines (H₂N-(CH₂)_n-NH₂; **Cn** (n = 10 (**C10**), 8 (**C8**), 6 (**C6**)) were estimated by Ag⁺-induced-UV-vis spectral changes. As the result, **C10** forms 1:1 (= **L**/2Ag⁺:**C10**) but **C8** and **C6** would form not only 1:1 complex, but also 1:2 complex. The results of CSI-MS and DOSY-NMR measurements of these complexes are also reported.

Keywords: Argentivorous molecules, silver ion, cryptand, α,ω -alkyl diamines, supramolecules

我々はこれまでに、テトラアームドサイクレンを2個連結した円筒状クリプタンドの合成とそれらの Ag(I)錯体の構造について報告してきた。今回、ダブルアームドサイクレンを2個連結した円筒状クリプタンド (**L**) をイミノ二酢酸から7段階で合成し、その Ag⁺錯体 (**L**/2Ag⁺) と長さが異なる α,ω -アルキルジアミンの錯形成について検討した。 **L**/2Ag⁺ に対して α,ω -アルキルジアミン、H₂N-(CH₂)_n-NH₂: n = 10 (**C10**), 8 (**C8**), 6 (**C6**), を添加して UV-vis スペクトル滴定実験を行い、HyperSpec™ を用いて安定度数を見積もった。その結果、**L**/2Ag⁺/**C10** の系では滴定曲線は 1:1 錯体を示す計算値と一致していたが、**L**/2Ag⁺/**C8** と **L**/2Ag⁺/**C6** では 1:1 錯体以外に 1:2 錯体 (= **L**/2Ag⁺:**Cn**) を考慮しないと実験値と計算値が一致しなかった。これらの結果は、長さが短いゲストでは **L**/2Ag⁺ の空孔に適合しない 1:1 錯体の安定性が低下するとともに、1:2 錯体の形成が容易になるためであると考えられる。化学量論や錯体の構造を CSI-MS や DOSY-NMR を用いて検討している。



ポリカテナンの合成

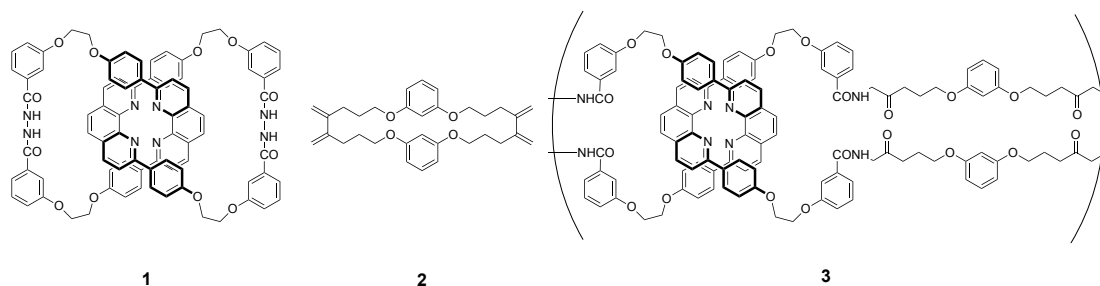
(神奈川大院理) ○牧 航平・木原 伸浩

Synthesis of Polycatenane (Graduate School of Science, Kanagawa University) ○MAKI, Kohei; KIHARA, Nobuhiro

Polycatenane is a polymer consisting of macrocyclic components that are interlocked to each other. It is expected that polycatenane can be synthesized by Diels-Alder polymerization of [2]catenane monomer and macrocyclic bisdiene monomer followed by the cleavage of transannular bonds. Both corresponding small molecule reaction and model polymerization using acyclic monomers were successfully carried out. [2]Catenane monomer **1** bearing diacylhydrazine moiety was synthesized by catenative alkylation of phenanthroline-Cu(I) complex with ω -iododiacylhydrazine. Macrocyclic bisdiene monomer **2** was also synthesized. Oxidation of the diacylhydrazine moiety, Diels-Alder polymerization and cleavage of transannular bonds to form polycatenane **3** are in progress.

Keywords : polycatenane, [2]catenane bearing diacylhydrazine, bisdiene macrocycle, Diels-Alder polymerization, bond scission

ポリカテナンは、環状コンポーネントが互いに貫通しながらポリマー化した高分子化合物で、[2]カテナンモノマーと大環状モノマーの Diels-Alder 重合と引き続く渡環結合の切断で合成できると期待される。対応する低分子反応と非環状モノマーによるモデル反応が進行することを確認した。そこで、フェナントロリン Cu(I) 錯体を利用して、 ω -ヨードジアシルヒドラジンによる環化カテナン化によりジアシルヒドラジン部位を持つ [2]カテナンモノマー**1** を合成した。また、環状ビスジエン **2** モノマーも合成した。ジアシルヒドラジン部位の酸化、Diels-Alder 重合、および渡環結合の切断によるポリカテナン **3** の合成を検討している。



[P02-2pm] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

Sat. Mar 20, 2021 1:20 PM - 2:50 PM Area 2 (Online Meeting)

[P02-2pm-01] Synthesis and Optical Properties of Novel Chiral Compounds Based on V-shaped Bianthracene

○Riki Sawamura¹, Makoto Miyasaka¹ (1. Graduate School of Engineering, Tokyo Denki Univ.)

[P02-2pm-02] Synthesis and Properties of Kekulene Derivatives

○Hiroki Iwabuchi¹, Daiki Kuzuhara¹ (1. Iwate University)

[P02-2pm-03] A Study on the Synthesis of Benzo[3,4]cyclobuta[1,2]thiophenes

○Koki Koyama¹, Kazukuni Tahara² (1. Graduate School of Science and Technology, Meiji University, 2. School of Science and Technology, Meiji University)

[P02-2pm-04] Synthesis and Optical Properties of Pyrene-Containing [5]Helicene

○Kazuki Ishibashi¹, Makoto Miyasaka¹ (1. Tokyo Denki University)

[P02-2pm-05] Synthesis and Chiroptical properties of [n]helicene-like compounds

○Akari Ito¹ (1. Tokyo Denki University)

[P02-2pm-06] Computational Study for the Aromatic Nucleophilic Substitution of 4-Dimethylamino-3-trifluoroacetylquinoline with Various Nucleophiles

Norio Ota¹, Souma Nakagawa¹, ○Yasuhiro Kamitori¹, Etsuji Okada¹ (1. Kobe University)

[P02-2pm-07] Synthesis of a novel benzodiazepine

○Haruka Kaneko¹, Mitsuki Suzuki¹, Junki Tomita² (1. Josai University, 2. Josai University Instrumental Analysis Center)

[P02-2pm-08] Novel Preparation of 2,5-Diarylpyrroles through 1,5-HAT of Imino-Nitrogen-Centered Radicals

○Momoko Nakamura¹, Hideo Togo¹ (1. Chiba University)

[P02-2pm-09] Synthesis of Multi-functional Azoles via 2-Selective Direct C-H Bond Arylation of 4,5-Dibromoazoles towards Development of Functional Materials

○Haruna Inuma¹, Syoma Katayama¹, Fumitoshi Shibahara¹, Toshiaki Murai¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu University)

[P02-2pm-10] Synthesis of π -extended asymmetric azaBODIPYs using nitroso bicyclopyrrole

○Ryota Mori¹, Yukinori Kobayashi¹, Minenari Asakura¹, Makoto Roppongi², Satoshi Ito¹ (1. Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University, 2. Center for Industry-University Innovation Support of Utsunomiya University)

[P02-2pm-11] Synthesis of BenzoBODIPYs with substituents at fused rings

○Hideyuki Asahina¹, Minenari Asakura¹, Makoto Roppongi¹, Satoshi Ito¹ (1. The Univ. of Utsunomiya)

[P02-2pm-12] Synthesis of p-Extended BODIPY Derivatives Possessing Alkynyl Substituents

○Yuma Sato¹, Masatoshi Ishida¹, Hiroyuki Furuta¹ (1. Kyushu University)

[P02-2pm-13] Synthesis and elucidation of properties of nitrogen-containing bidentate ligands having a thiazole ring as a core structure and their

boron complexes

○Kiyono Matsuoka¹, KhurniaKrisna Puji Pamungkas¹, Toshiaki Murai¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu University)

[P02-2pm-14] Modified Synthesis of Iododihydropyrrole by Iodine-mediated Cyclization

○Ryohei Nakada¹, Motohiro Akazome¹, Shoji Matsumoto^{1,2} (1. Chiba University Graduate School, 2. Mitsui Chemicals, Inc.)

[P02-2pm-15] Practical Synthesis of Deuterium Labeled Indoles

○Kazuki Arai¹, Takeshi Yamada¹, Rie Nakagawa¹, Sentaro Okamoto¹ (1. Kanagawa University)

[P02-2pm-16] The elucidation for thermal stability in atropisomers of substituted carbazole dimer linked by N-N bond

○Toshifumi Kobayashi¹, Fumitaka Ishiwari², Takanori Fukushima³, Kengo Hanaya¹, Takeshi Sugai¹, Shuhei Higashibayashi¹ (1. Keio University, 2. Osaka University, 3. Tokyo Institute of Technology)

[P02-2pm-17] Reaction of N-sulfonyl-1,2,3-triazole with β -Diketone

○Takuya Koizumi¹, Yuto Yabuchi¹, Yuki Sakai¹, Taiga Fujimoto¹, Ryoto Itani¹ (1. Kobe City College of Technology)

[P02-2pm-18] Novel Preparation of 5-Iodoxazoles and Derivatization

○Aya Saito¹, Hideo Togo¹ (1. Chiba University)

[P02-2pm-19] Preparation of Benzothiazole Derivatives from 2,2'-Dithiodianilines under Copper Catalyst

○Keisuke Minami¹, Maki Minakawa¹ (1. Yamagata University)

[P02-2pm-20] Studies on Mechanism of Substrate Selectivity in Asymmetric Michael Addition Reaction Using Thiazolium Ionic Liquid Catalysts

○Shunsuke Kimura¹, Satoshi Kitaoka², Yuichi Ishikawa¹, Kaoru Nobuoka¹ (1. Oita Univ., 2. Kindai Univ.)

[P02-2pm-21] Novel One-Pot Preparation of 4-Iodoisoquinolines and 3-Iodopyrroles with I₂ via Iodocyclization

○Hiroki NARUTO¹, Kaho Shibasaki¹, Hideo Togo¹ (1. Chiba University)

[P02-2pm-22] Novel Preparation of 1,3-Diarylisoquinolines with Aryl 2-Iodophenyl Ketones

○Kaho SHIBASAKI¹, Hideo Togo¹ (1. Chiba University)

[P02-2pm-23] Novel Preparation of 6-Substituted Phenanthridines Through Beckmann Rearrangement

○Kohei Nakamura¹, Moriyama Katsuhiko¹, Hideo Togo¹ (1. The Univ. of Chiba)

[P02-2pm-24] Novel Preparation of 6-Substituted and 6-Unsubstituted Phenanthridines Using DIH and Its Derivatization

○Kei Yanai¹ (1. Chiba University)

[P02-2pm-25] Aerobic Oxidative Benimidazole Ring Formation from Benzylamine and Phenylenediamine Using Riboflavin Derivative as an Organophotocatalyst

○Yuta Shiogai¹, Hiroki Iida^{1,2} (1. Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, 2. Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University)

[P02-2pm-26] Preparation and fluorescent properties of imidazopyridine based ionic liquids

○Ryo Nozoe¹, Kaoru Nobuoka², Satoshi Kitaoka¹ (1. Kindai Univ., 2. Oita Univ.)

[P02-2pm-27] Tetraphenylporphyrin preparation in the Acidic deep eutectic solvents

○Maho Motohiro¹, Kaoru Nobuoka², Satoshi Kitaoka¹ (1. Kindai Univ., 2. Oita Univ.)

[P02-2pm-28] Synthesis of Tetrabenzoporphyrins with substituents at fused rings

○Kenta Horikoshi¹, Minenari Asakura, Makoto Roppongi¹, Satoshi Ito¹ (1. The Univ. of Utsunomiya)

[P02-2pm-29] Synthetic Studies of an Aromatic Norcorrole Phosphine Complex

○Yuta Jun-i¹, Yoshiyuki Mizuhata¹, Norihiro Tokitoh¹ (1. Institute for Chemical Research, Kyoto University)

[P02-2pm-30] Dynamic Control of Axial Chirality of Nicotinamides by Chiral Salt Formation

Takumi Nakamura¹, ○Momoka Hosaka¹, Hiroki Tsurusaki², Yasushi Yoshida¹, Takashi Mino¹, Masami Sakamoto¹ (1. Graduate School of Engineering, Chiba Univ., 2. The Univ. of Chiba)

[P02-2pm-31] Influence on Counter Anion of Cyclic Thioamidium Salts by Introduction Oxygen Functional Substituent in Iodine-mediated Cyclization of *o*-Ethynylthiobenzamide

○Takuto Nagamatsu¹, Motohiro Akazome¹, Shoji Matsumoto¹ (1. Chiba University Graduate School)

V字型ビアントラセンを構成ユニットとするキラル環状体の創製とその光学特性

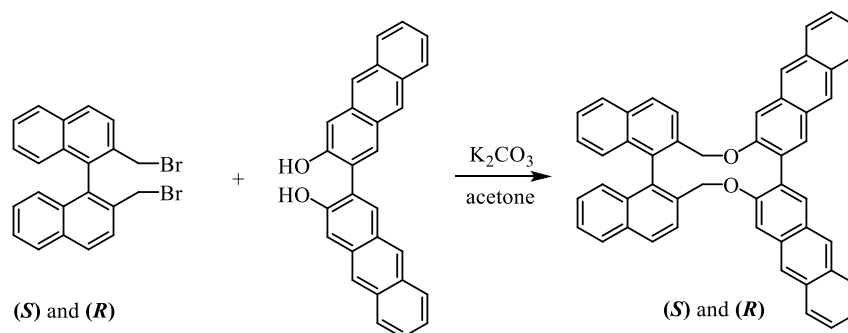
(東電大院工) ○澤村 梨生・宮坂 誠

Synthesis and Optical Properties of Novel Chiral Compounds Based on V-shaped Bianthracene
(Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University) ○ Riki Sawamura, Makoto Miyasaka.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) including anthracene, have been used as organic light-emitting materials. Circularly polarized light emission (CPL), which is produced by adding chirality to organic light-emitting materials, has attracted much attention in recent years. Chiral organic fluorescent molecules are one of the materials that can produce CPL. They have good luminous efficiency and easy molecular design, but due to their poor CPL activity, CPL has not yet been put into practical use. Therefore, it is necessary to develop a chiral organic fluorescent molecule having high CPL activity. In this study, we synthesized a chiral cyclic compound consisting of a chiral 1,1'-bi-2-naphthyl derivative and an achiral 2,2'-bianthracene-3,3'-diol, and investigated their optical properties along with analogues.

Keywords : Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; organic light emitting material; chirality; circularly polarized luminescence; optical property

アントラセンのような多環式芳香族炭化水素(PAH)は有機発光材料として用いられている¹⁾。有機発光材料にキラリティーを付与することで発現する、円偏光発光(CPL)が、近年注目されている。CPLを発現する材料の一つとして、キラル有機蛍光分子がある。キラル有機蛍光分子は発光効率が良く、分子設計が容易であるが、CPL活性が乏しいため、現在までにCPLは実用化には至っていない。そのため、高いCPL活性を有するキラル有機蛍光分子を開発する必要がある。本研究では、キラリティーを有する1,1'-ビ-2-ナフチル誘導体とアキラルな2,2'-ビアントラセン-3,3'-ジオールから構成されるキラル環状体を合成し、類縁体との光学特性の比較を行った。



Scheme 1

- 1) Yan *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2019** 25, 5672-5676.

ケクレン誘導体の合成と物性

(岩手大院総合) ○岩渕潤樹・葛原大軌

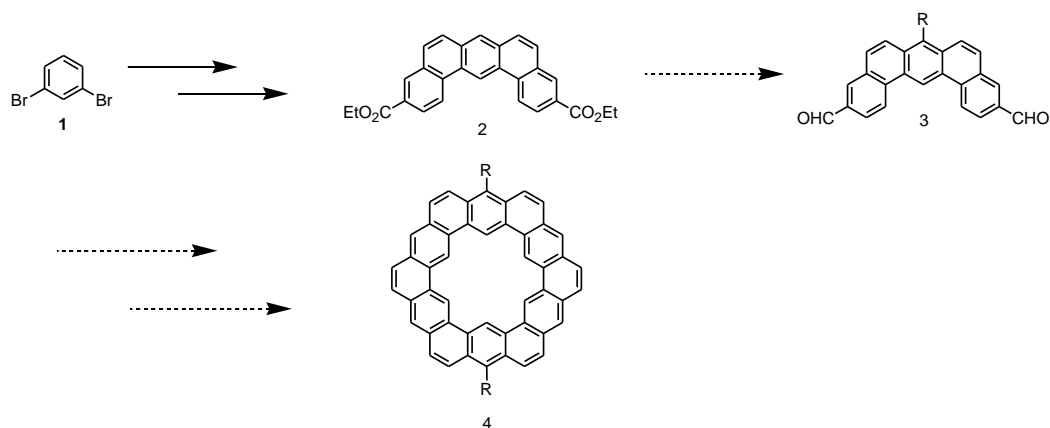
Synthesis and Properties of Kekulene Derivatives (*Graduate School of Arts and Sciences, Iwate University.*) ○Hiroki Iwabuchi, Daiki Kuzuhara

Graphene nano mesh (GNM), which is regularly pitted on graphene, has excellent semiconducting properties and their electronic properties vary depending on the size and number of holes. However, the synthesis of GNM with controlled hole size and position has not been achieved. In this presentation, we focus on kekulene derivatives, which is a substructure of GNM and we attempted to develop a novel method for the synthesis of kekulene derivatives. We have synthesized kekulene derivatives **4** from 1,3-dibromobenzene in eight steps. We will report the details of the synthesis and properties of the kekulene derivative **4**.

Keywords : Kekulene, Polycyclic Aromatic hydrocarbon, Cycloarenes

グラフェン上に規則的に空孔を持たせたグラフェンナノメッシュ (GNM) は優れた半導体特性を示し、穴のサイズと数に依存して特性が変化する。しかし、空孔のサイズと位置が制御された GNM の合成は達成されていない。本研究では、GNM の部分構造である 12 個のベンゼン環が環状に結合したケクレンに着目し、ケクレン誘導体の新規合成法の開発を試みた。

ケクレンの合成スキームを Scheme 1. に示す。1,3-ジブロモベンゼンを出発物質に 8 ステップでケクレン誘導体 **4** 合成した。本発表ではケクレン誘導体 **4** の物性も併せて報告する。



Scheme 1. Synthesis of kekulene derivatives

ベンゾ[3,4]シクロブタ[1,2]チオフェン類の合成に関する研究

(明大院理工¹・明大理工²) ○小山 紘輝¹・田原 一邦²

A Study on the Synthesis of Benzo[3,4]cyclobuta[1,2]thiophenes (¹Graduate School of Science and Technology, Meiji University, ²School of Science and Technology, Meiji University) ○Koki Koyama,¹ Kazukuni Tahara²

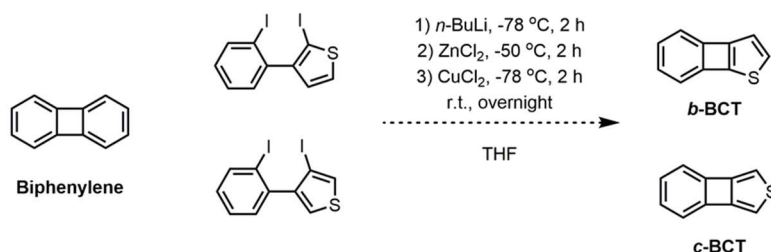
Biphenylene consisting of two benzene rings bridged by a four-membered ring is known that four π -electrons of the central four-membered ring contribute to global aromaticity of the compound. While the synthesis of benzo[3,4]cyclobuta[1,2]thiophene (BCT), in which one of the benzene rings of biphenylene is replaced by a thiophene ring, has been reported previously, no detailed investigation on its structure and aromaticity has been performed.

Recently, we reported that the (anti-)aromaticity of *b*-BCT and *c*-BCT with different fused positions of the thiophene ring are significantly different based on the prediction by quantum chemical calculations. To address these issues experimentally, we herein investigated the synthesis of *b*- and *c*-BCT through relatively mild transition metal-catalyzed coupling reactions. Diiodides that are the precursors of BCTs were synthesized. In the zinc- and copper-catalyzed conditions, while *c*-BCT was obtained from the corresponding precursor, no intramolecular coupling product was obtained from the precursor of *b*-BCT. We will also report the results of other reaction conditions.

Keywords : Antiaromaticity; Aromaticity; Polycyclic conjugated hydrocarbons

二つのベンゼン環が四員環で架橋されたビフェニレン¹⁾では、中央四員環の反芳香族性が分子全体の芳香族性に寄与することが知られる。このビフェニレンの片方のベンゼン環をチオフェン環に置換した、ベンゾ[3,4]シクロブタ[1,2]チオフェン (BCT) は過去に合成が報告されているが、その構造と芳香族性に関わる詳細な調査は行われていない^{2,3)}。

最近我々は、チオフェン環の縮環位置の異なる *b*-BCT と *c*-BCT において、(反)芳香族性が大きく異なることを量子化学計算から予測した⁴⁾。このことを実証するため、過去に報告された方法にくらべて温和な条件下での遷移金属触媒によるカップリング反応により、*b*-BCT と *c*-BCT の合成を検討した。それぞれの BCT の前駆体であるジヨード体を合成した。亜鉛および銅触媒を用いた環化反応を検討したところ、*c*-体の前駆体からは *c*-BCT が少量得られ、*b*-体の前駆体からは分子内環化体は得られなかった。本発表では、他の金属触媒反応条件の検討結果についても報告する。



1) Lothrop, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1187–1191.

2) Garratt, P. J.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7087–7092.

3) Barton, J. W.; Lapham, D. J. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 37, 3571–3572.

4) Hashimoto, S.; Tahara, K. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 9850–9858.

ピレン含有[5]ヘリセンの合成および光学特性評価

(東京電機大院工¹⁾) ○石橋 知樹・宮坂 誠

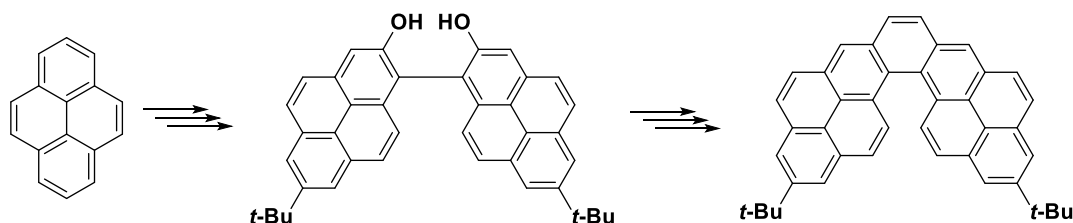
Synthesis and Optical Properties of Pyrene-Containing [5]Helicene (¹Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University)○Kazuki Ishibashi, Makoto Miyasaka

Helicene, a kind of aromatic hydrocarbon, is expected to be used as a new chiral material due to its helical structure and chiroptical properties, such as high specific optical rotation, circularly polarized luminescence, and circularly polarized dichroism. These properties are expected to be applied to chiral luminescent materials. However, one of the major drawbacks of helicene is its low fluorescence quantum yield. In this study, we introduced two pyrenes at the end of the aromatic ring of helicene to improve the luminescence property of helicene.

Keywords : helicene, pyrene, helical structure

ヘリセンとは、芳香族環がすべて *o*-縮合し、分子内で起こる立体障害により、らせん状に構成された化合物群である。ヘリセンは不斉炭素原子を持たずとも、キラリティーを有し、これらのらせん構造は高い比旋光度、円偏光発光、円偏光二色性といった特有のキロプティカル特性を有している。これらの特性から、キラル発光材料への応用が期待されている。しかし、ヘリセンの欠点として蛍光収率が低いことが大きな課題となっている。本研究では、ヘリセンの発光特性の向上の一つの解決策としてヘリセンの芳香環末端に2つのピレンの導入を行った。

出発物のピレンを官能化後、二量化を行った後に、強塩基による閉環反応によりピレン含有[5]ヘリセン誘導体の合成を行った。当日は、詳細な合成及びその光学特性評価について報告する。



[n]ヘリセンライク化合物の合成とそのキロプティカル特性

(東京電機大学) ○伊藤 朱里・宮坂 誠

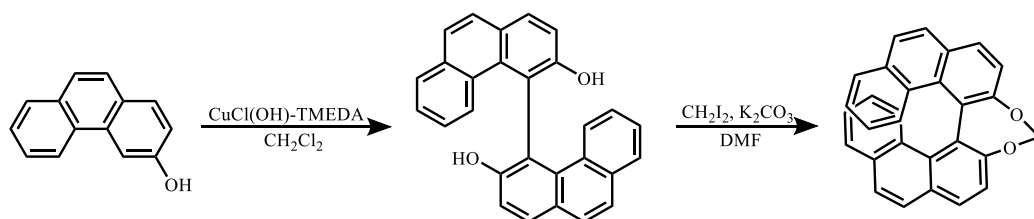
Synthesis and Chiroptical Properties of [n]Helicene-like Compounds

(Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University) ○Akari Ito, Makoto Miyasaka

[n]Helicenes, which consists of *ortho*-fused aromatic rings having 3D screw-shaped helical structures. Due to the unique helically twisted structures, they exhibit more enhanced chiroptical properties than common chiral organic compounds. Such unusual chiroptical properties may be suitable for novel photonics applications. However, their luminescent property is generally poor. This is a serious drawback in its application as a fluorescent material. Therefore, it is highly desirable to develop a molecular design helicenes having luminescent properties. In this study, we designed and synthesized a novel chiral helicene-like molecules incorporating [1,3]dioxepine structure and evaluated their chiroptical properties.

Keywords : *Helicene; Helicene-like compounds; Luminescence properties*

ヘリセンとはすべての芳香環が互いのオルト位で縮環してらせん形の構造をした、非平面縮合多環芳香族化合物であり、この構造由来のキロオプティカルプロパティー（旋光性（OR）、円二色性（CD）、円偏光発光（CPL））がヘリセンの最大の特長である。これらの性質を利用した新規材料としての注目が大きい、骨格を構成する原子が全て炭素原子からなるカルボヘリセンは一般に、発光特性の面で劣ることが知られている¹⁾。これは蛍光材料としての用途における重大な欠点である。このような背景のもと、発光特性を有するヘリセンの分子設計・開発することが望まれている。本研究では、発光特性の向上を目的として sp^3 炭素を持つ[n]ヘリセンライク化合物を合成し、その光学特性を評価した。



1) Kamikawa *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6523-6527.

4-ジメチルアミノ-3-トリフルオロアセチルキノリンと各種求核試薬との芳香族求核置換反応に関する計算化学的検討

(神戸大院工) 太田 規央・中川 爽馬・○神鳥 安啓・岡田 悦治

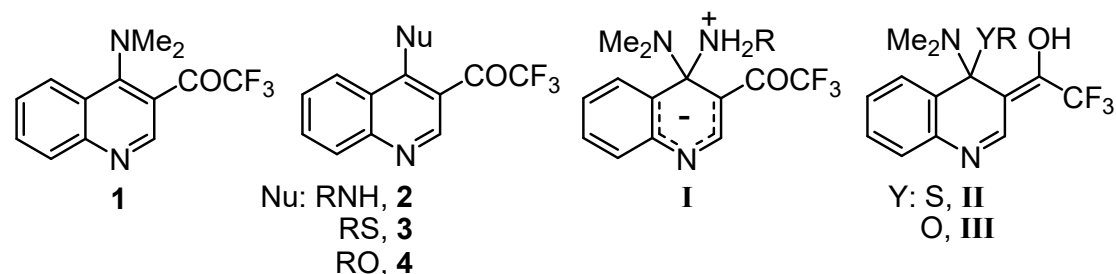
Computational Study for the Aromatic Nucleophilic Substitution of 4-Dimethylamino-3-trifluoroacetylquinoline with Various Nucleophiles (*Graduate School of Engineering, Kobe University*) Norio Ota, Souma Nakagawa, ○Yasuhiro Kamitori, Etsuji Okada

The aromatic nucleophilic substitution of 4-dimethylamino-3-trifluoroacetylquinoline **1** with amines, thiols, and alcohols are elucidated on the basis of DFT calculations. Our calculation results suggest that the reaction of **1** with amines giving *N-N* exchanged products **2** occurs via Meisenheimer type adducts **I** whereas the ones with thiols and alcohols proceed via the enol type adducts **II** and **III** to afford *N-S* and *N-O* exchanged products **3** and **4**, respectively. It is also clarified that the conditions required for the successful substitution are not controlled by the activation energies on these processes, but by the energy changes on the processes from **1** to each intermediate, **I**, **II**, and **III**.

Keywords : Aromatic Nucleophilic Substitution; 3-Trifluoroacetylquinolines; Meisenheimer Complexes; DFT Calculations; C-PCM Model

我々は、これまでの研究において 4-ジメチルアミノ-3-トリフルオロアセチルキノリン (**1**) がアミン類、チオール類、アルコール類と容易に芳香族求核置換反応を起こし、高収率で対応する置換体 **2**~**4** を与えることを見出している¹⁾。今回、これらの反応について C-PCM モデルを用いた DFT 計算 (RB3LYP/6-31G*) による解析を行った結果、興味ある知見が得られたので報告する。

解析結果から **1** とアミン類との反応は、マイゼンハイマー型付加体 (**I**) を経由して対応する *N-N* 交換体 (**2**) を与えることがわかった。これに対し、チオール類およびアルコール類との反応では、対応するエノール型付加体 (**II** および **III**) を経由して *N-S* および *N-O* 交換体 (**3**, **4**) が生成することも示唆された。また、これらの反応の起こり易さは、本求核置換反応の律速段階である **1** から中間体 **I**~**III** への過程における活性化エネルギーよりも、この過程におけるエネルギー変化量に支配されることが明らかとなった。



1) Etsuji Okada, Mizuki Hatakenaka, Takushi Sakaemura, Naofumi Shimomura, and Takuro Ashida, *Heterocycles*, **2012**, 86, 1177.

新規ベンゾジアゼピンの合成

(城西大院理¹・城西大機器分析セ²) ○金子 遥香¹・鈴木 光明¹・富田 惇輝²
 Synthesis of a novel benzodiazepine (¹Graduate School of Science, Josai University,
²Instrumental analysis center, Josai University) ○Haruka Kaneko,¹ Mitsuaki Suzuki,¹ Junki
 Tomita²

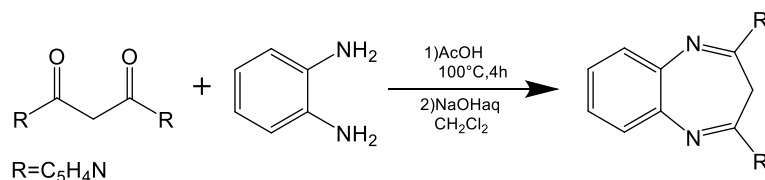
The benzodiazepine skeleton is known as a bio-active heterocycle and is an important molecular structure in biology and pharmacy. Several crystal structures have been reported for 2,4-dimethyl-1,5-benzodiazepine salts.¹⁾⁻³⁾ The molecular structure of the cation is almost flat because of electrons in the N-C-C-C-N part of the 7-membered ring delocalized. We are considering this 7-membered ring skeleton into fullerene as a substituent. In this study, we report the synthesis of 2,4-dipyridyl-3H-1,5-benzodiazepine.

2,4-dipyridyl-3H-1,5-benzodiazepine was synthesized by stirring 1,2-phenylenediamine and acetylacetone in acetic acid at 100 °C for 4 h and neutralizing the mixed solution by aqueous sodium hydroxide solution. The yellow crystal of 2,4-dipyridyl-3H-1,5-benzodiazepine was obtained by using the gas-liquid diffusion method with chloroform and hexane. The molecular structure of 2,4-dipyridyl-3H-1,5-benzodiazepine was elucidated by single crystal X-ray structural analysis.

Keywords : Fullerene; Benzodiazepines;

ベンゾジアゼピン骨格は、生理活性を有する複素環として知られており、生物学や薬学における重要な分子構造である。2,4-ジメチル-1,5-ベンゾジアゼピニウム塩について、いくつかの結晶構造が報告されている¹⁾⁻³⁾。カチオンの分子構造は7員環のN-C-C-C-N部分の電子が非局在化しているため、ほぼ平面である。当研究室ではこの7員環骨格を置換基としてフラーレンに導入することを検討している。本研究では、2,4-ジピリジル-3H-1,5-ベンゾジアゼピンの合成について報告する。

2,4-ジピリジル-3H-1,5-ベンゾジアゼピンは、酢酸中 100 °Cで 1,2-フェニレンジアミンとアセチルアセトンとを4h攪拌し、水酸化ナトリウム水溶液で中和することで合成された。2,4-ジピリジル-3H-1,5-ベンゾジアゼピンの黄色結晶はクロロホルムとヘキサンによる気液拡散法により得られた。単結晶 X 線構造解析により 2,4-ジピリジル-3H-1,5-ベンゾジアゼピンの分子構造を明らかにした。



1) A. J. Blake, *et al.*, *Z. Kristallogr.* **1991**, *194*, 148. 2) J. C. Speakman, F. B. Wilson, *Acta. Cryst.* **1976**, *B32*, 622. 3) P. L. Orioli, H. C. Lip, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 477.

イミノ窒素ラジカルによる 1,5-HAT を用いた 2,5-ジアリールピロールの新規合成反応の開発

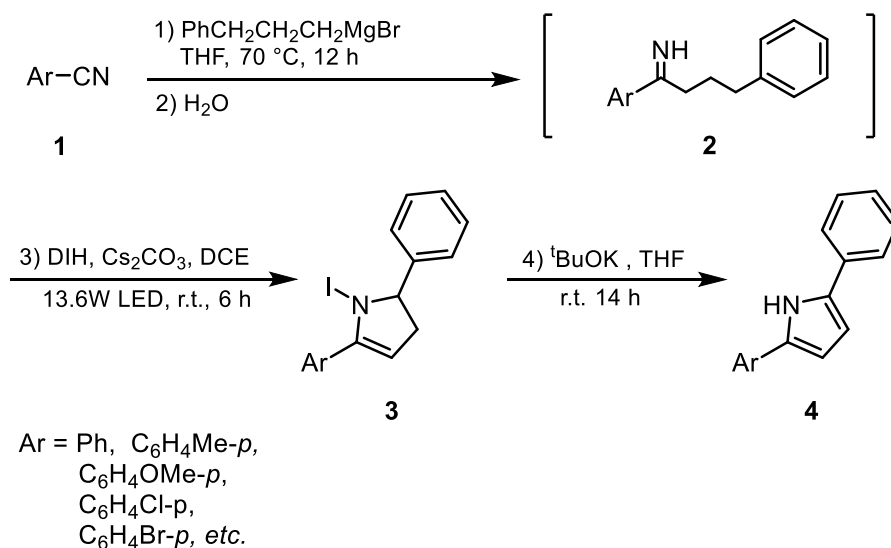
(千葉大院理) ○中村 桃子・東郷 秀雄

Novel Preparation of 2,5-Diarylpyrroles through 1,5-HAT of imino-nitrogen-centered radicals
(Graduate School of Science, Chiba University) ○Momoko Nakamura, Hideo Togo

Nitrogen-containing heteroaromatics, such as pyrrole, are important units in natural products, and pharmaceuticals due to a broad range of biological activities and functional abilities. Here, we have succeeded in preparation of 2,5-diarylpyrroles, through the Grignard reaction of 3-phenylpropyl magnesium bromide with nitriles, which are inexpensive and easily available, the reaction of the imines with DIH (1,3-diiodo-5,5-dimethylhydantoin), 1,5-HAT of imino-nitrogen-centered radical, and the cyclization, and finally through elimination of HI by ^tBuOK.

Keywords: Pyrrole; DIH; Imino-nitrogen-centered radical; Cyclization; 1,5-HAT

ピロール等の含窒素芳香族化合物は、幅広い生理活性や機能特性を有するため、天然物合成や医薬品合成における重要な化合物である。今回我々は、安価且つ入手が容易な臭化物を出発物質とし、ニトリル **1** への Grignard 反応によるイミン **2** の生成、DIH (1,3-ジヨード-5,5-ジメチルヒダントイン) を用いた環化反応による *N*-ヨード-4,5-ジヒドロピロール **3** の生成、続く塩基による HI 脱離反応を伴った 2,5-ジアリールピロール **4** の合成に成功した。その詳細を報告する。



機能性材料構築を指向した 4,5-ジブロモアゾール類の 2 位選択的 C-H 結合直接アリール化を利用する多置換アゾール類の合成

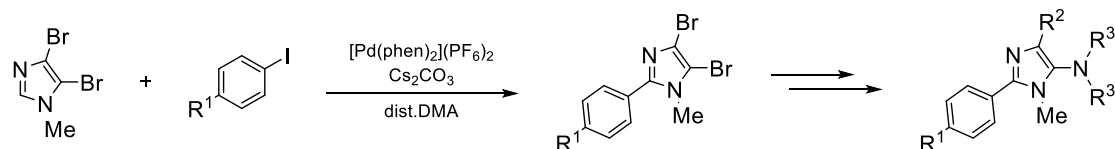
(岐阜大工) ○飯沼 遥奈・片山 沙磨・芝原 文利・村井 利昭

Synthesis of Multi-functional Azoles via 2-Selective Direct C-H Bond Arylation of 4,5-Dibromoazoles towards Development of Functional Materials (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Haruna Inuma, Shoma Katayama, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

Multi-functional azoles are well-found in such as florescent and organosemiconducting materials. Recently, we developed $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_2$ -catalyzed selective direct C-H bond arylation of 4,5-dibromoimidazoles. With this reaction, a variety of multi-functional imidazole can be selectively derived with combination of conventional coupling reactions and the direct C-H bond arylation.¹ Herein we investigated synthesis of a variety of multi-functional azoles, in particular, 5-aminoimidazoles. Initially, we obtained several 2-arylated 4,5-dibromoimidazoles according to the previous report, and then, the compounds subjected to Pd-catalyzed amination reactions to give 5-aminoimidazoles. Remained bromine at 4-position could be functionalized by conventional manner. Photophysical properties of the obtained 5-aminoimidazoles are measured, and the behaviors are compared with our previously synthesized 5-aminothiazoles.

Keywords : azoles; functionalization; imidazoles

多置換アゾール類は蛍光発光材料、有機半導体などへの応用が期待されている化合物群である。最近われわれは、 $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_2$ 触媒による 4,5-ジブロモイミダゾールの 2 位炭素-水素結合の選択的直接アリール化反応を達成している。この反応を利用すれば、従来型カップリング反応との排他的な反応により選択的逐次官能基導入を経る自在な多置換イミダゾール合成手法達成が期待できる¹。そこで本研究では、4,5-ジブロモアゾール類の 2 位炭素-水素結合の選択的直接アリール化を基盤とする、種々の化合物合成、特に 5-アミノイミダゾールの合成に取り組んだ。既報により 2 位炭素-水素結合選択的にアリール化したジブロモイミダゾールは引き続き Pd 触媒によるアミノ化反応で 5 位選択的にアミノ基が導入できた。最後に 4 位に残った臭素部位を種々の反応で官能基化した。得られた生成物の吸収発光特性を測定し、われわれがこれまで合成してきた一連の 5-アミノチアゾールと挙動を比較した。



1) T. Yamauchi, F. Shibahara, T. Murai, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 7185.

ニトロソビシクロピロールを用いた π 共役拡張非対称 azaBODIPY 類の合成

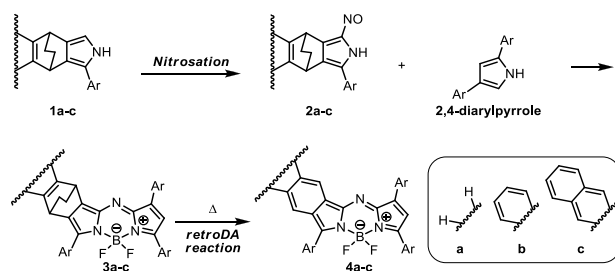
(宇大院工) ○森 涼太・小林 亨至・朝倉 峰成・六本木 誠・伊藤 智志

Synthesis of π -extended asymmetric azaBODIPYs using nitroso bicyclopypyrrole (*Graduate School of Engineering, Utsunomiya University*) ○Ryota Mori, Yukinori Kobayashi, Minenari Asakura, Makoto Roppongi, Satoshi Ito

The π -extended azaBODIPYs have absorption in the near infrared region and is expected to be applied to photosensitive substances in PDT. [1] On the other hand, synthetic approach of π -extended azaBODIPYs is limited in established methods. We report new synthetic method for π -extended asymmetric azaBODIPYs via nitrosation of bicyclopypyrrole derivative. [2] UV-vis spectra of π -extended azaBODIPY **4a-c** revealed bathochromic shift due to π -extension.

Keywords : Nitrosation; azaBODIPY; retro Diels-Alder reaction; Near-IR

π 共役拡張 azaBODIPY は、近赤外領域に吸収を有する機能性色素であり、がん治療に用いられる PDT の光感受性物質などへ応用が期待されている。[1] その一方、合成法が限られていることが課題とされている。そこで、ビシクロピロール誘導体のニトロソ化、別途調製した 2,4 ジアリールピロールとの azaBODIPY 形成、加熱による retro Diels-Alder 反応を経由する、新たな π 共役拡張非対称 azaBODIPY の合成法を見出した (**Scheme**)。[2] 本合成法により、左右に異なる置換基が導入でき、 π 共役拡張 azaBODIPY の光学特性のコントロールが可能となる。得られた azaBODIPY **4a-c** の紫外可視吸収スペクトルを比較すると、 π 共役拡張に伴い極大吸収波長の長波長シフトが観測された。(**Figure**)



Scheme. Synthesis of azaBODIPYs **4a-c**.

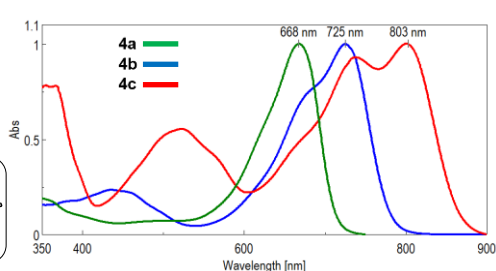


Figure. UV-vis spectra of azaBODIPYs **4a-c**.

[1] Michael J. Hall, Shane O. McDonnell, John Killoran, Donal F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5571-5578

[2] Y. Kawamata, S. Ito, M. Furuya, K. Takahashi, K. Namai, S. Hashimoto, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.*, **2019**, *60*, 707-712

縮環部位に置換基を持つ BenzoBODIPY の合成

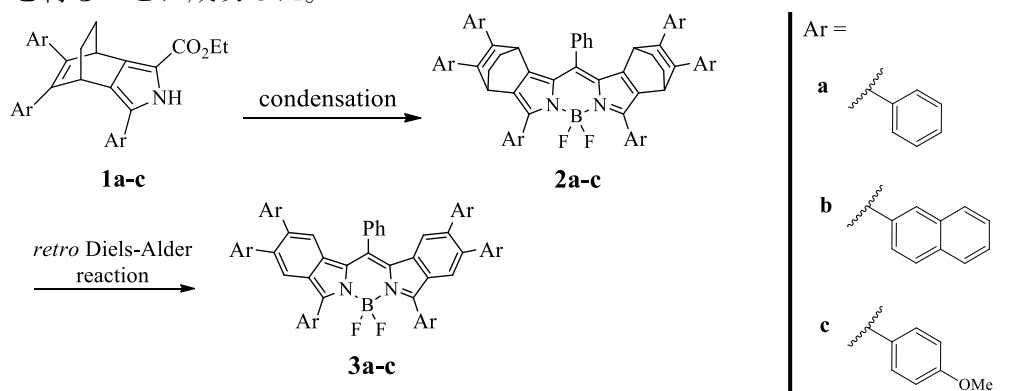
(宇都宮大工) ○朝比奈 秀侑・朝倉 峰成・六本木 誠・伊藤 智志

Synthesis of BenzoBODIPYs with substituents at fused rings (Faculty of Engineering, Utsunomiya University) ○Hideyuki Asahina, Minenari Asakura, Makoto Roppongi, Satoshi Ito

BenzoBODIPYs have been attracting attention as functional dyes because they have strong absorption in the range from visible to near infrared region. There have been reported conjugated extended BODIPYs by introduction of styryl groups at the α -position of the pyrrole units. However, there are few reports on introducing substituents into fused ring in BenzoBODIPY. We report here the synthesis of conjugated extended BenzoBODIPYs by introduction of aryl groups to control the electronic properties. The synthesis of BODIPYs **4a-c** is carried out via bromination of the fused ring and α -position of the pyrrole, coupling reaction and *retro* Diels-Alder reaction.

Keywords : Pyrrole; BODIPY; dye

BenzoBODIPY は可視～近赤外領域に強い吸収を持つことから機能性色素として重要である。しかし、ピロールの α 位を修飾した BenzoBODIPY¹⁾ は合成されているが、縮環部位に置換基を導入した BenzoBODIPY の合成例はごくわずかである。そこで今回、縮環部位に置換基を有する BenzoBODIPY の合成を行った。ビスクロピロールの α 位を NBS で修飾した後、縮環部位を臭素化²⁾ することで臭素三置換体とし、続いてアリールボロン酸と鈴木カップリング反応を行った。得られた置換ピロール **1a-c** をビスクロ BODIPY **2a-c** に変換後、*retro* Diels-Alder 反応することで、BenzoBODIPY **3a-c** を得ることに成功した。



- 1) Y. Kawamata, S. Ito, M. Furuya, K. Takahashi, K. Namai, S. Hashimoto, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 707.
- 2) S. Ito, M. Tobata, M. Asakura, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, L. Sakamoto, S-p. Ito, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 4141.

アルキニル置換 π 拡張ボロンジピリン誘導体の合成

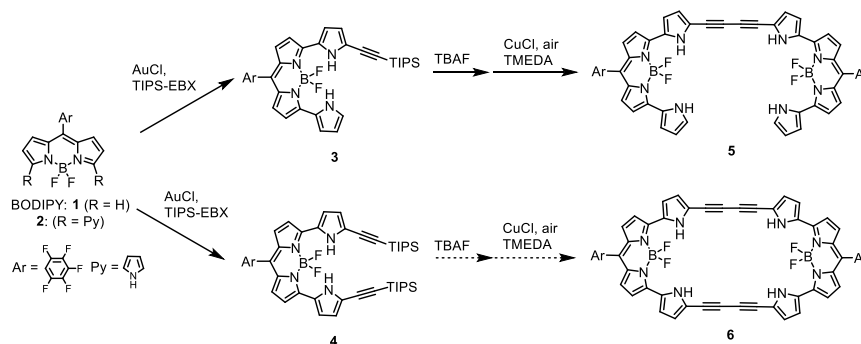
(九大院工) ○佐藤優真・石田真敏・古田弘幸

Synthesis of π -Extended BODIPY Derivatives Possessing Alkynyl Substituents
(Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.) ○Yuma Sato, Masatoshi Ishida, Hiroyuki Furuta

Peripheral ethynyl-substitution of the BODIPY core to expand the π -conjugation system is one of the promising approaches toward the near-infrared functional molecules. In this work, a novel dipyrrolyl-butadiyne-bridged BODIPY dimer (**5**) was synthesized and its unique near-infrared optical features were investigated.

Keywords : BODIPY, π -conjugation, butadiyne-linkage, near-infrared dye

蛍光色素として知られる、剛直で安定な π 共役構造を有するボロンジピリン錯体 (BODIPY、**1**) は、骨格修飾が容易なことから、現在、近赤外光を吸収、発光する分子に向けた誘導体合成研究が盛んに行われている。中でも、環周辺部位へのアルキニル基の導入は、 π 共役系の拡張に伴う特異な光学特性の発現や大環状誘導体等のビルディングブロック機能などから特に注目が集まっている¹。本研究では、BODIPYの α 位をピロール環で拡張した誘導体 (**2**) に対して、金(I)触媒による C-H アルキニル化反応により 2 種のエチニル置換誘導体 (**3** および **4**) を合成した²。誘導体 **3** は、脱シリル化反応後、Glaser-Hay カップリングにより、ブタジイン架橋二量体(**5**)を得た。**5** は、ジクロロメタン溶媒中、近赤外領域に二重発光 ($\lambda_{em} = 720, 910 \text{ nm}$) を示し、溶媒効果も観測された。また、誘導体 **4** からの大環状 BODIPY 二量体 (**6**) の合成についても報告する予定である。



Scheme 1. Synthesis of butadiyne-linked BODIPY dimers, **5** and **6**.

1. a) Wirtz, M.; Grüter, A.; Rebmann, P.; Dier, T.; Volmer, D. A.; Huch, V.; Jung, G. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 12694–12697. b) Sakida, T.; Yamaguchi, S.; Shinokubo, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 2280–2283.
2. Shimada, T.; Mori, S.; Ishida, M.; Furuta, H. *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16, 587–595.

チアゾール環をコアとする含窒素二座配位子とそのホウ素錯体の合成と性状の解明

(岐阜大工) ○松岡 紀代乃・KhurniaKrisna Puji Pamungkas・村井 利昭

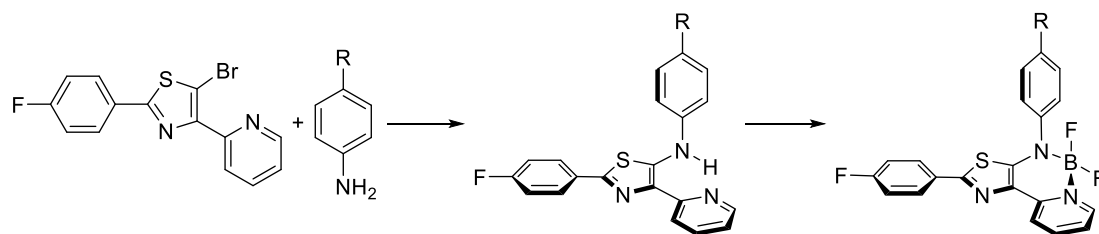
Synthesis and elucidation of properties of nitrogen-containing bidentate ligands having a thiazole ring as a core structure and their complexes (*Faculty of Engineering, Gifu University*)

○Kiyono Matsuoka, KhurniaKrisna Puji Pamungkas, Toshiaki Murai

The dipyrine ligands are not luminescent, but the BODIPY in which the boron atom is incorporated, is focused as compounds that exhibit fluorescence emission. Furthermore, N,O-coordinated boron dyes have been reported and showed the fluorescence emission around 440 nm.¹⁾ On the other hand, nitrogen-containing bidentate ligands have a six-membered ring and are expected to show high stability when the protons on the nitrogen are replaced by various metals or main group elements. We designed 1,5-bidentate ligands through the thiazole ring. The thiazole ring is an electron-accepting moiety, so we expect to see long-wavelength absorption and emission by LUMO decreasing. In the beginning, we synthesized nitrogen-containing bidentate ligands having various aryl groups at the 2-position and on an amino group at the 5-position, and their boron complex (Formula 1). Optical properties of the resulting boron complexes will also be presented.

Keywords : *Thiazole; Fluorescence; Boron Complex*

ジピリン配位子は非発光性だが、ホウ素原子を組み込んだ BODIPY は蛍光発光を示す化合物として注目されている。さらに最近では、N,O-配位型のホウ素色素が報告され、440 nm 付近での蛍光発光が観測されている¹⁾。一方、含窒素 1,5-二座配位子は、窒素上のプロトンを様々な金属や典型元素に置き換えると六員環構造を持ち、高い安定性を示すことが予想される。そこで我々は、チアゾール環を介した 1,5-二座配位子を設計した。チアゾール環は電子受容性部位であることから、LUMO の低下とそれに伴う長波長吸収・発光を期待している。まず始めにチアゾール環の 2 位と 5 位アミノ基上に様々なアリール基を導入した新しいタイプの含窒素二座配位子を合成し、それを用いたホウ素錯体も導いた(式 1)。また、合成したホウ素錯体の光物性の詳細についても述べる。



1) Potopnyk, M. A.; Volyniuk, D.; Luboradzki, R.; Ceborska, M. Hladka, I.; Danyliv, Y.; Grazulevicius, J. V. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 6060.

Modified Synthesis of Iododihydropyrrole by Iodine-mediated Cyclization

(Graduate School of Engineering, Chiba University, Mitsui Chemicals, Inc.)

○Ryohei Nakada, Motohiro Akazome, Shoji Matsumoto

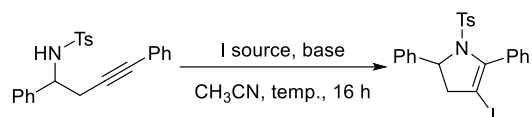
Keywords: Iodine-mediated Cyclization; Iododihydropyrrole; Lithium Carbonate; 4-Amino-1-butyne; Modification

Development of the synthesis of iodine-containing compounds is important under environmentally benign and inexpensive conditions. Ding and co-workers reported that iododihydropyrroles were obtained by the reaction of *N*-tosyl-4-amino-1-butyne with iodine and potassium carbonate in the presence of silver acetate,¹⁾ which is somewhat expensive. Herein, we will report the simple methods without silver acetate.

We examined the reaction of *N*-tosyl-4-amino-1-butyne without silver acetate (Table 1). Iodine monochloride was not a suitable source of iodine (Entries 1 and 2). The yield was improved with 3 equivalents of iodine under reflux conditions (Entries 3-8). Using lithium carbonate as the base, the yield was significantly improved (Entry 10). Those reaction conditions exceeded the yield of the reported method (69%).¹⁾

We also examined the substituent effect on triple bond (Scheme 1). The excellent yield was obtained in *m*- and *p*-substituents whereas the *o*-substituent gave low yield. Both electron-donating (Me) and electron-withdrawing (CF₃) substituents gave the good yield. But the complex mixture was obtained in the case of Ph substituent on nitrogen atom instead of Ts group. It suggests that the achievement of the iododihydropyrrole formation is strongly influenced by the substituent on nitrogen atom.

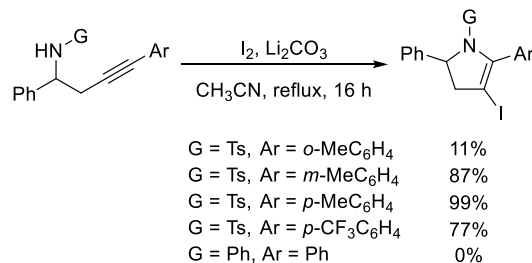
Table 1



Entry	I source (x equiv.)	Base	Temp.	Yield (%) ^{a)}
1	ICI (3.0)	NaHCO ₃	r.t.	trace
2	ICI in aq. HCl (3.0)	NaHCO ₃	r.t.	0
3	I ₂ (3.0)	NaHCO ₃	r.t.	60 ^{b)}
4	I ₂ (3.0)	NaHCO ₃	50 °C	71
5	I ₂ (3.0)	NaHCO ₃	reflux	72
6	I ₂ (1.0)	NaHCO ₃	reflux	51
7	I ₂ (2.0)	NaHCO ₃	reflux	61
8	I ₂ (4.0)	NaHCO ₃	reflux	49
9	I ₂ (3.0)	K ₃ PO ₄	reflux	34
10	I ₂ (3.0)	Li ₂ CO ₃	reflux	90
11	I ₂ (3.0)	Na ₂ CO ₃	reflux	68
12	I ₂ (3.0)	K ₂ CO ₃	reflux	45
13	I ₂ (3.0)	CS ₂ CO ₃	reflux	53

a) Determined by the integration of ¹H NMR using hydroquinone dimethyl ether as an internal standard. b) Isolated by column chromatography.

Scheme 1



1) Ding, C. H.; Dai, L. X.; Hou, X. L. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9586–9593.

重水素化インドール誘導体の実用的合成

(神奈川大学¹) ○荒井 一輝¹・山田 健¹・中川 理絵¹・岡本 専太郎¹

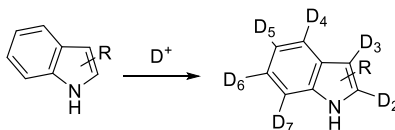
Practical Synthesis of Deuterium Labeled Indoles (*Kanagawa University*¹) ○Kazuki Arai,¹ Takeshi Yamada,¹ Rie Nakagawa,¹ Sentaro Okamoto¹

Deuterated organic compounds are widely used as a tool for analysis of reaction mechanism and metabolism of drugs. We have recently reported synthesis of deuterated auxin and its derivatives. However, the synthesis required multi-steps and it has drawback of decrease of deuterium incorporation. Based on considering the mechanism, we developed facile method for deuteration of various indole compounds under appropriate acidic condition. C-3-Substituted indole, such as IAA and IBA, could be deuterated by heating in 20% D₂SO₄/CD₃OD. On the other hand, heating with CD₃CO₂D was adopted for deuteration of C-3-nonsubstituted indole.

Keywords : Deuteration; Indole derivative

重水素化合物は、有機化合物の代謝や化学反応機構の解明などで、幅広く用いられている。我々は、これまでに植物成長ホルモンであるインドール酢酸(IAA)とインドール酪酸(IBA)の重水素化体の合成を報告している¹。しかし、その工程数は長く、合成過程で重水素化率が低下した。そこで、重水素化率が低下する機構を考察し、様々なインドール化合物を簡便に重水素化する方法を見出したので報告する。

IAA や IBA のような 3 位置換インドールは、硫酸酸性条件下重メタノール中で加熱することにより、2 位から 7 位までが重水素化されたメチルエステル体が定量的に得られた。これらメチルエステル体は、水酸化リチウムで処理することにより、重水素化率を低下させることなく、望む重水素化 IAA, IBA を与えた。本手法は、トリプトファンにも適用したところ、対応する重水素化メチルエステル体が光学純度を保持して得られた。一方、この条件では 3 位に置換基を持たないインドールの場合は、複雑な混合物を与えた。様々な条件を検討したところ、重酢酸中で 150℃に加熱することにより、効率的に重水素化出来ることを見出した。



Substrate	Conditions ^a	Temp.	Time	Deuterium incorporation ^b	yield
IAA	20% D ₂ SO ₄ /CD ₃ OD	60℃	40h	96%	quant. ^d
IBA	20% D ₂ SO ₄ /CD ₃ OD	60℃	18h	97%	quant. ^d
Trp	20% D ₂ SO ₄ /CD ₃ OD	90℃	20h	96%	quant. ^d
2-Methylindole	CD ₃ CO ₂ D	150℃	110h	84% ^c	92%
5-Methylindole	CD ₃ CO ₂ D	150℃	110h	88%	56%
7-Ethylindole	CD ₃ CO ₂ D	150℃	110h	62%	87%

^a All reaction was performed in 0.1 M solution. ^b Average at D2-D7. ^c C2-methyl group was deuterated (97% D-incorporation). ^d Isolated yield of methyl esters.

¹ 山本春佳, 島田美咲, 山田健, 中川理絵, 岡本専太郎, 日本化学会年会(2019), 講演番号 2PC-029

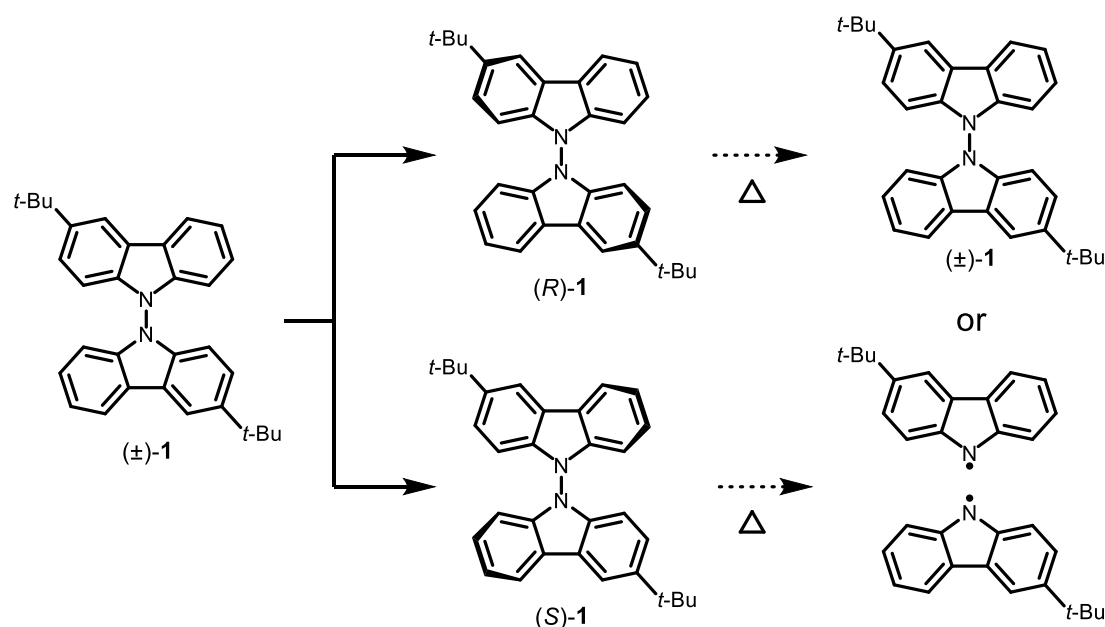
The elucidation for thermal stability in atropisomers of substituted carbazole dimer linked by N-N bond

(¹Graduate School of Pharmacy, Keio University ²Graduate School of Engineering, Osaka University, ³Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology) ○ Toshifumi Kobayashi¹, Fumitaka Ishiwari², Takanori Fukushima³, Kengo Hanaya¹, Takeshi Sugai¹, Shuhei Higashibayashi¹

Keywords: Axial chirality; Atropisomer; Bicarbazole; Optical resolution; Racemization

Among many biaryl compounds with axial chirality, only two biaryl compounds with axial chirality linked by a N-N bond have been reported to date. The stability of the axial chirality of these N-N linked biaryl compounds has not been precisely understood yet. In addition, it is known that this class of compounds undergoes thermal decomposition through N-N bond cleavage. In this study, we elucidated the thermal stability of axial chirality of substituted carbazole dimer and the decomposition through N-N bond cleavage by experiment and DFT calculation.^[1]

Racemic 9,9'-bicarbazole (**1**) was resolved by HPLC with chiral stationary phase. The enantiomerically enriched (*R*)-**1** and the decomposition of (\pm)-**1** were investigated at high temperature. The energies of racemization and cleavage were also evaluated by DFT theory [B3LYP/6-31G(d)]. The results will be presented in detail.



[1] T. Kobayashi, F. Ishiwari, T. Fukushima, K. Hanaya, T. Sugai, S. Higashibayashi, *Eur. J. Org. Chem.* doi.org/10.1002/ejoc.202001385

Reaction of *N*-Sulfonyl-1,2,3-Triazole with β -Diketone

(¹*Department of Applied Chemistry, Kobe City College of Technology*, ²*Advanced Course of Applied Chemistry, Kobe City College of Technology*) ○Takuya Koizumi,¹ Yuto Yabuuchi,² Yuki Sakai,¹ Taiga Fujimoto,¹ and Ryoto Itani¹

Keywords: 1,2,3-Triazoles; β -Diketones; Imino carbenoid; Rhodium catalyst

Imino carbenoids **I** derived from *N*-sulfonyl-1,2,3-triazoles **1** can undergo useful tandem reactions, because they have a nucleophilic imino group in addition to an electrophilic carbenoid moiety.^{1,2} In present study, we investigated that Rh(II)-catalyzed reaction of *N*-sulfonyl-1,2,3-triazoles **1** with various β -diketones **2**. Enaminone **3aa** and 2,3-fused pyrrole **4aa** were formed by any Rh(II)-catalyzed reaction of *N*-tosyl-1,2,3-triazole **1a** with cyclic diketone **2a** (Table 1, Entries 1–3). It was revealed that **3aa** was produced predominantly by more sterically hindered Rh₂(piv)₄ catalyst (Table 1, Entry 3). However, less sterically hindered Rh₂(OAc)₄-catalysed reaction gave preferentially **4aa** (Table 1, Entry 1). In addition, triazole skeleton-remained **5aa** and **5'aa** were obtained as major product by Rh(OAc)₄-catalyzed reaction and non-Rh(II) catalyzed reaction (Table 1, Entry 1 and 4). On the other hand, **5aa** and **5'aa** were not isolated by Rh₂(piv)₄-catalyzed or Rh₂(hex)₄-catalyzed reaction.

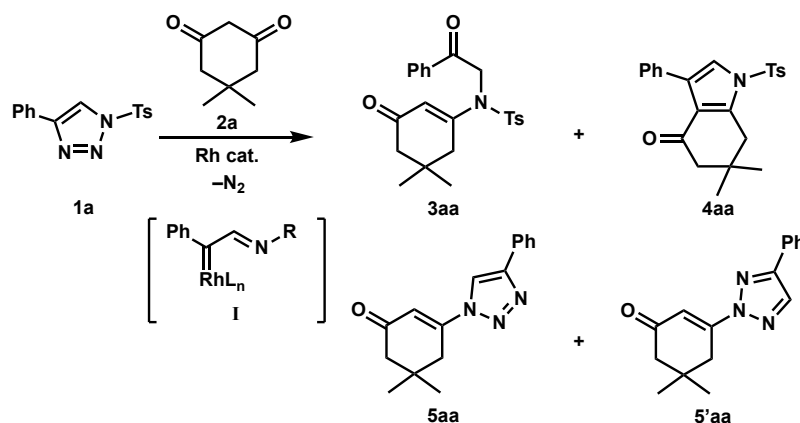


Table 1. Reaction of triazole **1a** with dimedone **2a** under various conditions^a

Entry	Rh cat.	Yield ^b (%)				Ratio	
		3aa	4aa	5aa	5'aa	3aa : 4aa	5aa : 5'aa
1	Rh ₂ (OAc) ₄	9	19	29	10	32 : 68	74 : 26
2	Rh ₂ (hex) ₄	39	8	–	–	83 : 17	–
3	Rh ₂ (piv) ₄	47	4	–	–	92 : 8	–
4	None	–	–	32	29	–	52 : 48

^aConditions: **1** (1.0 mmol), **2** (3.0 mmol), 4 Å MS (400 mg), and Rh(II) catalyst (2 mol%) were combined in toluene (5 ml) and stirred at 100 °C under an argon atmosphere.

^bIsolated yield.

1) a) Davies, H. M. L.; Alford, J. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 143, 5151. b) Gevorgyan, V.; Chattopadhyay, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 862. 2) a) Cheng, W.; Tang, Y.; Xu, Z.-F.; Li, C.-Y. *Org. Lett.* **2016**, 18, 6168. b) Mi, P.; Yuan, H.; Wang, H.; Liao, P.; Zhang, J.; Bi, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1289.

5-ヨードオキサゾールの新規合成反応開発とその誘導化

(千葉大理) ○齋藤 絢・東郷 秀雄

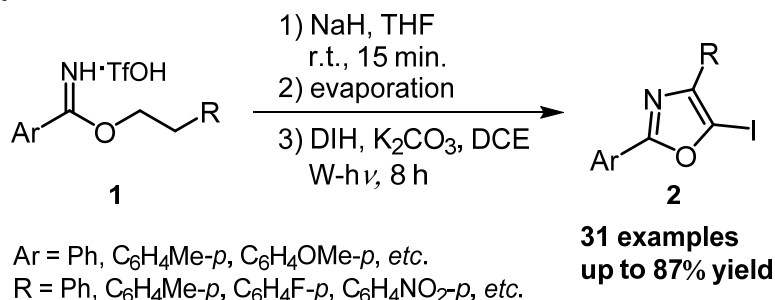
Novel Preparation of 5-Iodoxazoles and Derivatization

(Graduate School of Science, Chiba University) ○SAITO, Aya; TOGO, Hideo

Oxazoles are one of the most important nitrogen-containing heteroaromatics, since oxazole unit is contained in many biologically active natural products and pharmaceuticals. Moreover, oxazoles can be also used as versatile synthetic intermediates. However, most of those synthetic methods require transition metals, harsh reaction conditions or multi-step synthetic routes. Here, we have succeeded in one-pot preparation of 3-iodoxazole derivatives from imidates prepared from aromatic nitriles and alcohols, with iodine reagents under irradiation with a tungsten lamp, through radical cyclization of imino–nitrogen-centered radicals onto the aromatic ring. In addition, we have succeeded in transformation of 5-iodoxazoles into oxazole derivatives bearing other functional groups. So, detail results will be reported.

Keywords : Oxazole; DIH; Iminyl radical; One-pot reaction; Transition-metal free

代表的な含窒素芳香族複素環化合物であるオキサゾールは、薬理活性をもつ天然物や医薬品に見られる骨格で、医薬品や医薬品合成中間体として重要な化合物である。しかし、既存の合成法では遷移金属試薬や強酸条件、あるいは多段階工程を必要とするため、環境及び取り扱いの面で問題がある。そこで、我々は遷移金属等を用いることなく、ヨウ素の特性を利用した温和な条件下でのオキサゾール誘導体の新規合成法を検討した。本反応ではニトリルとアルコールから簡便に誘導できるイミデート **1** を出発物質とし、ヨウ素試薬存在下、光照射することにより、種々の 5-ヨードオキサゾール誘導体 **2** のワンポット合成に成功した。さらに、得られた 5-ヨードオキサゾールを様々な置換基を有する 3-置換オキサゾールに誘導化することに成功したので、その詳細を報告する。



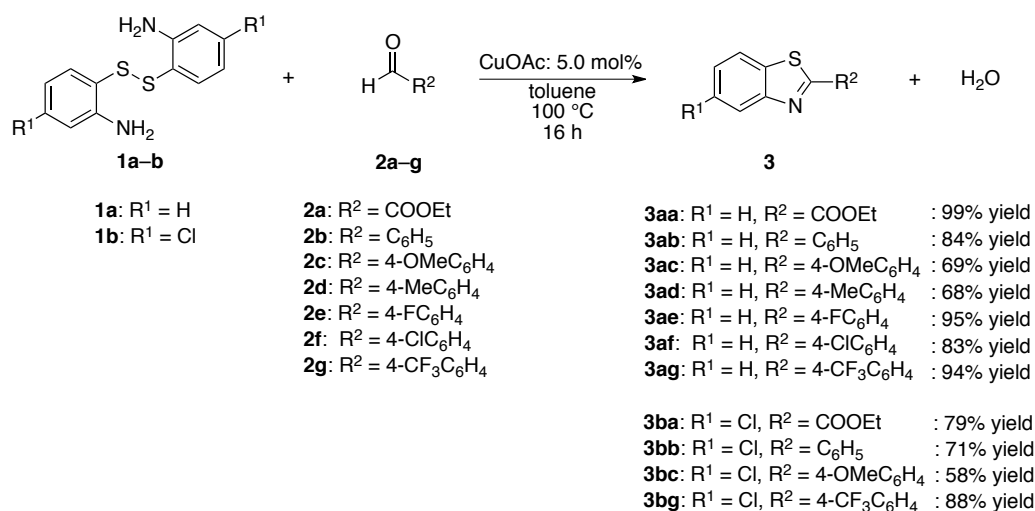
銅触媒による 2,2'-ジチオジアニリン類を用いたベンゾチアゾール誘導体の合成

(山形大院理工) ○南 桂介・皆川 真規

Preparation of Benzothiazole Derivatives from 2,2'-Dithiodianilines under Copper Catalyst
(Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University) ○Keisuke Minami,
Maki Minakawa

The synthesis of benzothiazole derivatives is important because of their diverse biological, pharmaceutical applications and interesting chemical properties. Here, we report that Cu-catalyzed reaction of 2,2'-dithiodianilines with aldehydes for the preparation of benzothiazole derivatives. Thus, the reaction of 2,2'-dithiodianiline (**1a**: 0.1 mmol) with ethyl glyoxylate (**2a**: 47% in toluene, 0.3 mmol) in the presence of copper acetate (I) (5.0 mol% on the base on 2,2'-dithiodianiline) at 100 °C for 16 h afforded benzothiazole **3aa** in 99% yield (Scheme 1). Under similar reaction conditions, the reaction of dithiodianilines **1a–b** with aldehydes **2a–g** also proceeded to form the corresponding benzothiazole derivatives (58–95% yield, 11 examples).
Keywords : Copper Acetate(I); Benzothiazole; 2,2'-Dithiodianiline; S-S bond cleavage

ベンゾチアゾール誘導体の合成は、その多様な生物的、製薬的用途、および興味深い化学的性質のため重要である。本研究では、銅触媒を用いたジチオジアニリン類とアルデヒド類によるベンゾチアゾール誘導体の合成について検討した。即ち、2,2'-ジチオジアニリン(**1a**: 0.1 mmol)とグリオキシル酸エチル(**2a**: 0.3 mmol)は、酢酸銅(I)(5.0 mol% on the base on 2,2'-dithiodianiline)存在下、100 °C、16 時間の反応条件でベンゾチアゾール誘導体 **3aa** を収率 99%で与えた (Scheme 1)。同様の触媒反応条件下、ジチオジアニリン **1a–b** とアルデヒド類 **2a–g** を用いた場合にも反応は進行し、対応するベンゾチアゾール誘導体を得た(58–95% yield, 11 examples)。



Scheme 1. Reaction of Dithiodianilines with Aldehydes Under CuOAc Catalyst

チアゾリウム型イオン液体触媒の不斉マイケル付加反応における基質選択メカニズムの解明

(大分大工¹・大分大理工²・近畿大工³)

○木村駿介¹・北岡賢³・石川雄一²・信岡かおる²

Studies on Mechanism of Substrate Selectivity in Asymmetric Michael Addition Reaction Using Thiazolium Ionic Liquid Catalysts (¹ Faculty of Engineering, Oita University, ² Faculty of Science and Technology, Oita University, ³ Faculty of Engineering, Kindai University)

○Shunsuke Kimura¹, Satoshi Kitaoka³, Yuichi Ishikawa², Kaoru Nobuoka²

Abstract

We have studied the chiral ionic liquid catalysts for the enantio selective synthesis. Among them, the pyrrolidine-thiazolium conjugated ionic liquid catalyst showed catalytic activity only for the aldehydes among the carbonyl compounds in the asymmetric Michael addition reaction. In order to elucidate the substrate specific mechanism and design effective catalysts, we investigated the effect of the pyrrolidine and thiazolium moieties of the catalyst on substrate specificity. **Keywords:** Ionic Liquids; Asymmetric Reaction; Substrate selectivity

不斉マイケル付加反応の触媒は、通常ケトンとアルデヒドの両方の基質に作用する。我々のグループはこれまでにピロリジン—チアゾリウム接合型イオン液体(*Fig. 1*)を合成し、不斉マイケル付加反応に用いたところ、アルデヒド選択的な触媒活性を示すことを明らかにした。本研究では、基質選択メカニズムの解明とより効果的な触媒デザインを目的に、ピロリジン部位とチアゾリウムをリンカーで接続せずに同様の反応を行い、どちらの部位が基質選択性を生み出すか明らかにする。そこで(*Fig. 2*)に示したチアゾリウム型イオン液体を合成し、ピロリジンや(L)-プロリンおよびその誘導体を添加した系でケトン、アルデヒドといった基質を用いた不斉マイケル付加反応(*Scheme 1*)を行ったので報告する。

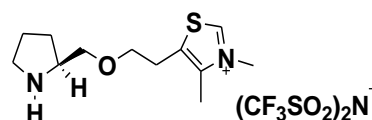


Fig.1 Thiazolium conjugated catalyst

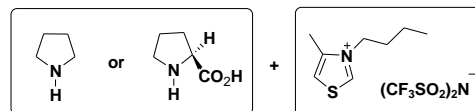
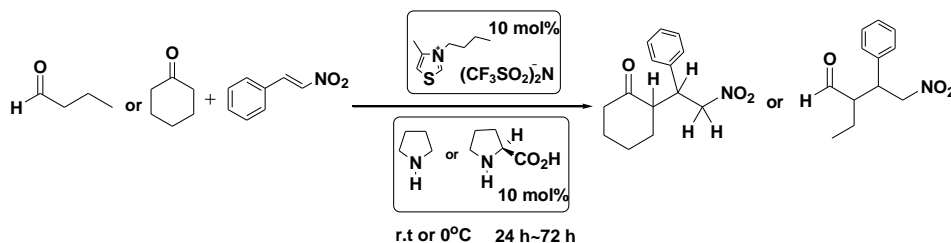


Fig.2 Thiazolium unconjugated catalyst



Scheme 1 Asymmetric Michael addition reaction using thiazolium unconjugated catalyst

単体ヨウ素を用いたヨード環化反応によるイソキノリン及びピロールの新規ワンポット合成法開発

(千葉大院理) ○成登大貴・柴崎香帆・東郷秀雄

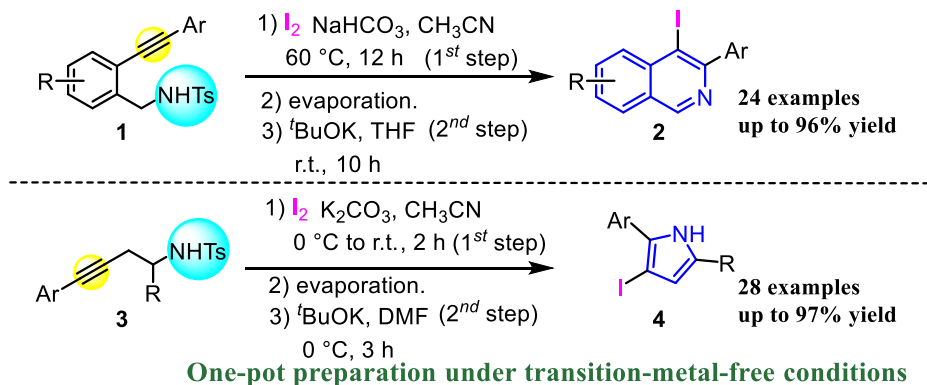
Novel One-Pot Preparation of 4-Iodoisoquinolines and 3-Iodopyrroles with I₂ via Iodocyclization

(Graduate School of Science, Chiba University) ○NARUTO Hiroki; SHIBASAKI Kaho; TOGO Hideo

Isoquinolines and pyrroles which are the typical nitrogen-containing heteroaromatics, are known as important units in pharmaceuticals and functional materials due to their broad range of biological activities and functional abilities. Here, we have succeeded in novel one-pot preparation of 4-iodoisoquinoline derivatives and 3-iodopyrrole derivatives from *o*-(1-alkynyl)benzylamine derivatives and 3-butynylamine derivatives with iodine through iodocyclization reaction, and then β -elimination of *p*-toluenesulfinate group. So, detail results will be reported.

Keywords : Isoquinoline; Pyrrole; Iodine; One-pot; Iodocyclization

イソキノリン及びピロールは、様々な生理活性や機能特性を有し、医農薬品や生理活性物質に含まれる重要な骨格として知られている。既存の合成法が抱える課題を解決するべく我々は、遷移金属を用いることなく、ヨウ素の特性を利用した温和な条件下でのイソキノリン誘導体及びピロール誘導体の新規合成法を検討した。つまり、*o*-(1-アルキニル)ベンジルアミン誘導体 **1** 及び 3-ブチニルアミン誘導体 **3** と単体ヨウ素によるヨード環化反応、続く ^tBuOK を用いた E2 反応により、4-ヨードイソキノリン **2** 及び 3-ヨードピロール **4** の新規ワンポット合成を達成した。さらに、ヨウ素部位を各種誘導化することにも成功した。



アリール 2-ヨードフェニルケトンから 1,3-ジアリールイソキノリンの新規合成法開発

(千葉大院理) ○柴崎 香帆・東郷 秀雄

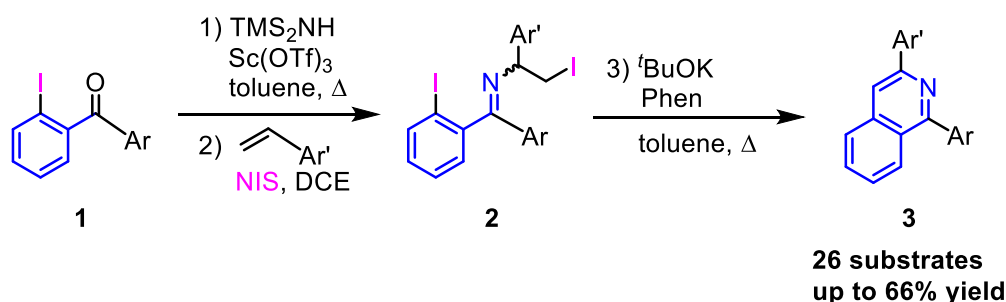
Novel Preparation of 1,3-Diarylisquinolines with Aryl 2-Iodophenyl Ketones

(Graduate School of Science, Chiba University) ○Kaho Shibasaki, Hideo Togo

Isoquinolines are important units, especially for pharmaceuticals and functional materials due to their broad range of biological activities and functional properties. Therefore, the synthetic methods of these important units had been studied for a long time, and reported. However, these synthetic methods often use starting materials that are difficult to synthesize. Here, we have succeeded in novel and efficient preparation of 1,3-diarylisquinolines from aryl 2-iodophenyl ketones through formation of ketimines and *N*-(1-aryl-2-iodoethyl)ketimines with styrene and iodine reagents, SET reaction with ^tBuOK, and 6-*endo-trig* cyclization. This reaction is efficient method for synthesizing isoquinolines from simply prepared materials, and is a useful method. Those details will be reported.

Keywords: Isoquinoline; Iodine; Ketimine; Styrene; Single electron transfer

イソキノリンは幅広い生理活性や機能特性を有することから、多くの医薬品や機能性材料に用いられている重要な骨格である。したがって、イソキノリンの効率的な合成法の開発は極めて重要な研究である。これまでに数多くのイソキノリンの合成研究が行われてきたが、合成の容易な原料からの効率的な合成法は極めて限られている。そこで今回我々はアリール 2-ヨードフェニル ケトン **1** を出発物質とし、対応するイミンに誘導した後、スチレンとヨウ素試薬を作用させることで付加体 **2** を形成し、最後に ^tBuOK による一電子移動と 6-*endo-trig* 環化を伴うラジカル環化反応により 1,3-ジアリールイソキノリンの新規合成法開発に成功した。本手法は、合成容易な原料からイソキノリンへの効率的な合成法であり、有益な手法といえる。



参考文献

K. Shibasaki and H. Togo, *Tetrahedron.*, **2021**, 79, 131864 (1-10).

Beckmann 転位反応を用いた 6-位置換フェナンスリジン誘導体の新規合成法開発

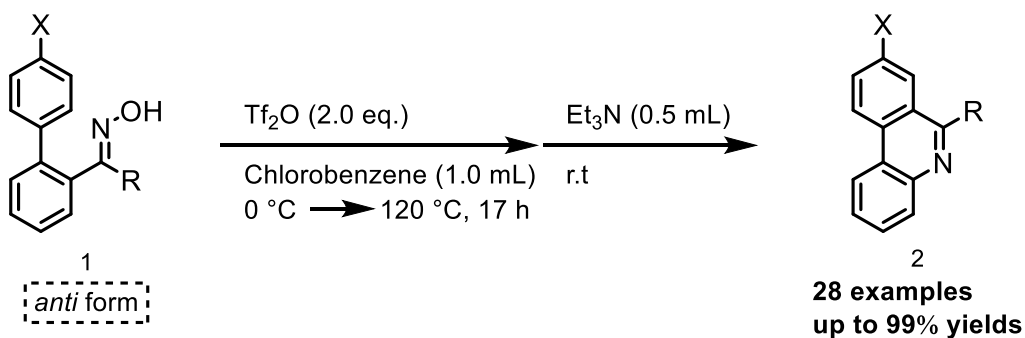
(千葉大院理) ○中村 航平・森山 克彦・東郷 秀雄

Novel Preparation of 6-Substituted Phenanthridines Through the Beckmann Rearrangement
(Graduate School of Science, Chiba University) ○NAKAMURA, Kohei; MORIYAMA, Katsuhiko; TOGO, Hideo

Phenanthridines are important units in pharmaceuticals and natural products due to a broad range of biological activities and functional abilities. Here, we have succeeded in one-pot preparation of 6-substituted phenanthridines through the Beckmann rearrangement and cyclization from the reactions of *anti* *o*-biphenyl ketoximes with trifluoromethanesulfonic anhydride. We also succeeded in derivatization using the obtained phenanthridines. So, detail results will be reported.

Keywords : *Phenanthridine; Beckmann rearrangement; Cyclization; Transition-metal free; One pot*

フェナンスリジンは幅広い生理活性や機能特性を有するため、多くの医薬品や機能材料等に含まれる重要な骨格である。今回、我々は *anti* *o*-ビフェニルオキシムに無水トリフルオロメタンスルホン酸(Tf₂O)を作用させ、Beckmann 転位を伴った環化反応により、ワンポットで 6-位置換のフェナンスリジンが合成できることを見出した。また、得られたフェナンスリジンの誘導化にも成功したので、その詳細を報告する。



DIH を用いた 6-位置換及び 6-位無置換のフェナンスリジン誘導体の新規合成法開発と誘導化

(千葉大院理) ○谷内 溪・東郷 秀雄

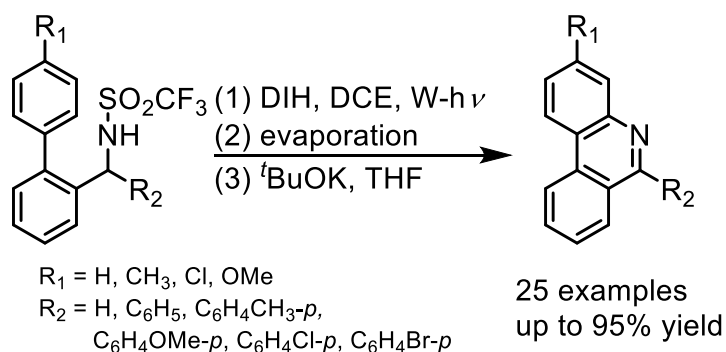
Novel Preparation of 6-Substituted and 6-Unsubstituted Phenanthridines Using DIH and Its Derivatization

(Graduate School of Science, Chiba University) ○YANAI, Kei; TOGO, Hideo

Nitrogen-containing heteroaromatics, such as phenanthridine, are important units in pharmaceuticals, natural products, and functional materials due to a broad range of biological activities and functional abilities. Here, we have succeeded in one-pot preparation of 6-substituted and 6-unsubstituted phenanthridines phenanthridines by reacting *N*-(*o*-biphenylmethyl)trifluoromethanesulfonamides with 1,3-diiodo-5,5-dimethylhydantoin (DIH) under irradiation with a tungsten lamp to construct a heterocyclic ring, followed by the addition of a base to eliminate the sulfonyl group. We also succeeded in derivatization using the obtained phenanthridines. So, we report its details.

Keywords : Phenanthridine; Iodine; Radical; Transition-metal free; Onepot

フェナンスリジンなどの含窒素芳香族化合物は、幅広い生理活性や機能性を有することから、多くの医薬品や天然物、及び機能材料に含まれている重要な骨格である。ここで我々は、光照射条件下で *N*-(*o*-ビフェニルメチル)トリフルオロメタンスルホンアミド誘導体に 1,3-ジヨード-5,5-ジメチルヒダントイン (DIH) を作用させ、続く塩基による脱スルホニル化により、ワンポットで 6-位置換及び 6-位無置換のフェナンスリジンを合成することに成功した。また、得られたフェナンスリジンを用いた誘導化にも成功したので、その詳細を報告する。



リボフラビン誘導体を有機光触媒として用いるベンジルアミンとフェニレンジアミンの酸素酸化的ベンゾイミダゾール環形成反応

(島根大総合理工) ○塩貝 雄太・飯田 拓基

Aerobic Oxidative Benzimidazole Ring Formation from Benzylamine and Phenylenediamine Using Riboflavin Derivative as an Organophotocatalyst (*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*) ○Yuta Shiogai, Hiroki Iida

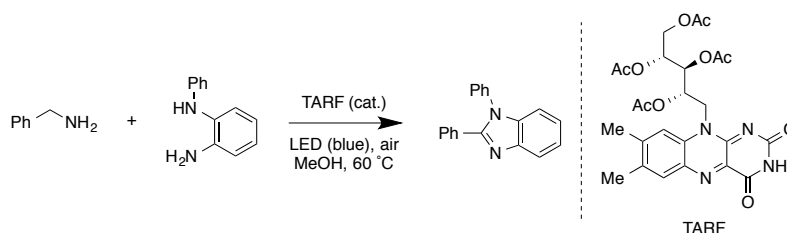
Benzimidazole is a privileged heterocyclic structure which is found in biologically active pharmaceuticals and natural products. For the synthesis of benzimidazoles, the oxidative imidazole ring formation of benzylamines and *o*-phenylenediamines is recognized as a simple and environmentally friendly approach, but the successful examples have been scarcely reported. Riboflavin (vitamin B₂) and its derivatives are known to function as an organophotocatalyst promoting dehydrogenative oxidation of alcohols, amines, and thiols. In this work, we developed a novel aerobic oxidative imidazole ring formation using a riboflavin derivative as an organophotocatalyst, thus provided a green synthesis of benzimidazoles driven by visible light and molecular oxygen.

Keywords : Flavin; Aerobic Oxidation; Benzimidazole; Photocatalyst; Organocatalyst

リボフラビン(ビタミンB₂)は酸化還元能を示す天然由来のπ共役系有機分子である。可視光領域に吸収を有するためその誘導体は光触媒として働き、アルコールやアミンや、チオールの酸素酸化(脱水素)反応を進行させることが報告されている^[1,2]。一方、ベンゾイミダゾールは医薬品や天然物にしばしば見られる重要なヘテロ環構造の一つである。高効率で環境負荷の低いベンゾイミダゾールの合成法として、ベンジルアミンと *o*-フェニレンジアミンを用いた酸素酸化的な環形成反応による手法が知られているが、金属触媒を用いるものに限定されていた^[3]。

これらの背景をもとに本研究では、有機フラビン触媒の光触媒能を活用し、メタルフリー条件下で可視光照射と分子状酸素により進行する新しいベンゾイミダゾール合成法の開発を目指し検討を行った。その結果、リボフラビン誘導体(TARF)を触媒として使い、青色 LED による可視光照射下、空气中で反応させたところ、ベンジルアミンと *o*-フェニレンジアミンの酸化的カップリングが効率よく進行し、対応するベンゾイミダゾールが

生成することを見出したので報告する。



- 1) a) R. Lechner, S. Kümmel, B. König, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, 9, 1367. b) A. H. Tolba, F. Vávra, J. Chudoba, R. Cibulka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 1579.
- 2) M. Oka, D. Katsube, T. Tsuji, H. Iida, *Org. Lett.*, **2020**, 22, 9244.
- 3) K. M. H. Nguyen, M. Langeron, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 12606.

イミダゾピリジン型イオン液体の合成と蛍光特性

(近畿大工¹・大分大理工²) ○野添 稜¹・信岡 かおる²・北岡 賢¹

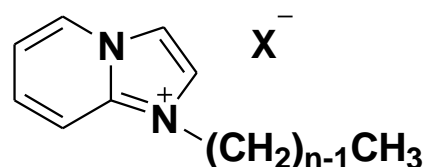
Preparation and fluorescent properties of imidazopyridine based ionic liquids (¹Faculty of Engineering, Kindai University, ²Faculty of Science and Technology, Oita University) ○Ryo Nozoe,¹ Kaoru Nobuoka,² Satoshi Kitaoka,¹

In this study, ionic liquids based on imidazopyridine as fluorescent molecule was prepared. A mixture of Imidazo[1,2-a]pyridine and 1-bromodecane was heated at 100°C, [C₁₀Impy][Br] as solid at r.t. was obtained 90% yield. [C₁₀Impy][NTf₂](73%, liquid), [C₁₀Impy][BF₄](62%, solid), [C₁₀Impy][N(CN)₂](96%, liquid) were obtained through the subsequent metathesis reaction. The fluorescent properties of these ionic liquids in acetonitrile solution were investigated.

Keywords : Ionic Liquids; Green Chemistry; Fluorescent

イミダゾピリジンは、イミダゾールとピリジンが縮合した構造を持ち、10π電子で、共役系が広い長波長の蛍光を発する。イミダゾピリジンには2つの窒素が存在するが、イミダゾール環の窒素上の非共有電子対は、共役に関係しておらず、ハロゲン化アルキルによる4級化でイオン液体化される可能性がある。本研究では、蛍光分子であるイミダゾピリジンをイオン液体化することで新規液体蛍光材料の開発を目指した。

イミダゾ[1,2-a]ピリジンにブromoアルカンを混合し、100°Cで加熱し[C₄Impy][Br](99%)、[C₆Impy][Br](87%)、[C₈Impy][Br](90%)、[C₁₀Impy][Br](90%)を得た。続くアニオン交換により[C₄Impy][NTf₂](94%)、[C₆Impy][NTf₂](91%)、[C₈Impy][NTf₂](82%)、[C₁₀Impy][NTf₂](73%)、[C₁₀Impy][BF₄](62%)、[C₁₀Impy][N(CN)₂](96%)を得た (Fig.1)。[C_nImpy][Br](n=4,6,8,10)、[C_nImpy][NTf₂](n=4,6,8)、[C₁₀Impy][BF₄](Mp:54°C)は、室温において固体であったのに対して、[C₁₀Impy][NTf₂]、[C₁₀Impy][N(CN)₂]は室温において粘性の高い液体であった。炭素数10の長鎖アルキル鎖の導入と、アニオンへのフッ素やシアノ基などの電子求引性基導入により、室温で液体のイオン液体が得られることが明らかとなった。これらイミダゾピリジン型イオン液体のアセトニトリル溶媒(5.0×10⁻⁵ M)の蛍光スペクトルは、イオン化していないイミダゾ[1,2-a]ピリジンと比較すると、蛍光強度が増加し、短波長シフトすることが明らかになった。また、アニオン種の違いで蛍光強度が異なることが分かった。講演では、イオン液体の基礎物性の比較や、蛍光挙動に関する詳細を発表する。



[C_nImpy][X]
n=4,6,8,10
X=Br,NTf₂,BF₄,N(CN)₂

Fig. 1 [C_nImpy][X]の構造式

酸性深共晶溶媒を反応溶媒としたテトラフェニルポルフィリン合成法の開発

(近畿大工¹・大分大理工²) ○本廣 真穂¹・信岡 かおる²・北岡 賢¹

Tetraphenylporphyrin preparation in the Acidic deep eutectic solvents (¹*Faculty of Engineering, Kindai University*, ²*Faculty of Science and Technology, Oita University*) ○Maho Motohiro,¹ Kaoru Nobuoka,² Satoshi Kitaoka¹

Tetraphenylporphyrin, TPP is prepared in propionic acid as solvent and acidic catalysis. In this case, a large amount of acid waste is generated after the reaction. Herein, we report the use of acidic deep eutectic solvents as green reaction media for the TPP preparation instead of propionic acid. Pyrrole and benzaldehyde were added to the acidic deep eutectic solvents, [C₄mim][Cl]:oxalic acid(1:1, 1:2) at 120 °C. After heating at 120°C for 60min, the TPP can be obtained at 7 % yield.

Keywords : Deep Eutectic Solvents; Green Chemistry; Porphyrin

テトラフェニルポルフィリン (TPP) は通常プロピオン酸中で合成されるが、反応後に大量の廃酸が生ずる。本研究室ではプロピオン酸の代わりに酸性イオン液体 [HC₄mim][CF₃CO₂] を反応溶媒とすることで好環境的 TPP 合成を報告した¹⁾。

本研究では、イオン液体と似た性質を持ち、なおかつ簡単に安価に合成可能な深共晶溶媒(DES)を用いて TPP 合成を試みた(Fig.1)。実験には、[C₄mim][Cl]とシュウ酸を 1:1, 1:2, 2:1 の割合で混合した酸性 DES を使用した。[C₄mim][Cl]:oxa(1:1,2:1)中では、TPP は 7%の収率で生成した(Table 1)。これはイオン液体[HC₄mim][CF₃CO₂]を用いたときと同等の収率であった。発表では、詳細を報告する。

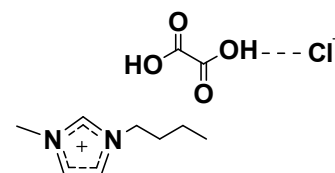


Fig.1 [C₄mim][Cl]:oxa (1:1,1:2,2:1)の構造

Table 1.[C₄mim][Cl]:oxa 中での TPP 合成

		Solvent	Yield. /%
		[C ₄ mim][Cl]:oxa (2:1)	7
		[C ₄ mim][Cl]:oxa (1:1)	7
		[C ₄ mim][Cl]:oxa (1:2)	0.9
		[HC ₄ mim][CF ₃ CO ₂]	10

1) S. Kitaoka, K. Nobuoka, R. Hirakawa, K. Ihara, Y. Ishikawa, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 11, 1397-1399.

縮環部位に置換基を持つ Tetrabenzoporphyrin の合成

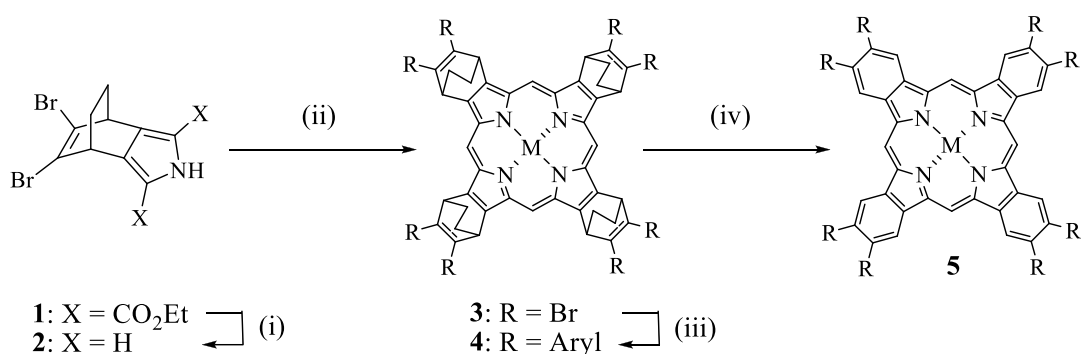
(宇都宮大工) ○堀越 健太・朝倉 峰成・六本木 誠・伊藤 智志

Synthesis of tetrabenzoporphyrins with substituents at fused rings (*Faculty of Engineering, Utsunomiya University*) ○Kenta Horikoshi, Minenari Asakura, Makoto Roppongi, Satoshi Ito

Tetrabenzoporphyrins (BPs) are functional organic materials because of BPs have absorption in the near infrared region and semiconducting properties. Synthesis of BPs with substituents at fused rings are difficult due to low reactivity of raw materials with substituents. Therefore, we established simple synthetic method to prepare BPs. The octabromoCP **3** was synthesized via bromination of the bicyclopyrrole,^[1] followed by cyclization. BPs were synthesized by coupling reaction of the octabromoCP **3**, followed by *retro* Diels-Alder reaction.

Keywords : Tetrabenzoporphyrin, coupling reaction

テトラベンゾポルフィリン (BP) は近赤外領域に強い吸収を持ち、優れた半導体特性を示すことから有望な機能性有機化合物である。当研究室では置換基を有するビスクロピロール^[1]を用いることで、縮環部位に 8 つの置換基を持つ BP 類の合成に成功している。しかし、置換ビスクロピロールの合成に手間がかかること、置換基によりビスクロピロールの溶解性が低下することなど合成上の問題点が数多くあった。そこで、臭素二置換ビスクロピロールから臭素 8 置換 CP **3** を合成し、ボロン酸とのカップリング反応、加熱による *retro* Diels-Alder 反応を経ることで、縮環部位に 8 つの置換基を持つ BP 類の効率的合成法の開発に成功した。



Scheme. Synthesis of tetrabenzoporphyrins with substituents at fused rings: (i) NaOH LiOH•H₂Oethylene glycol, 160 °C, 2 h; (ii) Formaldehyde, BF₃•Et₂O, then DDQ, CHCl₃, rt (iii) Boronic acid, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, THF/H₂O = 7/3, reflux; (iv) 250 °C, 3 h

[1] S. Ito, M. Tobata, M. Asakura, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, L. Sakamoto, S-p. Ito, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.*, **58**, 4141-4144 (2017)

芳香族性を有するノルコロールリン錯体の合成研究

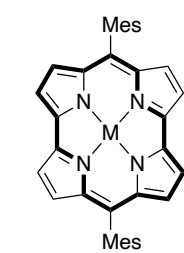
(京大化研) ○順井 裕太・水畑 吉行・時任 宣博

Synthetic Studies of an Aromatic Norcorrole Phosphine Complex (Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Yuta Jun-i, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh

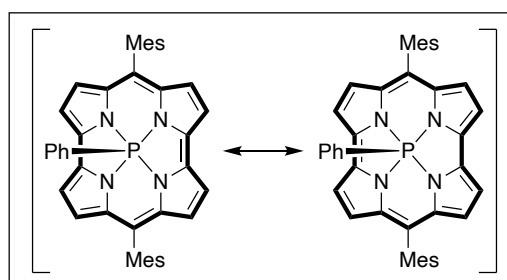
Porphyrinoids have been attracted much attention due to their variable and fascinating properties of aromaticity or antiaromaticity depending on the number of electrons in their π -conjugated systems. In particular, norcorrole, which has generally 16-electron π -system, is known as an antiaromatic compound, and recently various norcorrole derivatives were reported.^{1,2)} However, almost all reported norcorrole complexes are isolated as transition metal complexes, and the properties of norcorrole main-group element complexes have been hardly investigated. We report here the synthetic studies of norcorrole phosphine complex as the first example of the norcorrole main-group element complex. Interestingly, it was suggested that this phosphine complex has aromaticity, in contrast to the reported antiaromatic norcorroles. This aromaticity results from the peripheral 18π -system consist of two methine carbons and four amine-type pyrrole units due to the formally pentavalent phosphorus center.

Keywords : Porphyrinoid; Phosphorus; Aromaticity

ポルフィリノイドは π 共役系に含まれる電子数により芳香族・反芳香族性が発現し、それぞれ興味深い物性を示すため、広く研究がなされてきた。中でもノルコロールは、一般的にはポルフィリンより 2 電子少ない 16π 共役系を有する反芳香族化合物として知られる化合物であり、近年その錯体をはじめ種々合成・単離がなされている^{1,2)}。しかしながら、ノルコロール錯体の合成例のほとんどは遷移金属錯体に限られており、典型元素錯体がもたらす物性には、依然として未解明な部分が多い。今回我々は、初の典型元素錯体としてノルコロールリン錯体の合成に取り組んだ。興味深いことに、従来のノルコロール誘導体が示す反芳香族性と異なり、このリン錯体では芳香族性の発現が示唆された。この芳香族性は、中心リン原子が形式的に 5 価となることで、2 つのメチン炭素と 4 つのアミン型ピロール部位からなる周辺 18π 共役系の寄与が表れたことに由来するものと考えられる。



M = Ni^{II}, Cu, Pd, H₂²⁾
16 π -Antiaromatic



This Work
18 π -Aromatic

1) T. Ito, Y. Hayashi, S. Shimizu, J.-Y. Shin, N. Kobayashi, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8542–8545.

2) T. Yonezawa, S. A. Shafie, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11822–11825.

キラル塩形成によるニコチンアミド誘導体の動的軸不斉制御

(千葉大院工¹・千葉大工²) 中村拓海¹・○穂坂桃香¹・鶴崎弘紀²・吉田泰志¹
・三野 孝¹・坂本昌巳¹

Dynamic Control of Axial Chirality of Nicotinamides by Chiral Salt Formation (¹ Graduate School of Engineering, Chiba University, ² Faculty of Engineering, Chiba University)

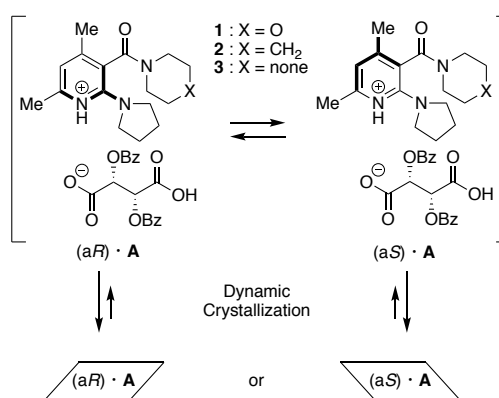
Takumi Nakamura,¹ ○Momoka Hosaka,¹ Hiroki Turusaki,² Yasushi Yoshida,¹ Takashi Mino,¹ Masami Sakamoto¹

Dynamic crystallization is an excellent method for obtaining one-handed stereoisomer by crystallization under isomerization conditions.¹⁾ We previously reported total optical resolution by dynamic crystallization of nicotinamides forming conglomerate.²⁾ Now, we investigated crystallization-induced diastereomer transformation for oily nicotinamides to control the axial chirality by chiral salt formation with optically active dibenzoyl tartrate.

Keywords : Axial chirality; Nicotinamide; Total optical resolution; Dynamic crystallization; Racemization

動的結晶化法は、結晶を形成する基質を異性化条件下で結晶化させるだけで、一方のエナンチオマーに収束させる手法である。我々は以前の研究で、コングロメレートを形成するニコチンアミド誘導体の動的結晶化による完全光学分割を報告した。¹⁾ 本研究では、液体のニコチンアミド誘導体をキラルな酒石酸誘導体と塩を形成させることで動的結晶化に適用し、不斉軸の制御を目的とした。²⁾

少量の溶媒中、ニコチンアミドと L-DBTA をそれぞれ 1:1 の割合で加えて、結晶性の塩を形成し、封管にて、少量のヘキサンまたはクロロホルム、カラスビーズとともに懸濁・撹拌を続けた。その後、得られた塩から L-DBTA を除き、ニコチンアミドの光学純度を測定した結果、最高 95% ee の結晶が得られた。また、**1**, **2** は L-DBTA を 2 当量加えて、同様に数日間、懸濁・撹拌を続けたところ、1:1 の塩とは逆の立体配座に収束した。以上のように、種々の軸不斉ニコチンアミドに動的結晶化を適用することで、結合軸の回転を制御し、それぞれの鏡像異性体を選択的かつ簡便に得る手法の開発に成功した。



Scheme 1. Dynamic diastereoselective crystallization of nicotinamide salts.

1) M. Sakamoto *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 8, 1001-1005.

2) M. Sakamoto *et al.*, *Molecules.*, **2013**, 18, 14430-14447.

Influence on Counter Anion of Cyclic Thioamidium Salts by Introduction Oxygen Functional Substituent in Iodine-mediated Cyclization of *o*-Ethynylthiobenzamide

(Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Takuto Nagamatsu, Motohiro Akazome, Shoji Matsumoto

Keywords: Iodine-mediated Cyclization; Thiobenzamide; Cyclic Thioamidium Salt; Oxygen Functional Substituent; Triiodide

We have reported the formation of cyclic thioamidium salts using iodine-mediated cyclization reaction with *o*-ethynylthiobenzamides (Scheme 1) [1]. The cyclic compounds possess iodide (I^-) as a counter anion. But we also revealed the variation of counter anion (I^- and/or I_3^-) in the case of thiazole rings instead of thioamide moiety of **1** [2]. Herein we will report the reaction of the substrates with oxygen functional group on benzene ring of **1**.

When **1b** bearing methoxy group was treated with 1 mol-equivalent of I_2 , the cyclic thioamidium (**2b⁺**) was obtained as the precipitated in 65% yield with ratio of $I^- : I_3^- = 32 : 68$ as anion parts (Table 1, Entry 2). The yield and the ratio of anion were increased by using 2

mol-equivalent of I_2 (Entry 3). However, the ratio of counter anion decreased in the case of the substrate bearing acetoxy group (**1c**) (Entry 4). Thus, the ration of counter anion would be affected by the electronic character of the substituent. And the electron-donating substituents enhance the formation of the product with I_3^- counter anion. It would be caused by the stabilization ability of the substituent against the cyclic cation part. The structures of **2b⁺·I₃⁻** and **2c⁺·I⁻** were clarified by single-crystal X-ray analysis (Figure 1).

Scheme 1

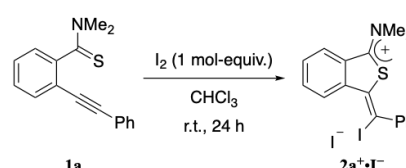


Table 1. Reaction of **1** with Iodine

Entry	Substrate	Equiv of I_2	Yield (%) ^{a)}
1	1a (R = H)	1.0	77% ($I^- : I_3^- = 100 : 0$)
2	1b (R = OMe)	1.0	65% ($I^- : I_3^- = 32 : 68$)
3	1b (R = OMe)	2.0	92% ($I^- : I_3^- = 7 : 93$)
4	1c (R = OAc)	1.0	81% ($I^- : I_3^- = 56 : 44$)

a) Yield and ration were determined by the estimation with weight of the precipitate and the elemental analysis.

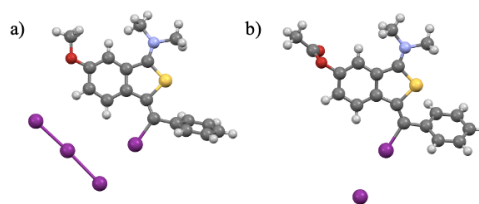


Figure 1. Single-crystal X-ray structures of a) **2b⁺·I₃⁻** and b) **2c⁺·I⁻**

[1] S. Matsumoto, D. Takada, H. Kageyama, M. Akazome, *Tetrahedron Lett.*, **55**, 1082 (2014).

[2] S. Matsumoto, R. Sumida, S. E. Tan, M. Akazome, *Heterocycles*, **93**, 755 (2018).

[P03-2pm] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

Sat. Mar 20, 2021 1:20 PM - 2:50 PM Area 3 (Online Meeting)

- [P03-2pm-01] Mizoroki-Heck Reaction in water using thermo-responsive polymer micelles
○Rikito Arai¹, Noriyuki Suzuki¹, Yuko Takeoka¹, Masahiro Rikukawa¹, Fu-yu Tsai² (1. Sophia University, 2. National Taipei University of Technology)
- [P03-2pm-02] Development of Environmentally-Benign Catalytic Enantioselective Michael Addition using β -Amido Allylboronate
Tetsuya Sengoku¹, ○Takuto Kajihara¹, Mari Inaba¹, Yuma Asano¹, Hidemi Yoda¹ (1. Shizuoka University)
- [P03-2pm-03] Development of new synthetic method for lactam derivatives based on amide allylation.
Tetsuya Sengoku¹, ○Ayaka Takano¹, Hidemi Yoda¹ (1. Shizuoka University)
- [P03-2pm-04] Development of catalytic enantioselective amide allylation of imine derivatives in water
Tetsuya Sengoku¹, ○Mitsuo Wada¹, Wataru Anze¹, Hidemi Yoda¹ (1. Shizuoka University)
- [P03-2pm-05] Efficient synthesis of bay-monobrominated perylene diimides
Keisuke Fujimoto¹, Kentaro Uchida¹, Mayuko Nakamura¹, ○Masaki Takahashi¹ (1. Shizuoka University)
- [P03-2pm-06] Total Optical Resolution of Succinimides using Crystal Chirality
Kazutaka Sanada¹, Kazuki Nishihata¹, Yasushi Yoshida¹, Takashi Mino¹, Shinichi Suzuki², ○Masami Sakamoto¹ (1. Chiba University, 2. Yokohama University of Pharmacy)
- [P03-2pm-07] *tert*-Butyltetramethylguanidine-Promoted Synthesis of Butyl Carbamate from Ammonium Carbamate and Butyl Bromide
○Masatoshi Mihara¹, Taiga Nozaki², Kengo Hyodo², Takeo Nakai¹, Takatoshi Ito¹ (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2. Faculty of Science and Engineering, Kindai University)
- [P03-2pm-08] Three Components Condensation Reaction of 1-Methylamino-2,4-bis(trifluoroacetyl)naphthalene with Aldehydes and Aqueous Ammonia: Synthesis of Novel Fluorine-Containing Dihydrobenzoquinazolines
Souma Nakagawa², ○Etsuji Okada¹ (1. Graduate School of Engineering, Kobe University, 2. Faculty of Engineering, Kobe University)
- [P03-2pm-09] Synthesis of Novel Fluorine-Containing Dihydrobenzoquinazolines Starting from 1-Methylamino-2-trifluoroacetylnaphthalene
○Mayuko Nozawa¹, Souma Nakagawa¹, Etsuji Okada² (1. Faculty of Engineering, Kobe University, 2. Graduate School of Engineering, Kobe University)
- [P03-2pm-10] A Facile Synthetic Method for Novel Trifluoromethylated Dihydrobenzoquinazolines
○Takumi Mitsuhashi¹, Souma Nakagawa¹, Etsuji Okada² (1. Faculty of Engineering, Kobe University, 2. Graduate School of Engineering, Kobe University)

- [P03-2pm-11] Construction of consecutive tetra-substituted stereogenic centers by asymmetric oxazolones addition reaction to 2*H*-azirines
 ○Kazuki Fujita¹, Masataka Miura¹, Shuichi Nakamura¹ (1. Nagoya Institute of Technology)
- [P03-2pm-12] Development of Regioselective Catalyst Using Hydrogen Bonding between Amides
 ○Joto Yabe¹, Nobuhiro Kihara¹ (1. Kanagawa university)
- [P03-2pm-13] Inclusion Behavior of Unsaturated Thiacyclopentanes possessing Benzene Rings and *cis*-Double Bonds with Fullerenes
 ○Mizuki Takasugi¹, Kazunori Hirabayashi¹, Masahiro Kako², Takeshi Akasaka^{1,3}, Toshio Shimizu¹ (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Univ. of Electro-Commun., 3. Foundation for Advancement of International Science)
- [P03-2pm-14] Development of Giese-type reaction using sulfone derivatives under metal-free visible-light conditions
 Tetsuya Sengoku¹, ○Daichi Ogawa¹, Haruka Iwama¹, Hidemi Yoda¹ (1. Shizuoka University)
- [P03-2pm-15] Studies on Intramolecular Interaction between Selenium and Fluorine Atoms of Aryl Selenoesters
 ○Kiyoto Taguchi¹, Dai Sawayanagi¹, Soushi Miyazaki¹, Osamu Niyomura¹ (1. Chubu University)
- [P03-2pm-16] Synthesis of Luminescent Lanthanide Complexes with Soft Ligands
 ○Michiko Suzuki^{1,2}, Eiko Mieda¹, Hiroyuki Miyake¹, Satoshi Shinoda¹ (1. Osaka city university, 2. Central Techno Corporation)
- [P03-2pm-17] Sc(OTf)₃-catalyzed Direct Cyclization of Aromatic Thiols with Diols for Preparation of Thiopyran Derivatives
 ○Yuya Sato¹, Maki Minakawa¹ (1. Yamagata University)
- [P03-2pm-18] Chiral phase-transfer catalyzed asymmetric synthesis of α -amino thioesters
 ○Reina Kasuya¹ (1. Graduated school of engineering, Chiba university)
- [P03-2pm-19] Synthesis and Reactions of Aminogermanes Having a Bulky Substituent
 ○Kazuaki Kanda¹, Mariko Yukimoto¹, Norihiro Tokitoh¹ (1. Institute for Chemical Research, Kyoto University)
- [P03-2pm-20] Synthesis and Reaction of Silicon Compounds Bearing 2,3,6,7,12,13-Hexamethyltrityl Group
 ○Yuuka Teratoko¹, Nishino Ryohei¹, Mao Minoura¹ (1. Coll. Sci., Rikkyo Univ.)
- [P03-2pm-21] Synthetic of stable silylene based imidazo[1,5-*a*]pyridine structure
 ○Ayano Naka¹, Fumitoshi Shibahara¹, Toshiaki Murai¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu University)
- [P03-2pm-22] Substitution reaction of phosphinic acid esters having a binaphthyl group with carbon nucleophiles via chirality transfer
 ○Masashi YAMASHITA¹, Syunya ONO¹, Toshiaki MURAI¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu University)
- [P03-2pm-23] Silica-Catalyzed Carboxylative Cyclization of Propargylic Amines with CO₂

○Hideaki Matsuo¹, Jun-Chul Choi¹, Ken-ichi Fujita¹ (1. AIST)

[P03-2pm-24] Addition-Cyclization of Trifluoromethyl alkynes and Propargylic Alcohols

○Miyuki Ishizaka¹, Sugiishi Tsuyuka¹, Amii Hideki¹ (1. Gunma University)

[P03-2pm-25] Enantioselective Vinylogous Mannich-type Reaction of Acyclic Vinylketene Silyl Acetals with Acyclic Ketimines

○Kazuki Ogura¹, Shuichi Nakamura¹ (1. Nagoya Insutitute of Technology)

[P03-2pm-26] Development of asymmetric synthesis of chiral amines using novel types of activating groups for imines

○Yusuke Oyamada¹, Kazuto Inaba¹, Shuichi Nakamura¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

[P03-2pm-27] Synthesis of 10-substituted 9-aminoanthracenes and its application for cancer cell imaging

○Shotaro Yamagishi¹, Takahisa Yamaura¹, Makoto Itakura¹, Hideyo Matsuzawa¹, Go Kagiya¹, Fumitaka Kawakami¹, Hiroko Maruyama¹, Yosuke Uchiyama¹ (1. Kitasato University)

温度応答性ポリマーミセルを用いた水中での溝呂木-Heck 反応

○新井 力飛¹、鈴木 教之¹、竹岡 裕子¹、陸川 政弘¹、Fu-yu Tsai² (1. 上智大理工、2. 国立台北科技大学)

Mizoroki-Heck Reaction in water using thermo-responsive polymer micelles

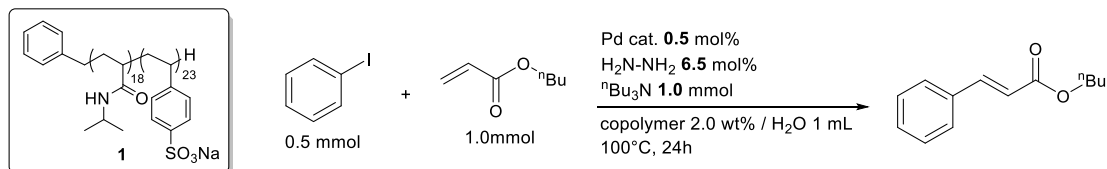
○Rikito Arai¹, Noriyuki Suzuki¹, Yuko Takeoka¹, Masahiro Rikukawa¹, Fu-yu Tsai² (1. Sophia University, 2. National Taipei University of Technology)

Organic synthesis conducted in water as a solvent has attracted chemists from the point of view of green chemistry, because of water is a non-toxic, inexpensive and inexhaustible liquid. We recently reported a thermo-responsive diblock copolymer **1** that consists of a poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) chain and a hydrophilic segment, and that catalytic reactions were successfully achieved in micelle core using water as a solvent.¹⁾ Since PNIPAAm has lower critical solution temperature (LCST) at 32 °C in water, the formation and dissociation of micelle can be controlled by temperature variation. In this study, we employed NNC-pincer Pd complex as a catalyst for Mizoroki-Heck reactions in water using the polymer **1**. The reaction of iodobenzene and *n*-butyl acrylate in the presence of the Pd complex (0.5 mol%), the polymer **1** and base gave the product in 46%. Addition of hydrazine accelerated the reaction and improved the yield to 97%. The aqueous layer of the reaction mixture could be reused as a catalyst solution at least for three times.

Keywords: *thermo-responsive polymer; poly(*N*-isopropylacrylamide), reaction in water, palladium catalyst*

近年、グリーンケミストリーンの観点から毒性が低く、安価で、枯渇の心配の少ない水を溶媒に用いた有機合成反応が注目されている。当研究室では最近、下限臨界共溶温度(LCST)を 32℃にもつポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAAm)鎖と親水性鎖から成る温度応答性ジブロックコポリマー**1**を用い、ミセルを反応場とする水中有機合成反応を報告した¹⁾。温度変化によりミセルの形成を制御し、LCST 以下でのミセル崩壊に伴い抽出が容易となる利点がある。本研究では合成したポリマー**1**と NNC ピンサーPd 錯体を用いて水中溝呂木-Heck 反応を行った。

ヨードベンゼンとアクリル酸ブチルの反応を Pd 触媒(0.5 mol%)、ポリマー、塩基の存在下水中で行った場合、目的のケイ皮酸ブチルが 46%の収率で得られた。さらに、ヒドラジンを 6.5 mol%添加することで、反応時間が 48 時間から 24 時間に短縮し、収率が 97%まで大幅に向上した。また、同反応を Pd 触媒(0.1 mol%)で行った場合でも生成物は定量的に得られた。ポリマーと Pd 触媒の複数回の再利用も達成した。



- 1) N. Suzuki, T. Takabe, Y. Yamauchi, S. Koyama, R. Koike, M. Rikukawa, W.-T. Liao, W.-S. Peng, F.-Y. Tsai. *Tetrahedron* **2019**, 75, 1351-1358.

アミドアリルボロン酸エステルによる低環境負荷型触媒的不斉マイケル反応の開発

(静岡大工) 仙石 哲也・○梶原 拓人・稲葉 真理・浅野 佑馬・依田 秀実

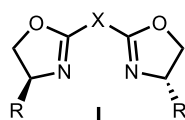
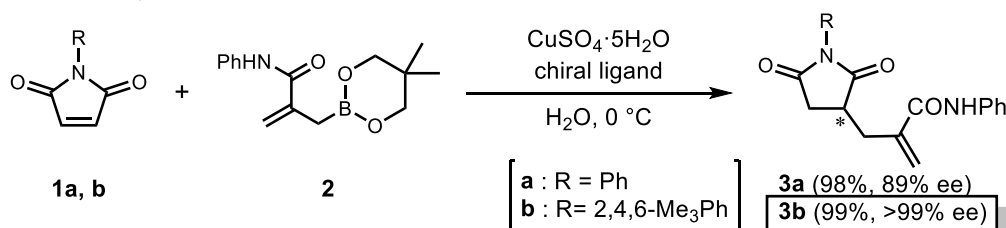
Development of Environmentally-Benign Catalytic Enantioselective Michael Addition using β -Amido Allylboronate (*Faculty of Engineering Shizuoka University*) Tetsuya Sengoku, ○Takuto Kajihara, Mari Inaba, Yuma Asano, Hidemi Yoda

We recently reported enantioselective reaction of water-stable β -amido allylboronate with acetophenones in water. In this work, we investigated asymmetric Michael addition of the relevant allylboronate to maleimide derivatives in water. The desired reaction took place in the presence of catalytic amounts of copper (II) sulfate pentahydrate and chiral bis(oxazoline) derivatives, giving rise to the corresponding adducts in excellent yields with extremely high enantioselectivities.

Keywords : *Catalytic Enantioselective Michael Addition; β -Amido Allylboronate; in water*

これまでに我々は、水に対して高い安定性を有する β -アミドアリルボロン酸エステル **2** を用いて、水溶媒中でのアセトフェノン類への触媒的不斉アリル化反応に成功している¹⁾。本研究では、水中でのマレイミド誘導体 **1** への触媒的不斉マイケル付加反応を検討した。

種々の金属塩と不斉配位子共存下にて、水中での触媒的不斉マイケル付加反応を検討したところ、硫酸銅および **L1** を用いた場合に 92%, 56% ee にて **3a** が得られることが明らかとなった。そこで、0 °C 下、種々のキラルビスオキサゾリン配位子を用いて検討した結果、**L4** を用いた際に、ほぼ定量的に反応が進行し、エナンチオマー過剰率 89% ee にて目的とする **3a** が得られた。本反応は、マレイミドの窒素原子上に種々の置換基を導入した基質に対しても進行し、特に、2,4,6-トリメチルフェニル基を導入した **1b** を用いた際に収率および立体選択性ともに極めて優れた結果 (99%, >99% ee) を与えた。



entry	L	R	X	yield (%)	ee (%)
1	L1	Ph	2,6-pyridine	99	83
2	L2	iPr	2,6-pyridine	99	3
3	L3	Ph	CMe ₂	96	79
4	L4	Ph	C(CH ₂) ₄	98	89
5	L5	Ph	C(CH ₂) ₅	98	64

1) Sengoku, T.; Maegawa, R.; Imamura, H.; Wada, M.; Yoda, H. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2397.

アミドアリル化反応を利用する新規なラクタム構築法の開発

(静大工) 仙石 哲也・○高野 亜也加・依田 秀実

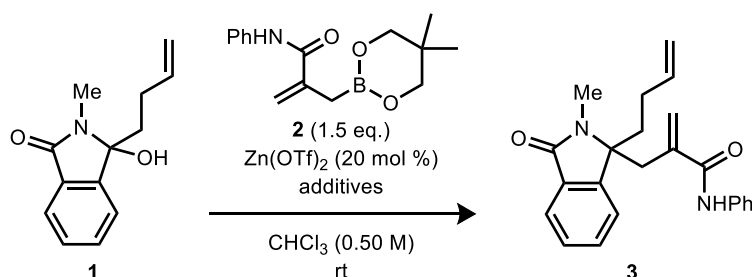
Development of new synthetic method for lactam derivatives based on amide allylation.
(Faculty of Engineering, Shizuoka University) Tetsuya Sengoku, ○Ayaka Takano, Hidemi Yoda

We investigated a new synthetic method for dialkenyl lactams bearing an amide functionality. When the hydroxylactam bearing a butenyl side chain at the γ -position was treated with β -amido allylboronate in the presence of catalytic amounts of $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ and K_2CO_3 , and 18-crown-6, a new lactam bearing two different alkenyl chains was formed in 25% yield. Use of molecular sieves 4 Å instead of K_2CO_3 accelerated the reaction to give the corresponding lactam in 42% yield.

Keywords : nucleophilic amide allylation; β -amido allylboronate; γ -hydroxylactam; diallyl lactam

同一炭素上にアルケニル基を二つ有するラクタムは、二環式複素環化合物の前駆体として利用可能である¹⁾。本研究では、アルケニル鎖上に官能基化の足がかりとなるアミド基を有する新規な γ -二置換ラクタムの合成を検討した。

γ -ブテニル γ -ヒドロキシラクタム **1** を基質に用い、クロロホルム溶媒中にてトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛(II) ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$) 存在下、アリル化剤 **2** との反応を試みたところ、**1** への付加は全く進行せず、**2** の分解が起こるのみであった (entry 1)。一方、炭酸カリウム (K_2CO_3) やリン酸三カリウム (K_3PO_4) と 18-crown-6 を添加した場合には、室温下反応が進行し、収率 25% および 27% で **3** が得られることが明らかとなった (entries 2, 3)。さらに、塩基の代わりにモレキュラーシーブス 4 Å (MS 4 Å) を添加したところ、収率が大幅に向上した (42%) (entry 4)。



entry	additives		yield [%] ^a
1			N.R.
2	K_2CO_3	18-crown-6	25
3	K_3PO_4	18-crown-6	27
4	MS 4 Å	18-crown-6	42

^a Isolated yield. N.R. : no reaction.

1) Sattely, E. S.; Alexander Cortez, G.; Moebius, D. C.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8526.

水を溶媒とするイミン誘導体への不斉アミドアリル化反応の開発

(静岡大工) 仙石 哲也・○和田 光生・安瀬 航・依田 秀実

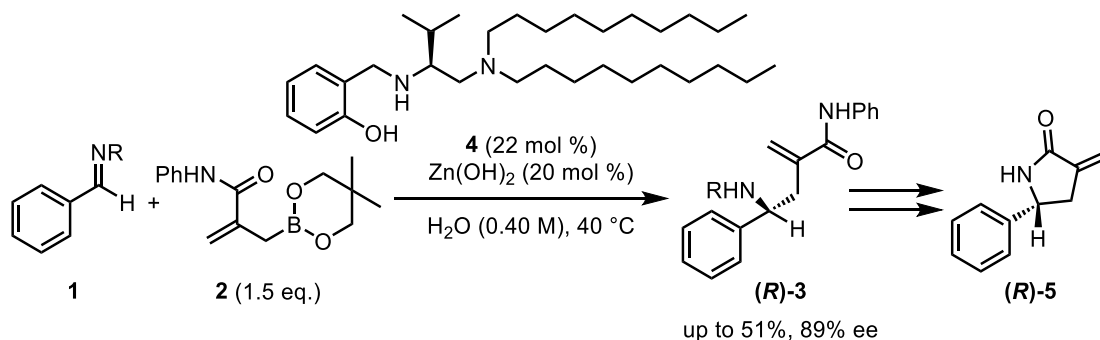
Development of Catalytic Enantioselective Amide Allylation of Imine Derivatives in Water
(Faculty of Engineering Shizuoka University) Tetsuya Sengoku, ○Mitsuo Wada, Wataru Anze, Hidemi Yoda

We recently reported catalytic enantioselective amide allylation of acetophenones with β -amido allylboronate in water. In this work, we investigated the relevant reaction of imine derivatives. Under the optimal conditions established in our previous work, the reaction of β -amido allylboronate with *N*-Boc imine prepared from benzaldehyde gave the desired allylated amine in 27% yield with 86% ee. The product yield was significantly increased by carrying out the reaction in the presence of 20 mol % $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and 22 mol % of chiral aminophenol at 40 °C. The absolute configuration of the product was determined to be *R* by derivatization into known lactam.

Keywords : Imine Derivative; β -amido AllylBoronate; Catalytic Enantioselective Reaction; Chiral Aminophenol

ごく最近、我々は β -アミドアリルボロン酸エステル **2** を用いた水を溶媒とする芳香族ケトン類への不斉アリル化反応を報告している¹⁾。この反応では、触媒量のキラルアミノフェノール **4** および水酸化亜鉛共存下、高い収率 (99%) およびエナンチオ選択性 (98% ee) にてアリル付加体が得られた。本研究では、この手法のイミン誘導体への適用を検討した。

先行研究における最適条件下、窒素原子上が *tert*-ブトキシカルボニル (Boc) 基で保護されたアルジミン誘導体 **1** への **2** のアリル付加を試みたところ、低収率ながら目的物が得られた (27%, 86% ee)。そこで、触媒量を 20 mol % としたところ、40 °C 条件下にて収率が大きく向上した (51%, 89% ee)。得られた **3** は塩基条件下における環化の後、Boc 基の脱保護を行うことで絶対立体配置が既知の **5**²⁾ へと誘導可能であり、その絶対立体配置は *R* であることが明らかとなった。



1) Sengoku, T.; Maegawa, R.; Imamura, H.; Wada, M.; Yoda, H. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2397.

2) Ryu, I.; Fukuyama, T.; Tojino, M.; Uenoyama, Y.; Yonamine, Y.; Terasoma, N.; Matsubara, H. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 3780.

モノブロモペリレンジイミドの高効率合成

(静岡大工) 藤本 圭佑・内田 健太郎・中村 真悠子・○高橋 雅樹

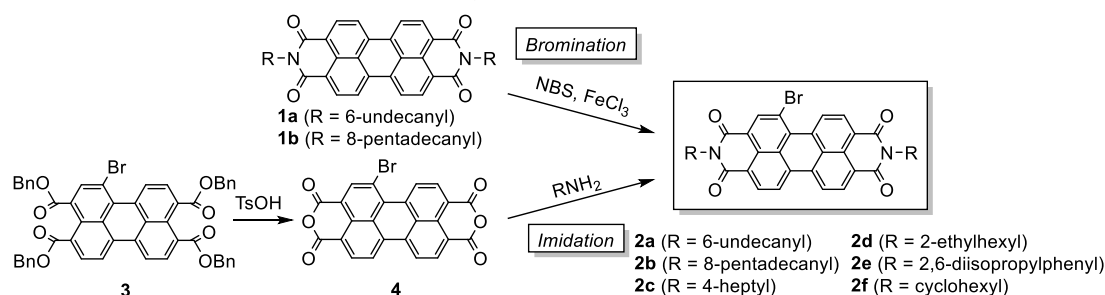
Efficient synthesis of bay-monobrominated perylene diimides (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) Keisuke Fujimoto, Kentaro Uchida, Mayuko Nakamura, ○Masaki Takahashi

Efficient synthetic methods toward bay-monobrominated perylene diimides (PDIs) have been developed. Under reaction conditions with catalytic FeCl_3 , bromination of highly soluble PDIs using *N*-bromosuccinimide provided the corresponding monobromides in sufficiently high yields. An alternative approach with bay-monobrominated perylene tetrabenzyl ester through deesterification-imidation sequences was also developed to access a new series of bay-brominated PDIs that have been unobtainable by other synthetic methods.

Keywords : Perylene Diimide; Bromination; Perylene Tetrabenzyl Ester; Imidization

ペリレンジイミド(PDI)は優れた化学安定性と光電子特性より、有機電子材料として多様な応用が可能な機能性色素である。PDI の誘導体化による新規材料の開発において、ベイ位置を選択的に臭素化した PDI は重要合成中間体と位置付けられる。このため、臭素化 PDI の効率的調製法の確立は、PDI 材料の機能開発を図るうえで鍵となる。既存の臭素化 PDI 調製法では過剰量の液体臭素を用いるため、臭素原子が複数導入される。これにより、1) 反応選択性が低下し、2) 反応再現性が低いといった問題を生じる。さらに、3) 低溶解性の基質には適用できない分子構造上の制約もある。本研究では、これらの問題を解決する高効率な PDI に対する臭素化法を開発した。

塩化鉄(III)触媒存在下、PDI に対する *N*-ブロモスクシンイミドを用いたモノブロモ化を試みた。イミド窒素原子上に分岐状長鎖アルキル基を置換した高溶解性 PDI **1a,b** に対する反応では、64-69% にて対応するモノブロモ体 **2a,b** が生成し、既存の液体臭素を用いた手法と比べ良好な合成成果が認められた。一方、モノブロモペリレンテトラベンジルエステル **3**¹⁾ から酸無水物 **4** へと誘導し、種々のアミンとのイミド化を行う経路を別途検討したところ、検討した全ての反応にて対応するイミド **2c-f** を効率良く調製できた。溶解性の問題にて従来法での合成が不可能であった **2e,f** についても、本手法により良好な収率にて調製できたことから、本手法の実用性が示された²⁾。



1) K. Fujimoto, S. Izawa, M. Hiramoto, M. Takahashi, et al., *ChemPlusChem* **2020**, 85, 285.

2) K. Fujimoto, K. Uchida, M. Nakamura, M. Takahashi, et al., *ChemistrySelect* **2020**, 5, 15028.

結晶のキラリティーを利用したスクシンイミド類の完全光学分割

(千葉大院工¹・千葉大工²・横浜薬大³) ○眞田 和崇¹・西畑 一紀²・吉田 泰志¹・三野 孝¹・鈴木 真一³・坂本 昌巳¹

Total optical resolution of succinimides using crystal chirality (¹Graduate School of Engineering, Chiba University, ²Faculty of Engineering, Chiba University, ³Department of Kampo Medicine, Yokohama University of Pharmacy) ○ Kazutaka Sanada,¹ Kazuki Nishihata,² Yasushi Yoshida,¹ Takashi Mino,¹ Shinichi Suzuki,³ Masami Sakamoto¹

Chiral succinimides, such as phensuximide, are useful as drugs such as antiepileptic drugs. On the other hand, the enantiomers of chiral compounds have different bioactivities, so it is necessary to perform optical resolution. One of the methods is the crystallization-induced dynamic optical resolution. In this method, it is possible to converge the system to one-handed enantiomer under fast racemization conditions by spontaneous crystallization of the conglomerate.¹⁾ This method does not require an external chiral source and is simple to operate. In this study, we focused on the total optical resolution of succinimides by crystallization-induced dynamic optical resolution. We found that the 3-phenylsuccinimide derivatives **1** form conglomerates. We clarified that 3-phenylsuccinimide derivatives **1** formed conglomerates and racemization proceeded sufficiently fast in the presence of DBU. We performed crystallization-induced dynamic optical resolution to phenylsuccinimides and succeeded in the total optical resolution.

Keywords : Succinimide; Crystallization-Induced Dynamic Optical Resolution; Total Optical Resolution; Antiepileptic Drugs; Conglomerate

フェンスクシミド等の、キラルなスクシンイミド類は抗てんかん薬などの医薬品として有用である。一方キラル化合物は、それぞれのエナンチオマーで生理活性が異なるため、光学分割を行う必要がある。その手法の一つが、結晶化誘起動的光学分割法(CIDR)である。本手法はコングロメレートの自然分晶により、速い

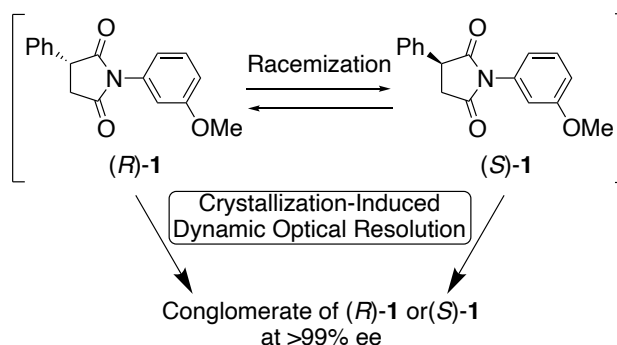


Fig. 1. Total optical resolution of **1** by CIDR.

ラセミ条件下で系内を一方のエナンチオマーに収束させることが可能である。外的不斉源を用いず、操作が簡便なため、工業的な応用が期待されている。¹⁾本研究では、結晶化誘起動的光学分割法によるスクシンイミドの完全光学分割を目的とした。

3-フェニルスクシンイミド誘導体 **1** がコングロメレートを形成することを X 線結晶構造解析により見出した。また DBU 存在下において、十分速いラセミ化が明らかとなった。アルコール溶媒中、5 mol% の DBU 存在下、**1** に結晶化誘起動的光学分割法を適用したところ、一方のエナンチオマーを選択的に得ることに成功した。

1) Developing Processes for Crystallization-Induced Asymmetric Transformation. Neal G. Anderson, *Org. Process Res. Dev.*, **2005**, 9, 6, 800–813.

tert-ブチルテトラメチルグアニジンを利用するカルバミン酸アンモニウムと臭化ブチルからのカルバミン酸ブチルの合成

(大阪技術研¹・近畿大理工²) ○三原 正稔¹・野崎 大雅²・兵藤 憲吾²・中井 猛夫¹・伊藤 貴敏¹

tert-Butyltetramethylguanidine-Promoted Synthesis of Butyl Carbamate from Ammonium Carbamate and Butyl Bromide (¹*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*, ²*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Masatoshi Mihara,¹ Taiga Nozaki,² Kengo Hyodo,² Takeo Nakai,¹ Takatoshi Ito¹

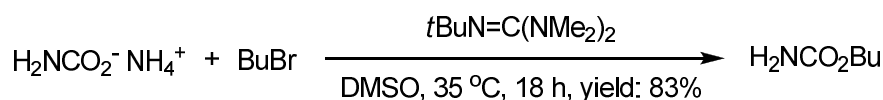
Carbon dioxide is regarded as an ideal carbon source for organic synthesis because it is an inexpensive, abundant, nontoxic, and renewable feedstock. Therefore, an efficient transformation of carbon dioxide into valuable chemicals is important from the viewpoint of greener and more sustainable industry. In recent, we reported *tert*-butyltetramethylguanidine-promoted synthesis of carbonates from glycerol, carbon dioxide, and alkyl halides. Herein, we applied this carbonate method to the synthesis of carbamates from ammonium carbamate.

As shown below, ammonium carbamate (1 mmol) formed directly from carbon dioxide and ammonia, was smoothly reacted with butyl bromide (1 mmol) in the presence of *tert*-butyltetramethylguanidine (1 mmol) to give butyl carbamate in a good yield under mild conditions. In contrast, the use of triethyl amine instead of the guanidine did not give the desired product.

Keywords : Carbon Dioxide; Carbamates; Guanidines

二酸化炭素は、安価で、豊富な、無毒の再生可能原料であるため、有機合成において、理想的な炭素源としてとらえられている。そのため、二酸化炭素を付加価値の高い化学品へ効率よく変換することは、環境に配慮した持続可能な産業の観点から重要である。最近、我々は *tert*-ブチルテトラメチルグアニジンを用いることにより、グリセロール、二酸化炭素、ハロゲン化アルキルから、カーボネート類を合成できることを報告している。ここでは、このカーボネート合成法をカルバミン酸アンモニウムへ適用し、カーバメート類を合成した。

下記に示すように、二酸化炭素とアンモニアから直接形成されるカルバミン酸アンモニウム (1 mmol) は、*tert*-ブチルテトラメチルグアニジン (1 mmol) 存在下で臭化ブチル (1 mmol) と速やかに反応し、温和な条件下、良好な収率でカルバミン酸ブチルを生成した。対照的に、グアニジンの代わりにトリエチルアミンを使用した場合は、目的生成物が得られなかった。



1) M. Mihara, K. Moroga, T. Iwasawa, T. Nakai, T. Ito, T. Ohno, T. Mizuno, *Synlett* **2018**, 29, 1759.

1-メチルアミノ-2,4-ビストリフルオロアセチルナフタレンとアルデヒド類およびアンモニア水との三成分縮合反応—新規含フッ素ジヒドロベンゾキナゾリン類の合成

(神戸大院工) 中川 爽馬・○岡田 悦治

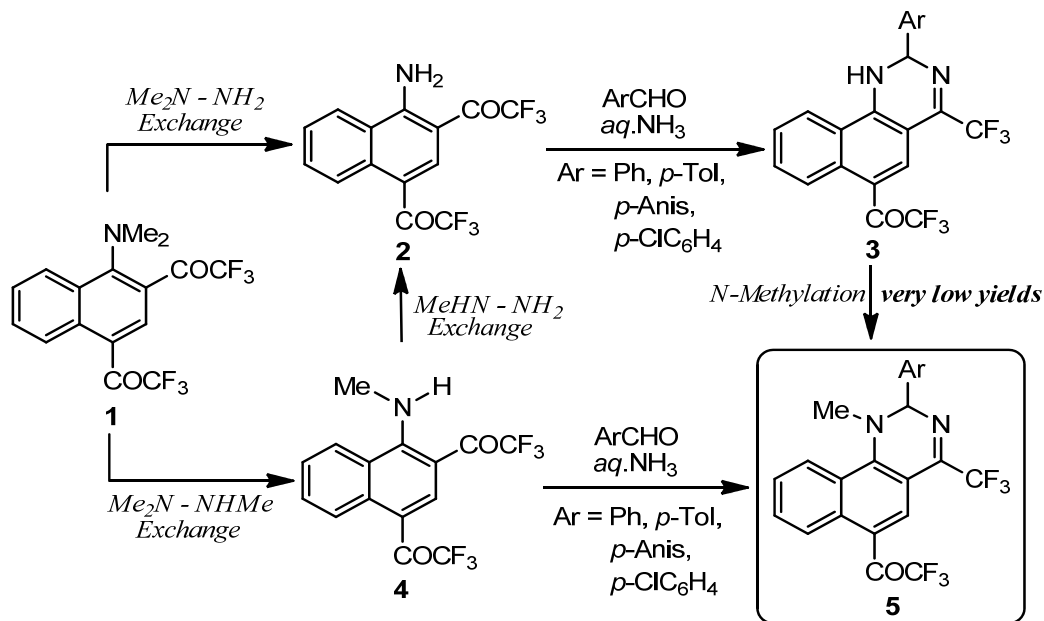
Three Components Condensation Reaction of 1-Methylamino-2,4-bis(trifluoroacetyl)naphthalene with Aldehydes and Aqueous Ammonia: Synthesis of Novel Fluorine-Containing Dihydrobenzoquinazolines (*Graduate School of Engineering, Kobe University*)
Souma Nakagawa, ○Etsuji Okada

Novel fluorine-containing dihydrobenzoquinazolines were synthesized in moderate yields via three components condensation reaction of 1-methylamino-2,4-bis(trifluoroacetyl)naphthalene, aqueous ammonia and aromatic aldehydes such as benz-, *p*-anis-, *p*-tolu- and *p*-chlorobenzaldehydes.

Keywords : Dihydrobenzoquinazolines; Three Components Condensation Reaction; Trifluoromethyl Group; Aldehydes; Ammonia

1-ジメチルアミノ-2,4-ビストリフルオロアセチルナフタレン **1** とアンモニア水との N-N 交換反応により容易に合成できるアミノ体 **2** と芳香族アルデヒド類およびアンモニア水との三成分縮合反応により含フッ素ジヒドロベンゾキナゾリン類 **3** を高収率で合成できる¹⁾。近年、**3** (Ar=Ph) の *N*-メチル化体 **5** (Ar=Ph) は興味ある生物活性を示すことが分かった。ところが、**3** の *N*-メチル化反応による **5** の合成収率はかなり低い。今回、**1** とメチルアミンとの N-N 交換反応により容易に合成できるメチルアミノ体 **4** と芳香族アルデヒド類およびアンモニア水との三成分縮合反応により新規含フッ素1-メチルジヒドロベンゾキナゾリン類 **5** を収率良く合成する事ができた。

4 と *p*-クロロベンズアルデヒド (5 eq) およびアンモニア水 (3 eq) との三成分縮合反応 (at 40 °C for 24 h in MeCN) を行った場合、目的の1-メチルジヒドロベンゾキナゾリン **5** (Ar=*p*-ClC₆H₄) が 62%の収率で得られた (**4** とアンモニア水との MeHN-NH₂ 交換生成物 **2** も 13%副生した)。他の芳香族アルデヒド類との反応においても、中程度の収率で目的の1-メチルジヒドロベンゾキナゾリン類 **5** を得ることができた。



1) E. Okada, R. Masuda, M. Hojo, H. Tone, N. Gotoh, T. K. Huang, *Heterocycles* **1995**, 40, 905.

1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルナフタレンを出発原料とする新規含フッ素ジヒドロベンゾキナゾリン類の合成

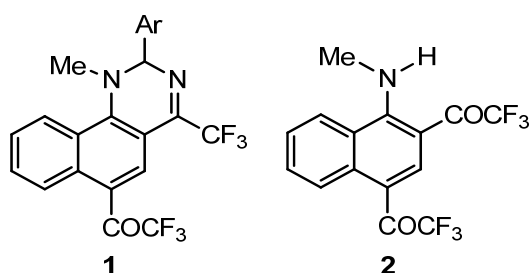
(神戸大院工) ○野澤 真佑子・中川 爽馬・岡田 悦治

Synthesis of Novel Fluorine-Containing Dihydrobenzoquinazolines Starting from 1-Methylamino-2-trifluoroacetylnaphthalene (*Graduate School of Engineering, Kobe University*) ○Mayuko Nozawa, Souma Nakagawa, Etsuji Okada

1-Methylamino-2-trifluoroacetylnaphthalene **3** reacted cleanly with aqueous ammonia and aromatic aldehydes such as benz-, *p*-anis-, *p*-tolu- and *p*-chlorobenzaldehydes to give novel fluorine-containing 1,2-dihydrobenzo[*h*]quinazolines **4** with the formation of their regioisomers, 1,4-dihydrobenzo[*h*]quinazolines **5**, in high combined yields. Depending on the type of *p*-substituted benzaldehydes used 1,2-dihydrobenzo[*h*]quinazolines **4** was found to be yielded exclusively without any formation of their regioisomers **5**.

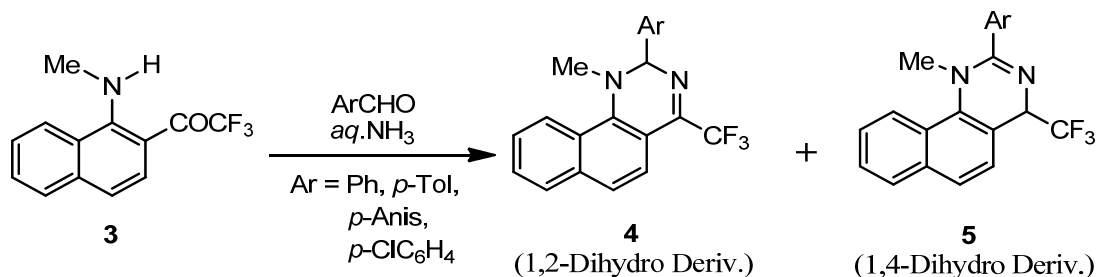
Keywords : Dihydrobenzoquinazolines; Three Components Condensation Reaction; Trifluoromethyl Group; Aldehydes; Ammonia

含フッ素 1,2-ジヒドロベンゾ[*h*]キナゾリン **1** (Ar=Ph) は興味ある生物活性を示すことが分かっている。含フッ素ジヒドロベンゾキナゾリン類 **1** は、1-メチルアミノ



-2,4-ビストリフルオロアセチルナフタレン **2** (2,4-ジアシル体) と芳香族アルデヒド類およびアンモニア水との三成分縮合反応により収率良く合成することができ、このことについては、本年会で別に報告している。本講演では、表題化合物 **3** (2-モノアシル体) から **1** (6-トリフルオロアセチル体) の類縁体 **4** (6-無置換体) の合成を試みた際に得られた興味ある結果について報告する。

3¹⁾ とベンズアルデヒド (10eq) およびアンモニア水 (10eq) との三成分縮合反応 (at 50 °C for 96 h in MeCN) はきれいに進行し、目的の含フッ素 1,2-ジヒドロベンゾキナゾリン **4** (Ar=Ph: 64%) が主生成物として得られたが、その位置異性体 **5** (1,4-ジヒドロ体: Ar=Ph: 23%) も副生した。*p*-クロロベンズアルデヒドおよび *p*-トルアルデヒドとの反応においても、1,2-ジヒドロ体と 1,4-ジヒドロ体の双方が生成した。ところが、*p*-アニスアルデヒド (10eq) との反応 [with NH₃ (10eq) at 50 °C for 48 h in MeCN] では、1,4-ジヒドロ体 **5** は全く生成せず、1,2-ジヒドロ体 **4** (Ar=*p*-MeOC₆H₄) だけが 84% の高収率で得られた。ジアシル体 **2** と芳香族アルデヒドの反応では、いずれの場合も 1,4-ジヒドロ体は全く生成しなかったので本反応結果は非常に興味深い。



1) E. Okada, Y. Otsuki, M. Shinohara, M. Medebielle, Y. Shimizu, H. Takeuchi, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 741.

新規トリフルオロメチル化ジヒドロベンゾキナゾリン類の簡便合成

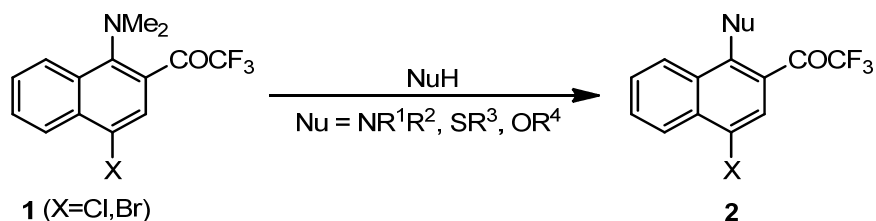
(神戸大院工) ○三ツ橋 拓海・中川 爽馬・岡田 悦治

A Facile Synthetic Method for Novel Trifluoromethylated Dihydrobenzoquinazolines
(Graduate School of Engineering, Kobe University) ○Takumi Mitsuhashi,
Souma Nakagawa, Etsuji Okada

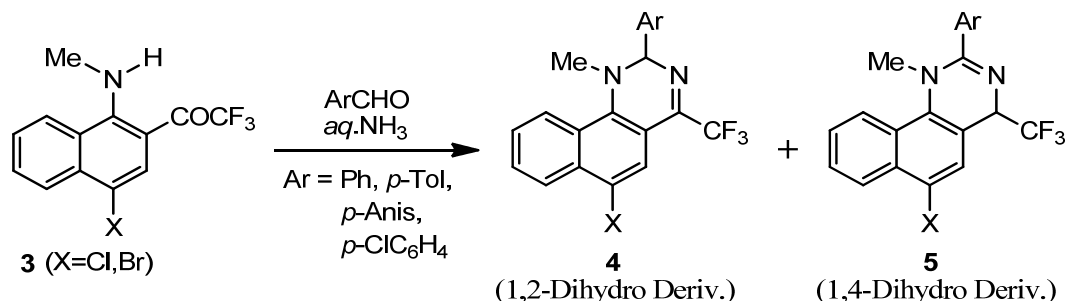
Three components condensation reaction of 4-halo-1-methylamino-2-trifluoroacetyl-naphthalenes **3**, aqueous ammonia and aromatic aldehydes such as benz-, *p*-anis-, *p*-tolu- and *p*-chlorobenzaldehydes gave novel 4-trifluoromethylated 6-halo-1,2-dihydrobenzo[*h*]-quinazolines **4** and their regioisomers, 1,4-dihydrobenzo[*h*]quinazolines **5**, in excellent combined yields.

Keywords : Dihydrobenzoquinazolines; Three Components Condensation Reaction; Trifluoromethyl Group; Aldehydes; Ammonia

含フッ素複素環化合物はフッ素原子を持たない通常の複素環化合物に比べ、その生物活性の増大や、予想外の新たな機能の発現が大いに期待されるため、近年、大きな注目を集めており、その簡便合成法の開発が活発に行われている。一方、我々は、強力な電子求引性基であるトリフルオロアセチル基で活性化されたナフタレン環上(例えば、**1**)のジメチルアミノ基が各種求核試薬(NuH)で容易に置換され、Me₂N-Nu交換体**2**を収率良く与える事を報告している¹⁾。今回、本新規 S_NAr 反応生成物の一つである**3**(Nu=MeNH, X=Cl, Br in **2**)を新たな含フッ素合成ブロックとして用い、新規トリフルオロメチル化ジヒドロベンゾキナゾリン類(**4**, **5**)を簡便に合成する事が出来たので報告する。



3 (X=Br) と *p*-クロロベンズアルデヒド(10 eq)およびアンモニア水(10 eq)との三成分縮合反応(at 50 °C for 72 h in MeCN)はクリーンに進行し、目的のトリフルオロメチル化 1-メチル-1,2-ジヒドロベンゾキナゾリン**4**(38%: Ar=*p*-ClC₆H₄, X=Br)とその位置異性体の 1,4-ジヒドロ体**5**(42%: Ar=*p*-ClC₆H₄, X=Br)の混合物を与える事が分かった。ビス(トリフルオロアセチル)体**3**(X=COCF₃)の場合には、1,4-ジヒドロ体**5**(X=COCF₃)は全く生成しなかったので、本反応結果は非常に興味深い。他の芳香族アルデヒド類との反応においても、同じような傾向が見られた。



1) E. Okada, N. Tsukushi, Y. Otsuki, S. Nishiyama, T. Fukuda, *Synllet* **1999**, 126.

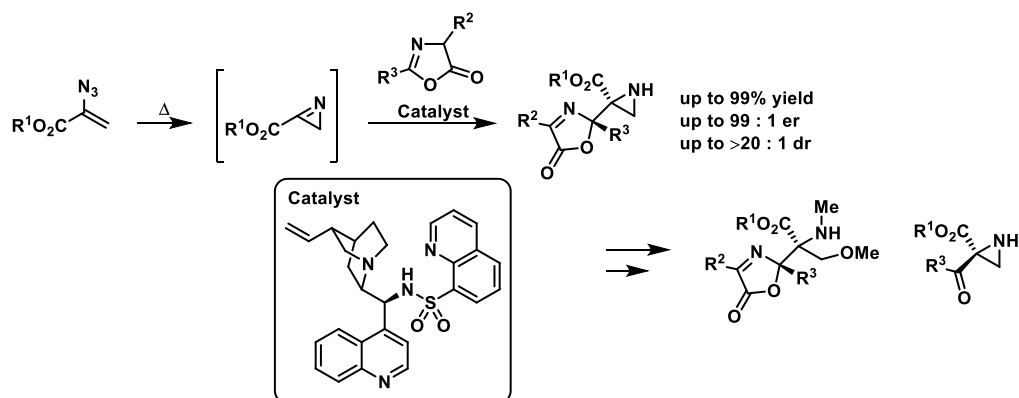
2*H*-アジリンへの不斉オキサゾロン付加反応による連続四置換不斉炭素の構築

(名工大院工) ○藤田 和樹・三浦 正剛・中村 修一

Construction of consecutive tetra-substituted stereogenic centers by asymmetric oxazolones addition reaction to 2*H*-azirines (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Kazuki Fujita, Masataka Miura, Shuichi Nakamura

Optically active aziridines are useful structures often observed in biologically active compounds. One of the efficient synthetic methods for chiral aziridines is the asymmetric nucleophilic addition reaction to 2*H*-azirines. However, there are few reports on highly enantioselective nucleophilic addition reaction to 2*H*-azirines using asymmetric catalyst, especially, construction of consecutive tetra-substituted stereogenic centers is rare. Therefore, we examined asymmetric oxazolones addition reaction to 2*H*-azirines by using chiral catalysts. We present here a highly enantioselective synthesis of aziridine having consecutive tetra-substituted stereogenic centers by using cinchona alkaloid catalyst developed in our group. In addition, transformation of obtained aziridines gave β -amino alcohol and aziridyl ketones. **Keywords** : *Enantioselective synthesis; Aziridine; Oxazolone; Cinchona alkaloid; Consecutive tetra-substituted stereogenic centers*

光学活性なアジリジン骨格は生物活性物質中にしばしば見られる有用な構造であり、このような光学活性アジリジンの合成手法の一つとして 2*H*-アジリンへの不斉求核付加反応が挙げられる¹⁾。しかし、不斉触媒を用いた高エナンチオ選択的な不斉求核付加反応の報告例は少なく、連続する 4 置換不斉炭素を構築した例はほとんどない。そこで、今回、我々は、2*H*-アジリンに対するオキサゾロンの触媒的不斉求核付加反応の開発を行った。本反応では、当研究室で独自に開発されたシンコナルカロイド触媒を用いることで、連続した 4 置換不斉炭素を有するアジリジンの高エナンチオ選択的合成を達成した。また、合成的変換により、 β -アミノアルコールおよびアジリジルケトンの合成にも成功した。



- 1) S. Nakamura, D. Hayama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8785-8789; S. Nakamura, D. Hayama, M. Miura, T. Hatanaka, Y. Funahashi, *Org. Lett.* **2018**, 20, 856-859; H.-J. Zhang, Y.-C. Xie, L. Yin, *Nature Commun.* **2019**, 10, 1699.

アミドの水素結合を利用した位置選択的反応場の開発

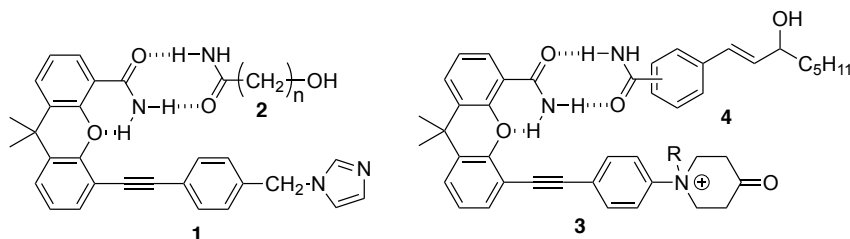
(神奈川大院理) ○矢部 丈登・木原 伸浩

Development of Regioselective Catalyst Using Hydrogen Bonding between Amides (Graduate School of Science, Kanagawa University) ○YABE, Joto; KIHARA, Nobuhiro

One of the most important features of enzyme is high regioselectivity. If an artificial catalyst has a substrate recognition site that fixes the substrate at the specific position around the catalytic functional group, high regioselectivity is expected as is observed for the enzyme. A novel acylation catalyst **1** that has both amide group as the substrate recognition site, and the imidazole group as the catalyst functionality on the rigid xanthene platform was synthesized. The acylation of ω -hydroxyalkanamide **2** was carried out using this catalyst. Because of the low solubility of ω -hydroxyalkanamide, the reaction was carried out in DMF. ω -Hydroxyalkanamide with three methylene chain was acylated selectively although the selectivity was low because DMF strongly inhibited hydrogen bonding. To increase the selectivity, ketone-catalyzed epoxidation was carried out in less polar solvent. Alternative catalyst **3** bearing the ketone group instead of imidazole was synthesized. Regioselective epoxidation of allyl alcohols **4** bearing the amide group is in progress.

Keywords : regioselective reaction; ketone-catalyzed epoxidation; imidazole-catalyzed acylation; amide; hydrogen-bonding

酵素は、基質認識部位によって基質を反応場内で空間的に固定し、触媒性官能基が反応場内の特定の位置にある反応性官能基のみに作用することで、高い位置選択性を実現している。人工的な触媒でも、酵素と同様に基質認識部位と触媒性官能基を併せ持つ反応場を設計して用いれば酵素のような高い位置選択性の実現できると期待される。反応場として **1** を用いた ω -ヒドロキシアミド **2** のメチレン鎖長選択的アシル化を検討した。しかし、**2** の有機溶媒に対する溶解性が低く、水素結合を強く阻害する高極性溶媒中でしか反応を行うことができないため、選択性は低かった。低極性溶媒中で反応を行うためには、反応性官能基も触媒性官能基も非極性官能基であるような反応を用いればよいと考えられる。そこで反応性官能基をオレフィンとし、ケトンに触媒とするエポキシ化反応に注目した。反応場として **3** のようなケトアミドを合成した。アミドを持つアリルアルコール **4** の芳香環上での置換位置選択的エポキシ化を検討している。



ベンゼン環とシス二重結合を交互に導入した不飽和ベンゾチアクラウンエーテルによるフラーレンの包接挙動

(都立大院理¹・電通大院情報理工²・(公財)国際科学振興財団³) ○高杉 水晶¹・平林 一徳¹・加藤 昌寛²・赤阪 健^{1,3}・清水 敏夫¹

Inclusion Behavior of Unsaturated Thiacycrown Ethers Possessing Benzene Rings and *cis*-Double Bonds with Fullerenes (¹*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*, ²*Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications*, ³*Foundation for Advancement of International Science*) ○ Mizuki Takasugi,¹ Kazunori Hirabayashi,¹ Masahiro Kako,² Takeshi Akasaka,^{1,3} Toshio Shimizu¹

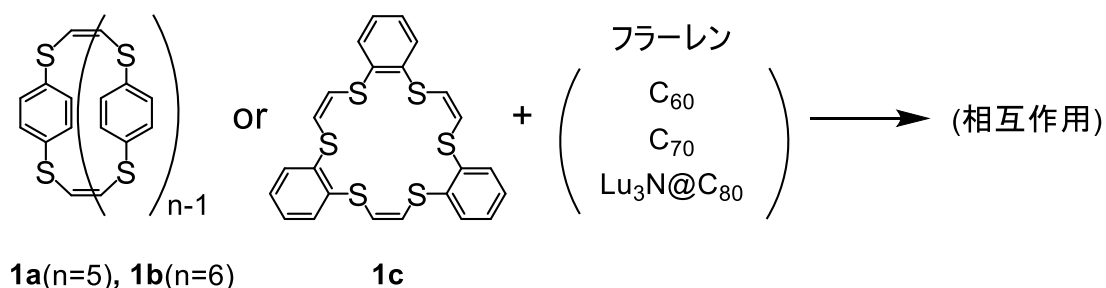
In this paper, inclusion behavior of unsaturated thiacycrown ethers **1** with fullerenes (C₆₀ and C₇₀) and metallofullerenes (Lu₃N@C₈₀) will be reported based on measurement of UV-vis or fluorescence spectra.

When complexation behavior of **1a** and **1c** with fullerenes was examined in toluene by measurement of UV-vis spectra, both titration plots were linear, indicating **1a** and **1c** interacted with fullerenes, although the fullerenes were not in the inside or on the upper side of the macrocycles. In the cases of **1a**, **1b**, and **1c** with Lu₃N@C₈₀, all titration plots showed bent lines. The Job's plot analysis indicated **1a** and **1b** interacted with Lu₃N@C₈₀ by 1:2. **1c** was also found to produce 1:1 complex with Lu₃N@C₈₀.

Keywords : Unsaturated thiacycrown ether ; Fullerene ; Metallofullerene ; Complexation

本研究では、既に合成している **1** とフラーレン(C₆₀, C₇₀)および金属内包フラーレン(Lu₃N@C₈₀)との溶液中での包接挙動を紫外吸収及び蛍光スペクトル測定により検討した。

1a 及び **1c** と C₆₀, C₇₀ とのトルエン中での相互作用を紫外吸収スペクトル測定により調べたところ、その titration plot はどちらも傾きのある直線となり、相互作用はしているものの、環内あるいは環上には選択的には包接しにくいことが分かった。**1a**, **1b** 及び **1c** と Lu₃N@C₈₀ とのトルエン中での挙動では、蛍光スペクトル測定を用いた titration plot のグラフはいずれも緩やかな曲線となった。Job's plot を行った結果、**1a**, **1b** と Lu₃N@C₈₀ はチアクラウンエーテル : フラーレンが 1:2 で、**1c** と Lu₃N@C₈₀ では 1:1 で相互作用しやすいことが分かった。



スルホニル基を用いる金属フリーな可視光駆動 Giese 型反応の開発

(静岡大工) 仙石 哲也・○小川 大智・岩間 春香・依田 秀実

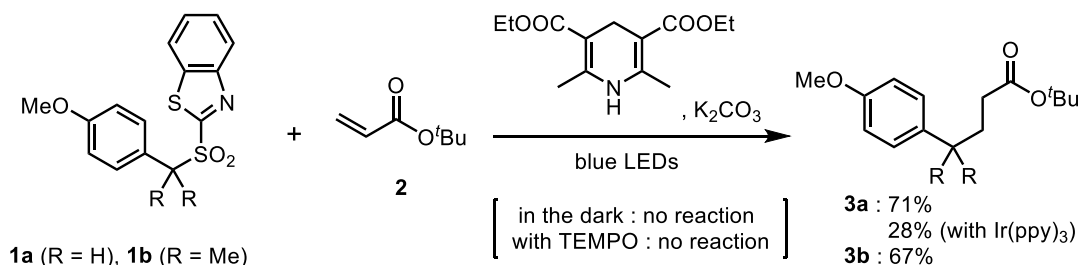
Development of Giese-type reaction using sulfone derivatives under metal-free visible-light conditions (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) Tetsuya Sengoku, ○Daichi Ogawa, Haruka Iwama, Hidemi Yoda

A variety of carbon-heteroatom bonds have been applied to the generation of carbon radicals under visible-light conditions. In this work, we investigated Giese-type reaction using sulfone derivatives under blue light irradiation. Desulfonative 1,4-addition of benzyl sulfones to acrylates successfully underwent in the presence of a dihydropyridine derivative and K_2CO_3 under these conditions, affording the corresponding adducts in sufficient yields.

Keywords : Sulfone derivatives, Giese-type reaction, Blue LEDs, Metal-free

スルホニル基は、その高い電子求引性のため、隣接する炭素原子上での結合形成反応の補助基として利用される。本研究では、スルホニル基の除去と同時に新たな炭素-炭素結合を形成することを目的に、可視光照射下での Giese 型反応を検討した。

ベンジルスルホン誘導体 **1a** とアクリル酸エステル **2** の混合溶液にジヒドロピリジン誘導体と炭酸カリウム共存下、触媒にトリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III) ($Ir(ppy)_3$) を用い、青色 LED を照射したところ、スルホニル基の脱離とともに新たな炭素-炭素結合が形成された付加体 **3a** が収率 28% にて得られた。興味深いことに、本反応は、イリジウム触媒を添加しない場合でも進行し、最適条件下、71% で **3a** を与えた。また、ベンジル位をジメチル化したスルホン **1b** を用いた場合にも、付加体 **3b** を収率 67% にて与えた。一方、暗所下での反応や TEMPO を添加した場合においては、**3a** は全く生成しなかったことから、本反応は可視光により誘発されるラジカルプロセスを経ることが示唆された。



アリールセレノエステルにおけるセレン-フッ素間分子内相互作用に関する研究

(中部大工) ○田口 聖人・沢柳 大・宮崎 総司・饒村 修

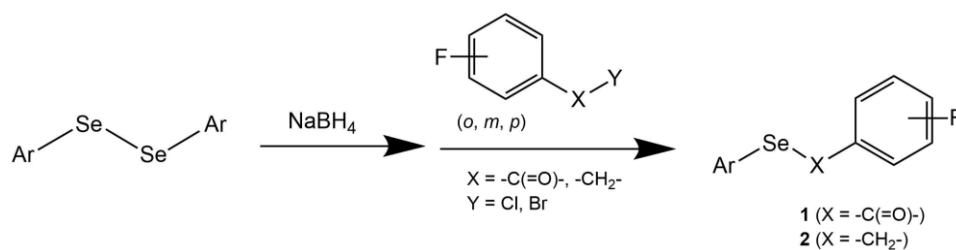
Studies on Intramolecular Interaction between Selenium and Fluorine Atoms of Aryl Selenoesters (College of Engineering, Chubu University) ○Kiyoto Taguchi, Dai Sawayanagi, Soushi Miyazaki, Osamu Niyomura

Nonbonding interactions involving chalcogen atoms (chalcogen bonding) greatly contribute to molecular stabilization, and are of interest due to their effects on biological activity and their application to molecular recognition.¹ Herein, we will report the synthesis of aryl selenoesters bearing fluorine atom and the comparison of the formation of intramolecular Se···F interactions. Fluorine-substituted selenobenzoic acid esters **1** and benzyl selenides **2** were synthesized, and their ¹⁹F and ⁷⁷Se NMR spectra were compared. For 2-fluoroselenobenzoic acid esters **1**, ⁴J_{Se-F} was about 140 to 150 Hz, suggesting the existence of strong intramolecular interaction between Se···F. On the other hand, for the benzyl selenides **2**, ⁴J_{Se-F} were not observed indicating that increasing Lewis acidity of the selenium atom by the carbonyl group should contribute greatly to the formation of the Se···F interaction.

Keywords : Intramolecular Nonbonded Interaction; Chalcogen Bond; Selenoester; Selenide; Se-F Coupling Constant

カルコゲン原子の関与する非結合性相互作用（カルコゲン結合）は分子の安定化に大きく寄与し、生物活性への影響や分子認識への応用などが示され興味を持たれている¹⁾。本研究では、芳香環上にフッ素原子を置換した種々のアリールセレノエステルを合成し、分子内セレン-フッ素相互作用の形成について比較検討した。

種々の置換基を有するジアリールジセレニドを用いてフッ素が置換したセレノ安息香酸エステル **1** を合成した。同様にベンジルセレニド **2** を合成し、それらの ¹⁹F および ⁷⁷Se NMR スペクトル比較した。その結果、2-フルオロセレノ安息香酸エステル **1** では、⁷⁷Se-¹⁹F カップリング定数 (⁴J_{Se-F}) は 140~150 Hz 程度で Se···F 間に強い分子内相互作用の存在が示唆された。一方、対応するベンジルセレニド **2** では、⁴J_{Se-F} は確認されず、Se-F 相互作用の形成にカルボニル基によるセレン原子のルイス酸性の向上が大きく寄与していると考えられた。



1) A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4357. L. Vogel, P. Wönnner, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1880.

ソフトな配位子を有するランタノイド錯体の合成と光機能

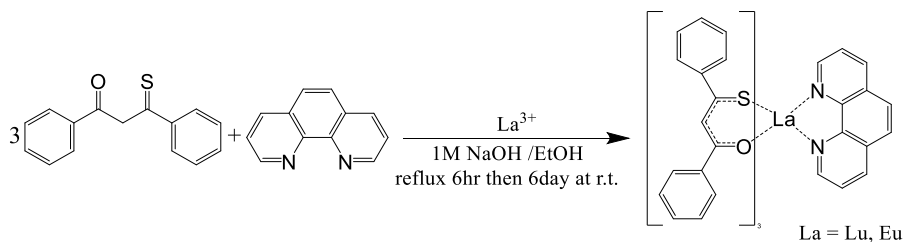
(阪市大院理) ○鈴木 理子・三枝 栄子・三宅 弘之・篠田 哲史

Synthesis of Luminescent Lanthanide Complexes with Soft Ligands (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka City University*) ○Michiko Suzuki, Eiko Mieda, Hiroyuki Miyake, Satoshi Shinoda

Lanthanide ions coordinated by organic ligands are known to produce strong, pure-color luminescence. Since lanthanide ions are “hard” ions, hard ligands with O- and N-donor atoms are usually selected, and thus their behavior with soft ligands is not well studied. We aim to systematically elucidate the behavior of lanthanide complexes with S-donor ligands. The diphenyl β -thioxoketone ligand was synthesized as previously reported method.¹⁾ It was attempted to synthesize complexes with Eu^{3+} and Lu^{3+} as the central metals by refluxing the lanthanide salts with 1,10-phenanthroline and β -thioxoketone in ethanol under basic conditions. As a result of several analyses of the reactants, unexpectedly a five-membered ring compound, which is a dimer of β -thioxoketone, was obtained as the final product. This result suggests the formation of some lanthanide complex as a reaction intermediate. The luminescence behavior of the intermediates will also be reported.

Keywords : Lanthanide Complex; β -thioxoketone; Fluorescence;

ランタノイドイオンは有機配位子を配位させることにより強く色純度の高い発光が得られることが知られている。ハードなランタノイドイオンとソフトな配位子とを組み合わせた錯体の合成やその挙動はあまり知られていない。本研究では、ソフトな元素を配位サイトとするランタノイド錯体の挙動を系統的に明らかにすることを目的とし、ジフェニル β -チオキシケトン配位子の合成および錯体形成反応を行った。配位子は既報の方法にて合成した¹⁾。1, 10-フェナントロリンとともにランタノイド塩を塩基性下エタノール中で還流することにより、 Eu^{3+} および Lu^{3+} を中心金属とした錯体の合成を試みた。反応物について各種分析を行った結果、予想外に、最終生成物として図1に示す β -チオキシケトンの二量体である5員環化合物が得られた (Fig. 1)。この結果から、反応中間体として何らかのランタノイド錯体が形成されていることが示唆される。ランタノイド錯体の合成に加えて中間体の発光挙動についても報告する。



Scheme1. Synthetic procedure and Expected structure of Lanthanide Complex.

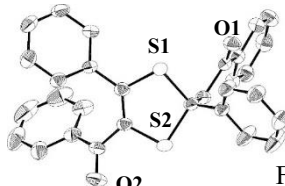


Fig. 1 X-ray crystal structure.

¹⁾ Andrews, P. C. *et al. Dalton Trans.* **2014**, 43, 1279.

Sc(OTf)₃触媒を用いた芳香族チオールとジオールの直接的環化反応によるチオピラン誘導体合成

(山形大院理工) ○佐藤 佑哉・皆川 真規

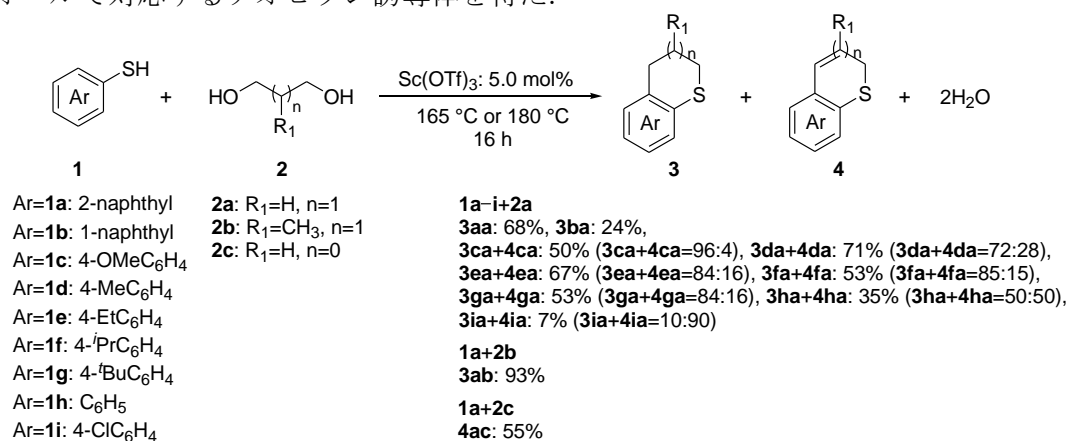
Sc(OTf)₃-Catalyzed Direct Cyclization of Aromatic Thiols with Diols for Preparation of Thiopyran Derivatives (*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*)

○Yuya Sato, Maki Minakawa

Carbon-Sulfur(C-S) bond formations are important reactions in organic synthesis for the preparation of biologically active compounds and organic electronic materials. The conventional strategies for the direct catalytic formation of C-S bonds usually requires thiols with alkene, alkyne and/or halides as starting materials. Previously, the direct cyclization of aromatic amine with diols was described to give the corresponding *N*-heterocycles.¹ Here, we report a Sc(OTf)₃-catalyzed direct cyclization of aromatic thiols with diols to afford the corresponding *S*-heterocycles via catalytic C-S bond and C-C bond formations. The direct cyclization of 2-naphthalenethiol (**1a**) with 1,3-propanediol (**2a**) in the presence of Sc(OTf)₃ (5.0 mol%) gave **3aa** in 68% yield (Scheme 1). The reaction of various aromatic thiols with diols also proceeded under similar reaction conditions led to the corresponding thiopyran derivatives.

Keywords: Sc(OTf)₃; Aromatic Thiols; Diols; Direct Cyclization; Thiopyran Derivative

炭素-硫黄(C-S)結合形成は、生体活性物質や有機電子材料の合成において重要である。触媒的 C-S 結合形成は、チオールとハロゲン化物やアルケンまたは、アルキンを原料とする。当研究室では、芳香族アミンとジオールを用いた含窒素環化合物の触媒合成に成功した。¹ 本研究では、スカンジウム触媒を用いた芳香族チオール類とジオール類の直接的環化反応を検討した。触媒として Sc(OTf)₃ (5.0 mol%)存在下、2-naphthalenethiol (**1a**)と 1,3-propanediol (**2a**)の反応において、含硫黄ヘテロ環化合物 **3aa** を 68%の収率で得た(Scheme 1)。同様の触媒反応条件下、様々な芳香族チオールとジオールで対応するチオピラン誘導体を得た。



Scheme 1. Sc(OTf)₃-Catalyzed Direct Cyclization of Aromatic Thiols with Diols.

1) Minakawa, M.; Watanabe, K.; Toyoda, S.; Uozumi, Y. *Synlett*, **2018**, 29, 2385.

キラル相間移動触媒を用いた α -アミノチオエステルの不斉合成

(千葉大院工) ○粕谷玲奈・吉田泰志・三野 孝・坂本昌巳

Asymmetric synthesis of α -Aminothioesters using chiral phase-transfer catalyst

(Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Reina Kasuya, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

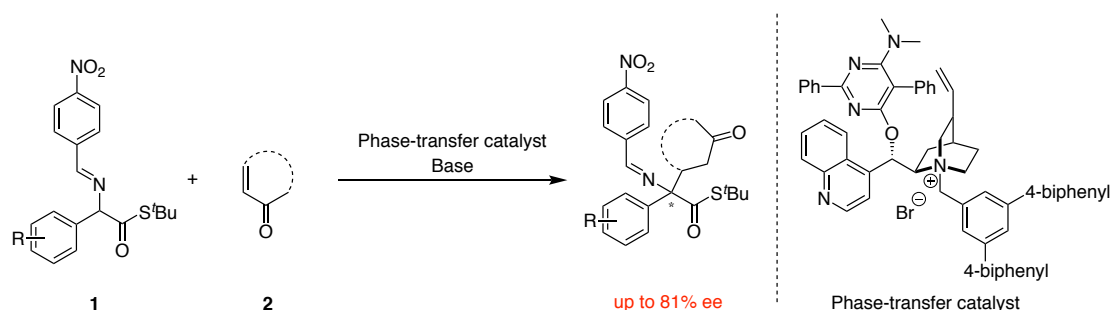
Despite the usefulness of α -chiral tetrasubstituted- α -aminothioesters as synthetic precursor of valuable amines, their catalytic asymmetric syntheses were rare and more general preparation protocols were needed.¹⁾ Previously, we have developed the catalytic asymmetric synthesis of α -chiral tetrasubstituted- α -aminoesters through the chiral phase-transfer catalysis. In this presentation, we will discuss about the asymmetric synthesis of α -aminothioesters by Michael reaction of aldimino thioesters.

When the Michael reaction of aldimino thioesters **1** was conducted in the presence of chiral phase-transfer catalyst and base in *m*-xylene, the desired α -aminoesters were isolated in good yields with good enantioselectivities. Reaction condition optimization revealed that the reaction in non-polar solvent and with strong base improved the enantioselectivities of products (up to 81% ee).

Keywords : Asymmetric synthesis; Tetrasubstituted carbon ; Thioester; Organocatalyst; Chiral amine

α 位にキラル四置換炭素を有する α -アミノチオエステルはアミン群の有用な合成前駆体であるものの、その触媒的不斉合成に関する報告例は少なく¹⁾、さらに適用可能な基質は限られていた。我々は近年、 α 位にキラル四置換炭素を有するアミノエステルの触媒的不斉合成法を開発している²⁾。本研究ではその手法を応用し、アルジミノチオエステルを基質とした触媒的分子変換を行うことで、従来の手法では困難であった α -アミノチオエステルの不斉合成を目指した。

アルジミノチオエステル **1** に対し *m*-キシレン溶媒中、キラル相間移動触媒 2 mol% および塩基 50 mol% 存在下、エノン **2** とマイケル付加反応させたところ目的とする α -アミノチオエステルを良好な収率および ee で得ることができた。反応条件を検討した結果、無極性溶媒中において強塩基を用いると生成物の立体選択性は向上することがわかった。(最高 81% ee)



1) 例えば C. Palomo *et al.* *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 12758.

2) Y. Yoshida *et al.* *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 12749; Y. Yoshida *et al.* *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 7362.

嵩高い置換基を導入したアミノゲルマンの合成と反応

(京大化研) ○神田憲明・行本万里子・時任宣博

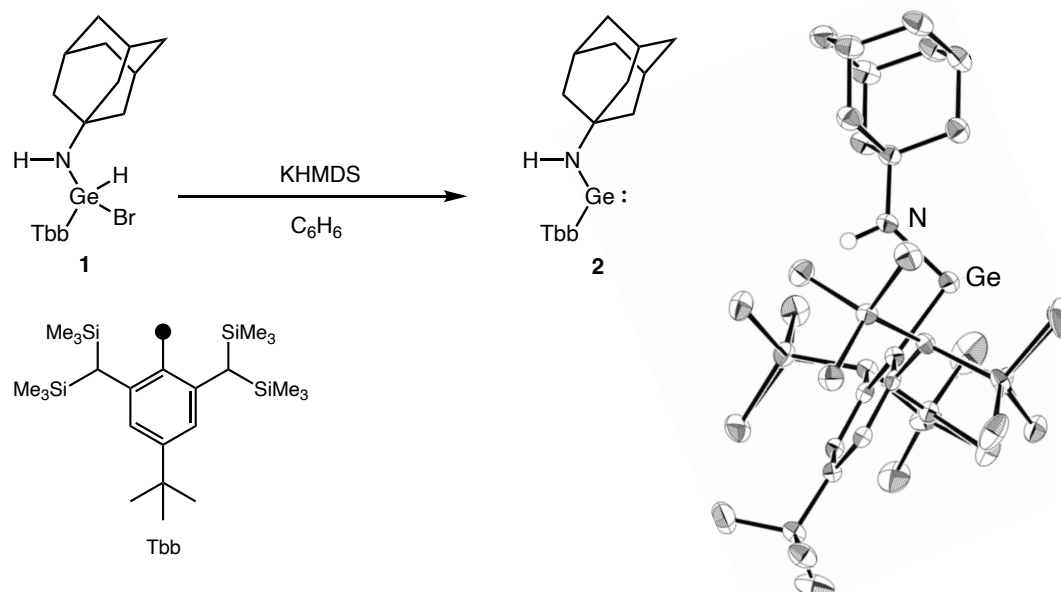
Synthesis and Reactions of Aminogermenes Having a Bulky Substituent

(Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Kazuaki Kanda, Mariko Yukimoto, Norihiro Tokitoh

Heavy ketones have been studied mainly by taking advantage of kinetic stabilization by the introduction of bulky substituents. In addition, multiple bonding between high period elements has been studied by not only kinetic stabilization but also thermodynamic stabilization with hetero atom. In this study, we designed and synthesized aminogermenes having hydrogen and adamantyl group on the nitrogen atom and Tbb group on germanium atom as a bulky group, which can be precursors for tautomerizable heavy amides and germainines. When KHMDS was reacted with monobromoaminogermene **1**, the reaction proceeded to give acyclic amino-substituted germylene **2** in high yield. We'll report on the synthesis, structure and reaction of germylene **2**.

Keywords : *Highly Reactive Species; Steric Protection; Germanium; X-Ray Structural Analysis*

重いケトン類の研究はかさ高い置換基の導入による速度論的安定化を用いることで進められてきた。またウレア構造を用いた系などの隣接するヘテロ原子による熱力学的安定化を用いた高反応性化学種の研究も行われているが、重いアミド化合物については未解明な点が残されている。本研究では、互変異性化可能な重いアミド類などの高反応性ゲルマニウム化合物の合成を目的として、前駆体となる窒素原子上に水素を有するアミノゲルマン類を合成した。かさ高い置換基としてゲルマニウム上に Tbb 基、窒素上にアダマンチル基を導入したモノブロモアミノゲルマン **1** に対し、塩基として KHMDS を反応させると、非環状アミノ置換ゲルミレン **2** を高収率で得ることができた。ゲルミレン **2** の合成、構造について報告する。



2,3,6,7,14,15-ヘキサメチルトリプチシル基を有するケイ素化合物の合成と反応

(立教大理) ○寺床 優花・西野 龍平・箕浦 真生

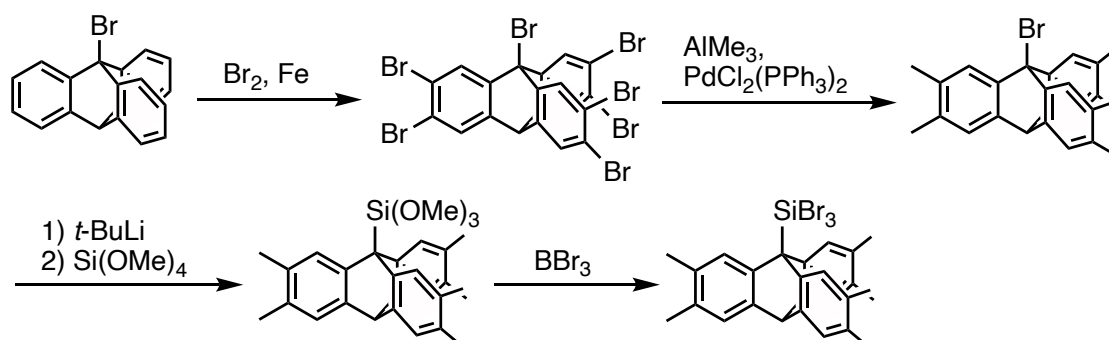
Synthesis and Reaction of Silicon Compounds Bearing 2,3,6,7,14,15-Hexamethyltriptycyl Group (College of Science, Rikkyo University) ○Yuuka Teratoko, Ryohei Nishino, Mao Minoura

Triptycene-based framework can be useful steric protection group since its rigidity and bulkiness. We have succeeded in the synthesis and isolation of the various highly reactive species utilizing triptycyl framework. We report the synthesis of a novel steric protection group which has methyl group on the peripheral position of the triptycyl framework, 9-bromo-2,3,6,7,14,15-hexamethyltriptycene ($\text{Trp}^{\text{Me6}}\text{Br}$) and application to the synthesis of the corresponding tribromosilane and its derivatives.

Keywords : Main group element; Reactive species; Triptycyl group; Halosilane; Silicon

高周期典型元素を含む高反応性化学種を安定に合成・単離するためにかさ高い置換基を導入し、速度論的に安定化する手法が知られている。その中で、トリプチシル基はかさ高く剛直な骨格を有することから立体保護基として使用されてきた。これまでに我々はトリプチシル骨格の周縁部を修飾した拡張型トリプチシル基 (Trp^*) を開発し、様々な高反応性化学種の合成・単離を行ってきた。また、新たな拡張トリプチシル基としてトリプチセンの周縁部にメチル基を有する 2, 3, 6, 7, 14, 15-ヘキサメチルトリプチシル (Trp^{Me6}) 基の合成を行った。本発表では、 Trp^{Me6} 基の合成とケイ素低配位化学種の有用な前駆体となるトリブロモシランの合成について報告する。

TrpBr の周縁部を臭素化したのち、Pd 触媒存在下で AlMe_3 によりメチル化し、9-ブロモ-2, 3, 6, 7, 14, 15-ヘキサメチルトリプチセン ($\text{Trp}^{\text{Me6}}\text{Br}$) を合成した。 $\text{Trp}^{\text{Me6}}\text{Br}$ を $t\text{-BuLi}$ でリチオ化し、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ と反応させトリメトキシシランを得た。これを BBr_3 との反応により臭素化することでトリブロモシラン ($\text{Trp}^{\text{Me6}}\text{SiBr}_3$) を空气中安定な固体として合成した。発表では、トリブロモシランの還元反応についても併せて報告する。



イミダゾ[1,5-a]ピリジン骨格を基盤とする安定シリレンの合成

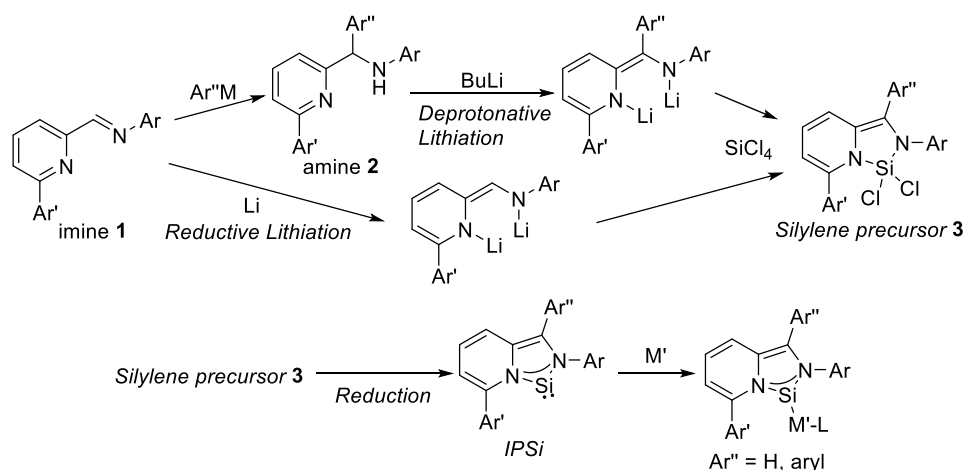
(岐阜大工) ○仲 彩乃・芝原 文利・村井 利昭

Synthesis of stable silylene based on imidazo[1,5-a]pyridine structure (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Ayano Naka, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

Recently, we found that imidazo[1,5-a]pyridine derived NHC-type carbenes (IPCs) have both high donating and accepting characters.¹ Also, a bulky substituent can be placed near carbene moiety, and those characteristics significantly influence the catalytic activity of the corresponding transition metal complexes. Meanwhile, silylene, in which the carbene carbon is substituted with silicon atom, is a class of chemical species that can be expected to exhibit higher donating and accepting characters as a ligand for metal complexes. In addition, with the steric feature of the imidazopyridine structure, free silylene may be kinetically stabilized by steric bulkiness at 5-position of the ring system. Herein we report on efforts of development of imidazo[1,5-a]pyridine-derived silylenes (IPSi) **3** that started from previously developed imine **1** and amine **2**, and their metal complexes.

Keywords: Silylene; NHC; transition metal complex

イミダゾ[1,5-a]ピリジンから導かれる NHC 型カルベン(IPC)は、高いドナー性とアクセプター性をあわせもつカルベン種であることが明らかになってきている¹。また、カルベン近傍に嵩高い置換基を配することができる構造であり、それらの性質が対応する遷移金属錯体の触媒反応における性質に大きく影響することが分かってきている。一方、カルベン炭素をケイ素原子で置き換えたシリレンは、金属配位子として、より高いドナー性とアクセプター性を示すことが期待できる化学種である。くわえて、イミダゾピリジンの構造的特徴を活かせば、特にイミダゾピリジン環 5 位の置換基がシリレン近傍に位置し遊離シリレンの速度論的安定化効果が見込める。そこで本研究では、イミダゾピリジンカルベンの同族体であるシリレン(IPSi)の合成をめざし、既報にしたがって合成したイミン **1** やアミン **2** から **3** を経て合成する手法を検討し、それらを配位子とする金属錯体の創製およびその触媒反応への応用をめざした。



1) Koto, Y.; Shibahara, F.; Murai, T.; *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 1810.

ビナフチル基を有するホスフィン酸エステルのキラリティー転写を伴う炭素求核剤による置換反応

(岐阜大工) ○山下 勝史・小野 俊也・村井 利昭

Substitution reaction of phosphinic acid esters having a binaphthyl group with carbon nucleophiles via chirality transfer (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○YAMASHITA, Masashi; ONO, Shunya; MURAI, Toshiaki

Compounds having a chiral phosphorus atom, so-called *P*-chiral compounds, are widely used as Lewis bases and chiral ligands. In the synthesis of *P*-chiral compounds, it is important to control the diastereo- and enantioselectivity formed during the reaction.

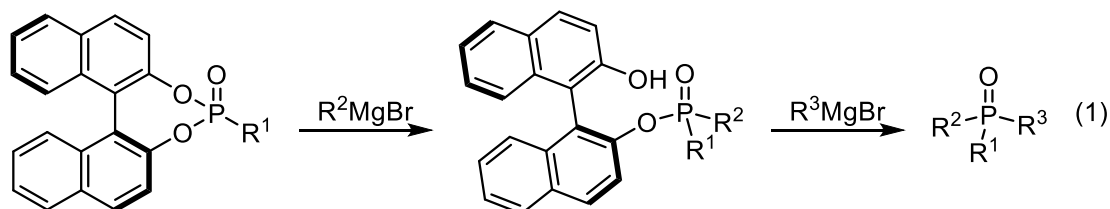
We have recently disclosed that the substitution reaction of phosphonic acid esters having an optically active binaphthyl group proceeded via the transfer from the axial chirality of a binaphthyl group to the central chirality on the phosphorus atom.

In this work, we studied highly stereoselective substitution reaction of the resulting phosphinic acid esters with carbon nucleophiles leading to the formation of *P*-chiral phosphine oxides. As a result, the corresponding compounds were obtained with high enantiomeric excess.

Keywords : *P*-stereogenic compounds, optically active phosphine oxides

リン原子上がキラルな化合物、いわゆる *P*-リン化合物は、不斉配位子やルイス塩基触媒として広く用いられている。*P*-キラル化合物の合成においては、生成するジアステレオマーやエナンチオマーの選択性を制御することが重要である。

近年われわれは、光学活性なビナフチル基を有するホスホン酸エステルに対する置換反応が、ビナフチル基の軸性キラリティーからリン原子上の中心性キラリティーへの転写を伴って進行することを明らかにした^{1,2)}。そこで本研究では、先の研究で得られたホスフィン酸エステルに対して炭素求核剤による置換反応を行い、高選択的な *P*-キラルホスフィンオキシドの合成を目指した。その結果、高い鏡像体過剰率で対応する化合物を得た。(式1)



1) Maekawa, Y.; Kuwabara, K.; Sugiyama, A.; Iwata, K.; Maruyama, T.; Murai, T.; *Chem. Lett* **2017**,

2) Kuwabara, K.; Maekawa, Y.; Minoura, M.; Murai, T. *Org. Lett.* **2018**, 20, 1378.

シリカを触媒とする二酸化炭素を用いたプロパルギルアミンのカルボキシル化－環化反応

(産総研触媒化学融合研セ) ○松尾 英明・崔 準哲・藤田 賢一

Silica-Catalyzed Carboxylative Cyclization of Propargylic Amines with CO₂ (*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, AIST*) ○Hideaki Matsuo, Jun-Chul Choi, Ken-ichi Fujita*

The chemical fixation of CO₂ represents a promising field from the standpoint of sustainable development and green synthesis, because CO₂ can be used as a safe, inexpensive, and renewable resource to produce value-added chemicals. We report herein that silica can be used alone to catalyze the carboxylative cyclization of propargylic amines with CO₂ to provide 2-oxazolidinones. In a screening of various silicas as catalysts, MCM-41, which was a mesoporous silica, was found to be the most effective catalyst for the carboxylative cyclization of propargylic amines with CO₂. Further, it was found that the MCM-41 catalyst could be recovered by filtration and reused over ten times without deactivation.

Keywords : Carbon dioxide; Silica

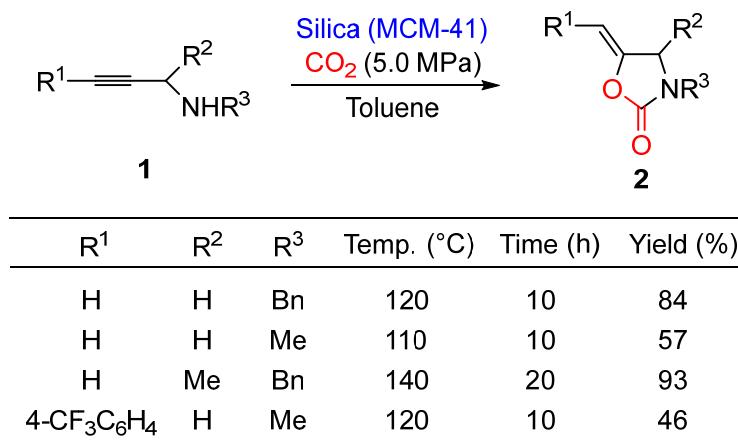
二酸化炭素は地球上に豊富に存在し無毒で安価なため、二酸化炭素を原料とした化学品の合成が求められている。今回我々は、シリカを触媒として用いることにより、二酸化炭素加圧下でプロパルギルアミンのカルボキシル化－環化反応が進行することを見出したので以下に報告する。

5.0 MPa の二酸化炭素雰囲気下、シリカ触媒としてメソポーラス構造を有する MCM-41 を用い、トルエン中表に示した反応温度でプロパルギルアミン **1** のカルボキシル化－環化反応を行ったところ、対応する 2-オキサゾリジノン **2** を得ることができた。また反応終了後 MCM-41 は濾過により回収され、

再利用も可能であり、10 回以上の再利用でも収率の低下は殆どなく、本二酸化炭素固定化反応における良好なリサイクル性能が確認された¹。

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 (JPNP16010) の結果得られたものである。

1) H. Matsuo, J.-C. Choi, T. Fujitani, K. Fujita *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152557.



トリフルオロメチルアルキンとプロパルギルアルコールの付加環化

(群馬大院理工) ○石坂 美優紀・杉石 露佳・網井 秀樹

Addition-Cyclization of Trifluoromethyl alkynes and Propargylic Alcohols (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Miyuki Ishizaka, Tsuyuka Sugiishi, Hideki Amii

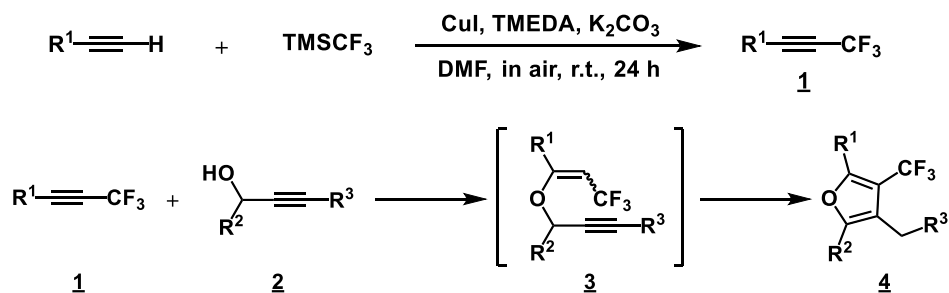
The fluorine atoms in the organofluorine compounds might bring the effects on the bioactivity, and many bioactive compounds contain heterocycles, therefore fluorine-containing heterocyclic compounds are expected to be applied to the design of medicines and pesticides. In this presentation, we report the synthesis of fluorine-containing heterocyclic compounds using trifluoromethyl alkynes **1** and propargylic alcohols **2**. Trifluoromethylated furans **4** would be generated through the addition of propargylic alcohols **2** to trifluoromethyl alkynes **1** followed by Intramolecular cyclization of intermediates **3**.

We surveyed the reaction conditions, especially the additives, in the synthesis of trifluoromethylated furans **4** with trifluoromethyl alkynes **1** having various substituents R¹ and propargylic alcohols **2**.

Keywords : Fluorine; Trifluoromethyl Alkyne; Propargyl Alcohol; Addition-Cyclization; Furan

含フッ素有機化合物はフッ素原子の特異性が生体内で発揮されて生理活性を示す可能性があり、また、ヘテロ環骨格は生理活性化合物に多く見られることから、両者を持つ化合物は医農薬への応用が期待される。本発表では、トリフルオロメチルアルキンとプロパルギルアルコールを用いた含フッ素ヘテロ環化合物合成を報告する。この合成では、トリフルオロメチルアルキン **1** へのプロパルギルアルコール **2** の付加反応と、これに続く中間体 **3** の分子内環化が進行することでトリフルオロメチルフラン **4** が生成すると考えられる。

様々な置換基 R¹ を有するトリフルオロメチルアルキン **1** を合成し¹⁾、アルキン **1** とプロパルギルアルコール **2** を用いたトリフルオロメチルフラン **4** の合成において、添加剤を始めとする反応条件の検討を行った。



1) C. Tresse, C. Guissart, S. Schweizer, Y. Bouhoute, A. C. Chany, M. L. Goddard, N. Blanchard, G. Evano, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 2051.

鎖状ケチミンと鎖状ビニルケテンシリルアセタールによる不斉ビニロガスマンニッヒ反応の開発

(名工大院工) ○小倉 和樹・中村 修一

Enantioselective Vinylogous Mannich-type Reaction of Acyclic Vinylketene Silyl Acetals with Acyclic Ketimines (Nagoya Institute of Technology) ○Kazuki Ogura, Shuichi Nakamura

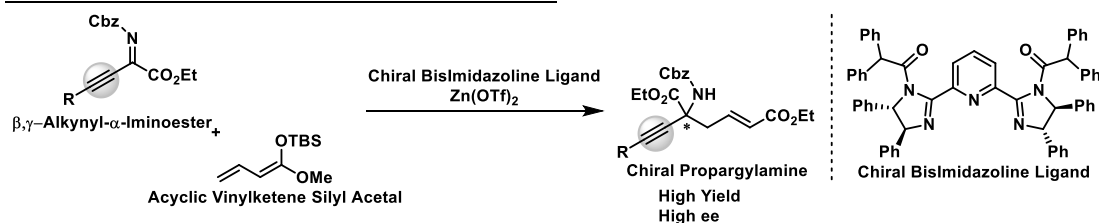
Vinylogous Mannich-type reaction of vinylketene silyl acetals with imines gives optically active δ -amino- α,β -unsaturated carbonyl compounds. These compounds, which have olefins and esters, are receiving considerable attention due to their broad application in the synthesis of biologically active compounds and their synthetic importance. On the other hand, chiral propargylamines are also represents an important type of organic intermediates, which has been successfully used in the synthesis of natural products and biologically active compounds. We herein report the enantioselective synthesis of chiral propargylamines through the vinylogous Mannich-type reaction of acyclic nucleophiles with acyclic ketimines derived from β,γ -alkynyl- α -ketoesters. Excellent yields and enantioselectivity were obtained from the vinylogous Mannich-type reaction of various acyclic imines derived from β,γ -alkynyl- α -ketoesters and vinylketene silyl acetals using bis(imidazoline)-Zn(II) catalyst.

Keywords : Propargylamine, Imidazoline, Vinylogous Mannich-type Reaction, Enantioselective Reaction

ビニルケテンシリルアセタールとイミンの反応によるビニロガスマンニッヒ反応は、不斉中心にアミノ基を有する δ -アミノ- α,β -不飽和カルボニル化合物を与える。この生成物中に含まれるオレフィンやエステル官能基は、様々な合成的変換が可能であるため、有用な合成中間体となる。一方、鎖状ケチミンの中でも、 β,γ -アルキニル- α -イミノエステルを用いた不斉求核付加反応により合成されるキラルプロパルギルアミンは、変換の多様性から生物活性物質の重要な合成中間体となる。今回、我々は、これまで全く報告例のない鎖状ケチミンと鎖状ビニロガスマンニッヒ反応による高立体選択的な不斉ビニロガスマンニッヒ反応によるキラルプロパルギルアミンの合成を検討した。

その結果、 β,γ -アルキニル- α -イミノエステルとビニルケテンシリルアセタールの不斉ビニロガスマンニッヒ反応において、ピリジンビスイミダゾリン-亜鉛(II)触媒を用いることで、立体選択性の制御に成功した。

Asymmetric Vinylogous Mannich Reaction



新規活性化イミンを用いた光学活性アミン合成法の開発

(名工大院工) ○小山田 悠介・稲葉 主斗・中村 修一

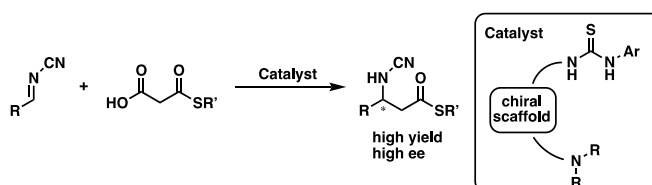
Development of asymmetric synthesis of chiral amines using novel type of activating groups for imines (*Graduate School of Engineering, Nagoya institute of Technology,*) ○Yusuke Oyamada, Kazuto Inaba, Shuichi Nakamura

Chiral amine scaffolds exist in many pharmaceuticals and have been recognized as an important structural motif. In numerous synthetic methodologies of chiral amines, asymmetric nucleophilic addition reaction is widely used as effective synthetic method. Among these asymmetric reactions, activating groups on the nitrogen atom of imines typically play an important role to increase its reactivity and enantioselectivity, and sulfonyl and carbonyl type activating groups have been mainly used. However, there are still limitations of reactivity, enantioselectivity, and atom economy using these activating groups. On the other hand, cyano group is a strong electron-withdrawing group, however, asymmetric reactions of imines activated by cyano group have never been reported. Herein, we developed the first asymmetric synthesis using imines with a cyano group as an activating group. We found that cyano activated imines furnish products with high enantioselectivity using chiral organocatalyst.

Keywords : *Optically active amines; Asymmetric organocatalysts; Cyano group*

光学活性アミン構造は、医薬品・生物活性物質中に豊富に存在しており、その効果的合成手法として、イミン類への不斉求核付加反応が広く利用されている¹⁾。これらの不斉反応においては、イミン窒素原子上への電子求引性活性化基が反応性の向上および立体制御の鍵となる場合が多く、主としてスルホニル系及びカルボニル系官能基がイミン活性化基として汎用されてきた。しかし、反応性の問題や立体制御に限界がある場合も多く、また、分子量の大きな活性化基の利用は、原子効率の観点からも課題が残されている。一方、シアノ基は強力な電子求引性基であるものの、イミンの活性化基としてイミン窒素原子上に導入し、不斉反応に使用された報告例はこれまでにない。そこで、本研究では、シアノ基を活性化基とするイミンを用いた初の不斉合成手法の開発を行った。

実際に、不斉有機分子触媒を用いた反応系において、シアノ基を活性化基とした場合に、高エナンチオ選択的に反応が進行することが明らかとなった。



- 1) M. Shibasaki, M. Kanai, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2853-2873; b) S. Kobayashi, Y. Mori, J. S. Fossey, M. M. Salter, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2626-2704.

10-アリール置換 9-アミノアントラセンの合成とがん細胞イメージングへの応用

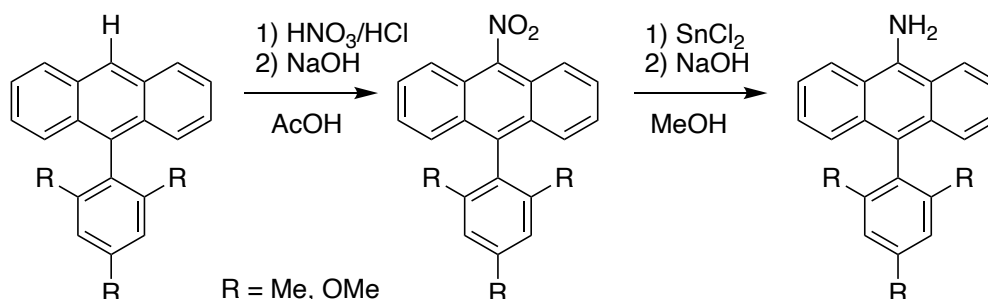
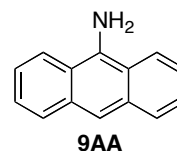
(北里大理¹・北里大院医療²) ○山岸 正太郎¹・山浦 貴久¹・板倉 誠²・松沢 英世¹・鍵谷 豪²・川上 文貴²・丸山 弘子²・内山 洋介¹

Synthesis of 10-substituted 9-aminoanthracenes and its application for cancer cell imaging (¹*School of Science, Kitasato University*, ²*Graduate School of Medical Sciences, Kitasato University*) ○Shotaro Yamagishi¹, Takahisa Yamaura¹, Makoto Itakura², Hideyo Matsuzawa¹, Go Kagiya², Fumitaka Kawakami², Hiroko Maruyama², Yosuke Uchiyama¹

9-Aminoanthracene (**9AA**) is aimed to apply as a new fluorescence probe for cancer cell imaging by taking advantage of a green fluorescence emission of **9AA**, the stability under hypoxic condition, and the extinction of the fluorescence by the reaction of **9AA** skeleton with triplet oxygen¹. In order to avoid the dimerization of **9AA** under the UV light, we synthesized **9AA** derivatives bearing aryl groups at the 10-position of **9AA**. **Mes9AA** having a mesityl group at the 10-position showed the desired fluorescence property, which can monitor the reactivity toward oxygen without the dimerization. We wish to report the staining of HeLa and Chang cells by **Mes9AA** and other **9AA** derivatives, which have mesityl and trimethoxyphenyl groups at the 10-position, under both air and hypoxic conditions.

Keywords : Cancer cell imaging reagent; 9-Aminoanthracene; Green fluorescence material; Fluorescence extinction; Dimerization

緑色蛍光を示す 9-アミノアントラセン (**9AA**) が酸素との反応により、蛍光が消失する性質を持ち、また、低酸素下で安定であることを利用することで、新規がん細胞イメージング剤としての応用を目指している¹。まず、光照射下での **9AA** の二量化を防ぐ目的で、**9AA** の 10 位にアリール基をスキームに示す合成経路で導入した。メシチル基を持つ **9AA** 誘導体 (**Mes9AA**) は、二量化をせずに酸素との反応を追跡できることが明らかになった。**Mes9AA** を用いた HeLa および Chang 細胞のイメージングを行ったので、トリメトキシフェニル基を有する **9AA** 誘導体による染色結果と併せて報告する。



1) Y. Uchiyama, R. Watanabe, T. Kurotaki, S. Kuniya, S. Kimura, Y. Sawamura, T. Ohtsuki, Y. Kikuchi, H. Matsuzawa, K. Uchiyama, M. Itakura, F. Kawakami, H. Maruyama, *ACS Omega*, **2017**, 2, 3371.

[P02-2vn] 18. Polymer

Sat. Mar 20, 2021 4:10 PM - 5:40 PM Area 2 (Online Meeting)

- [P02-2vn-01] Synthesis of polyamide by reaction of trehalose derivative having two carboxyl groups and trehalose derivative having two amino groups
○Minagi Akazawa¹ (1. Chiba Institute of Technology)
- [P02-2vn-02] Nickel catalyzed cycloaddition polymerization of 1,6-diynes
○Yusaku Okabe¹, Takeshi Yamada¹, Sentaro Okamoto¹ (1. Kanagawa University)
- [P02-2vn-03] Oxidation-Triggered Self-Degradation of Polyurethane
○tsukushi shibuya¹, nobuhiro kihara¹ (1. kanagawa university)
- [P02-2vn-04] Transformation of dendralenes into stilbene-type conjugated compounds via thiol-ene reactions
○Munemoto Masayuki¹, Toshio Koizumi¹, Shinichi Yamamoto¹, Yuichiro Tokoro¹ (1. Department of Applied Chemistry, National Defense Academy,)
- [P02-2vn-05] Synthesis of amphiphilic block copolymer having cyano-substituted phenylene-vinylene structure by postfunctionalization
○Shin-ichi Yamamoto¹, Hajime Hayama¹, Yuichiro Tokoro¹, Shotaro Hayashi², Toshio Koizumi¹ (1. National Defense Academy of Japan, 2. Kochi Univ. of Tech.)
- [P02-2vn-06] Synthesis of donor and acceptor derivatives with diacetylene bonds
○Ryoko Arai¹, Kazuki Saito¹, Sadafumi Nishihara², Yoko Tatewaki¹ (1. The University of agriculture and technology, 2. Hiroshima University)
- [P02-2vn-07] Syntesis amd Characterization of New Biocompatible Materials by Graft Polymerization of NIPAM and MEA on EVAL
○Rikiya Sato¹, Hiroki Nishizaki¹, Sako Nagaoka¹, Takumi Kaneko¹ (1. Yamagata University)
- [P02-2vn-08] Relationship Between Polar Molecules and Liquid Crystal Formation in Liquid-Crystalline Polymeric Systems
○Shogo Nakagawa¹, Masanori Nata², Seiji Ujiie² (1. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ., 2. Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ.)
- [P02-2vn-09] Thermal Properties and Orientational Behavior of Ionic Liquid Crystals Having Hydrophilic Polymer Backbone
○Ayaka Mitsutake¹, Shogo Nakagawa², Yuko Iwami¹, Seiji Ujiie¹ (1. Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ)
- [P02-2vn-10] Preparation of Modified Mesogenic Polyurethanes by adding Polar Molecules and Their Liquid Crystal Formation
○Ryo Kurahashi¹, Masanori Nata², Seiji Ujiie² (1. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ., 2. Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ.)
- [P02-2vn-11] Liquid Crystal Behavior of Copolyurethanes obtained from two distinct mesogenic diols
○Riku Kawahara¹, Ryo Kurahasi², Masanori Nata¹, Seiji Ujiie¹ (1. Fac.of Sci.and Tech.,Oita Univ., 2. Grad.Sch.of Eng.,Oita Univ.)
- [P02-2vn-12] Preparation of a hybrid of Poly(methyl methacrylate) with chain ends modified with methacrylic acid and titania
○Minami Kubodera¹, Haruki Kato¹, Shuta Hara¹, Shigeru Shimizu¹, Hiroki Ikake¹ (1. Nihon

University)

- [P02-2vn-13] Incorporation of a thiol compound into polyion complexes consisting of salmon milt DNA and quaternary ammonium cation and preparation of their microparticles with disulfide bonds

○Yuki Okuyama¹ (1. Chiba Institute of Technology)

- [P02-2vn-14] Specific aggregation of polyacrylamide by the addition of metal ions
Yusuke Kiuchi¹, Yuichiro Kobayashi¹, Aki Goto¹, ○Hiroyasu Yamaguchi¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University)

- [P02-2vn-15] Synthesis of deuterated polymers compatible with long wavelength optical communication

○Leo Fujita¹, Shin-ichiro Isobe¹, Tomoyuki Hirayama¹ (1. Kyushu Sangyo University)

- [P02-2vn-16] Research on the development of polycarbonate for POF that can be adapted to long wavelength optical communication

○Shiori Tokuyasu¹, Shin-ichiro Isobe¹, Tomoyuki Hirayama¹ (1. Kyushu Sangyo University)

- [P02-2vn-17] Research on imparting low thermal expansion to photosensitive transparent epoxy resin

○kai genta¹, Shin-ichiro Isobe¹, Tomoyuki Hirayama¹ (1. Kyushu Sangyo University)

- [P02-2vn-18] Effect of curing conditions of photosensitive epoxy resin on reactivity

○tsubasa kojima¹ (1. Kyushu Sangyo University Graduate School)

- [P02-2vn-19] Synthesis and magnetic properties of a poly(anthrylacetylene) with galvinoxyl residues in the side chain

○Yuki Chika¹, Masahiro Teraguchi¹, Toshiki Aoki¹, Takashi Kaneko¹ (1. Grad. Sch. of Sci. &Tech., Niigata Univ.)

- [P02-2vn-20] Development of polymer membranes which contains host molecules with the ability to recognize p-nonylphenol

○Yuma Saitou¹, Shogo Nakajima¹, Kumiko Sato¹, Yasuaki Kikuchi¹ (1. NIT, Hachinohe College)

- [P02-2vn-21] Development of polymer membranes which contains host molecules with the ability to recognize bisphenol A

○Shogo Nakajima¹, Yuma Saitou¹, Kumiko Sato¹, Yasuaki Kikuchi¹ (1. NIT, Hachinohe College)

- [P02-2vn-22] Preparation and properties of the cellulose hydrogel from garlic disposal parts

○Rio Taguchi¹, Hannah Elizabeth Galbreath¹, Kumiko Satou¹, Yasuaki Kikuchi¹ (1. National Institute of Technology, Hachinohe College)

- [P02-2vn-23] Study on the creation of alkaline stable anion exchange membranes

○Harufumi Takamatsu¹, Kimio Yoshimura², Akihiro Hiroki², Yasunari Maekawa² (1. Gunma University Graduate School, 2. QST)

- [P02-2vn-24] Development of PNIPAAm nanofibers mixed with functional materials for highly adsorbed or drug release materials

○Satoru Tsuno¹, Takao Aoyagi¹, Toru Hoshi¹ (1. The Univ. of Nihon)

- [P02-2vn-25] Electronic structure control of IrO₂ using conjugated polymer for water splitting reaction

○Yusaku Asai¹, Badam Rajashekar¹, Noriyoshi Matsumi¹ (1. Japan Advanced Institute of

Science and Technology)

[P02-2vn-26] Novel poly(borosiloxane) as self-healing binder for silicon anode in Li ion secondary batteries

○Krishna Prasad Gannavarapu¹, Rajashekar Badam¹, Noriyoshi Matsumi¹ (1. Japan Advanced Institute of science and Technology)

[P02-2vn-27] BIAN based covalent organic framework for Lithium ion battery applications.

○Bharat Srimitra Mantripragada¹, Rajashekar Badam¹, Noriyoshi Matsumi¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

[P02-2vn-28] Synthesis and properties of novel cross link polybenzimidazole based on spiro framework

○Tomoki Asano¹, Makoto Miyasaka¹ (1. Tokyo Denki University)

[P02-2vn-29] Synthesis of vinyl polymer incorporating conjugate disodium terephthalate into *m*-terphenyl skeleton and evaluation of its electrode material

○Yui Kawabe¹, Makoto Miyasaka¹ (1. Tokyo Denki University)

[P02-2vn-30] Boron containing bio-based polymer for lithium ion battery application

○Anusha Pradhan¹, Miyairi Ryoya¹, Rajashekar Badam¹, Noriyoshi Matsumi¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

[P02-2vn-31] Synthesis of reactive polymers capable of introducing ligands suitable for selective recovery of platinum group metals

○Naoya Kaneko¹, Masayuki Nakagawa¹, Takashi Karatsu¹, Tatsuo Taniguchi¹, Hirokazu Narita², Ryuhei Motokawa³ (1. Chiba University, 2. Advanced Industrial Science and Technology, 3. Japan Atomic Energy Agency)

[P02-2vn-32] Hybrid photoalignment of liquid crystalline polymer films with Schiff base and phenylbenzoic acid side groups

○Takehiro Uematsu¹, Nanaka Doi¹, Mizuho Kondou¹, Nobuhiro Kawatsuki¹ (1. University of Hyogo)

二つのカルボキシル基を有するトレハロース誘導体と二つのアミノ基を有するトレハロース誘導体の反応によるポリアミドの合成

(千葉工大工)○赤澤 美風・柴田 充弘・寺本 直純

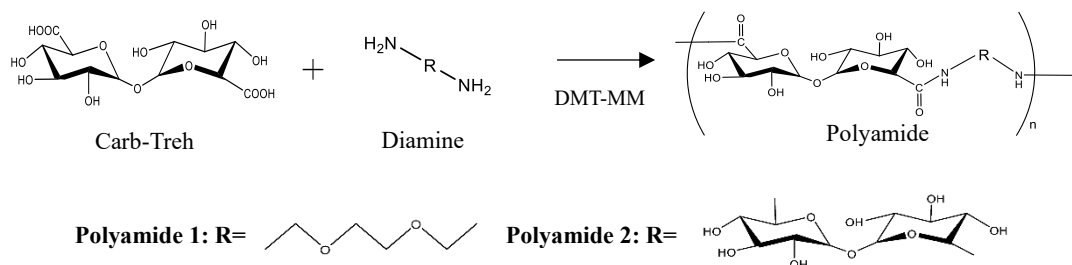
Synthesis of polyamide by reaction of trehalose derivative having two carboxyl groups and trehalose derivative having two amino groups (*Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Minagi Akazawa, Mitsuhiro Shibata, Naozumi Teramoto

Trehalose is a disaccharide which is used for preservation of organs and tissues due to its function of preventing ice formation. Mancini et al.¹⁾ reported that a polymer with an undegradable polymer main chain and trehalose units on its side chain enhanced the stability of enzyme. On the other hand, only a few polymers containing trehalose units in its main chain has been reported, though they are expected to have a structure and functionality of polysaccharides. In the present study, we designed water-soluble polyamides having trehalose units in its main chain as expecting its application as a bioprotective material. Therefore, we synthesized polyamides from trehalose derivatives carrying carboxyl groups or amino groups on its 6,6'-positions using DMT-MM, a condensing agent. The molecular weights of the obtained polyamides were about 10,000 for M_w and about 1000 for M_n .

Keywords: Trehalose polymer; Water-soluble polyamide; Bioprotective material

トレハロースは、高い親水性や生体親和性をもち、氷形成を防ぐ働きをもつことが知られており、その水溶液は生体組織等の保護にも利用される。また、主鎖は非分解性のポリマーであるものの、トレハロースを側鎖に結合したポリマーが、酵素の安定性を高めた、という報告もある¹⁾。一方で主鎖にトレハロースを有するポリマーは、より多糖に近い構造と機能を期待できるものの、合成報告例が少なく、あまり研究が進んでいない。本研究では、将来的に生体素材等の保護材料へ応用することを期待し、トレハロースを骨格に有する水溶性ポリアミドを設計した。

そこで、トレハロースの 6,6' をカルボキシル化、および、アミノ化した誘導体をそれぞれ合成し、アミノ基とカルボキシル基を優先的に反応させる縮合剤である 4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride (DMT-MM) を利用してポリアミドの合成を行った。得られたポリアミドの分子量は、 M_w で 10000 程度、 M_n で 1000 程度であった。



1) R. J. Mancini, J. Lee, H. D. Maynard, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8474-8479 (2012).

1,6-ジインの Ni 触媒環化付加重合

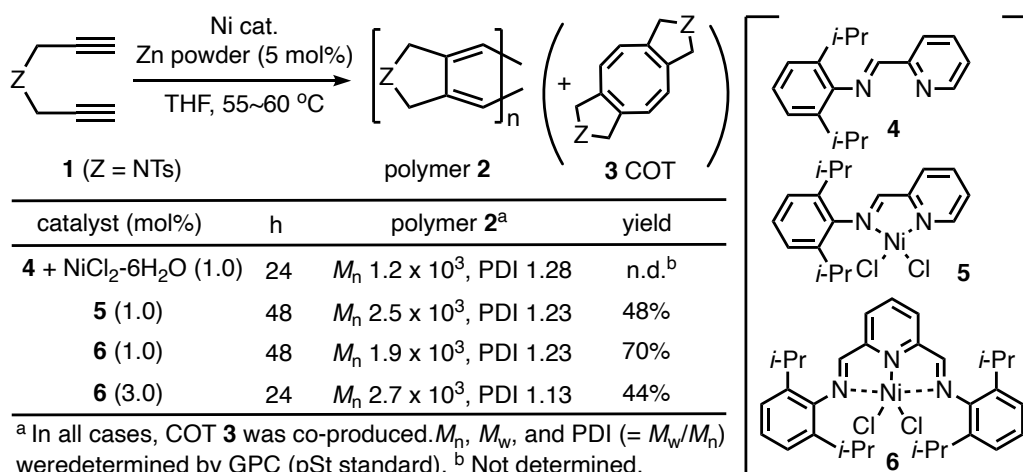
(神奈川大院工¹) ○岡部優作¹・山田 健¹・岡本 専太郎¹

Nickel catalyzed cycloaddition polymerization of 1,6-diynes (¹*Graduate School of Engineering, Kanagawa University*) ○Yusaku Okabe,¹ Takeshi Yamada,¹ and Sentaro Okamoto¹

We found that the reaction of 1,6-diynes with a nickel catalyst produces polymeric compounds **2** with cyclooctatetraene compound **3**^{1,2} as a co-product.³ In addition, it was revealed that the resulting polymers **2** have cyclic structure as depicted below, which was confirmed by NMR and MALDI-TOF-MS analyses. Thus, treatment of 1,6-diyne **1** (Z = NTs) with 1.0 mol% of NiCl₂·6H₂O and dipimp (**4**) in THF (0.1 M) gave polymer **2**, the GPC analysis of which showed uni-modal profile with relatively narrow polydispersity. Use of isolated nickel complex **5** increased molecular weight with a similar low polydispersity index. The polymerization of **1** in the presence of complex **6** having a bulky tridentate nitrogen ligand also proceeded to produce **2** in good yield. Increasing amount of catalyst **6** increased molecular weight of **2** and made PDI lower. In all cases, MALDI-TOF-MS spectra of **2** suggested that the polymer have cyclic structure.

Keywords : Nickel catalyst; cycloaddition polymerization; conjugated polyene

1,6-ジインと Ni 触媒との反応により、シクロオクタテトラエン化合物 **3**^{1,2} を副生成物としてポリマー化合物 **2** が生成された³。得られたポリマー**2** は以下に示すような環状構造を持っていることが明らかになった。すなわち、1,6-ジイン **1** (Z = NTs) を THF (0.1 M) 中 1.0 mol% の NiCl₂·6H₂O と Dipimp (**4**) で処理すると、ポリマー**2** が得られ、その GPC 分析では単峰性かつ分散が狭い結果が得られた。Ni 錯体 **5** を使用すると、狭い分散を維持しつつ分子量が増加した。嵩高い三座窒素配位子を有する錯体 **6** の存在下では、**1** の重合により **2** が良好な収率で生成した。触媒 **6** の量を増やすと、**2** の分子量が増えて、分散が狭くなった。すべての場合において、**2** の MALDI-TOF-MS スペクトルは、ポリマーが環状構造を持っていることを示唆した。



References (1) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, and T. Toepel, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1948**, 560, 1. (2) P. A. Wender and J. P. Chisty, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13402. (3) A. Goswami, T. Ito, N. Saino, K. Kase, C. Matsuno, and S. Okamoto, *Chem. Commun.*, **2009**, 439.

自己崩壊型ポリウレタンへの酸化分解トリガーの導入

(神奈川大院理) ○渋谷 土筆・木原 伸浩

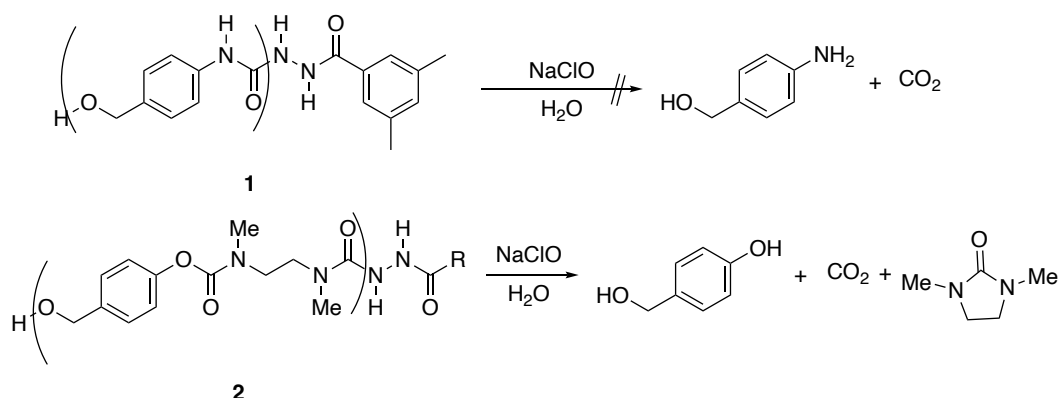
Oxidation-Triggered Self-Degradation of Polyurethane (Graduate School of Science, Kanagawa University) ○SHIBUYA, Tsukushi; KIHARA, Nobuhiro

Poly(acylsemicarbazide) is a useful oxidatively degradable polymer, although equimolar amount of oxidizing agent is necessary to complete the oxidative degradation.

A polyurethane **1** that is expected to undergo zipper-like degradation triggered by the selective oxidation of terminal acylsemicarbazide moiety was synthesized, and the oxidation of **1** with NaClO was examined. However, oxidation of the NH group in the urethane moiety occurred before the oxidation of acylsemicarbazide moiety. Synthesis and oxidative degradation of self-degradable polyurethane **2** having no NH group in the urethane moiety are in progress.

Keywords : oxidative degradation, acylsemicarbazide, self-degradable polyurethane

ポリ（アシルセミカルバジド）は有用な酸化分解性ポリマーであるが、酸化分解には当量の酸化剤が必要である。末端アシルセミカルバジド部位を選択的に酸化分解することにより全体がジッパー式に分解すると期待されるポリウレタン **1** を合成した。しかし、**1** を NaClO で酸化したところ、アシルセミカルバジド部位に先立ってウレタン部位の NH の酸化が起こった。現在、ウレタン部位に NH 基を持たない自己分解性ポリウレタン **2** の合成と酸化分解を検討している。



デンドラレン類のチオールエン反応によるスチルベン型共役化合物への変換

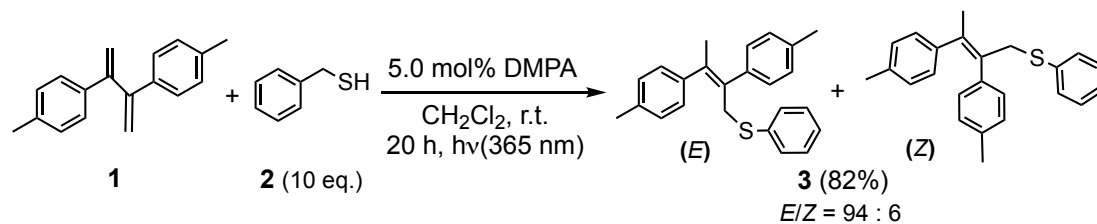
(防衛大応化) ○宗本壮幸、山本進一、所雄一郎、小泉俊雄

Transformation of dendralenes into stilbene-type conjugated compounds via thiol-ene reactions
(Department of Applied Chemistry, National Defense Academy) Masayuki Munemoto, Shin-ichi Yamamoto, Yuichiro Tokoro, Toshio Koizumi

Thiol-ene reaction is used as an important click reaction due to easy C-S bond formation with high yield. Although there are many reports of radical additions of thiols to alkenes, the reaction with dendralenes, which are cross-conjugated polyenes, has not been examined in detail. In this study, we investigated the thiol-ene reaction of diaryldendralenes using a photoinitiator. Under N₂ atmosphere, the reaction of 2,3-diaryl (2)dendralene (**1**) and 10 equivalents of benzyl mercaptan (**2**) using 5 mol% of DMPA as a photoinitiator under irradiation of 365 nm UV light in dioxane gave stilbene type conjugated compound **3** in 63% yield. The *E/Z* ratio determined by ¹H-NMR was 97:3. Further optimization of the reaction condition increased the yield up to 82% when **1**, **2**(10 eq.) and DMPA(5 mol%) were reacted in CH₂Cl₂ for 20 h. Thus, we succeeded in the thiol-ene reaction of cross-conjugated compounds **1** by using DMPA as a photoinitiator and in transformation into stilbene-type conjugated compound **3**. We will also report about substrate scope.

Keywords : dendralene; conjugated compounds; stilbene

チオール-エン反応は、収率良く容易にC-S結合を形成することができることから、重要なクリック反応の一つとして利用されている。ラジカル開始剤を使用したチオールと末端アルケンの反応は、これまでに多くの研究例が報告されているが、交差共役系のポリエンであるデンドラレン類を用いた詳細な検討例はない。本研究では、光開始剤を用いてジアリールデンドラレンに対するチオール-エン反応の検討を行った。窒素雰囲気下、2,3-ジアリール [2] デンドラレン (**1**) に対し 10 当量のベンジルメルカプタン (**2**) を用いて、5 mol% の 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (DMPA) を開始剤とし、365 nm の紫外光を照射してジオキサン中で反応を行なったところ、スチルベン型の共役系化合物 **3** が 63% の収率で得られた。¹H-NMR から算出した生成物 **3** の *E/Z* 比は、97:3 であった。反応条件をさらに検討したところ、溶媒に塩化メチレンを用いて、20 時間反応させることにより、収率は 82% まで向上した。DMPA を光開始剤としたチオール-エン反応により、交差共役系化合物 **1** の共役系化合物 **3** への変換に成功した。本発表では、**1** 以外のデンドラレンや他のチオールを用いた反応についても合わせて報告する予定である。



ポスト機能化によるシアノ置換フェニレンビニレン構造を有する両親媒性ブロックコポリマーの合成

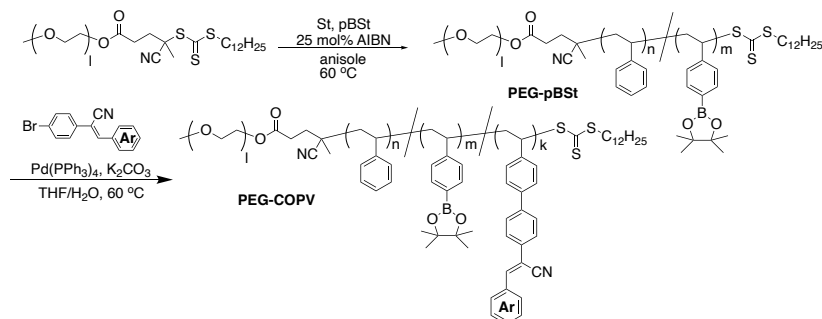
(防衛大応化¹・高知工大環境理工²) ○山本 進一¹・葉山 朔¹・所 雄一郎¹・林 正太郎²・小泉 俊雄¹

Synthesis of amphiphilic block copolymer having cyano-substituted phenylene vinylene structure by postfunctionalization (¹*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy of Japan*, ²*School of Environmental Science and Engineering, Kochi University of Technology*) ○Shin-ichi Yamamoto¹, Hajime Hayama¹, Yuichiro Tokoro¹, Shotaro Hayashi², and Toshio Koizumi¹

Cyano-substituted oligo(*p*-phenylene-vinylene)s (COPVs) exhibit strong fluorescence emission, and its properties are changed according to aggregated states. We present here a synthesis of the amphiphilic block copolymer having COPV groups by post polymerization, and considered the association behavior and emission properties. COPVs having bromo group on its 4- position of phenyl ring were prepared by Knoevenagel condensation. The amphiphilic block copolymers having boronate ester group were synthesized by RAFT copolymerization of 4-pinacolatoborylstyrene (**pBSt**) and styrene (**St**) using hydrophilic CTA having PEO chain. Introduction of COPV have achieved by Suzuki-Miyaura coupling reaction. The obtained polymer behaved fluorescence emission by an irradiation of UV (365 nm). We have also investigated the emission properties by PL spectrometry.

Keywords : AIE; Micelle; Block copolymer

我々はこれまでに、凝集状態により発光色が変化するシアノ置換オリゴフェニレンビニレン(COPV)基の簡便な合成法を開発した。さらに、その COPV を足場とした多機能構造への変換が可能であることを報告している¹⁾。本研究では、両親媒性ブロックコポリマーに、ポスト機能化反応を用いて COPV を導入し、得られたポリマーの様々な状態での発光特性について検討し、発光と凝集状態の相関について明らかにすることを目的とした。検討に用いた COPV 類は、4-ブロモベンジルシアニドと種々のベンズアルデヒド誘導体との Knoevenagel 縮合により合成した。両親媒性ブロックコポリマー(PEG-pBSt)の合成は、ポリエチレングリコール鎖を有するマクロ連鎖移動剤を用い、スチレンと 4-ビニルフェニルボロン酸ピナコール(**pBSt**)をモノマーとした RAFT 重合により行った。COPV の導入は、鈴木-宮浦カップリング反応により行なった。得られたポリマーは、365 nm の UV 照射により、水色の発光を示したことから、COPV が導入されたことが示唆された。これらの発光特性について発光スペクトルを用いて詳細な検討を行ったので、併せて報告する。



1) S. Hayashi, M. Sakamoto, F. Ishiwari, T. Fukushima, S. Yamamoto, T. Koizumi, *Tetrahedron*, **2019**, 75, 1079.

ジアセチレン結合を含むドナー型、アクセプター型分子の合成

(農工大院工¹・広島大院²) ○新井 了子¹・齊藤 和樹¹・西原 禎文²・帯刀 陽子¹
 Synthesis of donor and acceptor derivatives with diacetylene bonds (¹ Division of Applied Chemistry, Institute of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, ² Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Ryoko Arai,¹ Kazuki Saito,¹ Sadafumi Nishihara,² Yoko Tatewaki¹

Polydiacetylene is single crystal conjugated polymers and shows characteristic optical or electrical properties. The high crystalline structures of polydiacetylene make it difficult for dopants to reach the conjugated main chain of the polymer. Therefore, the conductivity of the conjugated polymer can be improved by synthesizing a monomer of a diacetylene derivative to which a donor and acceptor molecules are added and polymerizing this monomer.

In this study, we synthesized two diacetylene derivatives (**QDU**, **PrDU**) that *p*-benzoquinone and pyridine were attached with diacetylene to change the condition of electron state. These derivatives form the micelle structure in acetone/H₂O solution. The physical properties and solid state polymerization of these compounds will be reported.

Keywords : Diacetylene; Solid state polymerization; Butadiyne

ポリジアセチレンは単結晶の共役系高分子の代表物質であり、特徴的な光学的性質、電気的性質を有する。ポリジアセチレンの導電性向上の手法としては、電子供与体(ドナー)もしくは電子受容体(アクセプター)を共役高分子に作用させた化学ドーピングが行われる。しかし、ポリジアセチレンは高結晶性であるために、ドーパントが結晶中に浸透してポリマーの共役主鎖に作用することが難しい。そこで本研究では、ドナー、アクセプター分子を付与したジアセチレン誘導体のモノマーを合成し、重合させることで得られるジアセチレンの電子状態をチューニングすることで伝導性の発現を目指した。具体的には、アクセプターとして *p*-ベンゾキノンを、ドナーとしてピリジン直結させた誘導体 **QDU**、および **PrDU** (Fig. 1) を合成した。当日はこれら誘導体の固相重合性についても報告する。

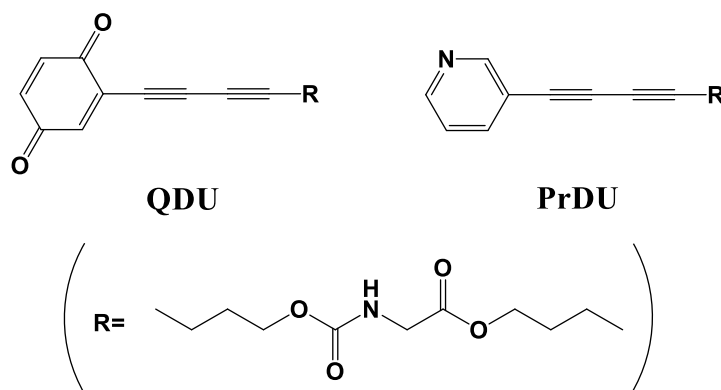


Fig. 1 Chemical structures of **QDU** and **PrDU**

エバール側鎖への PMEA 及び PNIPAM の導入による新しい生体適合性材料の合成と評価

(山形大院理工) ○佐藤力哉・西崎浩貴・長岡沙羽・金子卓央

Synthesis and Characterization of New Biocompatible Materials by Graft Polymerization of NIPAM or MEA on EVAL (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University)

○Rikiya Sato, Hiroki Nishizaki, Sako Nagaoka, Takuo Kaneko

In this study we tried to prepare new biocompatible materials by graft polymerization of MEA or NIPAM on EVOH by using ARGET ATRP. We obtained the graft polymer (EVO-g-PMEA-Br, DP of PMEA : 70, EVO-g-PNIPAM-Br, DP of PNIPAM : 25).

We also tried polymer reaction of EVOH with HOOC-PMEA or HOOC-PNIPAM using DCC as a condensation reagent. We will report these reactions in detail.

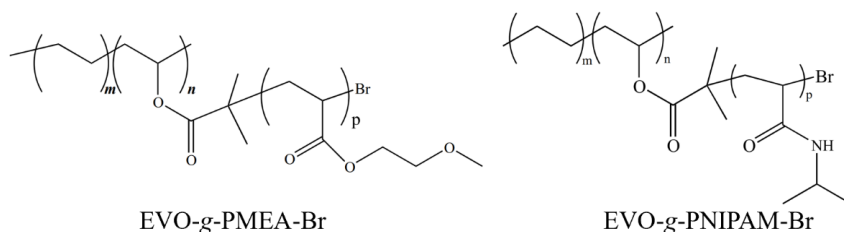
Keywords : PMEA, PNIPAM, EVOH, Graft polymer, Biocompatible material

エチレンビニルアルコール共重合体 (エバール・EVOH) はポリエチレンの熱溶融成形性とポリビニルアルコールの優れたガスバリア性を持つポリマーである。

当研究室では EVOH に原子移動ラジカル重合 (ATRP) を用いて、高い親水性と生体適合性を持つポリ(2-メトキシエチルアクリレート) (PMEA)や熱応答性を持つポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)を導入することを検討したが、高重合体は得られなかった。そこで本研究では、このグラフト高重合体を得るために種々の反応を試みたので報告する。

まず始めにマクロ開始剤 (EVO-Br) と、還元剤としてアスコルビン酸 (AsAc) を用いてアニソール中で ARGET ATRP を行った。その結果、重合度が 20-60 程度の EVO-g-PMEA-Br 及び EVO-g-PNIPAM-Br が得られた。

次に *tert*-butyl 2-bromoisobutyrate (*t*BuBrB) を開始剤として PMEA 及び PNIPAM を合成した。このポリマーを脱保護し、ポリマー末端のカルボキシル基を利用して DCC を縮合剤に用いて EVOH の水酸基とカップリングさせることによる合成も検討した。*t*BuBrB を開始剤として合成した PMEA 及び PNIPAM の重合度は 40 程度となった。このポリマーを用いた高分子反応の結果も併せて報告する。



極性分子の高分子系液晶における秩序形成に及ぼす影響

(大分大院工¹・大分大理工²) ○中川 翔吾¹・那谷 雅則²・氏家 誠司²

Relationship Between Polar Molecules and Liquid Crystal Formation in Liquid-Crystalline Polymeric System (¹*Graduate School of Engineering, Oita University*, ²*Faculty of Science and Engineering, Oita University*) ○Shogo Nakagawa,¹ Masanori Nata,² Seiji Ujiie²

In this study, side-chain polymers having a bent mesogenic side-chain were synthesized. The side-chain polymer (**PM-*m*Bu**) having a butyl terminal group in the side-chain did not form a liquid-crystalline phase. The side-chain polymer (**PM-*m*NO₂**) with a nitro terminal group formed a smectic A phase upon heating and cooling processes. This difference in the liquid crystal formation is led by the fact that an interaction between nitroazobenzene mesogenic groups in **PM-*m*NO₂** is stronger when compared to **PM-*m*Bu**. This indicates that the introduction of polar mesogenic groups acts effectively to improve the ability of liquid-crystal formation.

In this work, an influence of the polar group for the liquid crystal formation was examined. Binary liquid crystals were prepared by mixing a strong polar liquid crystal and **PM-*m*Bu**. The binary liquid crystal (**PM*m*Bu/BC-5**_x, x: mole fraction of **BC-5** with a cyano polar group), consisting of **PM*m*Bu** and **BC-5**, induced smectic A and smectic B phases upon the heating and cooling processes. The formation of the induced smectic A and smectic B phases was led through a charge transfer interaction between azobenzene mesogenic groups of **PM*m*Bu** and cyanobiphenyl mesogenic groups of **BC-5**. The presence in the charge transfer interaction was confirmed by FT-IR measurement. The IR absorption peak, corresponding to a C≡N stretching vibration of **BC-5**, shifted from 2229 cm⁻¹ to 2226 cm⁻¹, due to a charge transfer interaction. This shift indicated the presence of a charge transfer interaction between **PM*m*Bu** and **BC-5**, and polar mesogenic groups lead to improved liquid-crystalline order.

Keywords: *Binary Liquid Crystal; Induced Smectic B; Polymeric Mesogen; Phase Transition*

側鎖型高分子液晶において、側鎖末端への極性基の導入は液晶相の形成および液晶配向の熱安定性の向上に極めて効果的である。これは、電子吸引基の効果によって側鎖メソゲン基が強く相互作用し、二量体構造を形成することに起因する。メソゲン側鎖基と高分子骨格主鎖とはそれぞれ分離して集合しようとする性質がある。この分離して集合した状態を安定化するのにメソゲン基間の相互作用が効果的に作用する。この強い極性基をもつメソゲン基の相互作用は、同種メソゲン基だけではなく、極性をもたないか、非常に弱い極性のメソゲン基に対しても集合形成に有効に機能する。この異なるメソゲン基の間に作用する相互作用は、電荷移動力であり、同種メソゲン基間の相互作用よりも、液晶配向状態を高秩序化する場合がある。本研究では、メソゲン側鎖基をもつ高分子について、液晶形成能に対する極性基の効果を調べ、液晶配向の高秩序化を検討した。

側鎖末端にブチル基をもつ側鎖型高分子(**PM-*m*Bu**)は液晶相を形成しなかった。一方、**PM-*m*Bu**のブチル基を強い極性基であるニトロ基およびシアノ基に代えた **PM-*m*NO₂** および **PM-*m*CN** は、スメクチック A 相を昇降温過程で形成した。液晶相を形成しなかった **PM-*m*Bu** と強い極性をもつ低分子化合物(**BC-5**)との二成分混合系では、それぞれ単独では形成しないスメクチック A 相に加えて、高い配向秩序を有するスメクチック B 相を誘起した。これは異なるメソゲン基間に作用する電荷移動力によって、メソゲン基どうしが強く凝集することによって引き起こされた。FT-IR 測定におけるシアノ基の振動伸縮の吸収帯のシフトが観測され、異なるメソゲン基間に電荷移動力が作用していることが確認された。

親水性高分子骨格を含むイオン液晶の熱的性質と配向挙動

(大分大理工¹・大分大院工²) ○光武絢香¹・中川翔吾²・岩見裕子¹・氏家誠司¹
Thermal Properties and Orientational Behavior of Ionic Liquid Crystals Having Hydrophilic Polymer Backbone (¹Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ., ²Grad. Sch. of Eng., Oita Univ.) ○ Ayaka Mitsutake¹, Shogo Nakagawa², Yuko Iwami¹, Seiji Ujiie¹

Ionic interaction acts effectively to improve thermal stability of liquid crystalline states. In ionic liquid crystals, hydrophilic ions and hydrophobic alkyl chains aggregate, respectively. Consequently, a domain of the alkyl chains segregates from that of the ions. This microphase separation leads to the formation of smectic liquid crystal with a layered structure. Furthermore, the liquid crystalline orientation with enhanced thermal stability is realized. In this study, ionic liquid crystals (PEI-AC n) were obtained by the ion-complexation of branched polyethyleneimine (PEI) and a low-molecular-weight compound having a carboxy group. PEI-AC n consisting of PEI ($M_n = 10,000$) and alkanic acid (AC n : $n = 5-14$) formed a smectic A fluid mesophase (SmA) upon the heating and cooling processes. In the SmA phase, PEI-AC n formed a bilayer structure with a layer spacing which is twice the molecular length of AC n . PEI-AC6 formed the SmA phase. In an ionic liquid crystal (PEI-*p*BC6) obtained by the ion-complexation of PEI and 4-hexyloxybenzoic acid, however, a tetragonal columnar mesophase was formed as well as the SmA phase. Furthermore, the SmA-isotropic phase transition temperature of PEI-*p*BC6 was higher than that of PEI-AC6. PEI-*m*BC6 obtained by the ion-complexation of PEI and 3-hexyloxybenzoic acid did not form liquid crystal phases.

Keywords: *Ionic Liquid Crystal; Smectic A; X-ray; Phase Transition*

イオン相互作用は、非共有結合相互作用のなかでも強い相互作用であり、液晶配向場の形成において熱安定性の向上や配列の安定化に効果的に機能する。イオン液晶では、イオン相互作用によってイオンは強く凝集し、結果としてイオンとアルキル鎖などの疎水基がそれぞれ局在化して集合する。このミクロ相分離により、層構造が形成される。この効果によって、液晶形成に重要なメソゲン基がなくても液晶相を形成する。この液晶相は、高温域では流動性が高く配向遷移が容易である。加えて、低温側ではイオン相互作用の束縛効果によって液晶配向が高安定化する。イオン相互作用の効果を利用することによって、新しい液晶を構築することが期待される。

本研究では、分岐状ポリエチレンイミン ($M_n = 10,000$) とカルボキシ基を有する低分子化合物をイオンコンプレックス化し、イオンコンプレックス型イオン液晶を得た。ポリエチレンイミンとアルキル鎖の炭素数の異なるアルカン酸 (AC n : $n = 5 \sim 14$) は容易に反応し、スメクチック A 相を示すイオン液晶 (PEI-AC n) が得られた。FT-IR 測定において、イオンコンプレックスの生成を示すカルボニル基の伸縮振動の消失とカルボキシイオンの伸縮振動の発生が測定された。すべての PEI-AC n では、スメクチック A 相の層間隔が AC n の分子長の約 2 倍であり、バイレイヤー構造の形成が示唆された。

ヘキシル基がパラ位に連結した 4-ヘキシルオキシ安息香酸 (*p*BC6) とポリエチレンイミンとのイオンコンプレックス化によって得られたイオン液晶 (PEI-*p*BC6) では、スメクチック A 相に加えてテトラゴナルカラムナー相も形成した。PEI-*p*BC6 のスメクチック A ー等方相転移温度は、スメクチック A 相のみを形成した PEI-AC6 の場合より、40 °C 以上上昇した。これは、疎水基部位にベンゼン環をもつ PEI-*p*BC6 では、疎水基の凝集状態が安定化するためと考えられる。ヘキシル基がメタ位に結合した 3-ヘキシルオキシ安息香酸 (*m*BC6) とのイオンコンプレックス化合物 (PEI-*m*BC6) では、液晶相を形成しなかった。

極性分子を用いたポリウレタンの特性改良と液晶秩序の発現

(大分大院工¹・大分大理工²) ○倉橋稜¹・那谷雅則²・氏家誠司²

Preparation of Modified Mesogenic Polyurethanes by adding Polar Molecules and Their Liquid Crystal Formation (¹Graduate School of Engineering, Oita University, ²Faculty of Science and Technology, Oita University) ○Ryo Kurahashi,¹ Masanori Nata,² Seiji Ujiie²

Main-chain polyurethanes with mesogenic groups usually form a nematic phase in a narrow temperature range. In the development of liquid crystal materials, it is common to mix several kinds of compounds. For example, it is possible to control liquid crystal formation temperature range by mixture. In this study, the synthesis and phase transitions of main-chain liquid crystal polyurethane (LCPU) describe. In addition, Orientation behavior of two-component liquid crystals doped polar molecules in LCPU is examined. LCPUs were synthesized by the polyaddition of mesogenic diols with an azobenzene core and 1,3-bis(isocyanatomethyl) cyclohexane (Ta) for 72 h at room temperature. LCPU-Ta formed a nematic phase on heating and cooling processes. Mixing compounds that do not have liquid crystal properties or those that only show a nematic phase induces a highly ordered smectic phase. The formation of the smectic phase is due to the charge-transfer interaction between an azobenzene group of LCPU and polar molecule.

Keywords : Liquid Crystal; Polyurethane; Hydrogen Bond

液晶材料では、数種類から十数種類の複数の化合物を混合し、実用物性をもつ材料の開発を現実のものとしている。液晶化合物の混合は、液晶配向の熱安定性の向上や新たな秩序構造の発現を可能とすることが明らかになっている。本研究では、メソゲン基を有する液晶ポリウレタン (LCPU) を合成し、その熱的性質および配向挙動について明らかにする。また、LCPU に極性分子を混合した二成分系液晶の熱的性質および配向挙動について調べ、極性分子を用いた LCPU の配向制御について検討する。

アゾベンゼンコアを持つメソゲンジオールと 1,3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサンとの重付加反応 (室温, 72h) によって、液晶ポリウレタン (LCPU-Ta) を合成した。液晶ポリウレタン (LCPU-Ta) との混合に用いた極性分子は、末端に電子吸引性のニトロ基を有する 4-(4-(ニトロ)フェニルアゾ)フェノール (Azo-OH) と 4-(4-(ニトロ)フェニルアゾ)フェニルヘキサノエート (AN-5) を用いた。液晶ポリウレタンと極性分子の混合物の相転移は偏光顕微鏡観察と DSC 測定、X 線回折測定によって検討した。

重付加反応によって得られた主鎖型液晶ポリウレタン (LCPU-Ta) は、高い流動性をもつネマチック相を形成した。単独では液晶性を示さない極性分子 Azo-OH と LCPU-Ta との混合では、LCPU-Ta の液晶温度範囲が拡張した。単独でモノトロピックネマチック相を形成する極性分子 AN-5 と LCPU-Ta との混合では、層状構造をもつスメクチック A 相が誘起された。この液晶温度範囲の拡張および誘起スメクチック A 相の形成は、LCPU-Ta のアゾベンゼン基と極性分子の 4-ニトロアゾベンゼン基の間に電荷移動相互作用が働き、分子レベルでの混和性が実現したためである。

異なるメソゲンジオールから得られるポリウレタン共重合体の液晶挙動

(¹大分大理工・²大分大院工) ○川原 陸¹・倉橋 稜²・那谷 雅則¹・氏家 誠司¹

Liquid Crystal Behavior of Copolyurethanes obtained from Distinct Mesogenic Diols (¹*Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ.*, ²*Grad. Sch. of Eng., Oita Univ.*) ○Riku Kawahara¹, Ryo Kurahashi², Masanori Nata¹, Seiji Ujiie¹

Main-chain liquid crystal polyurethanes (MCLCPUs) were synthesized by the polyaddition of diols and diisocyanates. In general, MCLCPUs form a liquid crystalline phase with a short temperature range. It has been reported that main-chain liquid crystal polyethers (MCLCPEs), which were obtained by the reaction of a biphenyl mesogenic group (4,4'-biphenol: BP) and two dibromoalkanes, formed liquid crystalline phases. However, MCLCPEs obtained by BP and one dibromoalkane did not exhibit liquid crystalline phases. Based on this finding, we considered incorporating a combination of alkyl chains with different lengths into MCLCPUs.

Novel main-chain liquid crystal copolyurethanes (CoPUs) were synthesized by the polyaddition of diisocyanates and different mesogenic diols (MD66 and MD62). Their thermal properties and orientational behavior were examined by polarizing microscopy, DSC measurement, and the temperature-variable X-ray diffraction measurement. CoPUs, having molecular weights from 16000 to 83000, formed a liquid crystalline fluid (LC) phase on heating and cooling processes. CoPUs exhibited glass-LC and LC-isotropic phase transitions. CoPUs revealed a wider liquid crystal range when compared to main-chain liquid crystal homopolyurethanes obtained from MD66 or MD62.

Keywords: *Liquid Crystalline Polyurethane; Polyaddition; Phase Transition; Orientational Behavior*

主鎖型液晶ポリウレタンは、一般に棒状の芳香族原子団であるメソゲン基を中心骨格に有するジオールとジイソシアナートとの重付加反応によって合成される。液晶ポリウレタンの熱的性質、液晶性および機械的強度は、ウレタン結合間の水素結合とメソゲン基の配向および配列に強く依存する。合成原料であるメソゲンジオールにおけるメソゲンコアと屈曲鎖の構造のバランスは、液晶秩序構造形成に強く影響する。本研究では、複数のメソゲンジオールを組み合わせる用いて、液晶ポリウレタンを合成し、熱的性質、配向挙動および機械的特性を調べた。ジイソシアナートとして、トリレンジイソシアナート(TDI)および1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン(TA)を用いた。メソゲンジオールは、アゾベンゼンコアの両端にアルキル鎖を介してヒドロキシ基が結合した構造をもつ。ヒドロキシヘキシル基がアゾベンゼンコアの両末端に結合したメソゲンジオール(MD66)とヒドロキシヘキシル基とヒドロキシエチル基がアゾベンゼンコアの両末端のそれぞれに連結したメソゲンジオール(MD62)を合成した。MD66とMD62の組成割合の異なる混合物をジイソシアナートと重付加反応することによって、液晶コポリウレタンを得た。液晶コポリウレタンは、いずれもネマチック液晶相を昇降温過程で形成した。これらは、ガラス転移およびネマチックー等方相転移を示した。ネマチックー等方相転移において鋭い吸熱ピークが観測され、ネマチック液晶相では、流動性が高く、ずり応力で再配向した。

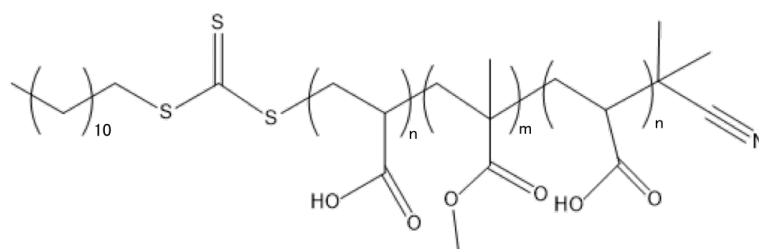
両末端をメタクリル酸修飾したポリメチルメタクリレートとチタニアからなるハイブリッドの作製

(日大院理工¹⁾) ○久保寺 美波¹・加藤 悠生¹・原 秀太¹・清水 繁¹・伊掛 浩輝¹
 Preparation of a hybrid of Poly(methyl methacrylate) with chain ends modified with methacrylic acid and titania (¹*Graduate School of Science and Technology, Nihon University*)
 ○Minami Kubodera¹, Haruki Kato¹, Shuta Hara¹, Shigeru Shimizu¹, Hiroki Ikake¹

An organic / inorganic hybrid material is a new material that has both organic and inorganic characteristics such as moldability and strength. So far, we have produced a melt-moldable organic / inorganic hybrid film in which MA and titania have a loose bond by copolymerizing MA with PMMA. However, in this method, MMA and MA are randomly connected, resulting in a non-uniform network structure. This non-uniform network structure affects the decrease in strength. Therefore, in this study, we controlled the primary structure of MMA, which is a prepolymer, with RAFT polymerization¹⁾ and controlled the crosslink density to homogenize the network structure and clarify the effect on morphology and mechanical properties.

Keywords : *Organic / inorganic hybrid material, dynamic covalent bond, RAFT polymerization, melt molding*

有機 / 無機ハイブリッド材料とは、成形加工性や強度といった有機成分と無機成分の特徴を併せ持った新しい材料のことである。これまでに、我々は PMMA に MA を共重合することで MA とチタニアとがルーズな結合を有する溶融成形可能な有機 / 無機ハイブリッドフィルムを作製してきた。しかし、この手法では MMA と MA とがランダムに結合しているため不均一な網目構造となった。この網目構造の不均一性は強度の低下に影響すると考えられる。そこで、本研究では RAFT 重合¹⁾を用いてプレポリマーとなる MMA の一次構造を制御し、架橋密度をコントロールすることで、網目構造の均一化を図るとともに、モルフォロジーおよび力学物性への影響について明らかにする。



Structure of synthesized polymer

- 1) Preparation of CO₂/N₂-Triggered Reversible Coagulatable and Redispersible Polyacrylate Latexes by Emulsion Polymerization Using a Polymeric Surfactant. Q. Zhang, G. Yu, W.J. Wang, B.G. Li, S. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, 33, 916.

サケ白子由来 DNA と第四級アンモニウム化合物からなるポリイオンコンプレックスへのチオール化合物の導入および内部にジスルフィド結合を有する微粒子の作製

(千葉工大工) ○奥山 裕貴・柴田 充弘・寺本 直純

Incorporation of a thiol compound into polyion complexes consisting of salmon milt DNA and quaternary ammonium cation and preparation of their microparticles with disulfide bonds
(Graduate school of engineering, Chiba Institute of Technology) ○ Yuki Okuyama, Mitsuhiro Shibata, Naozumi Teramoto

DNA is featured by its biodegradability, double-helical structure, high molecular weight, and high negative charge, and expected to be applied as a biofunctional material. Although there exists a relatively large amount of DNA in salmon milt, most of salmon milt DNA is not effectively utilized.¹⁾ In the present study, we planned to apply salmon milt DNA to a biodegradable drug carrier by imparting stimulus responsiveness. However, DNA is water-soluble and needs to become water-insoluble for its application as a drug carrier.²⁾ Therefore, we prepared a water-insoluble DNA polyion complex (DNA-PIC)³⁾ by attaching a cationic compound with a hydrophobic moiety (hexadecyltrimethylammonium bromide) to DNA-Na, which has many negative charges. Then, the DNA-PIC was further combined with 2-(dimethylamino)ethanethiol, a cationic molecule with amino and mercapto groups. Through this modification, we aimed to fabricate microparticles whose internal crosslinking degree changes depending on the redox state. In fact, we found microparticles with a diameter of less than 100 nm by FE-SEM observation of disulfide-modified DNA-PIC.

Keywords : salmon milt DNA; polyion complex; microparticle

DNA には、生分解性、二重らせん構造、高い分子量、負電荷を多く持つなどの特徴があり、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、比較的多くの DNA を含有しているにもかかわらず、そのほとんどは有効な利用がなされていない¹⁾。本研究では、サケ白子 DNA を生分解性の薬物担体に応用することを考え、さらに刺激応答性を付与することを試みる。

まず、DNA は水溶性であり、機能性材料として利用するには、不溶性にする必要がある²⁾。そこで本研究では、多数の負電荷を有する DNA-Na に疎水性部位を有するカチオン性化合物(hexadecyltrimethylammonium bromide)を部分的に結合させ、水に不溶な DNA ポリイオンコンプレックス (DNA-PIC)³⁾を作製した。この DNA-PIC にさらに、アミノ基とメルカプト基の両方を有するカチオン性分子 2-(dimethylamino)-ethanethiol を結合させた。これにより酸化還元状態により内部の架橋度が変化する微粒子の作製を目指した。実際に、FE-SEM 観察により、100 nm 以下の微粒子を観察することができた (Fig. 1)。

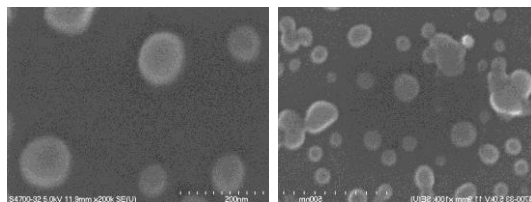


Fig. 1 チオール化合物を導入した DNA-PIC の FE-SEM 像

- 1) 室岡晴美, 長岡千紗, 西村太輔, 伊藤一, 室岡英雄, 繊維学会誌, **65**, 184-190 (2009).
- 2) 西則雄, 北村秀光, 高分子, **47**, 398-401(1998).
- 3) K. Tanaka, Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 10679 -10683 (1996).

Specific Aggregation of Polyacrylamide by the Addition of Metal Ions

(¹Graduate School of Science, Osaka University, ²ISIR, Osaka University)

Yusuke Kiuchi,¹ Yuichiro Kobayashi,¹ Aki Goto,¹ Akira Harada,² ○Hiroyasu Yamaguchi¹

Keywords: Polyacrylamide; Specificity; Ruthenium Ion; Aggregation; Gel

Stimulus-responsive polymers exhibiting a dramatic phase transition from a soluble sol to an insoluble assembly upon stimuli have attracted much attention because they as well as living creatures can respond to environmental changes. They are important in developing smart materials and useful for applications in drug delivery, tissue engineering, sensors, logic gates, and so on. Metal ions can be considered as chemical stimuli. In this study, we investigate interactions of metal ions with polyacrylamide (PAAm), one of the versatile water-soluble polymers.

We examined the interactions between various metal salts and PAAm in water. Various metal chloride salts such as Li, Na, Mg, K, Ca, Cr(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ru(III), Rh(III), Ce(III), and Pd(II) were tested. As a result, Ru(III) and Rh(III) were found to form an aggregate with PAAm (Table 1), indicating that there is a unique interaction of RuCl₃ or RhCl₃ with PAAm in water. Comparing the aggregation behavior of PAAm in the presence of RuCl₃ or RhCl₃, the polymer aggregation in the presence of Ru salt was clearly more instantaneous, suggesting a stronger interaction with PAAm.

Table 1. Dependency of metal ions on gelation of PAAm and adhesion of pAAm gels

Metal Salt	Aggregation of PAAm	Adhesion of Gels
LiCl	×	N
NaCl	×	N
MgCl ₂	×	N
KCl	×	N
CaCl ₂	×	N
CrCl ₃ ·6H ₂ O	×	N
FeCl ₂	×	N
FeCl ₃	×	N
CoCl ₂ ·6H ₂ O	×	N
RuCl ₃ ·3H ₂ O	○	A
RhCl ₃ ·3H ₂ O	○	A
CeCl ₃ ·7H ₂ O	×	N
PdCl ₂	×	N

A and N denote adhesion and no adhesion of pAAm gel immersed in a salt aqueous solution to a fresh pAAm gel, respectively.

PAAm gels were prepared by radical copolymerization of acrylamide and *N,N'*-methylenebisacrylamide. The tensile strength of the PAAm gel increased by immersing the gel in 0.1 M aqueous solution of RuCl₃ or RhCl₃. It was found that the interaction between the metal salt and PAAm gave the formation of cross-linking points in the gel.

The adhesion of PAAm gels was realized in the presence of RuCl₃ or RhCl₃. PAAm gels were cut into small pieces (5 × 5 × 5 mm³). A PAAm gel was immersed in 0.1 M aqueous solutions of various metal chloride salts for 1 hour and attached to a bare PAAm gel. The PAAm gels were found to assemble each other in the presence of RuCl₃ and RhCl₃. More rapid gel adhesion behavior was observed in the RuCl₃ addition system than in RhCl₃. This technique is thought to have potential as new methodology to create intelligent polymeric materials.

長波長光通信に適合可能な重水素化ポリマーの合成

Synthesis of deuterated polymers compatible with long wavelength optical communication

○藤田 玲士¹ 矢田 陽介² 廣江 晃平² 磯部 信一郎¹ 平山 智之¹

Reo Fujita¹, Yosuke Yada², Kohei Hiroe², Shin-ichiro Isobe¹, Tomoyuki Hirayama¹

1 九州産業大学大学院工学研究科 2 九州産業大学生命科学部

1 Graduate School of Engineering, Kyushu Sangyo University 2 Faculty of Life Science, Kyushu Sangyo University

1. 緒言

現在、1310 nm 帯域の光に適合可能な Polymer Optical Fiber 材料として全フッ素化ポリイミドがあげられるが、これは非常に高コストである。そこでより安価な材料として部分フッ素化ポリイミドが検討されている。しかし、この材料は全フッ素化ポリイミドに比べ光伝搬損失が大きくなってしまふ。そこで本研究では部分フッ素化ポリイミド(6FDA-TFMB)の C-H 結合への重水素化の検討を行った。

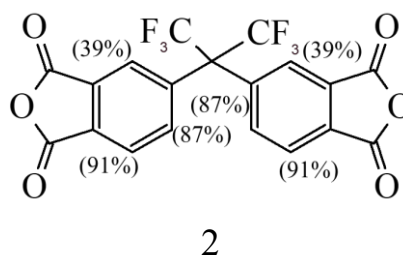
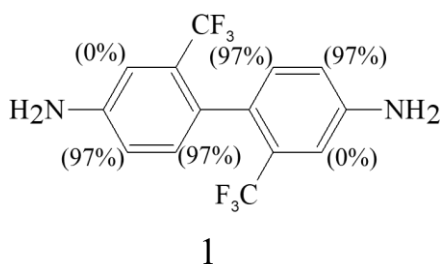
2. 実験結果及び考察

6FDA-TFMB の材料骨格となる 6FDA、TFMB を佐治木らの手法¹⁾を参考に重水素化を行った。それぞれの重水素化率を下記に記載する。上記手法では、重水との相溶性が高いものが効率よく重水素化されていたが、1 で用いた TFMB は重水との相溶性が悪く反応系中から逸脱し反応が進行しなかった。そこで非プロトン性極性溶媒である 1,4-ジオキサンを用いた二成分系で反応を行うことでトリフルオロメチル基のメタ・パラ位に高い重水素化率を得られた。しかしトリフルオロメチル基のオルト位には重水素化反応が見られなかった、これはトリフルオロメチル基とアミノ基の立体障害により重水素化反応が行われなかったものと考える。2 で用いた 6FDA は芳香環のすべての位置に重水素化が行われた。しかしヘキサフルオロプロピリデン基とカルボニル基に挟まれた位置のみ重水素化率が悪かった。反応の進行は確認できるため反応時間を延ばして反応を行ったところ、重水素化率が高かった位置の逆反応が見られた。今後効率よく重水素化反応を行うために、高圧下での反応検討が必要と考える。

本研究の重水素化反応の確認方法として、核磁気共鳴装置（ブルカー・バイオスピン NMR600）を使用した。

3. 参考文献

1) H. Sajiki et. al., Tetrahedron Letters 2005, 46, 6995-6998



長波長光通信に適合可能な POF 用ポリカーボネートの開発に関する研究

(九州産業大院工¹) 徳安 汐里¹・磯部 信一郎¹・平山 智之¹

Research on the development of polycarbonate for POF that can be adapted to long wavelength optical communication

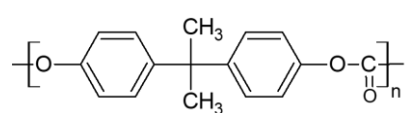
(¹Graduate School of Engineering, Kyushu Sangyo University,) Shiori Tokuyasu,¹ Shin-ichiro Isobe,¹ Tomoyuki Hirayama¹

大容量のデジタル情報を超高速伝送するため、接続が簡単でフレキシビリティに富む Plastic Optical Fiber(POF)は新たな高速通信メディアとして注目されている¹⁾。本研究では、低コストなエンジニアリングプラスチックであるポリカーボネート(PC)に着目し、光伝搬に係る C-H 結合の数による中・長波長域の光の伝搬損失の依存性について検討した。

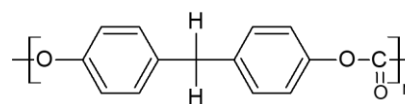
実際にポリカーボネートの骨格構造が持つ C-H 結合は、BisA PC が 6 本、BisF PC が 2 本であり、この数の差によって、光の伝搬損失が異なった。

Table 1 各波長での光の伝搬損失

Sample	Loss of Light Propagation (dB/cm)		
	850 (nm)	1310 (nm)	1550 (nm)
BisA PC	1.26	1.56	1.98
BisF PC	0.81	1.05	1.90



Schreme 1 BisA PC



Schreme 2 BisF PC

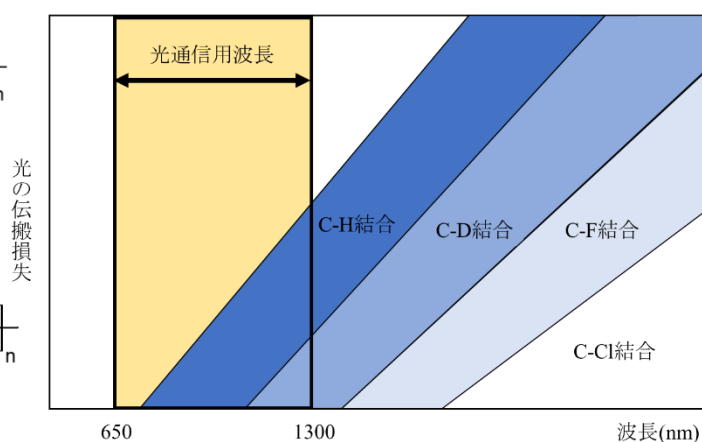


Figure 1 原子結合と光の伝搬損失の関係 (模式図)

1) 日本化学会編「高分子と光が織りなす新機能・新物性」(化学同人)

感光性透明エポキシ樹脂への 低熱膨張性付与に関する研究

(九州産業大学院工) 甲斐 玄泰・磯部 信一郎 平山 智之

Research on Imparting Low Thermal Expansion to Photosensitive Transparent Epoxy Resin (*Graduate School of Engineering, Kyushu Sangyo University*) Genta Kai, Shin-ichiro Isobe, Tomoyuki Hirayama

エポキシ樹脂は、その化学的安定性や電気絶縁性などにより集積回路の封止剤として広く用いられているが、その線膨張係数 (CTE) は、集積回路や半導体素子の母体となる無機系材料との間に大きなギャップがある。そこで我々は、CTE 決定因子についての検討を進めていくこととし、本検討では架橋点間距離の CTE に対する影響度を見ることとした。

まず樹脂ごとの架橋点間距離を決める共通の指標が必要であるため、今回は両末端にエポキシ基を有し、大きな側鎖を持たない二官能エポキシ樹脂を用いることで、エポキシ当量を架橋点間距離の指標とした。また、架橋点間距離以外の CTE 決定因子となりうるものはできるだけ排除することが望ましいと考えたため、強力な分子間力を発生させる置換基や剛直な構造を持たないものとした。

その結果エポキシ当量と CTE には正の相関がみられることが確認された。これは、エポキシ当量が大きいほど架橋点間距離が大きくなり、分子鎖の可動域が拡大する。その結果温度上昇による占有体積の増加がより顕著になるためであると考えられる。また、エステル結合に起因する極性でも CTE 抑制に寄与するという結果も併せて得られた。

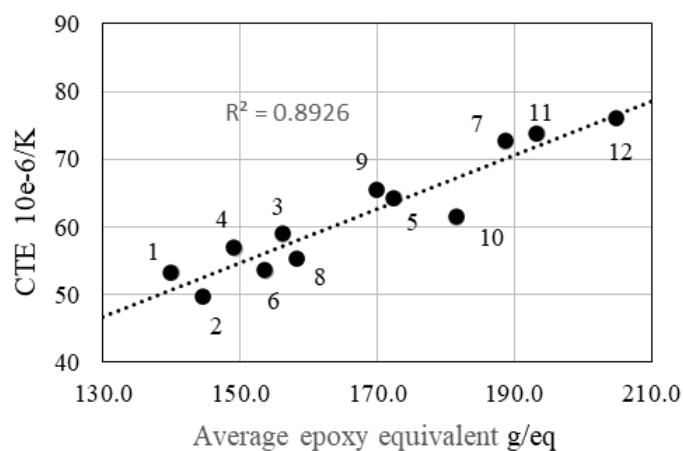


Figure 1. Relationship between epoxy equivalent and CTE

感光性エポキシ樹脂の硬化条件による反応性に対する影響

平山研究室 19GTI02 小島 翼

【緒言】

近年、パーソナルコンピューターや車載基板等の電気、電子及び情報機器の高速化、高密度化、小型化に伴い、部品の軽量化、精密化及び耐熱性の向上が進んでいる。上記の背景の中で、感光性耐熱高分子材料に求められる要求はますます高まっている。例えば、耐熱性の要求として、電子材料分野では、鉛フリーハンダ工程にかかる 280℃程度 x 数秒、車載用途では環境信頼性として 125℃x 2000 時間で物性変化なしの耐熱性が求められる¹⁾。耐熱性の根本要因となる T_g を調整するための材料要素として考えられるものは、反応率、架橋密度及び骨格構造などが挙げられるが、反応率が与える T_g への影響に着目し、まず、各種硬化条件と反応率の相関について確認した。

【実験操作】

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と乳酸エチルを混合し質量パーセント濃度 70% のワニスを作製した。ワニスをスピncerにより、青板ガラスに塗布し、露光前加熱として 110℃x 10 分間加熱した。その後、露光装置を用いて露光し、硬化条件ごとに露光後加熱 (PEB) を行った。その後、DSC により T_g を測定した。

【結果と考察】

各種反応条件で硬化したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の反応率を Fig. 1 及び 2 に示す。Fig. 1 の結果から、露光量の上昇が反応率への影響がもっとも大きいものの、8000mJ までの露光量で各温度ともに反応は収束することが確認された。反応は、PEB 温度の高さによる影響はさほど見られなかった。また、Fig. 2 の結果から、PEB 時間による反応率への影響は小さく硬化加熱初期 10 分間で概ね反応が収束していることが明らかとなった。

【DSC の結果】同露光量で PEB 温度の違うサンプルを測定した場合、1 回目の測定では T_g による吸熱反応が見られず、未反応のエポキシの硬化による発熱反応がみられた。2 回目の測定でも T_g による反応は見られず、ほぼピーク変化がないもの

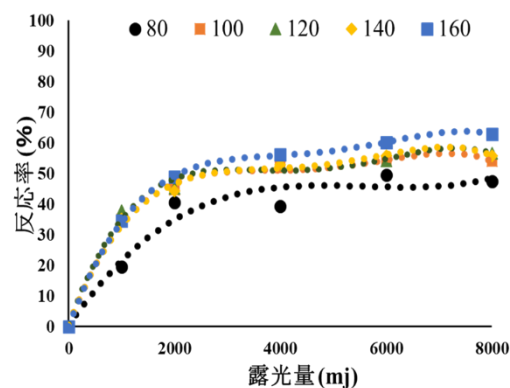


Fig. 1 各 PEB 温度における
露光量と反応率の関係

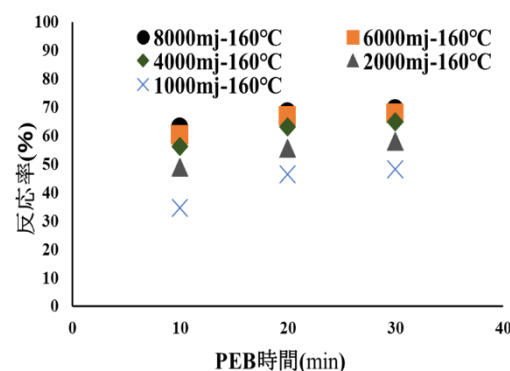


Fig. 2 各露光量における PEB 時間と反応
率の関係

が得られた。このことから、DSC の測定できる範囲よりも低い温度域に T_g のピークがあることが考えられる。

【参考文献】

- 1) 耐熱性高分子電子材料の展開 監修 柿本 雅明、江坂 明

側鎖にガルビノキシル残基を有するポリ（アントリルアセチレン）の合成と磁氣的性質

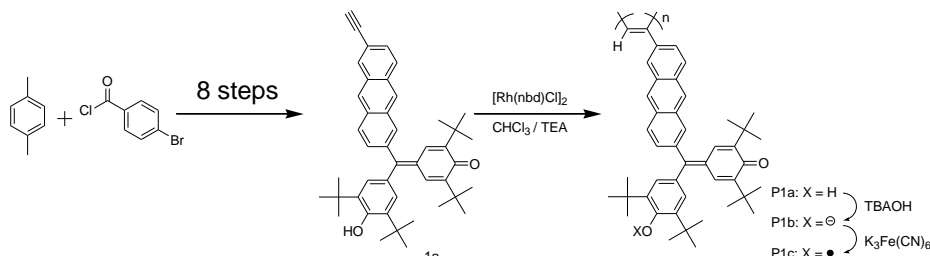
(新潟大院自然) ○近 祐希・寺口 昌弘・青木 俊樹・金子 隆司

Synthesis and magnetic properties of a poly(anthrylacetylene) with galvinoxyl residues in the side chain (*Graduate School of Science and Technology, Niigata University*), ○Yuki Chika, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko

We have reported that poly(phenylacetylene)s having bulky hydrogalbinoxyl exhibited relatively strong antiferromagnetic interaction, which was through-space interaction of the side chain radicals, caused by their helical conformation.¹⁾ In this study, we newly synthesized poly(anthrylacetylene) bearing galvinoxyl residues to modify the steric position compared to the corresponding poly(phenylacetylene)-based polyradicals because the through-space magnetic interaction would depend on the steric position of the side-chain radicals. The monomer **1a** was polymerized using $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ catalyst in chloroform/trimethylamine to give the corresponding polymer **P1a** (yield:85%, $M_n=3.0 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.7$). UV-vis spectrum of **P1a** solution exhibited shoulder peak at 500 nm due to the backbone chromophore. **P1a** was converted to the polyanion **P1b** by treatment with TBAOH-methanol solution and **P1b** was oxidized by aqueous $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ solution to give the corresponding polyradical **P1c**.

Keywords : poly(anthrylacetylene);polyradical; galvinoxyl; molecular magnetism; polyanion

本研究室では、嵩高いヒドロガルビノキシルを有するポリ（フェニルアセチレン）誘導体において、らせん構造とすることで側鎖間の空間を介した磁氣的相互作用が増大することを明らかにしている¹⁾。このとき磁氣的相互作用は側鎖間の空間配置に依存するので、本研究では側鎖間の空間配置を変調するため、ガルビノキシルユニットと主鎖ポリアセチレンとのリンカーを p-フェニレン構造から 2,6-アントリレン構造にしたポリマー**P1a**、ポリアニオン**P1b**、およびポリラジカル**P1c**を合成した。モノマー**1a**をクロロホルム溶媒中 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ を触媒、トリエチルアミンを助触媒として重合し、ヘキサンに沈殿精製することでポリマー**P1a**が得られた。**P1a**の紫外可視吸収スペクトルにおいては、**1a**に対して 500 nm 付近に主鎖共役系に帰属される吸収の肩が観測された。**P1a**溶液に TBAOH-メタノール溶液(10%)を加えることでガルビノキシルアニオンの生成を示す 650 nm の吸収が出現した。ジクロロメタン中で生成したポリアニオン**P1b**に 20 等量のフェリシアン化カリウム水溶液を加え、ポリラジカル**P1c**を生成させた。470 nm 付近のガルビノキシルラジカルに帰属される吸収の出現および $g=2.0047$ の ESR スペクトルよりラジカルの生成が確認された。**P1c**の磁化率(χ_{mol})を測定し、大きな反強磁性的相互作用が抑えられた $\chi_{\text{mol}}T$ vs T プロットが得られた。



- 1) Kaneko Takashi, Yamamoto Tsuyoshi, Aoki Toshiki, Oikawa Eizo, *Chem. Lett.* **1999**, 7, 623-624.
 Takashi Kaneko, Hiroo Katagiri, Yasuhiro Umeda, Takeshi Namikoshi, Edy Marwanta, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, *Polyhedron* **2009**, 28, 1927-1929.

p-ノニルフェノール認識能を有するホスト分子含有高分子膜の開発

(八戸高専) ○齋藤有己・中島捷吾・佐藤久美子・菊地康昭

Development of polymer membranes which contains host molecules with the ability to recognize p-nonylphenol

(National Institute of Technology, Hachinohe College) ○Yuma Saito, Shogo Nakazima, Kumiko Sato, Yasuaki Kikuchi

The resorcinol cyclic tetramer forms a complex with polar organic compounds such as saccharides and phenols, thereby resulting in the development of molecular recognizing ability. Therefore, in this study, polymer membranes containing the resorcinol cyclic tetramer or its derivatives prepared and adsorption experiments to p-nonylphenol(p-Np) as endocrine disruptors were conducted. Also in order to increase the adsorption characteristic, experiments were carried out in different conditions such as using various host derivatives and changing the content ratio of the host. In adsorption experiments with various host derivatives, n-host8 showed the highest adsorption amount. The amount of adsorption decreased when using a host containing membranes with fewer alkyl chain than n-Host8. In the future, with the aim of increasing the amount of adsorption, experiments will be conducted by changing the water temperature and polarity conditions during membrane preparation. Moreover, when the imprint membranes were prepared, the methanol-water concentration used as the guest removal solvent was found to be optimal at 70%.

Keywords : *p-nonylphenol, Calix[4]resorcarene, Host molecule, polymer membrane*

レゾルシン環状四量体は、糖やフェノール類のような極性有機化合物と錯体を形成し、その際分子認識能を発現する。そこで本研究ではレゾルシン環状四量体およびその誘導体を含む高分子膜を調製し、内分泌かく乱物質と懸念されている p-ノニルフェノール(p-Np) に対する吸着実験を行った。また、吸着能を高めるため、様々なホスト誘導体を使用すること、ホスト含有率を変えることで条件検討実験も行った。様々なホスト誘導体での吸着実験では、n-Host8 が最も高い吸着量を示した。また n-Host8 よりアルキル鎖が少ないホスト含有膜を用いると吸着量が減少した。今後は吸着量の増加を目指して、膜作製時の水温や極性条件を変えて実験を行う。また、インプリント膜を調製したところ、ゲスト除去溶媒に用いるメタノール水濃度が 70% のものが最適であることが分かった。

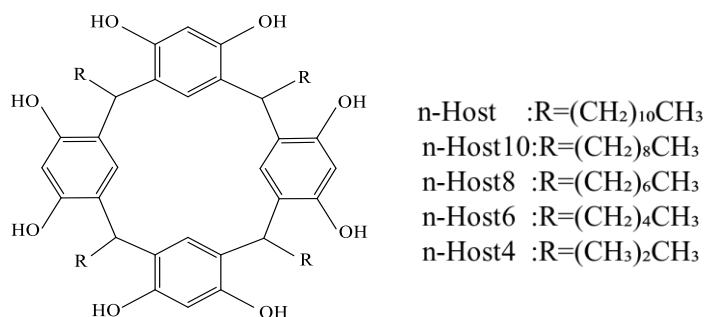


図1 炭素鎖の異なる種々のレゾルシン環状四量体

ビスフェノール A 認識能を有する機能性高分子膜の開発

(八戸高専) ○中島捷吾・齋藤侑己・佐藤久美子・菊地康昭

Development of polymer membranes which contains host molecules with the ability to recognize bisphenol A

(National Institute of Technology, Hachinohe College) ○ Shogo Nakajima, Yuma Saito, Kumiko Sato, Yasuaki Kikuchi

Resorcinol cyclic tetramers form complexes with polar organic compounds such as sugars and phenols, and exhibit molecular recognition ability. In this study, we prepared polymeric membranes containing resorcinol cyclic tetramers or their derivatives and conducted adsorption experiments of the environmental hormone bisphenol A (BPA). n-Host content was varied while conducting BPA adsorption experiments. It was expected that the amount of BPA adsorbed would increase as the content of n-Host increased. However, the maximum adsorption amount was reached when the content was 10%, and then decreased. Therefore, by reducing the number of carbons in the alkyl chain, the aggregation of the alkyl chain was suppressed and the adsorption capacity was further improved. PES/Psf membranes containing the synthesized host will be prepared and adsorption experiments will be performed to investigate the adsorption capacity of the membranes containing the new host.

Keywords : Bisphenol A; Calix[4]resorcarene; Host molecule; Polymer membrane

レゾルシン環状四量体は、糖やフェノール類のような極性有機化合物と錯体を形成し、その際分子認識能を発現する。そこで本研究ではレゾルシン環状四量体およびその誘導体を含む高分子膜を調製し、内分泌かく乱物質と懸念されているビスフェノール A (BPA) に対する吸着実験を行った。尚、炭素数 12 のアルデヒドより合成されたレゾルシン環状四量体は以後 n-Host と呼ぶ。n-Host の含有率を変えて BPA の吸着実験を行った。含有率が高いほど吸着量は多くなると予想したが結果は含有率 10% の時吸着量が最大値となりその後減少していった。その原因として考えられたのがアルキル鎖同士の凝集である。アルキル鎖の炭素数を小さくすることでアルキル鎖同士の凝集を抑制し更なる吸着能の向上を図った。合成した Host を含む PES・Psf 膜を作成し吸着実験を行い新規ホスト含有膜の吸着能を検討する。

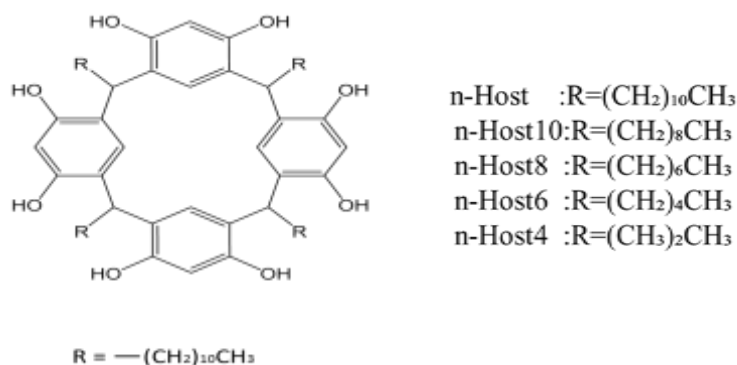


図 1 炭素鎖数の異なるレゾルシン環状四量体

ニンニク廃棄部位を原料とするセルロースハイドロゲルの調製とその性質

(八戸高専) ○田口理央・ガルブレス ハンナ・佐藤久美子・菊地康昭

Preparation and properties of the cellulose hydrogel from garlic disposal parts

(National Institute of Technology, Hachinohe College) ○Rio Taguchi, Hannah Elizabeth Galbreath, Kumiko Sato, Yasuaki Kikuchi

Garlic is a specialty of Aomori Prefecture. 60% of a garlic is discarded, so a huge amount of garlic is discarded every year. In this study, we focused on the lower part of the stalk, which is mainly composed of cellulose. To remove impurities from the lower part of the stalk, pretreatment was performed under six conditions. The cellulose fibers were then dissolved in dimethylacetamide/LiCl, and cellulose hydrogel was obtained by phase transition. In our previous experiments, we have studied the residual lignin in the hydrogel, shear viscosity measurement of cellulose solution, and crystal structure of cellulose fiber and swollen or dried hydrogel. For lignin, the results of UV measurements showed that NaOCl treatment was effective in removing lignin. However, the results of shear viscosity measurements showed that NaOCl treatment may cause a decrease in the molecular weight of the cellulose solution. This would affect the strength of the hydrogel. The results of X-ray diffraction measurements showed that the dissolution of cellulose fibers in dimethylacetamide/LiCl changed the structure of cellulose from type I to type II. In this study, the tensile test of the hydrogel and the change in the crystal structure of the hydrogel with drying were investigated and will be reported. From the X-ray diffraction results, it was found that the face spacing of the hydrogel became wider as the hydrogel dried, which may be due to the condensation of the spacing between the cellulose molecular chains by the release of water and hydrogen bonding.

Keywords : Garlic disposal part, Cellulose, Hydrogel

ニンニクは青森県の特産品である。1本のニンニクの約6割が廃棄部位であり、毎年莫大な量が廃棄されている。本研究では、セルロースが主成分である茎下部に注目した。茎下部の不純物を除去するために、6つの条件で前処理を行った。その後、セルロース繊維をジメチルアセトアミド/LiClに溶解、相転移によりセルロースハイドロゲルを得た。これまでの実験では、ハイドロゲル中のリグニン残存状態、セルロース溶液のせん断粘度測定、セルロース繊維及び膨潤・乾燥ハイドロゲルの結晶構造について検討してきた。リグニンについてはUV測定の結果から、リグニンの除去にはNaOCl処理が効果的であることが明らかになった。しかし、せん断粘度測定の結果からNaOCl処理がセルロース溶液の分子量低下をもたらす可能性があることが分かった。これは、ハイドロゲルの強度に影響を及ぼすと考えられる。また、X線回折測定の結果から、セルロース繊維をジメチルアセトアミド/LiClに溶解することでセルロースI型からII型に変化することが分かった。

今回は、ハイドロゲルの引張試験と乾燥に伴うハイドロゲルの結晶構造の変化について検討し、報告する予定である。X線回折の結果から、ハイドロゲルの乾燥に伴い面間隔が広がっていることが分かった。このことから、水分が抜け水素結合することでセルロース分子鎖同士の間隔が凝縮したのではないかと考える。

アルカリ耐性アニオン伝導電解質膜の創製研究

(群大院理工¹・量研高崎²) ○高松 治文¹・吉村 公男²・廣木 章博²・前川 康成²

Study on the creation of alkaline stable anion conducting polymer electrolyte membranes (¹Graduate School of Science and Technology, Gunma University, ²National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology) ○ Harufumi Takamatsu,¹ Kimio Yoshimura,² Akihiro Hiroki,² Yasunari Maekawa,²

We have prepared a series of anion conducting polymer electrolyte membrane (AEM) with high conductivity and low water uptake by radiation grafting of vinylimidazole derivatives into ETFE membrane. To prevent the β -elimination and hydrolysis reactions, which are main degradation paths of AEMs, we prepared graft-type AEMs using 2-(4-ethenylphenyl)-1,3-dipropyl-1-H-imidazolium cations (2StIm). In this study, we introduced styrene (St) as the graft-copolymer to improve the alkaline durability. The correlation between the St content in the graft-copolymers and physical properties such as ion exchange capacity (IEC), conductivity, and water uptake were examined. We examined structure analysis of the AEMs using SANS and then analyzed main factors (explanatory variables) on physical properties and durability of the membranes.

Keywords : Radiation grafting; Anion conducting polymer electrolyte membrane(AEM); Alkaline durability; SANS; Machine learning;

我々は、ビニルイミダゾリウム基をもつモノマーとスチレン (St) をエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) 膜に放射線グラフト共重合することで作製した AEM がアニオン伝導性やアルカリ耐性に優れることを報告してきた¹⁾。最近、新規に合成した 2-(4-ethenylphenyl)-1-propyl-1-H-imidazole (2StIm) を ETFE 膜にグラフトした 2StIm-AEM が、低グラフト率領域で高アルカリ耐性を示すことを見出したことから、アルカリ耐性のさらなる向上を目指し、放射線グラフト重合法を用いて 2StIm と St を任意の割合でグラフトして 2StIm/St-AEM を作製し、アルカリ耐性試験として導電率の維持率を算出することで、アルカリ耐性に及ぼす St 導入効果を調べた。さらに、グラフト鎖構造が IEC、導電率、含水率に与える影響を中性子小核散乱並びに機械学習を用いて分析した結果を当日報告する。

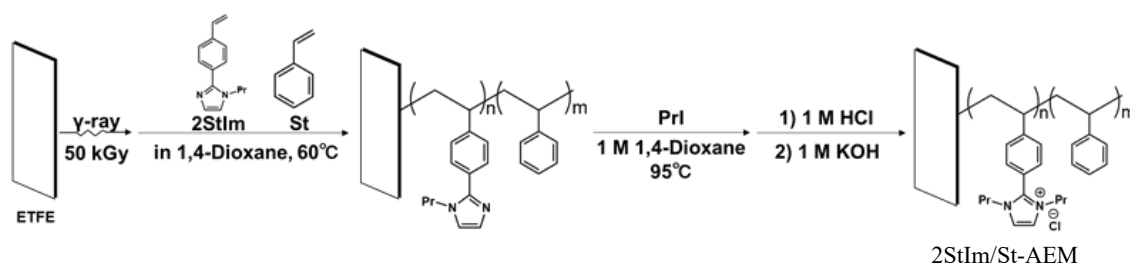


Fig.1 2StIm/St-AEM の作製

1) K.Yoshimura, *et al. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**, F889-F893

• Development of PNIPAAm nanofibers mixed with functional materials for highly adsorbed or drug release materials

(¹Graduate School of Science and Technology, Nihon University, ²College of Science and Technology, Nihon University) ○Satoru Tsuno,¹ Takao aoyagi,² Toru Hoshi,²

Keywords: *N*-isopropylacrylamide; Nanofiber; Poly(amide amine)dendrimer; Temperature responsiveness; electrospinning

Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) is a typical temperature-responsive polymer with a lower critical solution temperature (LCST), and PNIPAAm-based materials are expected to find applications in drug delivery systems and nanobiotechnology.¹

So, we focused on nanofibers as a novel functional material based on PNIPAAm. The nanofibers are fibrous materials with diameters ranging from 1 nm to 100 nm and lengths of more than 100 times of the diameter and have characteristics such as super specific surface area effect, super molecular orientation effect, and nano size effect, and are expected to be applied to biofilters.

In this study, a copolymer of NIPAAm and 2-hydroxyisopropylacrylamide (HIPAAm) was synthesized and photoreactive acryloyl groups were introduced using the hydroxyl side chain of HIPAAm. The nanofiber was prepared by electrospinning using the copolymer and poly(amidoamine)(PAMAM) dendrimer.

This nanofiber gel is expected to have a high adsorption capacity for drugs and metal ions due to the properties of PAMAM dendrimer.² Moreover, it would be possible to control the release of adsorbed substances by temperature changes.

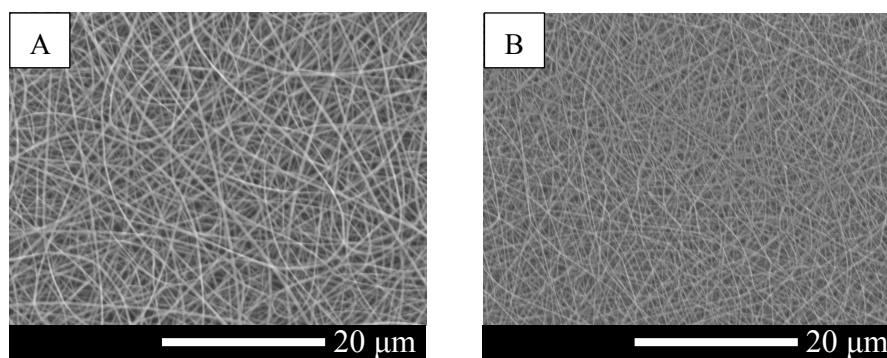


Fig. 1 SEM images of The nanofibers. A) Without dendrimer, B)With dendrimer

1) Y. J. Kim, M. Ebara, and T. Aoyagi, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5753(2013).

2) Sandor Keiki, Janos Torok, Gyorgy Deak, Lajos Daroczi, and Miklos Zsuga, *Colloid. Interface. Sci.* **229**, 550-553(2000).

水分解反応を目的とした共役系高分子による IrO_2 の電子構造制御

(北陸先端大院¹⁾) ○浅井 優作¹・バダム ラージャシェーカル¹・松見 紀佳¹

Electronic structure control of IrO_2 by conjugated polymer for water splitting reaction

(¹Japan Advanced Institute of Science and Technology) ○Yusaku Asai¹, Rajashekar Badam¹, Noriyoshi Matsumi¹

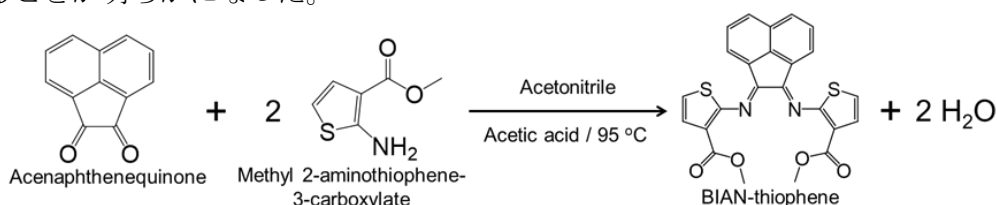
The hydrogen production method by electrochemical water splitting is a simple and promising method. However, the oxygen evolution reaction (OER) at the anode is the rate-determining step of electrochemical water splitting, and an efficient catalyst is required. IrO_2 , one of the OER catalysts, has excellent stability under acidic conditions, but has a high reaction onset voltage. Methods of controlling the electronic structure of IrO_2 have been extensively studied to reduce in reaction onset voltage. However, the IrO_2 catalyst made of an alloy with copper has poor stability¹⁾. We investigated the effect of the IrO_2 / polymer composite electrode on OER by using a thiophene-based polymer as a support and on controlling the electronic structure of IrO_2 .

It was clarified that the overpotential at a current density of 10 mAcm^{-2} was 260 mV for BIAN-Thiophene, which was significantly decreased in comparison with polythiophene based system.

Keywords : Organic-inorganic hybrids, Strong-metal substrate interaction, Low-overpotential

電気化学的水分解による水素製造法はシンプルで有望な方法である。しかし、アノードにおける酸素発生反応(OER)は電気化学的水分解の律速段階であり、効率的な触媒が求められる。OER 触媒の一つである IrO_2 は酸性条件下では優れた安定性を有するが、反応開始電圧が高い。反応開始電圧の低下を達成するために IrO_2 の電子構造を制御する方法が広く研究されている。しかし、銅との合金化により作成された IrO_2 触媒は安定性が乏しい¹⁾。我々は、チオフェン系ポリマーを支持体として用い、 IrO_2 電子構造を制御することにより、 IrO_2 /ポリマー複合電極が OER に及ぼす効果を調べた。

合成したチオフェン構造を有するビスイミノアセナフテンキノン(BIAN-Thiophene)を用いた複合電極では電流密度 10 mAcm^{-2} における過電圧は 260 mV と過電圧が低下することが明らかになった。



Scheme BIAN-Thiophene の合成

謝辞：本研究では科学研究費(若手研究;Badam;19K15674)の支援により実施されています。関係各位に感謝します。

1) Ir-Cu nanoframes: one-pot synthesis and efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. J. Pei, J. Mao, X. Liang, C. Chen, Q. Peng, D. Wang, Y. Li, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 3793.

Novel Poly(borosiloxane) as a Self-Healing Binder for Silicon Anode in Li Ion Secondary Batteries.

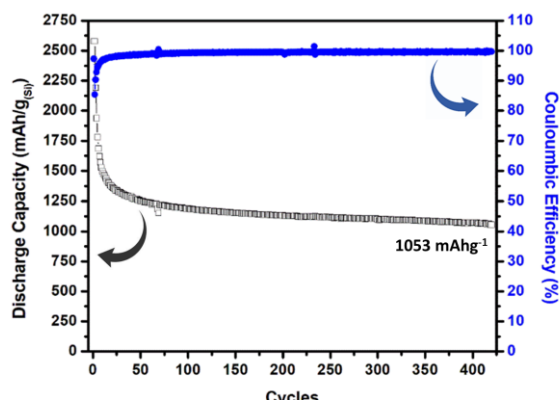
(Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology.) ○ Krishna Prasad Gannavarapu, Rajashekar Badam, Noriyoshi Matsumi*.

Keywords: Poly(borosiloxane); Self-healing Polymer; Lithium Ion Battery; Silicon Anode.

Si by virtue of having a high theoretical capacity of 3579 mAhg^{-1} for $\text{Li}_{13.6}\text{Si}$ could replace graphite (376 mAhg^{-1}) as the anode. However, very high-volume expansion ($\sim 300\%$) of Si during lithiation limits its use at higher rates and longer cycles¹. The use of self-healing polymeric binders to counter the above problem by maintaining physical contact and to minimize particle separation due to pulverization is being explored in the recent times². Among the various classes of self-healing polymers, boron containing silicone rubbers have not been explored as binders for LIBs. It has been recently realized that the presence of neutral boron in the SEI would help in better Li ion conduction, leading to stable performance of the battery³.

In the current work we present a novel poly(borosiloxane) as a self-healing binder for silicon anode, obtained by simple condensation reaction between 4-pyridylboronic acid and diphenylsilanediol⁴. The ^{11}B NMR spectrum showed a single peak at 31.3 ppm corresponding to the formation of boronic ester. GPC showed that the polymer has a number averaged molecular weight (M_n) of 64,600 D. Each electrode disc contained polymer (15 wt%), β -cyclodextrin (5 wt%) as co-binder, acetylene black (20 wt%) as conductive additive, and a combination of graphite (35 wt%) and silicon (25 wt %) as active materials with NMP as solvent and Cu as current collector.

The cyclic voltammograms showed electrolyte degradation and SEI formation at 0.65 V. The cells showed capacity of 1053 mAhg^{-1} with respect to silicon at the end of 420 cycles with a capacity retention of 82.5 % and columbic efficiency of 99%.



Discharge capacity and coulombic efficiency of the cell fabricated with PBS PBA as binder.

1) Lopez Jeffrey, David G. Mackanic, Yi Cui and Zhenan Bao, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, 4, 312. 2) Zou Feng and Arumugam Manthiram, *Adv. Energy. Mater.* **2020**, 10, 2002508. 3) Shim Jimin, Dong-Gyun Kim, Hee Joong Kim, Jin Hong Lee, and Jong-Chan Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2015**, 7, 7690. 4) Puneet Puhup, Raman Vedarajan and Noriyoshi Matsumi, *ACS Sens.* **2016**, 1, 1198.

Acknowledgement: We are thankful to the financial support provided by JST-MIRAI program. (Grant Number JP18077239)

BIAN Based Covalent Organic Framework for Lithium-Ion Battery Applications.

(Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology) ○ Bharat Srimitra Mantripragada, Rajashekar Badam, Noriyoshi Matsumi*

Keywords: Covalent Organic Framework, Lithium-ion Battery, N-doped Carbon.

Covalent organic frameworks (COF) are crystalline and porous, 2 or 3-dimensional structures characterized by high porosity. It was demonstrated that COFs with short interlayer distances can exhibit conduction properties. This property along with innate porosity and structural tunability instigate an interesting proposition of applying COFs in secondary energy storage devices. The presence of heteroatoms and high porosity presents an enticing opportunity for synthesizing heteroatom doped carbon. In this work, we demonstrate the synthesis and bifold applications of Bis-imino-acenaphthenequinone (BIAN) based COF as an anode material in lithium-ion battery and as a precursor material for the synthesis of N-doped carbon.

The BIAN based COF was synthesized by polycondensation method (labeled BMCOF). BMCOF was pyrolyzed at 800 °C to obtain N-doped carbon (labeled Py-BMCOF). BMCOF and Py-BMCOF are systematically characterized by various techniques. IR spectroscopy and XPS showed the formation of imine bond in BMCOF and the presence of about 13 atomic percentage of nitrogen in the form of pyridinic, pyrrolic and quaternary nitrogen in Py-BMCOF. Further, electrochemical studies were performed using anodic half cells. The electrodes were coated using active material (BMCOF or Py-BMCOF), PVDF (binder), and acetylene black (conductive additive) in the weight ratios of 70:15:15 in case of BMCOF as active material and 80:10:10 for Py-BMCOF as active material. BMCOF anode material showed a reversible capacity of 317 mAh/g at 50 mA/g current density and the Py-BMCOF anode showed a capacity of 260 mAh/g at 1 A/g current with a capacity retention over 85% after 500 cycles as shown in Figure-1. The above results demonstrated the utility of BMCOF and Py-BMCOF as unique anode materials whose characteristics will be further clarified in near future.

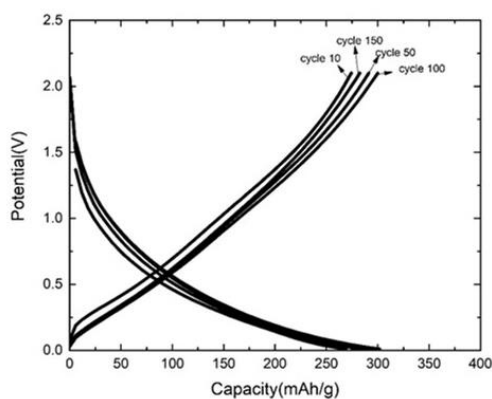


Figure1- Potential vs capacity curves of anodic half cell with Py BMCOF as anode

Acknowledgement: Mbsmitra is thankful for the financial support provided by Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan.

スピロ骨格含有架橋ポリベンゾビスイミダゾールの合成とその特性評価

(電機大院工) ○浅野 智紀・宮坂 誠

Synthesis and properties of novel cross link polybenzimidazole based on spiro framework
(Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University) ○Tomoki Asano, Makoto Miyasaka

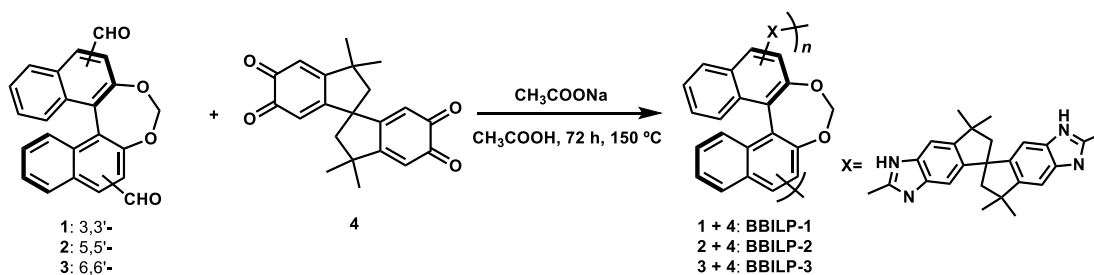
In recent years, CO₂ has been cited as one of the causes of global warming, and reduction of CO₂ has become an issue. Currently, a chemical absorption method using alkanolamine as a CO₂ capture material is used, but it is required to develop a new adsorbent material because it is toxic, volatile, and has a large environment load due to its low regeneration energy. CO₂ adsorbent material using microporous polymer has high chemical and thermal stability and is expected as one of new adsorbent materials because it is an adsorption material using a pressure change.

In this study various porous polybenzimidazoles were synthesized via the polymerization of binaphthyl derivatives and spiro skeleton compounds, and their porous properties were evaluated.

Keywords : Microporous Polymer; Gas Adsorption; Carbon Dioxide; Binaphthalene; Spiro Compound

近年、地球温暖化の原因の一つとして CO₂ が挙げられており、CO₂ の削減が課題となっている。現在、CO₂ 捕獲材料としてアルカノールアミンを用いた化学吸収法が用いられているが毒性、揮発性があり、再生エネルギー効率が悪く環境への負荷が大きいことから新規吸着材料の開発が求められている¹⁾。微孔性高分子を用いた CO₂ 吸着材は化学・熱的安定性が高く、圧力変化を用いた吸着材料であることから新規吸着材料の一つとして期待されている²⁾。

本研究では、比表面積の向上を目指し 2,2'-位を架橋することにより二面角を制御したビナフチル誘導体を基盤とし、ねじれを有し、剛直な構造で知られるスピロ骨格化合物との重合により種々の多孔性ポリベンゾビスイミダゾールの合成を行い、その孔特性評価を行った(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of copolymers BBILP-1- BBILP-3.

- 1) G. T. Rochelle., *Science*. **2009**, 325, 1652-1654.
- 2) El-Kaderi *et al.*, *Mater. Chem. A*, **2012**, 24, 1511-1517.

m-ターフェニル骨格に共役型テレフタル酸を組み入れたビニルポリマーの合成とその電極材料評価

(東京電機大学大学院) 宮坂 誠・○川邊 優依

Synthesis of vinyl polymer incorporating conjugate disodium terephthalate into *m*-terphenyl skeleton and evaluation of its electrode material (*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*) Makoto Miyasaka, ○Yui kawabe

Recently, secondary battery using the sodium metal instead of lithium draw attention, and electrode materials based on the organic compounds increase attention. Disodium terephthalate (Na_2TP) is a typical example of an organic negative electrode material. In our laboratory, we have reported that by synthesizing a vinyl polymer having a Na_2TP skeleton in the side chain, solubility is suppressed, cycle characteristics indicating battery life are improved, and a decrease in potential that is preferable as a negative electrode material is reported.

To achieve the better electrochemical performance, herein, we designed and synthesized a novel vinyl monomer baring two Na_2TP and evaluated as negative electrode materials for sodium ion batteries.

Keywords : Organic Negative Electrode Material; Sodium Ion Battery;

近年、天然に豊富に存在する Na^+ を用いたナトリウムイオン二次電池の開発が進められており、官能基とのレドックスを利用した有機電極材料への関心も高まっている。有機負極材料の代表例としてテレフタル酸二ナトリウム(Na_2TP)がある。当研究室では、 Na_2TP 骨格を側鎖に有するビニルポリマーを合成することで、溶解性を抑制し、電池寿命を示すサイクル特性の向上、負極材料として好ましい電位の低下を報告している¹⁾。

本研究では、 Na_2TP 骨格を側鎖に2つ有し、4電子分電子移動することから高い容量が得られると期待される、*m*-ターフェニルビニルポリマー(**P-3**)を合成し、その電池性能評価を行った。当日は、詳細な電気化学特性について併せて報告する。

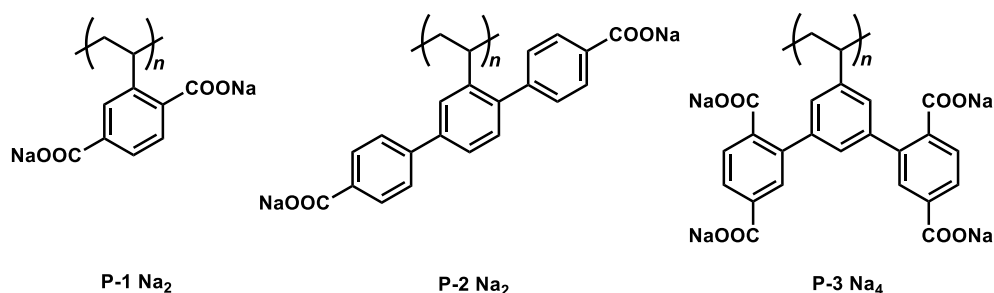


Chart 1

1) Miyasaka et al., J. Electrochem. Soc. **2018**, 165, A434-A438.

Boron Containing Bio-based Polymer for Lithium Ion Battery Application

(Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology) ○Anusha Pradhan, Miyairi Ryoya, Rajashekar Badam, Noriyoshi Matsumi

Keywords: Bio-based; Water Soluble Binders; Stable SEI; High Durability; Lithium-ion Batteries

Lithium ion batteries is an ideal energy storage entity which finds application in many electronic devices. The basic component of the electrode material includes the active material, conductive agent and the binder. The binder is an important component for battery electrodes whose vital role is to act as an effective dispersion agent to connect the electrode species together and then to profoundly adhere them to the current collectors.¹ Conventional binder like PVDF has been widely used owing to its excellent electrochemical and good adhesion. However, its processing requires organic solvent which impacts the environment. Therefore, water soluble binders find a good application when it comes to commercialization. Not only adhesion, a robust SEI is also the key factor for high durability batteries and it has been reported that boron contributes to a stable SEI formation. In addition, the presence of boron, increases the ionic conductivity and the lithium ion transference number which plays a major role in the diffusion kinetics of lithium.^{2,3} Therefore, we have synthesized a novel boron containing water soluble bio-based polymer using the caffeic acid as the precursor.

The electrode was fabricated using graphite as the active material, acetylene black and the binder in the weight ratio of 80:10:10 (processed in NMP and water separately) with 0.1M LiPF₆ as the electrolyte. The interfacial study was done by the CV and EIS. In the delithiation peak from the CV, a low overpotential was observed and also the Nyquist plot revealed a small interfacial resistance from the solid electrolyte interface (SEI). The charge-discharge study was done to understand the performance of the cell. The capacity retention of the NMP processed and water processed graphite anodic half-cell was 76 and 84 % respectively at 1C rate after 800 cycles as shown in Figure 1. In addition, water processed anodic half-cell with binder concentration of 1 wt %, 3 wt %, 5 wt % and 10 wt% were also studied and it was found that with the increase in the binder concentration, the lithium ion diffusion coefficient number also increases which corroborates that the lithium ion originating from lithium borate binder contributes to the enhanced diffusion of the lithium ion in the electrode.

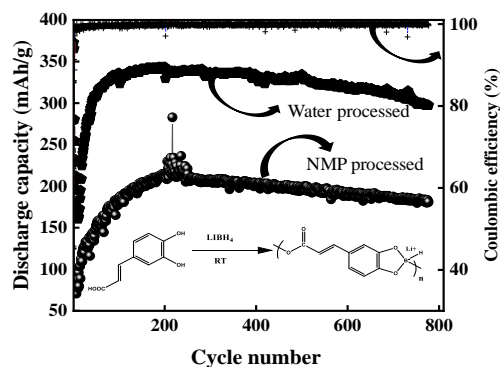


Figure 1: Cycling performance of the anodic half-cell using the novel binder at 1C rate.

1) R. Wang, L. Feng, W. Yang, Y. Zhang, Y. Zhang, W. Bai, B. Liu, W. Zhang, Y. Chuan, Z. Zheng, H. Guan, *Nanoscale Res. Lett.*, **2017**, 12, 575. 2) J. Cha J. Gu, J. Hwang, J. Cho, N. Choi, *J. Power Sources*, **2017**, 357, 97. 3) Y. Zhang, G. Xu, Y. Sun, B. Han, T. Budiono, Z. Chen, R. Rohana, H. Cheng, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 14934.

Acknowledgement: Financial support by Strategic Innovation Promotion Program (SIP) Technologies for Smart Bio-Industry and Agriculture, Japan is gratefully acknowledged.

白金族金属の選択的回収に適した配位子を導入可能な反応性高分子の合成

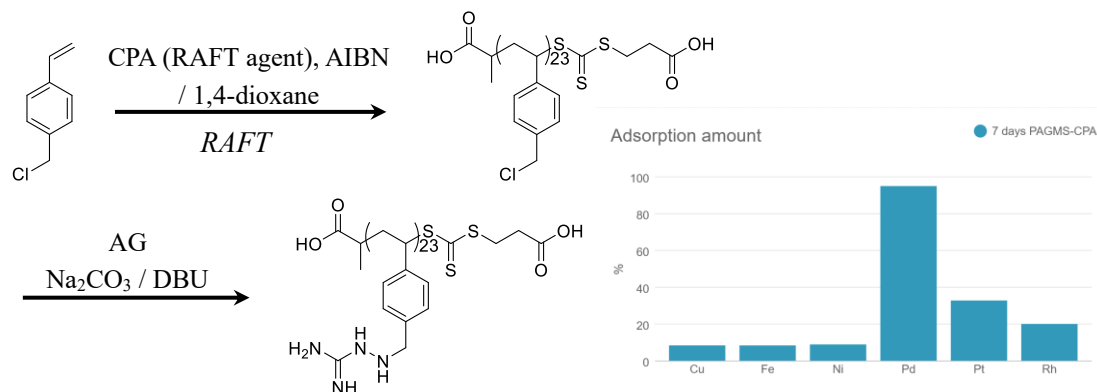
(千葉大工¹・産総研²・原研²) ○金子 直矢¹・中川 雅之¹・谷口 竜王¹・唐津 孝¹
・成田 弘一²・元川 竜平³

Synthesis of reactive polymers capable of introducing ligands suitable for selective recovery of platinum group metals (¹ *Grad. Sch. of Eng., Chiba Univ.*, ² *AIST*, ³ *JAEA*) ○Naoya Kaneko,¹ Masayuki Nakagawa,¹ Tatsuo Taniguchi,¹ Takashi Karatsu,¹ Hirokazu Narita,² Ryuhei Motokawa³

In recent years, the demand for platinum group metals (PGMs) has been increasing in various fields such as circuit board materials and catalysts for exhaust gas. Since PGMs are expensive and their producing countries are limited, recycling of PGMs through the separation and recovery processes is essential. However, the conventional extraction methods have the problem of high environmental impact. In this study, reactive polymers capable of introducing ligands for selective adsorption to PGMs were synthesized by RAFT polymerization in order to establish a separation and recovery method with less environmental impact. 1 M HCl solutions dissolving 2.5 g/L of reactive polymers carrying aminoguanidine (AG) as a ligand and 0.25 mM of PGMs (Pd, Pt, Rh) and base metals (Cu, Fe, Ni) were shaken for 7 days. The polymers synthesized in this study showed the high selectivity and the adsorption capacity for Pd and other PGMs.

Keywords : *Platinum Group Metals (PGMs); Reactive Polymer; RAFT Polymerization*

近年、白金族金属（PGMs）は回路基板用材料や排ガス処理用触媒などの様々な分野で需要が高まっている。白金族金属は高価で産出国が限定されることから、分離回収プロセスによるリサイクルが不可欠である。しかしながら、既存の抽出法では環境負荷が大きいという問題を抱えている。本研究では、環境負荷の少ない分離回収法を確立することを目指して、白金族金属に選択的に吸着する配位子を導入することのできる反応性高分子を RAFT 重合により合成した。1 M 塩酸溶液中で配位子としてアミノグアニジン（AG）を導入した 2.5 g/L の反応性高分子を 0.25 mM の PGMs (Pd, Pt, Rh) と卑金属 (Cu, Fe, Ni) とを 7 日間振盪した。本研究で合成した高分子は、Pd をはじめとする白金族金属に対して高い選択性と吸着能を示すことが明らかになった。



Schiffベースとフェニル安息香酸を側鎖に有する高分子液晶フィルムのハイブリッド光配向

(兵庫県大院工) ○植松丈裕・土井ななか・近藤瑞穂・川月喜弘

Hybrid photoalignment of liquid crystalline polymer films with Schiff base and phenylbenzoic acid side groups (*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*)

○Takehiro Uematsu, Nanaka Doi, Mizuho Kondo, Nobuhiro Kawatsuki

Hybrid orientation has been applied for wide viewing angle films of liquid crystal display. In this study, we fabricated hybrid aligned film with simple method by using methacrylate copolymer containing Schiff-base and phenylbenzoic acid side chain. Schiff-base liquid crystalline polymer induces axis-selective in-plane orientation by linearly polarized UV light irradiation and subsequent annealing, while phenylbenzoic acid induces spontaneous out-of-plane orientation by annealing. Therefore, by combining these orientation behaviors, a hybrid orientation is formed by photoreaction and heat treatment. Figure 2 shows polarizing optical micrographs of a liquid crystal cell fabricated from the photoaligned and heat-treated film and filled with low-molecular-weight liquid crystal. It was found that the cell shows periodic light and dark changes at 45° intervals. The dark field was observed when the orientation direction and the polarizer were parallel or perpendicular, suggesting that the film was oriented in-plane at the air interface.

Keywords : *N-Benzylideneaniline; Liquid crystalline polymer; Photoalignment*

フィルム的一方の面では面内配向、他方の面では面外配向するハイブリッド配向フィルムは現在、液晶ディスプレイの視野角矯正フィルムなどに応用されている。本研究では、側鎖に *N*-ベンジリデンアニリン(NBA)とフェニル安息香酸を有するメタクリレートコポリマーを用いてより簡便な方法でハイブリッド配向フィルムを作製した。NBA は直線偏光紫外光照射と続く熱処理によって軸選択的な面内配向を誘起する一方、フェニル安息香酸は熱処理によって自発的な面外配向を誘起する。したがって、これらの配向挙動を組み合わせることにより、光反応と熱処理によってハイブリッド配向が形成される。光配向および熱処理したフィルムを用いて液晶セルを作製し、低分子液晶を注入した試料の偏光顕微鏡写真を Figure 2 に示す。45度おきに周期的な明暗の変化を示し、配向方向と偏光板が平行または垂直のときに暗視野となった。これはフィルムが空気界面において面内配向していることを示唆している。

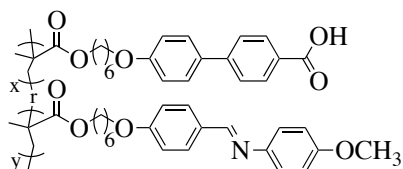


Figure 1. Chemical structure of copolymerthacrylates containing NBA and phenylbenzoic acid side groups.

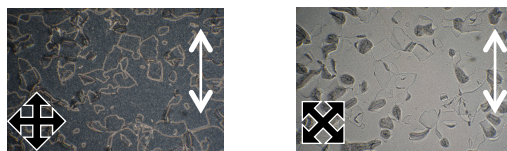


Figure 2. POM photographs of liquid crystal cell, dark field (left) and bright field (right), using the photoalignment copolymer films. Black arrows indicate the polarizer and analyzer directions. The white arrow donates the in-plane orientation direction.