

2021年3月21日(日)

エリア1

アカデミックプログラム [ポスター] | 07. 無機化学 | ポスター

[P01-3am] 07. 無機化学

09:40 ~ 11:10 エリア1 (年会オンライン)

[P01-3am-01] 水溶液プロセスによるニオブ酸リチウムとその類縁化合物の合成と電気化学的性質

○伊藤 勇太¹、露本 伊佐男¹ (1. 金沢工業大学)[P01-3am-02] オゾン酸化により合成したAサイト層状ダブルペロブスカイト酸化物 $R\text{BaFe}_2\text{O}_6$ ($R=\text{Nd}$, Sm)の構造と物性○飯星 眞¹、後藤 真人¹、島川 祐一¹ (1. 京都大学)

[P01-3am-03] 欠陥導入に伴う窒化タンタル結晶の構造変化

○加藤 麻穂¹、渡邊 友亮¹、深澤 倫子¹ (1. 明治大学大学院)

[P01-3am-04] Synthesis of Methylammonium Heptamolybdate and Its Transformation by Heat-Treatment

○Ndaru Candra Sukmana¹, Tatsuhiko Kojima², Masaru Fujibayashi¹, Sadafumi Nishihara¹, Masahiro Sadakane¹ (1. Hiroshima University, 2. Osaka University)

[P01-3am-05] Csが吸着した Na型合成雲母の層間における水の配位に関する考察

○鈴木 憲子¹、神崎 愷² (1. 昭和薬科大学、2. 東京学芸大学)

[P01-3am-06] Integration of layered double hydroxide nanosheets and nanoparticles for high-performance anion exchange membrane

○Fang XIAN^{1,2}, Renzhi MA^{1,2}, Yoshiyuki SUGAHARA², Takayoshi SASAKI¹ (1. National Institute for Materials Science, 2. Waseda University)

[P01-3am-07] Topochemical synthesis and anion exchange of iron (II, III) layered hydroxides toward oxygen evolution reaction (OER)

○Lulu JIA^{1,2}, Renzhi MA^{1,2}, Yoshiyuki SUGAHARA², Takayoshi SASAKI¹ (1. National Institute for Materials Science, 2. Waseda University)

[P01-3am-08] 粘土化合物をテンプレートとした希土類錯体の二次元組織体の構築

○石ヶ守 優花¹、西野 智雄¹、Gwénaél Rapenne¹ (1. 奈良先端科学技術大学院大学)[P01-3am-09] Zn板上での ZnAl系層状複水酸化物の生成に及ぼす ZnCl_2 -ポリヒドロキソ Al錯体水溶液の濃度と Zn/Al比の影響○山中 寛大¹、小林 洋太¹、山口 朋浩¹、樽田 誠一¹ (1. 信州大学)

[P01-3am-10] ウランの微小スケール分離技術の開発

○大内 和希¹、武藤 由樹²、Aileen Brandt²、生田 目望³、塚原 剛彦²、北辻 章浩¹ (1. 原子力機構、2. 東工大、3. 茨城大)

[P01-3am-11] 銀ナノ粒子を組み込んだキラルシッフアゾサレン型金属錯体複合体の時間分解発光測定と過渡吸収測定

○雑賀 和也¹、原口 知之¹、北濱 康考²、松崎 弘幸²、細貝 拓也²、Dohyun Moon³、秋津 貴城¹ (1. 東京理科大学、2. 産業技術総合研究所、3. ポハナ加速器研究所)

[P01-3am-12] 希土類金属を含むポリタングステン酸を触媒に用いた過酸化水素によるシクロヘキセンからアジピン酸への酸化反応 (3)

○佐々木 北斗¹、石川 英里¹ (1. 中部大学)

エリア2

アカデミックプログラム [ポスター] | 08. 触媒 | ポスター

[P02-3am] 08. 触媒

09:40 ~ 11:10 エリア2 (年会オンライン)

[P02-3am-01] 超音波還元法による $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 粒子の合成と熱処理による CO_2 還元光触媒性能の改善○西本 大夢¹、阿部 能之¹、寺村 謙太郎²、田中 庸裕² (1. 住友金属鉱山株式会社、2. 京都大学大学院)

[P02-3am-02] 液体窒素を寒剤として用いた超小型低温偏光全反射蛍光 XAFS(LT-PTRF-XAFS)測定装置の開発

○田 旺帝¹、仁谷 浩明² (1. 国際基督教大学、2. 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設)

[P02-3am-03] 水素精製を目的としたアンモニア選択酸化触媒に関する研究

○松本 満¹、山崎 清¹、濱口 豪¹ (1. (株) 豊田中央研究所)[P02-3am-04] フラックス法により調製した SrTaO_2N 光触媒の水素生成活性○大槻 丈碩¹、久富 隆史^{2,3}、堂免 一成² (1. 信州大学工学部物質化学科、2. 信州大学先端領域融合研究群先鋭材料研究所、3. 国立研究開発法人科学技

術振興機構、さきがけ)

- [P02-3am-05] Ni-Zn複塩基性塩触媒による β -ケトエステルと不飽和ケトンとの Michael 付加反応：水熱処理条件が触媒活性に与える影響
 ○横川 直希¹、原 孝佳¹、一國 伸之¹、島津 省吾¹
 (1. 千葉大学)
- [P02-3am-06] TiO₂の熱誘起触媒活性に及ぼす結晶構造の影響
 ○道志 智¹、前田 和紀¹、青戸 義希¹ (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所)
- [P02-3am-07] Ni-Zn複塩基性塩を固体塩基触媒とする液相流通式 Aza-Henry 反応
 ○逆井 佑介¹、原 孝佳¹、一國 伸之¹、島津 省吾¹
 (1. 千葉大学)
- [P02-3am-08] 層状複水酸化物を前駆体として調製した Mn-Al 酸化物複合体触媒によるアルデヒドのアンモ酸化反応
 ○河野 百香¹、原 孝佳¹、一國 伸之¹、島津 省吾¹
 (1. 千葉大学)
- [P02-3am-09] フラックス法により合成した Ba(Ta, Nb)O₂N 固溶体の物性及び光触媒活性の検討
 ○小林 寛太¹、久富 隆史^{2,3}、堂免 一成² (1. 信州大学工学部物質化学科、2. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、3. 国立研究開発法人科学技術振興機構、さきがけ)
- [P02-3am-10] フラックス存在下での窒化により合成した LaTiO₂N の水素生成活性
 ○小野 絢加¹、久富 隆史^{2,3}、堂免 一成² (1. 信州大学工学部物質化学科、2. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、3. 国立研究開発法人科学技術振興機構、さきがけ)
- [P02-3am-11] チタン酸塩ナノ材料を用いた可視光応答型光触媒の作製と活性評価
 ○塩入 萌恵¹、土屋 洋輔¹、森岡 佑太¹、唐澤 典一¹、浅尾 直樹¹ (1. 信州大)
- [P02-3am-12] LaNbON₂の小径化による酸素生成活性向上の検討
 ○岩佐 捺伽¹、Shwetharani Ramu^{2,4}、久富 隆史^{2,3}、堂免 一成² (1. 信州大学大学院総合理工学研究科、2. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、3. 国立研究開発法人科学技術振興機構さきがけ、4. Centre for Nano and Material Science, Jain University)
- [P02-3am-13] 水素生成に活性な色素増感型酸化ナノシート 光触媒の合成法検討
 ○北条 航矢¹、大島 崇義³、西岡 駿太²、Thomas

Mallouk²、前田 和彦¹ (1. 東京工業大学、2. ペンシルベニア大学、3. マックスプランク固体物理学研究所)

- [P02-3am-14] 可視光応答性光触媒 Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} の水素生成活性に対する助触媒担持効果
 ○相原 賢太¹、若山 晴輝¹、岡 研吾²、前田 和彦¹
 (1. 東京工業大学、2. 近畿大学)
- [P02-3am-15] カチオン性高分子の添加による白金ナノ微粒子触媒のギ酸からの水素生成活性の向上
 ○南 祐輔¹、天尾 豊^{1,2} (1. 阪市大院理、2. 阪市大人工光合成セ)
- [P02-3am-16] レザルシノール-ホルムアルデヒド(RF)樹脂触媒上での揮発性有機化合物の光分解反応
 ○徳永 竜己¹、東本 慎也¹ (1. 大阪工業大学)
- [P02-3am-17] Ni-Zn複塩基性塩触媒の高分散担持法の開発とエノン類のエポキシ化反応への応用
 ○君村 彩香¹、原 孝佳¹、一國 伸之¹、島津 省吾¹
 (1. 千葉大学)
- [P02-3am-18] New Type Small Peptide Organocatalyst for Asymmetric Aldol Reaction of Ketones with Aldehydes
 ○Rajkumar Thiyagarajan¹, Zubeda Begam², Chigusa Seki², Yuko Okuyama³, Eunsang Kon⁴, Koji Uwai², Michio Tokiwa⁵, Suguru Tokiwa⁵, Mitsuhiro Takeshita⁵, Hiroto Nakano² (1. Muroran Institute of Technology, 2. Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology, 3. Tohoku Medical and pharmaceutical University, 4. Graduate School of Science, Tohoku University Research and analytical center for Giant Molecules, 5. Tokiwa Group)

エリア1

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

[P01-3vn] 09. 錯体化学・有機金属化学
 16:10 ~ 17:40 エリア1 (年会オンライン)

- [P01-3vn-01] ビピリジンとサレンを3つずつ有する三角形大環状分子の配位能と錯体の構造
 ○矢野 周平¹、中村 貴志^{1,2}、鍋島 達弥^{1,2} (1. 筑波大数理物質、2. 筑波大TREMS)
- [P01-3vn-02] フェニル基を持つ (β -ジケトナト) ルテニウム錯体の合成と表面修飾による電気化学的糖認識

- 田頭 一穂¹、篠野 裕通¹、橋本 剛¹、早下 隆士¹
(1. 上智大学)
- [P01-3vn-03] N-ヘテロ環式カルベン配位子を有する四面体型 Chiral-at-Fe錯体の合成と性質
○海老原 徹¹、長田 浩一¹、宇部 仁士¹、塩谷 光彦¹
(1. 東京大学大学院理学系研究科)
- [P01-3vn-04] Oxidative Si-Si Bond Cleavage in Oligosilanes by Isocyanide-Coordinated Group 9 Metal Species
○Jingfeng Shen¹, Yusuke Sunada^{1,2} (1. IIS, The University of Tokyo, 2. JST PRESTO)
- [P01-3vn-05] Synthesis of a Werner-type Tetrahedral Chiral-at-Cobalt(II) Complex with an Achiral Unsymmetric Tridentate Ligand
○Yuanfei Liu¹, Hitoshi Ube¹, Mitsuhiro Shionoya¹
(1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, The Univ. of Tokyo)
- [P01-3vn-06] トリメチルシリルシクロペンタジエニル配位子を持つ鉄-セレンクラスター($(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$)の合成について
○阿部 匠人¹、高瀬 つぎ子¹、猪俣 慎二¹ (1. 福島大共生システム理工)
- [P01-3vn-08] ピリミジン基を有する多座窒素配位子を用いた新規な多核 Ag(I)錯体の合成と構造
○田中 佑汰¹、前川 雅彦²、大久保 貴志¹、黒田 孝義¹ (1. 近畿大理工、2. 近畿大理工総研)
- [P01-3vn-09] マイクロ流路による異種金属混合が MOFsの結晶化に与える影響
○平野 あゆみ¹、田中 陽子¹、山田 咲樹¹、田中 大輔^{1,2} (1. 関西学院大学理工、2. JSTさきがけ)
- [P01-3vn-10] 配位不飽和鉄(II)ジシリル錯体における配位子交換
○中川 峰里¹、砂田 祐輔^{1,2} (1. 東大院工、2. 東大生産研)
- [P01-3vn-11] 嵩高いアシルアミノ基を持つアレーンチオラート配位子を用いたヘテロレプティック [4Fe-4S]クラスターの合成
○富田 悠介¹、岡村 高明¹、鬼塚 清孝¹ (1. 大阪大学)
- [P01-3vn-12] 新規鉄-セレンクラスター($(\text{tBuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ と1電子酸化体 $[(\text{tBuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4](\text{BPh}_4)$)の合成と性質
○下村 龍之介¹、高瀬 つぎ子¹、猪俣 慎二¹ (1. 福島大共生システム理工)
- [P01-3vn-13] シリルリチウム塩基によるシランからの脱プロトン化反応
- 伊藤 昇熙¹、高森 敦志¹、成瀬 有二¹ (1. 岐阜大学)
- [P01-3vn-14] 電子アクセプター部位として[Ru(bpy)₃]を有するルテニウム-アクア錯体の合成と酸化還元挙動
○森田 悠斗¹、中園 孝志¹、和田 亨¹ (1. 立教大学)
- [P01-3vn-15] (+)-カンファ-酸を配位子とするホモキラル配位高分子の金属電極上への電気化学的析出
○海野 竜馬¹、貞清 正彰¹ (1. 東京理科大学)
- [P01-3vn-16] オリゴシリル配位子を持つ第8・10族金属錯体の合成
○梅原 慶彦¹、砂田 祐輔^{2,3} (1. 東京大学、2. 東京大学生産技術研究所、3. JSTさきがけ)
- [P01-3vn-17] トリス(*N*-ヘテロ環カルベン)ピンサー型ロジウム(III)錯体の合成と触媒能
○堀口 恭平¹、柳生 剛義¹ (1. 名古屋工業大学)
- [P01-3vn-18] Ni-S結合を持つ新規6核クラスターの合成
○中谷 侑華¹、鎌倉 吉伸¹、脇谷 拓真¹、濱野 遼¹、小南 隼人¹、田中 大輔^{1,2} (1. 関西学院大学、2. JSTさきがけ)
- [P01-3vn-19] 磁性イオン液体の合成および教材化に関する研究
○久保 孝介¹、高木 由美子¹ (1. 香川大学)
- [P01-3vn-20] M_nL_{2n} 型巨大球状錯体の自己集合における未踏構造探索
○原 智章¹、堂本 悠也¹、佐藤 宗太¹、藤田 誠¹ (1. 東京大学)
- [P01-3vn-21] 新規混合金属-硫黄クラスター($(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{S}_2)_2\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ (R = H, Me)の合成と性質
○大内 壮人¹、猪俣 貴紀、高瀬 つぎ子¹、猪俣 慎二¹ (1. 福島大共生システム理工)
- [P01-3vn-22] キレート型ビス(フェノキシド)配位子を用いたジルコニウムおよびハフニウム錯体の合成
○小島 拓¹、大口 真慧、石田 豊¹、川口 博之¹ (1. 東京工業大学)
- [P01-3vn-23] アニオン性チタン窒素錯体とハロゲン化アルキルの反応
○貞金 輝久¹、中西 勇介、川口 博之¹、石田 豊¹ (1. 東京工業大学)
- [P01-3vn-24] MOF合成への応用を志向したジスルフィドを有する多量体合成
○稲石 陽斗¹、鎌倉 吉伸¹、濱野 遼¹、脇谷 拓真¹、小南 隼人¹、田中 大輔^{1,2} (1. 関西学院大学、2. JSTさきがけ)
- [P01-3vn-25] 機械学習を用いた Bi-S結合を持つ新規

MOFs合成条件の探索

○柴原 大樹¹、鎌倉 吉伸¹、脇谷 拓真¹、小南 隼人¹、田中 大輔^{2,1} (1. 関西学院大学理工、2. JST さきがけ)

[P01-3vn-26] バナドセンおよびクロモセンビスアミド部位を有する低原子価鉄およびコバルト錯体

○楠瀬 ひなの¹、畑中 翼¹、川口 博之²、船橋 靖博¹ (1. 大阪大学、2. 東京工業大学)

[P01-3vn-27] 二窒素架橋オキソアセタド架橋ルテニウム三核錯体二量体の電解スペクトル

○山口 正¹、華 逸東¹ (1. 早稲田大学)

[P01-3vn-28] 大細孔径を有する新規アニオン性配位高分子の合成

○小林 司¹、貞清 正彰¹ (1. 東京理科大学)

[P01-3vn-29] シラフェナレンの合成

○稲垣 和樹¹、古澤 彩夏、坂本 健吉¹ (1. 静岡大学理学部)

[P01-3vn-30] *N*-ヘテロサイクリックカルベン配位子を有する新規機能統合型 Ru 錯体の開発

○渡部 太登¹、中山 雄介¹、嵯峨 裕¹、近藤 美欧¹、正岡 重行¹ (1. 大阪大学)

[P01-3vn-31] 二相溶液系における還元型光触媒反応を指向したフェロセン型電子伝達体の光誘起電子/相間移動特性

○板垣 廉¹、張 浩徹¹、中田 明伸^{1,2} (1. 中大理工、2. JSTさきがけ)

[P01-3vn-32] RuRe超分子光触媒による CO₂還元反応の機構に関する研究

○鴨川 径¹、下田 侑史²、宮田 潔志²、恩田 健²、玉置 悠祐¹、石谷 治¹ (1. 東京工業大学、2. 九州大学)

[P01-3vn-33] Pd(0)触媒を用いた C(sp³)-H結合活性化によるイソインドリン誘導体の環化反応の検討

○岸本 知¹、山田 晴夫¹、若松 寛¹ (1. 岡山理大理)

[P01-3vn-34] 二重-N混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核コバルト及びニッケル錯体の電気化学的水素発生反応

○高田 里咲¹、中園 孝志¹、和田 亨¹ (1. 立教大院理)

[P01-3vn-35] イリジウム錯体を光増感剤とするベシクル膜を横断する可視光駆動電子輸送反応

○松永 恵也¹、滝沢 進也¹、村田 滋¹ (1. 東京大学)

[P01-3vn-36] パラジウム触媒を用いた三成分連結反応による共役エンインホモアリルアルコールの合成

○坂本 樹里¹、堀野 良和¹ (1. 富山大学)

[P01-3vn-37] 二核パラジウム錯体による芳香族*N*-複素環化

化合物の光触媒的 C-Hハロゲン化反応

○劉 紹亭¹、津端 崇元¹、村田 慧¹、石井 和之¹ (1. 東大生研)

[P01-3vn-38] Ir触媒を用いたアミノ酸のモノアルキル化反応およびその応用

○中村 祐士¹、田中 優衣¹、太田 哲男¹、大江 洋平¹ (1. 同志社大学)

[P01-3vn-39] ジピコリルアミン誘導体を配位子に持つ銅錯体の合成と二酸化炭素下での電気化学挙動

○野島 康平¹、永田 央¹ (1. 名城大学)

[P01-3vn-40] Ir(III)-クマリン錯体担持 Pt-TiO₂ ナノ粒子光触媒における配位子置換効果

○村松 英一郎¹、小林 厚志¹、吉田 将己¹、加藤 昌子¹ (1. 北大)

[P01-3vn-41] アルコシキビスカルボニル Re(I)錯体による CO₂捕集と電気化学的 CO₂還元反応への応用

○藤野 優太¹、玉置 悠祐¹、石谷 治¹ (1. 東京工業大学)

[P01-3vn-42] 亜リン酸エステル配位子を有するルテニウム三核錯体を触媒としたベンズアルデヒドのヒドロシリル化に対する活性評価

○田中 鈴¹、弓削 秀隆¹ (1. 北里大学)

[P01-3vn-43] Ni^{II}-フェノラート錯体及び Ni^{II}-フェノール錯体の酸素分子による酸化反応とプロトンの効果

○鈴木 崇¹、島崎 優一¹ (1. 茨城大学大学院)

[P01-3vn-44] ハロゲン化アリールとピバル酸の C-H活性化効果を用いた Pd触媒によるカルバゾール環化反応

○岡本 大輝¹、山田 晴夫¹、若松 寛¹ (1. 岡山理大理)

エリア2

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

[P02-3vn] 09. 錯体化学・有機金属化学
16:10 ~ 17:40 エリア2 (年会オンライン)

[P02-3vn-01] クロモニル基を有するヒドラゾン化合物を用いたパラジウム(II)錯体の合成と性質

○亀井 朝日¹、鈴木 孝義¹ (1. 岡山大学)

[P02-3vn-02] ポルフィラジンの鉄の二核錯体の金属間相互作用

○山田 友梨香¹、十倉 あずさ¹、入澤 教恵¹、池上 崇久¹ (1. 島根大学大学院自然科学研究科)

[P02-3vn-03] GdCrヘキサシアノ磁性錯体における発光特性

○村上 周平¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大院数理、2. 東大院数理)

[P02-3vn-04] ジペプチドシッフ塩基亜鉛(II)錯体のリゾチーム結合親和性の分光学的およびX線結晶学的研究

大波 由佳¹、原口 知之¹、北濱 康孝²、松崎 弘幸²、細貝 拓也²、海野 昌喜³、○秋津 貴城¹ (1. 東京理科大学、2. 産総研、3. 茨城大学)

[P02-3vn-05] フェロセン置換スピロシラビフルオレンの酸化特性

○栗本 大地¹、稲垣 佑亮¹、瀬高 渉¹ (1. 東京都立大学)

[P02-3vn-06] クロロイドオンとイミダゾールが配位した6配位オキシピリポルフィリン鉄(III)錯体の合成と物性

○大上 菜々子¹、井手 雄紀²、鈴木 優章³、根矢 三郎⁴、池上 崇久³ (1. 島根大学、2. 北海道大学 化学反応創成研究拠点、3. 島根大学大学院自然科学研究科、4. 千葉大学)

[P02-3vn-07] 異種金属混合が MOFの電気化学特性に与える影響

○松岡 祥汰¹、塚本 優¹、田中 陽子¹、田中 大輔^{1,2} (1. 関西学院大学理工、2. JSTさきがけ)

[P02-3vn-08] アキラルな量子ドット発光体からの固体状態磁気円偏光発光(MCPL)

味村 優輝¹、藤木 道也²、○今井 喜胤¹ (1. 近畿大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

[P02-3vn-09] NiW系オクタシアノ金属錯体の結晶構造と磁気特性

○赤木 慎太郎¹、Junhao Wang²、井元 健太²、菅野 武文²、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大学、2. 東京大学)

[P02-3vn-10] カチオン性およびアニオン性 Ir錯体から成る新規イオンペアの合成と光物性

○奥山 貴太¹、滝沢 進也¹、村田 滋¹ (1. 東大院総合)

[P02-3vn-11] 分子性 Al₄P₄ キュバン型錯体を用いた無機構造体の構築

○高橋 拓未¹、今泉 暁¹、中田 明伸^{1,2}、張 浩徹¹ (1. 中大理工、2. JSTさきがけ)

[P02-3vn-12] ハロゲン化銅(I)と窒素含有複素環式化合物からなる新規配位高分子の合成および物性評価

○田中 啓裕¹、西山 智貴¹、大北 光咲¹、前川 雅彦¹、黒田 孝義¹、大久保 貴志¹ (1. 近畿大学)

[P02-3vn-13] エチレングリコキシ鎖修飾レドックス活性カテコラート白金(II)錯体及び Li塩複合体の合成

○時安 哲平¹、越後 亮哉¹、今泉 暁¹、中田 明伸^{1,2}、張 浩徹¹ (1. 中大理工、2. JSTさきがけ)

[P02-3vn-14] 芳香族ポリアミン配位子を有する配位高分子の合成とその性質

○田端 隼人¹、阿部 叶¹、中田 明伸^{1,2}、張 浩徹¹ (1. 中大理工、2. JSTさきがけ)

[P02-3vn-16] 多形結晶を持つ平面型 N⁺C⁻N白金(II)錯体の会合体構造

○川尻 柊星¹、関根 あき子²、服部 伸吾¹、篠崎 一英¹ (1. 横浜市立大学、2. 東京工業大学)

[P02-3vn-17] N-混乱ポルフィリンルテニウムμ-オキソ二量体の合成と環回転

○岩永 修¹、福山 和毅¹、宮崎 隆聡¹、石田 真敏¹、古田 弘幸¹ (1. 九州大学)

[P02-3vn-18] 三重項アクセプターが置換した配位子を有するイリジウム錯体の合成と発光特性

内田 大海¹、宮下 泰葉¹、○橋本 雅司¹、宇和田 貴之¹、今野 英雄²、小池 和英² (1. 城西大学、2. 産業技術総合研究所)

[P02-3vn-19] 三次元細孔にマグネシウム塩を導入した配位高分子の合成とイオン伝導性

○青木 航平¹、貞清 正彰¹ (1. 東京理科大学)

[P02-3vn-20] ハロゲン置換 qsal鉄(II)錯体における遅い磁気転移と結晶構造

○安立 瑞生¹、福益 智大¹、大久保 貴志¹、前川 雅彦²、黒田 孝義¹ (1. 近畿大理工、2. 近畿大理工総研)

[P02-3vn-21] 水素結合で安定化された低スピン

[Fe(qsal^{5OH})₂]錯体の結晶構造と磁気特性変化
○小阪 空¹、平岡 沙樹¹、大久保 貴志¹、前川 雅彦²、黒田 孝義¹ (1. 近畿大理工、2. 近畿大理工総研)

[P02-3vn-22] 近赤外発光を示す多核金属錯体結晶の発光ピエゾクロミズム

○昇 一隆¹、小澤 芳樹¹、田原 圭志朗¹、阿部 正明¹ (1. 兵庫県立大院物質院)

[P02-3vn-23] C⁺N⁻C三座配位子を有する発光性N-ヘテロ環状カルベン白金(II)錯体の合成と光物性

○齋藤 大将¹、吉田 将己¹、小林 厚志¹、加藤 昌子¹ (1. 北海道大学)

[P02-3vn-24] 単座ホスフィン配位子を有する白金(0)錯体の発光特性

○水本 陽司¹、山崎 康臣¹、小河 重三郎¹、坪村 太郎¹ (1. 成蹊大学)

[P02-3vn-25] 細孔内にアルミニウム塩を包接した配位高分子の合成

○中島 涼¹、貞清 正彰¹ (1. 東京理科大学)

[P02-3vn-26] 重アルカリ金属イオンを含むシアノ架橋型金属集積体のテラヘルツ光吸収特性

○峯尾 侑希¹、中林 耕二¹、井元 健太¹、中川 幸祐¹、大越 慎一¹ (1. 東京大学)

[P02-3vn-27] 2-スタンナナフタレン-6 族金属錯体の熱異性化によるスタンニレン錯体の生成とその反応性

○楊 奕¹、水畑 吉行¹、時任 宣博¹ (1. 京都大学化学研究所)

[P02-3vn-28] 三角形型のトリアリール配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその物性

○力丸 心哉¹、小寄 正敏¹、館 祥光¹ (1. 大阪市立大学)

[P02-3vn-29] 柔軟なトリペプチドが作り出す金属中心における圧力応答性

○三宅 亮介¹、佐藤 優衣¹、水野 裕彬²、森 寛敏^{4,5}、福原 学^{3,2} (1. お茶の水女子大学、2. 東京工業大学、3. JST-さきがけ、4. 中央大学、5. 分子研)

[P02-3vn-30] α -フェニレンジアミン誘導体を配位子源とした新規レドックス活性白金(II)錯体の合成と特性

○畠山 元気¹、松下 信之¹ (1. 立教大学)

[P02-3vn-31] キラルジホスフィン修飾金クラスターの合成と特性評価

○李 昂¹、小川 悠里¹、七分 勇勝¹、小西 克明¹ (1. 北海道大学環境科学院)

[P02-3vn-32] 有機イリジウムポルフィリン類縁体の光物理的及び光化学的性質

○大西 航平¹、村田 慧¹、石井 和之¹ (1. 東大生研)

[P02-3vn-33] 白金四核錯体によるドーソン型ポリオキソメタレート混合原子価一次元伸長化と物性

○長谷川 遥¹、高森 敦志²、植村 一広¹ (1. 岐阜大工、2. 岐阜大院工)

[P02-3vn-34] 可視光吸収化を目指したヘテロレプティック型 Cu(I)ビピリジン錯体の合成

○並木 優衣¹ (1. 群馬大学)

[P02-3vn-36] ハロゲン化フェニルピリジン有する中性白金(II)錯体の合成と外部刺激応答性

○野本 竜矢¹、重田 泰宏²、栗原 拓也¹、雨森 翔悟²、井田 朋智¹、水野 元博^{1,2} (1. 金沢大学理工学域、2. 金沢大学ナノマテリアル研究所)

[P02-3vn-37] 界面錯形成を用いたポルフィリン薄膜の合成とその光物性

○青木 佑奈¹、石井 和之¹ (1. 東大生研)

[P02-3vn-38] 発光性金(I)錯体の結晶中に取り込まれた溶媒

による発光色変化

○相馬 咲絵¹、大澤 正久¹、田中 裕也²、穂田 宗隆² (1. 日工大、2. 東工大)

[P02-3vn-39] プロトン共役電子移動機能の発現を指向した新規アルキル修飾 Pt(II)錯体の合成とその性質

○牧田 莉佳¹、中田 明伸^{1,2}、張 浩徹¹ (1. 中央大学、2. JSTさきがけ)

[P02-3vn-40] ¹H NMRを用いた混合原子価二核ルテノセンの原子価状態平均化とその濃度依存性

○黒岡 流輝¹、中島 寛^{1,2} (1. 広島大学院、2. 広島大学N-BARD)

[P02-3vn-41] キラルジアミンを有するシッフ塩基型環状体の合成とその金属認識

○井上 航¹、宮坂 誠¹ (1. 東京電機大学大学院工学研究科)

[P02-3vn-42] Rhパドルホイール錯体を基盤とするフレームワーク材料の構築

○奥田 佳那子¹、石見 輝^{1,2,3}、藤澤 信樹¹、嵯峨 裕¹、近藤 美欧¹、正岡 重行¹ (1. 大阪大学、2. 総合研究大学院大学、3. 分子科学研究所)

エリア1

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

[P01-3pm] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー
13:20 ~ 14:50 エリア1 (年会オンライン)

[P01-3pm-01] 赤潮プランクトン、ヘテロカブサが産生する有毒活性を示す超炭素鎖化合物の構造解析

○田中 亜実¹、矢野 喜美佳¹、平賀 良知¹ (1. 広島工業大学)

[P01-3pm-02] Scopadulciolの合成研究

高橋 愛梨美¹、○石川 裕一¹ (1. 横浜市大生命ナノ)

[P01-3pm-03] 白色脂肪細胞分化抑制物質 Haebaruolの全合成研究

○林賀 幸太郎¹、石川 裕一¹ (1. 横浜市大生命ナノ)

[P01-3pm-04] 光学活性ドラグマシジン Cの合成研究

○藤井 秀輔¹、河上 祥大¹、塩川 善右¹、松丸 尊紀¹、井貫 晋輔^{1,2}、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工、2. 京大院薬)

[P01-3pm-05] 糖鎖間相互作用の解明を目的としたGM3の立体選択的合成的開発

○平下 誠¹、山田 晴夫¹ (1. 岡山理大理)

- [P01-3pm-06] 環状ペプチドチオエステルを用いたペプチド連結反応
○赤井 康人¹、橋本 桂吾¹、古関 利百¹、和泉 雅之¹
(1. 高知大)
- [P01-3pm-07] 複合型の免疫機能制御を指向した複合糖質の合成研究
○横山 知美¹、菊地 隼矢¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工)
- [P01-3pm-08] Lac末端構造を有する細菌細胞壁ペプチドグリカン・フラグメントの合成研究
○斎藤 優¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工)
- [P01-3pm-09] 糖タンパク質の効率合成を志向した β メルカプトロイシンの新規合成法の開発研究
○小坂田 翼¹、岡本 亮¹、真木 勇太¹、梶原 康宏¹
(1. 阪大院理)
- [P01-3pm-10] 多様な糖供与体を用いた樹状型グリコシル化法による高マンノース型糖鎖の合成研究
○比留川 達也¹、碓井 瑠智雄¹、栗原 大輝¹、戸谷 希一郎¹ (1. 成蹊大)
- [P01-3pm-11] 一重項酸素をラマン散乱光測定を用いて検出する分子プローブの設計
○木村 祐希¹、水谷 智孝、西原 達哉¹、田邊 一仁¹
(1. 青山学院大学)
- [P01-3pm-12] 加熱中の脂質とオリザノールの相互作用によるバニリン生成の解明
○都築 和香子¹ (1. 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構食品研究部門)
- [P01-3pm-13] 免疫調節機能解析を指向したリゾ型イノシトールリン脂質の合成
○大久保 花菜¹、荒井 洋平¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工)
- [P01-3pm-14] スフィンゴ糖脂質 GlcCerの新規合成手法開発と機能解析
○上木 一成¹、岸 惇一郎¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工)
- [P01-3pm-15] 窒素含有官能基による脂質改変型 α -GalCer誘導体の合成および機能解析
○末吉 耕大¹、平田 菜摘¹、岸 惇一郎¹、井貫 晋輔^{1,2}、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工、2. 京大院薬)
- [P01-3pm-16] 自然免疫受容体 Mincleリガンドとしての糖修飾脂肪酸を含む複合脂質の合成研究
○櫻谷 香澄¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工)
- [P01-3pm-17] 生体分子の化学修飾を志向した温和な条件に

おけるボロキサゾリドン形成

○斎藤 洋平¹、吉田 菜々美¹、後藤 (中川) 享子^{1,2}
(1. 金沢大院医薬保、2. ノースカロライナ大)

[P01-3pm-18] アフィニティーラベリングに向けたアジド修飾金ナノ粒子の機能解析

○足立 篤史¹、須藤 菜々子¹、鴨下 潮音¹、櫻井 香里¹ (1. 東京農工大学)

[P01-3pm-19] 求電子基修飾金ナノ粒子を用いたアフィニティーラベリングの反応解析

○鴨下 潮音¹、須藤 菜々子¹、松井 紗帆、櫻井 香里¹ (1. 東京農工大学)

エリア3

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

[P03-3pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー
ジー

13:20 ~ 14:50 エリア3 (年会オンライン)

[P03-3pm-01] 膜-膜接触を誘導する新規化学ツールの開発

○筒井 啓太¹、吉川 優¹、吉井 達之¹、松浦 友亮²、築地 真也¹ (1. 名古屋工業大学、2. 東京工業大学)

[P03-3pm-02] PUREシステムと cDNAディスプレイを用いた SELEX法による小分子反応性ペプチドタグの創製

○安東 丈洋¹、富士 大輔²、高守 幸男¹、横山 匠¹、堀内 大輔¹、山本 美月³、川上 隆史^{4,5} (1. 山梨大院医工農生命環境学、2. 山梨大生命環境生命工学、3. 山梨大院医工農統合応用生命科学、4. 山梨大院総合研究、5. JSTさきがけ)

[P03-3pm-03] 脱溶媒和効果を考慮した量子化学計算による抗体の糖鎖認識の違いの理論的解明

○能登 香¹ (1. 北里大学)[P03-3pm-04] Amyloid β と膜相互作用への飽和度の異なる Vitamin E の効果○中谷 祐将¹、下川 直史¹、浦野 泰臣²、野口 範子²、高木 昌宏¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. 同志社大学)

[P03-3pm-05] 電磁波照射によるペプチドの細胞膜透過能への影響

○平田 桃¹、臼井 健二¹ (1. 甲南大学)

[P03-3pm-06] 新規合成ルートを用いた光増感剤の合成と生物学的評価

○江田 明優¹、坂本 啓太¹、加藤 有紀¹、小沼 邦重²、岡田 太²、Lai Ping-Shan³、梶間 由幸¹ (1.

米子工業高等専門学校、2. 鳥取大学医学部生命科学、3. 国立台湾中興大学理学部化学)

[P03-3pm-07] 糖含有次世代型光増感剤の開発・研究

○遠藤 聖也¹、坂本 啓太¹、加藤 有紀¹、小沼 邦重²、岡田 太²、Lai Ping-Shan³、榎間 由幸¹ (1. 国立米子工業高等専門学校、2. 鳥取大学医学部生命科学、3. 国立中興大学理学部化学)

[P03-3pm-08] ピレン修飾型不飽和脂肪酸蛍光プローブの開発とその蛍光特性

○小泉 秀介¹、森口 朋尚¹ (1. 群馬大学)

[P03-3pm-09] 二世代型光増感剤の合成と物性評価

○原 望実¹、坂本 啓太¹、加藤 有紀¹、小沼 邦重²、岡田 太²、Lai Ping-Shan³、榎間 由幸¹ (1. 米子工業高等専門学校、2. 鳥取大学医学部生命科学、3. 国立台湾中興大学理学部化学)

[P03-3pm-10] CPP結合ペンダント型ゼルンボンの合成とそれらのがん細胞増殖抑制効果

○井坂 くるみ¹、柏崎 玄伍¹、北山 隆¹ (1. 近畿大学大学院農学研究科)

[P03-3pm-11] DNAバーコーディングを活用した代謝物解析手法の開発

○盛谷 周平¹、矢島 百華¹、西原 達哉¹、田邊 一仁¹ (1. 青山学院大学)

[P03-3pm-12] 抗菌活性を示すゼルンボン誘導体

(2*E*,6*E*,10*E*)-11-bromo-4,4,7-trimethylundeca-2,6,10-trienoic acidの合成検討

○谷口 朱音¹、柏崎 玄伍¹、森 美穂¹、北山 隆¹ (1. 近畿大学大学院農学研究科)

[P03-3pm-13] トリフェニルメチルカチオンのグアニン四重鎖への結合と蛍光特性

西本 徳子¹、岩田 和¹、○宇田 亮子¹ (1. 独立行政法人国立高等専門学校機構 奈良工業高等専門学校)

[P03-3pm-14] 標的核酸塩基のフリップアウトを誘起する人工核酸の開発とその機能化

○佐々木 まどか¹、鬼塚 和光¹、矢島 さやか¹、Ahmed Abdelhady¹、石田 圭¹、永次 史¹ (1. 東北大学)

[P03-3pm-15] C3位に1-フェニルナフタレンを含む8-アザ-3,7-ジデアザ-2'-デオキシアデノシン誘導体の合成と光学特性

○船戸 彩加¹、一色田 萌衣¹、塚田 匠¹、小林 彩夏¹、齋藤 義雄¹ (1. 日大工)

[P03-3pm-16] 2-ナフトナトリルを含む環境感応型8-アザ-3,7-ジデアザ-2'-デオキシアデノシン

誘導体の合成と蛍光核酸プローブへの応用

○奥 友里乃¹、小木 聖徳¹、齋藤 義雄¹ (1. 日大工)

[P03-3pm-17] 光化学的なRNA鎖中C→U編集における周辺塩基の影響

○石野 佳奈子¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

[P03-3pm-18] 3-ビニルカルバゾール誘導体とトリフルオロチミジンとの光クロスリンクを用いた19F NMRを用いた核酸類同時検出

○篠崎 一世¹、高嶋 康晴¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

[P03-3pm-19] 集積型蛍光DNAプローブによる高感度RNA検出マイクロアレイ技術を用いた迅速微生物検出法の開発

○蓼沼 崇¹、宮内 祐樹¹、田口 朋之¹ (1. 横河電機株式会社)

[P03-3pm-20] アビジンを活用したDNAナノ構造体の設計

○松村 有花¹、本橋 優人¹、西原 達哉¹、田邊 一仁¹ (1. 青山学院大学)

[P03-3pm-21] リン酸骨格を伸長した5'-デオキシ-5'-ヒドロキシメチルチミジンを含むオリゴヌクレオチドの合成と性質

○服部 詩萌里¹、正木 慶昭^{1,2}、清尾 康志¹ (1. 東京工業大学、2. 国立研究開発法人科学技術振興機構、さががけ)

[P03-3pm-22] 超高速DNA光クロスリンクを用いたDNAナノ構造への熱的安定性付与

○杉江 恵一¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

[P03-3pm-23] 末端リン酸基修飾光架橋性オリゴDNAを用いたシトシンからウラシルへのピンポイント変換

○多田 龍生¹、中野 雅元¹、本田 望¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

[P03-3pm-24] 長鎖DNA合成に向けたホスホロアミダイト法における副反応の解析

○正木 慶昭^{1,2}、矢形 太一¹、清尾 康志¹ (1. 東京工業大学、2. 国立研究開発法人科学技術振興機構、さががけ)

[P03-3pm-25] SARS-CoV-2スパイクタンパク質に対する人工核酸アプタマーの開発

○笠原 勇矢^{1,2}、千賀 陽子¹、田中 敬介^{1,2}、石田 健太¹、今井 由美子¹、小比賀 聡^{1,2} (1. 医薬健康研、2. 阪大院薬)

[P03-3pm-26] オキシム結合を有するヌクレオペプチドの開

発

○戸田 皓紀¹、森口 朋尚¹ (1. 群馬大学)

[P03-3pm-27] D-トレオニール骨格を有するピラノカルバ
ゾールを含む光応答性核酸を用いた
DNA光架橋反応解析

○龍宮 秀行¹、山口 翼、中村 重孝¹、藤本 健造¹
(1. 北陸先端科学技術大学院大学)

[P03-3pm-29] 光架橋能を有する核酸を表面上に固定したリ
ポソームの光応答性評価

○市川 優勝¹、上原 敦晴¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹
(1. 北陸先端科学技術大学院大学)

[P03-3pm-30] ピラノカルバゾール誘導体を含むオリゴ核酸
を用いた可視光による DNA光架橋反応解析

○松永 峻彦¹、三原 純一¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹
(1. 北陸先端科学技術大学院大学)

[P03-3pm-31] 肝細胞特異的送達を志向した GalNac修飾デ
コイ核酸の開発

○植野 裕夢¹、松尾 一郎¹、森口 朋尚¹ (1. 群馬大
学)

[P03-3pm-32] 2'-O-ベンゾピレニルメチルウリジンが導入
された核酸プローブの合成と RNAレシオイ
メーキングへの応用

○中谷 魁杜¹、渡 優有¹、大塚 唯¹、和久 友則¹、小
堀 哲生¹ (1. 京工繊院工芸)

[P03-3pm-33] PNAの配向性を利用した配列特異的な二本鎖
DNA認識手法の開発

○柴田 将成¹、愛場 雄一郎¹、日比野 柁¹、伊藤
公太¹、荘司 長三¹ (1. 名古屋大学)

[P03-3pm-34] チオール側鎖を有するオリゴヌクレオチドの
合成と高次構造形成

○三上 智紀¹、小野 晶¹ (1. 神奈川大学)

[P03-3pm-35] 塩基部修飾オリゴヌクレオチドの合成と高次
構造形成

○鈴木 海斗¹、藤原 章司¹、小野 晶¹ (1. 神奈川大
学)

[P03-3pm-36] 両端にアミド結合型 RNA領域をもつアンチセ
ンス核酸の合成と精製

○岩瀬 礼子¹、礪山 尚生¹、豊口 遥¹、落久保 辰弥¹、大窪 佑介¹、矢島 宏樹¹、小宮 拓海¹、米山 賢人¹、古屋 満季¹、荻原 裕太¹ (1. 帝京科学大学)

エリア2

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

[P02-3pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノ
ロジー

13:20 ~ 14:50 エリア2 (年会オンライン)

[P02-3pm-01] マレイミド修飾 hemoCDの投与による動物
体内 COの選択的除去

○野口 大貴¹、毛 齊悦¹、北岸 宏亮¹ (1. 同志社大
学)

[P02-3pm-02] 電気化学的手法を用いたラット腸管内におけ
るインドキシル硫酸排泄動態の解析

○野中 大誠¹、森 優貴¹ (1. 東京薬科大学：病態生
理学教室)

[P02-3pm-03] 環境応答性蛍光プローブへの応用を志向した
(2-キノリル)アリール類の合成

大庭 亨¹、○加嶋 啓史¹、市川 晋太郎¹、伊藤 智志¹、
為末 真吾¹、児玉 豊¹ (1. 宇都宮大学)

[P02-3pm-04] Towards a chemigenetic calcium ion sensor
based on an engineered calmodulin and an
environmentally sensitive synthetic dye
fluorophore

○Peter Wojnicki¹, Kelvin Tsao¹, Yusuke Nasu¹,
Takuya Terai¹, Robert Earl Campbell^{1,2} (1. The
University of Tokyo, 2. The University of
Alberta)

[P02-3pm-05] 細胞核内への送達を目的とした Hoechst骨格
含有薬剤の合成と機能

○水谷 美優¹、蒔苗 宏紀¹、西原 達哉¹、田邊 一仁¹
(1. 青山学院大学)

[P02-3pm-06] パーフルオロカーボンを内包したポリマーナ
ノ粒子型¹⁹F MRI造影剤の開発

○小西 祐輝¹、杉原文徳²、蓑島 維文¹、菊地 和也^{1,2,3}
(1. 大阪大学工学研究科、2. 阪大免フロ、3.
大阪大学先導的学際研究機構 量子情報・量子生
命研究センター)

[P02-3pm-07] 非天然分岐鎖アミノ酸を含む新規基質ペプチ
ドによるエラストーゼ活性への影響

○川上 奈織^{1,2}、山脇 裕貴^{1,2}、油布 智規^{1,2}、佐藤
大輔^{1,2}、加藤 珠樹^{1,2} (1. 九州工業大学、2. 大学
院生命体工学研究科)

[P02-3pm-08] 生体膜空間を利用した金属ナノ粒子合成

○越山 友美¹、奥市 健太郎¹ (1. 立命館大学)

[P02-3pm-09] ペプチド固定化樹脂を用いた凝集ペプチドの
簡便な精製法の確立

○岩田 和也¹、横田 晋一郎、濱田 芳夫¹ (1. 甲南大
学)

[P02-3pm-10] タンパク質結晶 X線構造解析を目指した
PEG修飾 M₁₂L₂₄ 球状錯体ホストの合成

○舟見 進吾¹、中間 貴寛¹、藤田 大士²、藤田 誠¹
(1. 東京大学大学院 工学系研究科、2. 京都大学)

物質-細胞統合システム拠点(iCeMS))

[P02-3pm-11] エンドウ芽生えを用いるケトンの不斉還元

○東 功¹、小島 秀夫¹ (1. 阪府大院理)

[P02-3pm-12] ジオールのタンナーゼ触媒ガロイル化

○畑山 友希¹、岸 直輝²、小島 秀夫² (1. 阪府大生命環境、2. 阪府大院理)

[P02-3pm-13] アルコールのリパーゼ触媒tert-ブトキシカルボニル化

○岸 直輝¹、小島 秀夫¹ (1. 阪府大院理)[P02-3pm-14] *Cabomba caroliniana*を用いるケトンの不斉還元○吉田 慈那¹、辻 拓馬²、小島 秀夫² (1. 阪府大生命環境、2. 阪府大院理)[P02-3pm-15] システイン残基をアラニン残基に置換した*Desulfovibrio vulgaris*(Miyazaki F)由来アポフラボドキシシン変異体の会合状態とFMN結合反応の解析○足立 堯¹ (1. 大阪市立大学)

[P02-3pm-16] 新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) 感染関連因子 Sタンパク-ACE2結合に対する歯磨剤及び洗口剤成分の阻害作用

○柚島 眞里¹、堤 康太¹、栗田 啓¹、西永 英司¹、槻木 恵一² (1. ライオン (株) 研究開発本部 オーラルケア研究所、2. 神奈川歯科大学大学院 歯学研究科 口腔科学講座 環境病理学分野)

[P02-3pm-17] ケト酸を介したアミド化合物のケモエンザイマティック合成

○松井 大亮¹、平田 佳之²、岩川 晃久¹、若林 香菜子¹、久保 梓¹、豊竹 洋佑¹、若山 守¹、浅野 泰久³ (1. 立命館大学、2. 大阪薬科大学、3. 富山県立大学)

[P02-3pm-18] プロトポルフィリンを包摂する人工シクロムの一重項酸素発生能

○大島 健太¹、西岡 孝訓¹、中島 洋¹ (1. 阪市大院理)

[P02-3pm-19] 新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) 感染関連因子 TMPRSS2活性に対する歯磨剤及び洗口剤成分の阻害作用

○牧野 莉帆¹、岩本 拓¹、森下 聡¹、山本 幸夫¹、槻木 恵一² (1. ライオン (株) 研究開発本部 口腔健康科学研究所、2. 神奈川歯科大学大学院 歯学研究科 口腔科学講座 環境病理学分野)

[P02-3pm-20] ジフェニルホスホネート誘導体を利用したキモトリプシンの活性部位近傍への糖認識分子の導入

○中前 康太郎¹、大河原 輝彦¹、奥出 壱平¹、畔田博文²、尾山 廣³、小野 慎¹ (1. 金沢工大応化、2. 石川高専、3. 摂南大理工)

[P02-3pm-21] PARP-1によるDNA修復初期過程におけるDNAに対するW589残基の協同的分子間相互作用の重要性

○根木 滋¹、羽森 真美¹ (1. 同志社女子大学)

[P02-3pm-22] 鉄コロール錯体を有する再構成ミオグロビンの指向性進化をめざしたハイスループットスクリーニング手法の開発

○竹内 康基¹、加藤 俊介¹、林 高史¹ (1. 大阪大学大学院工学研究科)

[P02-3pm-23] 分枝アミノ酸アミノトランスフェラーゼの触媒する反応のpH依存性

○林 秀行¹ (1. 大阪医科大学)

[P02-3pm-24] アミロイドβ初期会合体の構造解析に向けた凝集性C末端断片の自己集合球状錯体への包接

○竹内 絵里奈¹、鈴木 亮人¹、中間 貴寛¹、矢木 真穂²、藤田 大士³、加藤 晃一²、藤田 誠¹ (1. 東京大学大学院工学系研究科、2. 自然科学研究機構 生命創成探究センター、3. 京都大学高等研究院 物質-細胞統合システム拠点)

[P02-3pm-25] 水和イオン液体を用いたセルラーゼ凝集体の溶解と再構成

○伊藤 杏奈¹、柳澤 峻¹、市田 公美¹、藤田 恭子¹ (1. 東京薬科大学 病態生理学研究室)

[P02-3pm-26] 異なるオリゴアルギニン鎖長によるウシ胸腺DNAの凝集体形成過程の比較

○山根 李奈¹、羽森 真実¹、根木 滋¹ (1. 同志社女子大薬)

[P02-3pm-27] ペプチド転移酵素 Sortase AのCa(II)配位部位における金属および配位子置換が酵素反応性に及ぼす影響

○清水 恭子¹、根木 滋¹ (1. 同志社女大薬)

[P02-3pm-29] 金属置換型GAGA亜鉛フィンガータンパク質の構造・機能評価

○羽森 真美¹、根木 滋¹ (1. 同志社女子大学)

[P02-3pm-30] X線照射をトリガーとするタンパク質ラベル化法の開発

○田村 千佳¹、日高 綾太¹、西原 達哉¹、田邊 一仁¹ (1. 青山学院大学)[P02-3pm-31] タンパク質を包接するM₁₂L₂₄球状錯体の内部空間の拡張○海老原 梨沙¹、中間 貴寛¹、藤田 大士²、藤田 誠¹ (1. 東京大学大学院 工学系研究科、2. 京都大学 物質-細胞統合システム拠点(iCeMS))

- [P02-3pm-32] 二つの異なるプロテアーゼ検出ユニットを併せもつ分子プローブの開発
 ○石田 星月¹、中村 祐士¹、太田 哲男¹、大江 洋平¹ (1. 同志社大学)
- [P02-3pm-33] FRETを利用した変異原物質を測定するための微生物バイオセンサー
 ○李 星儀¹、野々田 隼人¹、秋元 卓央¹ (1. 東京工科大学)
- [P02-3pm-34] *Streptococcus pneumoniae*の発育抑制効果の検討についての研究
 ○山本 慶輔¹、下野 まゆ²、齋藤 潔^{1,2} (1. 桐蔭横浜大院工、2. 桐蔭横浜大医工)
- [P02-3pm-35] ²H, ¹³C-二重標識 POPCを用いた脂質二重膜における不飽和アシル鎖の配座・配向の固体NMR解析
 ○安田 貴也¹、梅川 雄一¹、今井 茅希¹、村田 道雄¹、篠田 渉² (1. 大阪大学大学院、2. 名古屋大学大学院)
- [P02-3pm-36] トランスポーターを介したインドキシル硫酸分泌の電気化学的な検出
 ○関戸 美咲¹ (1. 東京薬科大学)

エリア3

アカデミックプログラム [ポスター] | 20. 材料化学—基礎と応用 | ポスター
 [P03-3am] 20. 材料化学—基礎と応用
 09:40 ~ 11:10 エリア3 (年会オンライン)

- [P03-3am-01] 蓄熱性色素分子の冷結晶化における熱分析と表面分析
 ○本田 暁紀¹、河合 将斗¹、井藤 浩志²、宮村 一夫¹ (1. 東理大理、2. 産総研)
- [P03-3am-02] 高誘電性フラーレン誘導体の設計およびその物性
 ○松元 深¹、隅野 修平¹、岩井 利之¹、伊藤 貴敏¹ (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所)
- [P03-3am-03] 置換基間のスタッキング制御による円盤状分子集積カラム組織
 ○丹羽 駿輔¹、北沢 裕¹、木村 睦¹ (1. 信州大学)
- [P03-3am-04] 三つの異性体の π 共役構造が異なる非対称テトラアレーンの合成と光物性評価
 ○杉本 将崇¹、東口 顕士¹、松田 建児¹ (1. 京都大学)
- [P03-3am-05] ゼオライト細孔内へ導入されたスチルベン誘導体の発光挙動
 ○木村 聡希¹、岸本 史直²、久野 恭平¹、堤 治¹ (1. 立命館大学、2. 東京大学)
- [P03-3am-06] 光塩基発生剤としてのマラカイトグリーン誘導体を用いた重合
 ○竹中 大輝¹、宇田 亮子¹ (1. 奈良工業高等専門学校)
- [P03-3am-07] アリールビニルフェニルチアゾール誘導体の蛍光特性
 ○高見 静香¹、不二 千尋¹、石橋 千英²、松本 慎太郎²、朝日 剛²、山口 忠承³、河合 壯⁴ (1. 新居浜工業高等専門学校、2. 愛媛大学、3. 兵庫教育大学、4. 奈良先端大物質)
- [P03-3am-08] チオフェン縮環型ベンゾチアジアゾール誘導体を用いた有機ELの作製と評価
 ○射場 日有人¹、中川 雄太¹、江副 日菜多¹、前川 雅彦¹、黒田 孝義¹、山口 仁宏¹、大久保 貴志¹ (1. 近畿大学)
- [P03-3am-09] 各種トリアジンチオール末端オキサゾリンテレケリックスのPVCへのグラフトと地域未利用無機資源を用いた複合体の調製
 ○佐藤 久美子¹、菊地 康昭¹ (1. 八戸工業高等専門学校)
- [P03-3am-10] アルミニウム塩を包接した共有結合性有機構造体の合成
 ○須貝 彩加¹、貞清 正彰¹ (1. 東京理科大学)
- [P03-3am-11] ベンゾトリチオフェン誘導体を用いた三元ブレンド有機薄膜太陽電池の作製と評価
 ○田中 悠希¹、山下 和太¹、江副 日菜多¹、前川 雅彦¹、黒田 孝義¹、松本 浩一¹、大久保 貴志¹ (1. 近畿大学)
- [P03-3am-12] セルロースナノファイバーを添加した分解性ハイドロゲルの分解特性の評価
 ○長濱 峻介¹、右田 かよ¹、菅野 重樹¹ (1. 早稲田大学)
- [P03-3am-13] 重合させた両親媒性ジアリールエテンの超分子構造体の形態変化
 ○並河 篤¹、東口 顕士¹、松田 建児¹ (1. 京都大学)
- [P03-3am-14] ジアリールエテンの酸化型光環化による高蛍光発光
 ○中川 優磨¹、木下 久恩¹、内田 欣吾¹ (1. 龍谷大)
- [P03-3am-15] 金色調光沢膜物性に及ぼすドーパント種の影響
 ○土井 浩敬¹、久保 美菜子¹、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大院工)
- [P03-3am-16] 複素環化合物/ビニルモノマーからなる高分子自立膜のCO₂分離性能評価

○土井 壮太¹、大瀧 啓人¹、渡邊 元樹¹、阪口 壽一²、塩月 雅士¹ (1. 東京都市大学、2. 福井大学大学院)

[P03-3am-17] 精密重合によるフェニルベンゾエート骨格を有する側鎖型液晶高分子の合成と液晶性評価

○田口 大祐¹、久保 祥一¹、穴戸 厚¹ (1. 東京工業大学)

[P03-3am-18] ポドフィロトキシン-グアイアズレン誘導体のナノ粒子作製と評価

○梅澤 洋史¹、ANUDARI BATBAYAR¹、丸岡 清隆²、小関 良卓²、笠井 均² (1. 福島高専、2. 東北大学)

[P03-3am-19] ジケトピロロピロール多量体を母骨格とする非フラーレン系アクセプターの開発

○鈴木 貫太¹、鈴木 充朗¹、中山 健一¹ (1. 阪大院工)

[P03-3am-20] 蒸着重合用有機半導体の合成

○金子 真夕¹、葛原 大軌¹ (1. 岩手大学)

[P03-3am-21] トリアシルグリセロールを主骨格とした機能性油脂材料の合成

○松川 奈愛¹ (1. 岩手大学)

[P03-3am-22] オリゴチオフェン色素ドーブ液晶の非線形光学効果におけるホスト液晶の効果

○横田 純輝¹、松本 浩輔¹、臼井 鴻志¹、穴戸 厚¹ (1. 東京工業大学)

[P03-3am-23] 脱合金酸化法を利用したチタン酸塩ナノブレードの合成と吸着特性評価

○畑井 浩希¹、浅尾 直樹¹ (1. 信州大)

[P03-3am-24] チタンオキソクラスターによるルチルおよびアナターゼナノ構造 TiO₂の低温合成とペロブスカイト太陽電池への応用

○服部 風紗¹、Shinapol Toranathumkul¹、山崎 瑞木¹、杉浦 隆¹、萬関 一広¹ (1. 岐阜大学)

[P03-3am-25] TiO₂と MoO₃の電解析出で作製した積層グアイオードの特性

○渡辺 充¹、玉井 聡行¹、加藤 駿弥²、内藤 裕義² (1. 大阪産業技術研究所、2. 大阪府立大学)

[P03-3am-26] ポストシンセシス法により不斉中心を導入した高安定性配位高分子の合成

○持田 隆成¹、貞清 正彰¹ (1. 東理大院理)

[P03-3am-27] 3次元マクロ多孔性酸化ニッケルで修飾したFTO電極の作製法の検討

○井手 りさ¹、定金 正洋¹、津野地 直¹ (1. 広大院先進理工系科学)

[P03-3am-28] スキンケア成分の貼布残留性に関する研究

○渡邊 幸夫¹、高田 彩加²、久保川 博夫²、信澤

和行²、東 直行³、川澄 京花¹、野嶋 佑奈¹、赤井 真優¹ (1. 明星大学、2. 群馬県繊維工業試験場、3. 日本医科大学 多摩永山病院)

[P03-3am-29] 量子化学計算によるリン脂質の加水分解反応経路解析

○栗原 令奈¹、ハラ エミリオ²、国吉 ニルソン¹、山口 勉功¹ (1. 早稲田大学、2. 岡山大学)

[P03-3am-30] シアノ系金属錯体を利用した酸化鉄型複合磁性材料の合成

○田中 万由子¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大院数理、2. 東大院理)

[P03-3am-31] ジェミニ第四級アンモニウム塩-リン酸ジルコニウム錯体の物理的性質と抗菌性能に及ぼす炭素鎖長の影響

○春日 丈¹ (1. 金沢工業大学大学院)

[P03-3am-32] イオン液体／非イオン性界面活性剤混合系での紫外線照射を用いた銀ナノ粒子の合成とサイズ制御

○巫 宛霖¹、奥西 満里奈¹、原田 雅史¹ (1. 奈良女子大学)

[P03-3am-33] ポリアクリルアミド/ポリアクリル酸/MWCNT複合ハイドロゲルの作製と赤外線応答性

○高田 知哉¹、早坂 勇輝¹、阿部 薫明² (1. 公立千歳科学技術大学、2. 長崎大学)

[P03-3am-34] ヒメドリホウセキカミキリの鱗片に見られるフォトリック結晶構造の同定

○大貫 良輔¹、小林 由佳¹、吉岡 伸也¹ (1. 東京理科大学大学院)

[P03-3am-35] 固定化ペプチドを用いたミネラルイゼーションによる希薄溶液からの金ナノ粒子の作製および回収手法の確立

○吉田 秀平¹、尾崎 誠¹、大浦 真歩¹、鶴岡 孝章¹、臼井 健二¹ (1. 甲南大学)

エリア4

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

[P04-3am] 21. エネルギーとその関連化学, 地球・宇宙化学

09:40 ~ 11:10 エリア4 (年会オンライン)

[P04-3am-01] 近赤外領域に強い吸収を有するマグネシウムジエチルポルフィリン誘導体の合成と有機薄膜太陽電池への応用

○小汲 佳祐^{1,2}、中野 正浩³、松尾 豊^{2,4} (1. 東京都

立産業技術研究センター、2. 名大院工、3. 金大院理工、4. 名大未来社会)

[P04-3am-02] 電解析出法を用いた $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ 光電極の作製と光電気化学特性

○臼井 一起¹、東本 慎也¹ (1. 大阪工業大学)

[P04-3am-03] 電解析出法を用いた $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ 光電極の作製と光電気化学的水分解への応用

○廣瀬 勇哉¹、東本 慎也¹、松田 泰明¹ (1. 大阪工業大学)

[P04-3am-04] 溶液法で作製した CuInS_2 量子ドット太陽電池の高効率化

○張野 貴之¹、東本 慎也¹ (1. 大阪工業大学)

[P04-3am-05] LB法で作製した金属酸化物薄膜ブロッキング層が色素増感太陽電池のセル特性に及ぼす影響

○高橋 政志¹、大倉 光平¹ (1. 東京都市大学)

[P04-3am-06] 光電解反応のためのチタニアナノチューブ配列電極の調製条件の最適化

○野村 真平¹、天野 史章^{1,2} (1. 北九州市立大学、2. JSTさきがけ)

エリア5

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

[P05-3am] 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー

09:40 ~ 11:10 エリア5 (年会オンライン)

[P05-3am-01] めっき排水の無害化と再資源化に関する研究開発

○林 朋子¹、柴田 信行¹、岸川 允幸¹、石垣 友三¹、木下 武彦¹、大岡 千洋¹ (1. 名古屋市工業研究所)

[P05-3am-02] 植物由来揮発性有機化合物と自動車排出ガスの光化学反応におけるオゾン生成機構

○秦 寛夫¹、鶴丸 央¹、岡田 めぐみ¹、柳井 孝一¹、後藤 正大²、戸野倉 賢一²、國分 優孝¹ (1. 東京都環境科学研究所、2. 東京大学)

[P05-3am-03] 異種金属元素をドーピングした Cu ベース金属有機構造体の調製と低温常圧における水素吸着挙動

○宮地 洸輔¹、秦 慎一¹、白石 幸英¹、戸嶋 直樹² (1. 山陽小野田市立山口東京理科大学、2. 山口東京理科大学)

[P05-3am-04] 多孔体高分子に担持された Rh-Pd 合金ナノ触媒の調製と有機色素分子に対する分解特性

○境 優生¹、秦 慎一¹、北野 翔²、幅崎 浩樹²、白石 幸英¹、戸嶋 直樹³ (1. 山陽小野田市立山口東京理科大学、2. 北海道大学、3. 山口東京理科大学)

[P05-3am-05] スイカ試料由来成分の誘導体化とそのがん細胞増殖抑制活性

○芦田 和也¹、柏崎 玄伍¹、橘詰 利治²、伊藤 智広³、北山 隆¹ (1. 近畿大院農、2. 萩原農場生産研究所、3. 三重大院生物資源)

[P05-3am-06] アルキルテオフィリンパラジウム錯体の自己組織体により促進される鈴木-宮浦カップリング反応

○貝掛 勝也¹、酒井 優斗¹、松尾 和樹¹、金 仁華¹ (1. 神奈川大)

[P05-3am-07] 作業環境測定用捕集剤における低濃度アルコールの抽出効率の決定に関する検討

○安彦 泰進¹ (1. 独立行政法人 労働者健康安全機構)

[P05-3am-08] グルコース酸化物を利用したクロム鞣し革の着色

○大江 猛¹、吉村 由利香¹ (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所)

[P05-3am-09] 微細分離・高透水性を有するポリフッ化ビニリデン製限外濾過膜

○大塚 万里奈¹、志村 俊¹、花川 正行¹ (1. 東レ株式会社)

[P05-3am-10] 可視光応答型 SrTiO_3 系光触媒粉末を用いたアミン類の選択光酸化

○奥中 さゆり¹、佐山 和弘¹ (1. 産業技術総合研究所)

[P05-3am-11] ハイドロタルサイト様化合物を触媒としたポリカーボネートのフェノールによるエステル交換反応

○内藤 研¹、角田 雄亮¹、栗原 清文¹ (1. 日本大学)

[P05-3am-12] 室内 $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる有機炭素のサーモグラム (第 II 報)

○船坂 邦弘¹、古市 裕子¹、浅川 大地¹、金子 聡² (1. 大阪市立環境科学研究センター、2. 三重大学大学院工学研究科)

[P05-3am-13] 高性能逆浸透膜の開発

○吉崎 友哉¹、小川 貴史¹、木村 将弘¹ (1. 東レ株式会社)

[P05-3am-14] マイクロプラスチック分析における分解酵素の利用と評価

木村 隼平¹、○高村 岳樹¹ (1. 神奈川工科大学)

[P05-3am-15] ヘテロポリ酸によるエポキシ化油脂誘導体の

合成とバイオベースネットワークポリマーの
作製

○井上 陽太郎¹ (1. (地独) 大阪産業技術研究所)

[P05-3am-16] クリーギー中間体に由来する硫酸エアロゾル
が与える大気の放射強制力への影響評価

○中村 友哉¹、秦 寛夫²、戸野倉 賢一¹ (1. 東京大
学、2. 東京都環境科学研究所)

[P05-3am-17] カーボン系触媒電極を用いた酸素の二電子還
元法による過酸化水素製造の検討

○立石 千尋¹、天野 史章^{1,2} (1. 北九州市立大
学、2. JSTさきがけ)

[P05-3am-18] イリジウムを固定化した触媒を用いた
CO₂水素化反応とギ酸脱水素化反応

○尾西 尚弥¹、姫田 雄一郎¹ (1. 産業技術総合研究
所)

[P01-3am] 07. 無機化学

2021年3月21日(日) 09:40 ~ 11:10 エリア1 (年会オンライン)

[P01-3am-01] 水溶液プロセスによるニオブ酸リチウムとその類縁化合物の合成と電気化学的性質

○伊藤 勇太¹、露本 伊佐男¹ (1. 金沢工業大学)[P01-3am-02] オゾン酸化により合成したAサイト層状ダブルペロブスカイト酸化物 $R\text{BaFe}_2\text{O}_6$ ($R=\text{Nd}, \text{Sm}$)の構造と物性○飯星 真¹、後藤 真人¹、島川 祐一¹ (1. 京都大学)

[P01-3am-03] 欠陥導入に伴う窒化タンタル結晶の構造変化

○加藤 麻穂¹、渡邊 友亮¹、深澤 倫子¹ (1. 明治大学大学院)

[P01-3am-04] Synthesis of Methylammonium Hepta-Monomolybdate and Its Transformation by Heat-Treatment

○Ndaru Candra Sukmana¹, Tatsuhiko Kojima², Masaru Fujibayashi¹, Sadafumi Nishihara¹, Masahiro Sadakane¹ (1. Hiroshima University, 2. Osaka University)

[P01-3am-05] Csが収着した Na型合成雲母の層間における水の配位に関する考察

○鈴木 憲子¹、神崎 愷² (1. 昭和薬科大学、2. 東京学芸大学)

[P01-3am-06] Integration of layered double hydroxide nanosheets and nanoparticles for high-performance anion exchange membrane

○Fang XIAN^{1,2}, Renzhi MA^{1,2}, Yoshiyuki SUGAHARA², Takayoshi SASAKI¹ (1. National Institute for Materials Science, 2. Waseda University)

[P01-3am-07] Topochemical synthesis and anion exchange of iron (II, III) layered hydroxides toward oxygen evolution reaction (OER)

○Lulu JIA^{1,2}, Renzhi MA^{1,2}, Yoshiyuki SUGAHARA², Takayoshi SASAKI¹ (1. National Institute for Materials Science, 2. Waseda University)

[P01-3am-08] 粘土化合物をテンプレートとした希土類錯体の二次元組織体の構築

○石ヶ守 優花¹、西野 智雄¹、Gwénaél Rapenne¹ (1. 奈良先端科学技術大学院大学)[P01-3am-09] Zn板上での ZnAl系層状複水酸化物の生成に及ぼす ZnCl_2 -ポリヒドロキソ Al錯体水溶液の濃度と Zn/Al比の影響○山中 寛大¹、小林 洋太¹、山口 朋浩¹、樽田 誠一¹ (1. 信州大学)

[P01-3am-10] ウランの微小スケール分離技術の開発

○大内 和希¹、武藤 由樹²、Aileen Brandt²、生田目 望³、塚原 剛彦²、北辻 章浩¹ (1. 原子力機構、2. 東工大、3. 茨城大)

[P01-3am-11] 銀ナノ粒子を組み込んだキラルシッフアゾサレン型金属錯体複合体の時間分解発光測定と過渡吸収測定

○雑賀 和也¹、原口 知之¹、北濱 康考²、松崎 弘幸²、細貝 拓也²、Dohyun Moon³、秋津 貴城¹ (1. 東京理科大学、2. 産業技術総合研究所、3. ポハニ加速器研究所)

[P01-3am-12] 希土類金属を含むポリタングステン酸を触媒に用いた過酸化水素によるシクロヘキセンからアジピン酸への酸化反応 (3)

○佐々木 北斗¹、石川 英里¹ (1. 中部大学)

水溶液プロセスによるニオブ酸リチウムとその類縁化合物の合成と電気化学的性質

(金工大¹⁾) ○伊藤 勇太¹・露本 伊佐男¹

Aqueous solution synthesis process and electrochemical properties of lithium niobium oxides and their analogues (¹ *Kanazawa Institute of Technology*) ○Yuta Ito,¹ Isao Tsuyumoto¹

LiNbO₃-coated LiCoO₂ has been widely used in all-solid-state lithium-ion batteries, because LiNbO₃ suppresses interfacial resistance between solid electrolyte and LiCoO₂. In this study, LiNbO₃ and its analogues were prepared through new solution processes based on our previous research on KNbO₃¹⁾, and their electrochemical properties were investigated.

LiNbO₃ was successfully prepared by heating the lithium salt of peroxy-polyniobic acid, which formed by a reaction between NbC and H₂O₂, at 400 - 500°C in air. The ionic conductivity of the powder compact of LiNbO₃ was estimated at 2.53×10⁻⁶ S cm⁻¹ from complex impedance plot in Fig. 1. The capacity of neat LiNbO₃ was small enough in the potential window in which LiCoO₂ was practically used as a cathode material, indicating LiNbO₃ serves as an ordinary ionic conductor appropriate for an intermediate layer. The charge-discharge properties of its solid solutions with V or T were also investigated.

Keywords : Niobium; Lithium; Oxide; Solution process; Ionic conductivity

全固体型リチウムイオン二次電池では、正極材 LiCoO₂ と固体電解質の間にニオブ酸リチウム(LiNbO₃)が中間層として頻用されている。LiNbO₃をLiCoO₂にコーティングすることにより、異相の形成が抑制され、界面抵抗が低減されるとされている。一方、我々はこれまでに新しい溶液プロセスによる KNbO₃ の合成に成功している¹⁾。本研究では新しい溶液プロセスにより LiNbO₃ とその類縁化合物を合成し、その電気化学的性質を評価することを目的とした。

NbC と H₂O₂ から生成する過酸化ポリニオブ酸水溶液に LiOH を加えることで過酸化ポリニオブ酸リチウム水溶液を調製し、400～500°C で加熱することで LiNbO₃ を得ることに成功した。圧粉体試料のイオン導電率は交流インピーダンスプロットより 2.53×10⁻⁶ S cm⁻¹ と算出された (Fig. 1)。次に LiNbO₃ 自身の充放電特性を調べた結果、LiCoO₂ に使用される電位窓の範囲では容量をほとんど示さず、中間層に適した単純なイオン伝導体として、機能することが分かった。自然電位は 3.1 V vs Li であった。さらに Ti や V との複合酸化物を調製し、その結晶構造と Li イオンの充放電特性について評価した。

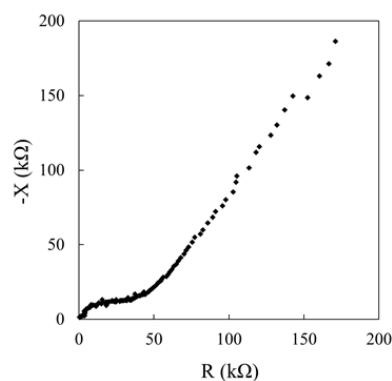


Fig. 1 Complex impedance plot of LiNbO₃.

1) Preparation of Nanocrystalline Perovskite KNbO₃ by Peroxo-Precursor Decomposition Method. I. Tsuyumoto, T. Arai, T. Kato, *Mat. Res. Bull.* **2010**, 45, 1899-1902.

オゾン酸化により合成した *A* サイト層状ダブルペロブスカイト酸化物 $RBaFe_2O_6$ ($R=Nd, Sm$) の構造と物性

(京大化研¹) ○飯星 眞¹・後藤真人¹・島川祐一¹

Structural and physical properties of *A*-site layer-ordered double-perovskites $RBaFe_2O_6$ ($R=Nd, Sm$) synthesized by ozone oxidation (¹ICR, Kyoto University) ○Makoto Iihoshi,¹ Masato Goto,¹ Yuichi Shimakawa¹

We synthesized *A*-site layer-ordered double-perovskites $RBaFe_2O_6$ ($R=Nd, Sm$) with unusually high valence $Fe^{3.5+}$ by ozone oxidation of oxygen-deficient *A*-site layer-ordered double-perovskites $RBaFe_2O_5$. $RBaFe_2O_6$ ($R=Nd, Sm$) were found to show successive transitions. We will show the detailed structural and physical properties of the ozone-oxidized compounds and discuss the effects of the *A*-site layer ordering.

Keywords: *Unusually High Valence; Perovskite; Mixed-Valence; Ozone Oxidation; A-Site Layer-Ordering*

A サイト層状酸素欠損型ダブルペロブスカイト $RBaFe_2O_5$ (R^{3+} : 希土類金属) は、混合原子価 Fe イオン (+2.5 価) を含む酸化物である。一方で酸素欠損のない $RBaFe_2O_6$ が合成できれば、+3.5 価の混合原子価状態となるが、その報告例はない。本研究では、 $RBaFe_2O_5$ を前駆体としてオゾン雰囲気下でのトポタクティック酸化を用いることで、異常高原子価状態 $Fe^{3.5+}$ をもつ酸素欠損のない $RBaFe_2O_6$ の合成を試み (図 1)、得られた試料の構造と物性を調べた。

$RBaFe_2O_5$ ($R=Nd, Sm$) はトポタクティックにオゾン酸化ができ、熱重量分析により、得られたいずれの試料も酸素欠損がほとんどないことが分かった。 $SmBaFe_2O_6$ では、結晶構造及び磁化率の温度依存性から、200-350 K の範囲で多段階の相転移を示すことが明らかになった (図 2)。これらの相転移は、オゾン酸化前の $SmBaFe_2O_5$ が示す 230 K 付近における単一の相転移とは明らかに異なっており、混合原子価状態の変化により物性も大きく変化したことを示している。講演では、 ^{57}Fe メスバウアー分光による Fe の価数状態や $NdBaFe_2O_6$ との比較を含めて、異常高原子価 $Fe^{3.5+}$ に起因した相転移の起源や *A* サイト層状配列による影響を議論する予定である。

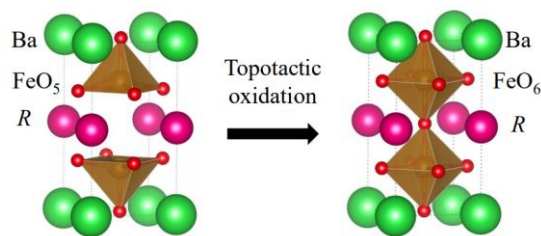


図 1: $RBaFe_2O_5$ から $RBaFe_2O_6$ へのトポタクティック酸化

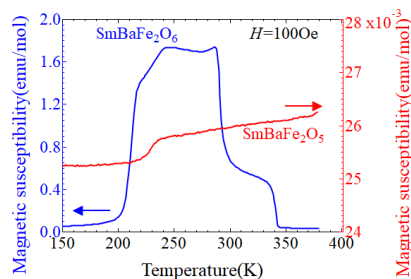


図 2: $SmBaFe_2O_6$ と $SmBaFe_2O_5$ の磁化率の温度依存性

欠陥導入に伴う窒化タンタル結晶の構造変化

(明大院理工) ○加藤 麻穂・渡邊 友亮・深澤 倫子

Effects of defects on structure of Ta₃N₅ crystal (*Department of Applied Chemistry, Meiji University*) ○Maho Kato, Tomoaki Watanabe, Tomoko Ikeda-Fukazawa

Tantalum nitride (Ta₃N₅) crystal is a visible-light responsive photocatalyst. The catalytic activity of the crystal is affected by defects formed during synthesis of the crystal. To investigate the effects of defects on the structure of the crystal, the molecular dynamics calculations of the tantalum nitride including oxygen defects have been performed. From the results, the mechanisms of the structural changes are discussed.

Keywords : Photocatalyst, Tantalum Nitride, Molecular Dynamics Calculations

窒化タンタル (Ta₃N₅) 結晶は、可視光を吸収することにより高効率に水を分解することが可能な可視光応答性光触媒として注目されている¹⁾。窒化タンタル結晶の合成法としては、タンタル酸化物 (Ta₂O₅) をアンモニア気流化で加熱するアンモニアガス還元窒化法が主流である。この合成の過程で残留した酸素や格子欠陥が Ta₃N₅ 結晶の水素生成活性の向上に効果をおよぼすことが指摘されている²⁾。合成時の残留酸素の影響により結晶の密度が変化することが示されているが、構造変化のメカニズムについては明らかではない³⁾。本研究では、欠陥の導入に伴う構造変化のメカニズムを明らかにするため、分子動力学法を用いた研究を進めている。今回は特に、酸素置換率の変化に伴う密度変化の解析結果について報告する。

分子動力学計算は MXDORTO プログラム⁴⁾ を用いて行った。原子間ポテンシャルパラメーターには、結晶の密度および熱膨張率、体積弾性率の実測値を再現するように最適化した値を用いた。計算には 96Ta₃N_{5-x}O_x から構成される空間群 *Cmcm* の系を使用し、三次元周期境界条件を適用した。x は 0 から 5 の範囲で変化させ、酸素置換率の変化に伴う構造変化を解析した。計算条件は NTP アンサンブルとし、温度は 300 K、圧力は 0.1 MPa とした。

計算の結果、酸素置換率に依存して密度および格子定数が変化することが確認された。Ta₃N₅ 結晶における窒素原子は、対称性により *c* サイトと 3 配位の *f* サイト、4 配位の *f* サイトの三種類に 1:2:2 の比で分類される。本研究の結果、酸素置換サイトに依存して局所構造が変化することが明らかになった。本研究の結果は、Ta₃N₅ 結晶内に残存した酸素が、極微量であっても結晶全体の構造を変化させ、触媒機能に影響を及ぼす可能性を示唆する。

1) G. Hotoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *Chem. Lett.* **31** (2002) 736.

2) K. Kishida, T. Watanabe, *J. Ceram. Soc. Jpn* **122** (2013) 156.

3) S. J. Henderson, A. L. Hector, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 3518.

4) K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry Program Exchange*, #029 (1996).

Synthesis of Methylammonium Hepta-Monomolybdate and Its Transformation by Heat-Treatment

Ndaru Candra Sukmana¹, Tatsuhiro Kojima², Masaru Fujibayashi¹,
Sadafumi Nishihara¹, Masahiro Sadakane¹

¹Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8527, Japan

²Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

Abstract

The methylammonium hepta-monomolybdate $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_8[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{-MoO}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was synthesized by the evaporation of solution resulting from the reaction of MoO_3 and methylamine. The solid crystallizes in the space group P-1, which consists of $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ anion, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ anion, lattice water molecule, and methylammonium cation. The $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ anion is built up of seven condensed edge-sharing MoO_6 octahedra. The crystal structure also contains co-crystallized monomolybdate $[\text{MoO}_4]^{2-}$ anion with tetrahedral geometry as shown in Figure 1. A similar structure containing $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ and $[\text{MoO}_4]^{2-}$ with butan-1-ammonium (BuNH_3) counter cation was also reported earlier [1]. The transformation of methylammonium hepta-monomolybdate was investigated by thermal treatment in the air. Based on powder X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), formation of various methylammonium isopolymolybdate such as $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$, and molybdenum oxide such as hexagonal MoO_3 and orthorhombic MoO_3 were confirmed. The thermal transformation was similar to that of $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2].

Keywords: Polyoxometalates, Molybdenum

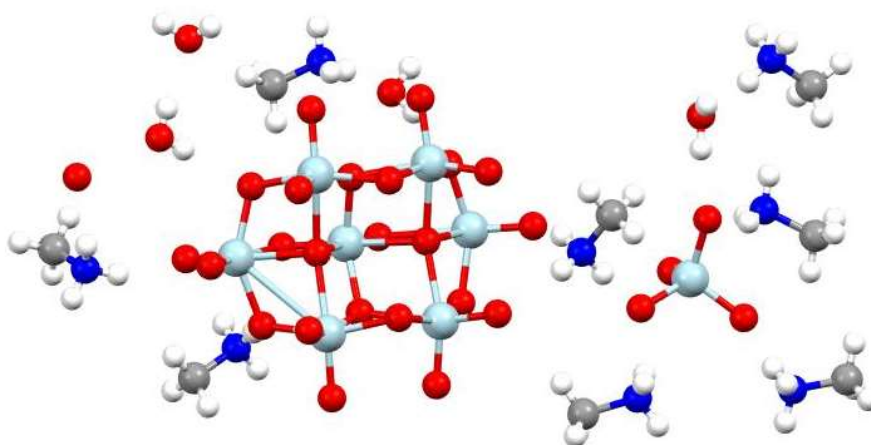


Figure 1. Structure of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_8[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{-MoO}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
Mo, light blue; O, red; C, grey; N, blue

References:

- [1] A. Wutkowski, B. R. Srinivasan, A. R. Naik, C. Schütt, C. Näther, and W. Bensch, "Synthesis, structure, and photochemistry of an organic heptamolybdate- monomolybdate," *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 2254–2263, 2011.
- [2] T. N. Kovács, D. Hunyadi, A. L. A. de Lucena, and I. M. Szilágyi, "Thermal decomposition of ammonium molybdates," *J. Therm. Anal. Calorim.*, pp. 1013–1021, 2016.

Cs が収着した Na 型合成雲母の層間における水の配位に関する考察

(昭和薬科大学¹・東京学芸大学²) ○鈴木 憲子¹・神崎 愷²

The consideration of the coordination of water molecules between the layers of sodium tetrasilicic mica after ion exchanged with cesium ions. (¹Showa Pharmaceutical University, ²Tokyo Gakugei University) ○Noriko Suzuki,¹ Yasushi Kanzaki.²

Sodium tetrasilicic mica, Na-form synthetic mica: Na-TSM), is well known as the ion-exchanger that exchangeable cations between layer undergo an ion exchange reaction with external cations. The interlayer gallery height changes in a reaction with cesium ions. This phenomenon is mainly attributed to the interlayer water, that exchangeable sodium ions react with hydrated water molecules, although anhydrous cesium ions absorbed. Authors investigated the state of water molecules and cations at the interlayers before and after the ion exchange reaction using the thermal analysis and the powder XRD. Even if the XRD pattern of Na-TSM after ion exchange shows a single-layer type, cesium ions were not bound to water molecules because the DTA peak was different compare to raw Na-TSM.

Keywords : sodium tetrasilicic mica, clay mineral, ion exchange, cesium ion, interlayer water molecules.

ナトリウム型四ケイ素雲母 (Na-TSM) は膨潤性粘土鉱物であり、湿度 70% 程度の場合、その層間に 2 分子の水を保持している。また層間の交換性ナトリウムイオンが外部溶液中の陽イオンと

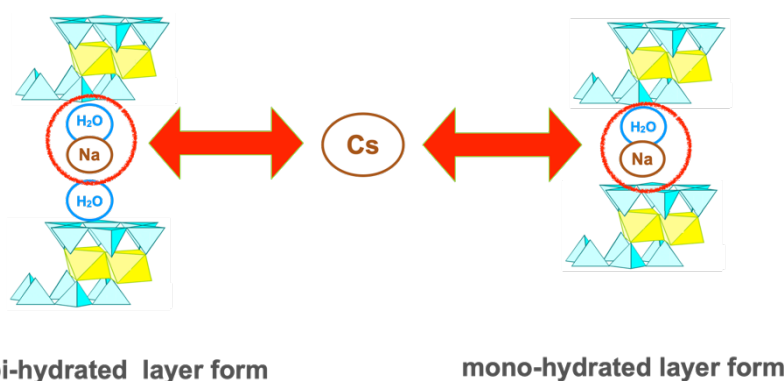


Figure 1 The schematic image of the Ion exchange reaction.

イオン交換反応をすることが知られている。セシウム溶液とのイオン交換反応の場合、ナトリウムイオンは水分子を伴って層間から抜け、代わりにセシウムイオンが収着するため、水分子の大きさに応じた層間距離の変化がみられる。Na-TSM は湿度の条件により通常は 2 水層型と 1 水層型が混在しており、イオン交換に関係するのは 1 分子であると考えられる (Figure 1)。したがって、反応後に XRD をとると 1 水層 (12 Å) および無水層 (9 Å) の回折ピークが観察される。この試料を熱分析すると脱水に伴う吸熱ピークがイオン交換反応前の 1 水層型 Na-TSM とは異なっていた。この違いは水和エンタルピーによる違いとも考えられるが、2 水層型 Na-TSM の TG/DTA との比較より、金属イオンに結合しない水分子の脱水による吸熱ピークであり、セシウムイオンは層間で独立していることが示唆された。

Integration of layered double hydroxide nanosheets and nanoparticles for high-performance anion exchange membrane

(¹International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science, ²Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University) ○Fang Xian^{1,2}, Renzhi Ma^{1,2}, Yoshiyuki Sugahara², Takayoshi Sasaki¹

Keywords: layered double hydroxide; Nanosheets; Nanoparticles; Ion conductivity

Layered double hydroxides (LDH) nanosheets exhibit high OH⁻ conductivity approaching 10⁻¹ S cm⁻¹ along in-plane direction, promising for the fabrication of anion exchange membranes.¹ However, 2D anisotropic conduction of the nanosheets results in the substantially low conductivity of 10⁻⁶ S cm⁻¹ along cross-plane direction, posing a great hurdle to achieve ultrafast ion pathways along cross-membrane direction.¹ Herein, inspired by formation of effective electron-conducting channels within the electrode materials of lithium batteries,^{2,3} a composite membrane was prepared based on mixing/assembling of LDH nanosheets with nano-sized LDH platelets (nanoparticles) via a filtration process. The results revealed that the incorporation of nanoparticles reduced the parallel restacking of nanosheets. Nanosheets surrounded by nanoparticles could form effective ion conducting paths and networks in the membrane, which could help to reduce the high anisotropy of LDH nanosheets and therefore greatly improve the cross-membrane conductivity. As a result, ion conductivity of the composite membrane was measured to be in a range between 10⁻³~10⁻² S cm⁻¹, in both in-plane and cross-membrane directions. The cross-membrane conductivity of the composite membrane was significantly increased by 2-3 magnitudes of order compared with that of membrane composed of pure nanosheets (10⁻⁶ S cm⁻¹).

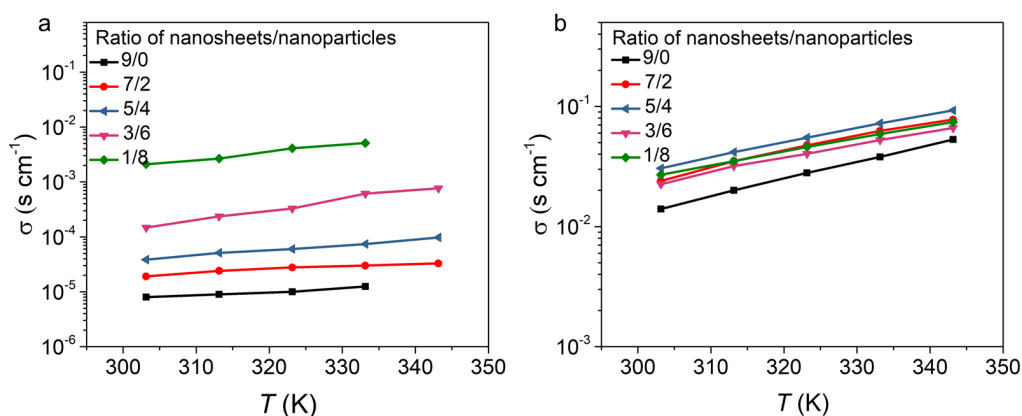


Fig. 1. Temperature-dependent ion conductivity for (a) cross-plane and (b) in-plane direction of different membranes with different mixing ratio of nanosheets to nanoparticles under 80% RH.

1) P. Sun, R. Ma, T. Sasaki, *Sci. Adv.* **2017**, 3: e1602629. 2) a) F.-Y. F. Kang, *Nano Energy* **2012**, 1, 429. b) H. Wang, Y. Cui, H. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 7364.

Topochemical synthesis and anion exchange of iron (II, III) layered hydroxides toward oxygen evolution reaction (OER)

(¹International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), ²Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University) ○Lulu JIA,^{1,2} Renzhi MA,^{1,2} Yoshiyuki SUGAHARA,² Takayoshi SASAKI¹

Keywords: iron-based hydroxides; anion exchange; electrocatalyst

Layered double hydroxides (LDHs), especially Ni-Fe, Co-Fe LDHs, have displayed significant oxygen evolution reaction (OER) electrocatalytic activity in alkaline conditions.^{1,2} In these cases, Fe plays an essential role in enhancing the electrocatalytic performance. Green rust (GR), a Fe²⁺-Fe³⁺ LDH, is considered a promising single-iron electrocatalyst. However, GR synthesized by conventional methods is generally of low crystallinity. It is required to develop an alternative and reliable method to synthesize GR with a high quality.

In the current work, an innovative topochemical oxidative intercalation method was explored for preparing micrometer-sized hexagonal platelets of GR under rigorous exclusion of oxygen.³ Highly crystalline hexagonal platelets of brucite-like ferrous hydroxide (Fe(OH)₂) were first prepared by homogeneous precipitation. After treatment with stoichiometric iodine (I₂) for 72 h, I⁻-intercalated GR was formed via oxidative intercalation. The interlayer spacing was correspondingly expanded from 4.6 Å to 8.2 Å. Using dehydrated dimethylformamide (DMF) as a solvent, I⁻-intercalated GR was anion exchanged into dodecyl sulfate (DS⁻) form with an interlayer spacing of 25.6 Å. During the topochemical transformation and anion exchange processes, the high quality of precursor crystals was perfectly inherited. As synthesized GR can be further exfoliated into monolayer nanosheets and used as electrocatalysts in water splitting, which is of great importance to understand the reaction mechanism since Fe is widely recognized as the active sites for efficient OER catalysis.

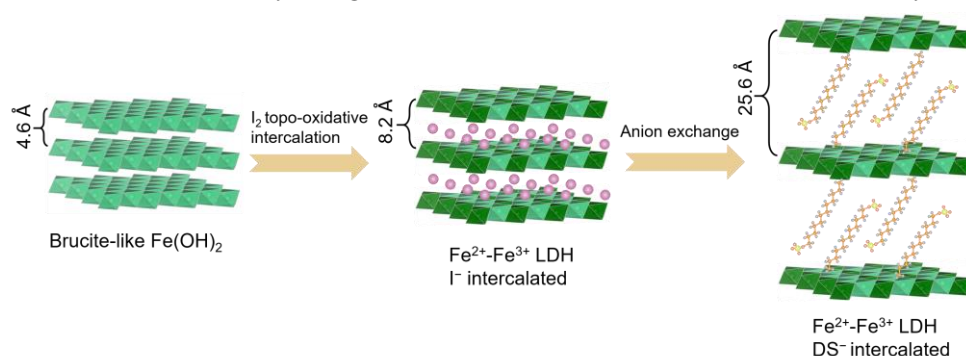


Fig. 1 Schematic illustration of topochemical synthesis and anion exchange of iron layered hydroxides.

- 1) MA, Wei, et al. *ACS Nano*, **2015**, 9, 1977-1984.
- 2) BURKE, Michaela S., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 3638-3648.
- 3) MA, Renzhi, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 19915-19921.

粘土化合物をテンプレートとした希土類錯体の二次元組織体の構築

(奈良先端科学技術大学院大学) ○石ヶ守 優花・西野 智雄・Gwénaél Rapenne
Construction of two-dimensional assembly of rare-earth complexes by utilizing clay nanosheet template (*Nara Institute of Science and Technology*) ○Yuka Ishigamori, Toshio Nishino, Gwénaél Rapenne

Clay compounds, in which anionic nanosheets and exchangeable cations are alternatively stacked, work as a template for the assembly of cationic molecules. In this study, we have constructed a two-dimensional assembled structure of tetracationic double-decker complexes by utilizing clay nanosheets as templates (Figure (a)). We have designed and synthesized an amphiphilic double-decker complex **1**·4PF₆, in which the cerium ion was sandwiched between a hydrophilic tetra(*N*-methyl pyridinium-4-ly)porphyrin and a hydrophobic tetraphenylporphyrin derivative. In the presence of the clay compound, the Soret band of **1**·4PF₆ was shifted from 400 nm to 405 nm. This result indicated the structural changes of **1** through adsorption on the nanosheet. We are now investigating the optical and electrochemical properties of the composite.

Keywords : Clay minerals , Double decker complex , porphyrin , self-assembly

粘土化合物はアニオン性ナノシートと交換可能なカチオンが交互積層した構造を有しており、カチオン性分子の集積場として有用な物質である。本研究では、粘土化合物ナノシートをテンプレートとして、テトラカチオン性のダブルデッカー錯体の二次元組織体を構築することを目的とした (Figure (a))。

テトラカチオン性の両親媒型ダブルデッカー錯体として、親水性の tetra(*N*-methyl pyridinium-4-ly)porphyrin と長鎖アルキルを有する疎水性の tetraphenylporphyrin 誘導体が Ce イオンを挟み込んだダブルデッカー錯体 **1**·4PF₆ を設計、合成した。**1**·4PF₆ の吸収スペクトルでは、400 nm 観測されたソーレ帯のピークが、粘土化合物の添加により 405 nm に長波長シフトした (Figure (b))。これは、ナノシート上への吸着による分子構造の変化を示唆している。現在、複合体の光学的、電気化学特性について検討を行っている。

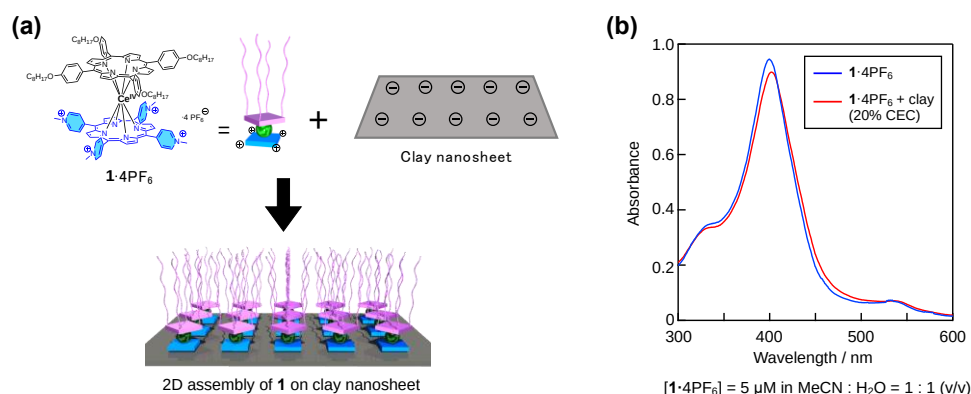


Figure (a) Schematic illustration of 2D assembly of double-decker complexes on clay nanosheet, (b) Comparison of absorption spectra of **1**·4PF₆ and **1**-clay composite.

Zn 板上での ZnAl 系層状複水酸化物の生成に及ぼす ZnCl₂-ポリヒドロキシ Al 錯体水溶液の濃度と Zn/Al 比の影響

(信州大院総合理工¹・信州大工²) ○山中寛大¹・小林洋太¹・山口朋浩²・樽田誠一²
Effect of the concentration and Zn/Al ratio of ZnCl₂-polyhydroxoaluminum complex mixed solution on the formation of Zn-Al layered double hydroxides on Zn-plate (¹Grad. Sch. Sci. Techol., Shinshu Univ.・²Fac. Eng., Shinshu Univ.) ○Kanta Yamanaka¹, Yota Kobayashi¹, Tomohiro Yamaguchi², Seiichi Taruta²

Zn-Al layered double hydroxides (LDHs) were synthesized on a Zn plate by the homogeneous precipitation method using a polyhydroxoaluminum (PHA) complex solution as an Al source. The Zn plate acted as a Zn source, as well as a substrate, to precipitate Zn-Al LDH particles. The addition of ZnCl₂ to the PHA solution led to the promotion of LDH precipitation. Hexagonal plate-like LDH particles were precipitated on the Zn plate, depending on the concentration and the Zn/Al ratio of ZnCl₂-PHA mixed solution.

Keywords : Layered double hydroxide; Homogeneous precipitation method; Zn plate; Polyhydroxoaluminum complex

【緒言】含 Al 層状化合物として、ハイドロタルサイト [Mg₆Al₂(OH)₁₆][CO₃·4H₂O] 系層状複水酸化物 (LDH) がよく知られている。LDH は、 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$ の一般式で表され、陰イオン交換能を有することから汚染物質の吸着やドラッグデリバリーシステム等への応用が期待されている。また M²⁺ には Mg²⁺ の他にも Zn²⁺ などの様々な2価カチオンが入る。LDHは共沈法や均一沈殿法で合成されるが、支持体上に LDH を析出させる研究例は少ない。本研究では、ポリヒドロキシ Al 錯体 (PHA) 水溶液を Al 源として、Zn 板上での Zn-Al 系 LDH の合成を試みた。

【実験方法】高濃度の PHA 水溶液を希釈 ([Al³⁺] = 0.5, 0.25, 0.05, 0.025 M) し、それぞれに尿素 (尿素/Al = 2 (モル比)) を加えた。この混合溶液に ZnCl₂ を所定の Zn/Al 比 (0, 0.074, 0.12, 0.25, 0.74) となるように加えたのちに Zn 板 (45×15×0.3 mm) を浸し、100℃で 24 h 還流した。その後、フラスコ内の Zn 板を取り出して蒸留水で洗浄・乾燥し、この Zn 板試料を XRD および SEM により分析・評価した。

【結果と考察】Zn 板試料の XRD を測定したところ、0.05 M の PHA 水溶液を用いて作製した試料では、Zn/Al = 0 の場合でも LDH に帰属される回折線が出現し、Zn/Al = 0.12 までは Zn/Al 比の増加に伴って LDH の回折線強度が増加した。Zn/Al 比をさらに大きくすると、LDH の回折線強度は低下し始めた。このことから、Zn 板は LDH の Zn 源としても作用する支持体として働き、Zn 源として適量の ZnCl₂ を共存させることで、Zn 板上に析出する LDH の結晶性が向上することが分かった。Zn 板試料の表面を SEM 観察したところ、PHA 水溶液の濃度と Zn/Al 比に依存して六角板状の LDH 粒子が絡み合うように析出する微構造が観察された。

ウランの微小スケール分離技術の開発

(原子力機構¹・東工大先導研²・茨城大院理工³) ○大内和希¹・武藤由樹²・Aileen Brandt²・生田目望³・塚原剛彦²・北辻章浩¹

Development of microscale separation technique for uranium (¹Japan Atomic Energy Agency, ²Laboratory for Advanced Nuclear Energy, Tokyo Institute of Technology, ³Graduate School of Sci. and Eng., Ibaraki University,) ○Kazuki Ouchi¹, Yuki Muto², Aileen Brandt², Nozomi Nabatame³, Takehiko Tsukahara², Yoshihiro Kitatsuji¹

In the analysis of radioactive waste including the decommissioning of the Fukushima-Daiichi nuclear power plant, there are problems such as complicated operations, high exposure risk and generation of a large amount of secondary waste. In this study, we tried to develop a microscale separation technique for uranium ion with a microchip column loaded an anion exchange resin in order to automate and microscale the chemical separation performed manually. The uranium adsorption and elution rates of the lanthanides-uranium mixed sample by this column (I.D. 0.15 mm semicircle, length 11 mm, column capacity 0.39 μ L) were > 95 % only for uranium. This indicates that this column is capable of quantitative separation of uranium. The operation time of separation using this column took about 4 minutes. This was faster than a conventional column which took several tens of minutes. When this column was applied to uranium separation of the standard seawater, the uranium concentration was determined to be 2.86 ± 0.05 ppb, which was in good agreement with the certified value (2.81 ± 0.16 ppb). Therefore, this microchip column has the performance applicable to separation of uranium for a real sample.

Keywords : Uranium; Separation; Microchip; Anion exchange column

福島第一原子力発電所の廃止措置をはじめとする放射性廃棄物の分析では、煩雑な操作、高い被ばくリスクや多量の二次廃棄物の発生が問題となっている。本研究では、手作業で行っている化学分離を自動化及び微小スケール化するため、マイクロ化学チップに陰イオン交換樹脂を充填したマイクロチップカラム（下図）によるウランイオンの微小スケール分離技術を開発する。作製したカラム（内径 0.15 mm 半円、長さ 11 mm、カラム容量 0.39 μ L）によるランタノイド・ウラン混合試料のウラン吸着・溶出率はウランのみ 95 % 以上であったことから、ウランの定量的な分離が可能である。その操作時間は約 4 分であり数十分要する一般的なカラムより迅速である。また、このカラムを標準海水のウラン分離に適用したところ、ウラン濃度は 2.86 ± 0.05 ppb が得られ、認証値 (2.81 ± 0.16 ppb) とよく一致した。よって、このマイクロチップカラムは実試料のウラン分離に適用可能な性能を有しているといえる。

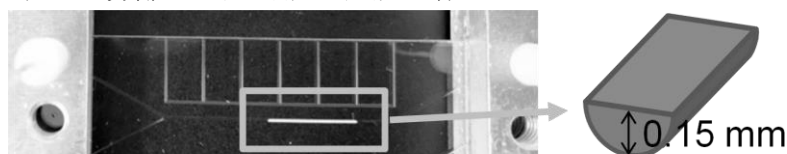


図 作製したマイクロチップカラム。

Time-resolved luminescence and transient absorption measurements of chiral azo-salen Mn(II) and Zn(II) complexes in combination with silver nanoparticles

(¹Faculty of Science Tokyo University of Science, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ³Pohang Accelerator Laboratory)

O Kazuya Saiga¹, Tomoyuki Haraguchi¹, Takuya Hosokai², Yasutaka Kitahama², Hiroyuki Matsuzaki², Dohyun Moon³, Takashiro Akitsu¹

Keywords : DSSC; Schiff base complex; Mn, Zn, LSPR

[Abstract] As an approach to improve dyes' performance and mechanism of dye-sensitized solar cells (DSSC) [1-3], we have originally developed chiral azo-salen metal complexes (Fig. 1) for inducing localized surface plasmon resonance (LSPR) caused by incorporating silver nanoparticles (AgNPs) [4]. In this context, understanding excited state and reaction intermediate during light irradiation to return to ground state may be important. Therefore, we investigated such systems using time-resolved luminescence and transient absorption measurements.

[Experimental] Metal complexes were synthesized and characterized (including X-ray crystal structure analysis based on powder XRD) according to similar procedures to previous ones [2,3]. Induced CD bands from chiral complexes could be observed in the plasmon region of AgNPs. DMSO solutions of four complexes (MMn, MZn, CMn, and CZn) and ethanol solutions of composite materials of each complexes with AgNPs were also prepared. The time-correlated single photon counting (TCSPC), the streak camera which is much shorter period of time than TCSPC and transient absorption measurement was performed for eight samples.

[Results & Discussion] The fluorescence lifetime of the sole complex and the composite materials with AgNPs was derived from curve-fitting analysis of luminescence decay curves of TCSPC (Figs. 2 and 3). Lifetime of all three components (t_1 , t_2 , and t_3) of the composite with AgNPs was longer than that of the corresponding sole metal complexes. During relaxation from excited state to ground state, composite systems may go through three reaction intermediates.

[1] M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6382-6390.

[2] S. Tanaka, T. Akitsu, *et al.*, *J. Korean Chem. Soc.*, 2018, **62**, 328-332.

[3] H. Sato, T. Akitsu *et al.*, *J. Indian Chem. Soc.*, 2018, **95**, 1487-1495.

[4] M. Ihara, M. Kanno, S. Inoue, *Physica E*, 2010, **42**, 2867-2871.

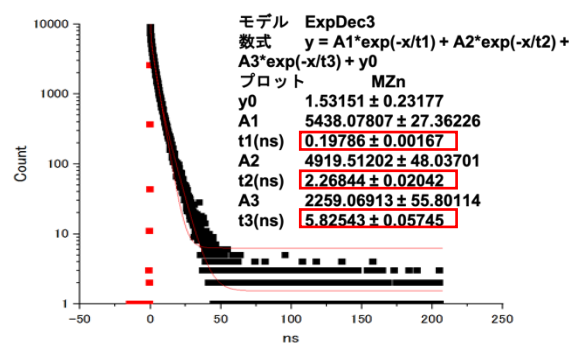
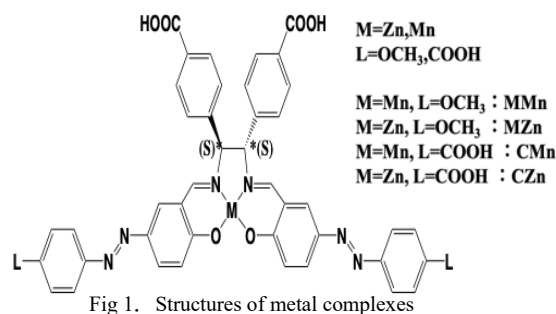


Fig 2. Fluorescence decay curve of MZn complex

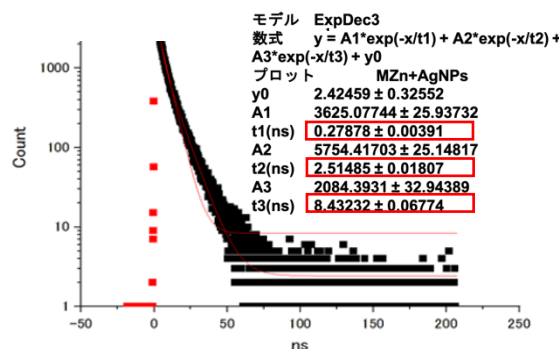


Fig 3. Fluorescence decay curve of composite of MZn complex and silver nanoparticles

希土類金属を含むポリタングステン酸を触媒に用いた過酸化水素によるシクロヘキセンからアジピン酸への酸化反応 (3)

(中部大学) ○佐々木 北斗・石川 英里

Oxidation of Cyclohexene to Adipic Acid with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxotungstolanthanoate (3) (Chubu University) ○Hokuto Sasaki, Eri Ishikawa

We have reported a process using a 30 % hydrogen peroxide aqueous solution as an oxidant to convert cyclohexene to adipic acid in the presence of sodium salts of $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$ (L = rare earth). $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$ also promoted oxidation of several kinds of cycloalkane to dicarboxylic acid. This study compares catalytic activity of $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$ (L = La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Y^{3+}) for oxidation of cycloalkane under organic solvent-free and phase transfer reagent-free conditions.

Keywords : Polyoxotungstate; Rare earth metal; Adipic Acid; Oxidation; Catalyst

アジピン酸はナイロン-6,6 の原料として現代の化学工業に重要な物質である。その工業的製法はシクロヘキサンを原料とした硝酸酸化法が主流であるが、高温高压を反応条件とすることや、副生する二酸化窒素が環境汚染物質であることが問題となっている。本研究室では希土類金属を含む $Na_nH_{(9-n)}[L(W_5O_{18})_2] \cdot mH_2O$ (L = La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Y^{3+}) (図 1) が相間移動触媒も有機溶媒も用いずに、過酸化水素とシクロヘキセンのみが存在する水溶液中でシクロヘキセンの酸化反応を促進させ、ワンステップ、高収率でアジピン酸が生成することを見出した。 $Na_nH_{(9-n)}[L(W_5O_{18})_2] \cdot mH_2O$ (L = Eu^{3+} , La^{3+} , Y^{3+}) はシクロオクテンに関しても同様に、過酸化水素を酸化剤としてジカルボン酸であるスベリン酸まで酸化反応を促進させた。しかしシクロヘキセンの酸化と比べてシクロオクテンの酸化反応に対する触媒活性は低く、 La を骨格に取り込んだ $Na_9[La(W_5O_{18})_2] \cdot 32H_2O$ を触媒に用いて反応温度を $90^\circ C$ で加熱還流した場合、シクロヘキセンを反応させた場合は反応時間 3 時間で収率 85% でアジピン酸が得られたのに対して、シクロオクテンを反応させた場合は反応時間を 24 時間としても得られたスベリン酸の収率は 22 % であった。このように反応溶媒や相間移動触媒を用いずに酸化反応を促進させる本触媒反応系は、基質と触媒の親和性が触媒効率に大きく影響することが示された。今回は、触媒が含有する希土類金属の種類や反応させる基質の違いによって触媒活性がどのように変化したか、や ^{13}C NMR スペクトルなどの結果から考察した反応機構について報告する。

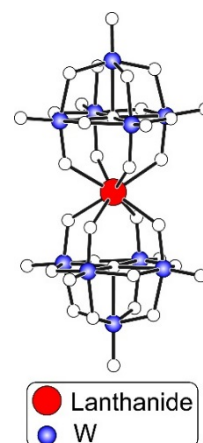


図 1 $[L(W_5O_{18})_2]^{9-}$ の構造

[P02-3am] 08. 触媒

2021年3月21日(日) 09:40 ~ 11:10 エリア2 (年会オンライン)

[P02-3am-01] 超音波還元法による $\text{Ag}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 粒子の合成と熱処理による CO_2 還元光触媒性能の改善○西本 大夢¹、阿部 能之¹、寺村 謙太郎²、田中 庸裕² (1. 住友金属鉱山株式会社、2. 京都大学大学院)

[P02-3am-02] 液体窒素を寒剤として用いた超小型低温偏光全反射蛍光 XAFS(LT-PTRF-XAFS)測定装置の開発

○田 旺帝¹、仁谷 浩明² (1. 国際基督教大学、2. 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設)

[P02-3am-03] 水素精製を目的としたアンモニア選択酸化触媒に関する研究

○松本 満¹、山崎 清¹、濱口 豪¹ (1. (株) 豊田中央研究所)[P02-3am-04] フラックス法により調製した SrTaO_2N 光触媒の水素生成活性○大槻 丈碩¹、久富 隆史^{2,3}、堂免 一成² (1. 信州大学工学部物質化学科、2. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、3. 国立研究開発法人科学技術振興機構、さきがけ)[P02-3am-05] Ni-Zn複塩基性塩触媒による β -ケトエステルと不飽和ケトンとの Michael 付加反応：水熱処理条件が触媒活性に与える影響○横川 直希¹、原 孝佳¹、一國 伸之¹、島津 省吾¹ (1. 千葉大学)[P02-3am-06] TiO_2 の熱誘起触媒活性に及ぼす結晶構造の影響○道志 智¹、前田 和紀¹、青戸 義希¹ (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所)

[P02-3am-07] Ni-Zn複塩基性塩を固体塩基触媒とする液相流通式 Aza-Henry 反応

○逆井 佑介¹、原 孝佳¹、一國 伸之¹、島津 省吾¹ (1. 千葉大学)

[P02-3am-08] 層状複水酸化物を前駆体として調製した Mn-Al 酸化物複合体触媒による アルデヒドのアンモ酸化反応

○河野 百香¹、原 孝佳¹、一國 伸之¹、島津 省吾¹ (1. 千葉大学)[P02-3am-09] フラックス法により合成した $\text{Ba}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_2\text{N}$ 固溶体の物性及び光触媒活性の検討○小林 寛太¹、久富 隆史^{2,3}、堂免 一成² (1. 信州大学工学部物質化学科、2. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、3. 国立研究開発法人科学技術振興機構、さきがけ)[P02-3am-10] フラックス存在下での窒化により合成した LaTiO_2N の水素生成活性○小野 絢加¹、久富 隆史^{2,3}、堂免 一成² (1. 信州大学工学部物質化学科、2. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、3. 国立研究開発法人科学技術振興機構、さきがけ)

[P02-3am-11] チタン酸塩ナノ材料を用いた可視光応答型光触媒の作製と活性評価

○塩入 萌恵¹、土屋 洋輔¹、森岡 佑太¹、唐澤 典一¹、浅尾 直樹¹ (1. 信州大)[P02-3am-12] LaNbON_2 の小径化による酸素生成活性向上の検討○岩佐 捺伽¹、Shwetharani Ramu^{2,4}、久富 隆史^{2,3}、堂免 一成² (1. 信州大学大学院総合理工学研究科、2. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、3. 国立研究開発法人科学技術振興機構さきがけ、4. Centre for Nano and Material Science, Jain University)

[P02-3am-13] 水素生成に活性な色素増感型酸化物ナノシート 光触媒の合成法検討

○北条 航矢¹、大島 崇義³、西岡 駿太²、Thomas Mallouk²、前田 和彦¹ (1. 東京工業大学、2. ペンシルベニア大学、3. マックスプランク固体物理学研究所)[P02-3am-14] 可視光応答性光触媒 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の水素生成活性に対する助触媒担持効果

○相原 賢太¹、若山 晴輝¹、岡 研吾²、前田 和彦¹ (1. 東京工業大学、2. 近畿大学)

[P02-3am-15] カチオン性高分子の添加による白金ナノ微粒子触媒のギ酸からの水素生成活性の向上

○南 祐輔¹、天尾 豊^{1,2} (1. 阪市大院理、2. 阪市大人工光合成セ)

[P02-3am-16] レザルシノール-ホルムアルデヒド(RF)樹脂触媒上での揮発性有機化合物の光分解反応

○徳永 竜己¹、東本 慎也¹ (1. 大阪工業大学)

[P02-3am-17] Ni-Zn複塩基性塩触媒の高分散担持法の開発とエノン類のエポキシ化反応への応用

○君村 彩香¹、原 孝佳¹、一國 伸之¹、島津 省吾¹ (1. 千葉大学)

[P02-3am-18] New Type Small Peptide Organocatalyst for Asymmetric Aldol Reaction of Ketones with Aldehydes

○Rajkumar Thiyagarajan¹, Zubeda Begam², Chigusa Seki², Yuko Okuyama³, Eunsang Kon⁴, Koji Uwai², Michio Tokiwa⁵, Suguru Tokiwa⁵, Mitsuhiro Takeshita⁵, Hiroto Nakano² (1. Muroran Institute of Technology, 2. Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology, 3. Tohoku Medical and pharmaceutical University, 4. Graduate School of Science, Tohoku University Research and analytical center for Giant Molecules, 5. Tokiwa Group)

超音波還元法による Ag/Ga₂O₃ 粒子の合成と熱処理による CO₂ 還元光触媒性能の改善

(住友金属鉱山(株)¹・京大院工²)

○西本 大夢¹・阿部 能之¹・寺村 謙太郎²・田中 庸裕²

Synthesis of Ag/Ga₂O₃ Particles by Ultrasonic Reduction Method and Improvement of their Photocatalytic Performance for CO₂ Reduction by Heat Treatment (¹Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., ²Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Masamu Nishimoto¹, Yoshiyuki Abe¹, Kentaro Teramura², Tsunehiro Tanaka²

Ag nanoparticles as cocatalyst were loaded on Ga₂O₃ particles by the ultrasonic reduction method. The obtained Ag/Ga₂O₃ particles were heated at 373 K to 773 K and evaluated the photocatalytic performance for CO₂ reduction. As a result, the selectivity toward CO evolution was improved by the heat treatment. It is considered to be affected by the removal of organic materials remaining on the Ag/Ga₂O₃ particles and the generation of AgGaO₂ by the reaction between Ag and Ga₂O₃.

Keywords : Ag; Cocatalyst; Nanoparticles; Photocatalyst; Ultrasound

CO₂資源化技術として、光触媒による CO₂還元が注目を集めている。CO₂を CO へ還元するための光触媒粒子としては、銀ナノ粒子助触媒を担持した酸化ガリウム粒子 (Ag/Ga₂O₃) が有効であると報告されている。我々は、助触媒の担持法として超音波還元法を用いることで表面保護剤を使用せずに均一で粒径が 20 nm 程度の Ag ナノ粒子を担持できることを報告した¹⁾。本研究では、超音波還元法で作製した Ag/Ga₂O₃ を大気中で熱処理を行うことで、CO 選択率 (CO 発生速度 / (H₂ + CO 発生速度) × 100) を向上させることができることを明らかにした。

超音波還元法による Ag/Ga₂O₃ の合成と熱処理は以下の手順で行った。Ga₂O₃ 粒子と Ag₂O 粒子を混合したエタノール溶液に超音波 (28・45 kHz の切替発振) を 3 時間照射した。このとき Ag 添加量は Ga₂O₃ に対して 3wt% とした。ろ過により粒子を回収し 333 K で乾燥後、373 K ~ 773 K で 5 分間大気中で熱処理した。

473 K で熱処理後の Ag/Ga₂O₃ の SEM (反射電子) 像を図 1 に示す。約 20 nm の Ag ナノ粒子が担持されていた。熱処理後の Ag/Ga₂O₃ の CO₂還元光触媒性能を評価した結果、高温で熱処理することにより活性はやや低下するが CO 選択率が向上する傾向がみられた。Ag/Ga₂O₃ 粒子表面に残留していた有機物が熱処理により除去できたことや、Ag と Ga₂O₃ との反応により AgGaO₂ が生成したことが影響していると推測した。

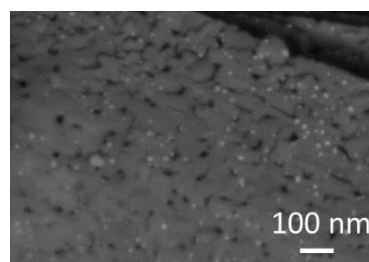


図 1 473 K で熱処理後の Ag/Ga₂O₃ の SEM (反射電子) 像

1)西本大夢, 阿部能之, 寺村謙太郎, 田中庸裕, 日本化学会第 100 春季年会, 2PB-083 (2020).

Development of a compact Low-Temperature Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence XAFS (LT-PTRF-XAFS) measurement system using liquid nitrogen as a cold agent

(¹Graduate School of Arts and Science, International Christian University, ²KEK-IMSS-PF)

○Wang-Jae Chun,¹ Hiroaki Nitani²

Keywords: XAFS, PTRF-XAFS, nanoparticles, porous coordinated polymers, SURMOFs

Understanding governing factors in heterogeneous catalysts, XAFS could be the most practical tool though it gives only one-dimensional information in general. This limitation has been resolved by PTRF-XAFS, which allows determining the metal-support interfacial bonds.¹ This state-of-art technique is still scope for improving S/N ratios in a higher k -range ($\sim 13 \text{ \AA}^{-1}$), which is essential for precise structure determination in EXAFS.

Generally, a low-temperature measurement with a conventional cryostat is a simple solution obtaining a high S/N ratio EXAFS oscillation due to suppressing thermal Debye-Waller factors. However, the cryostat's mechanical vibration problems disturb Total Reflection, a crucial technique for a high signal-to-background ratio. For the issue, we have proposed the first LT-PTRF-XAFS measurement system with a liquid He-flow cryostat.² The prototype successfully improves the S/N ratios in EXAFS oscillations, but practical issues arise from a high cost of liquid He, the size and weight of the system.

This report introduces our recent progress in a simple, cheap, and compact LT-PTRF-XAFS system (Fig. 1) while satisfying the improvement in S/N ratios. The new system cooled with liquid N₂ requires only 15 min to 80 K and can keep the temperature for two hours.

Fig. 2 shows k^3 -weighted Au L₃ PTRF-EXAFS spectra of Au nanoparticles (NPs) on TiO₂(110) surface. We found a dramatic improvement in the S/N ratio appeared from $k = \sim 10 \text{ \AA}^{-1}$. In the presentation, we will also demonstrate other case studies of PtOx NPs, PCP/MOFs thin films on TiO₂(110) or Si(100) surfaces.

This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number 19K05509. We thank Dr. O. Endo, Dr. T. Ano, and Dr. S. Tsubaki for supporting this work.

1) W.-J. Chun *et al.*, *X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2016). 2) W.-J. Chun *et al.*, *PF Act. Rep.* **2018** #36.

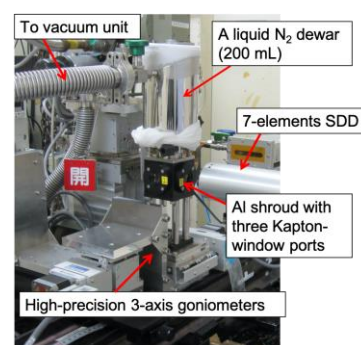


Fig. 1 LT-PTRF-XAFS system

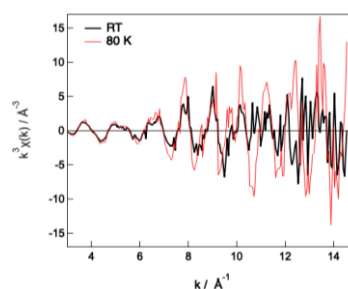


Fig. 2 Au L₃ PTRF-EXAFS spectra

水素精製を目的としたアンモニア選択酸化触媒に関する研究

(豊田中研¹) ○松本 満¹・山崎 清¹・濱口 豪¹

Catalytic activity and selectivity of copper-based ammonia oxidation catalysts for hydrogen purification (¹*Toyota Central R&D Labs., Inc.*) ○Mitsuru Matsumoto,³ Kiyoshi Yamazaki,³ Tsuyoshi Hamaguchi¹

Ammonia has been considered as a promising candidate of the future green energy carrier. Intensive studies for the ammonia synthesis, decomposition to hydrogen, and combustion have been carried out. When ammonia is decomposed to supply hydrogen to polymer electrolyte membrane fuel cell (PEM-FC), the remaining ammonia in hydrogen gas has to be limited below <0.1ppm to avoid deteriorating PEM-FC. Ammonia selective oxidation (eq. 1) is one solution to eliminate small amount of ammonia in hydrogen gas.

In this study, we sought the ammonia selective oxidation catalyst in hydrogen gas generated by thermal decomposition (eq1). Material screening was carried out for transition metal as active site, inorganic compounds as support, and alkali metal as additive. We found Barium – Copper – sepiolite (sep) catalyst was the most promising combination to achieve both high ammonia decomposition activity and high reaction selectivity (see Figure 1).

Keywords : Ammonia, Selective oxidation, Catalysts, Hydrogen

アンモニアは再生可能エネルギーを貯蔵するエネルギーキャリアとして注目されており、製造・分解・燃焼などエネルギー利用に関する研究がなされている。アンモニアを分解して製造した水素を固体高分子型燃料電池(PEM-FC)に供給するには、PEM-FCの劣化を防ぐため水素中の残留アンモニア濃度を 0.1ppm 以下に抑制する必要がある。アンモニアは熱分解反応(式 1)により窒素と水素を生じるが、この反応は平衡反応であり、微量のアンモニアが水素に含まれることになる。この微量アンモニアを取り除く手法の一つがアンモニアの選択酸化除去(式 2)である。

本研究では選択的酸化触媒の開発を目指し、触媒組成(触媒金属、担体、および塩基性添加元素)のスクリーニングを行った。その結果、バリウム–銅–セピオライト(sep)で構成される触媒により高いアンモニア除去率と反応選択率を両立できることが明らかになった(Figure 1)。

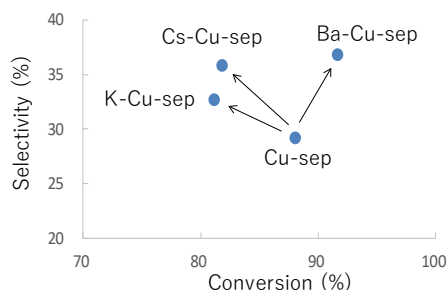


Figure 1. Selectivity and Conversion rate for ammonia oxidation reaction with X-Cu-sep catalysts; X=K, Cs, Ba

フラックス法により調製した SrTaO₂N 光触媒の水素生成活性

(信大工¹・信大先鋭材料研²・JST さきがけ³) ○大槻 丈碩¹・久富 隆史^{2,3}・堂免 一成²

H₂ evolution reaction activity of SrTaO₂N photocatalyst by flux method (¹*Faculty of Engineering, Shinshu University*, ²*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*, ³*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*) ○Takehiro Otsuki,¹Takashi Hisatomi,^{2,3}Kazunari Domen,²

SrTaO₂N is a promising visible-light-driven photocatalyst for water splitting with the absorption edge wavelength of 580 nm. Conventionally, SrTaO₂N was synthesized by nitriding a precursor oxide as is, but the hydrogen evolution activity from aqueous solutions containing sacrificial reagents tended to be low. It is considered that there is a problem in the crystal growth process during the nitridation. In this study, SrTaO₂N was synthesized by nitridation in the presence of flux to improve the crystal growth, and the physical properties of the products and the hydrogen evolution activity after loading of Pt cocatalysts were investigated. Single-phase SrTaO₂N was obtained regardless of the flux species, although the morphology and hydrogen evolution activity were different.

Keywords : Visible light; Oxynitride; Water splitting reaction; Co-catalyst

SrTaO₂N は吸収端波長を 580 nm に有し、可視光応答型の水分解用光触媒として有望視されている。従来、SrTaO₂N は酸化物前駆体をそのまま窒化して合成されていたが、犠牲試薬を含む水溶液からの水素生成反応の活性は低く、窒化時における結晶育成法に問題があったと考えられる。本研究では、結晶育成の改善を目的に、出発物質をフラックス存在下で窒化して SrTaO₂N の合成し、その物性と Pt 助触媒担持時の水素生成活性を検討した。

出発物質の SrCO₃ と Ta₂O₅ に対し、NaCl、KCl、RbCl 等のアルカリ金属塩化物をフラックスとして SrTaO₂N 濃度が 10 mol%相当となるように加えて混合した。これを 1223 K で 8 時間、アンモニア気流中で加熱窒化して試料を合成した。得られた試料に水素生成助触媒として Pt を含浸・水素還元および光電着法を用いて担持し、メタノール水溶液からの可視光 (λ > 420 nm) 水素生成活性を評価した。

いずれのアルカリ金属塩化物をフラックスに用いても、単相で凝集のない SrTaO₂N 粒子が得られた。NaCl を用いた場合には専ら粒形が 300 nm 程度の立方体状の粒子が、KCl、RbCl を用いた場合にはやや小径の歪な球状の粒子が得られた(図 1)。水素生成活性は RbCl をフラックスとして用いた場合に比較的高くなり、小径の粒子の方が好ましいことが示唆された。

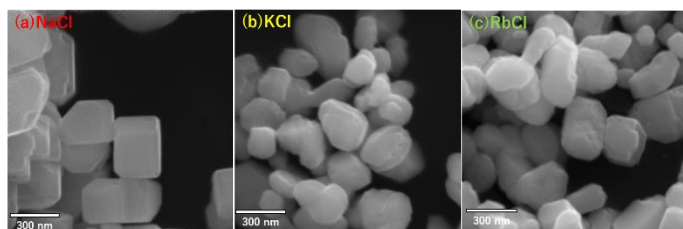


図 1. 合成した SrTaO₂N の SEM 像。フラックス : (a) NaCl, (b) KCl, (c) RbCl

Ni-Zn 複塩基性塩触媒による β -ケトエステルと不飽和ケトンとの Michael 付加反応：水熱処理条件が触媒活性に与える影響

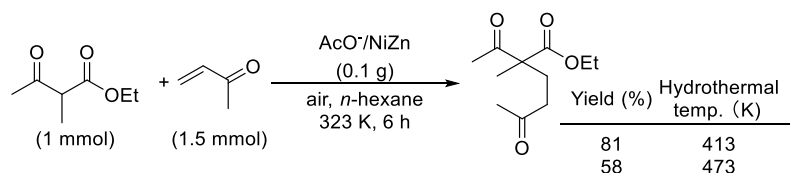
(千葉大院工¹⁾) ○横川 直希¹・原 孝佳¹・一國 伸之¹・島津 省吾¹

Michael Addition Between β -Ketoester and Unsaturated Ketone by Use of Ni-Zn Hydroxy Double Salt Catalysts: Effect of Hydrothermal Conditions on Their Catalytic Activities (¹*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Naoki Yokokawa¹, Takayoshi Hara¹, Nobuyuki Ichikuni¹, and Shogo Shimazu¹

We have already developed new type Brønsted base catalysts by use of anion-exchangeable layered Ni-Zn hydroxy double salt (NiZn)¹⁾. To improve the catalytic activity of NiZn, we tried to synthesize the small size of acetate-intercalated NiZn (AcO⁻/NiZn) by changing the hydrothermal conditions, in this study. In the case of hydrothermal temperature of 413 K for the synthesis, a smaller size of AcO⁻/NiZn was obtained than that of 473 K, confirmed by SEM images. The Michael addition reaction of ethyl 2-methylacetoacetate with methyl vinyl ketone was carried out with the synthesized AcO⁻/NiZn catalysts in *n*-hexane solvent. The product yield was increased from 58 to 81 %, by changing the hydrothermal temperature from 473 K to 413 K.

Keywords : Ni-Zn Hydroxy Double Salt, Solid Base Catalyst, Hydrothermal Synthesis, Michael Addition

当研究室では、アニオン交換能を有する層状 Ni-Zn 複塩基性塩 (NiZn)を固体塩基触媒として用いた研究を行ってきた¹⁾。本研究では、NiZn を合成する際の水熱処理条件を詳細に検討することにより NiZn 粒子を微小化し、塩基触媒活性の向上を目指した。酢酸アニオン導入型 NiZn (AcO⁻/NiZn)を合成する際の水熱処理温度を 473 K から 413 K に変更すると、二次粒子径の小さな AcO⁻/NiZn が生成することが SEM 像で確認できた。413 K の水熱合成温度で調製した触媒を 2-メチルアセト酢酸エチルとメチルビニルケトンとのマイケル付加反応に適用すると、生成物収率が 58%から 81 %へと増加することが見出された。



1) a) T. Hara, J. Kurihara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 304. b) T. Hara, J. Kurihara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 578.

Effect of the Crystalline Structure on the Thermally-activated Catalytic Properties of TiO₂

(¹Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○ Satoru Dohshi,¹ Kazuki Maeda,¹ Yoshiki Aoto¹

Keywords: TiO₂, thermally-activated catalytic property, PM combustion, crystalline structure

TiO₂ has been utilized as photofunctional materials such as photocatalysts and solar cells. Moreover, TiO₂ has been expected as precious metal free oxidation catalyst due to its high thermally-activated catalytic property for the decomposition of volatile organic compound (VOC) with high concentration¹. However, the effects of the crystalline structure and crystallite size of TiO₂ on thermally-activated catalytic property have not been clarified. In this study, the effect of the crystalline structure of TiO₂ (anatase, rutile and brookite) on the thermally-activated catalytic property for PM combustion was investigated.

TiO₂ catalysts (JRC-TIO-7, JRC-TIO-16 and brookite type purchased from KOJUNDO CHEMICAL LABORATORY CO., LTD.) were calcined at 800 °C. Characterization studies were performed by XRD, BET surface area measurements and SEM observation. The model PM (carbon black #2600, Mitsubishi Chemical Co., Ltd.) and TiO₂ catalysts (weight ratio of 1 : 9) was ground for 15 min in an agate mortar (tight contact). Catalytic tests were performed in a fixed-bed reactor at atmospheric pressure under a gas flow (50 mL/min) containing 5 % O₂ from room temperature to 800 °C with a heating rate of 10 °C /min. The CO and CO₂ concentrations in the reactor outlet were monitored with a quadrupole mass spectrometer.

Characterization studies revealed that TiO₂ catalysts were found to be composed of anatase, rutile and brookite single phases, respectively, even after calcination at 800 °C. BET surface areas for TiO₂ catalysts after calcination at 800 °C were 20 - 30 m² g⁻¹. As shown in Fig. 1, the PM combustion is promoted by mixing TiO₂. The combustion temperatures of PM for TiO₂ catalysts are the following sequence, brookite < rutile < anatase, which means that thermally-activated catalytic property of TiO₂ depends on the crystalline structure. It was also found from H₂-TPR measurement that the amount of lattice oxygen released from brookite type TiO₂ was the lowest among three TiO₂ catalysts, despite being the most active for PM combustion. These results suggest that the PM combustion mechanism for TiO₂ catalysts can be different from those of other metal oxide catalysts such as CeO₂.

1) T. Makino et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, 46, 6037.

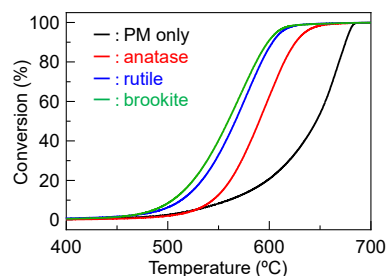


Fig. 1 PM conversion profiles as a function of temperature for TiO₂ catalysts.

Ni-Zn 複塩基性塩を固体塩基触媒とする液相流通式 Aza-Henry 反応

(千葉大院工¹⁾) ○逆井佑介¹・原孝佳¹・一國伸之¹・島津省吾¹

Ni-Zn Hydroxy Double Salt Catalyzed Aza-Henry Reaction by Use of Continuous-Flow System

(¹Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Yusuke Sakasai¹, Takayoshi Hara¹, Nobuyuki Ichikuni¹, Shogo Shimazu¹

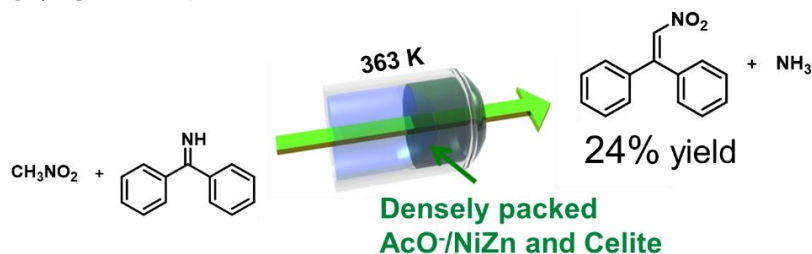
The base-catalyzed condensation of nitroalkanes with carbonyl compounds (Aza-Henry reaction) is one of the common methods for the synthesis of nitroalkenes, which are useful as intermediates for pharmaceuticals and agrochemicals. We have already designed the “intercalation catalysts” by use of the unique characteristics of the acetate anion-intercalated Ni-Zn hydroxy double salt (AcO⁻/NiZn) as a solid base catalyst. In this study, we applied AcO⁻/NiZn catalyst as a fixed bed for the continuous flow reaction system toward the efficient nitroalkene synthesis.

When only AcO⁻/NiZn catalyst was filled in the reactor as a fixed bed, the reaction eluent could not be flowed by the fouling. The celite as a packing diluent with AcO⁻/NiZn catalyst, however, effective liquid-flow reaction system was able to be created. When nitromethane and benzophenone imines were reacted at 363 K in this flow system, the 24% yield of nitroalkenes was obtained continuously at the steady state. Furthermore, side-produced benzophenone due to imine hydrolysis were inhibited.

Keywords : Ni-Zn Hydroxy Double Salt, Solid Base Catalyst, Aza-Henry Reaction, Continuous-Flow System

塩基触媒存在下、ニトロアルカンとカルボニル化合物を縮合させる Aza-Henry 反応は、医薬品中間体として有用なニトロアルケンを合成する一般的な方法のひとつである。当研究室では、アニオン交換性層状複塩基性塩である酢酸アニオン導入型 Ni-Zn 複塩基性塩 (AcO⁻/NiZn) の特性を利用し、固体塩基触媒として応用してきた¹⁾。本研究では、AcO⁻/NiZn 触媒を触媒固定床に用い、回分式反応と比較して高い生産能が期待される液相流通式反応系を構築し、効率的なニトロアルケンの合成を目指した。

AcO⁻/NiZn のみを固定床に充填した場合、ファウリングを起こし送液できなかった。そこで、セライトを充填希釈剤として加えて AcO⁻/NiZn を反応層に充填し、363 K にてニトロメタンとベンゾフェノンイミンを反応させたところ、イミンの加水分解反応によるベンゾフェノンの副生が抑制でき、定常状態においてニトロアルケンが 24% 収率で得られることがわかった。



1) T. Hara, J. Kurihara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 578.

層状複水酸化物を前駆体として調製した Mn-Al 酸化物複合体触媒によるアルデヒドのアンモ酸化反応

(千葉大工¹, 千葉大院工²) ○河野 百香¹・原 孝佳²・一國 伸之²・島津 省吾²

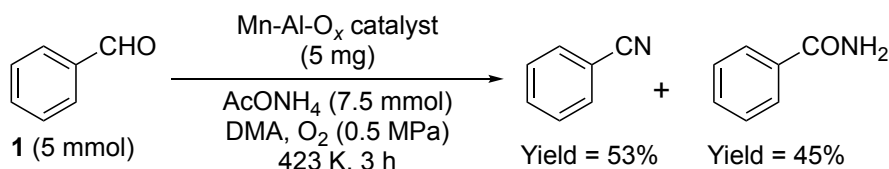
Ammoxidation of Aldehydes With The Mn-Al Oxide Nanocomposite Catalysts Derived From Layered Double Hydroxides (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Momoka Kono,¹ Takayoshi Hara,² Nobuyuki Ichikuni,² Shogo Sshimazu²

Catalytic ammoxidation from aromatic aldehydes into nitriles has been widely studied due to the high industrial demand as versatile intermediates in pharmaceuticals, agrochemicals, and dyes. By use of Mn as a catalytically active species, effective ammoxidation systems with OMS-2 (KMn₈O₁₆)¹⁾ and MnO₂²⁾ have been reported. In this study, Mn-Al oxide nanocomposite (Mn-Al-O_x) catalysts, synthesized by the calcination of layered Mn²⁺-Al³⁺ double hydroxide (Mn²⁺/Al³⁺ = 2/1) in an air atmosphere, were applied to the ammoxidation of benzaldehyde. In the presence of Mn-Al-O_x catalyst and ammonium acetate (1.5 equivalents relative to substrate), benzaldehyde reacted in *N,N*-dimethylacetamide at 423 K under an O₂ (0.5 MPa) atmosphere, and then yielded 53 % of benzonitrile and 45 % of benzamide.

Keywords : *Mn-Al Layered Double Hydroxide; Mn-Al Oxide Nanocomposite Catalyst; Ammoxidation; Molecular Oxygen*

芳香族ニトリルは、医薬、農薬、染料などにおける多用途の中間体として工業的に高い需要があるため、芳香族アルデヒド類の触媒的アンモ酸化反応による芳香族ニトリル合成の研究が広く行われている。Mn 種を触媒活性種とする例では OMS-2 (KMn₈O₁₆)¹⁾や MnO₂²⁾等を用いた反応系が既に報告されている。

本研究では、層状 Mn²⁺-Al³⁺複水酸化物 (Mn²⁺/Al³⁺ = 2/1)を空气中で焼成することで合成した Mn-Al 酸化物複合体 (Mn-Al-O_x)触媒を、ベンズアルデヒド (**1**)のアンモ酸化反応に応用した。*N,N*-ジメチルアセトアミド溶媒中、Mn-Al-O_x 触媒および窒素源としての酢酸アンモニウム存在下、423 K、O₂ (0.5 MPa)雰囲気下にて **1** を反応させたところ、ベンズニトリルおよびその水和物であるベンズアミドがそれぞれ 53 %、45 % 収率で得られた。



- 1) K. Yamaguchi, H. Kobayashi, T. Oishi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 544. 2) a) T. Ishida, H. Watanabe, T. Takei, A. Hamasaki, M. Tokunaga, M. Haruta, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, 425-426, 85. b) X. Jia, J. Ma, F. Xia, Y. Xu, J. Gao, J. Xu, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 933. c) Y. Wang, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7250.

フラックス法により合成した Ba(Ta,Nb)O₂N 固溶体の物性及び光触媒活性の検討

(信大工¹・信大先鋭材料研²・JST さきがけ³) ○小林 寛太¹・久富 隆史^{2,3}・堂免 一成²

Physical properties and photocatalytic activity of Ba(Ta,Nb)O₂N solid solution synthesized by the flux method (¹*Faculty of Engineering, Shinshu University*, ²*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*, ³*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*)

○Kanta Kobayashi,¹ Takashi Hisatomi,^{2,3} Kazunari Domen²

BaNbO₂N has an absorption edge at a longer wavelength than BaTaO₂N. However, Nb is easily reduced and BaNbO₂N has shown negligible activity in hydrogen production reactions. Recently, it was found that BaTaO₂N synthesized by nitridation using RbCl flux formed well-shaped single-crystal particles and showed excellent hydrogen production activity. In this study, Ba(Ta,Nb)O₂N solid solutions were synthesized by nitridation using RbCl flux to extend the absorption edge toward longer wavelengths and improve the hydrogen production activity. Perovskite-type oxynitrides were obtained as the main phase in all composition ranges, although the particle sizes became greater and the hydrogen evolution activity was lowered with increasing the Nb/Ta ratio. Control of the particle size of Nb-rich Ba(Ta,Nb)O₂N was examined. It was found that smaller particle sizes could be obtained by reducing the molar ratio of flux to solute or lowering the nitriding temperature.

Keywords : Particle size; Hydrogen evolution; Cocatalyst

BaNbO₂N はペロブスカイト型構造を有する酸窒化物光触媒材料であり、BaTaO₂N よりも長波長側に吸収端を有する。しかし、Nb が還元されやすく、既往の研究では BaNbO₂N は水素生成反応にほとんど活性は示さなかった。最近、BaTaO₂N を RbCl フラックス存在下での窒化により合成すると形状の整った単結晶微粒子が得られ¹⁾、適切な方法で Pt 助触媒を担持すると優れた水素生成活性を示すことがわかった。そこで、本研究では、Ba(Ta,Nb)O₂N 固溶体を RbCl フラックス存在下での窒化により合成し、吸収端波長の長波長化と水素生成活性の両立を図った。

全組成範囲でペロブスカイト型の酸窒化物が主相として得られたが、Nb/Ta 比が大きくなると粒径が大きくなり (図 1)、水素生成活性は低下した。そこで、Nb/Ta 比の大きな Ba(Ta,Nb)O₂N の粒径の制御を検討した。フラックスのモル比を小さくする、または窒化温度を低くすることで、粒径がより小さい粒子を得られることが分かった。

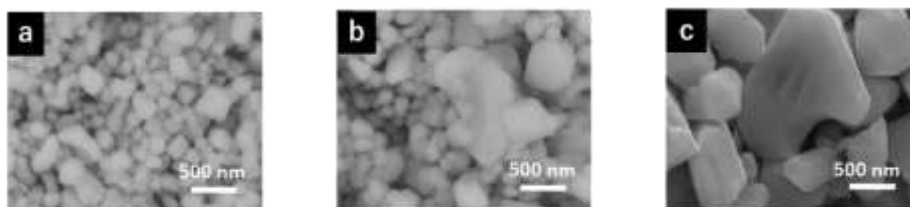


図 1 (a) BaTaO₂N、(b) Ba(Ta_{0.3}Nb_{0.7})O₂N、(c) BaNbO₂N の SEM 像。

1) Ying Luo et al. *Cryst.* **2010**, *1*, 255-261.

フラックス存在下での窒化により合成した LaTiO_2N の水素生成活性

(信大工¹・信大先端材料研²・JST さきがけ³) ○小野 絢加¹・久富 隆史^{2,3}・堂免 一成²
 Photocatalytic H_2 evolution activity of LaTiO_2N nitrided in the presence of a flux (¹*Faculty of Engineering, Shinshu University*, ²*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*, ³*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*) ○Ayaka Ono,¹ Takashi Hisatomi,^{2,3} Kazunari Domen²

LaTiO_2N , a perovskite-type oxynitride, has the absorption edge wavelength of 600 nm and has been widely investigated as a visible-light-responsive photocatalyst for water splitting. Recently, the hydrogen evolution activity of BaTaO_2N having the same perovskite-type structure was significantly improved by applying flux-assisted nitridation and by refining the loading method of hydrogen evolution cocatalysts. In this study, LaTiO_2N was synthesized by direct nitridation in the presence of a flux, and the H_2 generation activity was studied after loading Pt as a hydrogen evolution cocatalyst. The morphology of LaTiO_2N particles was found to be changed drastically by adding a small amount of CaCl_2 to the RbCl flux. Loading of the Pt cocatalyst via sequential impregnation and hydrogen reduction and photodeposition promoted the hydrogen evolution activity of the LaTiO_2N samples more effectively than loading by only the impregnation and hydrogen reduction method.

Keywords : Cocatalyst / Perovskite-type structure / Oxynitride

ペロブスカイト型酸窒化物である LaTiO_2N は吸収端波長が 600 nm であり、比較的安価な元素から構成されているため、可視光応答型の水分解用光触媒として広く研究されている。同じペロブスカイト型酸窒化物である BaTaO_2N の場合、フラックス存在下での直接窒化により直方体状の粒子が育成可能であり¹⁾、適切な条件で水素生成助触媒を担持するとメタノール水溶液からの水素生成活性が大きく向上する。本研究では、フラックス存在下での直接窒化により合成した LaTiO_2N の粒子径形態と水素生成活性を検討した。

フラックスとして RbCl を用いると、楕円体状の凝集した微粒子が得られた。しかし、少量の CaCl_2 を添加した RbCl-CaCl_2 フラックスを用いると、不溶性の副生成物を含むが球状ないし直方体状のよく分散した酸窒化物微粒子が得

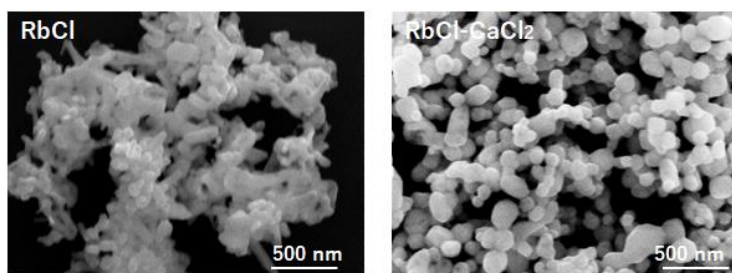


図1 RbCl 及び RbCl-CaCl_2 フラックスを用いて合成した LaTiO_2N の SEM 像

られることがわかった。得られた試料に Pt 助触媒を担持すると水素生成反応に活性を示した。助触媒担持条件を検討したところ、含浸・水素還元法で Pt を担持した後に、光電着法を用いて逐次的に担持することでより効果的に水素生成活性が向上することがわかった。

- 1) Luo *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 255–261.

チタン酸塩ナノ材料を用いた可視光応答型光触媒の作製と活性評価

(信州大繊維¹) ○塩入萌恵¹・土屋洋輔¹・森岡佑太¹・唐澤典一¹・浅尾直樹¹

Fabrication of titanium oxide-based visible-light-responsive photocatalyst and evaluation of the photocatalytic activity (¹*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*) ○Moe Shioiri,¹ Yosuke Tsuchiya,¹ Yuta Morioka,¹ Norikazu Karasawa,¹ Naoki Asao¹

We have previously succeeded in fabricating titanate nanowires with layered structures by immersion of titanium alloy powder in NaOH aqueous solution at room temperature¹⁻³. We found that black anatase titanium dioxide nanowires formed by annealing protonated titanate nanowires under inert gas after acid treatment shows a high photocatalytic activity in the air alcohol oxidation. In this work, we synthesized titanate nanowires using Ti-NaCl composite material, and fabricated black anatase titanium dioxide nanowires from that. Here, we report that the obtained material as visible-light-responsive photocatalyst exhibited the activity for the efficient air oxidation of toluene to benzaldehyde under blue LED light source.

Keywords : *Photocatalyst; Titanate; Nanowire; Visible light responsivity; Oxidation*

我々はこれまでに、チタン合金粉末を室温で水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することにより、層状構造を有するチタン酸塩ナノワイヤー材料を合成することに成功している¹⁻³。また、このワイヤー材料を酸処理して不活性ガス下で焼成すると、アナターゼ型黒色酸化チタンナノワイヤーが得られ、これがアルコールの空気酸化反応において優れた光触媒活性を示すことを見出した。今回我々は、チタン-塩複合材料を用いて同様なチタン酸塩ナノワイヤーを作製することに成功し、これからアナターゼ型黒色酸化チタンナノワイヤーを作製した (図1)。

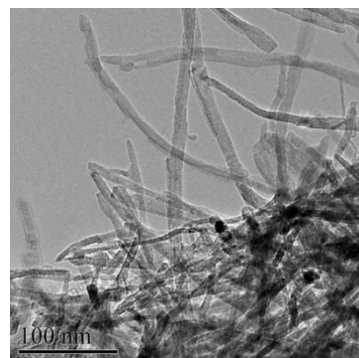
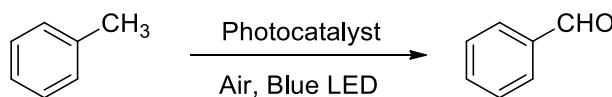


図1 酸化チタンナノワイヤーのTEM像

得られた材料を可視光応答型光触媒としてトルエンの空気酸化反応に利用したところ、青色 LED 照射によってベンズアルデヒドが効率的に得られることを見出したので報告する。



1) Y. Ishikawa, S. Tsukimoto, K.S. Nakayama, N. Asao, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2980-2984.

2) T. Saito, M. Zhang, R. Kavthe, K. Akagi, K. S. Nakayama, T. Adschiri, N. Asao, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1825-1827

3) T. Saito, N. Shiraiwa, Y. Morioka, K. Akagi, K. S. Nakayama, T. Adschiri, N. Asao, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 6793-6797.

LaNbON₂の小径化による酸素生成活性向上の検討

(信大院総合理工¹・信大先鋭材料研²・Jain University³・JST さきがけ⁴) ○岩佐 捺伽¹・Shwetharani Ramu^{2,3}・久富 隆史^{2,4}・堂免 一成²

Study on LaNbON₂ with smaller particle sizes toward enhancement of the oxygen evolution activity (¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²Research Initiative for Supra-Materials, ³Centre for Nano and Material Science, Jain University, ⁴PRESTO, Japan Science and Technology Agency)○Natsutogi Iwasa¹, Ramu Shwetharani³, Takashi Hisatomi^{2,4}, Kazunari Domen²

LaNbON₂ has an absorption edge wavelength near 700 nm. However, high photocatalytic activity was not obtained due to structural changes and reduction of Nb during the nitridation. In this study, LaNbON₂ was synthesized by nitriding perovskite-type precursor oxides containing volatile Na and Zn components to enhance the photocatalytic oxygen evolution. In addition, the effect of miniaturization of the precursor oxide was investigated. A precursor mainly composed of perovskite-type oxides was obtained by a flux method, although the size of some particles was greater than 5 μm. The precursor oxide was miniaturized to 3 μm or less while maintaining its crystal structure by planetary ball milling. After the miniaturization, LaNbON₂ was obtained by nitridation for 2 h as the major product, which exhibited the absorption edge of about 700 nm and visible light activity. This indicates that ball milling of the precursor oxide can effectively shorten the nitridation of the precursor oxide into LaNbON₂.

Keywords : Crystal structure, Volatile element, Flux method

LaNbON₂は700 nm付近に吸収端波長をもつが、窒化時に構造変化やNbの還元が起こりやすく、高い光触媒活性は得られていない¹⁾。類似した結晶構造を持つBaTaO₂Nでは、揮発性のナトリウム及び亜鉛を含有するペロブスカイト型の酸化物を出発原料に用いると、硝酸銀水溶液からの酸素生成反応活性が向上することが報告されている²⁾。そこで、本研究ではナトリウムと亜鉛を含有する酸化物を窒化してLaNbON₂を合成し、酸素生成活性の向上を図った。さらに、前駆体酸化物を遊星ボールミル(BM)処理により微細化する効果を検討した。

フラックス法によりペロブスカイト型の酸化物を主相とした前駆体を得られたが、粒径が5 μm以上の粒子も観察された。この前駆体酸化物をBM処理すると、結晶構造を維持したまま3 μm以下に微細化された。微細化により、2時間の窒化で吸収端を700 nm付近に有するLaNbON₂が主相として得られ(図1)、酸素生成活性も確認された。したがって、前駆体酸化物のBM処理は窒化の迅速化に有効であると考えられる。

1) Lipeng et al. *J. Energy Chem.*, 26, 367-371, 2018

2) Jadhav et al. *J. Mater. Chem. A*, 8, 1127-1130, 2020

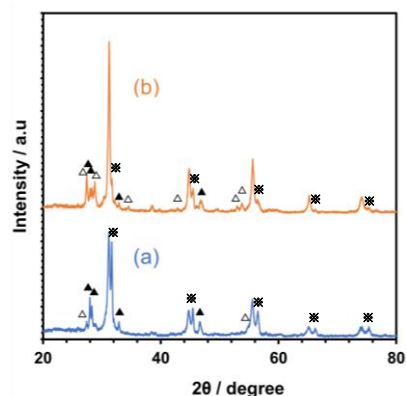


図1 ペロブスカイト型酸化物前駆体を窒化して得たLaNbON₂のXRDパターン。遊星ボールミル:(a)なし、(b)あり。△:LaNbO₄、▲:La₃NbO₇、※:前駆体酸化物

水素生成に活性な色素増感型酸化物ナノシート光触媒の合成法検討

(東京工業大学¹・ペンシルベニア大学²・マックスプランク固体物理学研究所³)

○ 北条 航矢¹・大島 崇義³・西岡 駿太²・Thomas Mallouk²・前田 和彦¹

Investigation of synthesis method for dye-sensitized H₂ evolution oxide nanosheet photocatalyst (¹Tokyo Institute of Technology, ²University of Pennsylvania, ³Max Planck Institute for Solid State Research, ³) ○Koya Hojo¹, Takayoshi Oshima³, Shunta Nishioka², Thomas E Mallouk², Kazuhiko Maeda¹

Dye-sensitization of a semiconductor photocatalyst is a useful method to make a wide gap metal oxide visible light responsive. We investigated preparation conditions of HCa₂Nb₃O₁₀ nanosheet as a component in a dye-sensitized H₂ evolution photocatalyst, with the aid of a Pt cocatalyst and a Ru(II) complex photosensitizer. In this study, we found that the use of HCa₂Nb₃O₁₀ nanosheets synthesized by a flux method, gave 3 times higher activity than that by solid state reaction. In the HCa₂Nb₃O₁₀ nanosheet system, Pt is deposited in the interlayer of nanosheet¹. It was found that electronic states of the deposited Pt species on HCa₂Nb₃O₁₀ were close to oxide and metal, respectively, in the case of solid state reaction and flux method. Valence state of Pt influences the rate of electron transfer from semiconductor to Pt and photocatalytic activity. It has been reported that electron transfer to metallic Pt is faster than that to oxidized Pt.² Therefore, HCa₂Nb₃O₁₀ nanosheets synthesized by the flux method could provide an enhanced activity, as compared to those obtained by the solid state reaction.

Keywords : Dye-sensitized photocatalyst; Photocatalytic H₂ evolution; Flux method

半導体光触媒の色素増感は、ワイドギャップの金属酸化物を可視光応答化させる有用な方法である。本研究では、可視光下での水素生成に活性な Ru(II)錯体修飾 HCa₂Nb₃O₁₀ ナノシートの合成条件を検討することで高活性化を試みた。HCa₂Nb₃O₁₀ は従来固相法により作製していたが¹、フラックス法により作製すると3倍高い活性となることが分かった。本系では、助触媒として Pt を用いているが、Pt 前駆体を吸着させたナノシートを再積層させ、その後水素還元することにより、層間に Pt を担持している。固相法の場合、Pt は酸化物の状態で担持されるのに対し、フラックス法では金属に近い 0 価の状態で担持されることが分かった。Pt の電子状態は半導体から Pt への電子移動に影響し、水素生成活性にも影響を与える。これまでの研究で、半導体から Pt 金属への電子移動は Pt 酸化物よりも高効率で起きることが報告されている。² 本系についても、フラックス法により作製することで半導体から Pt 金属への電子移動が促進し、活性が向上したと考えられる。

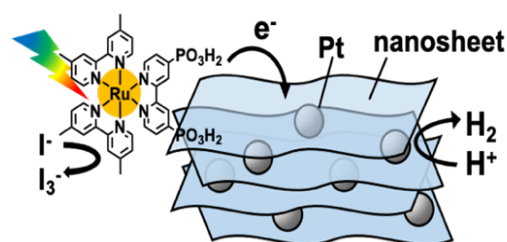


Figure 1. Ru(II)錯体修飾 HCa₂Nb₃O₁₀ ナノシートのモデル図

- 1) T. Oshima et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18, 8412.
- 2) X. Ren et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2017**, *9*, 35, 29687.

可視光応答性光触媒 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の水素生成活性に対する助触媒担持効果

(東京工業大学¹・近畿大学²) ○相原 賢太¹・若山 晴輝¹・岡 研吾²・前田 和彦¹
Effects of cocatalysts loading on the hydrogen evolution activity of visible light responsive photocatalyst $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$.
(¹Tokyo Institute of Technology, ²Kindai University) ○Kenta Aihara,¹ Haruki Wakayama,¹ Kengo Oka,² Kazuhiko Maeda¹

The oxyfluoride $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ has a narrow band gap (2.4 eV), which can utilize visible light. Unlike conventional visible-light-responsive mixed anion photocatalysts such as oxynitrides and oxysulfides, the valence band maximum of $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ consists of O 2p orbital. Therefore it is expected to work as a highly stable photocatalyst with minimal extent of self-oxidation.¹⁾ In our previous report, the H_2 evolution activity of $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ was shown to be improved by heat treatment with alkaline chloride, but its photocatalytic activity was not satisfactory.

In this study, various metals were investigated as cocatalysts to improve the H_2 production activity of $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$. It was found that the highest activity was obtained when Rh was loaded using $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ by a photodeposition method. Furthermore, Rh and other metals were co-loaded to investigate the change in activity, and the combination of Rh and Pd greatly enhanced the activity. Its hydrogen evolution rate under visible light irradiation was about 2.3 and 21 times higher than that of the catalyst loaded with Rh and Pd individually, respectively, and about 3.6 times higher than that of conventional Pt cocatalyst.

Keywords : photocatalyst; hydrogen evolution; cocatalyst

酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ は、可視光を利用できる小さなバンドギャップ(2.4 eV)を有する。そのバンド構造は従来の酸窒化物や酸硫化物などの可視光応答性複合アニオン光触媒と異なり、価電子帯の上端が酸素の 2p 軌道から成る。その結果、自己酸化を引き起こしにくい高安定な光触媒として働くことが期待される¹⁾。すでに我々は、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 光触媒にアルカリ金属塩を用いた熱処理を施すことで水素生成活性が向上することを報告しているが²⁾、その光触媒活性は十分なものではない。

本研究では、水素生成活性の更なる向上を目指し、アルカリ金属塩の熱処理を行った $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ 光触媒に種々の金属を助触媒として検討した。その結果、Rh を担持した際に最も活性が高くなることがわかった。また、助触媒の前駆体や担持方法を比較したところ $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を前駆体として光析出法で担持したものが最高活性を示した。さらに Rh と他の金属を共担持して活性の変化を調べた結果、Rh と Pd の組み合わせると活性が大きく向上した。可視光を照射した際の水素生成速度は、Rh、Pd を個々に担持した場合の水素生成速度に対して、それぞれ約 2.3 倍、約 21 倍となった。従来の Pt 助触媒と比較しても約 3.6 倍の高活性となった。

- 1) R. Kuriki, T. Ichibha, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, H. Kageyama, O. Ishitani, K. Oka, and K. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6648–6655.
- 2) H. Wakayama, K. Kato, K. Kashiara, T. Uchiyama, A. Miyoshi, H. Nakata, D. Lu, K. Oka, A. Yamakata, Y. Uchimoto and K. Maeda, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 9099.

カチオン性高分子の添加による白金ナノ微粒子触媒のギ酸からの水素生成活性の向上

(阪市大院理¹・阪市大人工光合成セ²) ○南 祐輔¹・天尾 豊^{1,2}

Improvement of catalytic activity of Pt nano particle with cationic polymer for hydrogen production from formic acid (¹Graduate School of Science, Osaka City University, ²Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University) ○Yusuke Minami,¹ Yutaka Amao^{1,2}

Hydrogen has attracted attention as an alternative energy of fossil fuels. However, an economic transportation and storage is difficult because hydrogen is a gas at ambient conditions. Formic acid is a liquid at the same conditions and contains a 4.3 wt.% hydrogen, so it is suitable for a hydrogen carrier. Platinum nano particles dispersed by polyvinylpyrrolidone (Pt-PVP) catalyzes hydrogen and carbon dioxide production from formic acid. Formic acid was decomposed by binding as formate on Pt-PVP in this reaction. Therefore, it is difficult to achieve sufficient formic acid decomposition in acidic solution such as 1 M formic acid due to diffusion-limitation. In order to improve the catalytic ability of Pt-PVP in more acidic condition with formic acid, poly-L-lysine(PLL), cationic polymer, was added in Pt-PVP. The hydrogen production rate in 1 M formic acid was 1.5 times increased by addition of PLL, and the improvement was contributed by increasing in the frequency factor.

Keywords : Hydrogen production; Platinum nano particles; Formic acid decomposition; Hydrogen carrier

ギ酸は毒性が低く 4.3 wt.%の水素を分子内に含むため、水素キャリアとして利用できる。当研究室ではポリビニルピロリドンで分散した白金ナノ微粒子(Pt-PVP)がギ酸を水素と二酸化炭素に分解できることを見出している。しかし、Pt-PVP では触媒表面にギ酸イオンが結合し反応が進行するため、ギ酸イオンの存在比の小さい酸性条件下では活性が低いという課題があった。本研究では、触媒へのカチオン性高分子の添加による酸性条件下での水素生成活性改善について検討した。

ポリ-L-リジン(PLL)を添加した触媒(Pt-PVP/PLL)において、酸性溶液中での水素生成活性が改善した(右図)。また、重水素化試薬やアレニウスプロットによる律速段階及び活性化エネルギーの評価から、Pt-PVP/PLL の触媒活性改善は、酸性溶液中の希薄なギ酸イオンを PLL の正電荷が触媒表面近くに引きつけることによる頻度因子の増加が原因であることが考察された。

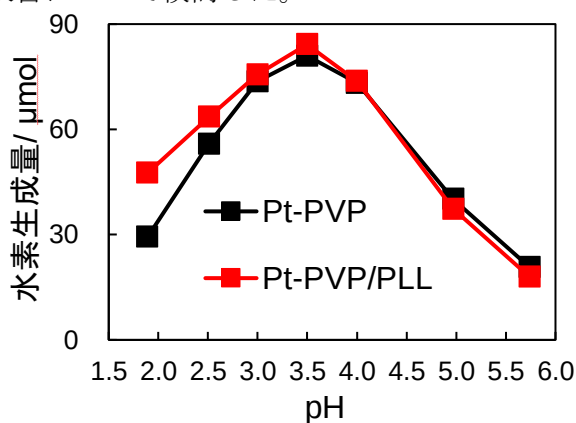


図. Pt-PVP 及び Pt-PVP/PLL が触媒するギ酸分解に基づく水素生成の pH 依存性

レゾルシノール-ホルムアルデヒド(RF)樹脂光触媒上での揮発性有機化合物(VOCs)の光分解反応

(阪工大工) ○徳永竜己 ・ 東本慎也

Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) on resorcinol-formaldehyde (RF) resin photocatalysts (Osaka Institute of Technology) ○Ryuki Tokunaga, Shinya Higashimoto

Inorganic semiconductors such as tungsten oxide (WO_3) can completely decompose volatile organic compounds (VOCs) to CO_2 as a visible light responsive photocatalyst. In recent years, polymer photocatalysts has been developed, and the resorcinol (R) -formaldehyde (F) resin photocatalysts was previously reported to synthesize H_2O_2 from H_2O and O_2 under visible light irradiation. In this study, photocatalytic decomposition of VOCs was carried out under visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$) irradiation on the RF resin ($\text{R/F} = 1$). When the photodecomposition of formic acid was examined on the RF resin photocatalyst, the amounts of CO_2 were confirmed to increase with the reaction time. Furthermore, in the coexistence of Fe^{3+} ions (0.05 mM) as co-catalyst promoted the photocatalytic activity. It is considered that this accelerating effect is due to hydroxyl radicals generated by the photo-Fenton reaction of H_2O_2 , resulting in decomposition of formic acid.

Keywords : *Hydrogen peroxide (H_2O_2); resorcinol-formaldehyde(RF) resins; volatile organic compounds (VOCs); photocatalyst; photo- phenton reaction*

酸化タングステン(WO_3)をはじめとする無機半導体は、可視光応答型光触媒として揮発性有機化合物(VOCs)を二酸化炭素まで無害化することができる¹⁾。近年、高分子光触媒の開発が進んでおり、レゾルシノール (R)-ホルムアルデヒド(F)樹脂光触媒は可視光照射下、 H_2O と O_2 を原料として H_2O_2 を合成できることが報告されている²⁾。

本研究では、RF 樹脂を用いた VOCs の光分解反応について検討を行った。RF 樹脂 ($\text{R/F}=1$)と Fe^{3+} イオン助触媒 (0.05 mM) 共存または非共存下に、可視光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射下、ギ酸の光分解反応を行い、その結果を Fig. 1 に示した。RF 樹脂光触媒への光照射時間の増加とともにギ酸が分解され、 CO_2 の生成量が増加した。さらに、 Fe^{3+} イオンの共存下では、反応活性は促進された。この促進効果は、反応中に生じた過酸化水素が光フェントン反応により、ヒドロキシラジカルを生成し、それによってギ酸が分解されたためと考えられる。RF 樹脂の作製方法が反応活性に与える影響、 Fe^{3+} イオンの濃度依存性などについても併せて発表する。

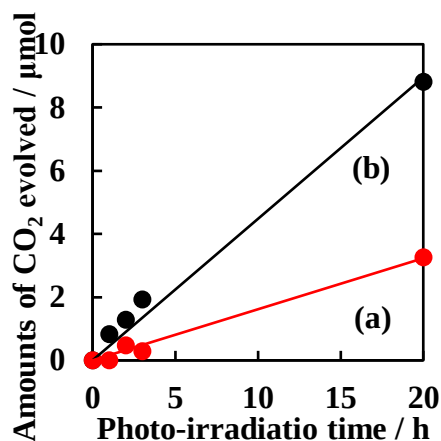


Fig. 1 RF光触媒上でギ酸を光分解したときの CO_2 の生成量: Fe^{3+} イオンなし(a), Fe^{3+} イオンあり(b)

1) S. Higashimoto et al., Catal. Commun. 2020, 133, 105831.

2) Y. Shiraishi et al., Nature Mater. 18 (2019) 985.

Ni-Zn 複塩基性塩触媒の高分散担持法の開発とエポキシ化反応への応用

(千葉大院工¹⁾) ○君村 彩香¹・原 孝佳¹・一國 伸之¹・島津 省吾¹

Development of Highly-dispersed Ni-Zn Hydroxy Double Salt Catalyst and Its application for Epoxidation of Enones With Hydrogen Peroxide (¹*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Ayaka Kimimura,¹ Takayoshi Hara,¹ Nobuyuki Ichikuni,¹ Shogo Shimazu¹

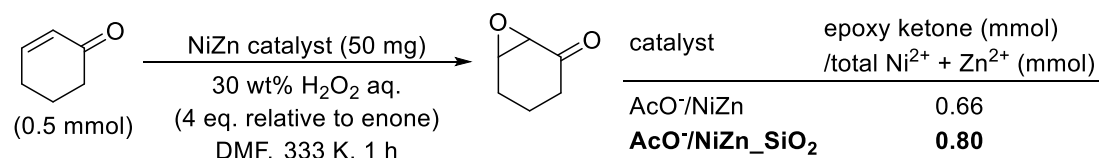
We have designed highly functional nanostructure catalysts by using the anion-exchange ability of acetate-intercalated Ni-Zn hydroxy double salt (AcO⁻/NiZn), and applied them to various liquid-phase organic transformations¹⁾. For the improvement of their catalytic activity as a Brønsted base in this work, highly dispersed NiZn onto SiO₂ surface is synthesized by the addition of SiO₂ as a support during hydrothermal preparation.

In the XRD profiles of synthesized catalysts (AcO⁻/NiZn-SiO₂), the peaks based on the AcO⁻/NiZn was observed. Moreover, the small and dispersed particles were immobilized on the surface of support, confirmed by SEM images. Additionally, in the case of the epoxidation reaction of 2-cyclohexen-1-one with H₂O₂, the AcO⁻/NiZn-SiO₂ catalyst showed higher catalytic activity than that of AcO⁻/NiZn, based on the normalized value between epoxy ketone and the amount of Ni²⁺ and Zn²⁺ in the catalyst matrix.

Keywords ; Ni-Zn Hydroxy Double Salt; Solid Base Catalyst; Epoxidation; Hydrogen Peroxide

当研究室では、アニオン交換性層状 Ni-Zn 複塩基性塩 (NiZn) のアニオン交換能を駆使して高機能なナノ構造触媒を設計し、様々な液相有機合成反応に応用してきた¹⁾。本研究では、酢酸アニオン導入型 NiZn (AcO⁻/NiZn) を水熱合成する際、支持体としてシリカを共存させることでシリカ表面に微細な NiZn を高分散担持させた触媒, AcO⁻/NiZn-SiO₂, を合成し、触媒活性を向上させることを目指した。

合成した AcO⁻/NiZn-SiO₂ 触媒の XRD には、AcO⁻/NiZn の層状構造に特有の回折ピークが確認され、SEM 像からはシリカ担体表面に微細な AcO⁻/NiZn が集積していることがわかった。また、2-cyclohexen-1-one のエポキシ化反応を行った際、エポキシケトンの生成量を触媒に含まれる Ni²⁺ と Zn²⁺ カチオンの和で規格化した値を算出したところ、AcO⁻/NiZn-SiO₂ 触媒の方が大きくなり、高い触媒活性を示すことがわかった。



1) a) T. Hara, J. Kurihara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 578. b) T. Hara, N. Fujita, N. Ichikuni, K. Wilson, A. F. Lee, S. Shimazu, *ACS Catal.* **2014**, 4, 4040.

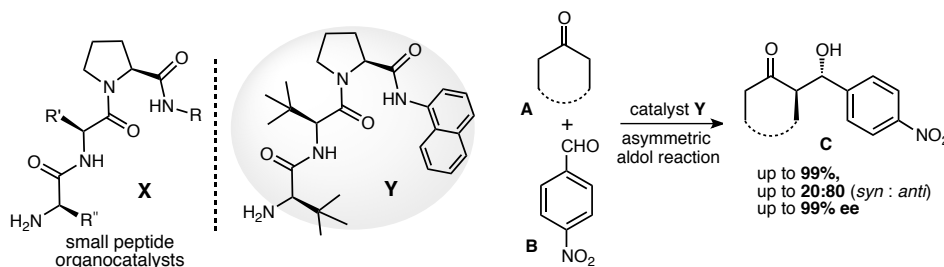
New Type Novel Small Peptide Organocatalyst for Asymmetric Aldol Reaction of Various Ketones with Aldehydes

(¹Division of Sustainable and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology, ²Tohoku Medical and Pharmaceutical University, ³Research and Analytical Centre for Giant Molecules, Graduate School of Sciences, Tohoku University, ⁴Tokiwakai Group) ○ Rajkumar Thiyagarajan,¹ Zubeda Begum,¹ Chigusa Seki,¹ Yuko Okuyama,² Eunsang Kwon,³ Koji Uwai,¹ Michio Tokiwa,⁴ Suguru Tokiwa,⁴ Mitsuhiro Takeshita⁴ and Hiroto Nakano¹

Keywords: Organocatalyst; Amino Acid; Peptide; Asymmetric Reaction; Aldol Reaction.

The development of new chiral organocatalyst is very important for obtaining of a chiral product with a high optical purity in a catalytic asymmetric reaction. Therefore, the development of an effective organocatalyst for this reaction is a significantly challenging task. Most recently, we have developed chiral amino amide organocatalyst showing a high level of catalytic activities in some asymmetric reactions.¹ Recently, small synthetic peptides have been demonstrated to be effective catalysts for an increasingly wide array of asymmetric reactions.² In many cases, these peptide catalysts have enabled novel multifunctional substrate activation modes and unprecedented selectivity manifolds.

In this study, new small peptide organocatalyst **X** confused both proline amide and dipeptide sites in the single molecule was designed and synthesized as a new small peptide organocatalyst. This catalyst contains a primary amino group acting as an enamine formation site as well as hydrogen bond formation site, secondary amide groups for forming hydrogen bonding site to fix substrates for obtaining superior stereoselectivities in an asymmetric reaction. Furthermore, pyrrolidine ring of proline amide as backbone, alkyl or aryl groups on the peptide chain and also polycyclic aromatic groups on amide group may act as a steric and electronic influences sites. The catalytic capability of the obtained organocatalyst **X** was tried in the asymmetric aldol reaction of various ketones **A** with aldehydes **B**. The aldol reaction is one of the most versatile reaction for the constructions of carbon-carbon bond formation reaction.³ As a results, the peptide catalyst **Y** showed good to excellent catalytic activities in this reaction to afford the corresponding chiral aldol products **C** in good to excellent chemical yields (up to 99%) and stereoselectivities [up to *syn:anti* 20:80, up to 99% *ee* (*anti*)].



1) I.A. Owolabi, U.V. Subba Reddy, M. Chennapuram, C. Seki, Y. Okuyama, E. Kwon, K. Uwai, M. Tokiwa, M. Takeshita, H. Nakano, *Tetrahedron*, **2018**, 76, 4705. 2) W. Huang, H. Tian, H. Xu, L. Zheng, Q. Liu and S. Zhang, *Catal. Lett.*, **2011**, 141, 872. 3) K. Sakthivel, W. Notz, T. Bui, C.F. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5260.

[P01-3vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

2021年3月21日(日) 16:10 ~ 17:40 エリア1 (年会オンライン)

[P01-3vn-01] ビピリジンとサレンを3つずつ有する三角形大環状分子の配位能と錯体の構造

○矢野 周平¹、中村 貴志^{1,2}、鍋島 達弥^{1,2} (1. 筑波大数理物質、2. 筑波大TREMS)[P01-3vn-02] フェニル基を持つ (β -ジケトナト) ルテニウム錯体の合成と表面修飾による電気化学的糖認識○田頭 一穂¹、篠野 裕通¹、橋本 剛¹、早下 隆士¹ (1. 上智大学)

[P01-3vn-03] N-ヘテロ環式カルベン配位子を有する四面体型 Chiral-at-Fe錯体の合成と性質

○海老原 徹¹、長田 浩一¹、宇部 仁士¹、塩谷 光彦¹ (1. 東京大学大学院理学系研究科)

[P01-3vn-04] Oxidative Si-Si Bond Cleavage in Oligosilanes by Isocyanide-Coordinated Group 9 Metal Species

○Jingfeng Shen¹, Yusuke Sunada^{1,2} (1. IIS, The University of Tokyo, 2. JST PRESTO)

[P01-3vn-05] Synthesis of a Werner-type Tetrahedral Chiral-at-Cobalt(II) Complex with an Achiral Unsymmetric Tridentate Ligand

○Yuanfei Liu¹, Hitoshi Ube¹, Mitsuhiko Shionoya¹ (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, The Univ. of Tokyo)[P01-3vn-06] トリメチルシリルシクロペンタジエニル配位子を持つ鉄-セレンクラスター($\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4$)₄Fe₄Se₄の合成について○阿部 匠人¹、高瀬 つぎ子¹、猪俣 慎二¹ (1. 福島大共生システム理工)

[P01-3vn-08] ピリミジニル基を有する多座窒素配位子を用いた新規な多核 Ag(I)錯体の合成と構造

○田中 佑汰¹、前川 雅彦²、大久保 貴志¹、黒田 孝義¹ (1. 近畿大理工、2. 近畿大理工総研)

[P01-3vn-09] マイクロ流路による異種金属混合が MOFs の結晶化に与える影響

○平野 あゆみ¹、田中 陽子¹、山田 咲樹¹、田中 大輔^{1,2} (1. 関西学院大学理工、2. JST さきがけ)

[P01-3vn-10] 配位不飽和鉄(II)ジシリル錯体における配位子交換

○中川 峰里¹、砂田 祐輔^{1,2} (1. 東大院工、2. 東大生産研)

[P01-3vn-11] 嵩高いアシルアミノ基を持つアレーンチオラート配位子を用いたヘテロレプティック[4Fe-4S]クラスターの合成

○富田 悠介¹、岡村 高明¹、鬼塚 清孝¹ (1. 大阪大学)[P01-3vn-12] 新規鉄-セレンクラスター($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$)₄Fe₄Se₄と1電子酸化体[($^t\text{BuC}_5\text{H}_4$)₄Fe₄Se₄](BPh₄)の合成と性質○下村 龍之介¹、高瀬 つぎ子¹、猪俣 慎二¹ (1. 福島大共生システム理工)

[P01-3vn-13] シリルリチウム塩基によるシランからの脱プロトン化反応

○伊藤 昇熙¹、高森 敦志¹、成瀬 有二¹ (1. 岐阜大学)[P01-3vn-14] 電子アクセプター部位として[Ru(bpy)₃]を有するルテニウム-アクア錯体の合成と酸化還元挙動○森田 悠斗¹、中園 孝志¹、和田 亨¹ (1. 立教大学)

[P01-3vn-15] (+)-カンファー酸を配位子とするホモキラル配位高分子の金属電極上への電気化学的析出

○海野 竜馬¹、貞清 正彰¹ (1. 東京理科大学)

- [P01-3vn-16] オリゴシリル配位子を持つ第8・10族金属錯体の合成
 ○梅原 慶彦¹、砂田 祐輔^{2,3} (1. 東京大学、2. 東京大学生産技術研究所、3. JSTさきがけ)
- [P01-3vn-17] トリス(*N*-ヘテロ環カルベン)ピンサー型ロジウム(III)錯体の合成と触媒能
 ○堀口 恭平¹、柳生 剛義¹ (1. 名古屋工業大学)
- [P01-3vn-18] Ni-S結合を持つ新規6核クラスターの合成
 ○中谷 侑華¹、鎌倉 吉伸¹、脇谷 拓真¹、濱野 遼¹、小南 隼人¹、田中 大輔^{1,2} (1. 関西学院大学、2. JSTさきがけ)
- [P01-3vn-19] 磁性イオン液体の合成および「教材化に関する研究
 ○久保 孝介¹、高木 由美子¹ (1. 香川大学)
- [P01-3vn-20] M_nL_{2n} 型巨大球状錯体の自己集合における未踏構造探索
 ○原 智章¹、堂本 悠也¹、佐藤 宗太¹、藤田 誠¹ (1. 東京大学)
- [P01-3vn-21] 新規混合金属一硫黄クラスター(C_5H_4R)₂(Ph₂C₂S₂)₂Fe₂Mo₂S₄ (R = H, Me)の合成と性質
 ○大内 壮人¹、猪俣 貴紀、高瀬 つぎ子¹、猪俣 慎二¹ (1. 福島大共生システム理工)
- [P01-3vn-22] キレート型ビス(フェノキシド)配位子を用いたジルコニウムおよびハフニウム錯体の合成
 ○小島 拓¹、大口 真慧、石田 豊¹、川口 博之¹ (1. 東京工業大学)
- [P01-3vn-23] アニオン性チタン窒素錯体とハロゲン化アルキルの反応
 ○貞金 輝久¹、中西 勇介、川口 博之¹、石田 豊¹ (1. 東京工業大学)
- [P01-3vn-24] MOF合成への応用を志向したジスルフィドを有する多量体合成
 ○稲石 陽斗¹、鎌倉 吉伸¹、濱野 遼¹、脇谷 拓真¹、小南 隼人¹、田中 大輔^{1,2} (1. 関西学院大学、2. JSTさきがけ)
- [P01-3vn-25] 機械学習を用いた Bi-S結合を持つ新規 MOFs合成条件の探索
 ○柴原 大樹¹、鎌倉 吉伸¹、脇谷 拓真¹、小南 隼人¹、田中 大輔^{2,1} (1. 関西学院大学理工、2. JST さきがけ)
- [P01-3vn-26] バナドセンおよびクロモセンビスアミド部位を有する低原子価鉄およびコバルト錯体
 ○楠瀬 ひなの¹、畑中 翼¹、川口 博之²、船橋 靖博¹ (1. 大阪大学、2. 東京工業大学)
- [P01-3vn-27] 二窒素架橋オキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体二量体の電解スペクトル
 ○山口 正¹、華 逸東¹ (1. 早稲田大学)
- [P01-3vn-28] 大細孔径を有する新規アニオン性配位高分子の合成
 ○小林 司¹、貞清 正彰¹ (1. 東京理科大学)
- [P01-3vn-29] シラフェナレンの合成
 ○稲垣 和樹¹、古澤 彩夏、坂本 健吉¹ (1. 静岡大学理学部)
- [P01-3vn-30] *N*-ヘテロサイクリックカルベン配位子を有する新規機能統合型 Ru錯体の開発
 ○渡部 太登¹、中山 雄介¹、嵯峨 裕¹、近藤 美欧¹、正岡 重行¹ (1. 大阪大学)
- [P01-3vn-31] 二相溶液系における還元型光触媒反応を指向したフェロセン型電子伝達体の光誘起電子/相間移動特性
 ○板垣 廉¹、張 浩徹¹、中田 明伸^{1,2} (1. 中大理工、2. JSTさきがけ)
- [P01-3vn-32] RuRe超分子光触媒による CO₂還元反応の機構に関する研究
 ○鴨川 径¹、下田 侑史²、宮田 潔志²、恩田 健²、玉置 悠祐¹、石谷 治¹ (1. 東京工業大学、2. 九州大学)

- [P01-3vn-33] Pd(0)触媒を用いた C(sp³)-H結合活性化によるイソインドリン誘導体の環化反応の検討
○岸本 知¹、山田 晴夫¹、若松 寛¹ (1. 岡山理大理)
- [P01-3vn-34] 二重-N混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核コバルト及びニッケル錯体の電気化学的水素発生反応
○高田 里咲¹、中藺 孝志¹、和田 亨¹ (1. 立教大院理)
- [P01-3vn-35] イリジウム錯体を光増感剤とするベシクル膜を横断する可視光駆動電子輸送反応
○松永 恵也¹、滝沢 進也¹、村田 滋¹ (1. 東京大学)
- [P01-3vn-36] パラジウム触媒を用いた三成分連結反応による共役エンインホモアリルアルコールの合成
○坂本 樹里¹、堀野 良和¹ (1. 富山大学)
- [P01-3vn-37] 二核パラジウム錯体による芳香族N-複素環化合物の光触媒的 C-Hハロゲン化反応
○劉 紹亭¹、津端 崇元¹、村田 慧¹、石井 和之¹ (1. 東大生研)
- [P01-3vn-38] Ir触媒を用いたアミノ酸のモノアルキル化反応およびその応用
○中村 祐士¹、田中 優衣¹、太田 哲男¹、大江 洋平¹ (1. 同志社大学)
- [P01-3vn-39] ジピコリルアミン誘導体を配位子に持つ銅錯体の合成と二酸化炭素下での電気化学挙動
○野島 康平¹、永田 央¹ (1. 名城大学)
- [P01-3vn-40] Ir(III)-クマリン錯体担持 Pt-TiO₂ナノ粒子光触媒における配位子置換効果
○村松 英一郎¹、小林 厚志¹、吉田 将己¹、加藤 昌子¹ (1. 北大)
- [P01-3vn-41] アルコシキビスカルボニル Re(I)錯体による CO₂捕集と電気化学的 CO₂還元反応への応用
○藤野 優太¹、玉置 悠祐¹、石谷 治¹ (1. 東京工業大学)
- [P01-3vn-42] 亜リン酸エステル配位子を有するルテニウム三核錯体を触媒としたベンズアルデヒドのヒドロシリル化に対する活性評価
○田中 鈴¹、弓削 秀隆¹ (1. 北里大学)
- [P01-3vn-43] Ni^{II}-フェノラート錯体及び Ni^{II}-フェノール錯体の酸素分子による酸化反応とプロトンの効果
○鈴木 崇¹、島崎 優一¹ (1. 茨城大学大学院)
- [P01-3vn-44] ハロゲン化アリールとピバル酸の C-H活性化効果を用いた Pd触媒によるカルバゾール環化反応
○岡本 大輝¹、山田 晴夫¹、若松 寛¹ (1. 岡山理大理)

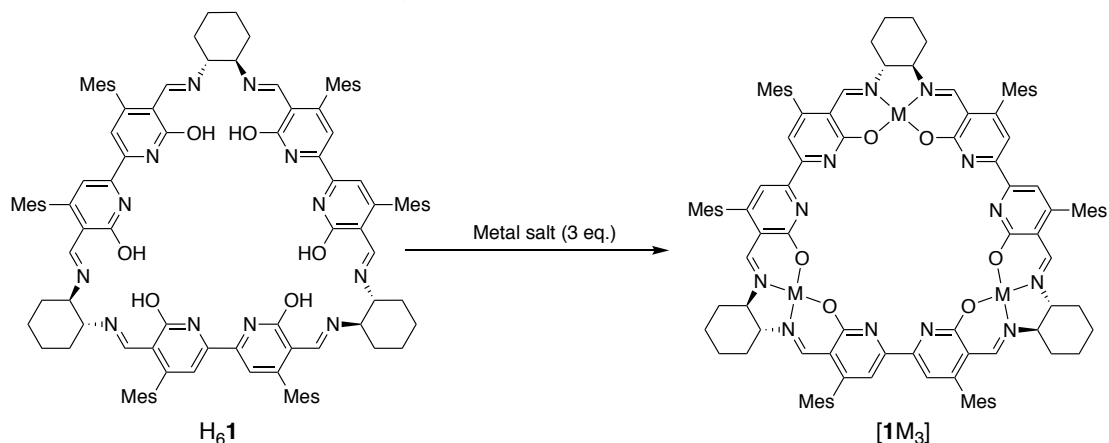
ビピリジンとサレンを3つずつ有する三角形大環状分子の配位能と錯体の構造

(筑波大数理物質¹・筑波大 TREMS²) ○矢野 周平¹・中村 貴志^{1,2}・鍋島 達弥^{1,2}
 Coordination Ability and Structures of Complexes of Triangular Macrocycles Bearing Three Each of Bipyridine and Salen Units (¹*Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, ²*Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS), University of Tsukuba*) ○Syuhei Yano,¹ Takashi Nakamura,^{1,2} Tatsuya Nabeshima^{1,2}

Selective complexation of a rigid macrocyclic ligand bearing different coordination units can lead to functions based on precise arrangement of metal ions. We have previously reported a triangular macrocyclic ligand, bpytrisalen **H₆1**, which has three salen units as its vertex and three bipyridine units as its side, and its hexanuclear complexes¹⁾. In this study, aiming at creating more variety of multinuclear complexes of bpytrisalen, we investigated synthesis of trinuclear complexes [**1M₃**] in which metals various such as nickel are coordinated only to the salen units (**Scheme 1**). We will report the investigation on coordination ability of salen and bipyridine moieties, the structure of [**1M₃**], and the unique molecular assembly in the cavity of the macrocyclic complexes.

Keywords : Multinuclear Complex; Macrocycle; Nickel; Bipyridine; Salen

異なる種類の配位部位をもつ剛直な大環状配位子に対して選択的な錯形成を行うことができれば、金属イオンの精密配置による機能が期待される。以前に我々は、3つのサレン部位を頂点とし、3つのビピリジン部位を辺として有する三角形大環状配位子 bpytrisalen **H₆1** と、その6核錯体を報告している¹⁾。本研究では、より多様な bpytrisalen の多核錯体をつくることを指向し、サレン部分にのみニッケルなどの種々の金属を配位させた3核錯体 [**1M₃**] の合成検討を行った (**Scheme 1**)。発表では、サレンおよびビピリジン部位の配位能に関する検討や、[**1M₃**] の構造、および大環状錯体の内孔における特異な分子集積について報告する。



Scheme 1. Synthesis of [**1M₃**].

1) T. Nakamura, Y. Kawashima, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7863.

フェニル基を持つ (β -ジケトナト) ルテニウム錯体の合成と表面修飾による電気化学的糖認識

(上智大理工) ○田頭一穂・篠野裕通・橋本 剛・早下隆士

Synthesis of (β -Diketonato)Ruthenium Complex with Phenyl Groups and Electrochemical Sugar Recognition by Surface Modification (*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○Kazuho Tagami, Hiromichi Shinono, Takeshi Hashimoto, Takashi Hayashita

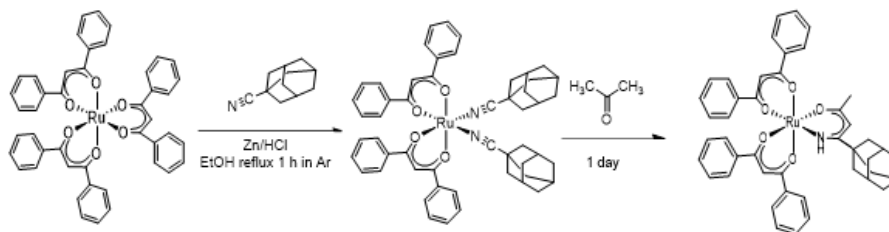
A rapid, sensitive and stable system for the recognition of sugars *in vivo* is desired. In previous studies, we have found that adamantane-incorporated acetylacetonato ruthenium complex $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{mhak})]$ was water-soluble by forming inclusion complex with β -CyD and could detect sugars in both organic solvents and water. In this study, we prepared novel bis(1,3-diphenylpropandionato) ruthenium complex $[\text{Ru}(\text{bhba})_2(\text{mhak})]$ to improve its hydrophobicity and redox potential for electrochemical measurements. Furthermore, the inclusion ability of $[\text{Ru}(\text{bhba})_2(\text{mhak})]$ to β -CyD was evaluated.

The positive potential shift in CV was obtained as desired, but the inclusion ability for β -CyD could not be confirmed. The possibility of steric hindrance between β -CyD and the phenyl group of the complex was estimated by single crystal X-ray crystallography.

Keywords : Ruthenium Complexes; Electrochemistry; Molecular Recognition; β -Diketone; Inclusion Complex

我々は最近、アダマンタンを導入したアセチルアセトナトルテニウム錯体が、 β -シクロデキストリンに包接されることで水溶性を持ち、有機溶媒と水中の両方で糖検出が可能であることを見出している。しかし、アセチルアセトナト錯体は、ある程度の水溶性があり、脱包接による影響も考えられた。そこで本研究では、疎水性向上のためにフェニル基を持ったルテニウム錯体を既報告の方法¹⁾をもとに新規合成 (Scheme 1) し、その電気化学測定および β -CyD への包接能の評価を行った。

その結果、目的通りの正電位シフトを得ることができたが、 β -CyD に対する包接能は確認できなかった。この原因として、 β -CyD と錯体のフェニル基との間の立体障害の可能性が X 線結晶構造解析により示された。



Scheme 1 Synthesis of $[\text{Ru}(\text{bhba})_2(\text{mhak})]$

1) T. Hashimoto, S. Hara, Y. Shiraishi, M. Yamauchi, K. Natarajan, and K. Shimizu, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 2207–2216 (2005).

N-ヘテロ環式カルベン配位子を有する四面体型 Chiral-at-Fe 錯体の合成と性質

(東大院理) ○海老原 徹・長田 浩一・宇部 仁士・塩谷 光彦

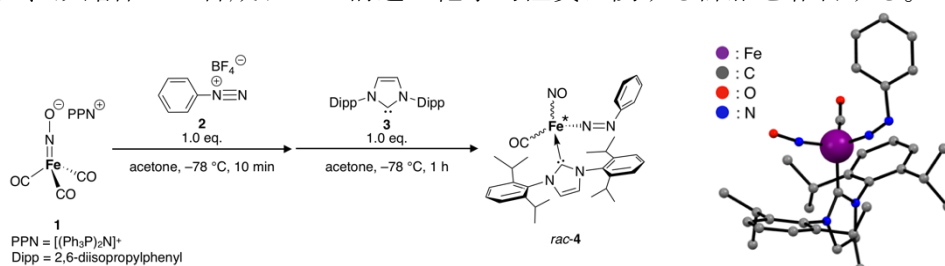
Synthesis and Properties of a Tetrahedral Chiral-at-Iron Complex bearing an N-Heterocyclic Carbene Ligand (*Graduate School of Science, The University of Tokyo*)

○Toru Ebihara, Koichi Nagata, Hitoshi Ube, Mitsuhiko Shionoya

In recent years, research on selective synthesis methods of chiral-at-metal complexes having chirality only at the metal center has attracted attention, and it is being developed for use in asymmetric catalytic reactions. However, most of the reported examples of these metal complexes are octahedral hexacoordinate complexes,¹⁾ and only a limited number of tetrahedral complexes have been reported²⁾ due to the relatively rapid ligand exchange reactions. In this study, we have synthesized a tetrahedral chiral-at-iron complex **4** using an achiral N-heterocyclic carbene (NHC) ligand with a bulky substituent. Iron(0) complex **1** and a diazonium salt **2** were reacted in acetone at -78°C for 10 min, and an NHC ligand **3** was added to the reaction mixture to obtain the desired racemic iron complex **4**. The tetrahedral structure coordinated by four achiral ligands was determined by single crystal XRD analysis. We will discuss the synthesis, structural characterization, and chemical properties of **4** in detail.

Keywords : Tetrahedral Fe Complex; Chiral-at-Metal Complex; Achiral Monodentate Ligand; N-Heterocyclic Carbene Ligand; Asymmetric Induction

近年、金属中心にのみキラリティーを持つ Chiral-at-metal 錯体の選択的合成法の研究が注目されており、不斉触媒反応への利用に展開されつつある。しかしながら、これら金属錯体の報告例の多くは八面体型六配位錯体であり¹⁾、配位子交換反応が相対的に速く、金属中心の立体配置制御が困難な四面体型錯体の例は限られている²⁾。本研究では、配位能が強く、配位子交換を抑えることが期待されるかさ高い置換基を有するアキラルな N-ヘテロ環式カルベン(NHC)配位子を用い、金属中心にのみキラリティーを持つ四面体型四配位鉄錯体の合成を行った。鉄(0)錯体 **1** とジアゾニウム塩 **2**、Dipp 基を有する NHC 配位子 **3** をアセトン溶媒中 -78°C で反応させることにより、鉄錯体 **4** をラセミ体として合成し、単結晶構造解析により、アキラルな四つの配位子が鉄中心に配位した四面体型 Chiral-at-iron 錯体の形成を確認することができた。発表では、鉄錯体 **4** の合成および構造と化学的性質に関する詳細を報告する。



1) E. Meggers *et al.* *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 2335.

2) M. Shionoya *et al.* *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6263.

Oxidative Si-Si Bond Cleavage in Oligosilanes by Isocyanide-Coordinated Group 9 Metal Species

(¹ School of Engineering, The University of Tokyo, ² Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, ³ JST PRESTO) ○Jingfeng Shen¹, Yusuke Sunada^{1,2,3}

Keywords: Transition Metals, Silicon, Catalysis, Oxidative Addition

It has been demonstrated that organosilicon compounds containing one or multiple Si-Si bonds can serve as good precursors for the formation of transition metal clusters with a two- or three-dimensional architecture¹. In the last few years, our research group has reported that group 10 metal species bearing isocyanide ligands such as $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$ can react with oligosilanes such as cyclotetrasilane and ladder polysilanes to afford corresponding palladium clusters. In addition, suitable methods for the activation of Si-Si bonds in disilanes bearing two hypercoordinate silicon centres have been extensively studied in order to pursue more access to catalytically active organometallic complexes. There are precedents concerning the incorporation of hypercoordinate organosilicon ligands into group 10 metal species², yet a paradigm shift from group 10 to group 9 has been little discussed. In this presentation, we wish to report that oligosilanes having various backbones react with group 9 metal precursors with the general formula $(\text{RNC})_4\text{M}_2\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Rh}$ or Ir , $\text{X} =$ any counter anion species) to give group 9 complexes or clusters, where silicon atoms are directly bound to the metal centres.

In our previous reports, we described that introducing isocyanide ligands to low valent metal precursors was an efficient methodology to generate a series of highly reactive metal precursors. In this study, group 9 metal precursors with the formula $[(\text{COD})\text{MCl}]_2$ ($\text{COD} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$, $\text{M} = \text{Rh}$ or Ir) were selected, and isocyanide ligands were introduced onto the metal centres via ligand exchange from those precursors. In this manner, air-sensitive isocyanide-coordinated metal halide precursors were generated *in situ*, which was followed by the addition of an array of hypercoordinate silicon compounds, $\text{R}_2\text{Si}(\mu\text{-Pz}^{\text{Me}_2})_2\text{SiR}_2$ ($\text{Pz}^{\text{Me}_2} = 3,5\text{-dimethylpyrazolyl}$). For instance, the reaction of $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ with 8 equiv. of CN^tBu was performed in toluene for 2 hours, and then 1 equiv. of $\text{R}_2\text{Si}(\mu\text{-Pz}^{\text{Me}_2})_2\text{SiR}_2$ was added to the solution. Although no reaction took place at room temperature, formation of new organometallic complexes was confirmed upon heating overnight. The detailed molecular structures of these metal clusters obtained, as well as their application to catalytic transformations, will also be reported.

1) a) K. Shimamoto, Y. Sunada, *Chem. Eur.J.* **2019**, 25, 3761-3765. b) C. Yanagisawa, S. Yamazoe, Y. Sunada, *ChemCatChem. In press.* 2) R. Usui, Y. Sunada, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 8464-8467.

Synthesis of a Werner-type Tetrahedral Chiral-at-Cobalt(II) Complex with an Achiral Unsymmetric Tridentate Ligand

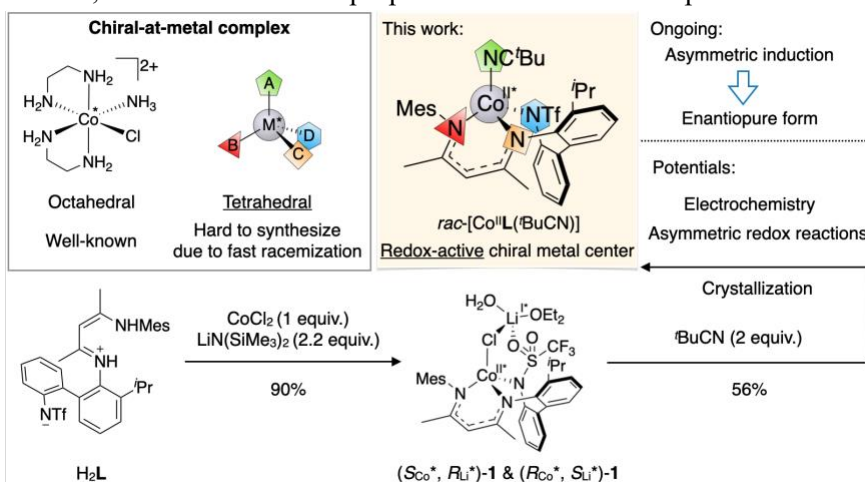
(Graduate School of Science, The Univ. of Tokyo) ○Yuanfei Liu, Hitoshi Ube, Mitsuhiko Shionoya

Keywords: Chiral-at-Metal Complex; Cobalt(II) Complex; Chirality; Redox-active

Chiral metal complexes show promises for asymmetric catalysis, chiroptical devices and so on. Most of them are synthesized by combining carefully tuned chiral ligands with metal salts or organometallic reagents. On the other hand, since Werner studied the chiral cobalt complexes, it is well known that overall chirality can also be generated from the stereogenic metal center. The synthesis of such chiral-at-metal complexes is a useful method for constructing a new chiral metal complex structure without the need for any chiral ligands in the coordination sphere of the metal center. There are many examples of octahedral and half-sandwich shaped chiral complexes, but due to the rapid racemization, few tetrahedral chiral-at-metal complexes have been reported.

Recently, our group reported a tetrahedral chiral-at-zinc complex with high enantiopurity and its catalytic application.¹ Herein we report the synthesis of a redox-active, tetrahedral chiral-at-cobalt(II) complex with an achiral unsymmetric tridentate ligand.

First, $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ was prepared by mixing anhydrous CoCl_2 and $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O . The mixture was then mixed with H_2L and subsequently precipitated to afford a dinuclear cobalt-lithium complex **1** in 90% yield. X-ray diffraction analysis revealed that the relative configurations of the two metal centers are fixed in the crystal state. Next, by adding $t\text{BuCN}$ and crystallizing, *racemic* $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}(t\text{BuCN}))]$ was obtained in 56% yield. A slightly distorted tetrahedral structure was confirmed by X-ray diffraction. We are currently in the process of optical resolution with a chiral auxiliary. In this presentation, the synthesis, structural details, and electrochemical properties of this cobalt complex will be discussed.



¹ K. Endo, *et al. Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6263.

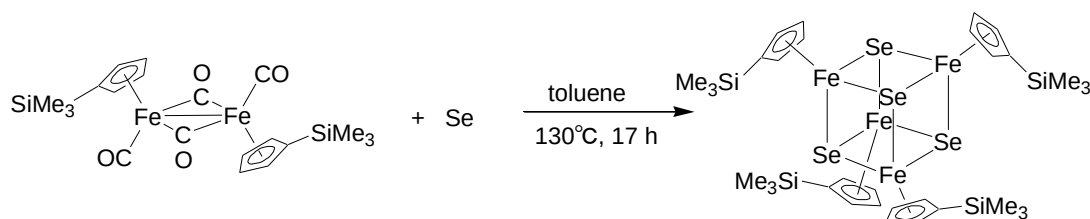
トリメチルシリルシクロペンタジエニル配位子を持つ鉄—セレンクラスター $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ の合成について

(福島大共生システム理工) ○阿部匠人・高瀬つぎ子・猪俣慎二 Synthesis of iron-selenium cubane type cluster $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ (*Faculty of Symbiotic System Science, Fukushima University*) ○Takuto Abe, Tsugiko Takagi, Shinji Inomata.

We have reported that the iron-selenium cluster $\text{Cp}'_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ can be easily synthesized by the reaction of the iron carbonyl complex $\text{Cp}'_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Cp}' = \text{MeC}_5\text{H}_4$, tBuC_5H_4) with gray selenium.¹⁾ We now report the synthesis of a novel iron-selenium cubane type cluster $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ having $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4$ ligands in which one trimethylsilyl group is attached on a cyclopentadienyl ligand. The cluster $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ was obtained in 41% yield by the reaction between $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ and gray selenium under toluene refluxing condition for 17 h. The characterization of the product was performed by usual spectroscopic methods. ^1H NMR spectrum (C_6D_6) showed single sharp signal at 0.63 ppm assigned to the trimethylsilyl groups and two triplet signals at 4.40 ppm and 3.37 ppm assigned to ring protons on cyclopentadienyl ligand. The mass spectrum gave a molecular ion peak at $m/z = 1092$. These results strongly suggest chemical formula of the cluster.

Keywords : Iron; Selenium; trimethylsilyl group

我々は鉄カルボニル錯体 $\text{Cp}'_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Cp}' = \text{MeC}_5\text{H}_4$, tBuC_5H_4)と灰色セレンとの反応で鉄—セレンクラスター $\text{Cp}'_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ が容易に合成できること報告している。¹⁾今回、シクロペンタジエニル配位子上に1つのトリメチルシリル基を導入した $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4$ 配位子を持つ新規鉄—セレンキューバン型クラスター $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ を合成することに成功したので報告する。 $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ と灰色セレンを含むトルエン溶液を17時間加熱還流させたところ、 $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ がおおよそ41%の収率で得られた。同定は分光学的手法で行った。 ^1H NMR スペクトル(C_6D_6)では、0.63 ppm にトリメチルシリル基による鋭く特徴的なシグナルを与えた。また、4.40 ppm, 3.37 ppm にシクロペンタジエニル上のリングプロトンが各々トリプレットで観測された。質量スペクトルでは $m/z = 1092$ に分子イオンピークを与えることが分かった。これらはその組成を強く示唆するものである。



(1) (a) Akito Ouchi, Tsugiko Takase, Shinji Inomata, The 70th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, 2PA-07 (2020). (b) Ryunosuke Shimomura, Shinji Inomata, Tsugiko Takase, The 101st CSJ Annual meeting (2021).

ピリミジニル基を有する多座窒素配位子を用いた新規なAg(I)錯体の合成と構造

(近畿大理工¹, 近畿大理工総研²)○田中佑汰¹・前川雅彦²・大久保貴志¹・黒田孝義¹
 Syntheses and structures of novel Ag(I) complexes using multidentate nitrogen ligands with a pyrimidyl group (¹Fac. of Sci. and Eng., Kindai Univ., ²Res. Inst. for Sci. and Tech., Kindai Univ.) ○Yuta TANAKA,¹ Masahiko MAEKAWA,² Takashi OKUBO,¹ Takayoshi KURODA-SOWA¹

The reactions of AgX (X=C₃F₇COO; BF₄) with 2,6-di(pyrimidin-4-yl)pyridine (dpympy) in 2-butanone or MeOH/2-butanone afforded {[Ag₃(dpympy)₂(C₃F₇COO)₃]}_n (**1**) and {[Ag(dpympy)]BF₄]}_n (**2**). X-ray analyses showed that Ag(I) atoms in complex **1** are bridged by dpympy and C₃F₇COO⁻ anions to form a ladder-type Ag(I) coordination polymer. In contrast, Ag(I) atoms in complex **2** are bridged by dpympy to form a 1D zigzag chain Ag(I) coordination polymer.

Keywords : Ag complexes; Polynuclear complex; X-ray Crystal structures; Multidentate nitrogen ligands

【目的】2,6-di(pyrimidin-4-yl)pyridine (dpympy)は、キレート部位と橋かけ部位を有する多座窒素配位子であり、金属イオンと反応させると単核から多核・ポリマー錯体に至る多様な金属錯体の生成が期待できる。本研究では、Ag(I)イオンとdpympyを反応させたところ、アニオンおよび合成溶媒選択的に、一次元配位高分子 {[Ag₃(dpympy)₂(C₃F₇COO)₃]}_nならびに {[Ag(dpympy)]BF₄]}_nが生成することを見出し、そのX線構造および性質を特徴付けた。

【実験・結果】2-ブタノン中、AgC₃F₇COOとdpympyを反応させ、反応溶液をエーテルで拡散させ、室温で遮光保存すると褐色結晶 {[Ag₃(dpympy)₂(C₃F₇COO)₃]}_n (**1**)が得られた。同様に、メタノールと2-ブタノン混合溶液(v/v=2/8)中、AgBF₄とdpympyを反応させ、反応溶液をヘキサンで拡散させ、室温で遮光保存すると、黄色結晶 {[Ag(dpympy)]BF₄]}_n (**2**)が得られた。X線構造解析の結果、錯体**1**は、Ag(I)イオンがdpympyのターミナル部位とキレート部位に順次結合し、ジグザグ鎖構造を形成し、さらに2つの一次元鎖構造のキレート部位のAg(I)イオンがC₃F₇COO⁻アニオンに橋かけされることより、ハシゴ型構造を有するAg(I)配位高分子錯体であることがわかった(Fig. 1)。一方、錯体**2**は、Ag(I)イオンがdpympyのキレート部位に結合し、さらにこのAg(I)イオンが別のdpympyの片方の橋かけ部位に順次繋がられた一次元ジグザグ鎖構造を有するAg(I)配位高分子錯体であることがわかった(Fig. 2)。

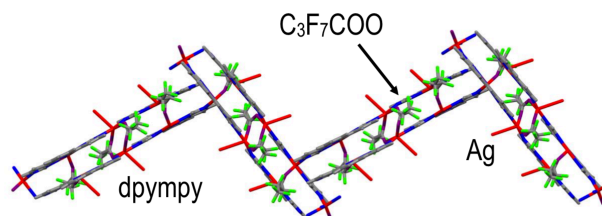


Fig. 1 Structure of complex **1**

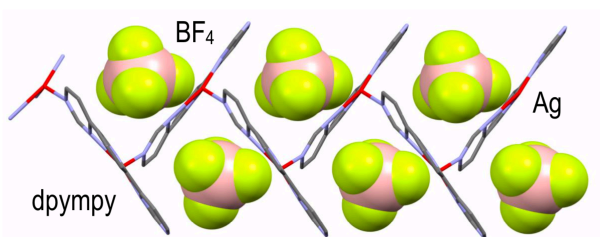


Fig. 2 Structure of complex **2**

マイクロ流路による異種金属混合が MOFs の結晶化に与える影響

(関西学院大学理工¹・JST さきがけ²) ○平野 あゆみ¹・田中 陽子¹・山田 咲樹¹・田中 大輔^{1,2}

Effect of Metal Mixing by Microflow Reactors on MOF Crystallization (¹*School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ²*JST PRESTO*) ○Ayumi Hirano,¹ Yoko Tanaka,¹ Saki Yamada,¹ Daisuke Tanaka^{1,2}

By mixing different metals on the synthesis of metal-organic frameworks (MOFs), polymorphic control and improvement compared to single-metal MOFs are expected. In this study, the effect of adding Al^{3+} or Cr^{3+} to the synthesis of MOF composed of Fe^{3+} and terephthalic acid was evaluated using a microchannel that enables precise mixing (Fig. 1a). Mixing only Fe^{3+} and terephthalic acid resulted in MIL-88B¹⁾ (Fig. 1b). In the case of two-step fluidic synthesis with addition of Al^{3+} , MIL-68²⁾ (Fe, Al) (Fig. 1c) was obtained. On the other hand, when Cr^{3+} was added, MIL-88B(Fe) was obtained. From these results, it is suggested that the addition of Al^{3+} affects the polymorphic change of MIL-88B, but the addition of Cr^{3+} does not. In the presentation, we will discuss the difference of effect of the mixing metals on the crystallization process based on the fluidic synthesis.

Keywords : Micro flow reactor; Metal-Organic Frameworks

金属有機構造体(MOF)は異種金属を混合することによって、多形制御や特性の向上が期待される。本研究では精密な混合を可能にするマイクロ流路を用いて、 Fe^{3+} とテレフタル酸から作られる MOF の合成において Al^{3+} または Cr^{3+} を添加し、結晶化における影響を検証した(Fig. 1a)。 Fe^{3+} とテレフタル酸のみで合成した場合、MIL-88B¹⁾(Fig. 1b)が得られた。 Al^{3+} を添加した場合、MIL-68²⁾(Fe, Al) (Fig. 1c)が得られ、得られる多形が変化した。一方、 Cr^{3+} を添加した場合では、MIL-88B(Fe)が得られた。これらの結果から、MIL-88B の合成において、 Al^{3+} の添加は結晶多形に影響を与えるが、 Cr^{3+} の添加は大きな影響を与えないことがわかった。本発表ではマイクロ流路を利用した系統的な合成から、各々の金属イオンの与える影響の違いについて議論する。

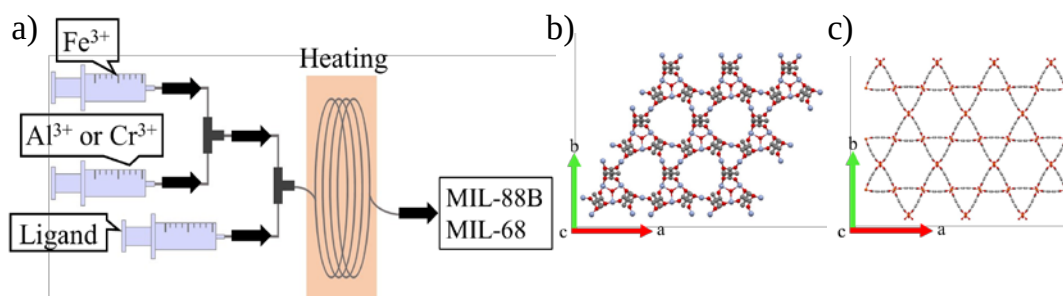


Figure.1 a) Synthesis apparatus and structure of b) MIL-88B(Cr), c) MIL-68(Fe). Gray, red, orange, and blue represent carbon, oxygen, iron, and chromium, respectively.

1) S Surble et al., *Chem. Commun.*, **2006**, 284–286

2) A Fateeva et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3789–3794

配位不飽和鉄(II)ジシリル錯体における配位子交換

(東大院工¹・東大生産研²) ○中川 峰里¹・砂田 祐輔^{1,2}

Ligand substitution reaction on coordinatively unsaturated iron(II) disilyl complexes

(¹*School of Engineering and* ²*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○ Minesato Nakagawa¹, Yusuke Sunada^{1,2}

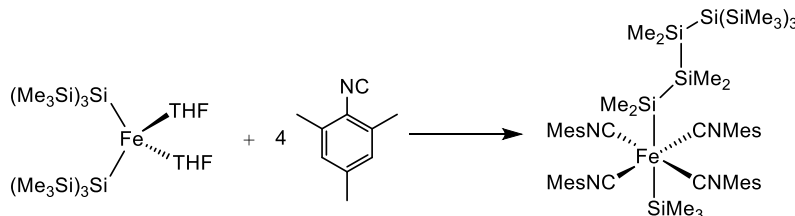
It is well known that the organosilyl ligands can effectively contribute to create the coordinatively unsaturated transition metal complexes because they show strong electron donating property as well as strong *trans*-influence. Thus, we have focused on the synthesis of a series of transition metal silyl complexes, and described the catalytic performance of the obtained complexes.

Recently, we have reported the synthesis of a 14 electron coordinatively unsaturated iron disilyl complex, $\text{Fe}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ (**1**). The characteristics of this complex is that two THF ligands on the iron center can be exchanged to two pyridine ligands¹. In this presentation, we wish to report the details about the ligand substitution reaction of **1** with various two electron donating ligands. As a consequence, it was found that the introduction of the mesityl isocyanide led to the formation of six coordinated octahedral Fe(II) disilyl complex in which a rearrangement of the ligand skeleton on the supersilyl moiety took place. The reactions with other auxiliary ligands will also be described in this presentation.

Keywords : Iron; Organosilyl Ligand; Ligand Substitution; Coordinatively Unsaturated; Isocyanide

有機ケイ素配位子は、金属中心への強い電子供与性と強いトランス影響を示すため、配位的に不飽和な錯体の効果的な構築・安定化に寄与することが知られている。そのため当研究室ではこれまで、様々な構造を持つ有機ケイ素化合物を配位子とする一連の遷移金属シリル錯体の合成を行ってきた。中でも近年、supersilyl 配位子を持つ配位不飽和な鉄(II)ジシリル錯体 $\text{Fe}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ (**1**)を合成し、鉄上の THF 配位子が 2 電子供与配位子である pyridine と容易に交換可能であることを見出している。¹

そこで本研究では、錯体 **1** の THF 配位子の交換反応に関するさらなる知見を得るべく、種々の 2 電子供与配位子との反応を検討した。その結果、 π 受容性配位子である mesityl isocyanide との反応では、supersilyl 配位子内の骨格変換が進行するとともに、6 配位八面体構造を持つ鉄(II)ジシリル錯体が得られることが分かった。他の 2 電子供与配位子との反応についても併せて報告する。



This work was supported by a project of Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology (KISTEC).

1) Arata, S. and Sunada, Y., *Dalton. Trans.*, 2019, **48**, 2891.

嵩高いアシルアミノ基を持つアレーンチオラート配位子を用いたヘテロレプティック[4Fe-4S]クラスターの合成

(阪大院理) ○富田 悠介・岡村 高明・鬼塚 清孝

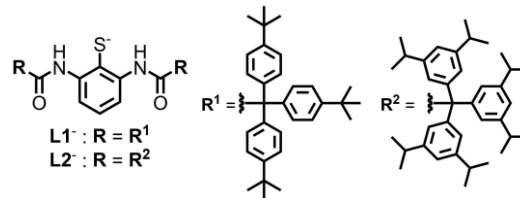
Synthesis of Heteroleptic [4Fe-4S] Cluster with Arenethiolato Ligand Having Bulky Acylamino Groups (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○TOMITA, Yusuke; OKAMURA, Taka-aki; ONITSUKA, Kiyotaka

Nitrogenase catalyzes reduction of N_2 to NH_3 using unique metal-sulfur clusters under mild condition. M-cluster is made of two [4Fe-4S] cluster units in biosynthesis and linked to the protein by the coordination of 2 amino acid residues. In order to construct the structural model complex of M-cluster, we first synthesized a fundamental unit, [4Fe-4S] cluster with a single arenethiolato ligand having bulky acylamino groups.

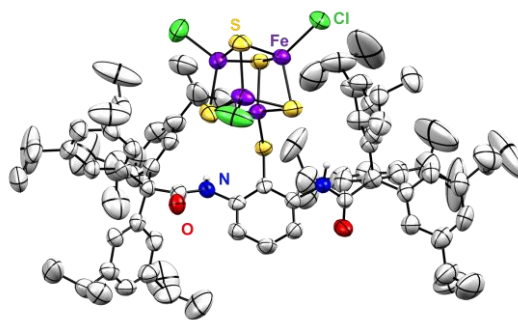
In this presentation, we report the synthesis of $(NBu^t)_2[Fe_4S_4(L2)Cl_3]$ with arenethiolato ligand $L2^-$ having bulky R^2 substituent by the reaction of sodium salt $NaL2$ with $(NBu^t)_2[Fe_4S_4Cl_4]$. X-ray analysis revealed that the cluster was covered with bulky substituents and the heteroleptic structure with single thiolato ligand was stabilized by the steric hindrance. This fact indicates the cluster is suitable for the precursor of the model complexes.

Keywords : Structural Model Complex; [4Fe-4S] Cluster; Thiolato Ligand; Bulky Substituent; Heteroleptic Cluster

ニトロゲナーゼは特異な金属-硫黄クラスターを用いて温和な条件下で窒素還元を行う。活性中心であるMクラスターは2つのアミノ酸残基のみでタンパク質中に保持され、部分構造であるキューバン型クラスター骨格への配位は1つに限られている。Mクラスターの構造モデル錯体合成を目指し、まず嵩高いアシルアミノ基を持つアレーンチオラート配位子(右図)を用いて、チオラート配位子の配位が1つに制限されたキューバン型[4Fe-4S]クラスターを合成した。



合成は $[Fe_4S_4Cl_4]^{2-}$ とナトリウム塩 $NaL1$ 、もしくは $NaL2$ を用いて行った。 R^1 基を持つ配位子 $L1^-$ の場合、 $L1^-$ が1つ配位した $[Fe_4S_4(L1)Cl_3]^{2-}$ だけでなく、2つ配位した $[Fe_4S_4(L1)_2Cl_2]^{2-}$ も生成した。一方、さらに嵩高い R^2 基を持つ配位子 $L2^-$ の場合、 $L2^-$ が1つ配位した $(NBu^t)_2[Fe_4S_4(L2)Cl_3]$ を黒色柱状晶として収率73%で単離でき、 1H NMR等で同定した。X線解析から[4Fe-4S]クラスターコアは嵩高い置換基に覆われ、立体障害により2つ目の $L2^-$ の配位が制限されていることが示唆された(右図)。発表では置換基の嵩高さの違いがクラスター全体の構造に与える影響についても議論する。



新規鉄－セレンクラスター($(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ と 1 電子酸化体 $[(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4](\text{BPh}_4)$ の合成と性質

(福島大共生システム理工) ○下村龍之介・高瀬つぎ子・猪俣慎二
 Syntheses and properties of $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ and its monocation $[(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4](\text{BPh}_4)$
 (Faculty of Symbiotic System Science, Fukushima University) ○Ryunosuke Shimomura,
 Tsugiko Takase, Shinju Inomata

New iron-selenium cluster $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ was synthesized by refluxing toluene solution of $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ and grey selenium for 17 h under nitrogen atmosphere. A monocationic cluster $[(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4](\text{BPh}_4)$ was easily obtained by air-oxidation of $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ in the presence of NH_4BPh_4 in acetone for 30 min. The X-ray structural analysis revealed that the both clusters have two Fe-Fe bonds. The average values of inter iron distances are 3.284 Å for the neutral cluster and 3.218 Å for the monocationic cluster. This slight shortening indicates that the bond order for Fe-Fe bonds increased by one-electron oxidation. The cyclic voltammogram of $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ showed two reversible redox waves at $E_{1/2} = -0.321$ (1+/0) and +0.441 (2+/1+) V vs Ag/AgCl in 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6\text{-CH}_2\text{Cl}_2$. For $[(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4](\text{BPh}_4)$, the rest potential was around at +0.24 V vs Ag/AgCl, supporting that the air-oxidation product is monocationic.

Keywords : Iron; Selenium; Metal cluster

フェレドキシン等の鉄－硫黄タンパクのモデルとなる様々な鉄－硫黄クラスターが知られているが、硫黄をセレンにおきかえた鉄－セレンクラスターの例は少なく、未知の領域といっても過言ではない。今回、シクロペンタジエニル上に $t\text{Bu}$ 基を持つ鉄－セレンクラスターを見出したので報告する。

鉄カルボニル二核錯体 $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ と灰色セレンをトルエン中窒素下で 17 時間加熱還流することで、 $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4$ が収率 67 % で得られた。また、 NH_4BPh_4 存在化でこのクラスターをアセトン中室温で 30 分空気酸化させることで、1 電子酸化体 $[(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_4\text{Fe}_4\text{Se}_4](\text{BPh}_4)$ を収率 86 % で得ることができた。

構造解析の結果、どちらのクラスターにも 2 本の鉄－鉄結合を持つが、鉄原子間距離の平均値は 0 価体で 3.284 Å, +1 価体で 3.218 Å であり、酸化に伴い結合次数の増加がみられた。0 価体のサイクリックボルタモグラムでは、 $E_{1/2} = -0.321, +0.441$ V vs Ag/AgCl に 0 価から +2 価までの 1 電子ずつの可逆な酸化還元波を示した。+1 価体のサイクリックボルタモグラムでは、レストポテンシャルが +0.240 V 付近となり、+1 価であることがわかった。

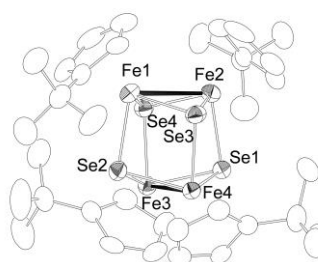


図 +1 価体の構造

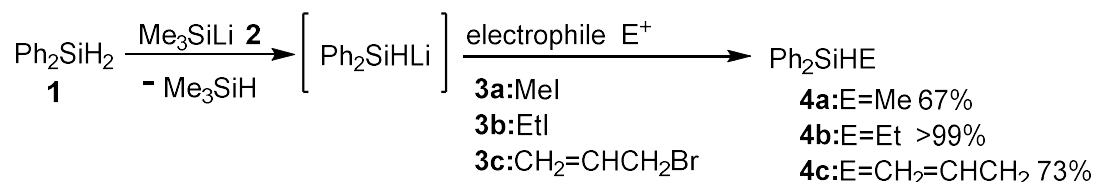
シリルリチウム塩基によるシランからの脱プロトン化反応

(1岐阜院自然科技, 2岐阜院工) ○伊藤 昇熙¹・高森 敦志²・成瀬 有^{1,2}Deprotonation of silane with silyllithium bases (¹*Department of Materials Chemistry and Processing, and* ²*Department of Chemistry and Biomolecular Science, Gifu University*)
○Syoki Ito,¹ Atsushi Takamori,² Yuji Naruse^{1,2}

Deprotonation from silanes is still a challenging venture. Previous reports show that additional silyl substituent(s), which is capable of the negative hyperconjugation, or intramolecular chelating group(s) should be necessary for successful deprotonation. Furthermore, Kira reported deprotonation of diphenylsilane was failed with LDA or tBuLi, only to afford the corresponding substituted products. We have succeeded in deprotonation from diphenylsilane by use of bulky phenylsilyllithiums, and found that the resulting silyl anions can react with an electrophile to introduce a substituent. The yields were considerably improved by use of trimethylsilyllithium as base.

Keywords : Deprotonation of silane; silyllithiums; Introduction of a substituent; Electrophiles

吉良らは、嵩高く強塩基性の t-BuLi や LDA を用いてジフェニルシランからの脱プロトン化を試みたが、求核置換した生成物のみが得られたと報告している。¹⁾ それに対して我々は嵩高いフェニルシリルリチウム反応剤を塩基として用いることで求核置換反応を抑制し、モノシランからの脱プロトン化、および、引き続き求電子剤との反応による置換基の導入に成功している。²⁾ しかし、収率の点では不十分であった。今回、理論計算によるシミュレーションの結果から、pKa がより低いトリメチルシリルリチウムを用いることで収率の劇的な改善を達成したので報告する。



THF 中ジフェニルシラン **1** に、0 °C で別途調製したトリメチルシリルリチウム **2** の THF 溶液 1.2 当量を塩基として作用させ、引き続き求電子剤であるヨードメタン **3a** を 1.3 当量加えることでメチル化した。その結果 67% の収率で期待したジフェニルメチルシラン **4a** を得ることができた。求電子剤としてヨードエタン **3b** を用いた場合には、ほぼ定量的にジフェニルエチルシラン **4b** を得ることができた。

参考文献

(1) Iwamoto, T.; Okita, J.; Kabuto, C.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 11604. (2) 伊藤昇熙、高森敦志、成瀬有 第 100 回日本化学会春季年会 2020 年 3 月, 野田, 1H2-42; 伊藤昇熙、高森敦志、成瀬有 第 47 回典型元素化学討論会 2020 年 12 月, オンライン, P-22.

電子アクセプター部位として[Ru(bpy)₃]を有するルテニウム-アクア錯体の合成と酸化還元挙動

(立教大理) ○森田 悠斗・中菌 孝志・和田 亨

Synthesis of a Ruthenium-aqua Complex Incorporating [Ru(bpy)₃] as an Electron Acceptor Site and Its Redox Behavior (*Rikkyo University*) ○Yuto Morita, Takashi Nakazono, Tohru Wada

Water splitting by sunlight irradiation has been attracting attention as one of the solutions to environmental and energy problems. Water oxidation, which is the half reaction of water splitting, requires four-electron transfer at relatively high potential ($E^0 = 1.23$ V vs. NHE, pH = 0). Development of high-efficient water oxidation catalyst, therefore, is an important issue to realize photocatalytic water splitting. In this study, we synthesized a ruthenium-aqua complex with bbpaq (1,8-bis(bipyridylphenyl)anthraquinone) incorporating [Ru(bpy)₃]²⁺ as an electron acceptor, [$\{Ru(bpy)_2\}\{Ru(tpy)(OH_2)\}(bbpaq)\}^{4+}$] (**1**)⁴⁺. In this paper, we report the details of redox behavior of **1**⁴⁺ and its catalytic activity for water oxidation.

Keywords : Ruthenium Complex; Redox Behavior; Electrochemistry

環境・エネルギー問題の解決策の一つとして水に太陽光を照射することで水素と酸素に変換する水の完全分解が注目されている。その半反応である水の酸化反応は 1.23 V vs. NHE (pH = 0) という比較的高い電位で、四電子移動を必要とするため、高活性な触媒が求められている¹。本研究では水の酸化触媒として知られる [Ru(tpy)(bpy)(OH₂)]²⁺ に²、電子アクセプター部位として [Ru(bpy)₃]²⁺ を新規二核化配位子 1,8-ビス(ビピリジルフェニル)アントラキノン (bbpaq) を用いて組み込んだ [$\{Ru(bpy)_2\}\{Ru(tpy)(OH_2)\}(bbpaq)\}^{4+}$] (**2**)⁴⁺, 図 1) を合成し、電気化学挙動および水の酸化反応に対する触媒活性の評価を行った。

新規架橋配位子 bbpaq と [Ru(bpy)₂(CO₃)] を反応させた後、[Ru(tpy)Cl₃] を反応させることでクロリド錯体を合成した。続いて AgClO₄ を作用させることで目的のアクア錯体 **1**(ClO₄)₄ を合成した。pH = 8 のホウ酸緩衝液中で **1**⁴⁺ の CV を行ったところ、1.22 V (vs. SCE) から水の酸化に由来する触媒電流が観測された(図 2)。当日は **1**(ClO₄)₄ の酸化還元挙動および触媒活性の詳細を報告する。

【参考文献】

1. H. Inoue et. al., *ChemSusChem* **2011**, 4, 173-179.
2. S. Masaoka, K. Sakai, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 182-183.

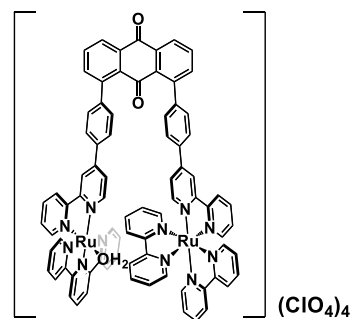


図 1. **1**(ClO₄)₄ の構造

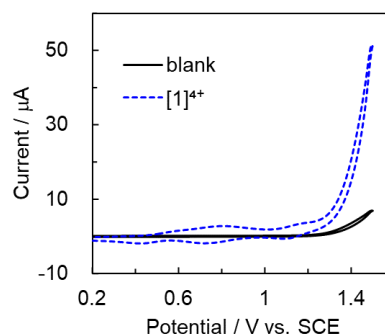


図 2. pH = 8 ホウ酸緩衝液中における **1**(ClO₄)₄ の CV

(+)-カンファール酸を配位子とするホモキラル配位高分子の金属電極上への電気化学的析出

(東理大理¹) ○海野 竜馬¹・貞清 正彰¹

Electrodeposition of a homochiral coordination polymer with (+)-camphoric acid ligands on metal electrodes (¹*Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science*) ○Ryuma Umino,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Coordination polymers are porous solids constructed through self-assembly of metal ions and organic linkers. They are expected to be applied as catalysts or catalytic support materials because of their excellent designability and high surface area¹⁾. However, there are few reports on catalytic electrodes coated by coordination polymers. In this research, we newly prepared a composite metal electrode modified with a homochiral coordination polymers by electrochemical method.

We focused on a homochiral coordination polymer, [Pb(cam)·H₂O] (Pb-MOF), which consists of (+)-camphoric acid (H₂cam) and Pb (II) ions²⁾. Composite metal electrode with Pb-MOF was prepared using a solution of (+)-camphoric acid dissolved in a mixed solvent of water, ethanol, triethylamine, and nitric acid. Pb foils were immersed in the solution as the anode and cathode. Electrochemical deposition of the homochiral coordination polymer on the Pb foil was carried out by applying a constant current. The materials deposited on the electrodes were characterized using X-ray powder diffraction. The surface structures of the electrodes were observed using scanning electron microscope. We found that the Pb-MOF was successfully deposited on the anode side and that the amount of Pb-MOF depended on the deposition time.

Keywords : Coordination polymer; Homochiral; Electrodeposition

配位高分子は金属イオンと架橋配位子が自己集積することで形成される多孔性の固体であり、優れた構造設計性や高い比表面積を持つことから、触媒や触媒担体としての応用が期待されている¹⁾。一方で、配位高分子を電極触媒として用いることを指向した研究例は未だ少なく、中でも、ホモキラルな配位高分子を金属上に修飾した金属-ホモキラル配位高分子複合電極に関する研究はほとんど報告されていない。本研究では、金属-ホモキラル配位高分子複合電極の作製法として、電気化学的析出法を用いることにより、新たな金属-ホモキラル配位高分子複合電極の作製を行った。

析出させるホモキラル配位高分子として、(+)-カンファール酸(H₂cam)および鉛(II)イオンからなるホモキラル配位高分子[Pb(cam)·H₂O] (Pb-MOF)に着目し²⁾、(+)-カンファール酸、水、エタノール、トリエチルアミン、および硝酸の混合溶液に鉛板を両極として浸漬し、加熱しながら一定の電流を流すことにより、鉛板上にPb-MOFの電気化学的析出を行った。電極上に析出した物質は粉末 X 線回折により同定し、電極表面を走査電子顕微鏡により観察した。その結果、電流印加後の陽極側に Pb-MOF が析出することがわかり、その析出量は電析時間に依存することがわかった。

1) J. Y. Lee, O. K. Farha et al., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1450.

2) Y. X. Tan, F. A. Meng et al., *J. Mol. Struct.* **2009**, 928, 176.

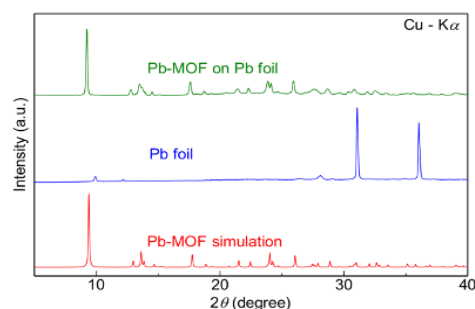


図 1. 鉛板と Pb-MOF 修飾後の鉛板 XRPD パターン

オリゴシリル配位子を持つ第 8・10 族金属錯体の合成

(東大院工¹・東大生研²・JST さきがけ³) ○梅原慶彦¹・砂田祐輔^{1,2,3}

Synthesis of Group 8 and 10 Transition Metal Complexes Bearing Oligosilyl Ligands

(¹*School of Engineering, and* ²*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo,* ³*JST PRESTO*) ○Yoshihiko Umehara¹・Yusuke Sunada^{1,2,3}

Our research group has established the synthetic methodology of transition metal clusters by the sequential insertion of the metal species into the Si-Si bonds of oligosilanes. An advantage of this method is that the structure of obtained metal clusters as well as the number of metal atoms in a cluster molecule can be finely designed by tuning the structure of oligosilanes as well as the number of Si-Si bonds. According to this method, we have recently described the synthesis of a series of group 10 metal clusters, for instance, Pd₄ or Pd₁₁ clusters can be facilely constructed by the reactions of Pd(CN^tBu)₂ with Si₄(ⁱPr)₈ or bicyclic ladder polysilane.¹⁾ In addition, Pd₆ cluster having unique edge-sharing tetrahedron structure have also been synthesized by the reaction of Pd(CN^tBu)₂ with Ph₂ClSi-SiClPh₂.²⁾

In this presentation, we wish to report the synthesis of Ru and Pt complexes having oligosilyl ligands consisting of multiple Si-Si bonds. First, we focused on the use of silyl dianion to introduce the silyl ligand via salt metathesis, thus reactions of silyl dianion with transition metal halide were performed. Second, treatment of oligosilane bearing two Si-H groups with low valent metal species was performed to synthesize the corresponding metal-disilyl complexes. Details including the molecular structure of the obtained complexes will also be presented.

Keywords : ruthenium; platinum; organosilyl ligands; oligosilyl ligands;

当研究室では最近、複数の Si-Si 結合を持つ有機ケイ素化合物を鋳型分子として用い、Si-Si 結合への金属種の挿入を利用した金属クラスター合成法を開発している。本手法では、生成物のクラスターの構造ならびに金属数が、鋳型分子の構造と Si-Si 結合の数で規定されるため、選択的に目的のクラスターが合成できるという特徴を有する。本手法に基づき最近、Pd(CN^tBu)₂ と Si₄(ⁱPr)₈ もしくは 2 環式ラダーポリシランとの反応による Pd₄ 核もしくは Pd₁₁ 核クラスターの合成¹⁾や、Ph₂ClSi-SiClPh₂ との反応による、辺共有四面体構造を持つ Pd₆ 核クラスターの合成に成功している。

本研究では、オリゴシラン骨格へ金属種を事前導入した金属錯体の合成と、引き続くクラスター構築による含異種金属クラスターの合成を指向し、オリゴシリル部位を持つ第 8・10 族金属錯体の合成を行った。まず、直鎖状シラン (SiMe₃)₃SiSiMe₂SiMe₂Si(SiMe₃)₃ から発生させたシリルジアニオンを用い、金属ハライドとの反応から、対応するオリゴシリル錯体の合成を検討した。また、分子内に 2 つの Si-H 基を有するオリゴシランを用い、低原子価金属前駆体との反応による、Si-H への酸化的付加を経由したオリゴシリル錯体の合成も検討したので併せて報告する。

References:

- 1) a) Y. Sunada, R. Haige, K. Otsuka, S. Kyushin, H. Nagashima, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 3014; b) C. Yanagisawa, S. Yamazoe, Y. Sunada, *ChemCatChem* **2020** in press.
- 2) Shimamoto, K.: Sunada, Y. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3761-3765.

トリス(*N*-ヘテロ環カルベン)ピンサー型ロジウム(III)錯体の合成と触媒能

(名工大院工) ○堀口恭平・柳生剛義

Synthesis and catalytic activity of tris(*N*-heterocyclic carbene) pincer-type rhodium(III) complex (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○ Kyohei Horiguchi, Takeyoshi Yagyu

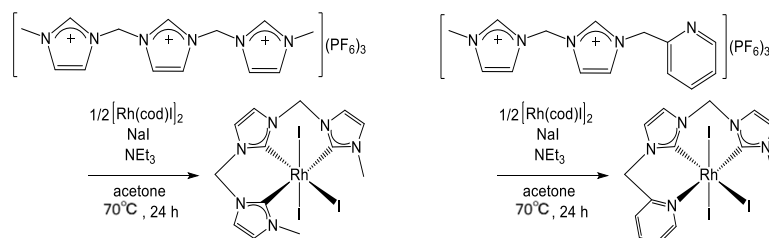
The *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands have recently attracted attention as one of the useful supporting ligands to give stable complexes by forming strong bonds with metal centers. Various tridentate NHC complexes have been reported due to their additional stability and high catalytic activity. However, there is only one report for the tridentate tris(NHC) pincer-type complex, which has palladium(II) center.¹⁾ Thus, the details of its chemical properties and catalytic activity have not been clarified.

In this study, a tris(NHC) ligand precursor in which each imidazolium ring is connected by a methylene chain and an analogous tridentate ligand precursor having a pyridyl group instead of a terminal imidazolium ring were prepared. The corresponding rhodium(III) complexes were synthesized according to a modified procedure described in the literature.²⁾ Their catalytic activities were investigated in the hydrogen transfer reaction.

Keywords : Rhodium complex; *N*-heterocyclic carbene; Homogeneous catalyst; Tridentate ligand

N-ヘテロ環カルベン配位子(NHC)は、金属と強固な結合を形成し、安定な錯体を与える有用な支持配位子の一つとして近年注目されており、キレート効果による更なる安定性と反応活性の高さから、これまでに種々の三座 NHC 錯体が報告されている。しかし、三座トリス(NHC)ピンサー型錯体の合成例は、中心金属にパラジウムを用いた一件しかないため¹⁾、その化学的特性や触媒活性の詳細は明らかになっていない。

そのため、本研究は三座 NHC ロジウム錯体の合成及び、特性の評価を目的とした。初めに、各イミダゾリウム環をメチレン鎖で結合させたトリス(NHC)配位子前駆体と、末端のイミダゾリウム環を一つピリジン環に置換した三座配位子前駆体を合成した。次に、二座ロジウム(III)錯体の合成法²⁾を参考にしたスキームにより、それぞれの配位子前駆体に対応するロジウム(III)錯体を新規に合成した。それらを移動水素化反応に適用し、触媒能の比較・検討を行った。



1) T. A. P. Paulose, S.-C. Wu, J. W. Quailb, and S. R. Foley.; *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 15, 37-39.

2) L. Yang, A. Krüger, A. Neels, and M. Albrecht.; *Organometallics*. **2008**, 27, 3161–3171

Ni-S 結合を持つ新規 6 核クラスターの合成

(関西学院大理工¹・JST さきがけ²) ○中谷 侑華¹・鎌倉 吉伸¹・脇谷 拓真¹・濱野 遼¹・小南隼人¹・田中 大輔^{1,2}

Synthesis of a Novel hexanuclear Cluster Containing Ni-S Bonds

(¹*School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ²*JST PRESTO*) ○Yuka Nakatani,¹ Yoshinobu Kamakura,¹ Takuma Wakiya,¹ Ryo Hamano,¹ Hayato Kominami,¹ Daisuke Tanaka^{1,2}

Metal-organic frameworks (MOFs) composed of multinuclear structures at their nodes exhibit interesting properties such as luminescence and catalytic activity. On the other hand, MOFs whose nodes are constructed from sulfur atoms have been reported as the unique semiconductive materials. In this study, we synthesized a novel Ni hexanuclear complex, $[\text{Ni}_6(\text{Httc})_6(\text{EtOH})_6] \cdot 6\text{EtOH}$, complex **1**; where H_3ttc = trithiocyanuric acid (Figure 1.a) by solvothermal reaction with ethanol solvent, and crystal structure was determined. Crystal structure of complex **1** showed that six EtOH coordinate to Ni ions (Figure 1.b). We demonstrated MOF synthesis using complex **1** as a precursor of nodes because EtOH can be replaced with another donor ligands.

Key words; Metal-organic framework, multinuclear complex

節に多核構造を有する金属—有機構造体(MOF)は発光や触媒能など興味深い物性を示すために注目されている多孔性の材料である。また近年、硫黄を配位元素として有する MOF は半導体特性など特異な電子物性の発現が報告されている。我々はこれまで硫黄系配位子を用いることで光触媒として応用可能な MOF の開発に成功している。本研究では Ni イオンと硫黄系配位子としてトリチオシアヌル酸(H_3ttc) (Figure 1.a)を用いてエタノール溶媒でソルボサーマル法で合成を行ったところ新規の錯体 $[\text{Ni}_6(\text{Httc})_6(\text{EtOH})_6] \cdot 6(\text{EtOH})$, **1** の合成に成功し、結晶構造決定にも成功した。錯体 **1** は6つの核を持つ構造であり、合成溶媒であるエタノールが配位していた (Figure 1.b)。この錯体はエタノールを架橋配位子と置換することによって MOF への誘導が可能であると示唆される。そのため錯体 **1** を前駆体として窒素系架橋配位子を用いた MOF 合成の検討も併せて行った。

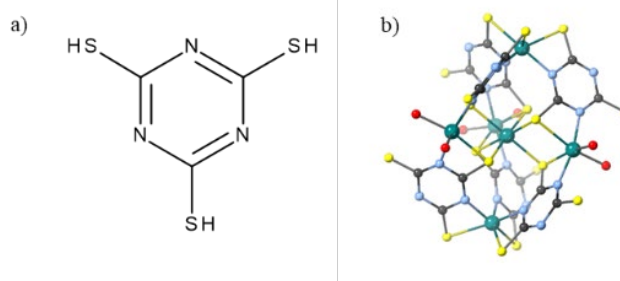


Figure 1. a) H_3ttc b) 錯体 **1** の結晶構造

磁性イオン液体の合成および教材化に関する研究

(香川大院教育¹・香川大教育²) ○久保 孝介¹、高木 由美子²

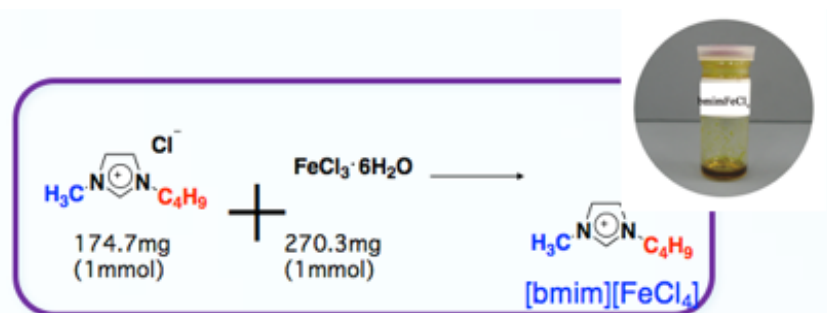
Studies on the Synthesis and Teaching Materials of the Magnetic Ionic Liquids (¹Graduate School of Education, Kagawa University, ²Faculty of Education, Kagawa University)

○Kousuke Kubo¹, Yumiko Takagi²

The magnetic ionic liquid can be synthesized from the ionic liquid from previous studies in our laboratory. I was synthesized magnetic ionic liquid corresponding to the ionic liquid of each and stirred at a rate of equimolar Metal salts and the ionic liquid. Ionic liquid. The ionic liquid was prepared by direct mixing of anhydrous FeCl₃ and [bmim][Cl] in an Ar-atmosphere. In our laboratory, we focused it is considered a ferromagnetic material and can be synthesized, for the synthesis of magnetic ionic liquid containing iron salts. These magnetic ionic liquid and ionic gel are expected to become a new class of materials with potential further educational applications.

Keywords : *Ionic Liquids; Teaching Materials; Ionic Liquid 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。



- 1) Review. C. Biao, L. Quan, Z. Baozhong, *Progress in Chemistry*, **2012**, 24, 225-234.
- 2) J. Wang, H. Yao, Y. Nie, L. Bai, X. Zhang, J. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 3776-3782.
- 3) Y. Takagi, Y. Kusunoki, Y. Yoshida, H. Tanaka, G. Saito, K. Katagiri, T. Oshiki. *Aust. J. Chem.*, **2012**, 65, 1557-1560.

M_nL_{2n} 型巨大球状錯体の自己集合における未踏構造探索

(東大院工¹・分子研²) ○原 智章¹・堂本 悠也¹・佐藤 宗太¹・藤田 誠^{1,2}

Exploration of Unprecedented M_nL_{2n} Gigantic Coordination Polyhedra

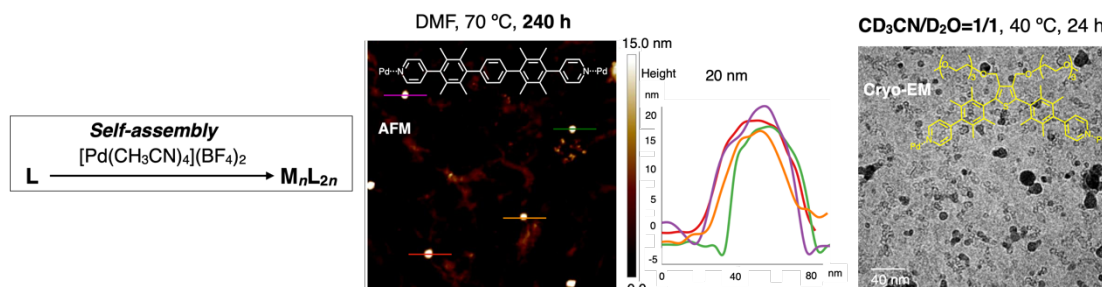
(¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo; ²Institute for Molecular Science)

○Tomoaki Hara,¹ Yuya Domoto,¹ Sota Sato,¹ Makoto Fujita^{1,2}

Self-assembly of bent bidentate ligands (L) and Pd^{2+} (M) affords M_nL_{2n} -type spherical complexes. It has been elucidated that the final structure of M_nL_{2n} depends on the bent angle and flexibility of the ligands. In this research, we have investigated modification of the core skeleton and spacer of the ligand. As a result of complexation of a benzene-cored ligand **1** and Pd^{2+} under relatively long heated conditions, the formation of an unprecedented discrete structure (15-20 nm of diameter) was observed by AFM imaging. Additionally, we are investigating application of Cryo-EM techniques, which have been developed mainly for structure determination of large proteins, to structure elucidation of our artificial gigantic assemblies. By introducing hydrophilic chains into a known $M_{30}L_{60}$ complex, the dispersibility of the complex particles was improved, and a part of the spherical shell of the complex was three-dimensionally modeled.

Keywords : Self-assembly; Spherical complex

折れ曲がった二座配位子(L)と二価パラジウムイオン(M^{2+})の自己集合においては、配位子の折れ曲がり角度 θ および骨格の柔軟性により、形成される M_nL_{2n} 型球状錯体の組成が規定されることが明らかとなっており、これまでに 4 価の拡張 Goldberg 多面体に属する $M_{48}L_{96}$ 錯体までの構造決定に成功している¹⁾。本研究では、配位子の中心骨格およびスペーサーの改変を検討する過程において、 θ を最大限拡張したベンゼンをコアとする配位子 **1** と Pd^{2+} との自己集合について長時間観測を行った結果、直径 20 nm に迫るディスクリートの錯体構造が形成されることが AFM により観察された。また、これら未踏巨大錯体の構造解明のため、従来の NMR や X 線回折測定に加えて、タンパク質をターゲットとして急速に発展してきたクライオ電子顕微鏡の観察技術の適用を試みている。既知の $M_{30}L_{60}$ 錯体²⁾に親水性部位を導入した配位子を用いることによって、錯体の分散性が向上し、球状錯体の骨格の一部を 3 次元的にモデル化することができた。



1) M. Fujita et al. *Nature* **2016**, 540, 563-566; 2) M. Fujita et al. *Chem* **2016**, 1, 91-101.

新規混合金属—硫黄クラスター $(C_5H_4R)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ (R = H, Me)の合成と性質

(福島大共生システム理工¹⁾ ○大内 壮人¹・猪俣 貴紀・高瀬 つぎ子¹・猪俣慎二¹
 Synthesis and property of new mixed-metal sulfur clusters $(C_5H_4R)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ (R = H, Me) (¹*Faculty of Symbiotic System Science, Fukushima University*) ○Akito Ouchi,¹ Takanori Inomata, Tsugiko Takase,¹ Shinji Inomata¹

Mixed-metal clusters are expected as a unique catalysis showing synergy effect by using different metals. The clusters containing both iron and molybdenum atoms supported by sulfur ligands are important because they can be model compounds of nitrogenase. We report here synthetic methods and structures of new mixed-metal sulfur clusters containing a $Fe_2Mo_2S_4$ core. The cluster $(C_5H_5)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ was obtained in 17% yield by thermal coupling of diiron complex $Fe_2S_2(S_2C_2Ph_2)_2$ ¹⁾ and dimolybdenum complex $(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_6$ in the presence of elemental sulfur in refluxing mesitylene for 17 h.

The cluster has a distorted cubane type $Fe_2Mo_2S_4$ core with five metal-metal bonds (2.785-2.805 Å) as shown in the figure. Only iron-iron distance is long, indicating the absence of metal-metal interaction (3.278 Å). These bonding features consistent with the result of the molecular orbital calculation for cubane type clusters and the number of skeletal electrons (62e cluster) occupying the molecular orbitals.^{2,3)} The similar mixed-metal cluster with C_5H_4Me ligands instead of C_5H_5 ligand was also prepared by the thermal coupling reaction.

Keywords : iron; molybdenum; mixed-metal cluster

混合金属クラスターは、異なる金属同士の共同効果により特異な触媒作用が期待される化合物である。中でも鉄とモリブデンを含む混合金属—硫黄クラスターは、ニトロゲナーゼのモデル化合物として重要である。今回、硫黄架橋ジチオレン鉄二核錯体、モリブデンカルボニル二核錯体および硫黄との熱反応によって、新規混合金属—硫黄クラスターの合成に成功し、構造を決定したので報告する。

$Fe_2S_2(S_2C_2Ph_2)_2$ ¹⁾ $(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_6$ および硫黄をメシチレン中、窒素下で17時間加熱還流させると二核錯体同士のカップリングが起こり、新規混合金属—硫黄クラスター $(C_5H_5)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ が17%の収率で得られた。図に $Fe_2Mo_2S_4$ 骨格の構造を示す。図のように骨格は歪んだキューバン型で、その中に5本の金属間結合がある(2.785-2.805 Å)。鉄原子間距離だけは長く、結合はない(3.278 Å)。この結合次数はキューバン型クラスターの分子軌道へのクラスター電子(62 電子)の占有状況からの予測と一致している。^{2,3)}なお、 C_5H_4Me 配位子を含む場合でも同様なクラスターが得られている。

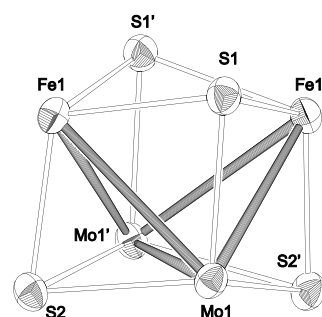


図 骨格部分の構造

1) Schrauzer, G. N.; Mayweg, V. P.; Finck, H. W.; Heinrich, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4606.

2) Venturelli, A.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4824.

3) Harris, S *Polyhedron* **1989**, *8*, 2843.

キレート型ビス(フェノキシド)配位子を用いたジルコニウムおよびハフニウム錯体の合成

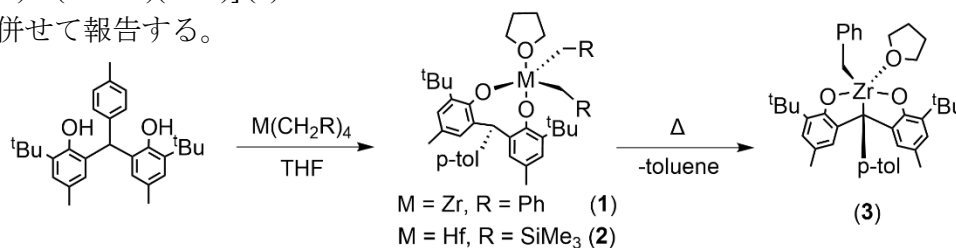
(東京工業大学理¹) ○小島 拓・大口 真慧・石田 豊・川口 博之
 Synthesis of Zirconium and Hafnium Complexes with Chelating Bis(phenoxide) Ligands
 (Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology) ○Taku Kojima, Masato Ohguchi,
 Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

Phenoxide derived multidentate ligands are useful frameworks for stabilizing a variety of reactive transition metal species. We have found that the methine-linked triphenoxide ligand is capable of supporting early transition metals. Here we present the synthesis of zirconium and hafnium complexes bearing the 2,2'-(phenylmethylene)bisphenoxide ligand [OO]²⁻. Treatment of Zr(CH₂Ph)₄ with H₂[OO]₂ in a 1:1 molar ratio in THF gave [(OO)Zr(CH₂Ph)₂(THF)] (**1**). The similar reaction of Hf(CH₂SiMe₃)₄ afforded [(OO)Hf(CH₂SiMe₃)₂(THF)] (**2**). The X-ray structures of these complexes reveal a five-coordinate metal center in a trigonal bipyramidal geometry with the axial positions occupied by a THF molecule and one phenoxide oxygen of the bidentate [OO] ligand. Within the O–M–O chelate ring, the methine group and the metal center are brought into relatively close proximity, which could facilitate C–H activation. When the toluene solution of the Zr complex **1** was heated at 80 °C, C–H activation took place to generate [(OCO)Zr(CH₂Ph)(THF)] (**3**).

Keywords : Phenoxide Ligand; Zirconium; Hafnium

多座フェノキシド配位子は反応活性な金属錯体の補助配位子として広く用いられている。我々は、メチン炭素が架橋した三脚型フェノキシド配位子をもつ前周期遷移金属が特異な反応性を示すことを明らかにしている。今回、フェニルメチレンが架橋したビス(フェノキシド)配位子[OO]²⁻を用いたジルコニウムおよびハフニウム錯体の合成を報告する。

ジルコニウム錯体 Zr(CH₂Ph)₄ と H₂[OO] を 1:1 の割合で THF 中反応させると [(OO)Zr(CH₂Ph)₂(THF)] (**1**) が生成した。同様に、Hf(CH₂SiMe₃)₄ を用いることにより、類似のハフニウム錯体 [(OO)Hf(CH₂SiMe₃)₂(THF)] (**2**) が得られた。X 線構造解析の結果、中心金属は三方両錐構造をとることが明らかになった。[OO]配位子はキレート配位子として金属に結合しており、O–M–O キレート環構造のフェニルメチレン架橋部位の水素原子は金属近傍に存在している。ジルコニウム錯体 **1** では、この架橋部位で C–H 結合活性化が容易に進行する。例えば、トルエン溶液を 80 °C で加熱すると [(OCO)Zr(CH₂Ph)(THF)] (**3**) が得られた。発表では、これら錯体とイソシアニドとの反応も併せて報告する。



アニオン性チタン窒素錯体とハロゲン化アルキルの反応

(東工大院理) ○貞金 輝久・中西 勇介・石田 豊・川口 博之

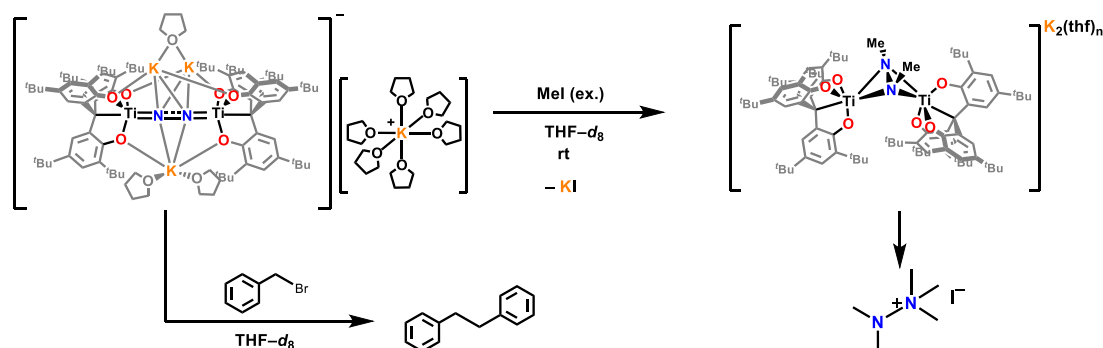
Reactions of an Anionic Titanium Dinitrogen Complex with Alkyl Halides

(Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology) ○Teruhisa Sadakane, Yusuke Nakanishi, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

Functionalization of coordinated N_2 to form new N–C bonds is one approach to generate nitrogen-containing molecules directly from N_2 . We previously reported that the dinuclear titanium anion with an end-on bridging N_2 ligand undergoes insertion of CO_2 into the Ti–N bonds to yield the tricarboxylated hydrazine. Here we present the reaction of the anionic ditanium dinitrogen complex with alkyl halides. Treatment of the anionic ditanium N_2 complex with excess iodomethane at room temperature readily yielded the 1,2-dimethylhydrazido complex. The X-ray structure revealed that the product consists of two titanium metals bridged by a side-on hydrazido ligand. Upon prolonged stirring, further methylation proceeded to afford the hydrazinium salt $[N_2Me_5]I$. The similar reaction with benzyl bromide produced dibenzyl, where no alkylation of the coordinated dinitrogen was observed.

Keywords: Dinitrogen Complex; Hydrazido Complex; Titanium; N_2 Functionalization

金属錯体の N_2 配位子での N–C 結合形成は、窒素分子を含む窒素化合物へ直接変換する手法として興味深い。我々は以前に、end-on 型 N_2 配位子が架橋したアニオン性二核チタン錯体と二酸化炭素を反応させると、Ti–N 結合への CO_2 の挿入が進行し、トリカルボキシ化ヒドラジンが生成することを見出した。本報告では、アニオン性チタン窒素錯体とハロゲン化アルキルとの反応について述べる。チタン窒素錯体と過剰のヨードメタンを室温で反応させると、1,2-ヒドラジド錯体が得られた。X 線構造解析より、ヒドラジド配位子が 2 つのチタン金属間を end-on 型で架橋した二核構造をもつことが明らかになった。反応時間を長くすると、さらにメチル化が進行し、ヒドラジニウム塩 $[N_2Me_5]I$ が生成した。一方、臭化ベンジルを用いた反応では、ジベンジルが生成し、 N_2 配位子での N–C 結合の形成は観測されなかった。



MOF 合成への応用を志向したジスルフィド結合を構造中に持つ多量体の合成

(関西学院大理工¹・JST さきがけ²) ○稲石陽斗¹・濱野 遼¹・鎌倉 吉伸¹・脇谷 拓真¹・小南隼人¹・田中 大輔^{1,2}

Synthesis of Polymers with Disulfide Bonds for MOF synthesis (¹ *School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ² *JST PRESTO*) ○Akito Inaishi,¹ Ryo Hamano,¹ Yoshinobu Kamakura,¹ Takuma Wakiya,¹ Hayato Kominami,¹ and Daisuke Tanaka^{1,2}

Metal-organic frameworks (MOFs) composed of metal ions and ligands have attracted attentions as multifunctional materials. Particularly, The MOFs with metal-sulfur bonds in (S-MOFs) are applied to catalysts and semiconductors. However, S-MOFs are generally hard to crystallize because of rapid precipitation. Therefore the reports about crystal structure of S-MOFs have been limited. One of the reported strategies to improve the crystallinity of S-MOFs is cleavage of disulfide bonds, while there are no examples of using polymer as ligands. In this study, we first attempted to synthesize a polymer having disulfide bonds from monomer thiol ligands for use in S-MOF synthesis (Figure 1).

Keywords: *polymer, disulfide bond, crystal*

金属イオンと配位子からなる金属-有機構造体(MOFs)は多機能性材料として注目されている。中でも、硫黄を配位元素とする金属-有機構造体(S-MOF)は、触媒や半導体への応用が期待されている。しかし S-MOF 合成では、結晶化が困難であることが知られており、報告例が少ない。近年、配位子中のジスルフィド結合を徐々に開裂させ金属と反応させることで結晶化の速度をコントロールし、結晶性を向上させるという手法が報告されている。一方で、これまで報告された結合開裂を伴う合成法において配位子として多量体を用いた例はない。本研究では、4,4'-チオビスベンゼンジチオール(tbbt)¹⁾及び 1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジチオール (tadt) といった硫黄系配位子を高分子化することでジスルフィド結合を持つ多量体を合成し(図 1)、これらを用いて、MOF への合成を試みた。

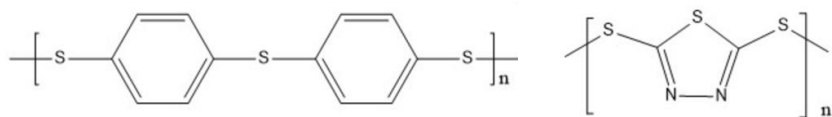


図1, tbbt polymer(左) 及び tadt polymer(右)の構造式

1) Polyphenyl polysulfide: a new polymer cathode material for Li-S batteries, Pengfei Sang, Yubing Si and Yongzhu Fu, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 4857--4860

機械学習を用いた Bi-S 結合を持つ新規 MOFs 合成条件の探索

(関西学院大学理工¹ JST さきがけ²)○柴原大樹¹ 鎌倉吉伸¹ 脇谷拓真¹ 小南隼人¹ 田中大輔^{1,2}

Machine-Learning-Assisted Exploration of Synthesis Condition of Novel MOFs Containing Bi-S Bonds (¹*School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ²*JST PRESTO*)○ Hiroki Shibahara,¹ Yoshinobu Kamakura,¹ Takuma Wakiya,¹ Hayato Kominami,¹ Daisuke Tanaka,^{1,2}

Metal-organic frameworks (MOFs) have attracted much attention as multifunctional materials. MOFs with sulfur-based ligands (S-MOFs) are expected to display the photocatalytic and semiconducting properties. In this study, we attempted to synthesize novel S-MOFs composed of Bi³⁺ ion, and used machine learning technics to optimize the synthesis conditions. We synthesized Bi-S-MOFs under solvothermal conditions, and obtained powder samples. We evaluated the products by powder X-ray diffraction (PXRD) measurements, and automatically classified the patterns by cluster analysis. In addition, the relationship between the classification and the synthesis conditions was evaluated by decision tree learning to analyze the dominant factors in the synthesis. It is confirmed that PXRD pattern from novel unknown phase appeared under reaction temperature below 80°C and starting material concentrations above 300 mM (Figure. 1). We have demonstrated that cluster analysis and decision tree analysis are useful to explore synthesis conditions for novel MOFs.

Keywords: Metal-Organic Frameworks, Machine Learning, Sulfur-based ligands, Bismuth

金属-有機構造体(MOFs)は優れた細孔特性を持つ材料として注目されている。酸素系配位子を用いた MOFs の多くは絶縁体になってしまうのに対し、硫黄を配位元素として有する MOF は光触媒特性や半導体特性を示すことが報告されており、興味深い特性が期待できるが、その報告例は少ない。本研究では Bi³⁺イオンと硫黄系配位子から成る新規 MOFs の合成を試み、合成条件の最適化に機械学習の手法を用いた。合成物の評価を粉末 X 線回折測定、回折パターンの自動分類をクラスター分析で行い、その分類と合成条件の関係を決定木学習により評価し、合成における支配因子の解析を行った(Figure1)。決定木学習により、Bi の出発物質の種類によって生成物が異なることが確認できた。また、未知相は反応温度が 80 °C未満及び出発物質の金属濃度が 300 mM 以上の条件下で確認されることが明らかになった。このようにクラスタリング分析と決定木を組み合わせることで、効率的な合成条件探索を行うことが可能となることを実証した。

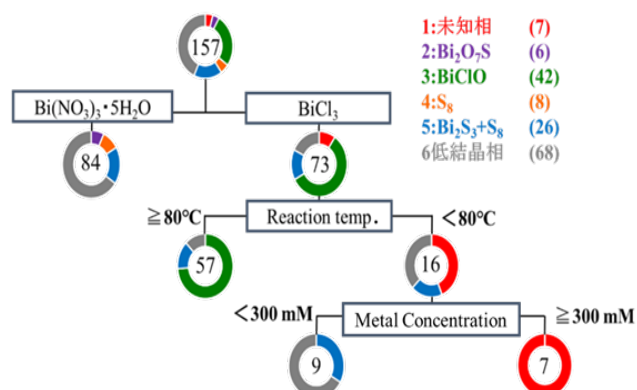


Figure 1. 157 条件に対して作成した決定木

Low-Valent First-Row Transition Metal Complexes Featuring Vanadocene or Chromocene Bisamides

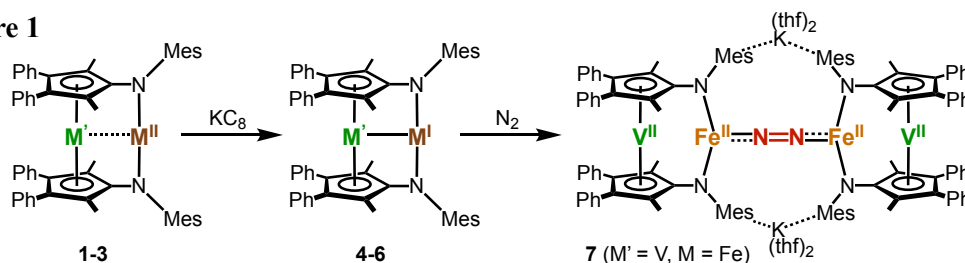
(¹Graduate School of Science, Osaka University, ²Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Hinano Kusunose,¹ Tsubasa Hatanaka,¹ Hiroyuki Kawaguchi,² Yasuhiro Funahashi¹

Keywords: Dinitrogen activation; Arylamide ligand; Metallocene

A number of dinitrogen complexes of iron have been thus far prepared while only a few research groups have reported significant N-N bond weakening ($N-N > 1.16 \text{ \AA}$) of dinitrogen moiety. As a representative example, Holland group has achieved reduction of iron β -diketiminate complexes to provide dinitrogen complexes with N-N bond lengths of 1.215(6)-1.257(8) $\text{\AA}$ ^[1]. To achieve more effective activation of dinitrogen, we employed metallocene bisamide ligands, in which 1) the amide groups make the metal center electron-rich and 2) metallocene units would slightly stabilize a reduced state of the metal center through a metal-metal interaction. We report synthesis and reductions of iron and cobalt complexes derived from 1,1'-bis(arylamide)vanadocene and chromocene ligands. Reduction of the vanadium-iron complex was found to result in formation of a three-coordinate dinitrogen complex, where the N-N bond length lies in the longest category of the reported values^[2].

The VFe complex **1**, VCo complex **2**, and CrFe complex **3** were isolated from the reactions of the corresponding MCl_2 ($M = Fe, Co$) with the metallocene bisamide ligands which were obtained from the reaction of N-(cyclopentadienyl)amide and $M'Cl_2$ ($M' = V, Cr$) (Fig. 1). X-ray crystallography showed the V-Fe distance of 2.6373(3) $\text{\AA}$ and the V-Co distance of 2.6443(7) $\text{\AA}$, indicative of bonding interactions between two metal centers in the complexes **1** and **2**. Addition of KC_8 to the complexes **1-3** under argon atmosphere provided Fe(I) and Co(I) products **4-6**, respectively. Surprisingly, under 1 atm of N_2 , the complex **4** was converted to the complex **7**, where two iron centers bind to the molecular dinitrogen in end-on fashion. The N-N bond distance of 1.208(5) $\text{\AA}$ is comparable to the reported values for $N=N$ double bonds.

Figure 1



[1] P. L. Holland *et al.*, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 2960-2968; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 756-769; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9222-9223.

[2] T. Hatanaka, H. Kusunose, H. Kawaguchi, Y. Funahashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1449-1455.

二窒素架橋オキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体二量体の電解スペクトル

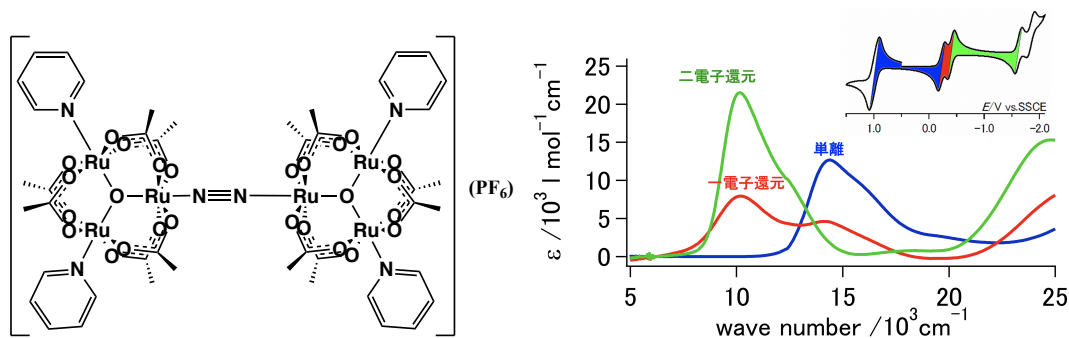
(早大理工) ○山口 正・華 逸東

Spectroelectrochemistry of dinitrogen-bridged dimer of oxoacetato-bridged trinuclear ruthenium complexes (*Faculty of Science and Engineering, Waseda University*) ○Tadashi Yamaguchi, Yidong Hua

The dinitrogen-bridged dimers of oxoacetato-bridged trinuclear ruthenium complexes showed significant differences in the electronic states of the two Ru_3 units, despite the similarities between the two units. Infrared and visible-near-infrared spectroelectrochemistry were performed to reveal the electronic states of the bridging N_2 in addition to the two Ru_3 units. The vis-NIR-SEC spectrum showed that the interaction between the two Ru_3 units is not so large. The IR-SEC spectrum showed that not only Ru_3 unit but also bridging N_2 were involved in the redox process.

Keywords : *Mixed valence complex; Multinuclear complex*

オキソアセタト架橋ルテニウム三核錯体の二窒素架橋二量体は、左右の環境が類似しているにも関わらず、左右の Ru_3 骨格の電子状態が大きく異なっている。下図左の錯体では、 $^1\text{H NMR}$ において左右の Ru_3 部分が別々に観測され、一方は $\text{Ru}_3(\text{III}, \text{III}, \text{III})$ 、他方は $\text{Ru}_3(\text{III}, \text{III}, \text{II})$ と酸化状態が異なっていると考えられる。架橋の N_2 を含め各骨格の電子状態を調べるため可視-近赤外および赤外の電解スペクトルを測定した。サイクリックボルタモグラム (CV) は単離状態から二電子還元状態にかけて2段階の可逆な一電子過程が観測され、その分裂幅は 170 mV でありそれほど大きくはなかった。電解電子スペクトル (下図右) において、一電子還元状態のスペクトルは単離状態と二電子還元状態のスペクトルの平均からわずかにずれたスペクトルであり、CV の分裂幅が大きくないことに対応して骨格間の相互作用がそれほど大きくないことを示している。また、電解赤外スペクトルにおいて $\text{N}\equiv\text{N}$ 伸縮振動のピーク位置は、一電子還元状態で低波数シフトしていた。これは Ru_3 骨格の還元により逆供与の程度が増加したため、あるいは N_2 部分も部分的に還元されているためと考えられた。しかし、二電子還元状態では逆に一電子還元状態よりもわずかに高波数にシフトしており、単純に上記の理由のみによるものではないことがわかった。



大細孔径を有する新規アニオン性配位高分子の合成

(東理大理¹⁾) ○小林 司¹・貞清 正彰¹

Synthesis of a novel anionic metal-organic framework with large pore size (¹*Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science*) ○Tsukasa Kobayashi,¹ Masaaki Sadakiyo¹

In recent years, there has been a lot of research on ion-conductive metal-organic frameworks (MOFs). Anionic MOFs including cations inside the pores are important as mother frameworks for cationic conductors. However, there are still few reports on anionic MOFs with large pore size, which can introduce some guest molecules that accelerate ionic conductivity. In this study, we tried to synthesize a novel anionic MOF with large pore size. According to a previous report on the synthesis of an anionic MOF, UiO-66-NHSO₂CF₃, having small pore size, we synthesized a novel anionic MOF, UiO-67-NHSO₂CF₃, having large pore size through a similar post-synthetic method. UiO-67-NHSO₂CF₃ was synthesized by stirring UiO-67-NH₂ in CH₂Cl₂ solution including triethylamine, trifluoromethanesulfonic anhydride and pyridine. Powder X-ray diffraction measurements revealed that the crystal structure was maintained before and after the post-synthetic modification. In the Infrared spectra, adsorption peaks derived from O=S=O group was observed, indicating that the post-synthetic reaction was proceeded (Figure 1). The nitrogen adsorption isotherm measurements at 77 K confirmed that additional functional groups were successfully introduced into UiO-67-NH₂ framework.

Keywords : Metal-organic framework; post-synthesis

近年、配位高分子の細孔を利用したイオン伝導体の開発が盛んに行われている。中でも、アニオン性配位高分子は、細孔内にカチオンを内包することが可能であるため、カチオン伝導体を開発する母骨格として重要である。一方で、イオン伝導において媒体となり得るゲスト分子の取り込みが可能な大細孔径を有するアニオン性配位高分子の報告例は未だ多くない。本研究では、大細孔径を有する新規アニオン性配位高分子の合成を目指した。既報として¹⁾ポストシンセシス法により合成された小細孔径を有するアニオン性配位高分子 UiO-66-NHSO₂CF₃に着目し、本研究では、同様のポストシンセシス法を用いて、大細孔径を有する新規アニオン性配位高分子 UiO-67-NHSO₂CF₃ の合成を行った。母骨格となる UiO-67-NH₂ の配位子である 2-アミノ-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジカルボン酸を、既報に従い合成し²⁾、DMF 溶媒中で ZrCl₄ と反応させ、UiO-67-NH₂ を合成した³⁾。得られた UiO-67-NH₂ をトリエチルアミン、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、およびピリジン溶解させた CH₂Cl₂ 溶液中で攪拌し、UiO-67-NHSO₂CF₃ を合成した。粉末 X 線回折測定により、ポストシンセシスの前後で結晶構造が保たれていることを確認した。また、赤外吸収分光測定により、反応後の試料では O=S=O の振動に対応する吸収ピークが見られたことから、UiO-67-NHSO₂CF₃ が合成されたことが示された (図 1)。さらに、77 K における窒素吸着等温線測定により、BET 表面積が減少したことから UiO-67-NH₂ に新たな官能基が導入され、UiO-67-NHSO₂CF₃ が合成されたことが確認された。

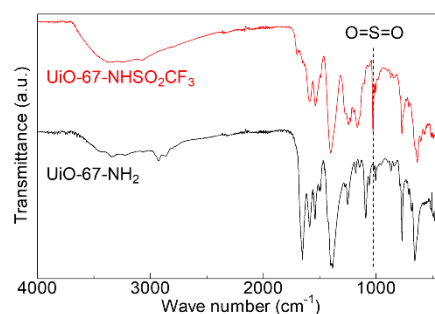


図 1. UiO-67-NH₂ と UiO-67-NHSO₂CF₃ の赤外吸収分光スペクトル

- 1) Fulong Zhu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2019**, *11*, 43206–43213
- 2) Jeroen A. van Bokhoven et al., *ChemCatChem.*, **2014**, *6*, 1887 – 1891
- 3) Fritz E. Kuhn et al., *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 15976–15983

シラフェナレンの合成

(静岡大理) ○稲垣和樹・古澤彩夏・坂本健吉

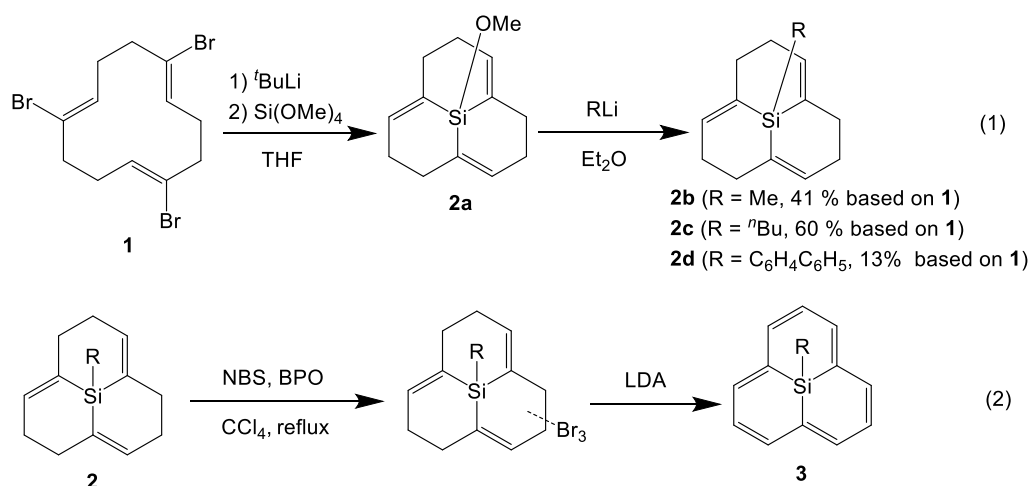
Synthesis of Silaphenalene (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University*)

○Kazuki Inagaki, Ayaka Furusawa, Kenkichi Sakamoto

Recently, we have synthesized hexahydrosilaphenalene, which has a silicon atom at the center of the fused tricyclic framework. In this work, oxidation of hexahydrosilaphenalene **2** was carried out and the generation of silaphenalene **3** was confirmed. Due to the 12-electron antiaromatic nature of silaphenalene, characteristic chemical shifts of protons due to the paramagnetic ring current was observed in ^1H NMR. The NMR showed obvious high field shift for the hydrogens on the 12-membered ring, and low field shift for those of the substituent on silicon. We are currently investigating the isolation of **3** and the construction of a 14π -electron aromatic anion species that can be obtained by removing the substituent on silicon.

Keywords : Silaphenalene; Antiaromatic; Paramagnetic Ring Current

最近、当研究室では化合物 **1** を原料とする式 1 の方法などにより縮合三環式骨格の中心部にケイ素を有する新規化合物ヘキサヒドロシラフェナレン **2** の合成を行い、その反応性を検討している。今回、NBS を用いて **2** を臭素化し、塩基による脱臭化水素反応を行うことにより環状共役を有するシラフェナレン **3** の合成に成功した (式 2)。化合物 **3** の同定は各種 NMR および GC-MS により行った。**3** は 12π 電子系の反芳香族性を有するが分子の平面性が低いため、反芳香族性による不安定化は低減されており、スペクトル的に生成が確認されたものと考えられる。しかし、常磁性環電流効果は明らかに存在しており、 ^1H NMR においては 12 員環上の水素の顕著な高磁場シフトが、またケイ素上の置換基の水素では低磁場シフトが観測された。現在、**3** の単離を検討中である。また、ケイ素上の置換基を外してできる 14π 電子系芳香族アニオン種の構築を目指して研究を進めている。



N-ヘテロサイクリックカルベン配位子を有する新規機能統合型 Ru 錯体の開発

(阪大院工¹・JST さきがけ²) ○渡部 太登¹・中山 雄介¹・嵯峨 裕¹・近藤 美欧^{1,2}・正岡 重行¹

Development of a novel function-integrated Ru complex bearing an *N*-heterocyclic carbene ligand (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ²*JST PRESTO*) ○ Taito Watanabe¹, Yusuke Nakayama¹, Yutaka Saga¹, Mio Kondo^{1,2}, Shigeyuki Masaoka¹

CO₂ is abundant, inexpensive and renewable C1 chemical feedstock. The conversion of CO₂ is, however, highly difficult chemical process due to its high thermodynamic stability. We previously developed a function-integrated Ru complex **1** bearing both light-harvesting and substrate-activation functions and achieved visible-light-driven catalytic reduction of CO₂ gas to CO or formic acid. For the next direction, we extensively studied the catalytic CO₂ insertion reactions into organic molecules using a function-integrated Ru-based catalyst. In this study, we newly designed and synthesized a Ru complex **2**, which possesses a *N*-heterocyclic carbene moiety instead of a phosphine moiety in **1**. The detailed results of the synthesis, the structural analysis, and the studies on the catalytic reactivities will be given in the presentation.

Keywords : Ru complex; Light-harvesting function; Substrate-activation function; *N*-heterocyclic carbene

CO₂は安価で豊富に存在し再生可能であることから、非常に魅力的な C1 炭素資源である。しかしながら、高い熱力学的安定性を有するため、その変換反応は容易ではない。我々は、光捕集・光増感部位と基質活性化部位を併せ持つ機能統合型 Ru 錯体 **1** (Fig. 1、左)を開発し、これを用いることで CO₂を可視光照射条件下 CO やギ酸に変換可能であることを報告している¹⁾。本研究では、本機能統合型触媒の更なる発展として、Ru-CO₂ ラジカルアニオン中間体をより効率よく生成できると予想される新たな触媒分子を構築し、それを用いて有機化合物への触媒的 CO₂挿入反応へと適用することを目的とした。そのために、**1** のホスフィン部位よりも高いσドナー能と低いπアクセプター能を有する *N*-ヘテロサイクリックカルベン部位を導入した新規錯体 **2** (Fig. 1、右)を設計・合成した。当日は、錯体 **2** の合成、同定、構造ならびに反応性に関して詳細を報告する予定である。

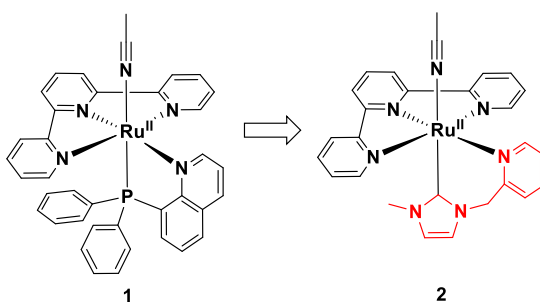


Fig. 1. Structures of function-integrated complexes, **1** and **2**.

- 1) Lee, S. K., Kondo, M., Okamura, M., Enomoto, T., Nakamura, G. and Masaoka, S. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16899-16903.

二相溶液系における還元型光触媒反応を指向したフェロセン型電子伝達体の光誘起電子/相間移動特性

(中大理工¹・JST さきがけ²) ○板垣 廉¹・張 浩徹¹・中田 明伸^{1,2}

Photoinduced electron- and phase-transfer behavior of the ferrocene-type redox mediator for reductive photocatalytic reactions (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*PRESTO/JST*) ○Ren Itagaki,¹ Ho-Chol Chang,¹ Akinobu Nakada^{1,2}

The backward electron transfer owing to re-oxidation/-reduction of the reversible electron mediator is the cause of the loss of efficiency in photocatalytic reactions. In this study, a new photocatalytic system toward suppressing backward electron transfer was constructed in a biphasic system of water and organic solvent. Herein we present that in the biphasic solution, where ferrocene supplies an electron to a photoexcited Ru(II) complex in organic solvent followed by phase migration of the generated ferrocenium cation to the aqueous phase, spatially separating the redox form of the electron mediator.

Keywords : Photocatalyst; Electron Mediator; Ferrocene; Photoinduced Electron Transfer; Phase Transfer

可逆な電子伝達体を用いた光触媒反応では、電子伝達体の再酸化/還元による逆電子移動が反応効率低下の原因となる。¹⁾ そこで本研究では、水と有機溶媒の二相系において、有機溶媒中に溶解したフェロセン (Fc) が [Ru(dmb)₃](PF₆)₂ (**Ru**; dmb = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) の励起状態に電子供与し、生じたフェロセニウムカチオン (Fc⁺) が水相へ移動することで Fc/Fc⁺を空間的に分離し逆電子移動を抑制する光誘起電子/相間移動系の構築を目的とした (Fig. 1)。

CH₂Cl₂ 中において、Fc から **Ru** の励起状態への電子供与と考えられる発光消光現象が観測された ($k_q\tau = 2.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$)。Fc (5.0 mM), **Ru** (0.5 mM) および臭化ベンジル (5.0 mM) を溶解した CH₂Cl₂ に H₂O を積層した二相溶液を撹拌しながら可視光照射 ($\lambda_{\text{ex}} > 400 \text{ nm}$) を1時間行くと水相が青色を呈し、Fc⁺に特徴的な吸収 ($\lambda = 620 \text{ nm}$) が新たに観測された (Fig. 2)。これは、Fc が **Ru** の励起状態に電子供与して生成した Fc⁺が水相へと移動したことを示す。さらに CH₂Cl₂ 相にはジベンジルが検出されたことから、光電子移動によって生成した **Ru** の還元種による臭化ベンジルの還元的カップリング反応²⁾の進行が強く示唆される。一方、CH₂Cl₂ 単相溶液において同条件で光照射を行うとジベンジルおよび Fc⁺は検出されなかったことから、Fc⁺の相間移動により逆電子移動が抑制され、臭化ベンジルの還元的カップリング反応を促進することが示された。

1) R. Abe, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16052. 2) C. Pac, *et al.*, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 26.

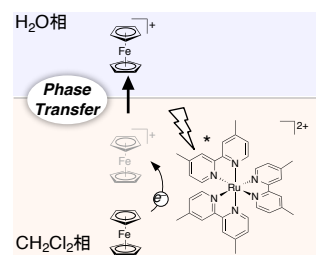


Figure 1. 目的とする光誘起電子移動と相間移動

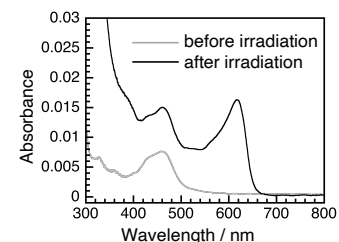


Figure 2. 光照射前後の水相の UV-vis 吸収スペクトル

RuRe 超分子光触媒による CO₂ 還元機構に関する研究

(東工大理¹・九大理²) ○鴨川 径¹・下田 侑史²・宮田 潔志²・恩田 健²・玉置 悠祐¹・石谷 治¹

Mechanistic study of CO₂ reduction using a Ru-Re supramolecular photocatalyst (¹ *School of Science, Tokyo Institute of Technology* ² *Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University*) ○ Kei Kamogawa¹, Shimoda Yushi², Kiyoshi Miyata², Ken Onda², Yusuke Tamaki¹, Osamu Ishirani¹

A supramolecular photocatalyst consisting of [Ru(diimine)₃]²⁺-photosensitizer and *fac*-Re[(diimine)(CO)₃L]ⁿ⁺-catalyst units can reduce CO₂ to CO with high selectivity and efficiency. In this presentation, we report mechanistic study of photocatalytic CO₂ reduction using **RuC2Re** based on time-resolved visible and IR spectroscopies and electrochemistry. Changes of vibrational energy of not only the carbonyl ligands but also inserted CO₂ into the Re unit after photochemical electron transfer were successfully observed by using the time-resolved IR spectroscopy. These results revealed the kinetics, the structure, and the reactivity of one-electron reduced species of **RuC2Re** as a key intermediate. In addition, the kinetics of the subsequent reaction of the one-electron reduced species was examined by cyclic voltammetry method.

Keywords : CO₂ reduction; Photocatalyst; Time resolved spectroscopy

Ru[(diimine)₃]²⁺型レドックス光増感剤と *fac*-Re[(diimine)(CO)₃L]ⁿ⁺型触媒を結合した超分子光触媒は、高い選択性と効率で CO₂ を CO へと還元する光触媒として機能する^[1]。この Re 触媒部は高い CO₂ 捕集能を有し、これが超分子光触媒の優れた光触媒活性の一因となっている。脱プロトン化されたトリエタノールアミン配位子と Re(I)の

結合に CO₂ が挿入されることにより CO₂ 付加錯体 **RuC2Re** (Figure 1) が生成する。この CO₂ 捕集が効率よく進行するため、RuRe 超分子光触媒は低い CO₂ 濃度においても高い光触媒活性を示す^[2]。このように、光触媒的 CO₂ 還元において重要な役割を果たす CO₂ 付加錯体であるが、その CO₂ 還元機構は未解明な点が多い。

本研究では、**RuC2Re** による CO₂ 還元触媒反応を主に時間分解可視・赤外分光法を用いて詳細に検討した。その結果、光触媒反応の重要な中間体である一電子還元種の生成過程と安定性を明らかにした。また、電気化学的な手法により、一電子還元種の後続反応の速度論を検討したので合わせて報告する。

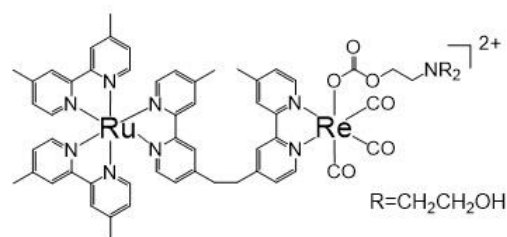


Figure 1. 超分子光触媒 **RuC2Re**

[1] Y. Tamaki, O. Ishitani *et al.*, *ACS Catal.* **2017**, 7, 3394.

[2] Y. Tamaki, O. Ishitani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13818.

Pd(0)触媒を用いた C(sp³)-H 結合活性化によるイソインドリン誘導体の環化反応の検討

(岡山理大理) ○岸本 知・若松 寛・山田 晴夫

Pd(0)-Catalyzed Cyclization of Isoindoline Derivatives by C(sp³)-H Bond Activation

(Department of Chemistry, Okayama University of Science) ○ Satoru Kishimoto, Kan Wakamatsu, Haruo Yamada

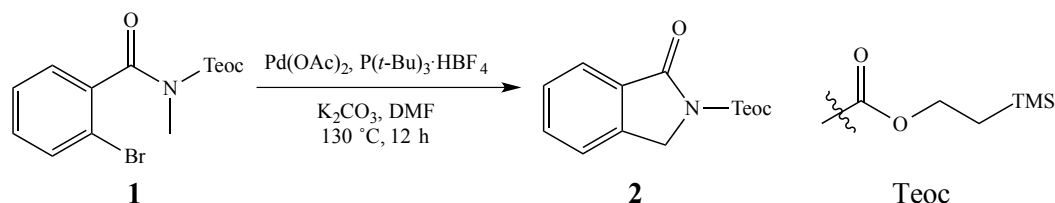
Isoindoline derivatives are widely used as synthetic intermediates in pharmaceuticals and natural products. An example of a synthetic method is C-H bond activation using Pd(0) catalyst.¹ In this reaction, alkyl groups are introduced on the nitrogen to give cyclic compounds in high yields. However, it is difficult to use for the next reaction after synthesis because alkyl groups are present on the nitrogen. In this study, we introduced an electron-withdrawing protective group on the nitrogen instead of an alkyl group. Deprotection allows for use in the next synthesis. In addition, the electron-withdrawing protective group prevents the nitrogen lone pair from coordinating to Pd(II) intermediates.

First, we chose the Ts group as an electron-withdrawing protective group because our laboratory has extensive experience in the synthesis of Tosylation. However, we were not able to give the target cyclic compound. Therefore, we changed to Teoc protective group, which is a carbamate protective group with weaker electron-withdrawing property than sulfonyl protective group. We were able to activate the C(sp³)-H bond, and obtained a small amount of cyclic compound **2**.

Keywords: *Palladium(0) catalyst; Isoindoline derivatives; C(sp³)-H bond activation*

イソインドリン誘導体は医薬品や天然物の合成中間体として広く利用されている。合成法として Pd(0)触媒を用いた C-H 結合活性化による反応が挙げられる。この反応では、窒素上にアルキル基を導入しており、高収率で環化化合物が得られる。しかし、窒素上にアルキル基を導入している為、合成後に次の反応に用いることが難しい。本研究では、窒素上にアルキル基ではなく電子求引性の保護基を導入した。これにより脱保護を可能となる。また、電子求引性の保護基は窒素のローンペアの Pd(II)への配位による反応性の低下を抑えている。

はじめに、電子求引性保護基として Ts 基を選択した。これは、当研究室では様々な Ts 化した化合物を合成してきており、合成のノウハウがあるからである。しかし、目的物である環化化合物は得る事が出来なかった。そこで、スルホニル系保護基より電子求引性の弱いカルバメート系保護基である Teoc 保護基に変更した。僅かではあるが不活性な C(sp³)-H 結合を活性化させ、環化化合物 **2** を得る事が出来た。



- 1) Rousseaux, S. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10692.

二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核コバルト及びニッケル錯体の電気化学的水素発生反応

(立教大理) ○高田 里咲・中藺 孝志・和田 亨

Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Dinuclear Cobalt and Nickel Complexes with Doubly N-confused Hexaphyrin

(College of Science, Rikkyo University) ○Risa Takada, Takashi Nakazono, Tohru Wada

Electrochemical properties and hydrogen evolving activities of dinuclear nickel and cobalt complexes with doubly N-confused hexaphyrin (Ni_2DNCH and Co_2DNCH) were investigated. Results of cyclic voltammetry in phosphate buffer (pH7) suggested Co_2DNCH shows higher catalytic activity for electrochemical hydrogen evolution reaction than Ni_2DNCH .

Keywords : Hydrogen Evolving Catalyst; Nickel complex; Cobalt complex; Doubly N-confused Hexaphyrin

近年、安価な卑金属を用いた分子性水素発生触媒が報告され、中でもポルフィリン錯体は高い TON を示すことが知られている¹。当研究室では環拡張ポルフィリンの一種である二重 N-混乱ヘキサフィリン(DNCH)を配位子とした二核コバルト錯体 (Co_2DNCH 、図 1) がコバルトポルフィリン錯体に比べ、電気化学的水素発生反応に対して非常に高い触媒活性を示すことを明らかにした²。本研究では、中心金属の違いが DNCH 錯体の水素発生触媒能に与える影響を明らかにするために、Co と同じ第 4 周期元素であり、ヒドロゲナーゼ酵素の活性中心でもある Ni を導入した DNCH 錯体 Ni_2DNCH を合成し(図 1)、その電気化学的な水素発生反応に対する触媒活性を Co_2DNCH と比較した。

キャスト法により作成した Co_2DNCH および Ni_2DNCH を修飾した GC を作用電極として用いて、pH7 のリン酸緩衝液中の CV を行ったところ、 Ni_2DNCH は -1.05 V vs. SCE、 Co_2DNCH は -1.3 V 以下の電位で触媒電流が観測されたことから、どちらも水素発生反応に対して触媒活性があることが示唆された。-1.6 V では、 Ni_2DNCH に比べ Co_2DNCH の触媒電流が大きいことから、 Co_2DNCH のほうがより大きな反応速度で水素発生すると考えられる。当日は、 Co_2DNCH 、 Ni_2DNCH の酸化還元挙動の詳細と定電位電解による Ni_2DNCH 及び Co_2DNCH の触媒活性の比較についても併せて報告する予定である。

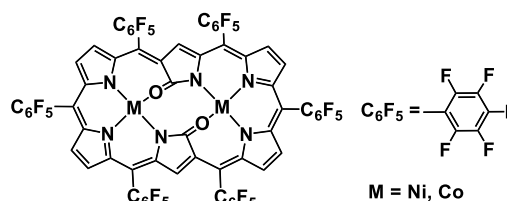


図 1. Co_2DNCH と Ni_2DNCH の構造

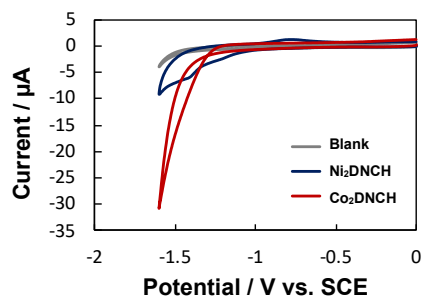


図 2. Ni_2DNCH 、 Co_2DNCH の修飾電極を用いたリン酸緩衝液中の CV

1) B. B. Beyene, S. B. Manea, C. H. Hung., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 15067-15070

2) 西村太陽、中藺孝志、和田亨、錯体化学会第 59 回討論会 (2019) 1Ca-08.

イリジウム錯体を光増感剤とするベシクル膜を横断する可視光駆動電子輸送反応

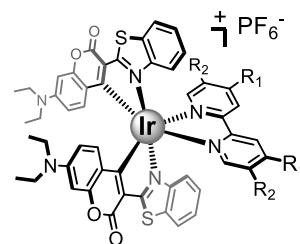
(東大院総合) ○松永 恵也・滝沢 進也・村田 滋

Visible Light-Promoted Electron Transport Across Vesicle Membranes Sensitized by Iridium Complexes (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Keiia Matsunaga, Shin-ya Takizawa, Shigeru Murata

Our research group has been studying a photoinduced electron-transport system across vesicle membranes. This system can convert light energy into chemical energy of the charge-separated state, which is expected to lead to artificial photosynthesis by coupling with efficient redox catalytic systems. In this study, we examined photophysical properties of visible-light absorbing iridium complexes **1–3** in solution and vesicles. Furthermore, we conducted photoinduced electron transport reactions across vesicle membranes sensitized by these complexes. In this presentation, we will report on the detail results of these experiments.

Keywords : Artificial Photosynthesis; Iridium Complex; Photoinduced Electron-transfer; Photophysical Property

当研究室では、ベシクルの内水相から外水相への膜を横断する光誘起電子輸送反応に関する研究を進めてきた。この系では、光エネルギーが電荷分離状態のエネルギーとして蓄積されており、それを酸化還元触媒反応と上手く連結すれば人工光合成に繋げることができる。しかし、可視光で効率よく駆動する系の構築には至っていなかった。本研究では、当研究室で既に開発している可視光吸収能に優れた Ir 錯体 **1–3** の光物性をベシクル膜中で調べ、それらを増感剤とするベシクル中における光誘起電子輸送反応を検討した。



1 ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$)

2 ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$)

3 ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_3$)

これらの錯体では、2,2'-ビピリジル配位子にメチル基を導入するという簡単な化学修飾によって、 CH_3CN 中の励起状態の寿命を 81 ns から 13 μs まで制御できることが分かっている¹⁾。錯体 **1–3** は、pH 7.5 の Tris-HCl 緩衝液中で形成する DPPC ベシクル膜に上手く取り込まれることが分かり、溶液中と類似した光物性の傾向を示した。しかし、錯体 **1** は数ナノ秒以下の非常に短い成分を含む多成分の発光寿命を与えた (~0.5 μs)。この結果は、錯体 **1** が膜中でいくつかの異なる状態または環境で存在していることを示す。一方、錯体 **2, 3** の発光寿命は **1** と比較して長く、単成分であった (2.9 μs , 8.8 μs)。次に、内水相に 1 M の AscNa、膜中に錯体 **1** を含むベシクルを別途調製し、外水相に MVCl_2 (10 mM) を加えて脱気後に可視光照射 (469 nm) を行った。その結果、膜を介する電子輸送が起こることが分かった。当日は、光増感機能に対する Ir 錯体上の置換基効果についても述べる。

1) S. Takizawa, N. Ikuta, F. Zeng, S. Komaru, S. Sebata, S. Murata, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 8723.

パラジウム触媒を用いた三成分連結反応による共役エンインホモアリルアルコールの合成

(富大院理工¹・岩手大理工²) ○坂本 樹里¹・堀野 良和¹・是永 敏伸²

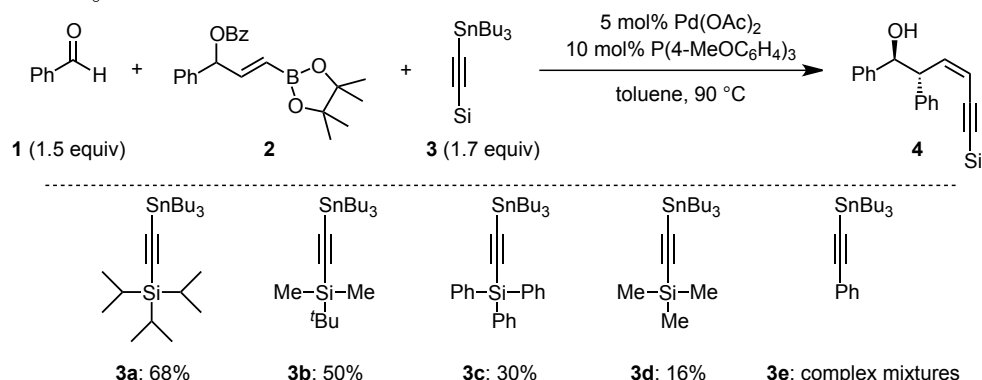
Palladium-Catalyzed Diastereoselective Synthesis of (Z)-Conjugated Enynyl Homoallylic Alcohols (¹Graduate School of Science and Engineering, Toyama University, ²Faculty of Engineering, Iwate University) ○Juri Sakamoto,¹ Yoshikazu Horino,¹ Toshinobu Korenaga²

Homoallylic alcohols possessing conjugated enyne are useful building blocks, and found in natural products and bioactive compounds. However, it is still difficult to synthesize the (Z)-conjugated enynyl homoallylic alcohols stereoselectively. We herein report the first palladium-catalyzed diastereoselective synthetic method for providing (Z)-conjugated enynyl homoallylic alcohols. Palladium-catalyzed reaction of benzaldehyde **1**, γ -boryl-substituted allyl benzoate **2** and TIPS-substituted alkynylstannane **3a** in toluene at 90 °C gave desired product **4** in 68% yield. It was found that the bulkiness of alkyne terminus was important role in the three-component reaction. For example, use of TBS, TPS, and TMS groups instead of a sterically hindered TIPS group afforded **4** in 50%, 30% and 16% yield, respectively.

Keywords : Palladium; Three-component reaction; Allylation; Alkynylstannane; Conjugated enyne

共役エンインホモアリルアルコールは有用な合成中間体であり天然物や生理活性物質の骨格にも見られる。しかしながら、Z体の共役エンインホモアリルアルコールをジアステレオ選択的に合成する触媒的手法は開発されていない。今回、パラジウム触媒存在下、アルデヒド **1** と γ -ボリル置換アリルベンゾエート **2** とアルキニルスズ **3** との反応を行うと、三成分連結型の反応が進行し Z体の共役エンインホモアリルアルコールが高いジアステレオ選択性で得られることを見出した (Scheme 1)。

酢酸パラジウムとトリス (4-メトキシフェニル) ホスフィン存在下、ベンズアルデヒド **1** と基質 **2** とアルキニルスズ **3a** との反応をトルエン溶媒中 90 °C の加熱条件で行ったところ、**4** が 68% の単離収率で得られた。ケイ素上の置換基の立体的な高さの影響は顕著で、置換基が嵩高くなるにつれて生成物の収率が向上した。興味深いことに、本反応は π -アリルパラジウム種の極性転換反応を経由して進行していることがわかった。



Scheme 1. Effect of substituent of alkyne terminus.

二核パラジウム錯体による芳香族 *N*-複素環化合物の 光触媒的 C-H ハロゲン化反応

(東大生研) ○劉 紹亭・津端 崇元・村田 慧・石井 和之

Photocatalytic C-H Halogenation of *N*-Heterocyclic Aromatic Compounds by a Dinuclear Palladium Complex (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo) ○Shaoting Liu, Takayuki Tsubata, Kei Murata, Kazuyuki Ishii

Half-lantern-type d^8 - d^8 complexes are known to show Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer (MMLCT) transitions based on their metal-metal interaction in visible region. Our group previously reported the development of catalytic organic molecular transformations based on the MMLCT excited state. In this study, we aimed at development of the photocatalytic C-H halogenation. Through the screening of reaction conditions, the half-lantern-type dinuclear palladium complex was found to catalyze the C-H halogenation of aromatic *N*-heterocyclic compounds under visible light irradiation at room temperature.

Keywords : palladium; photocatalyst; C-H functionalization

ハーフランタン型の d^8 - d^8 二核錯体 (**Fig. 1**) は、可視光領域において、金属-金属間相互作用に基づく電荷移動遷移 (MMLCT: Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer) を示す。この MMLCT 励起状態は、原子引き抜きなど特異な反応性を示すことが知られている¹⁾。当研究室では、以前、この MMLCT 励起状態を利用した光触媒的有機分子変換反応を見出した²⁾。そこで本研究では、さらに多様な光触媒反応の開発を目指し、種々の配向基を有する基質について検討を行った。その結果、ハーフランタン型二核パラジウム触媒を用いると、室温・可視光照射下で芳香族 *N*-複素環化合物の C-H ハロゲン化反応が触媒的に進行することを見出した (**Scheme 1**)。本発表では、触媒条件の検討および量論反応の結果について詳細を報告する。

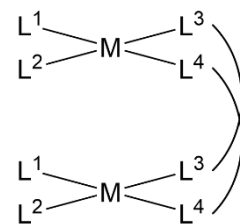
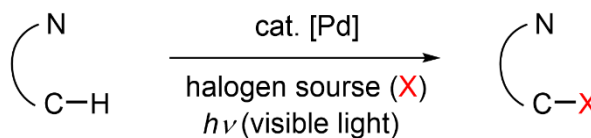


Fig. 1 The structure of Half-lantern-type complex

Scheme 1



1) V. Sicilia, M. Baya, P. Borja, A. Martín, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7316.

2) T. Tsubata, K. Murata, K. Ishii, 錯体化学会第 69 回討論会, 2Da-03.

Ir 触媒を用いたアミノ酸のモノアルキル化反応およびその応用

(同志社大生命医) ○中村 祐士・田中 優衣・太田 哲男・大江 洋平
 Ir-Catalyzed Monoalkylation of Amino Acids and Its Application (*Faculty of Life and Medical Sciences, Doshisha University*) ○Yushi Nakamura, Yui Tanaka, Tetsuo Ohta, Yohei Oe

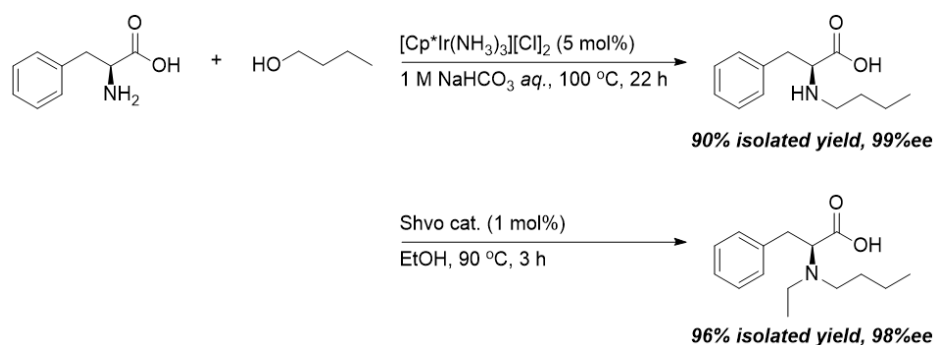
The direct *N*-alkylation of unprotected amino acids based on the "Borrowing Hydrogen" methodology has attracted much attention in recent years due to permitting easily available alcohols as alkylating reagents and generating water as the sole by-product. On the other hand, *N*-monoalkylation with primary alcohols has tended to give the corresponding monoalkylated products in lower yields because of the formation of the dialkylated products as by-products.

We report here an Ir-catalyzed *N*-monoalkylation of unprotected amino acids with primary alcohols. Thus, the reaction of L-phenylalanine with 1-butanol in the presence of $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{NH}_3)_3][\text{Cl}]_2$ afforded the monoalkylated product in the excellent yield and enantiomeric excess (90% isolated yield, 99% ee). In this presentation, we will discuss the details including the substrate scope and application.

Keywords : Iridium; Amino Acids; Alkylation; Borrowing Hydrogen

”Borrowing Hydrogen”方法論に基づいた無保護アミノ酸の直接的アルキル化は、入手容易なアルコールをアルキル化試薬として利用でき、また、水のみを副生成物としながらアルキル化アミノ酸を合成できるため、近年注目を集めている。一方で、1級アルコールを用いた無保護アミノ酸の *N*-モノアルキル化は、ジアルキル化体の副生を伴うためその収率は低くなりがちであった¹⁾。

このような背景のもと、本研究では1級アルコールを用いた無保護アミノ酸の選択的 *N*-モノアルキル化反応について検討した。様々な検討の結果、 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{NH}_3)_3][\text{Cl}]_2$ 存在下²⁾、L-phenylalanine と 1-butanol を反応させると、元の光学純度を損なうことなく高収率で目的とするモノアルキル化体が見出された (90% isolated yield, 99% ee)。また、得られたモノアルキル化体を利用し、非対称な3級アミノ基を有するアミノ酸の合成についても検討した。詳細については本会で報告する。



1) T. Yan, B. L. Feringa, K. Barta, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, eaao6494.

2) R. Kawahara, K. Fujita, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15108-15111.

Synthesis of Copper-Dipicolylamine Derivative Complexes and Their Electrochemical Behavior Under Carbon Dioxide

(Graduate School of Science and Technology, Meijo University) ○Kohei Nojima, Toshi Nagata

Keywords: CO₂ reduction, Cu complex, cyclic voltammetry, dipicolylamine, controlled potential electrolysis

Introduction. CO₂ reduction is expected as a technology that can reduce the amount of fossil fuel used because carbon resources can be obtained in a shorter time than biomass. Angamuthu et al¹, reported the reduction of CO₂ to oxalate using a Cu complex having a tetradentate dipicolylamine (DPA) derivative containing sulfur as a ligand. In this work, we synthesized a Cu-DPA complex and examined its electrochemical properties, in order to find out whether a similar reaction of CO₂ occurs with the tridentate complex.

Synthesis. The Cu (II) DPA complex **1** was synthesized by mixing copper perchlorate (II) hexahydrate and DPA in methanol and then stirring under reflux conditions for 4 hours (Fig. 1). The product was recrystallized from CH₃CN/tBuOMe (16% yield).

Electrochemistry. The cyclic voltammogram between -1.3V and 0V (vs. ferrocene) under N₂ showed two consecutive reduction waves at -0.35V and -0.70V. It is likely that the complex forms a dimer in a solution and the two waves correspond to the redox processes Cu₂(II,II)/Cu₂(II,I)/Cu₂(I,I). When the sweep range was widened, the reduction currents were observed at around -2.1V. The current became much larger when measured under CO₂. This large current was attributed to the reduction of the pyridine site of the complex and the reduction of CO₂ occurring at the same potential.

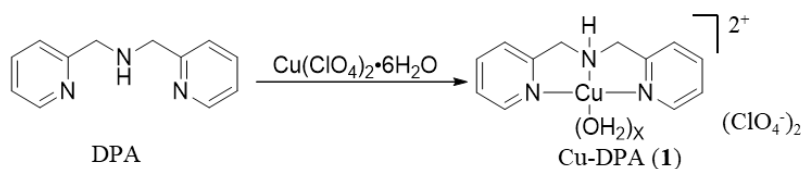


Fig.1 Synthesis of Cu(II)-DPA

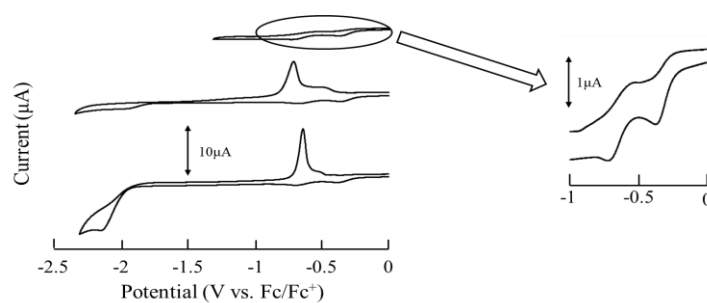


Fig.2 Voltammogram of **1**

1) R. Angamuthu, et al., *Science*, **2010**, 327, 313-315

Ir(III)-クマリン錯体担持 Pt-TiO₂ ナノ粒子光触媒における配位子置換効果

(北大院総化¹・北大院理²) ○村松 英一郎¹・小林 厚志²・吉田 将己²・加藤 昌子²
 Ligand Substitution Effect of Ir(III)-Coumarin Complex immobilized Pt-TiO₂ Nanoparticle Photocatalyst (¹*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,*
²*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Eiichirou Muramatsu,¹ Atsushi Kobayashi,² Masaki Yoshida,² Masako Kato²

Heteroleptic Ir(III) complexes showing an long-lived intramolecular charge separation state have attracted much attention as photosensitizers (PSs) for solar water splitting. In order to achieve both enhancement of the absorption coefficient in the visible light region and highly efficient charge separation, we have newly synthesized two Ir(III) PSs bearing coumarin dyes (C6 or C30) as the cyclometalated ligand, **Ir-C6** and **Ir-C30**, and immobilized them to Pt-TiO₂ nanoparticle surface. The photocatalytic activity for hydrogen evolution reaction increased in the order Ir(ppy)₂bpyPa@Pt-TiO₂ [1] (turn over number: TON = 38) << **Ir-C30@Pt-TiO₂** (TON = 699) < **Ir-C6@Pt-TiO₂** (TON = 1299), indicating that the introduction of coumarin dye is effective. Details will be reported.

Keywords : Hydrogen evolution, Photocatalyst, Nanoparticle, Coumarin dye, Iridium complex.

ヘテロレプティック型 Ir(III)錯体は、長寿命な三重項励起状態において分子内電荷分離状態を形成することから水素生成反応を駆動する光増感剤として広く注目を集めてきた。本研究では、可視光域における吸光係数の増強と高効率電荷分離の両立を目的に、クマリン色素 C6、^[1] 及び C30 を配位子とした2種類の Ir(III)錯体 (Fig. 1 inset) を合成し、Pt 助触媒担持 TiO₂ ナノ粒子へ担持することで、水素発生光触媒ナノ粒子を構築した。

可視光照射下(λ > 420 nm)における光水素発生反応を検討した結果、いずれの系においても光触媒的な水素発生反応の駆動が確認された。反応6時間後における Ir 増感剤1分子あたりの触媒回転数(TON)は Ir-ppy@Pt-TiO₂ ^[2] (TON = 38) << **Ir-C30@Pt-TiO₂** (TON = 699) < **Ir-C6@Pt-TiO₂** (TON = 1299)の順番で大きくなり、クマリン色素の導入が効果的であることが確認された。**Ir-C6** 錯体のほうが **Ir-C30** 錯体よりも長波長側により強い配位子内遷移を示すことを考慮すると、**Ir-C6@Pt-TiO₂** のほうが高活性なのは、高い可視光吸収効率に由来すると考えられる。詳細は当日報告する。

[1] S. Takizawa *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 25, 3975.

[2] A. Kobayashi *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 1, 2882.

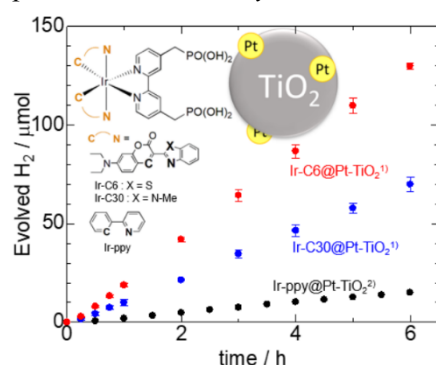


Fig1. Ir(III)錯体を担持したPt-TiO₂ナノ粒子による光水素発生実験の結果

pH = 4.5, 10 mL of H₂O / ACN, v / v = 1 / 1, [PS] = (1)10 μM, (2)40 μM, [L-Ascorbic acid] = 0.2 M

アルコシキビスカルボニル Re(I)錯体による CO₂ 捕集と 電気化学的 CO₂ 還元反応への応用

(東工大理) ○藤野 優太・玉置 悠祐・石谷 治¹

CO₂ capture of alkoxi biscarbonyl Re(I) complexes and application to electrochemical CO₂ reduction. (¹*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuta Fujino, Yusuke Tamaki, Osamu Ishitani

CO₂ reduction catalyzed by metal complexes has attracted attention as a solution to the problems of global warming and depletion of energy and carbon resources. However, there is a problem that the catalytic performances of the reported catalysts are low under low concentration of CO₂. We already found that *fac*-[Re(diimine)(CO)₃(OC₂H₄NR₂)] (-OC₂H₄NR₂ = deprotonated triethanolamine) can capture CO₂ even from low concentration of CO₂, such as 10%, to form a carbonate ester complex (CO₂ adduct),¹ and the captured CO₂ can be photocatalytically and electrocatalytically reduced to CO^{2,3}. In this study, we tried to improve the reactivity of the Re(I) complex with low concentration of CO₂ by introducing a phosphorus ligand with strong σ donation into the trans position of the -OC₂H₄NR₂ ligand for improving the nucleophilicity of the complex to CO₂. As a result, the reactivity with CO₂ was improved 4 to 6 times compared to the corresponding tricarbonyl complex. Electrochemical reduction of CO₂ by using these complexes are also reported.

Keywords : *Re(I) complexes, Electrochemical catalysts, CO₂ capturing, CO₂ reduction*

金属錯体を触媒とした CO₂ 還元は地球温暖化や炭素・エネルギー資源の枯渇問題に対する解決策として注目を集めている。しかし報告された触媒には、基質である CO₂ が高濃度で共存しなければ触媒性能が低くなってしまうという問題が残されている。我々は、*fac*-[Re(diimine)(CO)₃(OC₂H₄NR₂)] (-OC₂H₄NR₂ = deprotonated triethanolamine)が、10%程度の低濃度 CO₂ とでも反応し炭酸エステル錯体を形成することを報告している¹。この CO₂ 捕集反応を利用することで、10%程度の低濃度 CO₂ 雰囲気下でも光触媒的および電気化学触媒的に効率よく CO₂ を CO へと還元する事にも成功している^{2,3}。本研究では、CO₂ との反応性のさらなる向上を目指し、CO₂ との反応に関与する-OC₂H₄NR₂ 配位子の trans 位に、σ供与性の強いリン配位子を導入することで Re(I)錯体の CO₂ に対する求核性を向上させた。その結果、CO₂ との反応性が従来の4~6倍向上した(式1)。発表では、これらの Re(I)錯体を触媒として用いた電気化学的な CO₂ 還元反応に関しても報告する。

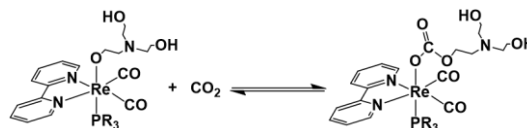


Figure 1. CO₂ 付加体の形成

[1] T. Morimoto, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 16825-16828.

[2] T. Nakajima, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13818-13821.

[3] H. Kumagai, O. Ishitani, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 1597-1606.

亜リン酸エステル配位子を有するルテニウム三核錯体を触媒としたベンズアルデヒドのヒドロシリル化に対する活性評価

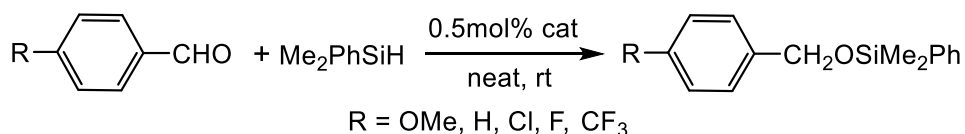
(北里大院理) ○田中 鈴・弓削 秀隆

Evaluation of the catalytic activity of phosphite-ligated μ_3 -oxido-triruthenium acetate complexes for hydrosilylation of benzaldehydes (*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Suzu Tanaka, Hidetaka Yuge

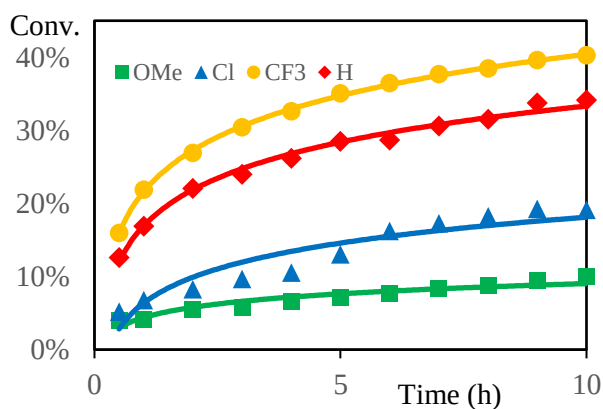
A series of μ_3 -oxido-triruthenium acetate complexes catalyze hydrosilylation of ketones. The $\text{Ru}^{\text{III}}_3\text{O}$ species were found to be active, but the $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}_2\text{O}$ were inactive. In this study, we have investigated the substituent effect on the hydrosilylation reaction of *para*-substituted benzaldehydes with the $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_5\{\text{OP}(\text{OMe})_2\}(\text{Me}_2\text{py})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$ catalyst. The reactions were accelerated by the electron-withdrawing substituents of the benzaldehydes.

Keywords : Phosphite Esters; μ_3 -Oxido-triruthenium Acetate Complexes; Catalytic Hydrosilylation; Benzaldehydes

Ru_3O 核をもつ酢酸架橋錯体は、ケトン類のヒドロシリル化反応を触媒する。これまでいくつかの末端配位子置換体で、還元型 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}_2\text{O}$ 種と酸化型 $\text{Ru}^{\text{III}}_3\text{O}$ 種の触媒活性を比較すると後者のみ活性を示すことを見出した。また $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{Me}_2\text{py})_2(\text{L})]^+$ においては、 $\text{L}=\text{CO}$ は $\text{L}=\text{Me}_2\text{py}$ に比べて高活性であった。このため、 π 酸性配位子の CO が脱離して反応場を提供していると推定した。本研究では、 π 酸性配位子置換体間の触媒活性比較、および $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_5\{\text{OP}(\text{OMe})_2\}(\text{Me}_2\text{py})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$ を用いて *p*-置換ベンズアルデヒドを基質とした下式のヒドロシリル化触媒反応における電子的影響を考察した。



$\text{R}=\text{OMe}, \text{H}, \text{Cl}, \text{CF}_3$ においては右図のように、置換基の電子求引性の大きい順に変換率が増大し、同じ反応機構で反応が進行することが示唆された。それに対して、 $\text{R}=\text{F}$ のみ異なるパターンで変換率が変化した。触媒における π 酸性配位子の影響と推定反応機構についてはポスターにて詳述する。



Ni^{II}-フェノラート錯体及び Ni^{II}-フェノール錯体の酸素分子による酸化反応とプロトンの効果

(茨城大院理工¹)・○鈴木 崇¹・島崎 優¹

Oxidation of Ni^{II}-phenolate and Ni^{II}-phenol complexes with O₂: Effects of proton for oxidation
(¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University) ○Takashi Suzuki,¹ Yuichi Shimazaki¹

Copper amine oxidase (CAO) activates O₂ for conversion from a phenol moiety of the tyrosine residue in the active-site of the apo-protein to a 2,4,5-trihydroxyphenylalanine quinone (TPQ). In the formation process of the TPQ, a valence tautomer of the Cu^{II}-phenolate species, a Cu^I-phenoxyl radical, has been proposed to be formed.^[1] On the other hand, the TPQ biogenesis is also observed in apo-protein reconstituted with nickel ion. In this process, Ni^{II}-phenolate or Ni^{II}-phenol species has been proposed to activate O₂ to form Ni^{II}-phenoxyl radical intermediate without the redox of Ni^{II} ion. However, a detail formation mechanism of TPQ by Ni^{II} ion is still unclear. In this study, we have investigated the oxidation of the Ni^{II}-phenolate and/or Ni^{II}-phenol complex containing two different phenol moieties by O₂ and its detail reaction mechanisms.

Keywords : enzyme models, dioxygen activation, phenoxyl radical

CAO の触媒反応に必要な補酵素 TPQ は、CAO のアポ体に Cu^{II} イオンを導入することで生成し、この過程において、Cu^{II}-フェノラート種の原子価互変異性体である Cu(I)-フェノキシラジカル種が酸素分子を還元し、TPQ を生成することが知られている^[1]。

一方、TPQ の生成は CAO のアポ体に Ni^{II} イオンを導入した場合においても観測される^[2]。この過程において、Ni^{II}-フェノラート種(もしくは Ni^{II}-フェノール種)が酸素分子を活性化し、Ni^{II}-フェノキシラジカルを中間体として与える。この際、酸素分子の活性化には Ni^{II} イオンは直接関与しないと推測されているが、Ni^{II} 錯体と酸素分子との反応による TPQ の詳細な生成機構は未だ不明である。そこで本発表では、異なる二つのフェノラート部位を有する Ni^{II}-フェノラート錯体、Ni^{II}-フェノール錯体の酸素分子による酸化とその反応機構について報告する。

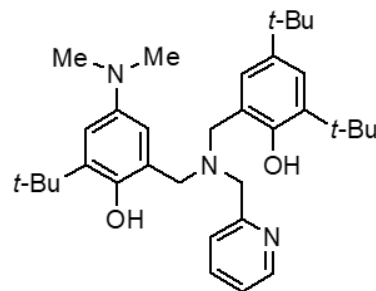


図 1:用いた配位子

[1] J. P. Klinman, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2541-2561.

[2] K. J. Humphreys, L. M. Mirica, Y. Wang, J. P. Klinman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4657.

ハロゲン化アリールとピバル酸の C-H 活性化効果を用いた Pd 触媒によるカルバゾール環化反応

(岡山理大理) ○岡本 大輝・若松 寛・山田 晴夫

Pd-Catalyzed Cyclization of Carbazole Using the C-H Activation Effect of Pivalic Acid and Aryl Halides (Department of Chemistry, Okayama University of Science) ○Daiki Okamoto, Kan Wakamatsu, Haruo Yamada

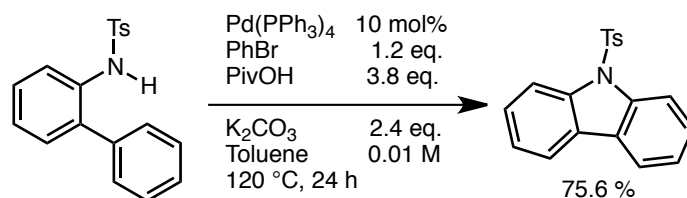
Carbazole is one of structural motifs for pharmaceuticals and organic EL materials. Synthesis of carbazole from 2-aminobiphenyl derivatives using Pd(II) catalyst has been reported. In that reaction, oxidants such as oxygen and Cu complexes are added to the system.

In this work, we changed the oxidant to aryl halides and investigated the effect of aryl halides on synthesis of corresponding carbazole from *N*-tosyl-2-aminobiphenyl under argon atmosphere. This reaction did not proceed by only addition of aryl halides, but with pivalic acid as an additive, carbazole was obtained in high yield. Pivalic acid is known to exchange a bromide coordinated to Pd(II) in the intermediate complex and to promote C-H activation. We found pivalic acid was also effective in this reaction. Additionally, we report the effect of bromobenzene derivatives and the one-pot carbazole synthesis by C-H activation with pivalic acid.

Keywords; *Palladium Catalyst; Carbazole; Onepot Synthesis; C-H Activation*

カルバゾールは医薬品や有機 EL 材料の構造モチーフの一つである。2 価 Pd 触媒を用いた 2-アミノビフェニル誘導体からの合成が報告されている¹⁾。この反応では酸素や Cu 錯体などの酸化剤を系中に添加し、触媒量で反応を進行させている。

今回、我々は酸化剤をハロゲン化アリールに変更し、ハロゲン化アリールの酸化剤としての効果を調べるため、アルゴン条件下で *N*-トシル-2-アミノビフェニルからのカルバゾールの合成を検討した。ハロゲン化アリールのみを添加しても反応がほとんど進行しなかったが、ピバル酸を添加することで収率良くカルバゾールが得られた。ピバル酸は、2 価 Pd 中間体に配位したブロミド配位子と交換反応を起こして C-H 活性化を促進することが知られている²⁾。この反応に対してもピバル酸は有効だった。さらに置換基を導入したブロモベンゼン誘導体の効果や、ピバル酸の C-H 活性化効果を利用したワンポットカルバゾール合成の結果を報告する。



1) W. C. P. Tsang, R. H. Munday, G. Brasche, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7603.

2) M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16496.

[P02-3vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

2021年3月21日(日) 16:10 ~ 17:40 エリア2 (年会オンライン)

[P02-3vn-01] クロモニル基を有するヒドラゾン化合物を用いたパラジウム(II)錯体の合成と性質

○亀井 朝日¹、鈴木 孝義¹ (1. 岡山大学)

[P02-3vn-02] ポルフィラジンの鉄の二核錯体の金属間相互作用

○山田 友梨香¹、十倉 あずさ¹、入澤 教恵¹、池上 崇久¹ (1. 島根大学大学院自然科学研究科)

[P02-3vn-03] GdCrヘキサシアノ磁性錯体における発光特性

○村上 周平¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大院数理、2. 東大院数理)

[P02-3vn-04] ジペプチドシッフ塩基亜鉛(II)錯体のリゾチーム結合親和性の分光学的およびX線結晶学的研究

大波 由佳¹、原口 知之¹、北濱 康孝²、松崎 弘幸²、細貝 拓也²、海野 昌喜³、○秋津 貴城¹ (1. 東京理科大学、2. 産総研、3. 茨城大学)

[P02-3vn-05] フェロセン置換スピロシラビフルオレンの酸化特性

○栗本 大地¹、稲垣 佑亮¹、瀬高 渉¹ (1. 東京都立大学)

[P02-3vn-06] クロリドイオンとイミダゾールが配位した6配位オキシピリポルフィリン鉄(III)錯体の合成と物性

○大上 菜々子¹、井手 雄紀²、鈴木 優章³、根矢 三郎⁴、池上 崇久³ (1. 島根大学、2. 北海道大学 化学反応創成研究拠点、3. 島根大学大学院自然科学研究科、4. 千葉大学)

[P02-3vn-07] 異種金属混合がMOFの電気化学特性に与える影響

○松岡 祥汰¹、塚本 優¹、田中 陽子¹、田中 大輔^{1,2} (1. 関西学院大学理工、2. JSTさきがけ)

[P02-3vn-08] アキラルな量子ドット発光体からの固体状態磁気円偏光発光(MCPL)

味村 優輝¹、藤木 道也²、○今井 喜胤¹ (1. 近畿大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学)

[P02-3vn-09] NiW系オクタシアノ金属錯体の結晶構造と磁気特性

○赤木 慎太郎¹、Junhao Wang²、井元 健太²、菅野 武文²、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大学、2. 東京大学)

[P02-3vn-10] カチオン性およびアニオン性Ir錯体から成る新規イオンペアの合成と光物性

○奥山 貴太¹、滝沢 進也¹、村田 滋¹ (1. 東大院総合)[P02-3vn-11] 分子性Al₄P₄キューバン型錯体を用いた無機構造体の構築○高橋 拓未¹、今泉 暁¹、中田 明伸^{1,2}、張 浩徹¹ (1. 中大理工、2. JSTさきがけ)

[P02-3vn-12] ハロゲン化銅(I)と窒素含有複素環式化合物からなる新規配位高分子の合成および物性評価

○田中 啓裕¹、西山 智貴¹、大北 光咲¹、前川 雅彦¹、黒田 孝義¹、大久保 貴志¹ (1. 近畿大学)

[P02-3vn-13] エチレングリコキシ鎖修飾レドックス活性カテコラート白金(II)錯体及びLi塩複合体の合成

○時安 哲平¹、越後 亮哉¹、今泉 暁¹、中田 明伸^{1,2}、張 浩徹¹ (1. 中大理工、2. JSTさきがけ)

[P02-3vn-14] 芳香族ポリアミン配位子を有する配位高分子の合成とその性質

○田端 隼人¹、阿部 叶¹、中田 明伸^{1,2}、張 浩徹¹ (1. 中大理工、2. JSTさきがけ)[P02-3vn-16] 多形結晶を持つ平面型N⁺C⁻N白金(II)錯体の会合体構造○川尻 柊星¹、関根 あき子²、服部 伸吾¹、篠崎 一英¹ (1. 横浜市立大学、2. 東京工業大学)

[P02-3vn-17] N-混乱ポルフィリンルテニウムμ-オキソ二量体の合成と環回転

○岩永 修¹、福山 和毅¹、宮崎 隆聡¹、石田 真敏¹、古田 弘幸¹ (1. 九州大学)

- [P02-3vn-18] 三重項アクセプターが置換した配位子を有するイリジウム錯体の合成と発光特性
 内田 大海¹、宮下 泰葉¹、[○]橋本 雅司¹、宇和田 貴之¹、今野 英雄²、小池 和英² (1. 城西大学、2. 産業技術総合研究所)
- [P02-3vn-19] 三次元細孔にマグネシウム塩を導入した配位高分子の合成とイオン伝導性
[○]青木 航平¹、貞清 正彰¹ (1. 東京理科大学)
- [P02-3vn-20] ハロゲン置換 qsal鉄(II)錯体における遅い磁気転移と結晶構造
[○]安立 瑞生¹、福益 智大¹、大久保 貴志¹、前川 雅彦²、黒田 孝義¹ (1. 近畿大理工、2. 近畿大理工総研)
- [P02-3vn-21] 水素結合で安定化された低スピン[Fe(qsal^{5OH})₂]錯体の結晶構造と磁気特性変化
[○]小阪 空¹、平岡 沙樹¹、大久保 貴志¹、前川 雅彦²、黒田 孝義¹ (1. 近畿大理工、2. 近畿大理工総研)
- [P02-3vn-22] 近赤外発光を示す多核金属錯体結晶の発光ピエゾクロミズム
[○]昇 一隆¹、小澤 芳樹¹、田原 圭志朗¹、阿部 正明¹ (1. 兵庫県立大院物質院)
- [P02-3vn-23] C[^]N[^]C三座配位子を有する発光性N-ヘテロ環状カルベン白金(II)錯体の合成と光物性
[○]齋藤 大将¹、吉田 将己¹、小林 厚志¹、加藤 昌子¹ (1. 北海道大学)
- [P02-3vn-24] 単座ホスフィン配位子を有する白金(0)錯体の発光特性
[○]水本 陽司¹、山崎 康臣¹、小河 重三郎¹、坪村 太郎¹ (1. 成蹊大学)
- [P02-3vn-25] 細孔内にアルミニウム塩を包接した配位高分子の合成
[○]中島 涼¹、貞清 正彰¹ (1. 東京理科大学)
- [P02-3vn-26] 重アルカリ金属イオンを含むシアノ架橋型金属集積体のテラヘルツ光吸収特性
[○]峯尾 侑希¹、中林 耕二¹、井元 健太¹、中川 幸祐¹、大越 慎一¹ (1. 東京大学)
- [P02-3vn-27] 2-スタンナナフタレン-6 族金属錯体の熱異性化によるスタンニレン錯体の生成とその反応性
[○]楊 奕¹、水畑 吉行¹、時任 宣博¹ (1. 京都大学化学研究所)
- [P02-3vn-28] 三角形型のトリアリール配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその物性
[○]力丸 心哉¹、小嵯 正敏¹、舘 祥光¹ (1. 大阪市立大学)
- [P02-3vn-29] 柔軟なトリペプチドが作り出す金属中心における圧力応答性
[○]三宅 亮介¹、佐藤 優衣¹、水野 裕彬²、森 寛敏^{4,5}、福原 学^{3,2} (1. お茶の水女子大学、2. 東京工業大学、3. JST-さががけ、4. 中央大学、5. 分子研)
- [P02-3vn-30] o-フェニレンジアミン誘導体を配位子源とした新規レドックス活性白金(II)錯体の合成と特性
[○]畠山 元気¹、松下 信之¹ (1. 立教大学)
- [P02-3vn-31] キラルジホスフィン修飾金クラスターの合成と特性評価
[○]李 昂¹、小川 悠里¹、七分 勇勝¹、小西 克明¹ (1. 北海道大学環境科学院)
- [P02-3vn-32] 有機イリジウムポルフィリン類縁体の光物理的及び光化学的性質
[○]大西 航平¹、村田 慧¹、石井 和之¹ (1. 東大生研)
- [P02-3vn-33] 白金四核錯体によるドーソン型ポリオキソメタレートの混合原子価一次元伸長化と物性
[○]長谷川 遥¹、高森 敦志²、植村 一広¹ (1. 岐阜大工、2. 岐阜大院工)

- [P02-3vn-34] 可視光吸収化を目指したヘテロレプティック型 Cu(I)ビピリジン錯体の合成
○並木 優衣¹ (1. 群馬大学)
- [P02-3vn-36] ハロゲン化フェニルピリジンをも有する中性白金(II)錯体の合成と外部刺激応答性
○野本 竜矢¹、重田 泰宏²、栗原 拓也¹、雨森 翔悟²、井田 朋智¹、水野 元博^{1,2} (1. 金沢大学理工学域、2. 金沢大学ナノマテリアル研究所)
- [P02-3vn-37] 界面錯形成を用いたポルフィリン薄膜の合成とその光物性
○青木 佑奈¹、石井 和之¹ (1. 東大生研)
- [P02-3vn-38] 発光性金(I)錯体の結晶中に取り込まれた溶媒による発光色変化
○相馬 咲絵¹、大澤 正久¹、田中 裕也²、穂田 宗隆² (1. 日工大、2. 東工大)
- [P02-3vn-39] プロトン共役電子移動機能の発現を指向した新規アルキル修飾 Pt(II)錯体の合成とその性質
○牧田 莉佳¹、中田 明伸^{1,2}、張 浩徹¹ (1. 中央大学、2. JSTさきがけ)
- [P02-3vn-40] ¹H NMRを用いた混合原子価二核ルテノセンの原子価状態平均化とその濃度依存性
○黒岡 流輝¹、中島 寛^{1,2} (1. 広島大学院、2. 広島大学N-BARD)
- [P02-3vn-41] キラルジアミンをも有するシッフ塩基型環状体の合成とその金属認識
○井上 航¹、宮坂 誠¹ (1. 東京電機大学大学院工学研究科)
- [P02-3vn-42] Rhパドルホイール錯体を基盤とするフレームワーク材料の構築
○奥田 佳那子¹、石見 輝^{1,2,3}、藤澤 信樹¹、嵯峨 裕¹、近藤 美欧¹、正岡 重行¹ (1. 大阪大学、2. 総合研究大学院大学、3. 分子科学研究所)

クロモニル基を有するヒドラゾン化合物を用いたパラジウム(II)錯体の合成と性質

(岡山大院自然¹・岡山大基礎研²) ○亀井 朝日¹・鈴木 孝義^{1,2}

Synthesis and properties of palladium(II) complexes bearing hydrazone derivatives having a chromonyl group. (¹Grad. Sch. Nat. Sci. & Tech., Okayama Univ., ²RIIS, Okayama Univ.) ○Asahi Kamei,¹ Takayoshi Suzuki^{1,3}

Hydrazones are easily derived by condensation of carbonyl compounds and hydrazines and are utilized as versatile ligands in transition-metal compounds, because the coordination via the imine-N atom to a metal center induced an increase of acidity of the adjacent N-H moiety. Therefore, it is expected that the resulting complexes exhibit reversible changes in their physical and chemical properties, dependent on the acidity of the environment. Furthermore, various hydrazones having different bonding modes can be designed, using a variety of carbonyl and hydrazine derivatives used. In this study, we focused on the Pd^{II} complexes of a hydrazone derivative having a chromonyl group (**H₂L¹** and **HL²**; Fig. 1).

Complexes 1 and **2** were obtained by a stoichiometric reaction of **H₂L¹** with [PdCl₂(PhCN)₂] and that of **HL²**, respectively, in MeOH. **Complex 2** afforded **Complex 3**. It was also found that an addition of acid to a yellow CH₂Cl₂ solution of **Complex 2** converted to a colorless **Complex 3**. A similar chromic behavior of this compound was observed in the solid state.

Keywords : Hydrazone ; Pd^{II} complex

カルボニル化合物とヒドラジン誘導体との脱水縮合によって得られるヒドラゾン類は、イミン部位の N 原子が金属に配位すると隣接する N 原子上のプロトンの酸性度が増大するため、液性による可逆的で顕著な化学的性質の変化を示す金属錯体を生成すると期待される。また、用いるカルボニルおよびヒドラジン誘導体の種類により多彩な結合様式を持つ配位子が設計可能である。本研究ではクロモニル基を有するヒドラゾン化合物 (図 1) を配位子として用いた Pd^{II} 錯体を新規に合成し、溶液および固体状態での分子構造の変化に伴う色変化について検討した。

配位子 **H₂L¹** および **HL²** を MeOH 中で [PdCl₂(PhCN)₂] と混合し、再結晶をすることで図 2 に示す錯体 **1**, **2**, **3** をそれぞれ得ることができ、SCXRD および ¹H NMR からそれぞれの構造を決定した。

錯体 **2** から錯体 **3** への変換は、CH₂Cl₂ 中で酸を加えることで容易に起こることを UV-vis 吸収スペクトルおよび ¹H NMR から確認した。さらに、この変換は固体状態でも同様に確認できた。

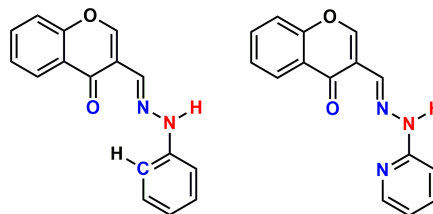


図 1 配位子 **H₂L¹** および **HL²** の構造。

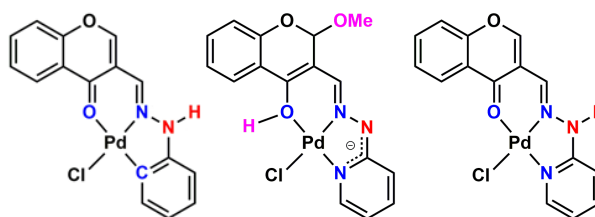


図 2 錯体 **1**、錯体 **2** および錯体 **3** の構造。

ポルフィラジンの鉄の二核錯体の金属間相互作用

(島根大学大学院自然科学研究科¹) ○山田 友梨香¹・十倉 あずさ¹・入澤 教恵¹・池上 崇久¹

Intermetallic interactions between binuclear complexes inserted iron(III) irons in porphyrizine (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University)○Yurika Yamada,¹ Azusa Tokura,¹ Michie Irisawa¹, Takahisa Ikeue¹

Intermetallic interactions between metal ions over long distances are a mainly problem in the field of magnetic property. We were synthesized binuclear complexes in various bonding modes using the porphyrizine's ring. And we inserted iron(III) irons in the dinuclear complexes as the central metal. As axial ligands to the complexes, we were coordinated Imidazole (HIm). In this report, we will report intermetallic interactions between iron(III) irons to the binuclear complexes in various bonding modes.

Keywords : Porphyrizine; Iron(III) complexes; Intermetallic interaction

ポルフィリンのような大環状化合物では、常磁性金属が環の中心に挿入されることで磁性を示す。大環状化合物の長距離間の金属イオンの金属間相互作用については、磁性の分野において主要な課題である。本研究では、18 π 共役系環状化合物であるポルフィラジン（ポルフィリン、コロール）環同士を異なる結合様式で結合させ、様々な二核錯体の合成を行った。また、それら錯体の中心金属として、鉄(III)イオンを挿入し、軸配位子としてイミダゾール(HIm)を配位させた。

図2に、ポルフィリン鉄(III)二核錯体(2Fe)に軸配位子として4つのイミダゾール(HIm)が配位した[2Fe(HIm)₂]₂ClO₄のSQUIDによる磁化率の温度変化を示す。300 Kから100 Kまでは磁化率がほぼ一定であるが、100 Kから2 Kにかけて磁化率の減少が見られた。2 Kでは磁化率が0.81まで減少しており、反強磁性相互作用が生じた。*J*値は、-0.55 cm⁻¹であった。本発表では、結合様式が異なる鉄(III)二核錯体における鉄イオン間の金属間相互作用の検討を詳細に報告する

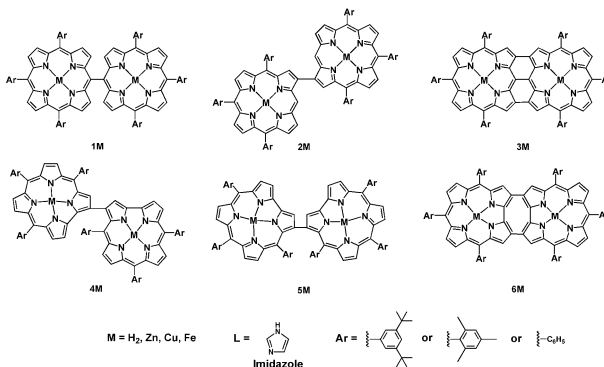


図1. 本発表でのポルフィラジン二核錯体

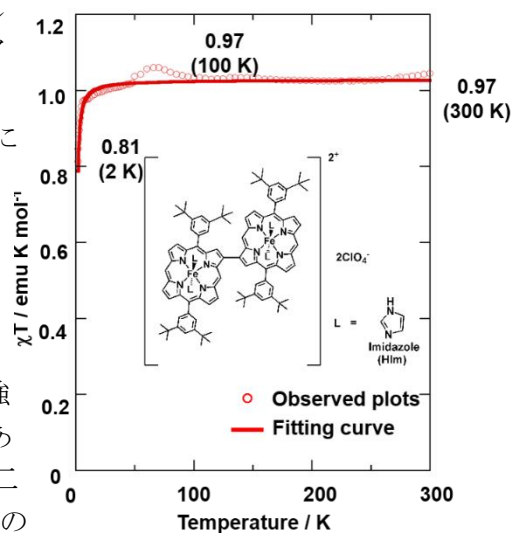


図2. [2Fe(HIm)₂]₂ClO₄の磁化率の温度依存性

Photoluminescent property of gadolinium-chromate hexacyanide magnet

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

Keywords: Cyano-bridged bimetal assemblies; Molecule-based magnets

Molecule-based magnets are colorful magnet, which can exhibit various optical functionalities. Among molecule-based magnet, cyano-bridged metal assembly can exhibit a ferromagnetic property due to a superexchange interaction between metal ions through the cyano-ligands. In this work, we have synthesized a cyano-bridged bimetal assembly containing gadolinium and chromium, to realize coexistence of photoluminescence and magnetic properties.

Gd[Cr(CN)₆]·4H₂O (**1**) was prepared by adding an aq. solution of K₃[Cr(CN)₆] to an aq. solution of GdCl₃·6H₂O, then heated up to about 50 °C. The powder sample of **1** was obtained by filtration. Sample characterization was performed by ICP and CHN elemental analyses, XRD pattern, UV-vis spectrum and IR spectrum. Magnetic property was measured using by SQUID magnetometer. Photoluminescence property was observed by using spectrofluorometer Fluorolog-3 at 77 K.

The crystal structure of **1** was determined by XRD pattern and Rietveld analysis that **1** is orthorhombic (space group: *Cmcm*) with lattice constant of *a* = 7.54 Å, *b* = 13.13 Å, *c* = 14.07 Å (Fig. 1a). The optical absorptions of the d-d transition due to ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g} and ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} were observed at 300 nm and 370 nm, respectively, by UV-vis spectroscopy. IR spectroscopy shows a peak due to the CN stretching mode of Gd^{III}-NC-Cr^{III} was observed at 2162.8- and 2155.1 cm⁻¹. The field cooled magnetization (FCM) curve indicated that *T_C* is 10.4 K (Fig. 1b). By setting the detector to 810 nm at 77 K, **1** exhibits the excitation spectra at 320 and 395 nm. A broad peak centered around 810 nm was observed at 77 K by irradiating 320- and 395-nm light (Fig. 1c), due to the energy transfer process of ²T_{1g}, ²E_g → ⁴A_{2g}.

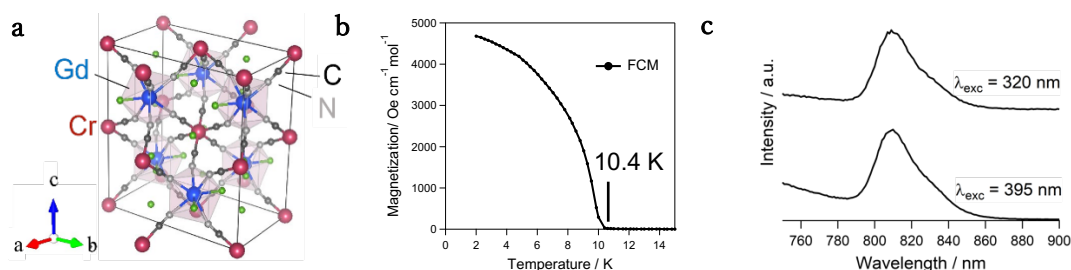


Fig. 1, Schematic crystal structure (a), Magnetization vs temperature curve (b), and emission spectra at 77 K (c) for **1**.

- 1) H. Tokoro and S. Ohkoshi, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 6825-6833. 2) S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, H. Tokoro, *Nature Photonics*, 2014, 8, 65-71.

Spectroscopic and X-ray crystallographic study for lysozyme binding affinity of dipeptide Schiff base Zn(II) complexes

(¹Tokyo University of Science, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ³Ibaraki University)

Yuika Onami¹, Tomoyuki Haraguchi,¹ Yasutaka Kitahama², Takuya Hosokai², Hiroyuki Matsuzaki², Masaki Unno³, ○Takashi Akitsu¹

Keywords : Schiff base Zn(II) complex; Lysozyme ; Quenching; Transient spectroscopy; X-ray crystallography

[Abstract] Disrupting protein conformation is useful information for the treatment of proteins in unreported diseases [1,2]. Previously, we found that hybrid of Human Serum Albumin with a Schiff base Zn(II) complex could be damaged easily by irradiation of infrared free electron laser (IR-FEL) for 30 min, which was associated with disruption of conformation of the secondary structure of protein [3,4]. Herein, to investigate the effect of a complex and its intermolecular interaction with a lysozyme (**Lyz**), we performed (transient) fluorescence spectroscopy for quenching and life-time of excited state and X-ray crystallography for proof of equilibrium state of docking to a surface of **Lyz**.

[Experiment] Dipeptide Schiff base Zn(II) complexes (**ZnGlyGlyH** and **ZnGlyGlyPh** (Fig. 1)) were prepared and characterized previously. Commercially available chicken egg white lysozyme (**Lyz**) was used. After adjusting phosphate buffer solutions of **ZnGlyGlyH** or **ZnGlyGlyPh** and **Lyz**, we measured conventional and transient fluorescence spectra and grew single crystals (Fig. 3).

[Results and discussion] Docking simulation (Fig. 2) showed that the Zn (II) complex was spatially stacked on the concave molecular surface of **Lyz**. This played an important role in disrupting conformation of **Lyz**. The extinction and lifetime of the excited state of **Lyz** also supported intermolecular features by the computation. The variable temperature fluorescence spectra also indicated their equilibrium thermodynamically. In addition, we attempted to prepare a single crystal of **Lyz** containing the Zn(II) complex. Although color changed from colorless to yellow appeared, electron density of the Zn(II) complex could not be observed by X-ray crystal structure analysis. This also suggested weak bonding of the Zn(II) complex to molecular surface of **Lyz**.

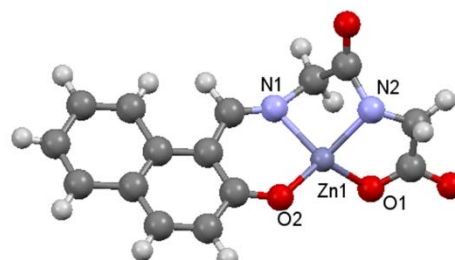


Fig.1 Crystal structure of **ZnGlyGlyPh**

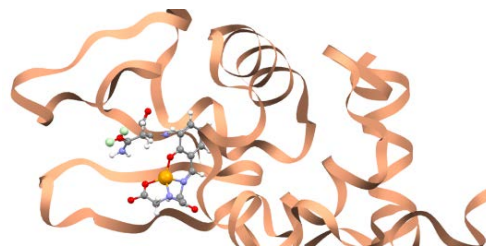


Fig.2 Docking simulation of **Lyz** and **ZnGlyGlyH**



Fig.3 Pale yellow crystals of **Lyz** containing Zn(II) complex

- [1] T. Kawasaki, *et al.*, *Sci. Rep.*, **9**, 10636 (2019).
- [2] T. Kawasaki, *et al.*, *Cell Mol. Neurobiol.*, **38**, 1039 (2018).
- [3] Y. Onami, *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, **20**, 2846 (2019).
- [4] Y. Onami, *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, **21**, 3 (2020).

フェロセン置換スピロシラビフルオレンの酸化特性

(都立大院都市環境¹⁾ ○栗本 大地¹・稲垣 佑亮¹・瀬高 渉¹

Oxidation Properties of Ferrocene Substituted Spirosilabifluorene (¹Tokyo Metropolitan University) ○Taichi Kurimoto,¹ Yusuke Inagaki,¹ Wataru Setaka¹

Spiro connection between two functional units has been widely investigated so far, because unique interaction by orthogonal arrangement is expected.¹⁾ Spirosilabifluorene (SB) has also attracted attention for function as a linker. In this study, synthesis and properties of ferrocenylspirosilabifluorene (**1** and **2**) were investigated, and a SB moiety is evaluated as a redox linker by cyclic voltammetry (CV) studies (**Figure 1**). Compounds **1** and **2** were synthesized by Negishi coupling reaction of bromospirosilabifluorene with ferrocene and characterized by NMR and MS. CV study for diferrocenyl derivative **1** shows a redox wave slightly positive shift compared to that of ferrocene.

Keywords : Spirobifluorene; Iminoiodinane; Functional Linker; Organosilicon Compounds; Ferrocene; CV

2つの機能部位をスピロ炭素またはケイ素で連結した化合物は、直交配置された2つの機能部位間の相互作用に興味をもたれ、広く研究されてきた。¹⁾ 特に、スピロシラビフルオレンは、合成が容易であり、機能部位間リンカーとしての機能性が注目されているが、研究例はまだ十分ではない。そこで本研究では、スピロシラビフルオレンのフェロセン置換体を新規に合成し、その酸化特性をサイクリックボルタンメトリーで評価した(図1)。フェロセン置換体**1**と**2**は、ブロモスピロシラビフルオレンとフェロセンの根岸カップリングで合成し、その構造はNMRとMSを用いて同定した。2置換体**1**のCV測定の結果、フェロセンよりもわずかに正電位シフトした可逆な酸化還元波が観察された(図2)。

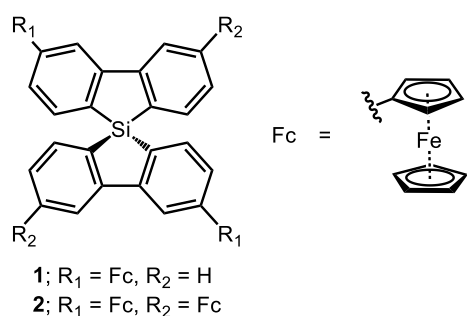


Figure 1. Structure of Spirosilabifluorenes.

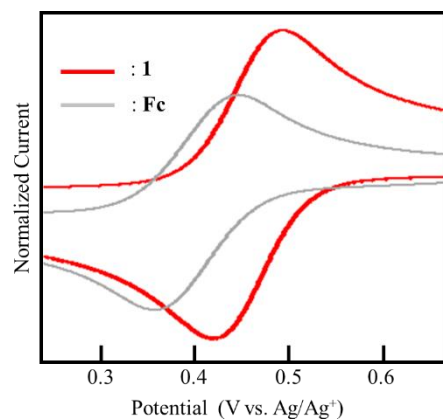


Figure 2. Cyclic voltammograms of compound **1** (red line) and ferrocene (gray line) in THF containing 0.1 M NBu₄PF₆.

1) W. Setaka, C. Kabuto, M. Kira, *Chem. Lett.*, 317-318 (1999).

クロリドイオンとイミダゾールが配位した 6 配位オキシピリポルフィリン鉄(III)錯体の合成と物性

(島根大学¹・北海道大学化学反応創成研究拠点²・島根大学大学院自然科学研究科³・千葉大学⁴) ○大上 菜々子¹・井手 雄紀²・鈴木 優章³・根矢 三郎⁴・池上崇久³
 The Synthesis and Properties of Oxypyriporphyrin Iron (III) Complex Coordinated with Chloride Ion and Imidazole (¹Shimane University, ²Hokkaido University, Institute for Chemical Reaction Design and Discovery, ³Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University, ⁴Chiba University) ○Nanako Oue¹, Yuki Ide², Masaaki Suzuki³, Saburou Neya⁴, Takahisa Ikeue³

Heme proteins are involved in the storage and transport of oxygen in vivo, and porphyrins are coordinated by iron ions. Oxypyriporphyrin which is the porphyrin derivative is stable because it can form an 18 π system in the same way as porphyrin, however, few research has been reported except for the system coordinated with imidazole or pyridine. We synthesized oxypyriporphyrin iron (III) chloride complex (1FeCl), and also obtained a six-coordinate oxypyriporphyrin iron(III) complex (1FeCl)(1-MeIm) by adding 1-methylimidazole (1-MeIm) to 1FeCl. Properties of the target complex were analyzed by X-ray crystallography, ESR, and SQUID measurements.

Keywords : porphyrin, oxypriporphyrin, iron, imidazole

ヘムタンパク質は生体内で酸素の貯蔵と輸送に関わっており、ポルフィリンに鉄イオンが配位した錯体が存在している。ポルフィリン誘導体であるオキシピリポルフィリンは、ポルフィリンと同様に 18 π 系を形成できるので安定であるが、イミダゾールやピリジン配位させた系以外の研究は報告されていない。本研究では、オキシピリポルフィリンを用いてオキシピリポルフィリン鉄(III)クロリド錯体(1FeCl)を合成し、さらに、1FeClに1-メチルイミダゾール(1-MeIm)を加えることで、6 配位オキシピリポルフィリン鉄(III)錯体(1FeCl)(1-MeIm)(図 1)の合成に成功した。

そこで、ESR スペクトル測定(氷結 CH_2Cl_2 -toluene 混合溶液、15 K)を行った結果、 g 値は $g_1=8.15$ 、 $g_2=3.44$ 、 $g_3=1.66$ となり溶液中において Rhombic type の高スピン状態($S=5/2$)であることが分かった(図 2)。本発表では、6 配位オキシピリポルフィリン鉄(III)錯体の X 線結晶構造解析を行い、鉄(III)イオンと軸配位子との平均結合距離を測定したので、その詳細な検討の結果の報告も行う予定である。

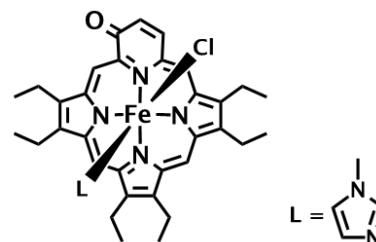


図 1 1FeCl(1-MeIm)の構造

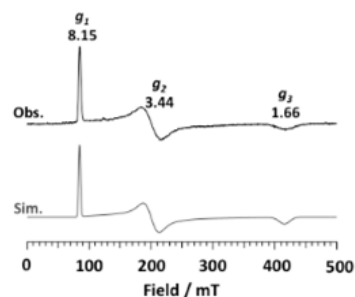


図 2. 1FeCl(1-MeIm)の ESR スペクトル(15K)

異種金属混合が MOF の電気化学特性に与える影響

(関西学院大学理工¹・JST さきがけ²) ○松岡 祥汰¹・塚本 優¹・田中 陽子¹・田中大輔^{1,2}

Effect of Mixed-Metal Strategy on Electrochemical Property of MOFs (¹Science and Technology, Kwansei Gakuin University, ²JST PRESTO) ○Shota Matsuoka,¹ Yu Tsukamoto,¹ Yoko Tanaka,¹ Daisuke Tanaka^{1,2}

Metal-organic frameworks (MOFs) consisting of metal ions and organic ligands have been studied in recent years for application to battery materials. In this study, we focused on MOF-74 ($M_2(\text{dhtp})$; dhtp =2,5-dihydroxyterephthalic acid) which has one-dimensional pores (Fig. 1¹⁾), and evaluated the effect of mixed-metal strategy of Mn and Co on battery performance. MnCo-MOF-74 was synthesized by hydrothermal reaction, and powder X-ray diffraction, scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometry, and nitrogen adsorption measurements confirmed the successful synthesis of MnCo-MOF-74 with Mn: Co = 1: 1.12. Furthermore, the synthesized material was used as the anode material of the lithium-ion battery, and galvanostatic charge/discharge measurement was performed at a current density of 100 mA g^{-1} . The discharge capacity was 3349 mAh g^{-1} in the first cycle (Fig. 2). In the presentation, the electrochemical properties of single metal MOFs and mixed-metal MOFs will be discussed. **Keywords** : Mixed-Metal; Metal Organic Frameworks; MOF-74

金属イオンと有機配位子から成る金属-有機構造体 (MOFs) は電池材料への応用に向けて近年研究が行われている。本研究では一次元細孔を持つ MOF-74 ($M_2(\text{dhtp})$; dhtp =2,5-ジヒドロキシテレフタル酸) (Fig.1¹⁾) に注目し、Mn と Co から成る MnCo-MOF-74 を合成して異種金属混合が電池特性に与える影響を調べた。MnCo-MOF-74 は水熱反応によって合成し、PXRD と SEM-EDX、窒素吸着測定により Mn: Co=1:1.12 の MnCo-MOF-74 の合成の成功を確認した。また、合成した材料をリチウムイオン電池の負極材料として使用して電流密度 100 mA g^{-1} で充放電測定を行ったところ、1 サイクル目の放電量は 3349 mAh g^{-1} の容量値を示した (Fig.2)。発表では単金属 MOFs と異種金属混合 MOFs の電気化学特性の比較を行う。

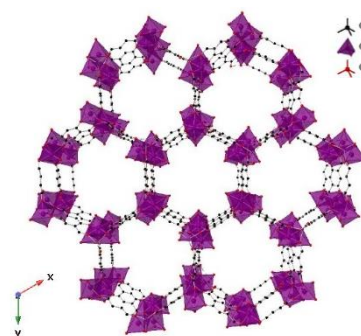


Figure 1. Structure of MOF-74¹⁾

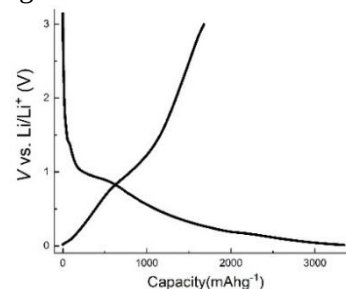


Figure 2. Charge/Discharge curve

1) H. Fjellvag *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6354

アキラルな量子ドット発光体からの固体状態磁気円偏光発光 (MCPL)

(近畿大¹・奈良先端大物質²) 味村 優輝¹・藤木 道也²・○今井 喜胤¹

Solid-state magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) from achiral quantum dot luminophore (¹ Faculty of Science and Engineering, Kindai University, ² Graduate School of Advanced Science and Technology, NAIST) Yuki Mimura,¹ Michiya Fujiki,² ○Yoshitane Imai¹

Magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) could be emitted by applying an external magnetic field to achiral quantum dots in the powder and PMMA film states. Their anisotropic factors (g_{MCPL}) are on the order of $|g_{\text{MCPL}}| = 10^{-3}$ around 410 nm. The sign of these MCPL spectra can be controlled solely by the direction of the magnetic field.

Keywords : Quantum dot; CdS; Magnetic circularly polarized luminescence (MCPL); Nanoparticles; Chiral

量子ドットは直径が 2-10 nm 程度の非常に小さな半導体であり、通常の蛍光色素にはない光学特性を有している。量子ドットの発光波長はその粒子径に依存しており、粒子径を変えることで発光波長を変えることができる。当研究室では、ラセミ体の発光性金属錯体である $\text{Eu}(\text{hfa})_3$ 、 $\text{Tb}(\text{hfa})_3$ に外部磁場を印加することにより、磁気円偏光発光(MCPL)特性を発現することに成功している¹⁾。

本研究では、粉末状態または PMMA フィルム固体状態のアキラルな量子ドット **CdS/ZnS** に外部磁場を印加することによる MCPL 特性について検討した。

CdS/ZnS(粒子径:4.5 nm)は固体状態と PMMA 状態で 410 nm 付近に PL を示した。外部磁場を印加しない場合 CPL 特性を示さず、外部磁場を印加することにより、S-up(S→N)で正(+)の MCPL を示し、N-up(N→S)では負(-)の MCPL を示した。その異方性因子 g 値は粉末状態で $|g_{\text{MCPL}}| = 1.3 \times 10^{-3}$ 、PMMA 状態では $|g_{\text{MCPL}}| = 2.8 \times 10^{-3}$ であった。

以上、アキラルな量子ドットは粉末状態および PMMA フィルム固体状態で外部磁場を印加することにより、MCPL 特性を示し、その g 値は 10^{-3} オーダーであった。また、その MCPL 符号は外部磁場の方向で制御することができた。

1) H. Yoshikawa, G. Nakajima, Y. Mimura, T. Kimoto, Y. Kondo, S. Suzuki, M. Fujiki, Y. Imai, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 9588.



Quantum dot
CdS-ZnS

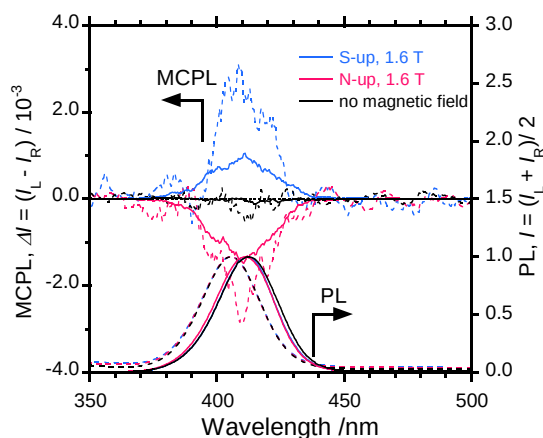


Fig. 1. MCPL, CPL, and PL spectra of **CdS/ZnS** under N-up (red) and S-up (blue) directions of the Faraday geometries at 1.6 T, and under no magnetic field (black); in a powder (solid lines) and a PMMA film (dashed lines) states.

Crystal Structure and Magnetic Properties of a Cyano-Bridged Ni-W Bimetal Assembly

(¹University of Tsukuba, ²The University of Tokyo) ○Shintaro Akagi,¹ Junhao Wang,² Kenta Imoto,² Takefumi Kanno,² Shin-ichi Ohkoshi,² Hiroko Tokoro¹

Keywords: Cyanide complex, Molecule-based magnet, Metal assembly

Introduction: Cyano-bridged bimetal assemblies are molecular-based magnets that can exhibit various magnetic functionalities, e.g., photomagnetic effects, humidity-sensitive magnetization, and so on.^{1,2)} In this study, we synthesize a $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{imidazole})_6]\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{imidazole})_4][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), where Ni and W are selected as magnetic metal ions, and report the crystal structure and magnetic property.

Experiment: Single crystals of **1** were obtained by the slow diffusion of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mol dm^{-3}) and imidazole (0.4 mol dm^{-3}) dissolved in water into $\text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mol dm^{-3}) dissolved in water at room temperature for two weeks. Crystal structure was investigated by single crystal X-ray structural analysis. Valence state was evaluated by IR spectra. Magnetic properties were measured by SQUID magnetometer.

Results: IR spectrum of **1** showed the CN stretching modes due to $\text{W}^{\text{V}}\text{--CN--Ni}^{\text{II}}$ at 2194, 2174, 2146, and 2134 cm^{-1} . Single crystal X-ray structural analysis indicated that **1** is a monoclinic structure ($C2/m$). **1** consists of an 1D anionic $\{[\text{Ni}(\text{imidazole})_4][\text{W}(\text{CN})_8]\}^-$ chain and an isolated counter cation $[\text{Ni}(\text{imidazole})_6]^{2+}$, as shown in Figure 1. In the chain, two cyanide ligands of $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ bridges two Ni^{II} ions and the other six cyanide ligands are terminal ones. Ni^{II} ions in the chain are coordinated to two N atoms of the cyanide ligands and other four N atoms of imidazoles. Magnetic measurement of **1** showed a paramagnetism with an antiferromagnetic interaction between W^{V} ($S = 1/2$) and Ni^{II} ($S = 1$).

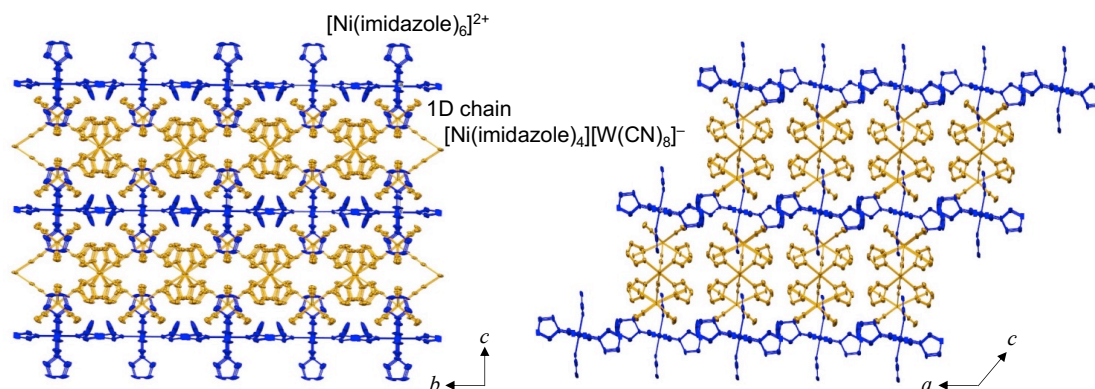


Figure 1. Crystal structure of **1**.

1) H. Tokoro, A. Namai, M. Yoshikiyo, R. Fujiwara, K. Chiba, S. Ohkoshi, *Sci. Rep.*, **8**, 63/1-11 (2018). 2) S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Imoto, H. Tokoro, Y. Shibata, K. Okamoto, Y. Miyamoto, M. Komine, M. Yoshikiyo, A. Namai, *Nat. Chem.*, **12**, 338 (2020).

カチオン性およびアニオン性 Ir 錯体から成る新規イオンペアの合成と光物性

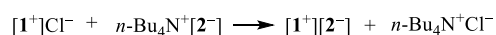
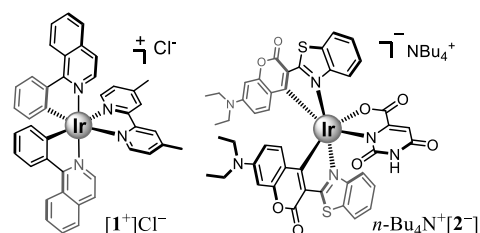
(東大院総合) ○奥山 貴太・滝沢 進也・村田 滋

Synthesis and Photophysical Properties of a New Ion Pair Comprising Cationic and Anionic Ir complexes (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Takahiro Okuyama, Shin-ya Takizawa, Shigeru Murata

In recent years, cyclometalated Ir complexes have attracted much attention as photosensitizers for photocatalytic hydrogen evolution. They are categorized into neutral, cationic, and anionic complexes, and the properties are also largely dependent on ligands. On the other hand, there are problems to be solved in each type of complex. In this study, we synthesized a new ion pair of cationic Ir complex **[1⁺]** featuring excellent photostability and anionic Ir complex **[2⁻]** having strong absorption in the visible region, and investigated its photophysical properties.

Keywords : Iridium complex; Photosensitizer; Phosphorescence; Electrostatic Interaction

近年、シクロメタレート型 Ir 錯体が光水素発生反応の増感剤として注目を集めている。それらには、中性、カチオン性、アニオン性の電荷が異なる錯体が報告されており、配位子の種類によっても特長が異なる。その一方で、それぞれ問題点が明らかになっている。そこで本研究では、光安定性に優れたカチオン性 Ir 錯体**[1⁺]**と、可視光領域に強い吸収を持つアニオン性 Ir 錯体**[2⁻]**の特長を併せ持つ新規イオンペア**[1⁺][2⁻]**の合成を試みた。



まず、**[1⁺]**PF₆⁻が報告されている文献¹⁾を参考に錯体**[1⁺]**Cl⁻を合成し、CHCl₃中で吸収および発光スペクトルを測定した。その結果、**[1⁺]**PF₆⁻と類似した光物性を示した。次に、それを当研究室で最近開発した *n*-Bu₄N⁺**[2⁻]**²⁾とメタノール中で混合し、イオン対**[1⁺][2⁻]**と期待される固体を単離した。その¹H NMRをDMSO-*d*₆で測定したところ、高磁場の *n*-Bu₄N⁺に対応するピークが消失したため、目的物の生成が支持された。また低磁場領域を解析すると、**[1⁺]**Cl⁻と *n*-Bu₄N⁺**[2⁻]**のスペクトルの重ね合わせとほぼ一致した。しかし、CDCl₃中では一部のピークが**[1⁺]**Cl⁻および *n*-Bu₄N⁺**[2⁻]**とは異なる位置へシフトすることが判明した。これは、DMSO 中では溶媒和で**[1⁺]**と**[2⁻]**に解離するが、CDCl₃中ではイオン対を形成していることを示唆する。当日は、**[1⁺][2⁻]**の光物性についても報告する予定である。

1) S.-J Liu, Q. Zhao, Q.-L. Fan, W. Huang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2177.

2) S. Takizawa, R. Kano, N. Ikuta, S. Murata, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 11041.

分子性 Al_4P_4 キュバン型錯体を用いた無機構造体の構築

(中大理工¹・JST さきがけ²) ○高橋 拓末¹・今泉 暁¹・中田 明伸^{1,2}・張 浩徹¹

Construction of Inorganic Structures from a Molecular Al_4P_4 Cuban-type Complex (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*PRESTO/JST*) ○Takumi Takahashi,¹ Akira Imaizumi,¹ Akinobu Nakada,^{1,2} Ho-Chol Chang¹

We have previously proposed the method with the structurally and compositionally defined molecule is expected to be a molecular precursor and reported the synthesis of zeolites. Further the method is expected to be extended to the Al/P system. The purpose of this study is to investigate the construction of inorganic structures composed of Al and P from a Cuban-type complex $[\text{Al}_4(\text{HPO}_4)_4(\text{HPO}_4)_4(\text{EtOH})_{12}]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{EtOH}$ (Al_4P_4) by heating in the presence of base and template molecules.

Keywords : Molecular Precursor; Aluminophosphate; Inorganic Structure; Secondary Building Unit; Zeolite

当研究室では構造および組成が明確な分子をプリカーサーに用いた MP 法を提案し、Si/Al 系ゼオライト合成を実証している。加えて MP 法の Al/P 系など、多様な無機化合物合成への拡張が期待されている。¹ 本研究ではアルミノホスフェートと同様の二次構造を有し、反応性の高い末端官能基を持つキュバン型錯体 $[\text{Al}_4(\text{HPO}_4)_4(\text{EtOH})_{12}]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{EtOH}$ (Al_4P_4)² (図 1) の加熱処理およびテンプレート分子添加により、Al と P からなる無機構造体の構築とその形成機構の検討を行った。

合成した Al_4P_4 結晶は乾燥状態で空气中に晒すと 推定組成 $[\text{Al}_4(\text{HPO}_4)_4(\text{EtOH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_4$ (Calcd: C, 20.90; H, 6.93; Found: C, 20.83; H, 6.64) の非晶質粉末へと変化した。この非晶質粉末は TG-DTA において 400 °C までに EtOH, H_2O , Cl および OH 基の H の熱脱離(理論値: 56.3%)に相当する 53.0%の重量減少を示した(図 2)。150 °C において 12 時間加熱を行うと Al_4P_4 が重合した不溶性の非晶質粉末が得られた。さらに、水中で Al_4P_4 と TMAOH を混合し、オートクレーブ中 150 °C で加熱すると結晶性の粉末が得られた。XRD パターンより、生成物は AlPO_4 -tridymite であることが明らかとなった(図 3)。³ 当日は、様々なテンプレート分子を用いた Al_4P_4 を MP とするアルミノホスフェートの合成およびその形成機構に関して報告する予定である。

1) Imaizumi, A. *et al.*, *CrystEngComm* **2020**, 22, 5862.

2) Azais, T. *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2002**, 297, 609

3) Heribert, A. *et al.*, *Acta Cryst.* **2002**, C58, i18

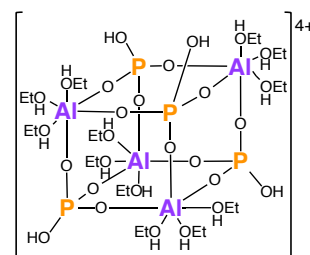


図 1. Al_4P_4 のカチオン分子構造

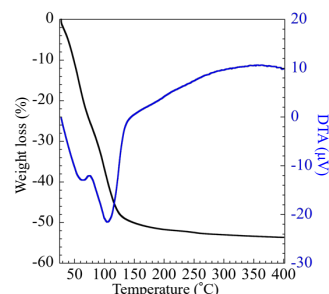


図 2. Al_4P_4 の TG-DTA 曲線

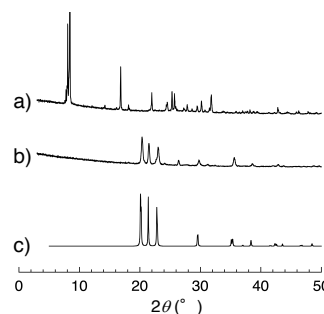


図 3. a) 合成した Al_4P_4 、b) 得られた結晶性粉末の XRD パターンおよび c) AlPO_4 -tridymite の sim パターン³

ハロゲン化銅(I)と窒素含有複素環式化合物からなる配位高分子の合成および物性評価

(近畿大理工¹・近畿大理工総研²) ○田中 啓裕¹・西山 智貴¹・大北 光咲¹・大久保 貴志^{1,2}・前川 雅彦²・黒田 孝義¹

Synthesis and Evaluation of Physical Properties of Coordination Polymers Consisting with Copper(I) Halides and Nitrogen-containing Heterocyclic Compounds (¹*Faculty of Science and Engineering, Kindai Univ.*, ²*Res. Inst. for Science and Engineering, Kindai Univ.*) ○Keisuke Tanaka,¹ Tomoki Nishiyama,¹ Misaki Ohkita,¹ Takashi Okubo,^{1,2} Masahiko Maekawa,² Takayoshi Kuroda-Sowa,¹

Coordination polymers are inorganic-organic hybrid materials with specific functionalities based on the characteristic assembled structures. We are working on developing new coordination polymers having both conductivity and light emitting properties to apply them to organic devices such as OLED and thin film solar cells. We have synthesized coordination polymers consisting of copper(I) iodide and nitrogen-containing heterocyclic ligands, and studied the physical properties. In this conference, we will present synthesis, crystal structures, luminescence and electrical conductivity of new coordination polymers, $[\text{Cu}_2\text{I}_2(1,5\text{-naph})]_n$ (1,5-naph = 1,5-Naphthyridine) (**1**) and $[\text{CuI}(4,7\text{-phen})]_n$ (4,7-Phenanthroline) (**2**).

Keywords : Copper Halide; Coordination Polymer; Luminescent Material; Electrical Conductivity

近年実用化の進んできた有機薄膜太陽電池や有機ELなど有機エレクトロニクス分野における代替材料として、配位高分子は興味深い材料である。配位高分子とは、金属イオンと架橋有機配位子からなる有機・無機複合体であり、金属イオンと有機配位子の組み合わせを考慮することでその物性や機能の制御が可能である。本研究室では導電性と発光特性を兼ね備えた新しい配位高分子の開発と、その物性の解明、および素子化に取り組んでいる。具体的には、金属イオンにホール輸送能を持つハロゲン化銅(I)と窒素含有複素環式化合物からなる配位高分子に着目しており、今回ヨウ化銅(I)とキノリン誘導体からなる新規配位高分子 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(1,5\text{-naph})]_n$ (1,5-naph = 1,5-Naphthyridine) (**1**), $[\text{CuI}(4,7\text{-phen})]_n$ (4,7-Phenanthroline) (**2**)の合成を行い、その結晶構造を明らかにしうえて、発光特性と電気伝導性を評価した。

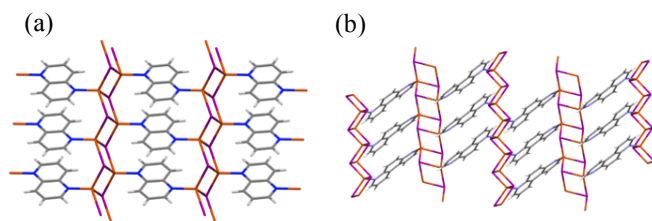


Fig.1 Crystal structures of (a) **1** and (b) **2**

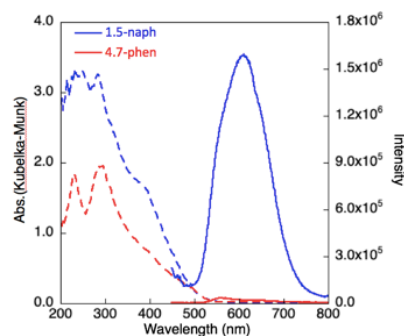


Fig. 2 Diffuse reflectance and emission spectra of **1** and **2**

エチレングリコキシ鎖修飾レドックス活性カテコラート白金(II)錯体及び Li 塩複合体の合成

(中大理工¹・JST さきがけ²) ○時安 哲平¹・越後 亮哉¹・今泉 暁¹・中田 明伸^{1,2}・張 浩徹¹

Synthesis of Ethylene Glycoxy Chain Modified Redox-active Pt(II) Catecholate Complexes and their Assemblies with Li Electrolytes (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*PRESTO/JST*) ○Teppei Tokiyasu,¹ Ryoya Echigo,¹ Akira Imaizumi,¹ Akinobu Nakada,^{1,2} Ho-Chol Chang¹

We have reported that Pt(II) complexes having an ethylene glycoxy (EG) chain form assemblies with lithium electrolytes and show a redox response under neat conditions. On the other hand, the interaction between redox-active Pt(II) complexes and lithium electrolytes together with electron transfer mechanism have not been elucidated. In this study, we found the coordination interaction between Li ions and the EG moiety of the EG-chain-modified bipyridine complexes.

Keywords : Ethylene glycoxy chain; Redox-active complex; Platinum complex; Lithium ion; Assemblies

我々はジエチレングリコキシ(DEG)鎖を有する Pt(II)錯体が Li 塩と複合体を形成し、ニート条件下におけるレドックス応答を報告している。¹ 一方、本レドックス活性 Pt(II)錯体と Li 塩の相互作用及び電子移動機構の詳細は未解明である。そこで本研究では、レドックス機構解明へ向け、[PtX₂(DEGbpv)] (X = Cl or Br; DEGbpv = 4,4'-Bis[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-2,2'-bipyridine)及び[Pt(Cat)(DEGbpv)] (Cat = Catecholato)と Li 塩からなる複合体の合成とその性質の解明を検討した。

[PtCl₂(DEGbpv)]と LiBr のアセトン/*n*-ヘキサン混合溶液から黄色針状結晶[PtBr₂(DEGbpv)][{Li(H₂O)(acetone)}{Li(H₂O)₂·Br₂}] (**1**) が得られた。その結晶構造から、錯体内の一つの DEG 鎖が Li にアセトン及び水分子とともに三座配位する一方、他方の DEG 鎖は Li に水分子とともに二座配位することが明らかになった(Fig. 1a)。また、2 つの Li イオンは水分子を介し連結され、全体として Li/DEG 層と平面型錯体コア部位が分離した集積構造を形成する(Fig. 1b)。当日はこれら Pt(II)錯体と Li イオンの相互作用が Li 塩複合体の性質に与える影響を報告する予定である。

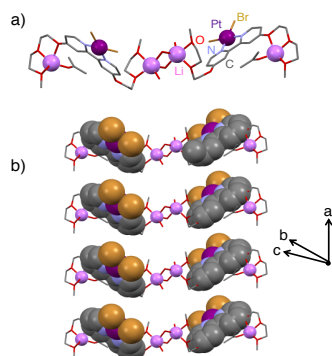


Figure 1. a) 複合体 **1** の結晶構造と b) 複合体 **1** の集積構造

1) 錯体化学第 69 回討論会, 越後 亮哉, 中田 明伸, 張 浩徹, 3Fc-03, 2019

芳香族ポリアミン配位子を有する配位高分子の合成とその性質

(中大理工¹・JST さきがけ²) ○田端 隼人¹・阿部 叶¹・中田 明伸^{1,2}・張 浩徹¹
 Synthesis and properties of coordination polymers with polyamine ligands (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*PRESTO/JST*) ○Hayato Tabata,¹ Kanae Abe,¹ Akinobu Nakada,^{1,2} Ho-Chol Chang¹

We have reported that the THF solution of a tris-*o*-phenylenediamine Fe(II) complex releases hydrogen under irradiation of UV light at room temperature. While this photoreaction is expected to be a clean hydrogen-storage/releasing process which does not require any additives, development of renewable solid materials based on the hydrogen-evolving complex is desired. In this study, we synthesized polymer type metal complexes having redox-active aromatic polyamine ligands and clarified their properties.

Keywords : Coordination Polymer, Aromatic Polyamine, Redox Active Ligand, Hydrogen Storage

我々は、トリスオルトフェニレンジアミン Fe(II)錯体の THF 溶液に室温下で紫外光を照射すると水素を放出することを報告している¹。本光反応はクリーンな水素放出/貯蔵プロセスとしてされるが、再生可能なデバイス化に向けて光水素発生錯体の固体化が望まれる²。本研究では光水素貯蔵材料の固体化を目的とし(図 1)、1,2,4,5-benzenetetramine (BTA)を架橋配位子とした高分子金属錯体 (**M-BTA**; M=Ni)³を合成した。

既報³を参考に、等モル比の NiCl₂·6H₂O と BTA·4HCl を 140 当量アンモニア水溶液中で室温下、3 時間攪拌することで、不溶性の濃紺色粉末を得た。XRD パターンより生成物は図 1 に示す **Ni-BTA** 高分子であることが明らかになった(図 2a)。また、FT-IR スペクトルにおいて 3300 cm⁻¹ 付近のアミノ基由来の吸収帯と 1500 cm⁻¹ 付近の芳香環由来の吸収帯を示し(図 2b)、UV-vis 拡散反射スペクトルでは紫外から可視領域にかけて幅広い吸収を示したことから(図 2c)、アミノ基を有する高分子構造の生成が支持される。当日は中心金属の種類が配位高分子の物性に与える影響について発表する予定である。

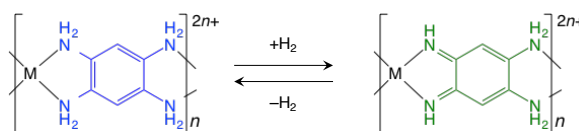


図 1. 目的とする配位性高分子による水素貯蔵/放出

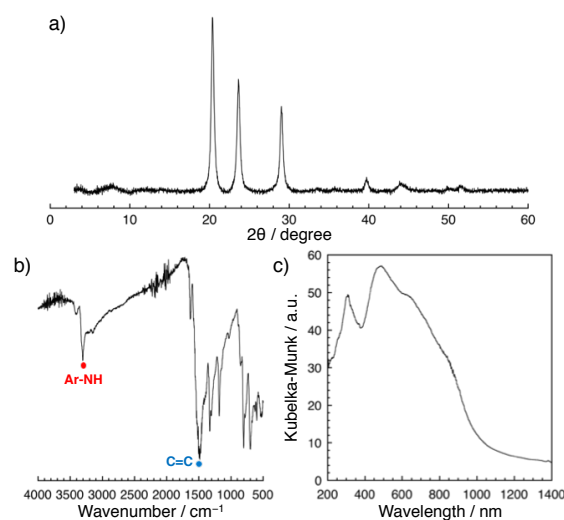


図 2. Ni-BTA の a) XRD 測定, b) ATR-IR および c) UV-vis 拡散反射スペクトル

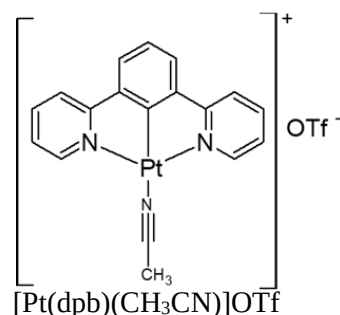
(1) Matsumoto, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8646. (2) Kato, R. *et al.*, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 13032. (3) Chem, Y. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 14731.

多形結晶を持つ平面型 N[^]C[^]N 白金(II)錯体の会合体構造

(横浜市大院生命ナノ¹, 東工大理²) ○川尻 柊星¹・関根 あき子²・服部 伸吾¹・篠崎 一英¹

Aggregate structure of planar N[^]C[^]N platinum (II) complex with polymorphic crystals (¹Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, ²School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Shusei Kawajiri,¹ Akiko Sekine,² Shingo Hattori,¹ Kazuteru Shinozaki¹

Planar platinum (II) complex exhibits high-efficient and long-life light emission. It is expected to be applied to a light emitting material for organic light emitting diode. Furthermore, Pt(II) complex can form integrated structure due to its flatness and intermolecular interaction, and thereby, changes its solid color and luminescence color. If multiple emission colors of Pt(II) complex could be observed in the solid state, light emitting device made of a single substance would be realized. In this study, we succeeded in preparation of a polymorphic crystals (yellow-green crystal, red crystal¹⁾) of [Pt(dpb)(CH₃CN)]OTf (dpb=1,3 di(2pyridyl)benzene, OTf= trifluoromethanesulfonate). Furthermore, the difference in stacking structure was investigated by single crystal X-ray structural analysis and quantum chemistry calculation, and the details are reported.



Keywords : Pt-Pt interaction; Polymorphic crystals

平面型白金(II)錯体は高効率、長寿命な発光を示すため、有機 EL 等の発光デバイスでの応用が期待されている。また、白金錯体はその平面性と分子間相互作用のために集積構造の形成が可能であり、それに伴い固体色や発光色が変わることから、単一の物質から固体状態で複数の発光色が観測できれば発光材料としての応用が期待される。本研究では[Pt(dpb)CH₃CN]OTfの多形結晶(黄緑色結晶、赤色結晶¹⁾)作製に成功した。さらにスタッキング構造の違いについて、単結晶 X 線構造解析と量子化学計算により検討したため、その詳細を報告する。

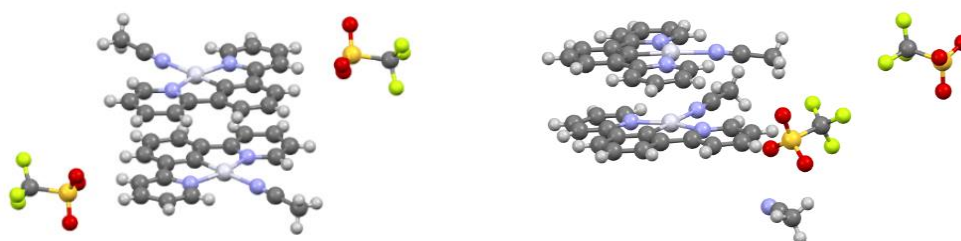


Figure 1. Single crystal structure of [Pt(dpb)CH₃CN]OTf dimer (yellow-green: left, red: right¹⁾)

1) V. V. Sivchik, E. V. Grachova, A. S. Melnikov, S. N. Smirnov, A. Y. Ivanov, P. Hirva, S. P. Tunik, I. O. Koshevoy. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 3351-3363.

N-混乱ポルフィリンルテニウム μ -オキシニ量体の合成と環回転

(九大院工) ○岩永 修・福山 和毅・宮崎 隆聡・石田 真敏・古田 弘幸

Synthesis and Ring Rotation of Ruthenium μ -Oxo N-Confused Porphyrin Dimer (*Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.*) ○Osamu Iwanaga, Kazuki Fukuyama, Takaaki Miyazaki, Masatoshi Ishida, Hiroyuki Furuta

N-Confused porphyrin (NCP) is an isomer of porphyrin that possesses an inverted pyrrole ring connected to the surrounding *meso*-carbon at the α - and β -positions. Recently, we have reported the novel ruthenium(II) NCP complex (**Ru-1**) that exhibited the catalytic activity for alkene epoxidation.¹ In this work, we have synthesized novel ruthenium(IV) NCP μ -oxo dimers (**Ru₂-2/3**) by the reaction of **Ru-1** with specific oxidants, and their structures, electronic properties, and the unique NCP ring rotation in the dimers were studied by various spectroscopic methods, including VT ¹H NMR, and crystallographic analyses.

Keywords : Porphyrin; Ruthenium; μ -Oxo Dimer; Ring Rotation

N-混乱ポルフィリン (NCP) は構成する一部のピロール環が反転したポルフィリン異性体であり、内環の CH 部位を活性化することで NNNC 配位型の金属錯体を与える。混乱ピロールを環骨格に持つことにより金属中心と隣接する内環炭素は、特異な反応性を示し、触媒能等の基盤物性の変調をもたらす。具体的には、ルテニウム(II) NCP 錯体 (**Ru-1**)¹⁾ は外部酸化剤との反応により、反応性 Ru オキシ種の生成およびスチレンの酸化反応を触媒する。本研究では、TEMPO 酸化剤との反応により二種のルテニウム(IV) NCP の μ -オキシニ量体 (**Ru₂-2**, **Ru₂-3**) が生成することを各種分光測定や単結晶 X 線構造解析で明らかにした。この錯体はルテニウムに直接結合した酸素原子が内環炭素と架橋し、混乱ピロールがポルフィリン平均面に対して約 30 度程度傾いた非平面構造を取っていた。この非対称二量体は、NCP 環の相対的な位置の違いにより異なる回転異性体を与え、その動的挙動について解析を行った。

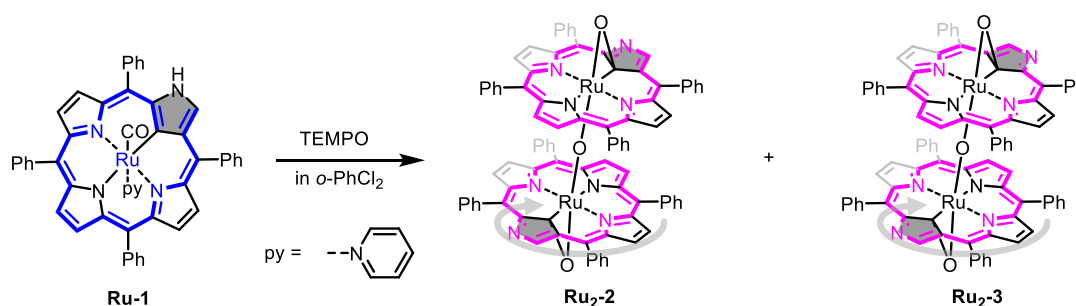


Figure 1. Synthesis of ruthenium(IV) NCP μ -oxo dimers

- 1) T. Miyazaki, K. Fukuyama, S. Mashita, Y. Deguchi, T. Yamamoto, M. Ishida, S. Mori, H. Furuta, *ChemPlusChem* **2019**, 84, 603–607.

三重項アクセプターが置換した配位子を有する イリジウム錯体の合成と発光特性

(城西大理¹・産総研²) ○内田 大海¹・宮下 泰葉¹・宇和田 貴之¹・橋本 雅司¹・
今野 英雄²・小池 和英²

Synthesis and luminescence properties of iridium complexes with ligands having triplet acceptor moieties (¹ Faculty of Science Josai University, ² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Hiromi Uchida,¹ Yasuha Miyashita,¹ Masashi Hashimoto,¹ Takayuki Uwada,¹ Hideo Konno,² Kazuhide Koike²

Triplet-triplet annihilation photon up-conversion (TTA-UC) studies have been reported recently^{1, 2}. Herein, we have aimed to develop a novel iridium complex (**1**) with covalently linked sensitizer and acceptor, which is able to complete TTA-UC in the single-molecule by itself. The iridium complex **1** as a photosensitizer comprises three perylenes that are sterically close to each other, and each distance is 1 nm or smaller. The optimized structure of the complex **1** obtained from quantum chemical calculation shows that the distance of each perylene within the molecule is 1 nm or smaller. The time-resolved emission spectrum of the toluene solution of **1** was measured by pulse laser excitation at 532 nm, delayed fluorescence by TTA-UC derived from the perylenes was observed.

Keywords : Iridium Complex; Triplet-Triplet Annihilation; Luminescence

三重項増感剤と複数の三重項アクセプターを分子内に適切に配置することで、単一分子中で TTA-UC を完結できる分子を創成できると考えた。三重項増感剤として機能するイリジウム錯体の配位子に、三重項アクセプターとしてペリレン導入した錯体 **1** と 9, 10-ジフェニルアントラセン [DPA] を導入した錯体 **2** を合成し、これらの発光特性を評価した。

量子化学計算で得られた **1**, **2** の最安定構造では、イリジウム錯体とアクセプター間の距離と、1 分子中のアクセプター同士の距離は、いずれも 10 Å 以下であった。

2 と **2** の構成ユニットである Ir(EtPiq)₃ と DPA の吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。**2** の吸収スペクトルは、Ir(EtPiq)₃ と DPA を足し合わせた形状であり、**2** の構造中で Ir(EtPiq)₃ と DPA は、それぞれ独立した共役系で存在していることが確認された。

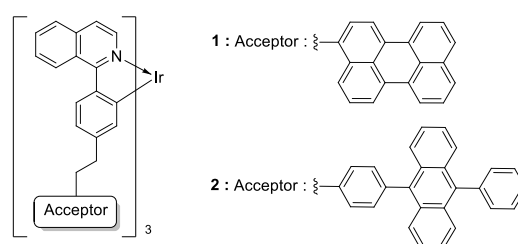


Fig. 1. Molecular structure of **1** and **2**.

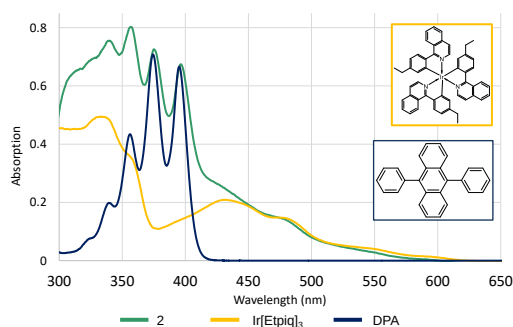


Fig. 2. Absorption spectra of **1**, Ir(EtPiq)₃ and DPA.

- 1) N. Yanai, N. Kimizuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 10252.
- 2) J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Li, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 395.

三次元細孔にマグネシウム塩を導入した配位高分子の合成とイオン伝導性

(東理大理¹⁾ ○青木 航平¹・貞清 正彰¹

Synthesis and Ionic Conductivity of a Metal-Organic Framework Including Magnesium Salts inside the Three-Dimensional Pores (¹*Faculty of Science Division I, School of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Kouhei Aoki,¹ Sadakiyo Masaaki,¹

Metal-organic frameworks are porous solids with high designability and materials variety. In recent years, researches on creating ionic conductors using their pores have been widely studied¹⁾. However, there are few reports of ionic conductive metal-organic frameworks having ionic carriers other than protons, hydroxide ions, and lithium ions. In this study, we tried to create novel magnesium ion conductive metal-organic frameworks using UiO-66 that has three-dimensional pores. We synthesized UiO-66 including magnesium salt, Mg(TFSI)₂ (TFSI⁻=Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), as an ionic carrier. UiO-66 was synthesized by hydrothermal method according to the previous report²⁾. The obtained UiO-66 powder was immersed in an ethanol solution of Mg(TFSI)₂ and was heated at 70 °C to evaporate the solvent. The results of X-ray powder diffraction measurements indicated that the crystal structure of the host framework was maintained before and after the reaction (Fig. 1). Nitrogen adsorption isotherms measurements revealed that the magnesium salt was successfully introduced inside the pores of UiO-66. The ionic conductivity was evaluated by measuring the AC impedance measurements.

Keywords : *Ionic conduction; Coordination Polymer; Magnesium ion;*

配位高分子は優れた設計性や多様性を持つ多孔性固体であり、そのナノ空間を利用してイオン伝導体を創製する研究が近年盛んに行われている¹⁾。しかしこれまでに、プロトン、水酸化物イオン、およびリチウムイオン以外のイオンをキャリアとするイオン伝導性配位高分子の報告例は未だ少ない。本研究では、新規なマグネシウムイオン伝導性配位高分子の創製を目指して、三次元細孔を有する配位高分子 UiO-66 にイオンキャリアとしてマグネシウム塩である Mg(TFSI)₂ (TFSI⁻ = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)を導入した配位高分子の合成を行った。母骨格となる UiO-66 は、既報に従い、水熱合成法により合成を行った²⁾。得られた UiO-66 粉末を、Mg(TFSI)₂ のエタノール溶液に浸漬した状態で 70 °C 加熱して溶媒を蒸発させることで、マグネシウム塩を導入した UiO-66 $\supset$ {Mg(TFSI)₂}_x を合成した。粉末 X 線回折測定により、反応の前後で同一の結晶構造を保持していることを確認した (図 1)。また、窒素吸着等温線により、導入したマグネシウム塩が細孔内に存在することを確認した。さらに、交流インピーダンス測定によりイオン伝導度を評価した。

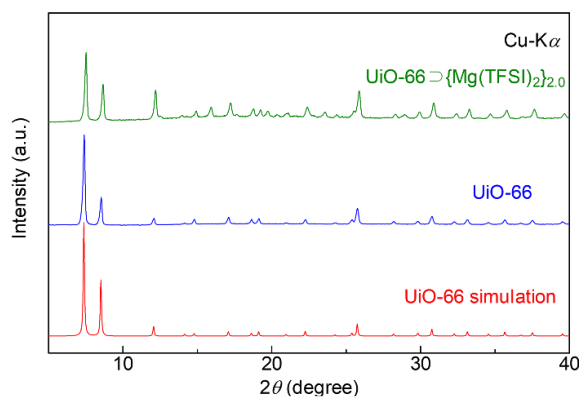


図 1. UiO-66 の Mg(TFSI)₂ 導入後の XRPD パターン

1) M. L. Aubrey, et al., *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 667.

2) Cavka, J.H, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13850-13851

ハロゲン置換 qsal 鉄(II)錯体の遅い磁気転移と結晶構造

(近畿大総合理工¹・近畿大理工総研²) ○安立 瑞生¹・福益 智大¹・黒田 孝義¹・前川 雅彦²・大久保 貴志¹

Slow magnetic transition and crystal structure in halogen-substituted iron(II)-qsal complexes (¹Grad. School of Science and Engineering, Kindai Univ., ²Res. Inst. for Science and Engineering, Kindai Univ.) ○Mizuki Andachi,¹ Tomohiro Fukumasu,¹ Takayoshi Kuroda-Sowa,¹ Masahiko Maekawa,² Takashi Okubo¹

We synthesized iron(II) complexes with Hqsal^{6X} (X = F (**1**), Cl (**2**), Br (**3**)). Their structures were determined by single crystal X-ray analysis. Magnetic measurements of **1** - **3** reveal that their crystals show high spin state for all temperature, but their powder and precipitates show slow spin transition between 75 - 150 K. As the halogen changes F (**1**) to Br (**3**), magnetic transition becomes slow. We will reveal mechanism of spin transition from their crystal structures.

Keywords : Spin Crossover; Mononuclear Iron Complex

我々は先に Hqsal に置換位置の異なる F を導入した Hqsal^{nF} (n = 3, 4, 5, 6, di) の鉄(II)錯体において、スピncrossオーバー現象を報告した。今回は Hqsal の 6 位にハロゲン (X = F, Cl, Br) を有する鉄(II)錯体の合成および構造決定を行い、磁気特性への影響を比較検討することを目的とした。

鉄(II)錯体は、配位子 Hqsal^{6X} (X = F, Cl, Br) の THF 溶液と Fe(BF₄)₂・6H₂O の MeOH 溶液を Ar 雰囲気下で反応させることにより、いずれも錯体 **1** (X = F), **2** (X = Cl), **3** (X = Br) が得られた。

1 - **3** の単結晶 X 線構造解析の結果より、**1** - **3** の構造はいずれも 100 K で High-spin 状態をとるが、**1** の構造は 100 K で静置することで Low-spin 状態の構造が得られた。**1** - **3** の磁化率測定の結果より、いずれも結晶では常時 High-spin 状態をとるが、すりつぶした結晶および沈殿では 75 - 150 K で遅い磁気転移が起こることが明らかになった。また、ハロゲンが F (**1**) から Br (**3**) になると、磁気転移速度が低下することが示された。当日はこれらの結晶構造から磁気転移の原因を明らかにし、熱測定による結果についても報告する予定である。

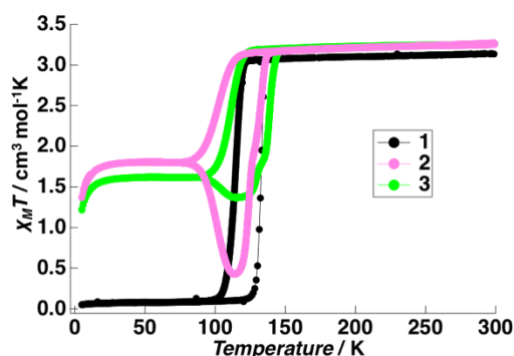
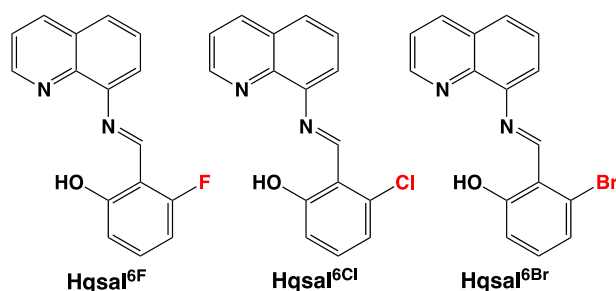


Fig. 1 Magnetic properties of complexes **1** - **3**. Scan rate: 0.1 K/min for **1**, 0.05 K/min for **2** and **3** between 75 K and 150 K.

水素結合で安定化された低スピン $[\text{Fe}(\text{qsal}^{\text{5OH}})_2]$ 錯体の結晶構造と磁気特性変化

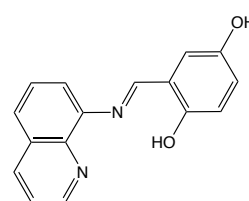
(近畿大理工¹・近畿大理工総研²)○小阪空¹・平岡沙樹¹・大久保貴志¹・前川雅彦²・黒田孝義¹

Crystal structure and magnetic property of a low spin $[\text{Fe}(\text{qsal}^{\text{5OH}})_2]$ complex stabilized by hydrogen bonds (¹*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*, ²*Res. Ins. for Science and Technology, Kindai University*) ○Sora Kosaka,¹ Saki Hiraoka,¹ Takashi Okubo,¹ Masahiko Masahiko,² Takayoshi Kuroda-Sowa¹

Complexation of an iron(II) ion with the N_2O tridentate ligand $\text{Hqsal}^{\text{5OH}}$ give rise to two different shaped crystals, a plate-like(**1**) and a needle(**2**), depending on the reaction speed. When two solutions are mixed slowly by using interface method, **1** could be obtained, while if they are mixed quickly, **2** could be obtained as microcrystals. The magnetic properties of them are quite different: **1** and **2** shows a low-spin and a high-spin state, respectively, for all the temperature range (5 K-380 K). X-ray crystal structure analysis of **1** reveals that the hydrogen bonds network involving hydroxy groups stabilizes the low-spin structure.

Keywords : *Spin Crossover; Mononuclear Iron Complex; Hydrogen Bonds*

我々はこれまでに N_2O 三座配位子 Hqsal^n ($n = 3, 4, 5, 6$)を用いた鉄(II)錯体がスピncrossオーバー特性(SCO)を示すことを報告している。本研究ではヒドロキシ基を有する N_2O 三座配位子 $\text{Hqsal}^{\text{5OH}}$ を用いた $[\text{Fe}(\text{qsal}^{\text{5OH}})_2]$ の合成と形状の制御を行い、磁気特性の測定および結晶構造の決定を目的とした。 $\text{Hqsal}^{\text{5OH}}$ のメタノール+水溶液(9.5:0.5)と $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のメタノール溶液をモル比 2:1 で界面法により反応させると黒色のプレート状結晶(**1**)が得られ、溶液を撹拌子により撹拌すると黒色の針状微結晶(**2**)が得られた。**1**および**2**の温度に対する磁化率の変化を測定すると、**1**は5 Kから380 Kまで常時LS状態、**2**は5 Kから380 Kまで常時HS状態という結果が得られた。また、**1**の単結晶 X 線構造解析の結果、**1**は水素結合ネットワークによりLS構造を安定化していることが明らかになった。



Hqsal^{5OH}

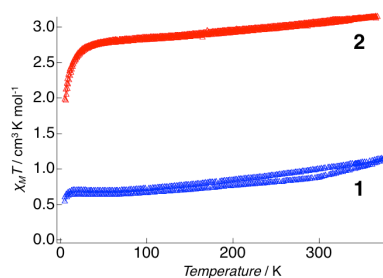


Fig. 1 Magnetic properties of **1** and **2**

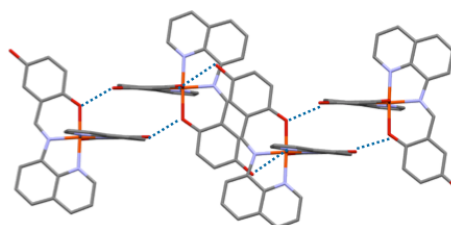


Fig. 2 Hydrogen bonds network in **1**

近赤外発光を示す多核金属錯体結晶の発光ピエゾクロミズム

(兵庫県立大院物質理) ○昇 一隆・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明

Near-infrared emission piezochromism of paddle-wheel type metal complexes in crystalline state (*Graduate School of Material Science, University of Hyogo*) ○ Kazutaka Nobori, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Masaaki Abe

N-alkylbenzimidazole thiolate (R-bimt⁻) copper(I) hexanuclear paddle-wheel type complexes [Cu₆(R-bimt)₆] show photoluminescence in the near-infrared region around 880 nm at room temperature by UV irradiation in the crystalline state. We demonstrate the emission piezochromism and x-ray crystal structure analyses under high-pressure conditions by using a diamond anvil cell (DAC). The red color of the sample crystal under ambient pressure gradually changed to black as pressure increased indicating that the absorption peak will be red-shifted.

Keywords : Copper(I); High pressure; paddle-wheel type; Photoluminescence piezochromism; Near-infrared emission

N-アルキルベンゾイミダゾールチオレート (R-bimt⁻) を架橋配位子とするパドルホイール型銅(I)六核錯体 [Cu₆(R-bimt)₆] (図 1) は、結晶状態で UV 照射により室温で 880 nm 付近の近赤外領域に発光を示す(図 2)¹。[Cu₆(Me-bimt)₆]の結晶をダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて加圧すると結晶の色は赤色から徐々に濃くなり 7 GPa ではほとんど黒色となった (図 3)。この吸収は金属イオンの HOMO から配位子の LUMO への MLCT 遷移とされており、圧力により HOMO-LUMO 準位の差が減少したことが示唆された。

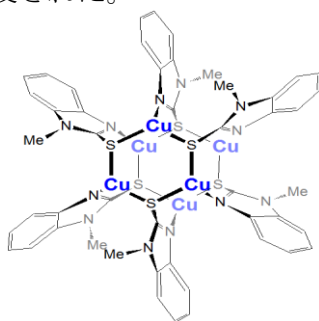


図 1. [Cu₆(Me-bimt)₆]の構造

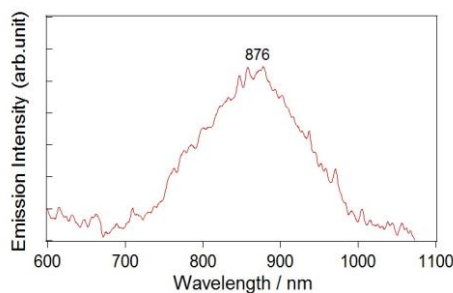


図 2. 常圧下での発光スペクトル



図 3. [Cu₆(Me-bimt)₆]の圧力下での結晶写真

1) Y. Ozawa, M. Mori, H. Kiyooka, Y. Sugata, T. Ono and M. Abe, *Chem. Pap.*, 2020, **74**, 3717-3725.

C[^]N[^]C 三座配位子を有する発光性 *N*-ヘテロ環状カルベン白金(II)錯体の合成と光物性

(北大院総化¹・北大院理²) ○齋藤 大将¹・吉田 将己²・小林 厚志²・加藤 昌子²
 Synthesis and Photophysical Properties of Luminescent *N*-Heterocyclic Carbene Platinum(II) Complexes with C[^]N[^]C Tridentate Ligands (*Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.*¹; *Dept. Chem., Fac. Sci., Hokkaido Univ.*²) ○Daisuke Saito,¹ Masaki Yoshida,² Atsushi Kobayashi,² Masako Kato²

N-heterocyclic carbenes are stable and useful ligands that can provide strong ligand fields. We recently succeeded in the construction of Pt(II)-NHC complexes with a C[^]N bidentate chelate ligand which exhibited red to blue intense luminescence in the solid state at room temperature.¹⁾ In this study, three cationic Pt(II) complexes (Fig.1) bearing a C[^]N[^]C tridentate NHC ligand were synthesized and the crystal structures and the photophysical properties were investigated. The nearest intermolecular Pt...Pt distances in the crystals were found to be 3.723(5) Å (**Cl**), 3.8212(3) Å (**Br**), and 6.0609(5) Å (**AN**), which are significantly larger than twice the van der Waal radius of Pt (3.5 Å), suggesting the absence of Pt...Pt interactions. Broad emission spectra (Fig. 2) were observed for all the complexes in the solid state at room temperature, and the maximum wavelengths (**Cl**: 601 nm, **Br**: 629 nm, **AN**: 532 nm) were changed depending on the auxiliary ligands. The DFT calculations suggested that the emission was originated from the ³MLCT state.

Keywords : *N*-heterocyclic carbene; Metal-metal interaction; Luminescent complex; Platinum complex; Photoluminescence

N-ヘテロ環状カルベン (NHC) は、強い配位子場を持つ安定な配位子として、近年発光性錯体の構築にも多用されている。我々は最近、C[^]N 二座キレートとなる NHC を用いて、白金間相互作用由来の赤色から青色までの強発光を示す一連の白金(II)錯体構築に成功した。¹⁾ 本研究では、二つの NHC を含む C[^]N[^]C 三座配位子の効果を検証するために、三種のカチオン性白金(II)錯体 (Fig.1) を合成した。単結晶 X 線構造解析に基づく結晶構造と光物性について検討を行った。

結晶中 (PF₆⁻塩) の最近接白金間距離は 3.723(5) Å (**Cl**), 3.8212(3) Å (**Br**), 6.0609(5) Å (**AN**) であり、白金間相互作用がないことが示唆された。いずれの錯体も室温固体状態でブロードな発光が観測され (Fig.2)、その発光極大波長 (**Cl**: 601 nm, **Br**: 629 nm, **AN**: 532 nm) は補助配位子により変化した。DFT 計算の結果より ³MLCT 性の発光であることが示唆された。詳細な光物理特性については当日報告する。

1) D. Saito *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 18723.

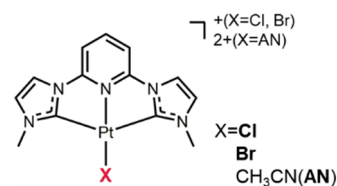


Fig. 1 Structural formulas

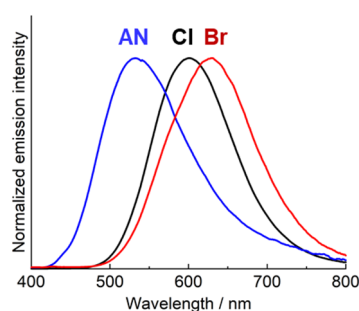


Fig.2 Emission spectra
(RT, solid, λ_{ex} = 350 nm)

単座ホスフィン配位子を有する白金(0)錯体の発光特性

(成蹊大学) ○水本 陽司、山崎 康臣、小河 重三郎、坪村 太郎

Photophysical properties of platinum(0) complexes bearing monodentate phosphine ligand
(Seikei university) ○Yoji Mizumoto, Yasuomi Yamazaki, Sigesaburo Ogawa, Taro Tsubomura

In recent years, the luminescence of organometallic complexes have attracted attention. In particular, it is known that a d^{10} metal having 10 electrons in the d-orbital does not undergo a d-d transition that causes quenching, and it exhibits peculiar luminescence. However, there are very few reports on the emission of platinum(0), which is a d^{10} metal. Therefore, in this study, we synthesized metal complexes with simple 3- and 4-coordinate structures using platinum(0) and a monodentate phosphine ligand, and investigated their luminescence properties.

For the target complexes, we succeeded in synthesizing 3- and 4-coordinated complexes by changing the ratio of the metal and ligand used in the reaction. When the emission of each complex in the solid state was measured, the emission maximum wavelength was observed from 510 nm to 750 nm, and the 4-coordinated complex had the emission maximum wavelength on the shorter wavelength side as compared with the 3-coordinated complex.

Keywords : d^{10} metal complex, luminescence, platinum, phosphine ligand, photophysical properties

近年、金属錯体の発光性が注目されている。特に、金属の d 軌道に 10 個の電子を持つ d^{10} 金属は消光の原因となる d-d 遷移が起こらず、特異な発光性を示すことが知られている。しかし、 d^{10} 金属である白金(0) の発光に関する報告数は非常に少ない^[1]。そこで本研究では、白金(0) と単座のホスフィン配位子を用いた 3 配位と 4 配位の単純な構造を持つ有機金属錯体を合成し、その発光特性の調査を行った。

目的の錯体は反応に用いる金属と配位子の比率を変化させることで、3 配位と 4 配位の錯体を合成することに成功した。次にそれぞれの錯体の固体状態での発光を測定すると、510 nm から 750 nm に発光極大波長を持ち、4 配位錯体は 3 配位錯体と比較しより短波長側に発光極大波長が見られた (Fig.1)。

[1] J. V. Caspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6718-6719.

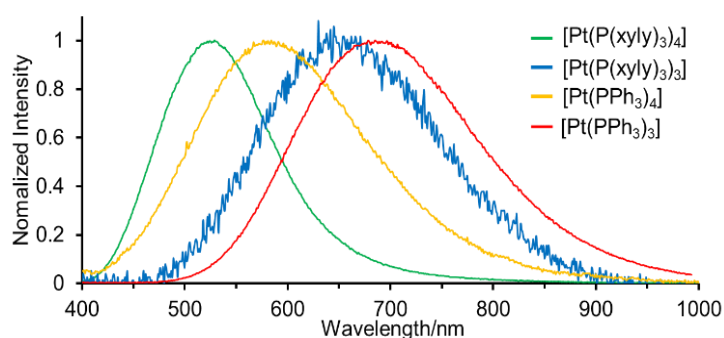


Fig.1 Emission spectra of Pt complexes in the solid state

細孔内にアルミニウム塩を包接した配位高分子の合成

(東理大理¹) ○ 中島 涼¹・貞清 正彰¹

Synthesis of a Metal–Organic Framework Incorporating Aluminum Salts inside the Pore
(¹Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science) ○Ryo Nakashima,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Solid-state ionic conductors have been widely studied because of their potential applications in electrolytes of secondary batteries and sensors. So far, ionic conduction of monovalent ions such as protons and lithium has been mainly reported. We have focused on creating novel ionic conductors that can efficiently conduct high-valent cations such as divalent and trivalent ions, which are generally considered to be difficult due to strong electrostatic interactions. In this study, we synthesized a metal–organic framework (MOF) incorporating aluminum salts as an ionic carrier in its pores. We found that several MOFs are stable against Al^{3+} having Lewis acidity. Then we choose HKUST-1 as the mother framework. HKUST-1 was synthesized according to previously-reported method. After that, it was immersed in a ethanol solution of aluminum salt $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (OTf^- = trifluoromethanesulfonate) and was heated at 50 °C for several days for evaporating the solvent to obtain the sample. The results of powder X-ray diffraction measurements (Fig. 1) indicated that there was no change in the structure of the HKUST-1 before and after inclusion of the aluminum salt. Nitrogen adsorption isotherm measurements at 77 K revealed that the aluminum salt was included inside the pores.

Keywords : Ionic conduction, Metal–organic framework, Aluminum ion

固体イオン伝導体は二次電池電解質やセンサー材料への応用が期待されることから、盛んに研究されている。一方で、これまでに報告されているイオン伝導の多くは、プロトンやリチウムなどの一価イオンの伝導である¹⁾。我々は、一般的に静電相互作用が強く困難であるとされている二価以上の価数を持つイオンを効率よく伝播する新規なイオン伝導体の創製を目指している。本研究では、三価カチオンである Al^{3+} を含む塩を、イオンキャリアとして細孔内に導入した配位高分子の合成を行った。Lewis酸性を有する Al^{3+} に対して安定な MOF を調査した上、母骨格として HKUST-1 を用いた。既報²⁾に従い合成した HKUST-1 を、アルミニウム塩 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (OTf =trifluoromethanesulfonate) を溶解させたエタノール溶液に浸漬し、数日間 50 °C で加熱してエタノール溶媒を蒸発させることで試料を得た。粉末 X 線回折測定の結果 (図 1) より、アルミニウム塩の包接前後で、母骨格である HKUST-1 の構造に変化がないことを確認した。また、77 K における窒素吸着等温線測定の結果、HKUST-1 にアルミニウム塩を包接した試料では、吸着量の減少が確認されたことから、アルミニウム塩が細孔内に包接されていることが明らかとなった。

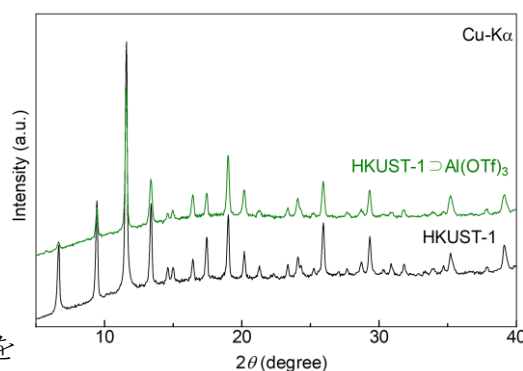


図 1 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ 包接前後の HKUST-1 の XRPD パターン

1) Nobuhito Imanaka and Shinji Tamura *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011** 84, 4, 353-362

2) Shotaro Yoshimaru *et al. Chem. Commun.* **2017**, 53, 6720-6723

Terahertz wave absorption properties of cyanide-bridged metal assemblies including heavy alkali metal ions

(Graduate School of Science, University of Tokyo) ○Yuuki Mineo, Koji Nakabayashi, Kenta Imoto, Kosuke Nakagawa, Marie Yoshikiyo, Shin-ichi Ohkoshi

Keywords: Terahertz spectroscopy; cyanido-bridged metal assembly

Cyanido-bridged metal assemblies have a lot of interesting physical properties such as ferromagnetism, second harmonic generation, charge-transfer phase transition, and photo-induced magnetization.^{1,2} Recently our laboratory reported that $\text{Cs}_{0.90}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.93} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ shows low-frequency THz wave absorption at 1.4 THz due to a phonon mode vibration of the Cs^+ ion captured in the cyanido-bridged metal framework.³ To control the THz wave absorption property, we focused on an alkali metal ion substitution. Here in, we present the THz absorption properties of $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.96} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ (**RbMnFe**) and $\text{Rb}_{0.81}\text{Cs}_{0.17}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.96} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (**Rb_{0.81}Cs_{0.17}MnFe**) with different ratio of Rb^+ ions and Cs^+ ions.

The target compounds were obtained as blown powder by reacting an aqueous solution containing $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ and either RbCl or both CsCl and RbCl with a solution of MnCl_2 and the same alkali chloride at 50 °C. The Rietveld analyses of the PXRD patterns revealed that they are classified in a cubic structure with a space group of $F\bar{4}3m$ at room temperature. Iron ions and manganese ions are bridged by cyanido ligands alternately to form three dimensional frameworks, and they confine Rb^+ ions or both Rb^+ ions and Cs^+ ions in the interstitial sites. Terahertz time-domain spectroscopy at room temperature revealed that **RbMnFe** shows a THz wave absorption band with a peak at 1.15 THz, while **Rb_{0.81}Cs_{0.17}MnFe** exhibits an absorption band with a peak at 1.27 THz. The absorptions are considered to be a result of the phonon mode of alkali cations in the cubic lattice. The frequency of THz wave absorption becomes lower as the rate of Rb^+ ions increases. This phenomenon can be related to the larger space around the Rb^+ ion in the lattice than that around the Cs^+ ion because a Rb^+ ion has smaller ionic radii than a Cs^+ ion. Therefore, the Rb^+ ion can travel a longer distance, which leads to the lower frequency vibration.

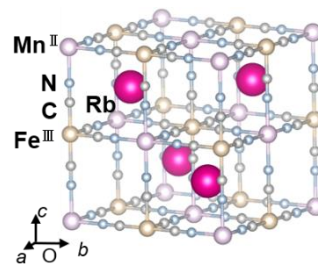


Figure 1. Crystal structure of $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ at room temperature.

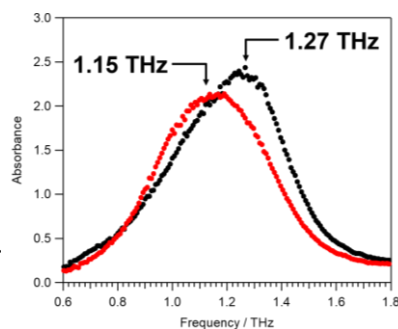


Figure 2. Terahertz absorption spectra of **RbMnFe** (red) and **Rb_{0.81}Cs_{0.17}MnFe** (black) at room temperature.

- 1) S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Imoto, H. Tokoro, Y. Shibata, K. Okamoto, Y. Miyamoto, M. Komine, M. Yoshikiyo, A. Namai, *Nat. Chem.*, **2020**, *12*, 338.
- 2) T. Yoshida, K. Nakabayashi, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Imoto, K. Chiba, S. Ohkoshi, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 8989.
- 3) S. Ohkoshi, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Nakagawa, K. Chiba, R. Fujiwara, H. Tokoro, *Scientific Reports*, **2017**, *7*, 8088.

2-スタンナナフタレン-6 族金属錯体の熱異性化によるスタンニレン錯体の生成とその反応性

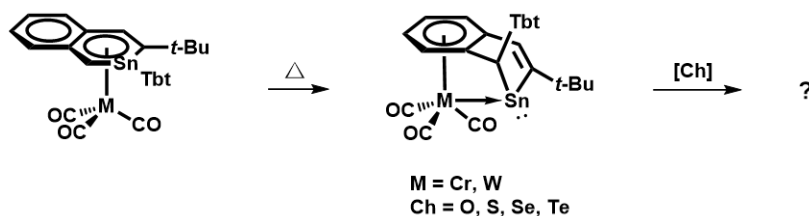
(京都大学化学研究所¹⁾ 楊 奕¹・水畑 吉行¹・時任 宣博¹

Formation of a stannylene complex by thermal isomerization of a 2-stannanaphthalene-group 6 transition metal complex and its reactivity (¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) Yang Yi,¹ Yoshiyuki Mizuhata,¹ Norihiro Tokitoh,¹

Chemical species in which one carbon of an aromatic compound is replaced with a high-period Group 14 element are known as extremely reactive compounds, but they can be handled at room temperature by providing steric protection with bulky substituents. The previously reported 2-stannanaphthalene is one of them, and it has been demonstrated that it is an aromatic compound having a rigid planar structure. While it was found that 2-stannanaphthalene itself is thermally stable, the rearrangement reaction of the substituent on the tin atom proceeds in the Group 6 metal complexes under heating conditions to form the corresponding stannylene complexes. The tin atoms of these stannylene complexes have a peculiar electronic state in which an electron pair is donated from the transition metal within the molecule. In this work, we conducted the reactions of the newly obtained stannylenes with several reactants such as chalcogen sources in order to investigate their reactivity.

Keywords : stannylene; stannanaphthalene; organotin compound; transition metal complex

芳香族化合物の一つの炭素を高周期 14 族元素に置き換えた化合物群は極めて反応活性であるが、かさ高い置換基による立体保護を施すことで、その室温での取り扱いが可能になった。含スズ芳香族化合物である 2-スタンナナフタレンもその一つであり、剛直な平面構造を有する芳香族化合物であることを実証した¹⁾。2-スタンナナフタレン自体は熱的に安定であるが、6 族金属との錯体は加熱条件でスズ上の置換基の転位反応が進行し、対応するスタンニレン錯体を形成することが分かった。本スタンニレン錯体のスズ原子は分子内の遷移金属からの電子供与を受けた特異な電子状態を有しており、その反応性の検証を目的に検討を行った。本発表ではカルコゲン供与体をはじめ、種々の化合物との反応を行ったのでその結果を報告する。



1) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1050.

三角形型のトリアリール配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその物性

(阪市大院理) ○力丸 心哉・小嵯 正敏・舘 祥光

Synthesis and Properties of Transition Metal Complexes with Triangular Triaryl Ligands
(Graduate School of Science, Osaka City University) ○Shinya Rikimaru, Masatoshi Kozaki,
Yoshimitsu Tachi.

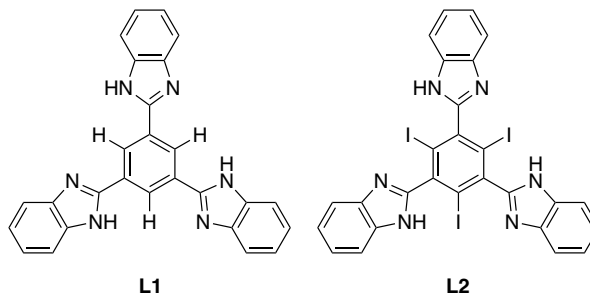
The planar triangular ligands are built by bonding 3 aryl groups to 1, 3, and 5 positions of the benzene skeleton. Several studies on transition metal complexes with this triangular ligand are recently reported. For example, Ag complexes showed a unique structural change from planar triangular to tetrahedral shapes depending on the Ag^+ /ligand ratio. In addition, some complexes demonstrate anion recognition and anion transport abilities by encapsulating specific anions inside the structure¹. In this work, we synthesized transition metal complexes with planar triangular ligands and cations of group 10 to 12 transition metals and explored their functions.

In this study, the organic molecules (ligands) **L1** and **L2** were synthesized as triangular tridentate ligands. **L1** and **L2** have 1,3,5-triarylbenzene as a main skeleton (aryl = 2-benzimidazolyl). Iodo groups were incorporated at 2, 4, and 6 positions of central benzene ring of **L2**. We prepared transition metal complexes using **L1** and **L2** as ligands and Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Pd^{2+} -compounds as metal sources. In the presentation, we will report in detail the synthesis of the triangular triaryl ligands and the transition metal complexes as well as their structures and properties.

Keywords : Triangular Ligands; Tridentate Ligands; 1,3,5-Trissubstituted benzene

平板状三角型配位子はベンゼン主骨格の1,3,5 位にアリール基を導入した配位子である。この三角型配位子を用いた遷移金属錯体に関する研究が数例報告されている。例えば、 Ag^+ /配位子比に依存して構造が平面三角形型から四面体型へ構造変化する興味深い特性を有する錯体が報告されている。また、特定のアニオンを内包することでアニオンの認識、輸送ができる錯体も報告されている¹。本研究では、平板状三角型配位子を用いた遷移金属錯体に関する研究を行うために、第 10 族から第 12 族遷移金属イオンを用いて錯体の合成と機能探索を行った。

本研究では 1,3,5-トリアリールベンゼンを主骨格とし、アリール基に 2-ベンズイミダゾリル基を用いた **L1** と **L1** の 2, 4, 6 位にヨウ素を導入した **L2** を有機分子 (配位子) として合成した。配位子 **L1**, **L2** と Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} 化合物をそれぞれ金属源として錯体合成を検討した。本発表では三角形型トリアリール配位子 **L1**, **L2** の合成および配位子と各種金属との錯体合成、構造、物性を検討した結果を詳細に述べる。



1) S. Hiraoka, T. Yi, M. Shiro, M. Shinonoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14510-14511.

柔軟なトリペプチドが作り出す金属中心における圧力応答性

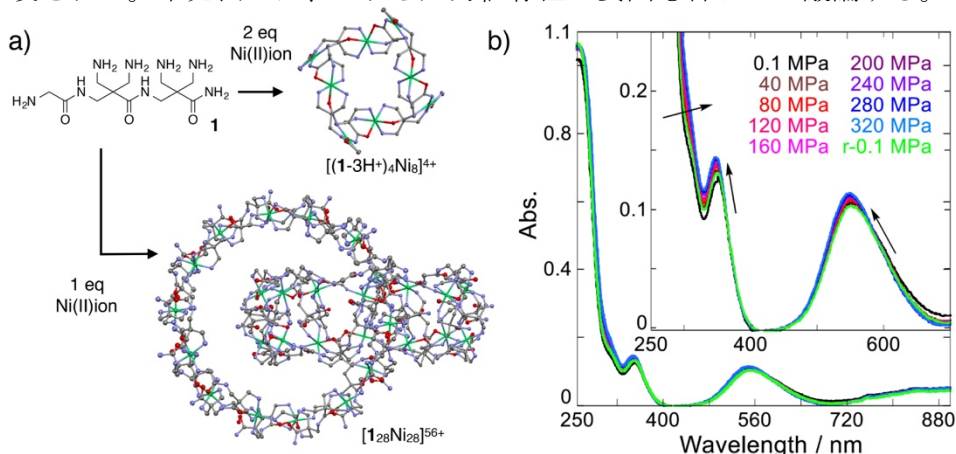
(お茶大院理¹・東工大院理²・中央大理工³・JST-さがけ⁴) ○三宅 亮介¹・佐藤 優衣¹・水野 裕彬²・森 寛敏³・福原 学^{2,4}

Pressure dependency of metal centers formed by flexible tripeptides (¹*Ochanomizu University*, ²*Tokyo Institute of Technology*, ³*Chuo University*, ⁴*PRESTO*) ○Ryosuke Miyake,¹ Yui Sato,¹ Hiroaki Mizuno,² Hirotooshi Mori,³ Gaku Fukuhara^{2,4}

Previously, we reported that a flexible tripeptide **1** form both giant cyclic complexes ($[\mathbf{1}_{28}\text{Ni}_{28}]^{56+}$, $[\mathbf{1}_{14}\text{Ni}_{14}]^{28+}$, etc.) and complex ($[(\mathbf{1-3H}^+)_4\text{Ni}_8]^{4+}$) providing heterometallic cyclic interactions. In this study, we report the pressure dependency of UV-Vis absorption spectra of the complexes to clarify the effect of flexible peptide framework for the electronic properties of metal centers. We will discuss the design strategy of flexible framework on the pressure dependency of each metal centers.

Keywords : *Tripeptide Macrocyclic Complexes; Flexible Peptide; Spectroscopy under High Pressure*

我々は、最近、柔軟なトリペプチド **1** が巨大環状錯体 ($[\mathbf{1}_{28}\text{Ni}_{28}]^{56+}$, $[\mathbf{1}_{14}\text{Ni}_{14}]^{28+}$) や環状の金属イオン間相互作用を持つ錯体 ($[(\mathbf{1-3H}^+)_4\text{Ni}_8]^{4+}$) を形成することを報告した。¹⁾ これらの金属錯体の金属中心は、柔軟な骨格に取り囲まれており、圧力などの外部刺激によってその物性が変化すると考えられる。今回、圧力を付与した際の各種環状錯体の紫外・可視吸収スペクトルの変化から、金属中心の圧力応答性を調べた。巨大環状錯体では、すべてのピークで圧力付加によるブルーシフトが観測された(図)。一方、このブルーシフトは、骨格の柔軟性との関連が示唆された。骨格がより多くの金属イオンと結合し、骨格の柔軟性が減少している環状錯体 $[(\mathbf{1-3H}^+)_4\text{Ni}_8]^{4+}$ では、巨大環状錯体に比べてわずかなブルーシフトが観測されただけであった。また、トリペプチド **1** のグリシン部分を他のアミノ酸に置き換えた環状錯体では、圧力応答性が異なる可能性も示唆された。本発表では、これら圧力依存性の要因も合わせて議論する。



図：巨大環状錯体 ($[\mathbf{1}_{28}\text{Ni}_{28}]^{56+}$) と環状の金属イオン間相互作用を持つ錯体 ($[(\mathbf{1-3H}^+)_4\text{Ni}_8]^{4+}$) の構造(a)と巨大環状錯体の UV-Vis スペクトルの圧力変化(b)

1) Miyake, R.; Ando, A.; Ueno, M.; Muraoka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8675-8679.

o-フェニレンジアミン誘導体を配位子源とした新規レドックス活性白金(II)錯体の合成と特性

(立教大理) ○畠山 元気・松下 信之

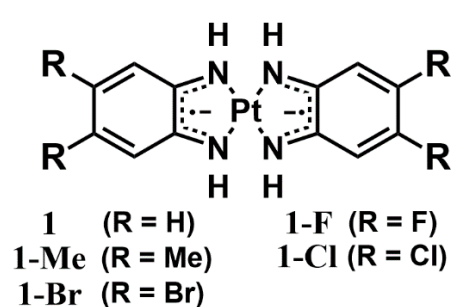
Properties of redox-active platinum(II) complexes with ligands deprotonated from *o*-phenylenediamine derivatives. (College of Science, Rikkyo University) ○Genki Hatakeyama, Nobuyuki Matsushita

Redox-active platinum(II) complexes with ligands deprotonated from *o*-phenylenediamine derivatives [Pt(*s*-bqdi)₂] (*s*-bqdi=semibenzoquinonediimine) (**1**) has been reported to show the five-step electronic state¹⁾. We have focused on the substituent effects of ligands deprotonated from *o*-phenylenediamine derivatives. In this study, to evaluate an effect of electron withdrawing fluoro group, cyclic voltammetry have be conducted. Fluoro substitute [Pt(*s*-dfbqdi)₂] (*s*-dfbqdi=4,5-difluorosemibenzoquinonediimine) (**1-F**) was characterized by UV-vis-NIR, ¹H-NMR and ESI-MS spectroscopies. The redox potential of *E*_{1/2} (**1-F**) showed a shift of + 0.10 V compared with that of *E*_{1/2} (**1**) (Fig. 1). We evaluated *E*_{1/2} of five complexes, plots of these redox potential of *E*_{1/2} against Hammett σ gave straight line.

Keywords : Pt complex; redox-active complex; electrochemistry

o-フェニレンジアミンの脱プロトン体が配位したレドックス活性白金(II)錯体[Pt(*s*-bqdi)₂] (*s*-bqdi=semibenzoquinonediimine) (**1**)は、配位子サイトにおいて可逆な5段階の電子状態を有している¹⁾。また中性状態と一電子酸化体の酸化還元電位は、*o*-フェニレンジアミンに導入する置換基の電子吸引性・電子供与性によりシフトすることがサイクリックボルタンメトリー(CV)より明らかになっている。今回 *o*-フェニレンジアミンにフルオロ基を置換した誘導体を配位子源として用いた錯体(**1-F**)を新規に合成し、5つの錯体の置換基効果について詳細に検討した。

合成した褐色粉末は UV-vis-NIR, ¹H-NMR および ESI-MS スペクトル測定の結果より目的化合物と同定した。また酸化還元電位を調べたところ、フルオロ置換体は無置換体と比べて+0.10 V 正側へシフトしていた(Fig.1)。各置換体の酸化還元電位を定量的に評価したところ、Hammett 則に従っていることが明らかになった。



Scheme 1. 本系で取り扱うレドックス活性白金(II)錯体の分子構造

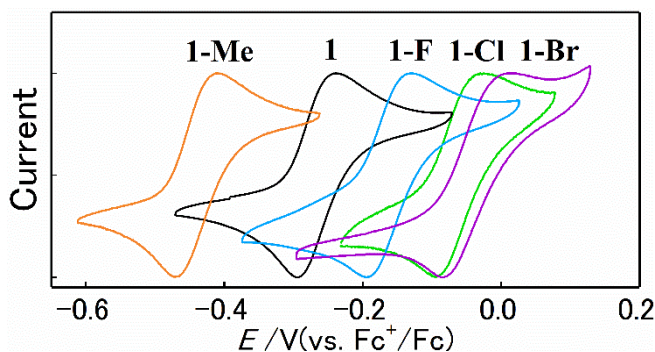


Fig. 1 各置換体の CV の結果

- 1) A.L.Balch, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5201-5209

キラルジホスフィン修飾金クラスターの合成と特性評価

(北大院環境) ○李昂・小川悠里・七分勇勝・小西克明

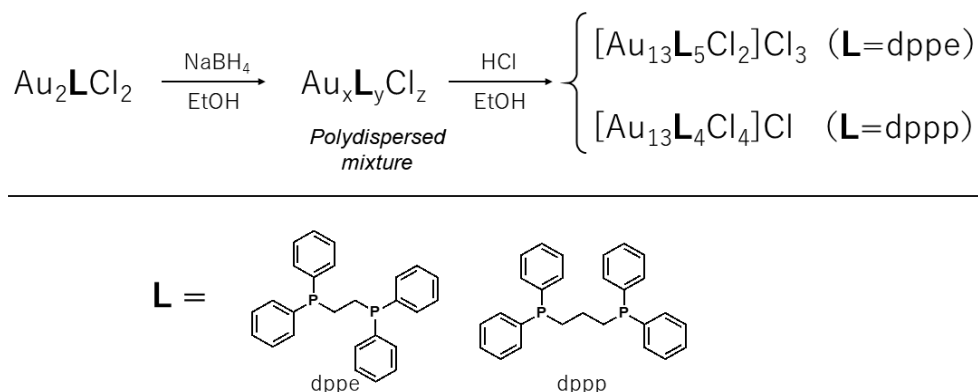
Syntheses and Characterizations of Chiral-Diphosphine-Protected Gold Clusters (*Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University*) ○Ang Li, Yuri Ogawa, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi

Phosphine-protected gold clusters with nuclearity of around ten have recently attracted much interest due to their various properties. By using achiral diphosphine ligands, we previously reported syntheses of gold clusters and revealed the unique geometries and optical properties. In this work, we synthesized chiral-diphosphine-ligated gold clusters, and examined the correlations between their optical properties and the geometric structures.

Keywords : Gold cluster; Diphosphine; Chirality

構成原子数 10 個程度の金コアを有するホスフィン修飾金クラスターは、離散的な電子状態に由来した多様な機能を示すことから、近年高い注目が集まっている。我々はこれまでに、20 面体・8 電子の閉殻条件を満たす魔法数 Au_{13} クラスターが、塩酸添加による核数収斂を含む二段階反応により、様々なジホスフィン (dppe や dppp など) を用いて得られることを見出ししている (Scheme 1) ¹⁾。本研究では、アキラルジホスフィン誘導体であるキラルジホスフィンを配位子に用いて金クラスターを合成し、得られたクラスターの特性評価を行った ²⁾。

dppe 誘導体のキラルジホスフィン (S,S)-, (R,R)-DIPAMP を用いて Scheme 1 に示す方法により金クラスター合成を試みたところ、質量分析や単結晶 X 線構造解析などから (S,S)-, (R,R)-DIPAMP 修飾 Au_{13} クラスターが得られることが分かった。得られたクラスターの吸収・発光スペクトルは dppe 修飾 Au_{13} クラスターのものと類似している一方、円偏光二色性スペクトルなどから光学活性が確認された。本発表では、キラルジホスフィン修飾金クラスターの幾何構造と光学活性の相関について議論を行う。



Scheme 1. アキラルジホスフィン修飾 Au_{13} クラスターの合成.

1) Y. Shichibu *et al.*, *Nanoscale* **2012**, 4, 4125. 2) Y. Shichibu *et al.*, *Nanoscale Adv.* **2021**, in press.

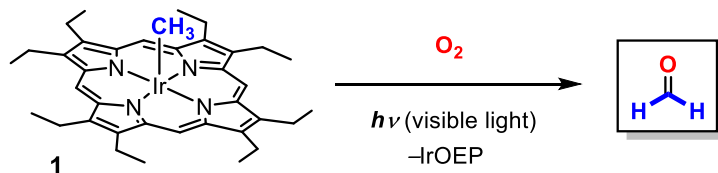
有機イリジウムポルフィリン類縁体の光物性及び光反応性

(東大生研) ○大西 航平・村田 慧・石井 和之
Photophysical Properties and Photoreactivities of Organoiridium Porphyrin Complexes
(*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Kohei Onishi, Kei Murata,
Kazuyuki Ishii

Development of the visible-light-triggered uncaging of organic molecules is crucial for the construction of tumor-selective cancer treatment systems. In particular, since organometallic porphyrins can induce a homolytic cleavage of the metal-carbon bond at axial position by visible-light excitation, they are considered to be promising candidates. Our group previously reported that the organorhodium (III) phthalocyanine possessing a methyl ligand released formaldehyde by red light excitation in the presence of oxygen. In this study, organoiridium (III) porphyrins possessing an alkyl ligand were synthesized, and their photophysical properties and photoreactivities were investigated. As a result, the methyl-iridium octaethylporphyrin (**1**) was found to release formaldehyde by visible-light excitation in the presence of oxygen. The electronic absorption as well as magnetic circular dichroism spectra of the S_0 - T_1 band will be also discussed in the presentation.

Keywords : Iridium; Porphyrin; Photoreaction

可視光励起を契機として特定の有機分子を放出する反応は、腫瘍選択的ながん治療システムの構築に重要である。特に、有機金属ポルフィリン類縁体は、可視光励起により、軸位の金属-炭素結合の均等開裂を誘起し得る¹⁾ことから有用と考えられる。また当研究室では、以前、軸位にメチル配位子を有する有機ロジウム(III) フタロシアニン錯体が、酸素共存下、赤色光励起によりホルムアルデヒドを与えることを見出している²⁾。これらの背景に基づき本研究では、高い重原子効果をもつイリジウム(III) ポルフィリン骨格の軸位にアルキル配位子を有する錯体を合成し、その光化学特性および光反応性を調べた。その結果、メチル配位子を有するイリジウム(III) オクタエチルポルフィリン (**1**) を用いると、酸素共存下、可視光励起によりホルムアルデヒドが生成することを見出した。また同錯体の S_0 - T_1 吸収帯について、電子吸収および磁気円偏光二色性スペクトルを測定した結果についても併せて報告する。



- 1) D. Dolphin, A. W. Johnson, R. Rodrigo, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3186.
- 2) K. Murata, Y. Saibe, R. Misawa, Y. Ikeuchi, K. Ishii, 錯体化学会第 69 回討論会, 3Ca-08.

白金四核錯体によるドーソン型ポリオキソメタレートの混合原子価一次元伸長化と物性

(岐阜大工¹・岐大院工²)・○長谷川 遥¹・高森 敦志²・植村 一広¹

Syntheses, Crystal Structures, and Properties of One-dimensional Chains Consisting of Dawson Polyoxometalate and Platinum Tetranuclear Complex (¹*Faculty of Engineering, Gifu University*, ²*Graduate School of Engineering, Gifu University*) ○Haruka Hasegawa,¹ Atsushi Takamori,² Kazuhiro Uemura¹

Polyoxometalate (POM) ions are multinuclear compounds with high valence metals showing strong reducing properties. In this study, it was succeeded in obtaining POM one-dimensional chains, where Dawson typed POM are linked by amidate bridged tetranuclear platinum complexes. Several physical measurements revealed that this chain has mixed-valence state with unpaired electrons. The measurements of electrical conductivity in various temperature showed semiconductive behaviors.

Keywords : Polyoxometalate; Multinuclear Complex; Mixed-Valence; Electric Conductivity

ポリオキソメタレート (POM) は、高酸化状態の金属が酸素で連結された球形の多核金属錯体であり、内包イオンの種類、金属種、金属核数によって性質が異なり、還元で混合原子価となり、不対電子が球上を非局在化することが知られている。本研究では、同様に混合原子価をとるアミダート架橋白金四核錯体と POM を集積化し、導電物性を追跡したので報告する。

既報¹⁾を参考に、ドーソン型 POM の $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を合成した。これと白金四核錯体の $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]_2\text{X}_4$ ($\text{piam} = \text{pivalamidate}$, $\text{X} = \text{アニオン}$) を MeCN 中で混合し静置したところ、緑色単結晶が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、POM と白金四核錯体が交互に並び、一次元状の集合構造であることがわかった (図 1)。組成と各種物性測定から金属酸化数は非整数で、混合原子価状態をとることがわかり、ESR 測定から白金上に不対電子が存在することがわかった。

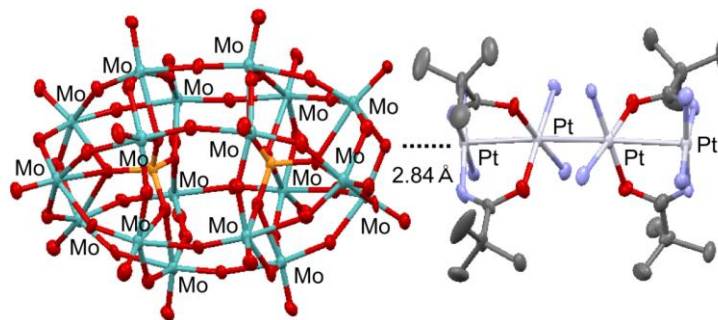


図 1. ドーソン型 POM と白金四核錯体からなる一次元集積体の構造。

1) L. Cronin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 6980–6983.

可視光吸収化を目指したヘテロレプティック型 Cu(I) ビピリジン錯体の合成

(群馬大院理工) ○並木 優衣・竹田 浩之・浅野 素子

Synthesis of Heteroleptic Cu(I) Bipyridine Complexes Aiming at Visible Light Absorption
(Graduate School of Science and Technology, Gunma University) ○Yui Namiki, Hiroyuki Takeda, Motoko S.Asano

The heteroleptic Cu(I) complex, which is attracting attention as a photosensitizer for photocatalytic reaction, has weak light absorption in the visible region. In this study, we attempted to enhance absorption of the Cu(I) complex in the visible region by introducing substituents at the 4,4'-positions of 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine (dmb). Introduction of the 4-CF₃ph group caused a red-shift of the MLCT (metal-to-ligand charge transfer) absorption band about 20 nm from that of the non-substituted one. Because the shift is only 10 nm for the similar substitution of phenanthroline, it was found that the introduction of a substituent into dmb was more effective.

Keywords : Cu(I) Complex; Photosensitizer; Visible Light Absorption

光触媒反応の光増感剤として注目されるヘテロレプティック型 Cu(I)錯体は可視域の光吸収が弱い。¹そこでビピリジン誘導体(dmb)配位子への置換基導入により、Cu 錯体の可視光吸収化を試みた(Cu^I-R₂dmb)。4-CF₃ph 基を導入した場合、無置換のものに比べ MLCT (metal-to-ligand charge transfer)吸収帯の極大波長が約 20 nm 程度長波長シフトした(Figure.1)。フェナントロリン錯体(Cu^I-R₂phen)での 4-CF₃ph 基導入による長波長シフトは 10 nm 程度²であることから、dmb への置換基導入がより効果的であることが分かった。また、得られた Cu^I-R₂dmb は発光を示した。この時、4-CF₃ph 基を導入した Cu^I-R₂dmb での発光と吸収の極大波長の差は $8.89 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と、無置換のもの($9.93 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)に比べ小さかった。このことは、4-CF₃ph 基導入 Cu^I-R₂dmb の励起状態における構造変化がより小さいことを示唆している。

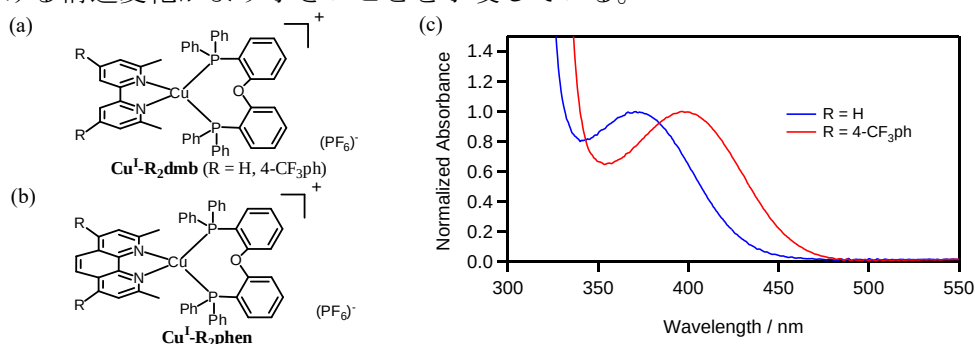


Fig. 1. Structure of (a) Cu^I-R₂dmb and (b) Cu^I-R₂phen complexes, and (c) absorption spectra of Cu^I-R₂dmb complexes in CH₂Cl₂.

1) H. Takeda *et al.*, *Front. Chem.* **2019**, 7, 418.

2) 竹田、門馬、石谷、日本化学会第 97 回春季年会、2PA-67 (2017)、横浜。
本研究は、群馬大学元素機能科学プロジェクトによる研究補助を受けた。

ハロゲン化フェニルピリジンを含む中性白金(II)錯体の合成と外部刺激応答性

(金沢大理工¹・金沢大ナノマリ²・金沢大院自然³) ○野本 竜矢¹・重田 泰宏²・栗原 拓也³・雨森 翔悟²・井田 朋智³・水野 元博^{2,3}

Synthesis and stimuli responsiveness of neutral platinum(II) complex with halogenated phenylpyridine (¹College of Science and Engineer, Kanazawa University, ²Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University, ³Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University) ○Tatsuya Nomoto,¹ Yasuhiro Shigeta,² Takuya Kurihara,³ Shogo Amemori,² Tomonori Ida,³ Motohiro Mizuno^{2,3}

Square-planar Pt(II) complexes have drawn much attention as chromic materials which exhibit color/luminescence change induced by external stimulus. Because of its unique photophysical properties based on intermolecular Pt···Pt interaction. In this study, to obtain various external stimuli responsiveness, we have newly synthesized Pt(II) complex with Cl₂ppy ligand (= 2-(3-chlorophenyl)-4-chloropyridine; Fig. 1). Phenyl pyridine moiety would enable the complex to exhibit luminescence with high quantum yield, chloride atoms could contribute various interaction modes and expect to obtain various external stimuli responsiveness.

As shown in Fig. 1, [Pt(Cl₂ppy)(Clacac)](Clacac=3-chloroacetylacetone) exhibited luminescence with vibronic progression, could be assigned to the ³π-π* emission from phenylpyridine (Fig. 2). After grinding, the complex exhibited broad red-shifted emission, suggested effective Pt···Pt interaction. In addition, emission of initial state was recovered by DMA vapor-exposure to ground complex.

Keywords : Platinum(II) Complex; Stimuli Responsiveness; Luminescence

平面 Pt(II)錯体は積層することで特異な光の吸収・発光を示す。この吸収・発光が白金間相互作用に依存する事を利用し、外部刺激によって白金間相互作用が変化することで色や発光色が変わるクロミック物質の研究が行われている。本研究では、複数の相互作用様式を取りうるハロゲン結合による多彩な結晶構造及び外部刺激応答性と、高い発光量子収率の獲得を期待して Cl₂ppy(2-(3-chlorophenyl)-4-chloropyridine)を含む、新規 Pt(II)錯体を合成した(図 1)。

図 1 に示した [Pt(Cl₂ppy)(Clacac)] (Clacac=3-chloroacetylacetone)において、始状態では phenylpyridine 由来の ³π-π* 発光を示す一方、すりつぶしたものでは白金間相互作用に由来すると考えられる発光を示した(図 2)。また、すりつぶしたものに DMA(N,N-dimethylacetamide)蒸気を曝露させることによる始状態への変化を確認した。

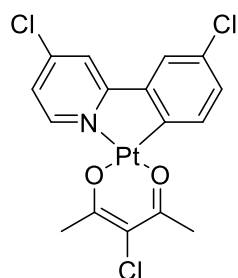


図 1 新規錯体の一例

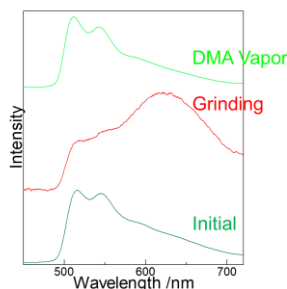


図 2 発光スペクトル(λ_{ex}=400 nm)

界面錯形成を用いたポルフィリン薄膜の合成とその光物性

(東大生研) ○青木佑奈、石井和之

Synthesis and photophysical properties of porphyrinic thin films prepared by interfacial complexations (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Yuna Aoki, Kazuyuki Ishii

Porphyrin analogues with peripheral substituents, which can work as ligands, have been used as building blocks for metal-organic-frameworks. Recently, it has been reported that the two dimensional framework linked by dinuclear paddle-wheel copper complexes can be formed by the interfacial complexation between the carboxylate and copper ion, when the organic solution containing Pd porphyrin with carboxylates is added into the aqueous solution of copper ion. In this work, we prepared the two dimensional framework by adding the organic solution of metal-free porphyrin with carboxylates onto the aqueous solution of copper ion, and investigated the photophysical properties, such as electronic absorption spectra.

Keywords: Porphyrin; Interfacial complexations; Photophysical properties

周辺に配位性置換基を有するポルフィリン誘導体は、金属有機構造体のビルディングブロックとして広く用いられている¹⁾。カルボキシル基を周辺に有するパラジウムポルフィリンのクロロホルム/メタノール混合溶液を、銅イオンを含む水溶液上に添加すると、カルボキシル基と銅イオンの界面反応による、パドルホイール型銅二核錯体で架橋された二次元構造体の形成が報告されている (*Fig. 1*)²⁾。本研究では、カルボキシル基を周辺に有する無金属ポルフィリンの溶液を銅イオン水溶液上に散布することで、二次元構造体を作成し、電子吸収スペクトルなどの光物性を測定したので、これを報告する。

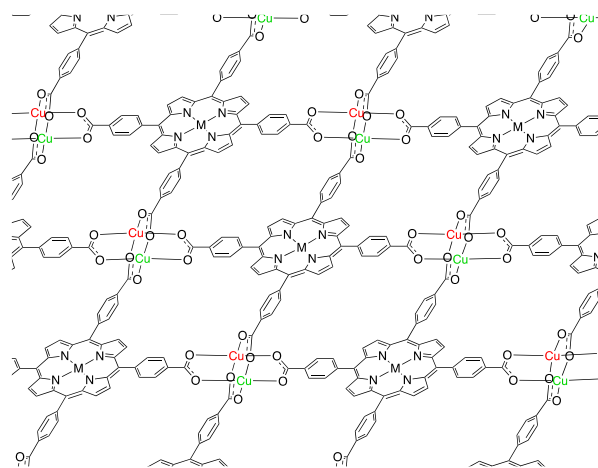


Fig. 1. A molecular structure of porphyrin-based nanosheets (M = Pd or H₂).

1) G. Xu, T. Yamada, K. Otsubo, S. Sakaida, H. Kiatagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16534. 2) R. Makiura, O. Kononov, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 2506.

発光性金(I)錯体の結晶中に取り込まれた溶媒による発光色変化

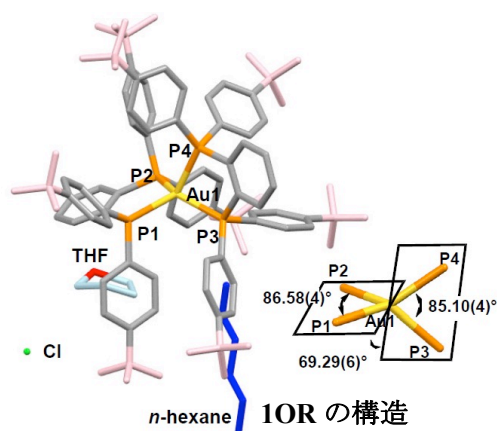
(日工大基幹工¹・東工大化生研²) ○相馬 咲絵¹・大澤 正久¹・田中 裕也²・穂田 宗隆²

Luminescence Color Alteration Induced by Trapped Solvent Molecules in Crystals of Mononuclear Gold(I) Complexes (¹Fac. Eng., NIT, ²Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.) ○ Sakie Soma,¹ Masahisa Osawa,¹ Yuya Tanaka,² Munetaka Akita²

The tetrahedral gold(I) complex $[\text{Au}(\text{L}_{\text{tBu}})_2]\text{Cl}$ **1Cl** [L_{tBu} = 1,2-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)phosphino]benzene], having eight *tert*-butyl (*t*Bu) groups, was synthesized and characterized. Emission color alteration caused by solvent molecules captured in the crystal lattice of **1Cl** was investigated. The recrystallization of **1Cl** in mixed solvents of tetrahydrofuran, THF, and various alkanes afforded two single crystals: **1Cl**·THF, presenting intense blue-green luminescence with an emission peak wavelength, λ_{max} = 507 nm and **1Cl**·THF·0.5*n*-hexane·H₂O, exhibiting weak orange luminescence with λ_{max} = 625 nm. The emission quantum yields, Φ_{L} , of the two complexes were 0.95 and 0.06, respectively.

Keywords : Au(I) complexes; Emission; Phosphorescence; Delayed Fluorescence

ある特定の有機分子に応答して材料の発光色が変化する現象は、視覚的に認識しやすいことからセンサー材料への応用が期待できる。リン二座配位子を2つ有した四面体型金(I)錯体が種々の外部刺激によって構造が歪み発光が長波長化する現象は既に



報告している。¹⁾ その錯体の有機配位子の外側へ嵩高いターシャリーブチル基を導入し、分子間に疎水的空間を作り出すこと目論んだ。この空間を利用した種々のアルカン (C₅~C₁₀) の取り込み能を調査したところ、ノルマルヘキサン (C₆) のみをその空間に取り込み、かつ発光色が強い緑色から弱いオレンジ色へと変化することが観察された。取り込み前 (**1BG**) と後 (**1OR**) の錯体をそれぞれ単結晶として単離することに成功した。X線構造解析の結果より、**1OR** 中に取り込まれたヘ

キサン分子が発光分子の構造を大きく歪ませることで、発光色変化が引き起こされていることが判明した (左図)。²⁾

- 1) M. Osawa, I. Kawata, S. Igawa, M. Hoshino, T. Fukunaga, D. Hashizume *Chem. –Eur. J.*, **16**, 12114–12126 (2011).
- 2) M. Osawa, H. Yamayoshi, M. Hoshino, Y. Tanaka, and M. Akita *Dalton Trans.*, **48**, 9094-9013 (2019)

プロトン共役電子移動機能の発現を指向した新規アルキル修飾 Pt(II)錯体の合成とその性質

(中大院理工¹・JST さきがけ²) ○牧田 莉佳¹・中田 明伸^{1,2}・張 浩徹¹

Synthesis of New Alkyl-Decorated Platinum(II) Complexes for Proton-Coupled Electron Transfer-Based Functionalization and Their Properties (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*PRESTO/JST*) ○Lika Makita,¹ Akinobu Nakada,^{1,2} Ho-Chol Chang¹

We have reported the synthesis and electrochemical phase transformation of a series of redox-active metallomesogens constructed from redox-active ligand with alkylated bpy coordinated to Pt(II) center. In this study, we aimed at developing novel metallomesogens bearing PCET function toward the construction of active molecular assemblies possessing labile electron and protons. This paper will report the synthesis of new Pt(II) complexes with PCET-type ligand and alkylated bpy derivatives.

Keywords : *Platinum Complex; Diimine Complex; Redox-Active Complex; Proton-Coupled Electron Transfer*

当研究室ではレドックス活性配位子とアルキル修飾 bipyridine (bpy)誘導体からなるレドックス活性錯体液晶群及びその直接的なレドックス誘起電子移動による相変換を報告してきた。¹⁾このようなレドックス活性液晶分子に、電子とプロトンが共役的に移動するプロトン共役電子移動 (PCET)特性を組み合わせることによる新たな状態変換の実現を目指している。本研究ではPCET型配位子である CNpzH₂ (2,3-dicyano-1,4,5,6-tetrahydropyrazine-5,6-dione) と疎水性アルキル基を修飾した Pt(II)錯体 [Pt(CNpzdo)(DTBbpy)] (**1**) (DTBbpy = 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl)及び [Pt(CNpzdo)(C9bpy)] (**2**) (C9bpy = 4,4'-di-nonyl-2,2'-dipyridyl)の合成とその性質を検討した。

[PtCl₂(DTBbpy)]または[PtCl₂(C9bpy)]を1当量の CNpzH₂ 及び塩基共存下で加熱攪拌することで図1に示す錯体 **1** 及び **2** が生成した。また、1当量のトリフルオロ酢酸添加により、錯体 **1** の示す-1.3 V 付近の還元電流がポジティブシフトしたことから PCET 反応の進行が示唆された(図2)。当日は、錯体 **1** 及び **2** の物理化学的性質に関しても報告する予定である。

- 1) a) H.-C. Chang *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 4105.
- b) 錯体化学討論会第 66 回討論会, 酒詰ら, 2Fa-05, **2016**.

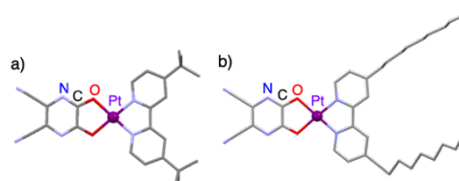


図 1. a) 錯体 **1** 及び b) **2** の結晶構造

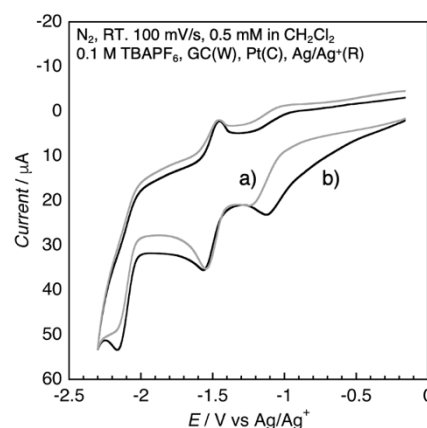


図 2. a) 錯体 **1** の酸添加前及び b) 添加後のサイクリックボルタモグラム

^1H NMR を用いた混合原子価二核ルテノセンの原子価状態平均化とその濃度依存性

(広大院先進理工¹・広大 N-BARD²) ○黒岡 流輝¹・中島 覚^{1,2}

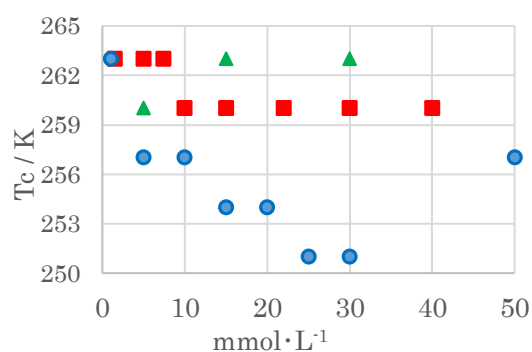
Valence detrapping of mixed-valence biruthenocene using ^1H NMR and its concentration dependence (¹*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University,* ²*N-BARD, Hiroshima University*)○Ryuki Kurooka,¹ Satoru Nakashima,^{1,2}

Biruthenocene is oxidized with iodine to become mixed valence state compound $[\text{Rc(II)-Rc(IV)-I}]^+\text{I}_3^-$. The valence detrapping is observed with increasing temperature in solution using VT ^1H NMR. In this study, we investigated the change in transition temperature (T_c) by changing the concentration, solvent, and counter anion to reveal the effect of intermolecular interaction. Based on ^1H NMR measurement, it was revealed that T_c of $[\text{RcRcI}]\text{I}_3$ depends on its concentration, while T_c of $[\text{RcRcI}]\text{BF}_4$ and $[\text{RcRcI}]\text{PF}_6$ does not show significant dependence. It was suggested that I_3^- supports the halogen transfer.

Keywords : Mixed Valence State; Electron Transfer; Metallocene; Intermolecular Interaction

バイルテノセンはヨウ素酸化されて混合原子価化合物 $[\text{Rc(II)-Rc(IV)-I}]^+\text{I}_3^-$ となる。これは ^1H NMR により、溶液中で低温では 2 価と 4 価が独立した混在型の原子価状態が観測されるが、高温ではヨウ素の分子内交換の速度が ^1H NMR のタイムスケールを超え、見かけ上 3 価の原子価状態となり原子価状態の平均化が観測される¹⁾。本研究では、このヨウ素の交換が分子内だけでなく分子間での影響も考慮すべきかを明らかにするために、ヨウ素酸化されたバイルテノセンの濃度、溶媒、カウンターアニオンを変えて温度可変 ^1H NMR の測定を行い、原子価状態平均化の温度(T_c)の変化を観測した。

測定により、カウンターアニオンの I_3^- (●)を用いた時は T_c に濃度依存性がみられた。しかし、カウンターアニオンの BF_4^- (■)及び PF_6^- (▲)を用いた時は、顕著な濃度依存性は確認されなかった。このことから、原子価状態の平均化には分子間での影響がみられることが分かり、カウンターアニオンの I_3^- を通じてハロゲン交換が促進される可能性が示唆された。現在、カウンターアニオンの効果についてより詳細な研究を進めている。



1) M. Watanabe, et al., *Inorg. Chem.*, **31**, 177-182, (1992).

キラルジアミンを有する Schiff 塩基型環状体の合成とその金属認識

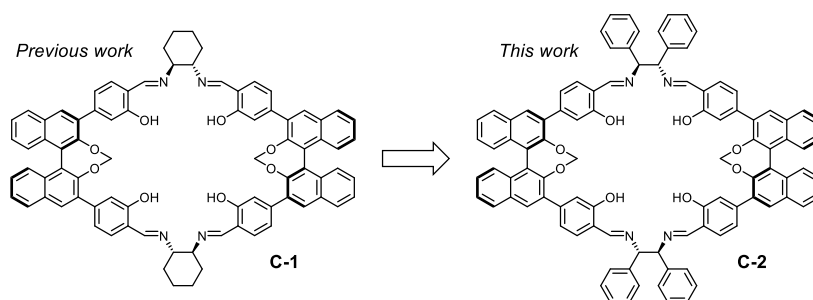
(東電大院工) ○井上航・宮坂誠

Synthesis and Metal recognition of Schiff Base Macrocycles Based on Chiral Diamine
(Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University) ○Wataru Inoue, Miyasaka Makoto

The Schiff base compounds obtained via the dehydration-condensation reaction between aldehydes and amines functional groups are known as a ligand for metal complexes. By applying selected dialdehyde and diamine derivatives, some of them obtained may produce the specific cyclic Schiff base structures incorporating the multiple metal coordinating sites. Macrocyclic compounds are widely used as chemical sensors and catalysts. In our laboratory, we have reported the synthesis of Schiff base type [2+2] cyclic **C-1** composed of 1,2-cyclohexanediamine and 1,1'-bi-2-naphthol derivatives, and its metal recognition and luminescence properties. In this study, we synthesized a novel Schiff base macrocycle using 1,2-diphenylethanediamine as diamine instead of 1,2-cyclohexanediamine and examined the metal recognition and luminescent properties.

Keywords : Schiff Base; Macrocyclic Compound; Complex; Chiral Molecule; Chemosenser

アルデヒドとアミンの脱水縮合反応により生成される Schiff 塩基は、金属錯体の配位子として機能する。また、ジアルデヒドとジアミンを用いることで、複数の金属配位部位を有する Schiff 塩基型環状体の合成が可能となる¹⁾。このような大環状ホストは、高い捕捉力と選択性を発現するため、化学センサーや触媒として広く活用されている²⁾。当研究室では、1,2-シクロヘキサンジアミンと1,1'-ビ-2-ナフトール誘導体からなる Schiff 塩基型[2+2] 環状体**C-1**の合成、およびその金属認識と発光特性を報告してきた。本報告では、1,2-シクロヘキサンジアミンを1,2-ジフェニルエチレンジアミンに変更し、サレン部位の構造がもたらす金属認識および発光特性への影響を調査した。



1) Y. A. Ustynyuk *et al.*, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 46–79.

2) S. Brooker *et al.*, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 2480–2488.

Rh パドルホイール錯体を基盤とするフレームワーク材料の構築

(阪大院工¹・分子研²・総研大³・JST さきがけ⁴) ○奥田 佳那子¹・石見 輝^{1,2,3}・藤澤 信樹¹・嵯峨裕¹・近藤 美欧^{1,4}・正岡 重行¹

Construction of Framework Structures Consisting of Rh(II) paddle-wheel Complex Units
(¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Institute for Molecular Science, ³SOKENDAI, ⁴JST PRESTO) ○Kanakko Okuda,¹ Hikaru Iwami,^{1,2,3} Shinki Fujisawa,¹ Yutaka Saga,¹ Mio Kondo,^{1,4} Shigeyuki Masaoka¹

Porous crystalline materials such as metal organic frameworks (MOFs) or porous coordination polymers (PCPs) have considerable attention as functional materials bearing specific porous functions for gas absorption/separation, chemical sensors and heterogeneous catalysis. Previously, we reported the self-assembled construction of a novel porous framework with substitution-inert paddle-wheel Rh(II) dimers by using non-covalent Ar-Ar^F interactions. Very recently, we also demonstrated that the framework was efficient catalysis for C-H insertion reactions with various substrates *via* Rh-carbenoid intermediates. It was also of noteworthy that the framework realized the unique reactivities and selectivities where conventional homogeneous Rh catalysis have never achieved. Inspired by the unique propensities of the framework, in this work, we aim to identify kinetically unstable structures of reaction intermediates as well as achieve *in situ* X-ray crystallography to elucidate whole reaction schemes. Detailed studies will be discussed.

Keywords : Metal organic framework; Rh complex; paddle-wheel complex

金属有機構造体(MOF)に代表される結晶性の多孔性材料は、その細孔内の特異な性質を活用することで、ガスの吸脱着や化学センサー、不均一系触媒として幅広く利用されている。我々は、金属錯体部位として Rh(II)二核パドルホイール錯体に注目し、ここに Ar-Ar^F 相互作用サイトを有する配位子を導入することで、置換活性な反応点を有するフレームワーク構造が構築可

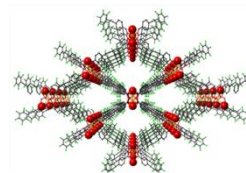


Figure. 1

能であることを見出している (Figure 1)¹。加えて、本フレームワークを用いて、Rh-カルベノイド種を活性種とする多様な基質に対する C-H 挿入反応にも成功し、従来の均一触媒には見られなかった特異な反応性及び選択性の発現を示唆する結果を得ている²。以上の結果は、我々の開発したフレームワーク材料が、高い規則性と反応性を有することを示している。以上の知見に基づき、本研究では、フレームワーク構造を活用した反応活性中間体の捕捉ならびに構造決定を目指すこととした。当日は、既存のフレームワーク構造を用いた反応中間体捕捉に関する検討ならびに、中間体捕捉により適すると考えられる新規フレームワーク構造の合成検討に関して報告する予定である。

1) T. Itoh *et al.*, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 15334.

2) S. Fujisawa *et al.*, *manuscript in preparation*.

[P01-3pm] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

2021年3月21日(日) 13:20 ~ 14:50 エリア1 (年会オンライン)

- [P01-3pm-01] 赤潮プランクトン, ヘテロカプサが産生する有毒活性を示す超炭素鎖化合物の構造解析
○田中 亜実¹、矢野 喜美佳¹、平賀 良知¹ (1. 広島工業大学)
- [P01-3pm-02] Scopadulciolの合成研究
高橋 愛梨美¹、○石川 裕一¹ (1. 横浜市大生命ナノ)
- [P01-3pm-03] 白色脂肪細胞分化抑制物質 Haebaruolの全合成研究
○林賀 幸太郎¹、石川 裕一¹ (1. 横浜市大生命ナノ)
- [P01-3pm-04] 光学活性ドラグマシジン Cの合成研究
○藤井 秀輔¹、河上 祥大¹、塩川 善右¹、松丸 尊紀¹、井貫 晋輔^{1,2}、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工、2. 京大院薬)
- [P01-3pm-05] 糖鎖間相互作用の解明を目的とした GM3の立体選択的合成の開発
○平下 誠¹、山田 晴夫¹ (1. 岡山理大理)
- [P01-3pm-06] 環状ペプチドチオエステルを用いたペプチド連結反応
○赤井 康人¹、橋本 桂吾¹、古関 利百¹、和泉 雅之¹ (1. 高知大)
- [P01-3pm-07] 複合型の免疫機能制御を指向した複合糖質の合成研究
○横山 知美¹、菊地 隼矢¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工)
- [P01-3pm-08] Lac末端構造を有する細菌細胞壁ペプチドグリカン・フラグメントの合成研究
○斎藤 優¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工)
- [P01-3pm-09] 糖タンパク質の効率合成を志向した β メルカプトロイシンの新規合成法の開発研究
○小坂田 翼¹、岡本 亮¹、真木 勇太¹、梶原 康宏¹ (1. 阪大院理)
- [P01-3pm-10] 多様な糖供与体を用いた樹状型グリコシル化法による高マンノース型糖鎖の合成研究
○比留川 達也¹、碓井 瑠智雄¹、栗原 大輝¹、戸谷 希一郎¹ (1. 成蹊大)
- [P01-3pm-11] 一重項酸素をラマン散乱光測定を用いて検出する分子プローブの設計
○木村 祐希¹、水谷 智孝、西原 達哉¹、田邊 一仁¹ (1. 青山学院大学)
- [P01-3pm-12] 加熱中の脂質とオリザノールの相互作用によるバニリン生成の解明
○都築 和香子¹ (1. 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構食品研究部門)
- [P01-3pm-13] 免疫調節機能解析を指向したリゾ型イノシトールリン脂質の合成
○大久保 花菜¹、荒井 洋平¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工)
- [P01-3pm-14] スフィンゴ糖脂質 GlcCerの新規合成手法開発と機能解析
○上木 一成¹、岸 惇一郎¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工)
- [P01-3pm-15] 窒素含有官能基による脂質改変型 α -GalCer誘導体の合成および機能解析
○末吉 耕大¹、平田 菜摘¹、岸 惇一郎¹、井貫 晋輔^{1,2}、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工、2. 京大院薬)
- [P01-3pm-16] 自然免疫受容体 Mincleリガンドとしての糖修飾脂肪酸を含む複合脂質の合成研究
○櫻谷 香澄¹、松丸 尊紀¹、藤本 ゆかり¹ (1. 慶大理工)

[P01-3pm-17] 生体分子の化学修飾を志向した温和な条件におけるボロキサゾリドン形成

○斎藤 洋平¹、吉田 菜々美¹、後藤（中川） 享子^{1,2}（1. 金沢大院医薬保、2. ノースカロライナ大）

[P01-3pm-18] アフィニティーラベリングに向けたアジド修飾金ナノ粒子の機能解析

○足立 篤史¹、須藤 菜々子¹、鴨下 潮音¹、櫻井 香里¹（1. 東京農工大学）

[P01-3pm-19] 求電子基修飾金ナノ粒子を用いたアフィニティーラベリングの反応解析

○鴨下 潮音¹、須藤 菜々子¹、松井 紗帆、櫻井 香里¹（1. 東京農工大学）

赤潮プランクトン，ヘテロカプサが産生する有毒活性を示す超炭素鎖化合物の構造解析

(広島工大生命) ○田中亜実・矢野喜美佳・平賀良知

Chemical Structure Determination of the Toxic Substances and Biological Activities of the Harmful Phytoplankton, *Heterocapsa circularisquama* (Faculty of Life Sciences, Hiroshima Institute of Technology) ○Ami TANAKA, Kimika YANO, Yoshikazu HIRAGA

Marine dinoflagellate, *Heterocapsa circularisquama* caused mass mortalities of bivalves, e.g. oyster. Recently, super long carbon-chain compounds which have molecular weight of ca 5,000 (HTX-A) and ca 2,000 (HTX-B) were isolated as the toxic substances produced by *H. circularisquama*. In order to determine the molecular structures and the biological activities of HTX-A and B, the decomposition reaction of HTX-A and B were carried out. In this study, the decomposition reaction by ozone oxidation and periodic acid oxidation of HTX-A and B was carried out. The chemical structure of the periodic acid decomposition products obtained from HTX-A and HTX-B are currently under consideration.

Keywords : Marine Dinoflagellate; *Heterocapsa circularisquama*; Super Long Carbon-chain Compounds

渦鞭毛藻，ヘテロカプサ・サーキュラリスカーマは，カキなどの二枚貝を生物群特異的に斃死させる赤潮プランクトンである。我々は，ヘテロカプサが産生する毒性物質として，分子量約 5000 (HTX-A) および約 2000 (HTX-B) の超炭素鎖化合物を見出した。これまでに，HTX-A および HTX-B の構造解析を行うため，オゾン酸化による分解実験を行い，HTX-A については，HTX-A-1 (構造決定済み) と HTX-A-2 (構造未決定) の 2 つの化合物を得た。一方，HTX-B からは，HTX-B-1 (構造決定済み) と HTX-B-2 (構造未決定) の 2 つの化合物を得た。本研究では，構造未決定であるオゾン分解生成物 HTX-A-2 および HTX-B-2 の更なる分解反応と得られた分解生成物の分離条件の検討と構造解析を行った。

HTX-A-2 と HTX-B-2 は，それぞれ 1,2-ジオールの開裂反応である過ヨウ素酸による分解反応を行ったのち，NaBH₄ による還元反応を行った。得られた生成物は，それぞれ高速液体クロマトグラフ (HPLC) による分画・精製を行った。

HTX-A-2 については，過ヨウ素酸分解によって得られた混合物を分画するため，逆相 HPLC カラム (MeOH-H₂O = 7:3, UV 210 nm-300 nm) による分画を検討し，4 つの画分を得た。同様に，HTX-B-2 においても同様に分解生成物の分画を行い，2 つの画分を得た。現在，それぞれ画分について NMR による構造解析を実施している。

Scopadulciol の合成研究

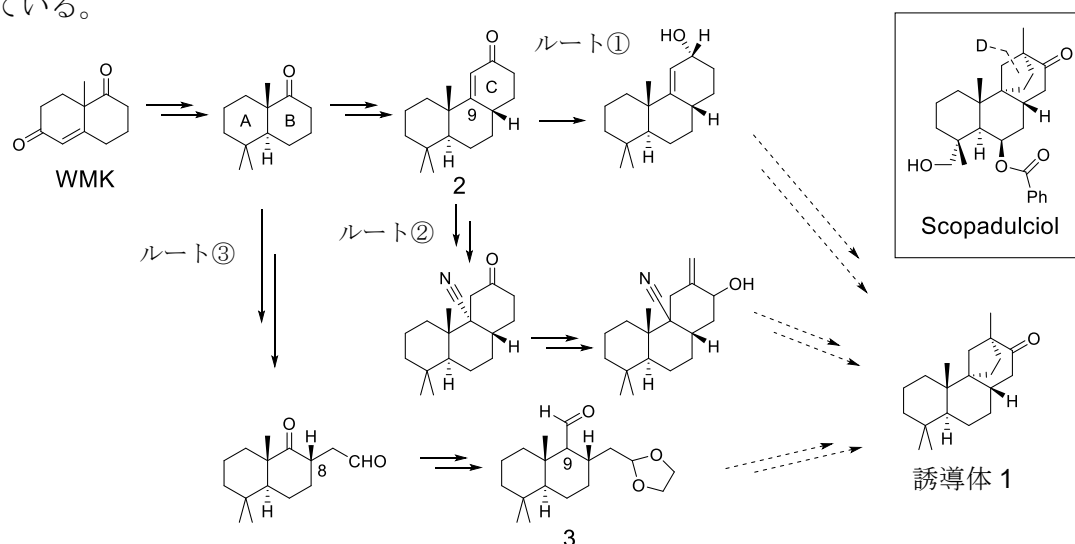
(横浜市立大学生命ナノ) ○高橋 愛梨美・石川 裕一

Synthetic studies of Scopadulciol (*Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University*) ○Arimi Takahashi, Yuichi Ishikawa

Scopadulciol is expected to be a lead compound for novel anticancer drugs against Wnt signaling pathway. In this study, we will develop the synthetic method of Scopadulciol and elucidate the expression mechanism of its activity. Up to date, we have accomplished the construction of the main skeleton and the syntheses of key intermediates.

Keywords : Scopadulciol; Wnt signaling pathway; Structure activity relationship

本研究の対象である Scopadulciol は Wnt シグナル伝達経路に対する新規抗がん剤のリード化合物として期待されている¹⁾。そこで、Scopadulciol の合成方法の確立と構造活性相関研究を行い、活性発現メカニズムを明らかにすることで、Scopadulciol の新規抗がん剤のリード化合物としての可能性の検証を行うこととした。現在は Scopadulciol の誘導体 1 の合成に着手している。出発物質として(±)-Wieland-Miescher ketone (WMK) を用いて、7段階で A、B 環部の合成を行った²⁾。続いて、立体障害の大きい C9 位を含む C、D 環部分を形成する方法を確立するため、次の 3 つの合成ルートによって誘導体 1 の合成を試みた。ルート①では Robinson 環化反応によって C 環を構築し化合物 2 を得た後、Claisen 転位反応によって C9 位に炭素鎖を導入し D 環を構築する。ルート②では化合物 2 の C9 位にシアノ基を導入し、それを足掛かりに D 環を形成する。ルート③ではアルデヒド 3 を合成し、その C9 位に炭素鎖を導入した後、C、D 環を形成する。現在は、それぞれのルートにおいて重要な中間体を得ている。



- 1) R. G. Fuentes, K. Toume, M. A. Arai, S. K. Sadhu, F. Ahmed, M. Ishibashi, *J. Nat. Prod.* **2015**, 78, 864-872.
- 2) K. Hatzellis, G. Pagona, A. Spyros, C. Demetzos, H. E. Katerinopoulos, *J. Nat. Prod.* **2004**, 67, 1996-2001.

白色脂肪細胞分化抑制物質 Haebaruol の全合成研究

(横浜市立大学生命ナノ) ○林賀 幸太郎・石川 裕一

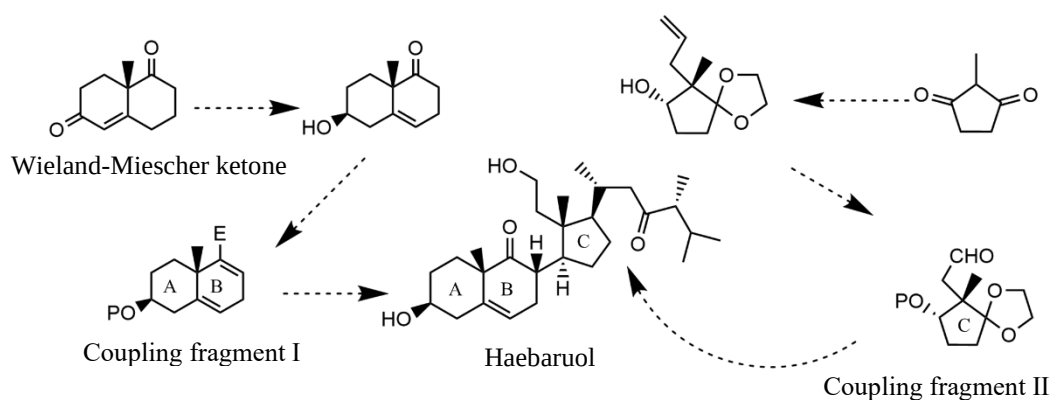
Synthetic studies of Haebaruol (*Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University*) ○Kotaro Ringa, Yuichi Ishikawa

Haebaruol is a 9,11-secosteroid compound that inhibits differentiation of preadipocytes. It is expected to be effective as a preventive medicine for lifestyle-related diseases. In this study, We considered that Haebaruol could be constructed from three parts (AB ring, C ring, side chain), and tried to synthesize them. We constructed the AB ring part from Wieland-Miescher ketone which available at low cost, and the C ring part using baker's yeast to introduce an asymmetric center. At present, we have synthesized compounds I and II as coupling fragments of AB and C ring parts.

Keywords : Haebaruol; 9,11-secosteroid

沖縄県南風原村にて採取されたマメスナギンチャク *Zoanthus sp.* から単離された Haebaruol は白色脂肪細胞への分化抑制作用を持つ 9,11-セコステロイド化合物であり^{1),2)}、生活習慣病への予防薬としての効果が期待されている。

本研究では、Haebaruol を AB 環、C 環、側鎖部分の 3 部位に分けて合成することを試みた。AB 環部分を安価で入手可能な Wieland-Miescher ケトンから構築を進め、C 環部分はパン酵母を用いて不斉点を導入し構築した。現在までに、AB 環、C 環部分のカップリングフラグメントである化合物 I と II の合成を達成している。



- 1) T. Inuzuka, Y. Kawazoe, S. Kobayashi, R. Matsumoto, J. Yabe, S. Ohmura, D. Uemura, *第57回天然有機化合物討論会講演要旨集*. **2015**, 57, 27.
- 2) T. Inuzuka, Y. Kawazoe, S. Kobayashi, R. Matsumoto, J. Yabe, S. Ohmura, D. Uemura, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 81–82.

Synthetic Study of *ent*-Dragmacidin C

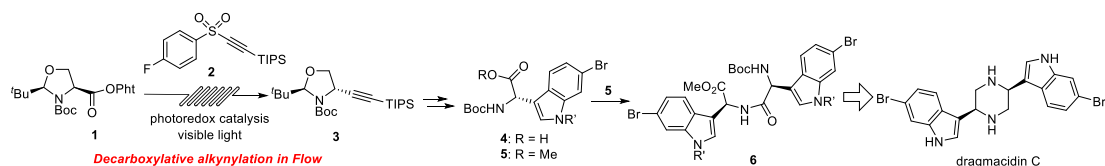
(¹Faculty of Science and Technology, Keio University, ²Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University) ○ Shusuke Fujii,¹ Shota Kawakami,¹ Zenyu Shiokawa,¹ Takanori Matsumaru,¹ Shinsuke Inuki,^{1,2} Yukari Fujimoto¹

Keywords: Dragmacidin; Bis-indole Alkaloid; Photoredox Reaction; Flow Reactor; Larock Indole Synthesis

Dragmacidins (Figure 1) are bis-indole alkaloids, which were isolated from marine sponges or tunicates,¹ and exhibit various important biological activities including antitumor properties. Several groups have thus far reported the total synthesis of dragmacidins, but the enantioselective synthesis of dragmacidin C has not been reported.²

Recently, our group has reported a formal total synthesis of L-ossamine via decarboxylative functionalization using visible-light photoredox catalysis, with using continuous flow chemistry to increase the efficiency of reaction and conduct at larger-scale.³ In this study, we develop a concise synthetic route to *cis*-dragmacidin C via the visible-light-mediated decarboxylative alkylation of the serine derivatives, and to implement a flow reactor.

The visible-light-mediated photoredox reaction of the serine derivative **1** and alkynyl sulfone **2** afforded the desired alkyne **3** with good stereoselectivity (Scheme 1). This reaction was implemented in a continuous flow reactor, allowing for the efficient conversion. Larock indole synthesis of alkyne **3** and subsequent elaboration provided the intermediate **6** as a single isomer. The investigation of intramolecular cyclization to synthesize dragmacidin C are now underway.



Scheme 1. Synthetic route of dragmacidin C via photoredox reaction

- 1) a) Morris, S. A. et al. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 715. b) Fahy, E. et al. *J. Nat. Prod.* **1991**, *54*, 564. 2) a) Sakamoto, M. et al. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3027. b) Sakamoto, M. et al. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *43*, 4245. c) Tonsiengsom, F. et al. *Synthesis* **2006**, *1*, 49. d) Garg, N. K.; Stoltz, B. M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2423. 3) Inuki, S.; Sato, K.; Fukuyama, T.; Ryu, I.; Fujimoto, Y. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1248.

糖鎖間相互作用の解明を目的とした GM3 の立体選択的合成の開発

(岡山理大理)○平下 誠・山中 優介・兵頭 瑞樹・山田 晴夫

Development of stereoselective synthesis of GM3 for elucidating the interaction between GM3 and Gg3 (*Department of Chemistry, Okayama Univ. of Science*)

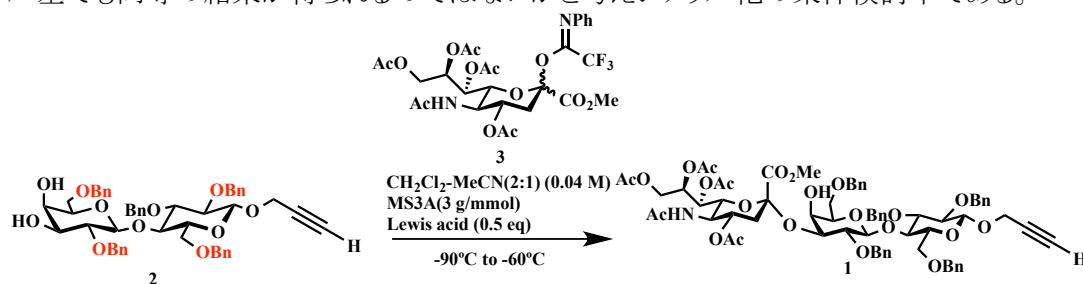
○Makoto Hirashita, Yusuke Yamanaka, Mizuki Hyodo, Haruo Yamada

On the cell surface, signal transduction may occur via carbohydrate-carbohydrate interactions. Despite the carbohydrate-carbohydrate interactions are an important area of research, structural activity relationship in the recognition process has not yet been elucidated. We have succeeded in measuring the interaction between GM3 on gold nanoparticles and lactose on gold plate on Biacore sensor chip. The synthesis of GM3 has been carried out with benzoyl protecting groups. However, sialylation using a benzoyl group resulted in poor reactivity, stereoselectivity and regioselectivity. This Time Sialylation was carried out by changing the protecting group from benzoyl group to benzyl group. As a result, only the target compound was obtained. The conditions for sialylation are investigated by changing the activation group from an imide group to a thiophenyl group.

Keywords : Carbohydrate Chemistry; Carbohydrate-Carbohydrate interaction

生体内の細胞表層上の糖鎖は糖鎖-糖鎖間相互作用を介して、ウイルスやバクテリア等に対する認識や細胞接着といった機能を担っていることが知られている。当研究室では糖鎖同士が作り出す相互作用に着目し、糖鎖担持金微粒子と金板に固定化した糖鎖との相互作用を Biacore を用いて測定を行ってきた。

GM3 アセチレン **1** の合成において当研究室では糖鎖水酸基部分の保護基を電子求引性の保護基であるベンゾイル基を用いて合成を行ってきた。しかしベンゾイル基を用いた 3-OH へのシアリル化反応は反応性、立体選択性、位置選択性が乏しい結果になった。¹⁾ 今回、我々はシアリル化において、電子供与系保護基であるベンジル基を用いることにより反応性、立体選択性、位置選択性の向上を目指し反応を行なったところ、目的化合物である α (2-3) 体だけを合成することに成功した。また、活性化基をイミデートではなくチオフェニル基でも同等の結果が得られるのではないかと考えシアリル化の条件検討中である。



Sialyl	Lactose Unit	Lewis acid	NIS	Yield	Time	$\beta(2-3)/(2-4)/\alpha(2-3)^b$	Glycal
101.1 mg 0.17 mmol	284.2 mg 0.34 mmol 2.0 eq	TESOTf	57.8 mL 0.26 mmol 1.5 eq	82.5 mg 40%	6 h	$\alpha(2-3)$ only	33.3 mg 33%

1) 山中 優介, 岡山理科大学大学院修士論文, 2018

環状ペプチドチオエステルを用いたペプチド連結反応

(高知大理工) ○赤井 康人・橋本 桂吾・古関 利百・和泉 雅之

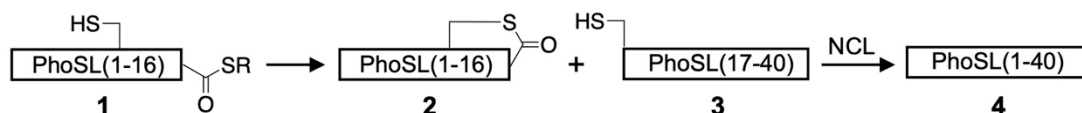
Native Chemical Ligation using Cyclic Peptide Thioester (*Faculty of Science and Technology, Kochi University*) ○Yasuhito Akai, Keigo Hashimoto, Norio Koseki, Masayuki Izumi

Native chemical ligation (NCL) is a peptide ligation reaction widely used in chemical protein synthesis. In NCL, a peptide- α -thioester and an N-terminal cysteinyl peptide are normally used to obtain a ligated peptide through a native peptide bond. Usually, linear peptide- α -alkylthioesters are used in the presence of arylthiol additive, i.e., 4-mercaptophenylacetic acid (MPAA). In our study of the chemical synthesis of PhoSL, a small lectin with 40 amino acid residues, we found that thiolactone (cyclic peptide thioester) was produced as an intermediate during the NCL reaction between PhoSL(1-16)- α -alkylthioester **1** and PhoSL(17-40) peptide **3** under the standard NCL conditions using MPAA. Thus, we examined the NCL reaction using thiolactone **2** instead of alkylthioester **1** and found that the ligation reaction proceeds smoothly in the absence of MPAA in two days. The NCL reaction between **1** and **3** also proceeded with similar reaction rate in the absence of MPAA.

Keywords : Chemical Protein Synthesis; Native Chemical Ligation: Peptide thioester

タンパク質の化学合成において、ペプチド- α -チオエステルと N 末端にシステイン残基を有するペプチドとの化学選択的ペプチド連結反応であるネイティブケミカルライゲーション(NCL)法が汎用されている。我々は、PhoSL というアミノ酸 40 残基からなる小さなレクチンを、16, 17 位間で 2 つのペプチドセグメントに分割し NCL 法で連結する合成戦略で化学合成している¹。この NCL 反応中に、PhoSL(1-16)-アルキルチオエステル **1** から中間体として 10 位のシステイン側鎖チオールと C 末端が連結されたチオラクトン (環状ペプチドチオエステル) が生成していることが観測された。また、**1** の合成の際にも同じチオラクトンが副生成物として得られたことから、PhoSL の化学合成にチオラクトン **2** を用いることを検討した。

PhoSL(1-16)-チオラクトン **2** と PhoSL(17-40)ペプチド **3** との NCL 反応は、2 日間と反応時間はかかるものの MPAA 添加無しで進行し、目的とする PhoSL(1-40)ポリペプチド **4** が得られた。アルキルチオエステル **1** を用いた NCL 反応でも、MPAA 添加無しで **1** から **2** が生成した後に同程度の時間で反応が進行した。これらの結果より、環状ペプチドチオエステルが NCL 反応に利用できること、および、システイン残基を含むチオエステルでは分子内環化を経て NCL 反応が進むこと²が示唆された。



1) 梶原ら, 日本化学会第 97 春季年会, **2017**, 1C1-13.

2) Tsuda, S.; Yoshiya, T.; Mochizuki, M.; Nishiuchi, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1806.

Synthetic Studies of glycolipid complexes for modulating immunological activities

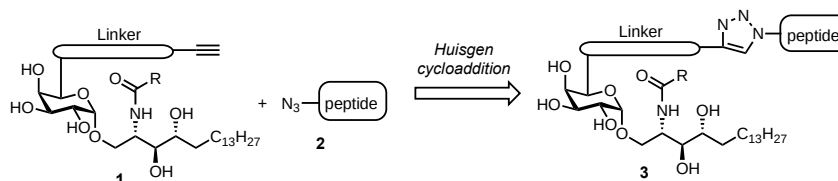
(Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Tomomi Yokoyama, Shunya, Kikuchi, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto¹

Keywords: α -GalCer, CD1d, MHC molecule, Glycolipid complexes

CD1d is a non-polymorphic MHC class I-like molecule on antigen-presenting cells, and its ligand such as α -GalCer (KRN7000) activate NKT cells and act as an immune adjuvant. Recently, we reported that the introduction of amide group to the long fatty acyl chain of α -GalCer affect the immunomodulatory activities,^{1,2} the selectivity of Th1/Th2 cytokine introduction. On antigen-presenting cells, both lipid antigens and peptide antigens are recognized to activate the acquired immunity, and conjugation of lipid antigen (α -GalCer) and peptide antigen showed enhanced activity.³ It suggested the molecular design for activating both NKT cell and T cell, can modulate the immune activation, which would be applicable synthetic vaccine. Based on these findings, we designed and conducted the synthesis of the complexes using α -GalCer derivatives and the peptide antigen, that can be recognized with MHC class I or II molecules.

For the conjugation of α -GalCer and peptide antigen by Huisgen cycloaddition, we introduced azide group to N-terminus peptide, and alkyne containing linker to 6-hydroxy group of GalCer derivative (Scheme 1).

In order to introduce the linker to the 6-OH of GalCer, it was converted to the oxidized form (carboxylic acid), with establishing the condition of GalCer 6-OH selective oxidation, and achieved to synthesize 6-PEGylated GalCer complex **1**. For the synthesis of hydrophobic peptide antigen **2**, we introduced a linker (Ddax-Lys₅),⁴ which enhanced water-solubility of the peptide to obtain higher yield. The GalCer-peptide antigen **3** will be used for the investigation of selective immunomodulation.



Scheme 1. Synthetic route of GalCer-peptide complexes as immunomodulator

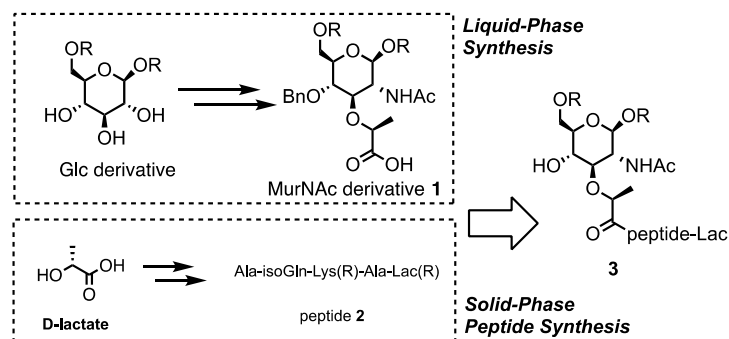
1) Inuki, S. *et al. ACS Chem. Biol.* **2016**, *11*, 3132. 2) Inuki, S. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9655. 3) a) Li, Y.-M. *et al. Mol. Pharmaceutics* **2020**, *17*, 417. b) Florindo, H. F. *Acta Biomaterialia* **2018**, *76*, 193–207. 4) Kay, M. S. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 10237–10244.

Synthetic study of D-Lac-terminated peptidoglycan fragment structures

(Faculty of Science and Technology, Keio University) ○ Yu Saito, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto

Keywords : Peptidoglycan; Lactate; Glycopeptide; Solid-Phase Peptide Synthesis

Peptidoglycan (PGN) is a bacterial cell wall component and known to be recognized by various receptors or enzymes to lead the activation immune system. The general structure of PGN consists of sugar chain including *N*-acetylglutamine (GlcNAc), *N*-acetylmuramic acid (MurNAc) and cross-linked peptide chains. PGN fragment having D-Lac terminus peptides have been found,¹ but the chemically synthesized PGN fragment having D-Lac terminus peptide has not been examined in detail. We thus focused on the synthesis of PGN fragment structures that include D-Ala-D-Lac residue at the terminal part of the peptide chain. In order to synthesize these fragment structures, we planned to combine solid-phase peptide synthesis (for peptide- Lac part) and liquid-phase synthesis (for glycan preparation and the condensation).² This approach is advantageous for the preparation of peptidoglycan fragments having complex branched peptide moiety. We firstly prepared the sugar moiety MurNAc derivative **1** in liquid-phase synthesis from a glucose derivative. While, the Lac-containing peptide **2** was prepared with solid-phase peptide synthesis using 2-chlorotrityl chloride resin. Having these compound **1** and **2**, the condensation of these compounds **1** and **2** gave the desired D-Lac-terminated peptidoglycan fragment **3**.



1) Handwerger, S.; Pucci, M. J.; Volk, K. J.; Liu, J.; Lee, M. S. *J. Bacteriol.* **1992**, *174*, 5982.

2) Wang, K.; Hasegawa, H.; Huang, C. Y.; Fukase, K.; Fujimoto, Y. *Chem. Asian. J.* **2017**, *12*, 27.

糖タンパク質の効率合成を志向した β メルカプトロイシンの新規合成法の開発研究

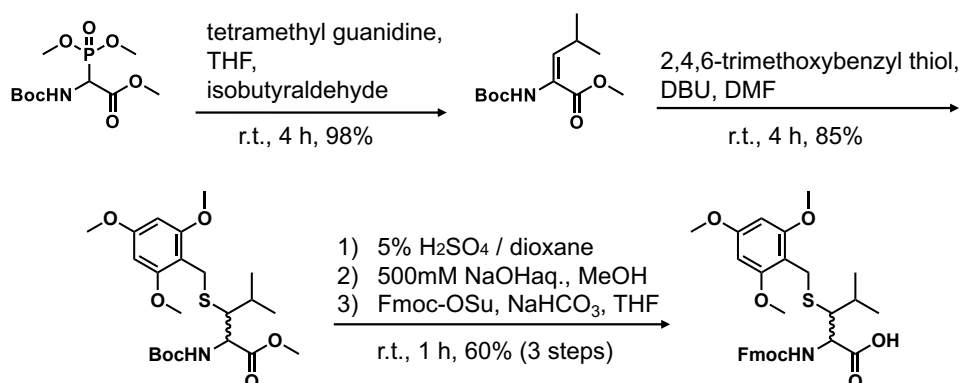
(阪大院理¹・阪大院理基礎理学プロジェクト研究センター²) ○小坂田 翼¹、岡本 亮^{1,2}、真木 勇太^{1,2}、梶原 康宏^{1,2}

A synthetic study of β -mercapto-Leucine for the facile synthesis of glycoproteins(¹*Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.*, ²*Grad. Sch. Sci. PRC, Osaka Univ.*) ○Tsubasa Osakada¹, Ryo Okamoto^{1,2}, Yuta Maki^{1,2}, Yasuhiro Kajihara^{1,2}

Glycoproteins have been synthesized by using native chemical ligation. However, the inherent site-limitation of native chemical ligation significantly restricted the convergent synthesis of glycoproteins. In this study we carried out the synthesis of β -mercapto-Leu derivative, which can implement NCL at Leu site. Leu residue is frequently found in the consensus sequence of glycoproteins, and thereby expecting to utilize as a ligation site in the chemical synthesis of glycoproteins. Consequently, we established a new synthetic strategy of β -mercapto-Leu from glycylphosphonate through only 6 steps.

Keywords : β -mercapto-Leucine, β -mercapto-amino acid, Peptide Ligation, Glycoprotein

糖タンパク質の化学合成では、固相合成で調製したペプチド、糖ペプチドをネイティブケミカルライゲーション(NCL)により連結する収斂的合成法が利用されている。しかし、NCLを利用する化学合成法では、連結サイトに利用できるアミノ酸部位に制限があった。我々は、N型糖鎖付加部位のコンセンサス配列には、ロイシン残基が多くみられる傾向があることを見出した。そこで本研究では、このLeuをライゲーションサイトとした、汎用的な新規糖タンパク質合成法の検討を行った。このために、Leu残基の前駆体としてNCLに利用可能な、 β 位にメルカプト基をもつLeu誘導体の新規合成を行った。この結果、グリシルホスホナートを原料としたホーナー・ワズワース・エモンズ反応を鍵反応とし、 β メルカプト-Leu誘導体を5ステップ、収率41%で得られる簡便な新規合成法の開発に成功した。また、得られた誘導体は、キラルカラムによる光学分割が可能であることを見出した。本発表では以上の詳細と、さらにこの誘導体の無保護ペプチドへの導入についても報告する。



多様な糖供与体を用いた樹状型グリコシル化法による高マンノース型糖鎖の合成研究

(成蹊大理工) ○比留川 達也・碓井 瑠智雄・栗原 大輝・戸谷 希一郎

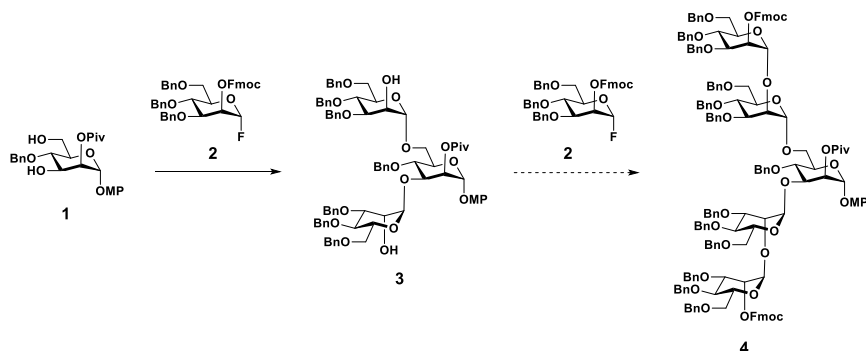
Synthetic study of High-mannose Glycan Using Various Glycosyl Donors by Dendric Glycosylation (*Faculty of Science and Technology, Seikei University*) ○Tatsuya Hirukawa, Ruchio Usui, Taiki Kuribara, Kiichiro Totani

Various synthetic approaches for high-mannose glycans have been reported. However, complicated synthetic steps to each structural isomers in the previous studies were problematic. Although, one-pot glycosylation-deprotection approach has been reported to reduce the synthetic steps, there are no examples of this approach for high-mannose glycans. In this study, we attempted to obtain branch structure of high-mannose glycans through the one-pot glycosylation-deprotection approach with dendritic multi-glycosylation method. We carried out double glycosylation of mannosyl donor with Fmoc group **2** and di-OH-mannosyl acceptor **1** followed by deprotection of Fmoc group in one-pot to give trimannoside **3** in 97% yield.

Keywords : High-Mannose Glycans; Fmoc Group; Dendric Glycosylation; One-pot Synthesis

糖タンパク質の折り畳みに関わる高マンノース型糖鎖の化学合成は煩雑である。これらの工程数を短縮するには、グリコシル化と引き続く脱保護をワンポットで行う多段階変換法が有効であるが、高マンノース型糖鎖には十分な適用例がない。また高マンノース型糖鎖には α -マンノシド結合が多数存在するため、これらの同時構築も合成工程の削減に効果的である。そこで本研究では、複数箇所のグリコシル化反応を同時に進行させる樹状型グリコシル化法と、グリコシル化後の複数箇所の脱保護反応をすべてワンポットで行うことで、高マンノース型糖鎖の工程数削減を試みた。

下図に二箇所のグリコシル化と引き続く二箇所の脱保護をワンポットで実施した例を示す。二つのヒドロキシ基を持つマンノース受容体 **1** と 2 位に Fmoc 基を導入したマンノース供与体 **2** を用いてグリコシル化を行ったところ、反応は 3 位及び 6 位に対して高 α 選択的に進行し、引き続く塩基の添加によって二箇所の Fmoc 基が脱保護された三糖 **3** を 97% の収率で与えた。三糖 **3** は更なるグリコシル化によって五糖 **4** へと導くことができる。本発表では高マンノース型糖鎖合成に不可欠な多様な分岐鎖やコア三糖の合成についても併せて報告する。



一重項酸素をラマン散乱光測定を用いて検出する分子プローブの設計

(青山学院大院理工) ○木村 祐希・水谷 智孝・西原 達哉・田邊 一仁

Design and synthesis of molecular probes to detect singlet oxygen by Raman spectroscopy
(Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University)

○Yuki Kimura, Tomotaka Mizutani, Tatsuya Nishihara, Kazuhito Tanabe

Anthracene derivatives were known to be reactive toward singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) to form the endoperoxides (EP). Herein, we constructed a molecular system to monitor EP formation by Raman spectroscopy and Raman imaging to detect cellular $^1\text{O}_2$.

We prepared anthracene derivative with acetylene unit as Raman tag (PA1) and characterized its photoreaction in the presence of photosensitizer methylene blue by Raman spectroscopy. As shown in Figure, strong signal at 2200 cm^{-1} that was attributed to the acetylene unit in PA1 was observed before photoirradiation. On the other hand, the photoirradiation resulted in an appearance of new band at 2240 cm^{-1} , while the signal at 2200 cm^{-1} attenuated. The signal at 2240 cm^{-1} was identified as the signal of acetylene unit of PA1-EP, because the signal was gradually increased as increasing photoirradiation time. Thus, the EP formation was clearly monitored by Raman spectroscopy of PA1.

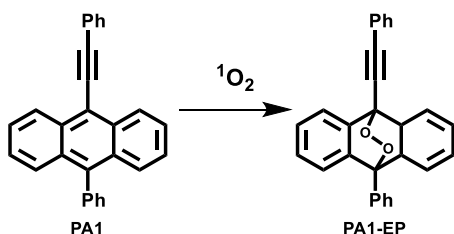
It is well-known that the Raman scattering light was extremely weak. At present, the improvement of the system by means of surface-enhanced Raman scattering (SERS) is in progress.

Keywords: Singlet Oxygen; Raman spectroscopy; Endoperoxide

アントラセンは一重項酸素($^1\text{O}_2$)と付加反応を起こし、エンドパーオキシド(EP)を形成することが知られている。本研究では、細胞内の $^1\text{O}_2$ 検出を目的として、ラマンスペクトルおよびラマンイメージングを用いて EP 形成を追跡する分子システムの構築を目指した。

ラマンタグとしてアセチレン部を持つアントラセン誘導体 PA1 を設計・合成し、光増感剤（メチレンブルー）の存在下での光反応を検討した。ラマンスペクトルを用いて反応を追跡したところ、光照射前は PA1 のアセチレン部に帰属されるシグナルが 2200 cm^{-1} に観測された。一方、光照射を行うと同シグナルは減少し、新たに 2240 cm^{-1} のシグナルが観測された。 2240 cm^{-1} のシグナルは光照射時間を増やすにつれて増大したことから、このシグナルは PA1 と $^1\text{O}_2$ の付加物である PA1-EP 中のアセチレン由来のシグナルであるものと帰属した。

一般に、ラマン散乱光は微弱であることが知られる。現在、表面増強ラマン散乱 (SERS) を利用して、高感度に $^1\text{O}_2$ を検出するシステムを構築している。



Scheme 1. Photoreaction of PA1

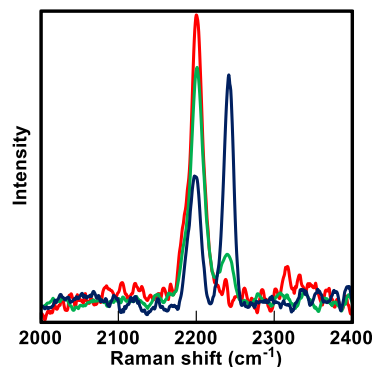


Figure 1. Raman spectra of PA1 after photoirradiation for 0 (red), 30 (green), 60 (navy) min in the presence of photosensitizer.

加熱中の脂質とオリザノールの相互作用によるバニリン生成の解明

(1.農研機構食品研究部門) 都築 和香子¹

Vanillin production by the interaction between oryzanol and lipid during heating (1. *National Agriculture and Food Research Organization Food Research Institute*) ○Wakako Tsuzuki¹

Cereal brans sometimes are heat-treated for the purpose of improving their storage stability. We confirm that vanillin is produced in the roasted wheat bran. This vanillin was predicted to be a decomposition product of the oryzanol components (steryl ferulates, SF) located in wheat bran. In this study, SF and various lipids (triacylglycerols) were heated simultaneously. After heating, the amount of lipid oxidation, the antioxidant capacity of SF, the amount of SF reduction, and vanillin production were analyzed. SFs showed an antioxidant ability to lipids oxidation. However, less than 1% of SF were oxidized due to the involved lipids radicals and vanillin was resultantly produced. We also investigated the effects of structural lipids with a different binding position of unsaturated fatty acid on vanillin production from SF by heating.
Keywords : Steryl ferulate, gamma-Oryzanol, Vanillin

保存性向上を目的として、穀類のふすまを加熱処理することがある。我々は、小麦ふすまを炒るとバニリン香が生成することを確認した。このバニリン香は、米ぬかや小麦ふすまのオリザノール成分（ステリルフェルレイト、SF）の分解物と予測した。本研究においては、SFと各種脂質（トリアシルグリセロール）を加熱して、脂質酸化量、SFの抗酸化能、SF減少量、バニリン生成を同時分析し、脂質劣化とバニリン生成との相関性を調べた。不飽和脂肪酸から構成される各種脂質（トリオレイン、トリリノレイン、トリリノレニン）に1%のSFを添加して加熱すると、SFは、脂質の熱酸化反応を抑制することが明らかになった。一方で、酸化脂質量と微量なバニリン生成量には、相関性があった。この結果から、SFは、脂質ラジカルに作用する抗酸化能を有しているが、脂質ラジカル作用により、SF全体の1%以下の極わずかな量ではあるが、SFのフェルラ酸部分の二重結合が酸化されて、バニリンが生成することが確認できた。不飽和脂肪酸の結合位置の異なる構造脂質がSFの加熱によるバニリン生成に与える影響についても調べたので併せて報告する。

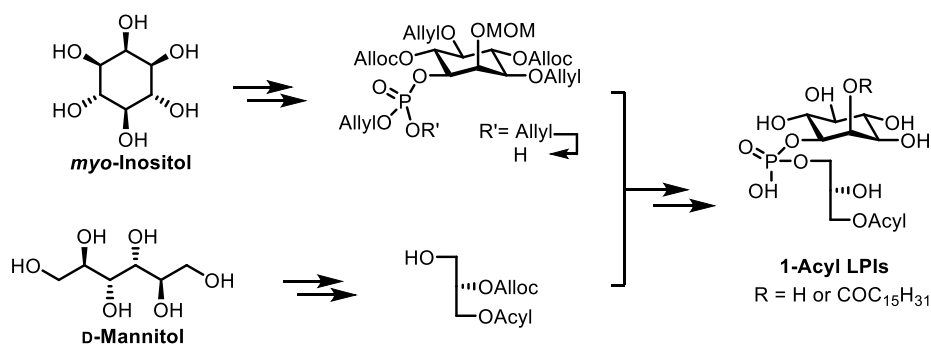
Synthesis of immunomodulatory lyso-phosphatidylinositol

(Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Kana Okubo, Yohei Arai, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto

Keywords: Inositol phospholipid; Allylic protecting groups; Immunomodulation

Phosphatidylinositol (PI) is a lipid widely observed in eukaryotic cells and play important roles in lipid signaling. Among the PI, lyso-type structures show characteristic immunomodulatory activities. 2-Acyl lyso-phosphatidylinositols (LPIs) have been known as the ligands of GPR55, but the comprehensive synthetic study and the detailed immunomodulatory activities of 1-acyl LPIs have not been fully investigated. Although it has been known that various organisms including human have the variety of 1-acyl LPIs. We have thus envisioned to build the compound library of 1-acyl LPIs, based on our previous synthesis of 1-acyl LPIs, eg. *Eh*PIs from *Entamoeba histolytica*, which activate NKT cells via lipid antigen presentation of CD1d.^{1,2} The 1-acyl LPI have been found in various organisms, and we focused on the 1-acyl LPIs from human serum along with microbial structures.

For the investigation of the structure-immunomodulatory activity relationships of lyso-phosphatidylinositol focusing on the structure of fatty acids, we firstly synthesized various 1-acyl LPIs. As for the synthetic strategy, we used allyl-protecting groups for the protection of hydroxy groups and phosphate for its mild deprotection reaction conditions at the final stage of the synthesis.² The regioselective phosphorylation reaction of inositol moiety¹ was also applied for the LPI. We established the synthetic route of 1-acyl LPI, and then used the methods for the synthesis of the lyso-type phospholipids including 1-acyl LPI.



1) T. Aiba, S. Suchara, S.-L. Choy, Y. Maekawa, H. Lotter, T. Murai, S. Inuki, K. Fukase, Y. Fujimoto, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 8304. 2) S. L. Choy, H. Bernin, T. Aiba, E. Bifeld, S. C. Lender, M. Mühlenpfordt, J. Noll, J. Eick, C. Marggraff, H. Niss, N. G. Roldán, S. Tanaka, M. Kitamura, K. Fukase, J. Clos, E. Tannich, Y. Fujimoto, H. Lotter. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 9472.

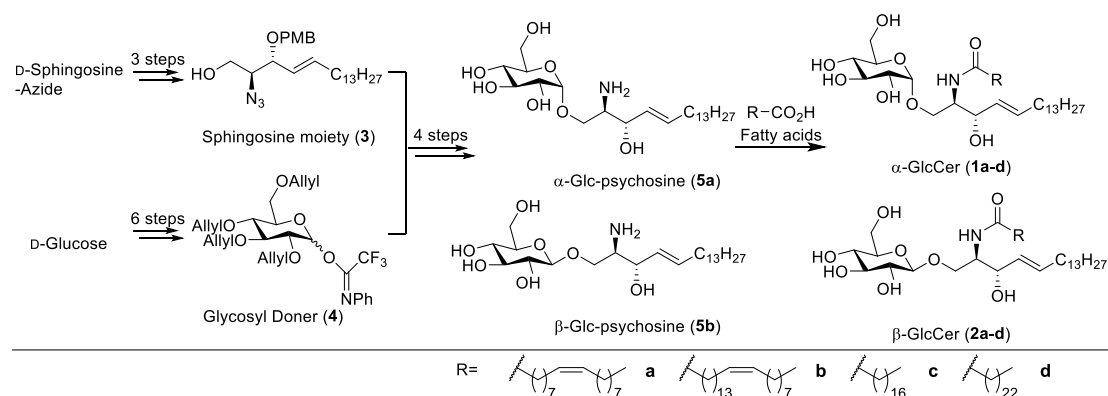
Glycosphingolipid GlcCer; developing synthetic methods and investigation of the biological activities

(Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Kazunari Ueki, Junichiro Kishi, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto

Keywords: Glycolipids; GlcCer; Allyl-type protection group; CD1d; cytokine

Glucosylceramide (GlcCer), one of major glycosphingolipids, widely presents in living organism including plants, fungi and mammals.¹ In mammals, GlcCer usually possess C16-C24 lipids as *N*-acyl chain. The acyl chain distributions vary depending on the tissues or cell types.² However, there are only some examples of chemically synthesized natural GlcCer having diverse *N*-acyl chain. Therefore, we aimed to develop a synthetic strategy for introducing various fatty acids to GlcCer, and to build their compound library, for the analysis of the biological activities.

For the synthesis of GlcCer, we used allyl-type protecting group strategy³ to enable the divergent synthesis of GlcCers containing various lipids. We firstly synthesized sphingosine moiety **3** and glycosyl donor **4**, then constructed the glycolipid backbone by the glycosylation reaction of **3** and **4**. The key intermediates, Glc-psychosine **5a** and **5b**, were then prepared by cleavage of protecting groups including allyl groups and reduction of azido group. Subsequent selective amidation with various fatty acids gave GlcCer **1** and **2**, containing a variety of lipids including endogenous lipids. The evaluation of their biological activities will also be discussed.



Scheme 1. Synthetic route of GlcCer including various lipid

1) Heinz, E. et al. *J. Biol. Chem.* **2001**, 276, 33621. 2) Obeid, L. M. et al. *J. Biol. Chem.* **2011**, 286, 27855. 3) a) Fujimoto, Y.; Lotter, H. et al. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 9472. b) Fujimoto, Y. et al. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 8304.

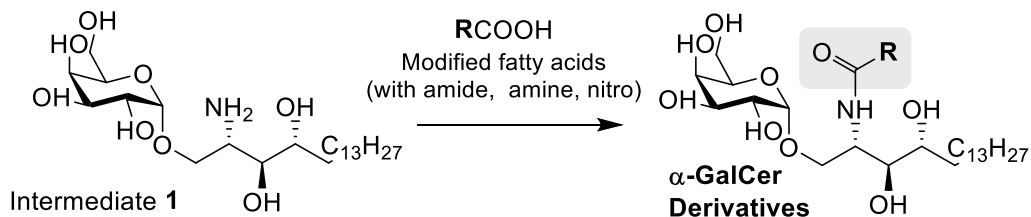
Synthesis and immunomodulatory function of lipid-modified α -GalCer derivatives having nitrogen-containing functional groups

(¹Faculty of Science and Technology, Keio University, ²Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University) ○Kodai Sueyoshi,¹ Natsumi Hirata,¹ Junichiro Kishi,¹ Shinsuke Inuki,^{1,2} Takanori Matsumaru,¹ Yukari Fujimoto¹

Keywords: Glycolipid; CD1d; Immunomodulation; Cytokines

On antigen presenting cells, CD1d recognizes lipid antigens to form complexes, leading to the activation of NKT cells and secretion of various cytokines. We have previously revealed that the lipid moiety of the CD1d ligand (α -GalCer) strongly affects the binding affinity and balance of the immunological activities.¹ To further explore the functions of CD1d and the ligands, various derivatives of α -GalCer with distinctive lipid structures containing nitrogen functional groups (amide, amine and nitro groups) were designed and prepared, and their immunomodulatory activities were analyzed.

The target α -GalCer derivatives were synthesized with introducing modified fatty acids (having nitrogen functional groups such as amide, amine and nitro groups) to an intermediate **1**, which was prepared from D-galactose and phytosphingosine with previously reported methods.^{1,2} The biological activities of the synthesized α -GalCer derivatives were then evaluated, which include competitive binding affinity assay with CD1d protein, antigen presenting cell (APC)-free assay and cytokine secretion assay using mouse splenocytes. The results showed that the introduction of nitrogen-containing functional groups to a certain position of the lipid section leads to the increase of binding and cytokine induction ability of the ligands.



- 1) a) Inuki, S.; Kashiwabara, E.; Hirata, N.; Kishi, J.; Nabika, E.; Fujimoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9655. b) Inuki, S.; Aiba, T.; Hirata, N.; Ichihara, O.; Yoshidome, D.; Kita, S.; Maenaka, K.; Fukase, K.; Fujimoto, Y. *ACS Chem. Biol.*, **2016**, *11*, 3132.
- 2) Fan, G. T.; Pan, Y. S.; Lu, K. C.; Cheng, Y. P.; Lin, W. C.; Lin, S.; Lin, C. H.; Wong, C. H.; Fang, J. M.; Lin, C. C. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1855.

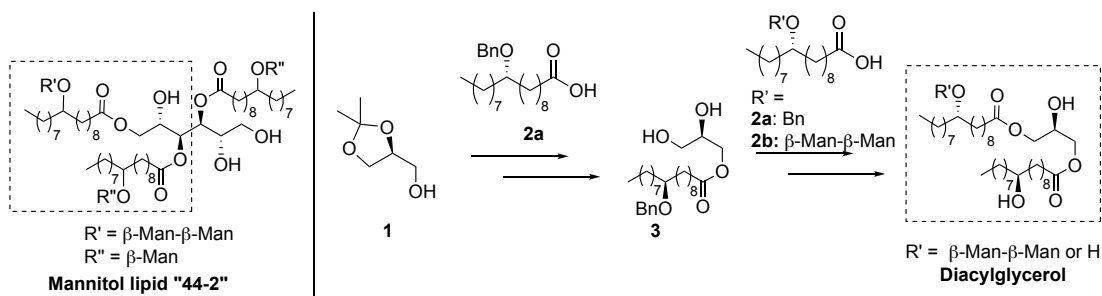
Synthetic study of lipid conjugates containing sugar-modified fatty acids as ligands of the innate immune receptor Mincle

(Faculty of Science and Technology, Keio University) ○ Kasumi Sakuratani,¹ Takanori Matsumaru,¹ Yukari Fujimoto¹

Keywords: C-type lectin: Mincle: glycolipids: innate immunity: mannitol lipid

Mincle, a C-type lectin receptor, recognizes various kinds of lipid conjugates, leading to the activation of the innate immune system. The ligand molecules recognized by Mincle include glycerol- or mannitol lipids, along with the better known trehalose-containing glycolipids.^{1,2} Recently, a mannitol lipid conjugate "44-2", having sugar-modified fatty acids, was discovered as a Mincle ligand showing potent Mincle-mediated signaling activity. However, the molecular basis of the signaling activity is still unclear. In this study, in order to investigate the detailed structure-activity relationships of Mincle ligands, especially ones having unique lipid moieties, we developed a synthetic method for sugar-modified fatty acids containing 1,3-diacylglycerol and related compounds.

As shown in the scheme, for the synthesis of the desired compounds we established a synthetic method to modify the lipid with glycans and to introduce unique modified fatty acids to 1,3-diacylglycerols. First, the benzyl protected fatty acid **2a** and β -mannosylated fatty acid **2b** were prepared from chiral hydroxy fatty acids, obtained by optical resolution of racemic methyl 10-hydroxyoctadecanoate. The key intermediate 1-acylglycerol **3** was prepared by esterification of the appropriately protected glycerol **1** and subsequent cleavage of acetal protection. Selective esterification of **3** with fatty acid **2a** or **b** and hydrogenation gave the respective 1,3-diacylglycerols. The established synthetic strategy will be applied for divergent synthesis of 1,3-diacylglycerols containing various lipids.



1) Matsunaga, I.; Naka, T.; Talekar, R. S.; McConnell, M. J.; Katoh, K.; Nakao, H.; Otsuka, A.; Behar, S. M.; Yano, I.; Moody, D. B.; Sugita, M. *J. Biol. Chem.* **2008**, 283, 28835.

2) Ishikawa, T.; Itoh, F.; Yoshida, S.; Saijo, S.; Matsuzawa, T.; Gono, T.; Saito, T.; Okawa, Y.; Shibata, N.; Miyamoto, T.; Yamasaki, S. *Cell Host Microbe* **2013**, 13, 477.

生体分子の化学修飾を志向した温和な条件におけるボロキサゾリドン形成

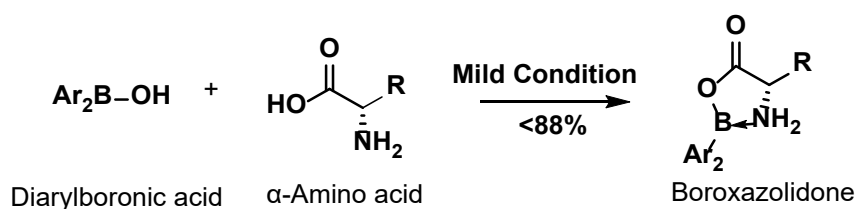
(金沢大医薬保¹・ノースカロライナ大²) ○斎藤 洋平¹・吉田 菜々美¹・後藤 (中川) 享子^{1,2}

Boroxazolidone formation under mild conditions toward chemical modification of biomolecules (¹*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University*, ²*Eshelman School of Pharmacy, The University of North Carolina*) ○Yohei Saito,¹ Nanami Yoshida,¹ Kyoko Nakagawa-Goto^{1,2}

Boroxazolidone is a five-membered ring chelate compound in which amino and carboxyl groups on α -amino acid are bound to the boron. The formation of boroxazolidone under appropriate conditions could be applied to the chemical modification to identify target proteins of bioactive molecules. However, known synthetic methods for boroxazolidone using amino acids required vigorous reaction conditions, such as high temperature, which are not applicable to the identification of target proteins. After several optimizations, including the use of varied diarylborinic acids, amino acids, and solvents, we have found a proper method to yield the desired boroxazolidone under mild condition in good yield.

Keywords : *Diarylborinic acid; Amino acid; Chemical modification*

ボロキサゾリドンは α -アミノ酸のアミノ基とカルボキシル基がホウ素原子に結合した5員環状のキレート化合物である。ボロキサゾリドン形成は水中でも可能なことから、生理活性分子の標的タンパク質同定法の開発に応用可能な化学修飾として有用であると考えられた。しかし、これまでに複数報告されている合成方法は80℃以上と高温であり、本条件をそのままタンパク質等の生体高分子存在下の化学修飾に利用することは困難であった。従って、より温和な条件での形成を目指し、ジアリールボリン酸の構造、対となるアミノ酸、及び反応溶媒の検討を行った。その結果、一置換ジアリールボリン酸と α -アミノ酸から、37℃で1時間程度の反応時間で対応するボロキサゾリドンを好収率で与える方法を見出した。



アフィニティーラベリングに向けたアジド修飾金ナノ粒子の機能解析

(東農工大院工) ○足立 篤史・須藤 菜々子・鴨下 潮音・櫻井 香里

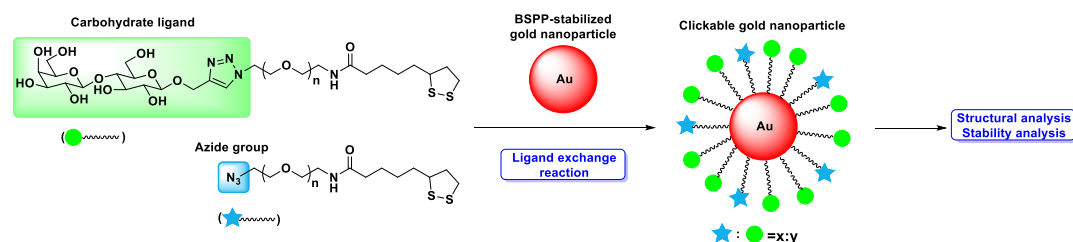
Functional analysis of azide-functionalized gold nanoparticles toward affinity labeling
(Grad. Sch. Fac. Eng., Tokyo Univ. of Agri. and Technol.) ○Atsushi Adachi, Nanako Suto,
Shione Kamoshita, Kaori Sakurai

In this presentation, we developed azide-functionalized gold nanoparticles that allow facile introduction of various electrophilic groups by click chemistry as a new method for glycan-binding protein discovery by affinity labeling. To provide high dispersibility, we introduced highly hydrophilic PEG chains as a linker to present azide group on gold nanoparticles. A set of gold nanoparticles with a carbohydrate ligand and azide group at varied ratios were synthesized, and the relationship between their structure and dispersibility were analyzed.

Keywords : Affinity labeling; Chemical probes; gold nanoparticles; carbohydrate ligand; click chemistry

【目的】アフィニティーラベリングによる糖鎖結合タンパク質探索のための新規手法として、当研究室ではリガンドとタンパク質ラベル化部位としての求電子基を共修飾した金ナノ粒子プローブを開発した。本研究では、プローブにおける求電子基の設計を任意に変更できるようにするため、クリック反応により求電子基を簡便に導入可能なアジド修飾金ナノ粒子から成るプローブ前駆体の開発を目的とした。アジド修飾金ナノ粒子は水中で凝集傾向を示すことが報告されていることから¹⁾、安定性を付与するためにリガンドやアジドを提示するためのリンカーとして親水性の高い PEG 鎖を用いた。またリガンドとアジド基を異なる提示比率で修飾した金ナノ粒子を種々合成し、構造-安定性に関する知見を得ることとした。

【方法・結果】糖鎖リガンドとアジド基の PEG リポ酸誘導体をそれぞれ合成した。得られた 2 種の修飾分子を種々の比率で bis(*p*-sulfonatophenyl) phenylphosphine (BSPP) で置換した金ナノ粒子と混合し、リガンド交換法によりプローブ前駆体を得た。次に、これら前駆体について UV-Vis とアガロースゲル電気泳動を用いて構造解析を行った。さらに、塩濃度依存的な安定性を解析し、各前駆体の凝集傾向を評価した。



1) S. Narita, N. Kobayashi, K. Mori and K. Sakurai, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2019**, 29, 126768.

求電子基修飾金ナノ粒子を用いたアフィニティーラベリングの反応解析

(東農工大院工¹) ○鴨下潮音¹・須藤菜々子¹・松井紗帆・櫻井香里¹

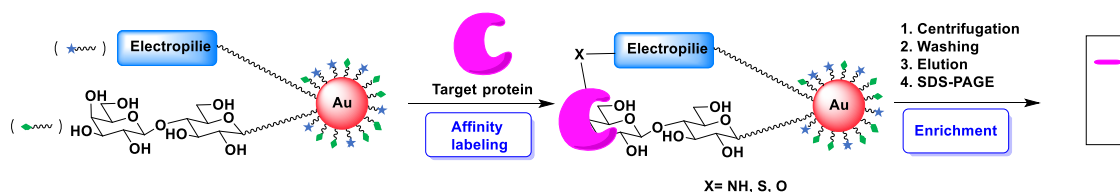
Evaluation of gold nanoparticle-based affinity labeling probes bearing electrophilic groups
 (¹Graduate student, Tokyo University of Agriculture and Technology, ²Coaching instructor, Tokyo University of Agriculture and Technology) ○ Shione Kamoshita¹, Nanako Suto¹, Saho Matsui, Kaori Sakurai²

Electrophilic groups have been used as protein labeling reagents in affinity labeling and covalent drugs¹. We have previously developed gold nanoparticles-based affinity labeling probes that multivalently display a ligand and an electrophilic group toward the identification of low-affinity target proteins. In this presentation, we further evaluated different electrophilic groups by comparing their suitability as affinity labeling probes. Target proteins were reacted with the new affinity labeling probes, enriched by centrifugation and resolved by SDS-PAGE. By in-gel fluorescence analysis, we found a new addition of an electrophilic group that effectively label the target protein.

Keywords: Affinity labeling probes; Gold nanoparticle; Multivalent display; Target proteins; Electrophilic groups

【背景・目的】ハロゲン化アルキル基や α, β -不飽和カルボニル基などの求電子基は、アフィニティーラベルやコバレントドラッグにおけるタンパク質ラベル化部位として用いられている¹。当研究室では、従来法では探索同定が困難であった低親和性の標的タンパク質を効率的に探索するため、リガンドと求電子基をマルチバレントに共修飾した金ナノ粒子から成るアフィニティーラベリングプローブを開発した。そこで本研究では、このプローブを様々な標的タンパク質に対して応用すべく、新たな種類の求電子基について、アフィニティーラベルとしての反応性を解析することとした。

【方法・結果】リガンド、6種類の求電子基及び1種類の光反応基をPEGリポ酸で誘導化した。リガンド交換法によりリガンドとラベル化部位の2種の誘導体を2:1の比率で金ナノ粒子に修飾したプローブを作製した。各プローブを既知標的タンパク質と反応させた後、遠心分離とSDS-PAGEによりラベル化タンパク質を分離し、蛍光イメージング解析により反応性を比較した。この結果、ラベル化効率と選択性において有望な求電子基を新たに見出した。



1. S. Sakamoto and I. Hamachi, *Anal. Sci. J.*, **2019**, 35, 5-27.

[P03-3pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

2021年3月21日(日) 13:20 ~ 14:50 エリア3 (年会オンライン)

[P03-3pm-01] 膜一膜接触を誘導する新規化学ツールの開発

○筒井 啓太¹、吉川 優¹、吉井 達之¹、松浦 友亮²、築地 真也¹ (1. 名古屋工業大学、2. 東京工業大学)

[P03-3pm-02] PUREシステムと cDNAディスプレイを用いた SELEX法による小分子反応性ペプチドタグの創製

○安東 丈洋¹、富士 大輔²、高守 幸男¹、横山 匠¹、堀内 大輔¹、山本 美月³、川上 隆史^{4,5} (1. 山梨大院医工農生命環境学、2. 山梨大生命環境生命工学、3. 山梨大院医工農統合応用生命科学、4. 山梨大院総合研究、5. JSTさきがけ)

[P03-3pm-03] 脱溶媒和効果を考慮した量子化学計算による抗体の糖鎖認識の違いの理論的解明

○能登 香¹ (1. 北里大学)[P03-3pm-04] Amyloid β と膜相互作用への飽和度の異なる Vitamin E の効果○中谷 祐将¹、下川 直史¹、浦野 泰臣²、野口 範子²、高木 昌宏¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. 同志社大学)

[P03-3pm-05] 電磁波照射によるペプチドの細胞膜透過能への影響

○平田 桃¹、臼井 健二¹ (1. 甲南大学)

[P03-3pm-06] 新規合成ルートを用いた光増感剤の合成と生物学的評価

○江田 明優¹、坂本 啓太¹、加藤 有紀¹、小沼 邦重²、岡田 太²、Lai Ping-Shan³、梶間 由幸¹ (1. 米子工業高等専門学校、2. 鳥取大学医学部生命科学、3. 国立台湾中興大学理学部化学)

[P03-3pm-07] 糖含有次世代型光増感剤の開発・研究

○遠藤 聖也¹、坂本 啓太¹、加藤 有紀¹、小沼 邦重²、岡田 太²、Lai Ping-Shan³、梶間 由幸¹ (1. 国立米子工業高等専門学校、2. 鳥取大学医学部生命科学、3. 国立中興大学理学部化学)

[P03-3pm-08] ピレン修飾型不飽和脂肪酸蛍光プローブの開発とその蛍光特性

○小泉 秀介¹、森口 朋尚¹ (1. 群馬大学)

[P03-3pm-09] 二世世代型光増感剤の合成と物性評価

○原 望実¹、坂本 啓太¹、加藤 有紀¹、小沼 邦重²、岡田 太²、Lai Ping-Shan³、梶間 由幸¹ (1. 米子工業高等専門学校、2. 鳥取大学医学部生命科学、3. 国立台湾中興大学理学部化学)

[P03-3pm-10] CPP結合ペンダント型ゼルンボンの合成とそれらのがん細胞増殖抑制効果

○井坂 くるみ¹、柏崎 玄伍¹、北山 隆¹ (1. 近畿大学大学院農学研究科)

[P03-3pm-11] DNAバーコーディングを活用した代謝物解析手法の開発

○盛谷 周平¹、矢島 百華¹、西原 達哉¹、田邊 一仁¹ (1. 青山学院大学)[P03-3pm-12] 抗菌活性を示すゼルンボン誘導体(2*E*,6*E*,10*E*)-11-bromo-4,4,7-trimethylundeca-2,6,10-trienoic acidの合成検討○谷口 朱音¹、柏崎 玄伍¹、森 美穂¹、北山 隆¹ (1. 近畿大学大学院農学研究科)

[P03-3pm-13] トリフェニルメチルカチオンのグアニン四重鎖への結合と蛍光特性

西本 徳子¹、岩田 和¹、○宇田 亮子¹ (1. 独立行政法人国立高等専門学校機構 奈良工業高等専門学校)

[P03-3pm-14] 標的核酸塩基のフリップアウトを誘起する人工核酸の開発とその機能化

○佐々木 まどか¹、鬼塚 和光¹、矢島 さやか¹、Ahmed Abdelhady¹、石田 圭¹、永次 史¹ (1. 東北大)

- [P03-3pm-15] C3位に1-フェニルナフタレンを含む8-アザ-3,7-ジデアザ-2'-デオキシアデノシン誘導体の合成と光学特性
○船戸 彩加¹、一色田 萌衣¹、塚田 匠¹、小林 彩夏¹、齋藤 義雄¹ (1. 日大工)
- [P03-3pm-16] 2-ナフトナトリルを含む環境感応型8-アザ-3,7-ジデアザ-2'-デオキシアデノシン誘導体の合成と蛍光核酸プローブへの応用
○奥 友里乃¹、小木 聖徳¹、齋藤 義雄¹ (1. 日大工)
- [P03-3pm-17] 光化学的な RNA鎖中 C→U編集における周辺塩基の影響
○石野 佳奈子¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)
- [P03-3pm-18] 3-ビニルカルバゾール誘導体とトリフルオロチミジンとの光クロスリンクを用いた¹⁹F NMRを用いた核酸類同時検出
○篠崎 一世¹、高嶋 康晴¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)
- [P03-3pm-19] 集積型蛍光 DNAプローブによる高感度 RNA検出マイクロアレイ技術を用いた迅速微生物検出法の開発
○蓼沼 崇¹、宮内 祐樹¹、田口 朋之¹ (1. 横河電機株式会社)
- [P03-3pm-20] アビジンを活用した DNAナノ構造体の設計
○松村 有花¹、本橋 優人¹、西原 達哉¹、田邊 一仁¹ (1. 青山学院大学)
- [P03-3pm-21] リン酸骨格を伸長した5'-デオキシ-5'-ヒドロキシメチルチミジンを含むオリゴヌクレオチドの合成と性質
○服部 詩萌里¹、正木 慶昭^{1,2}、清尾 康志¹ (1. 東京工業大学、2. 国立研究開発法人科学技術振興機構, さきがけ)
- [P03-3pm-22] 超高速 DNA光クロスリンクを用いた DNAナノ構造への熱的安定性付与
○杉江 恵一¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)
- [P03-3pm-23] 末端リン酸基修飾光架橋性オリゴ DNAを用いたシトシンからウラシルへのピンポイント変換
○多田 龍生¹、中野 雅元¹、本田 望¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)
- [P03-3pm-24] 長鎖 DNA合成に向けたホスホロアミダイト法における副反応の解析
○正木 慶昭^{1,2}、矢形 太一¹、清尾 康志¹ (1. 東京工業大学、2. 国立研究開発法人科学技術振興機構, さきがけ)
- [P03-3pm-25] SARS-CoV-2スパイクタンパク質に対する人工核酸アプタマーの開発
○笠原 勇矢^{1,2}、千賀 陽子¹、田中 敬介^{1,2}、石田 健太¹、今井 由美子¹、小比賀 聡^{1,2} (1. 医薬健康研、2. 阪大院薬)
- [P03-3pm-26] オキシム結合を有するヌクレオペプチドの開発
○戸田 皓紀¹、森口 朋尚¹ (1. 群馬大学)
- [P03-3pm-27] D-トレオニール骨格を有するピラノカルバゾールを含む光応答性核酸を用いた DNA光架橋反応解析
○龍官 秀行¹、山口 翼¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)
- [P03-3pm-29] 光架橋能を有する核酸を表面上に固定したリポソームの光応答性評価
○市川 優勝¹、上原 敦晴¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)
- [P03-3pm-30] ピラノカルバゾール誘導体を含むオリゴ核酸を用いた可視光による DNA光架橋反応解析
○松永 峻彦¹、三原 純一¹、中村 重孝¹、藤本 健造¹ (1. 北陸先端科学技術大学院大学)
- [P03-3pm-31] 肝細胞特異的送達を志向した GalNac修飾デコイ核酸の開発
○植野 裕夢¹、松尾 一郎¹、森口 朋尚¹ (1. 群馬大学)

[P03-3pm-32] 2'-O-ベンゾピレニルメチルウリジンが導入された核酸プローブの合成と RNAレシオイメーシングへの応用

○中谷 魁杜¹、渡 優有¹、大塚 唯¹、和久 友則¹、小堀 哲生¹ (1. 京工繊院工芸)

[P03-3pm-33] PNAの配向性を利用した配列特異的な二本鎖 DNA認識手法の開発

○柴田 将成¹、愛場 雄一郎¹、日比野 柁¹、伊藤 公太¹、荘司 長三¹ (1. 名古屋大学)

[P03-3pm-34] チオール側鎖を有するオリゴヌクレオチドの合成と高次構造形成

○三上 智紀¹、小野 晶¹ (1. 神奈川大学)

[P03-3pm-35] 塩基部修飾オリゴヌクレオチドの合成と高次構造形成

○鈴木 海斗¹、藤原 章司¹、小野 晶¹ (1. 神奈川大学)

[P03-3pm-36] 両端にアミド結合型 RNA領域をもつアンチセンス核酸の合成と精製

○岩瀬 礼子¹、穠山 尚生¹、豊口 遥¹、落久保 辰弥¹、大窪 佑介¹、矢島 宏樹¹、小宮 拓海¹、米山 賢人¹、古屋 満季¹、荻原 裕太¹ (1. 帝京科学大学)

膜－膜接触を誘導する新規化学ツールの開発

(名工大工¹・名工大院工²・東工大地球生命研³) ○筒井 啓太¹・吉川 優²・吉井 達之²・松浦 友亮³・築地 真也²

Development of new chemical tools for inducing membrane-membrane contact (¹*School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*, ³*Earth-Life Science Institute (ELSI), Tokyo Institute of Technology*) ○ Keita Tsutsui,¹ Masaru Yoshikawa,² Tatsuyuki Yoshii,² Tomoaki Matsuura³ Shinya Tsukiji,²

In the cell, various organelle membranes and the plasma membrane are in close proximity to make "membrane-membrane contacts". Such membrane contacts also play important roles in the regulation of cell-cell communications and immune response. Methods that allow control of membrane contact between cell and cell, organelle and organelle, or cell and artificial cell (liposome) would be useful for investigating biological processes and for biotechnological applications such as drug delivery and cell control. In this poster, we report new chemical tools that can be used to induce various types of membrane-membrane contacts using small-molecule ligands and ligand-binding proteins.

Keywords: *membrane-membrane contact; liposome; biological membrane; cell; small-molecule ligand*

細胞は脂質二分子膜で包まれた空間の中に生体分子が詰め込まれた生物の最小単位であり、さらにその内部にも脂質二分子膜からなる区画（オルガネラ）を持つ。近年、細胞内のさまざまなオルガネラ膜や細胞膜が近接することで「膜－膜接触」し、さまざまな生命現象を制御していることが明らかになってきた。また、細胞間コミュニケーションや免疫反応においては、細胞と細胞の膜－膜接触が重要な役割を担っている。これら生体系で見られる膜－膜接触だけでなく、細胞と人工膜の接触なども大変興味深い。例えば、細胞とリポソーム（人工細胞）の膜－膜接触を誘導できれば、細胞内への物質送達（DDS）や細胞機能制御技術などへの応用が期待される。一方、細胞－細胞間、オルガネラ－オルガネラ間、細胞－リポソーム間など、さまざまなタイプの膜－膜間の接触を人為的に誘導する手法の開発というのはまだ遅れている。そこで現在、我々のグループでは、細胞、オルガネラ、リポソームを対象とし、様々な生体・人工細胞システム間の膜－膜接触を誘導・制御する新しい化学ツールの開発に取り組んでいる。

本研究では、膜に結合するように設計した小分子リガンド化合物と、リガンドに結合するタンパク質を用いることで、オルガネラ膜間の接触や、リポソームと細胞の膜－膜接触を化学的に誘導するツールを開発した。本ポスター発表では、それらの膜－膜接触誘導ツールについて発表する。

PURE システムと cDNA ディスプレイを用いた SELEX 法による小分子反応性ペプチドタグの創製

(山梨大院医工農¹・山梨大生命環境²・山梨大院総合研究³・JST さきがけ) ○安東 丈洋¹・富士 大輔²・高守 幸男¹・横山 匠¹・山本 美月¹・川上 隆史^{3,4}

Development of small molecule-reactive peptide tags by SELEX using PURE system and cDNA display (¹ Integrated Graduate School of Medicine, Engineering, and Agricultural Sciences, University of Yamanashi, ² Department of Integrated Applied Life Science, Integrated Graduate School of Medicine, Engineering, and Agricultural Sciences, University of Yamanashi, ³ Faculty of Life and Environmental Sciences, Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi, ⁴ JST, PRESTO) ○Takehiro Ando,¹ Daisuke Fuji,² Yukio Takamori,¹ Takumi Yokoyama,¹ Daisuke Horiuchi,¹ Mizuki Yamamoto,¹ Takashi Kawakami^{3,4}

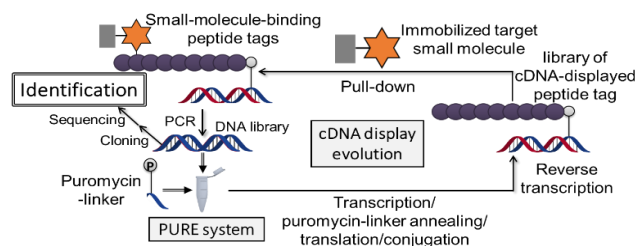
Protein labeling with functional molecule through small molecule and small-molecule-reactive polypeptide tag is a powerful technique for protein research. Although a small-molecule-reactive protein tag is widely used for protein labeling, it has some limitations because of its large molecule size. Thus, the development of small-molecule-reactive peptide tag smaller than protein tag is important for protein labeling¹⁾.

Here, we report the discovery of a novel small-molecule-reactive peptide tag by SELEX using a combination of reconstituted Escherichia coli cell-free translation system (PURE system) and cDNA display. **【これで 84 words です。参考にして下さい。】**

Keywords : Protein labeling; Peptide tag; SELEX; PURE system; cDNA display **【最大 5 words】**

特定の小分子および小分子反応性タグを介した機能性分子のタンパク質へのラベリングはタンパク質の機能研究において有用な技術である。現在は分子サイズの大きいタンパク質タグが広く利用されているが、よりサイズの小さい小分子反応性ペプチドタグの開発は、タンパク質ラベリングにおいて有用であると考えられる¹⁾。

本研究では、PURE システムと cDNA ディスプレイを用いた SELEX 法により小分子反応性のペプチドタグを創製したため報告する。 **【これで 199 文字です。参考にして下さい。】**



1) Directed evolution of dibenzocyclooctyne-reactive peptide tags for protein labeling. T. Ando, Y. Takamori, T. Yokoyama, M. Yamamoto, T. Kawakami, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2021**, 534, 27-33.

脱溶媒和効果を考慮した量子化学計算による抗体の糖鎖認識の違いの理論的解明

(北里大一般教育) ○能登 香

Antibody-glycan interaction analysis by quantum chemistry calculation considering desolvation effect (*College of Liberal Arts and Sciences, Kitasato University*) ○Kaori Ueno-Noto

A series of broadly neutralizing antibodies have shown to be bound directly to HIV-1 via glycans on the glycoprotein. Despite the similarities in amino-acid sequences of antibodies, their affinities for various glycans have been experimentally shown to be different. To elucidate the causative factors of these differences, the affinities of the antibodies to the glycan were analyzed by quantum mechanical calculations considering the desolvation effect using crystal structures of antibodies complexed with a glycoprotein.

Keywords: *Antibody, Glycoprotein, Glycan, Desolvation effect, Quantum chemistry calculation*

細胞間・免疫系において重要な役割を担う糖鎖とタンパク質間の認識特異性を理論的に解明することを目的に研究を行っている¹⁾。ヒト免疫不全ウイルス(HIV-1)の中和抗体である PGT 抗体群は、抗体間でアミノ酸配列の相同性が高いにも関わらず、様々な N 結合型糖鎖との親和性は大きく異なることが実験的に示されている。本研究では二種の抗原糖鎖(高マンノース型, シアル酸を含む 2 本鎖複合型と, 三種の抗体 (PGT121, 128, 151) の認識能の違いに注目した。高マンノース型糖鎖には PGT128 が最も強く, シアル酸を含む 2 本鎖複合型糖鎖には PGT121 が最も強く結合する^{2,3)}。これらの抗体について, 糖タンパク質表面糖鎖に結合する抗体の結晶構造情報を利用した MD シミュレーションによって得た安定構造について, 量子化学計算(FMO-PCM 法)を行い, 脱溶媒和効果を考慮した Subsystem 法⁴⁾により相互作用エネルギーを計算し, 抗体の糖鎖親和性実験結果と比較した。各抗体と糖鎖間の全相互作用エネルギー(kcal/mol)を Table 1 に示す。抗体と高マンノース型糖鎖, シアル酸含有糖鎖間の相互作用エネルギーは, 実験的に得られる値と比較可能なオーダーとなり, 上記先行研究の実験結果とよく一致した。

Table 2. Interaction energies (kcal/mol) between the glycan and PGT antibodies calculated with FMO /RHF-D /6-31G(d)/PCM methods.

糖鎖の型	PGT121	PGT128	PGT151
高マンノース型糖鎖	-43.5	-49.6	-32.8
シアル酸型糖鎖	-42.6	-12.9	-24.8

1) M. Kusumoto, K. Ueno-Noto, K. Takano, *J. Comput. Chem.* **2020**, *41*, 31. 2) L. M. Walker *et al.*, *Nature*, **2011**, *477*, 466. 3) E. Falkowska *et al.*, *Immunity*, **2014**, *40*, 657. 4) D.G. Fedorov *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2016**, *120*, 2218.

Effect of vitamin E with different hydrophobic group on the interaction between amyloid β and membrane

(¹*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology*, ²*Department of Medical Life Systems, Doshisha University*) ○Yusuke Nakatani¹, Naofumi Shimokawa¹, Yasuomi Urano², Noriko Noguchi², Masahiro Takagi¹

Keywords: α -tocopherol; α -tocotrienol; Solid-ordered phase; Amyloid β

Vitamin E (VE) is fat-soluble and antioxidant. Besides antioxidant property, α -tocopherol (Toc), a most abundant form of VE, can suppress neural cell death induced by ER stress [1]. However, α -tocotrienol (Toc3) which is different from Toc only in hydrophobic structure cannot suppress it. The reason Toc and Toc3 show different functions is not uncovered. Since Toc and Toc3 exist in biological membranes, we hypothesis that the functional difference between Toc and Toc3 arises from the difference in the intermolecular interactions in biological membranes.

Biological membrane mainly consists of phospholipids, cholesterol (Chol) and membrane proteins. It is believed that all components are not dispersed uniformly in membranes. The region rich in saturated lipids and cholesterol, liquid-ordered (L_o) phase, is known as raft which plays an important role in signal transduction and membrane trafficking [2]. Recently, it was reported that saturated lipid-rich solid-ordered (S_o) phase is formed in ER membrane with low cholesterol content [3]. L_o and S_o phases can be formed in biomimetic membranes which are identical to biological membranes in structure. In this study, we investigated the stability change of L_o and S_o phases by adding Toc and Toc3 in biomimetic lipid membranes consisting of saturated lipids, unsaturated lipids, and cholesterol. Furthermore, we studied the effect of Toc and Toc3 on amyloid β absorption on biomimetic membranes.

We observed the phase separation in VE-containing lipid membranes by fluorescent microscopy. As a result, the stability of L_o phase is not affected strongly by VE, whereas S_o phase formation is suppressed as VE concentration increases. Toc suppressed S_o phase formation stronger than Toc3. From differential scanning calorimetry (DSC) measurements, we revealed the low affinity between VE and Chol. In addition, VE prefers to localize in S_o phase, although the stability of S_o phase is slightly decreased. Furthermore, Toc is more likely to be distributed to S_o phase than Toc3. Amyloid β absorption on membranes is decreased by adding Toc and Toc3. These results indicate the ability of the suppression of neural cell death by Toc.

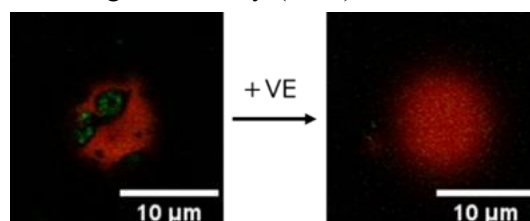


Fig. 1 Effect of VE on amyloid absorption on membrane (Green: Amyloid β , Red: L_d phase)

- [1] Y. Kimura, et al., *Biochimie* 153, 203–209 (2018). [2] K Simons, et al., *Nature* 387:569–572(1997). [3] Y. Shen, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 114, 13394–13399 (2017).

電磁波照射によるペプチドの細胞膜透過能への影響

(甲南大 FIRST) ○平田 桃・臼井健二

Effect of Microwave Irradiation on Cell Penetration of Peptides (*Faculty of Frontiers of Innovative Research and Technology (FIRST), Konan University*) ○Momo Hirata, Kenji Usui

Many researches of the effect of microwave (MW) in life phenomena have been conducted based on epidemiology. However, the behavior of biomolecules under MW irradiation has not been investigated based on biochemistry. Influence of MW in cell penetration of molecules, an example of life phenomena, was examined in this study. Arginine (R)-rich peptides, which were typical cell-penetrating peptides, were selected as models of these molecules and conjugated with a fluorophore. We evaluated quantity of internalized peptides by fluorescence measurement and observed cellular internalization by confocal microscopy. These results showed that cell penetrating efficiency of R4 peptide with MW irradiation is increased compared to that without MW irradiation. Additionally, it was found that the irradiation of MW in this study did not affect cell viability. This study would contribute to development of novel DDS and *in vivo* imaging.

Keywords : Cell Penetrating Peptide; Microwave; Cellular Internalization; Intracellular Localization

現在、細胞内に核酸などの物質やナノ粒子などの薬剤を導入する手法としてエレクトロポレーション法やリポフェクション法などが用いられているが、細胞毒性が高いことや *in vivo* での利用が難しいことなどが問題となっている。細胞膜透過性ペプチド (CPP) は、これらの問題点を解決できる手段の一つである。しかし、医療分野などで応用するためには、現状よりもさらに、細胞毒性を抑えつつ、高効率に薬剤を標的部位に送達する手法が求められており、細胞選択性の付与や、エンドソームからの脱出効率の向上を目指し、様々な側面から研究が行われている。一方、細胞にマイクロ波 (MW) を照射することで、細胞膜の変形や脱分極が生じ、MW 非照射では透過性がないナノ粒子の取り込み効率が向上するという研究報告がある¹⁾。そこで本研究では、CPP の膜透過においても MW 照射により導入効率が向上するのかを調査し、比較的透過率が低いペプチド配列や低濃度条件であっても高効率で細胞内に導入することを目指す。具体的にはまず、CPP の一つである Arg リッチペプチド²⁾ の細胞導入を題材に、Arg 残基数の異なる蛍光色素導入ペプチドを用意した。それらを用い、MW 照射条件³⁾ と単純加熱における Arg リッチペプチドの細胞導入効率の変化、および Arg 残基数の違いによる MW の影響の違いを蛍光測定によるペプチドの導入量の定量と共焦点顕微鏡観察により調べた。その結果、比較的透過率の低い R4 ペプチドにおいて、MW 照射により細胞導入効率が向上することが示された。また、MW 照射による細胞生存率への影響はないことが示された。さらに、透過率の高い配列においても測定を行い、細胞膜透過における MW の影響を詳細に調査していきたいと考えている。本研究により、細胞毒性が低く細胞に標的物質を高効率に導入できる可能性があり、DDS や *in vivo* イメージングなどへの応用が期待できる。

1) T. H. P. Nguyen *et al.*, *Int. J. Nanomedicine*, **13**, 8429, (2018). 2) S. Futaki *et al.*, *J. Biol. Chem.*, **276**, 5836, (2001). 3) 臼井健二他, 日本電磁波エネルギー応用学会論文雑誌, **1**, 17, (2017).

新規合成ルートを用いた光増感剤の合成と生物学的評価

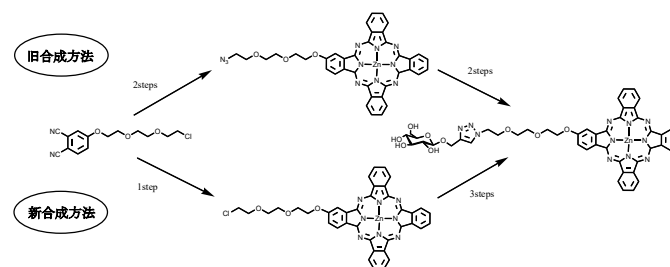
(米子高専物質工学科¹・鳥取大学医学部生命²・国立台湾中興大学理学部化学科³・)
○江田明優¹・加藤有紀¹・坂本啓太¹・小沼邦重²・岡田太²・Ping-Shan Lai³・梗間由幸¹

Synthesis and biological evaluation of photosensitizer utilizing a novel synthetic pathway. (¹Department of materials Science, National Institute of Technology, Yonago College, ²Faculty of Medicine Tottori University, School of Life Science, ³Department of Science, Faculty of Chemistry, National Chung Hsing University,)○Miyu Eda¹・Yuki Kato¹・Keita Sakamoto¹・Ping-Shan Lai²・Kunishige Onuma³・Futoshi Okada³・Yoshiyuki Uruma¹

Photodynamic therapy (PDT) is a treatment method for cancer that combines light and drugs, and has been attracting attention in recent years as a less burdensome treatment method. However, PDT is limited to cancers that are present on the body surface where light reaches. Therefore, we believe that we can expect to solve the problems in PDT research so far by paying attention to the high permeability of near-infrared (NIR) light to the skin, and we use phthalocyanine, which has an absorption band in the near-infrared region. However, the phthalocyanine skeleton synthesis method performed so far has a low yield problem. Therefore, in this study, a synthesis plan was examined with the aim of improving the yield. Cytotoxicity tests were performed using the synthesized compounds. Our research aims to increase yields by using new synthetic methods and to adapt to deeper cancers by using near-infrared light.

Keywords : Photodynamic therapy; Photosensitizer; Glucose; Cytotoxicity test

光線力学療法(PDT)とは光と薬剤を組み合わせた癌の治療法であり、負担の少ない治療法として近年注目させている。しかし、PDTには光が届く体表に存在する癌のみにしか適応できないという課題がある。我々は近赤外光が皮膚への浸透性が高いことに注目することでこれまでのPDT研究における課題解決が期待できると考え、近赤外域に吸収帯を有するフタロシアニンを光増感剤とし研究を行ってきた。しかしながら、これまで行なっていたフタロシアニンの骨格合成方法では、低収率という問題点があったため、本研究では、収率改善を目指し合成計画の検討を行った。合成した化合物を用いて2種類の癌細胞での生物学的評価を行った。結果として、合成した化合物が近赤外光により癌細胞に対し、アポトーシスを引き起こすことが確認できた。



1) Uruma, Y.; Sivasamy, L.; Yoong, P-MY.; Onuma, K.; Omura, Y.; Doe, M.; Osaki, M.; Okada, F. *Broorg.Med. Chem*, **2019**, 27, 3279-3284.

糖含有次世代型光増感剤の開発・研究

(米子高専物質¹・鳥大医生命²・台湾中興大学理学部化学³) ○遠藤聖也¹・加藤有紀¹・坂本啓太¹・小沼邦重²・岡田太²・Ping-Shan Lai³・梶間由幸¹

Development and research of next-generation photosensitizers containing sugar

(¹Department of Materials Science, National Institute of Technology, Yonago College, ²Faculty of Medicine Tottori University, School of Life Science, ³Department of Chemistry, National Chung Hsing University) ○Seiya Endo,¹ Yuki Kato,¹ Keita Sakamoto,¹ Kunishige Onuma,² Futoshi Okada,² Ping-Shan Lai³, Yoshiyuki Uruma¹

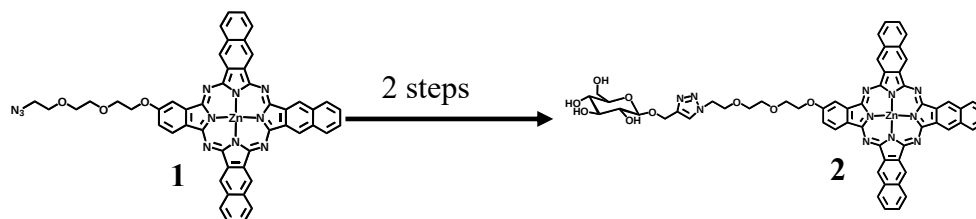
Photodynamic therapy (PDT) is a cancer treatment method that combines light and photosensitizers. However, PDT has disadvantages such as low penetration of the light used for treatment and low selectivity for tumor cells.

In this study, we aimed to improve the therapeutic efficiency by using naphthalocyanine, which has an absorption wavelength of 700-900 nm. In the molecular design of the photosensitizer, we took advantage of the knowledge gained from the 2016 synthesis of a photosensitizer containing glucose in a solaren molecule, which showed specific phototoxicity [1]. The naphthalocyanine azide derivative **1**, a precursor of the target **2**, was obtained in 23 % yield by refluxing at 150 °C for 16 h in the presence of DBU. Desired compound **2** was synthesized in two steps using the Huisgen reaction as a key reaction.

Keywords : Photodynamic therapy; Photosensitizer; Naphthalocyanine; Cancer treatment

光線力学療法(PDT)とは、光と光増感剤を組み合わせた癌治療法である。しかし、PDT には治療に使用する光が細胞に対し透過性が低いこと、腫瘍細胞への選択性が低いなどの欠点があり、現在ではより長波長で活性化することに加えて、腫瘍特異性を有する光増感剤の開発が行われている。

本研究では吸収波長が 700-900 nm にあるナフタロシアニンを用いることで治療効率の向上を目指した。また、光増感剤の分子設計では、2016 年ソラレン分子にグルコースを包含した光増感剤を合成し特異な光毒性を見出すことに成功しており、得られた知見を活かした分子設計を行った¹⁾。DBU 存在下 150℃で 16 時間加熱還流し目的物 **2** の前駆体であるナフタロシアニンアジド誘導体 **1** を収率 23 %で得た。目的物 **2** は Huisgen 反応を鍵反応として 2 段階で合成を目指した。



Scheme Glucose-containing naphthalocyanine

[1]Uruma, Y.; Nonomura, T.; Yoong P.M.Y.; Edatani, M.; Yamamoto, R.; Onuma, K.; Okada, F. *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, 25, 2372-2377.

ピレン修飾型不飽和脂肪酸蛍光プローブの開発と蛍光特性

(群大院理工¹) 森口 朋尚¹・○小泉 秀介¹

Preparation and fluorescence property of pyrene-modified unsaturated fatty acid fluorescence probes

(¹ Graduate School of Science and Technology, Gunma University) Tomohisa Moriguchi,¹ ○ Shunsuke Koizumi,¹

Fatty acids are divided into saturated and unsaturated fatty acids according to the presence or absence of double bonds. Although the dynamics of lipids and lipid peroxidation in cells are known to be related to ferroptosis, one of the programmed cell deaths, the detailed mechanism are many still unknown. The fluorescent probes has been widely used to study as a tool to elucidate such an unknown mechanism. Although various fatty acid derivatives with fluorescent compounds have been reported, they are all saturated fatty acid derivatives and no unsaturated fatty acid derivatives have been reported so far. In this study, we synthesized unsaturated fatty acids having pyrene as a fluorescent compound at the end of the alkyl chain.

In this study, we synthesized an unsaturated fatty acid probe with two double bonds, which is a linoleic acid analog. The carboxylic acid side unit was synthesized by coupling Jones oxidation and esterification of 9-decynol with 3-bromo-1-trimethylsilylpropine, and the trimethylsilyl group was removed using the TBAF-acetic acid system. The pyrene side unit was synthesized by reduction of 1-pyrene carbaldehyde with sodium borohydride and bromination with phosphorus tribromide. The target product with cis structure was synthesized by coupling each unit and catalytic hydrogenation. The fluorescence properties of the synthesized fluorescently modified unsaturated fatty acid derivatives were also clarified and reported.

Keywords : *Unsaturated fatty acid; Fluorescence probe*

脂肪酸は二重結合の有無により飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸に分けられ、種類によって選択的な輸送や抗酸化作用が異なっている。プログラム細胞死の一つであるフェロトーススには細胞内での脂質類の動態や過酸化脂質が関係しているが、不明な点が多く存在する。このような未知なる機構を解明するためのツールとして蛍光プローブを用いた研究が広く行われている。これまでに蛍光物質を導入した様々な脂肪酸誘導体が報告されているが、いずれも飽和脂肪酸誘導体であり、これまでに不飽和脂肪酸誘導体は報告されていない。そこで本研究では、蛍光物質としてピレンをアルキル鎖末端に持つ不飽和脂肪酸の合成を行った。

本研究では、リノール酸類縁体となる二重結合を2つ持つ不飽和脂肪酸プローブの合成を行った。カルボン酸側のユニットは9-デシノールをジョーンズ酸化、エステル化したものと3-ブロモ-1-トリメチルシリルプロピンをカップリングし、トリメチルシリル基をTBAF-酢酸の系を用いて除去することで合成した。ピレン側のユニットは1-ピレンカルバルデヒドを水素化ホウ素ナトリウムで還元し、三臭化リンで臭素化することで合成した。それぞれのユニットをカップリングし、接触水素化を行うことによりシス体の構造を持つ目的物を合成した。合成した蛍光修飾不飽和脂肪酸誘導体の蛍光特性についても明らかにしたので、併せて報告する。

二世代型光増感剤の合成と物性評価

(米子高専物質工学科¹・鳥大医生命²・国立台湾中興大学理学部化学³) ○原 望実¹・坂本 啓太¹・加藤 有紀¹・小沼 邦重²・岡田 太²・Ping-Shan Lai³・梗間 由幸¹

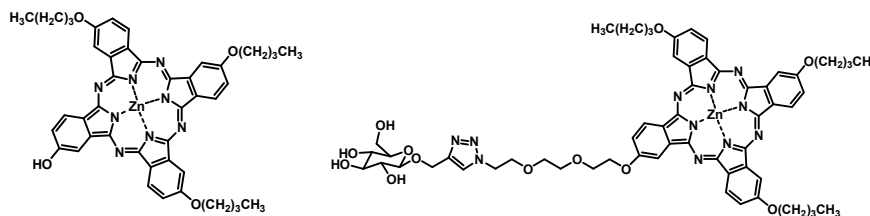
Synthesis and physical evaluation of second-generation photosensitizers

(¹National Institute of Technology, Yonago College, Department of Materials Science, ²Faculty of Medicine Tottori University, School of Life Science, ³National Chung Hsing University, Faculty of Science Chemistry) ○Nozomi Hara,¹ Keita Sakamoto,¹ Yuki Kato,¹ Kunishige Onuma,² Futoshi Okada,² Ping-Shan Lai,³ Yoshiyuki Uruma¹

Photodynamic therapy (PDT) with light and a photosensitizer is an excellent cancer treatment. When a photosensitizer is irradiated with light of a specific wavelength, the generated singlet oxygen causes necrosis of cancer cells. However, PDT has the problem of low water solubility and cell selectivity of photosensitizers. Therefore, in 2016, it was revealed that the introduction of glucose into the photosensitizer has an improving effect.¹⁾ However, PDT has There is an additional problem that it applies only to superficial cancers. In this study, zinc Pc with a butoxy group was synthesized as a photosensitizer to prevent Pc from forming layers, facilitate synthesis, and shift the absorption wavelength to a longer wavelength. In fact, in the presence of butanol, DBU was used as a base and reacted at elevated temperatures to synthesize the BuO-ZnPc OH compound in 16.5% yield. We also aimed to synthesize glucose-containing BuO-ZnPc using the Huisgen reaction as a key reaction.

Keywords : Photodynamic therapy; Photosensitizer; Cancer treatment

優れた癌治療法として光と光増感剤を用いた光線力学療法 (PDT) がある。光増感剤に特定の波長の光を照射し、発生した一重項酸素によって癌細胞を壊死させる。しかし PDT には光増感剤の水溶性・細胞選択性が乏しいという問題点がある。そこで我々は 2016 年に光増感剤にグルコースを導入することで改善効果があったことを明らかにした。¹⁾ しかしながら、PDT には表在性の癌にのみ適用されるという更なる問題がある。本研究ではさらに細胞深部の癌細胞に適応させるため生体の窓とされる近赤外域に吸収帯を有するフタロシアニン (Pc) を光増感剤として用いた。そして Pc が層状になるのを防ぎ合成が容易になること、また吸収波長をさらに長波長にシフトさせるためブトキシ基のついた亜鉛 Pc を光増感剤として合成した。実際に、ブタノール存在下、DBU を塩基として用い、高温下で反応させ収率 16.5% で BuO-ZnPc OH 体を合成した。また、Huisgen 反応を鍵反応としてグルコース含有 BuO-ZnPc の合成を目指した。



Scheme1 BuO-ZnPc OH compound

glucose-containing BuO-ZnPc

1) Uruma, Y.; Nonomura, T.; Yoong, P-MY.; Edatani, M.; Yamamoto, R.; Onuma, K.; Okada, F. *Bioorg.Med.Chem.*, **2017**, 25, 2372-2377.

CPP 結合ペンドント型ゼルンボンの合成とそれらのがん細胞増殖抑制効果

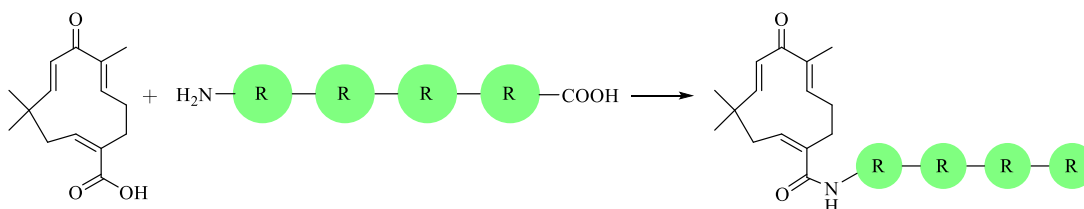
(近大院農) ○井坂くるみ・柏崎玄伍・北山隆

Antiproliferative effects of cell-penetrating peptide-zerumbone conjugates on cancer cell lines (Graduate School of Agriculture, Kindai University) ○Kurumi Isaka, Gengo Kashiwazaki, Takashi Kitayama

Zerumbone is the major component of the essential oil of wild ginger, *Zingiber zerumbet* Smith. The characteristics include the wide range of bioactivities such as antitumor, anti-inflammatory and antioxidant effects¹. Herein, we focused on its antiproliferative activity on the T-cell lymphoid Jurkat cell line, and attempted to improve it by enhancing the cell permeability². Oligoarginine (R2–R8) was chosen for this purpose, and synthesized by Fmoc solid-phase peptide synthesis³. The number of arginine in CPP conjugated to zerumbone was optimized from the cytotoxicity assay against Jurkat cells (Scheme 1).

Keywords : Zerumbone; CPP; Jurkat cell

我々はこれまでにペンドント型ゼルンボンの開発に成功し, Jurkat 細胞を用いて細胞増殖抑制活性を評価した結果, 多くの化合物で活性の向上が見られた¹⁻²。この活性向上の要因の一つに, 細胞膜透過性の影響が考えられる。そこで, 膜不透過性の分子を細胞内へ送達できる Cell-Penetrating Peptide (CPP)を用い³, CPP 結合ペンドント型ゼルンボンを合成することでがん細胞増殖抑制効果を評価することとした(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of CPP conjugated to zerumbone derivatives

1. Kalantari, K. *et al.* A Review of the Biomedical Applications of Zerumbone and the Techniques for Its Extraction from Ginger Rhizomes. *Molecules* **2017**, 22, 1645.
2. Kitayama, T. *et al.* Novel synthesis of zerumbone-pendant derivatives and their biological activity. *Tetrahedron* **2013**, 69, 10152–10160.
3. (a) Guidotti, G. *et al.* Cell-Penetrating Peptides: From Basic Research to Clinics. *Trends Pharmacol. Sci.* **2017**, 38, 406–424. (b) Takeuchi, T. and Futaki, S. Current Understanding of Direct Translocation of Arginine-Rich Cell-Penetrating Peptides and Its Internalization Mechanisms. *Chem. Pharm. Bull.* **2016**, 64, 1431–1437.

DNA バーコーディングを活用した代謝物解析手法の開発

(青山学院大理工) ○盛谷 周平・矢島 百華・西原 達哉・田邊 一仁

Metabolite analysis using DNA barcoding (*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○ Shuhei Moritani, Momoka Yajima, Tatsuya Nishihara, Kazuhito Tanabe

Metabolites are very important biomolecules as disease biomarker. Although the conventional metabolite analysis methods such as liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) can analyze multicomponent metabolites, it is difficult to achieve high throughput analysis due to the time consuming step. To overcome this limitation, we employed a DNA high-throughput sequencing technology to quantify the target metabolite. We attempted to construct a molecular system to encode the information of target metabolite in each sample into the DNA sequences and quantify each DNA sequences at once.

In this study, we selected glutathione (GSH) as a target metabolite and characterized its reaction properties with disulfide-tethered ODNs that was placed on the magnetic beads. The reaction of the functional beads and GSH resulted in a release of ODNs with thiol group from the beads, and we confirmed the presence of ODNs by PCR amplification. Thus, the information of GSH could be transferred to DNA sequence information.

Keywords : Metabolite

生体内で産生される代謝物は、疾病診断マーカーとしての応用が期待される重要な生体分子である。しかしながら、液体クロマトグラフィー-質量分析計 (LC-MS) を代表とする既存の代謝物解析手法は、多成分の代謝物解析が可能な反面、代謝物の分離に時間を要し、解析可能な検体数に大幅な制限が生じる。そのため、簡便に多検体の代謝物解析を可能にする技術の確立が求められる。

以上を踏まえ、我々は次世代シーケンサー等でハイスループット解析可能な DNA 技術を用いて特定の代謝物を解析するシステムの構築を試みた。標的代謝物との反応に伴い、DNA が遊離するシステムを新たに設計することで、検体毎の標的代謝物の情報を DNA へ置き換え可能とした。続いて置換した DNA の配列情報、及び量を一斉解析することで、多検体の代謝物解析の実現を目指した。

本研究では、標的代謝物として、生体内の酸化還元に寄与するグルタチオン (GSH) を選択し、GSH 存在下で DNA が遊離される分子システムを構築した。ジスルフィド結合を介してビオチン修飾した DNA を合成し、ストレプトアビジン修飾磁性ビーズに担持させた。GSH とビーズを混合したところ、ジスルフィド結合が切断された DNA がビーズから遊離した。得られた DNA 鎖は PCR で増幅し、容易に視認することができたことから、GSH の存在の有無を DNA の塩基配列情報に置換できることを確認した。

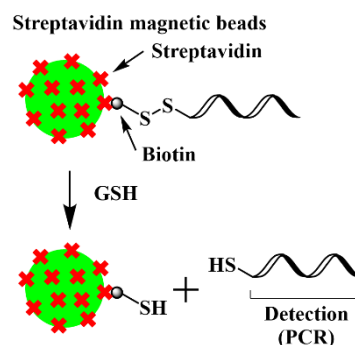


Figure 1. Schematic illustration of encoding the information of GSH in each sample into DNA sequences.

抗菌活性を示すゼルンボン誘導体 (2*E*,6*E*,10*E*)-11-bromo-4,4,7-trimethylundeca-2,6,10-trienoic acid の合成検討

(近畿大院農¹) ○谷口朱音¹・柏崎玄伍¹・森美穂¹・北山隆¹

Synthetic study of (2*E*,6*E*,10*E*)-11-bromo-4,4,7-trimethyldodeca-2,6,10-trienoic acid showing antibacterial activity (¹Graduate School of Agriculture, Kindai University) ○Akane Taniguchi,¹ Gengo Kashiwazaki,¹ Miho Mori,¹ Takashi Kitayama¹

(2*E*,6*E*,10*E*)-11-Bromo-4,4,7-trimethylundeca-2,6,10-trienoic acid (**1**) can be synthesized from zerumbone (Figure 1). It was revealed that **1** inhibits the autophosphorylation of the histidine kinase (WalK) in the two-component system WalK/WalR and consequently inhibits the growth of *Bacillus subtilis*^{1,2}. In order to discuss the structure-activity relationships, it is necessary to prepare the analogues, and a couple of synthetic routes to **1** were examined. Using cross metathesis as a key reaction, we succeeded in synthesizing **1** by 11 steps, and the antibacterial activities of the obtained analogues were evaluated.

Keywords : Two-component system ; inhibitor ; Antibacterial activity

ゼルンボンから合成できる (2*E*,6*E*,10*E*)-11-Bromo-4,4,7-trimethylundeca-2,6,10-trienoic acid (**1**) は、細菌の情報伝達機構である二成分制御系 WalK/WalR のヒスチジンキナーゼ (WalK) の自己リン酸化を阻害し、かつ枯草菌の増殖を阻害することから^{1,2}、新規抗菌剤開発のリード化合物としての役割に期待し、全合成研究を行った (Figure 1)。クロスメタセシス反応を鍵反応として、計 11 工程で **1** の合成に成功し、得られた中間体の抗菌活性評価を行った。

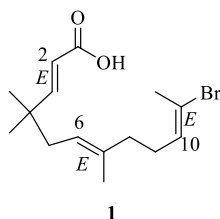


Figure 1. Structure of (2*E*,6*E*,10*E*)-11-Bromo-4,4,7-trimethylundeca-2,6,10-trienoic acid (**1**)

1) Kitayama, T. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2004**, 14, 5943–5946.

2) Casino, P. et al. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2010**, 20, 763–771.

トリフェニルメチルカチオンのグアニン四重鎖への結合と蛍光特性

(奈良高専物質工) 西本 徳子・岩田 和・○宇田 亮子

Triphenylmethyl Cations Binding to G-quadruplexes and Their Fluorescence Properties
(Department of Chemical Engineering, National Inst. of Tech., Nara College) Nishimoto Noriko, Iwata Nagomi, ○Uda Ryoko

Triphenylmethyl cations have been reported to bind to G-quadruplexes and to exhibit fluorescence in near-infrared region. There are several structures of G-quadruplexes; however, studies of triphenylmethyl cations having a high affinity to specific structure of G-quadruplex are limited. In this work, triphenylmethyl cations binding to G-quadruplexes are investigated from the points of their selectivity and fluorescence properties.

Keywords : Triphenylmethyl; G-quadruplex; Fluorescence

トリフェニルメチルカチオンはグアニン四重鎖と結合し近赤外域に蛍光を発することが知られている^{1),2)}。グアニン四重鎖には様々な構造があるが、特定構造に親和性を示すトリフェニルメチルカチオンの研究はあまりなされていない。そこで本研究では、特定構造のグアニン四重鎖へのトリフェニルメチルカチオン(Chart)の結合を調べ、選択性と蛍光特性を評価することを目的とした。

グアニン四重鎖構造が形成可能なものを含んだ 14 種類のオリゴヌクレオチドと calf thymus DNA に対し、競合透析を行うことでトリフェニルメチルカチオンの選択性を検討した。更にそれぞれの DNA 存在下での蛍光スペクトルを評価したところ、近紫外域の蛍光ピーク強度は、競合透析での選択性と良い対応を示すことが分かった。

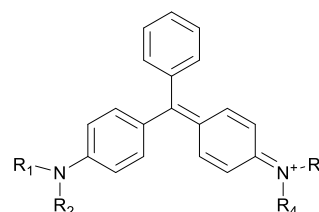


Chart Chemical structure of triphenylmethyl cations in this work.

- 1) Interaction of malachite green with guanine-rich single-stranded DNA: preferential binding to a G-quadruplex, A.C. Bhasikuttan, J. Mohanty, H. Pal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 9305.
- 2) Triphenylmethane dyes as fluorescent probes for G-quadruplex recognition, J.-H. Guo, L.-N. Zhu, D.-M. Kong, H.-X. Shen, *Talanta*, **2009**, 80, 607.

標的核酸塩基のフリップアウトを誘起する人工核酸の開発とその機能化

(東北大多元研、東北大院理) ○佐々木まどか・鬼塚和光・矢島さやか・Ahmed

Mostafa Abdelhady・石田圭・永次史

Development of artificial nucleic acids that induce flip-out of the target nucleobase and its functionalization (*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Madoka Sasaki, Kazumitsu Onizuka, Sayaka Yajima, Ahmed Mostafa Abdelhady, Kei Ishida, Fumi Nagatsugi

Many enzymes acting on a nucleobase enable a specific chemical reaction by flipping the target base out of the helix and taking the base into an active site. The base flip-inducing nucleic acids are expected to create a specific field for various chemical reactions (Fig. 1).¹⁾

In this study, we designed and synthesized the novel artificial nucleic acids having a thymidine derivative linked an aromatic compound with ethylene linker on a N3 position (Fig. 2). We synthesized ODN1 ($X = \text{Cz}, \text{Cz}^{\text{alkyne}}, \text{Cz}^{\text{NH}_2}$) and assessed the flipping ability by the fluorescence emission assay using ODN2. In this presentation, we will also report the properties of the ODN1. **Keywords** : DNA; RNA; Flip-out; Artificial nucleic acid; Thymidine

DNA メチル化酵素や RNA 編集酵素など核酸塩基に作用する酵素は、標的とする核酸塩基をらせんの外側へフリップアウトさせ自身の活性中心へ引き込むことで特異な化学反応を実現している。したがって、標的核酸塩基をフリップアウトさせる機能性核酸は特異な化学反応場を人工的に作り出すことが原理的に可能であり、新しい機能創製の基礎となることが期待できる (Fig. 1)。¹⁾

本研究では、フリップアウトを誘起する新しい核酸塩基の開発を目指し、チミジン 3 位にエチレンリンカーを介し芳香族化合物を修飾した新規人工核酸を設計した (Fig. 2)。3 種類の **X** を組み込んだ ODN1 ($X = \text{Cz}, \text{Cz}^{\text{alkyne}}, \text{Cz}^{\text{NH}_2}$) を合成し、2-アミノプリン (2AP) を持つ ODN2 を用いた蛍光測定によりそのフリップアウト能を評価したところ、**X** の種類により程度は異なるものの標的塩基のフリップアウトが確認できた。本発表ではこれらの人工核酸を含む ODN1 の性質について詳細に述べる。

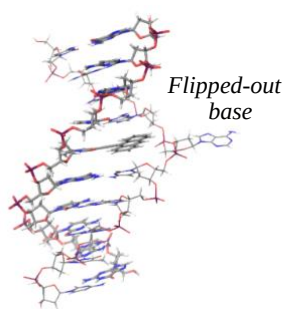


Fig. 1 フリップアウト

ODN1: 5'-d(GCGC**X**GCCAG)-3'
ODN2: 3'-d(CGCGYCGGTC)-5' (**Y** = 2AP)

X =

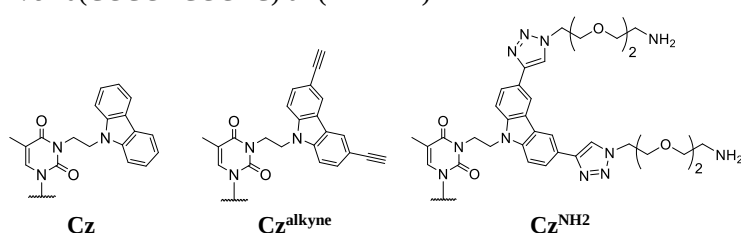


Fig. 2 機能性核酸の構造

1) K. Onizuka, K. Ishida, E. Mano, F. Nagatsugi, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2833-2837.

C3 位に 1-フェニルナフタレンを含む 8-アザ-3,7-ジデアザ-2'-デオキシアデノシン誘導体の合成と光学特性

(日大工) ○船戸 彩加・一色田 萌衣・塚田 匠・小林 彩夏・齋藤 義雄
Design and photophysical properties of phenylnaphthalene-containing 8-aza-3,7-dideaza-2'-deoxyadenosine derivatives (College of Engineering Nihon University) ○Ayaka Funato, Mei Issikida, Takumi Tsukada, Saika Kobayashi, Yoshio Saito

We have developed a phenylnaphthalene-containing 8-aza-3,7-dideaza-2'-deoxyadenosine ($^{8a37z}A$) derivative **1** and investigated its photophysical properties. This nucleoside exhibits strong solvent-polarity dependent fluorescence emission at long wavelength (ca. 378nm~455nm, $\Delta\lambda=77$ nm). This environmentally responsive fluorescent 8-aza-3,7-dideaza-2'-deoxyadenosine **1** can be powerful tools for structural studies of nucleic acids and also in molecular diagnostics.

Keywords : DNA; fluorescence; adenine

我々は、DNA 周辺の極性や粘性、pH などの微細環境の変化に伴い、蛍光強度や波長を変化させる環境応応型蛍光核酸塩基を開発している。これらを DNA に導入して蛍光プローブとして用いることで、標的 DNA 中の一塩基多型 (SNPs) を識別することに成功している。また、これらのプローブは核酸の構造変化のモニタリングや生体内での RNA の分子イメージングなど、様々な分野への応用も期待されている。本発表では、蛍光 DNA プローブの応用を目的とした新規環境応応型蛍光核酸塩基として C3 位に 1-フェニルナフタレンを導入した 8-アザ-3,7-ジデアザ-2'-デオキシアデノシン誘導体 **1** をデザイン、合成し、モノマーの光学特性の評価を行った。極性の異なる各種溶媒中で蛍光スペクトルを測定した結果、蛍光発光波長が最も長波長である DMSO と最も短波長であるグリセロールの発光波長の差 $\Delta\lambda$ は 77nm となり、新規 8-アザ-3,7-ジデアザ-2'-デオキシアデノシン誘導体 **1** は、溶媒の極性変化に伴い蛍光波長が大きく変化するソルバトクロミックな性質を持つことが分かった (Fig. 1)。本発表では、これらの詳細についての報告を行う予定である。

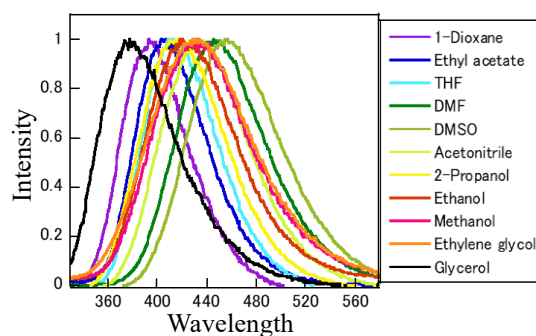
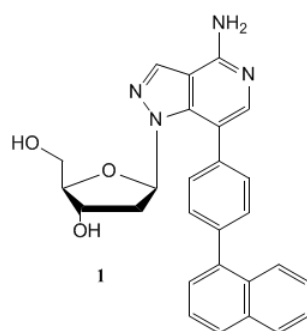


Fig. 1. Normalized fluorescence spectra of **1** in various solvents (10 μ M).

1) A.Suzuki, *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 7459-7468.

2-ナフトナトリルを含む環境感応型 8-アザ-3,7-ジデアザ-2'-デオキシアデノシン誘導体の合成と蛍光核酸プローブへの応用

(日大工)○奥 友里乃、小木 聖徳、齋藤 義雄

Development of novel fluorescent DNA probes containing C3-ethynylnaphthylated 8-aza-3,7-dideaza-2'-deoxyadenosines

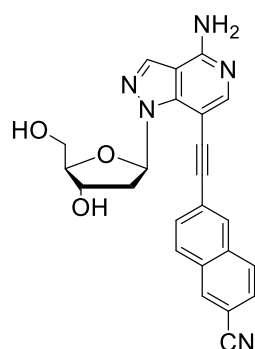
(College of Engineering Nihon University)○Yurino Oku, Shoutoku Koboku, Yoshio Saito

A novel fluorescent nucleoside $^{2c37z}\mathbf{A}$ has been synthesized. $^{2c37z}\mathbf{A}$ exhibited solvatochromic properties and when introduced into ODN probes it was able to recognize 2'-deoxythymidine in target DNA by a distinct change in its emission wavelength. $^{2c37z}\mathbf{A}$ has the potential for use as a fluorescent probe molecule for micro-structural studies of nucleic acids including the detection of single-base alterations in target DNA sequences.

Keywords: Fluorescence; DNA

周辺の環境変化に応じて蛍光強度、波長を変化させる環境感応型の蛍光核酸塩基が開発されている。環境感応型の蛍光核酸塩基を導入したプローブは、標的 DNA や RNA、一塩基の変異などの構造変化を検出することができる。

そこで我々は、新規 8-アザ-3,7-ジデアザ-2'-デオキシアデノシン誘導体 ($^{2c37z}\mathbf{A}$) の合成を行った(**Figure 1.**)。合成した $^{2c37z}\mathbf{A}$ の蛍光スペクトルを極性の異なる各種溶媒中で測定したところ、ソルバトクロミックな性質を示し、環境感応型蛍光核酸が得られたことがわかった。次に、 $^{2c37z}\mathbf{A}$ を ODN 鎖に導入し、標的 DNA 中の特定の一塩基の違いを検出できるか検討を行った。 $^{2c37z}\mathbf{A}$ を含む ODN プローブ (ODN1 および Probe_(DRD2)) を作成し、標的 DNA である cODN1 および DRD2 とハイブリダイズさせて蛍光スペクトルの測定を行った(**Figure 1.**)。結果として ODN1、Probe_(DRD2) は、いずれの標的 DNA に対しても対面塩基がフルマッチのチミンの時にのみ蛍光強度が増大し、発光波長が長波長側にシフトすることがわかり対面のチミン塩基を識別できた。本発表では、それらの詳細について報告する予定である。



ODNs	Sequences	
ODN1(X)	5'-d(CGCAACXCAACGC)-3'	X= $^{2c37z}\mathbf{A}$
cODN1(N)	5'-d(GCGTTGNGTTGCG)-3'	N=A, T, G, or C
Probe _(DRD2)	5'-d(GGCTGTCXGGAGTGC)-3'	X= $^{2c37z}\mathbf{A}$
DRD2(N)	5'-d(GCACTCCNGACAGCC)-3'	N=T or C

Figure 1. Structure of fluorescently responsive nucleoside $^{2c37z}\mathbf{A}$.

- 1) S. Koboku, M. Yanagi, A. Funato, A. Suzuki Y. Saito, *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 151841.

光化学的な RNA 鎖中の C→U 編集における周辺塩基の影響

(北陸先端大マテリアル) ○石野 佳奈子・中村 重孝・藤本健造

Effect of surrounding base of target cytosine in photochemical RNA C to U editing (*School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and technology*)

○Kanako Ishino, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

Nucleobase editing is a useful technique for the treatment of genetic diseases, but genome editing targeting genomic DNA has a high risk of off-target effects. On the other hand, RNA editing targeting RNA requires continuous treatment, but the risk of off-target effects can be reduced, because RNA is produced through DNA transcription. We have previously reported the pinpoint editing of cytosine to uracil using a photo-cross-linker. To date, we have targeted cytosine in the DNA strand and evaluated the effects of the counter base of cytosine, photo-cross-linkers, and phosphate groups modified at the end of C to U deamination. In this study, we demonstrated photochemical nucleobase editing targeting intracellular single-stranded RNA and clarified the effect of the bases surrounding the target cytosine on editing efficiency. The deamination efficiency was evaluated using guanine, inosine, and cytosine as the cytosine counter base and 3-vinylcarbazole derivatives as the photo-cross-linker. As a result, the deamination efficiency was found to be influenced by the surrounding bases, and the higher the hydrophilicity, the greater the deamination efficiency.

Keywords : photochemical RNA editing; deamination

核酸塩基編集法は遺伝子疾患の治療に向けた有用な手法であるが、ゲノム DNA を標的としたゲノム編集はオフターゲット効果の点で高いリスクを持つ。一方、RNA を標的とした RNA 編集は持続的な治療は必要なものの、オフターゲット効果によるリスクは低減できる。我々はこれまで光応答性人工核酸を用いたシトシンからウラシルへのピンポイント編集を報告している。これまで DNA 鎖中のシトシンを標的とし、対合塩基や光架橋素子、リン酸基が脱アミノ化反応に与える影響を評価してきた。本研究では生体内に 1 本鎖状態で存在する RNA を標的とした光化学的核酸塩基編集を行うとともに、標的シトシンの周辺塩基が編集効率に与える影響を明らかにした。光架橋素子として 3-ビニルカルバゾール、シトシンの対合塩基はグアニン、イノシン、シトシンを用い脱アミノ化効率の評価をおこなった。その結果、周辺塩基により脱アミノ化効率が大きく変化し、特に親水性が高いほど脱アミノ化効率が高いことを明らかにした。

3-ビニルカルバゾール誘導体とトリフルオロチミジンとの光クロスリンクを用いた ^{19}F NMR を用いた核酸類同時検出

(北陸先端大マテリアル) ○篠崎 一世・高嶋 康晴・中村 重孝・藤本 健造

Simultaneous nucleic acids analysis based on ^{19}F NMR using ultrafast DNA photocrosslinking of 3-cyanovinylcarbazole derivatives to trifluoromethylthymidine (*School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology*)
○Issei Shinozaki, Yasuharu Takashima, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

In cells, short RNAs that are about 20 nucleotides in length are involved in gene expression regulation and other pathways, and their detection *in vivo* is important for understanding biological events. Currently, nucleic acid detection methods use a fluorescent reagent; however, nuclear magnetic resonance is more useful than fluorescence for reading information stored deep within the human body. In particular, ^{19}F NMR using fluorine as a nuclide can detect signals with high S/N. We have successfully changed the ^{19}F signal derived from $^{\text{TF}}\text{T}$ by 8 ppm, from -63.1 ppm to -72.1 ppm, using photo-cross-linking between 5-trifluoromethylthymidine ($^{\text{TF}}\text{T}$) and 3-cyanovinylcarbazole ($^{\text{CNV}}\text{K}^{\text{I}}$). Furthermore, a large change in its chemical shift can be detected, even in a contaminated system. In this study, we evaluated the change in chemical shift due to photo-cross-linking between the $^{\text{TF}}\text{T}$ and the 3-vinylcarbazole derivative and found that, in addition to the change in chemical shift due to photo-cross-linking, the chemical shift also changed due to the effect of 3-vinylcarbazole derivative substituents. Therefore, simultaneous nucleic acid detection using a hybridization chain reaction (HCR) was demonstrated.

Keywords : *^{19}F -NMR, Detection of RNA, photo-cross-linking*

細胞内では 20 mer 程度の短い RNA が遺伝子発現制御などに関与しており、生体内核酸の同時検出は生命現象を理解する上で重要な情報となる。現在、核酸検出は蛍光剤を用いた手法が多いが、生体深部の情報を読み取るためには核磁気共鳴法がより有用である。特に、フッ素を核種とした ^{19}F NMR は高い S/N 比でシグナル検出が可能である。我々はこれまで 5-トリフルオロメチルチミジン ($^{\text{TF}}\text{T}$) と 3-シアノビニルカルバゾール ($^{\text{CNV}}\text{K}^{\text{I}}$) との光架橋反応により $^{\text{TF}}\text{T}$ 由来の ^{19}F シグナルを -63.1 ppm から -72.1 ppm への 8 ppm 変化させることに成功し、夾雑系でも検出可能な大きなケミカルシフトの変化を実現した。本研究では $^{\text{TF}}\text{T}$ と 3-ビニルカルバゾール誘導体との光架橋反応によるケミカルシフトの変化を評価したところ、光架橋によるケミカルシフトの変化に加え、置換基効果によりケミカルシフトも変化することを見出した。そこで、ハイブリダイゼーションチェーンリアクション (HCR) を用いた核酸類同時検出を行った。

集積型蛍光 DNA プローブによる高感度 RNA 検出マイクロアレイ技術を用いた迅速微生物検出法の開発

(横河電機株式会社¹⁾) ○蓼沼 崇¹・宮内 祐樹¹・田口 朋之¹

Development of a Rapid Microbial Test System by Highly Sensitive RNA Detection on Microarray with Self-Assembled Fluorescent DNA Probe (¹*Yokogawa Electric Corporation*)
○Takashi Tadenuma¹, Yuuki Miyauchi¹, Tomoyuki Taguchi¹

Microarrays are one of the most useful rapid microbial testing methods. In a general method, it is necessary to amplify the gene to be detected by PCR, which makes the testing process more complicated. Therefore, we have developed a self-assembled fluorescent DNA probe technology that can detect nucleic acids with high sensitivity on the microarray. In this presentation, we report a PCR-free rapid detection system for microorganisms by RNA detection using the developed self-assembled fluorescent DNA probe.

A self-Assembled fluorescent DNA probe was designed based on bacterial 16S ribosomal RNA gene. *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* were selected as target bacteria and comparative bacteria, respectively. The 16S rRNA was extracted by the high-temperature pressurized nucleic acid extraction method and applied to a microarray that specifically detects *S. aureus*. As a result of detection with a self-Assembled fluorescent DNA probe, it was confirmed that only the target bacteria of 10⁵ cells could be specifically detected.

Keywords : *Rapid Microbial Test; Self-assembled fluorescent DNA probe; PCR-free detection; RNA detection; Microarray*

マイクロアレイ技術は有用な微生物迅速検査手法の一つである。しかし一般的な手法においては検出対象遺伝子を PCR 等によって増幅する必要があり、検査工程は煩雑になる。本研究では、高感度に核酸を検出可能な自己集積型の蛍光 DNA プローブ技術を開発した。本技術では、蛍光分子を修飾した DNA プローブが検出対象 RNA 周辺に自己集積することで、マイクロアレイにハイリダイズさせた RNA 分子を高感度に検出することができる。また、我々は以前、微生物から核酸を数十から数分という短時間で抽出することができる技術である高温加圧核酸抽出法を開発している¹⁾。自己集積型蛍光 DNA プローブと高温加圧核酸抽出法を用い、簡易な操作で微生物検出が可能な RNA 検出による PCR フリーの迅速検出システムを構築した。

細菌に共通した16S rDNAを対象に自己集積型蛍光DNAプローブを設計した。検出対象に*Staphylococcus aureus*、比較菌として*Escherichia coli*を選択し、高温加圧核酸抽出法で抽出した16S rRNAを*S. aureus*を特異的に検出するマイクロアレイにアプライした。集積型蛍光DNAプローブを用いて検出を行った結果、10⁵ cellsの対象菌の検出を確認した。一方比較菌である*E. coli*サンプルの結果においてはスポットに蛍光は認められず、対象菌を特異的に検出可能であった。

1) 三森裕示, 蓼沼崇, 他, 防菌黴学会第 41 回年次大会要旨集, p. 69 (2014)

アビジンを活用した DNA ナノ構造体の設計

(青山学院大学理工) ○松村 有花・本橋 優人・西原 達哉・田邊 一仁

Design of higher order nanostructure by means of avidin and biotin tethered oligodeoxynucleotides (*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Yuka Matsumura, Yuto Motohashi, Tatsuya Nishihara, Kazuhito Tanabe

High programmability of DNA allows to form nano-sized molecular structures. However, it is limited to introduce functional molecules including the small molecules, peptides, and proteins into DNA. To overcome this limitation, we focused on streptavidin (SA) that binds with various molecules via biotin-avidin interactions, and attempted to establish a strategy to design higher order DNA nanostructure equipped with SA.

We prepared oligodeoxynucleotides (ODNs) which were labeled by biotin molecules at both strand ends and combined them with SA. Polyacrylamide gel electrophoresis (PAGE) of the samples revealed that DNA-biotin-SA conjugate formed an one-dimensional DNA nanostructure. In this presentation, we report on the synthesis of functionalized oligodeoxynucleotides and their characterization to form nano-sized structures.

Keywords : Nano structure; Avidin; DNA

プログラム性に優れる DNA の特性を利用し、ナノスケールの構造体が多数報告されている。近年では、ナノ構造体の高い空間制御能を活用し、機能性分子を規則的に配置することで細胞膜表層抗原の効率的な認識を可能にするなど、多くの応用展開がなされている。しかし、DNA から形成されるナノスケール構造体を用いる場合、DNA 以外の機能性分子の導入に困難を伴う。

そこで本研究では、様々な種類の分子を導入可能なストレプトアビジン (SA) に着目し、SA を備えた DNA ナノ構造体の設計指針を確立することを目指した。SA は 4 量体のタンパク質であり、モノマー 1 つあたりに結合サイトを 1 つ有している。2 つの結合サイトが近接して配向している一方、残り 2 つの結合サイトは空間的に大きく離れている。そのため、ビオチンで標識した DNA オリゴマーは一旦結合すると、近接した 2 つのサイトのうち、残りの結合サイトへの新たな DNA オリゴマーの結合は阻害されると予想した。以上を踏まえ、両末端にビオチンが修飾された DNA オリゴマー、及び、ストレプトアビジンを混合した結果、ナノ構造体の形成が可能であることがポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE) から示唆された。本発表では、ナノ構造体の形成評価、及び、機能評価について報告する。

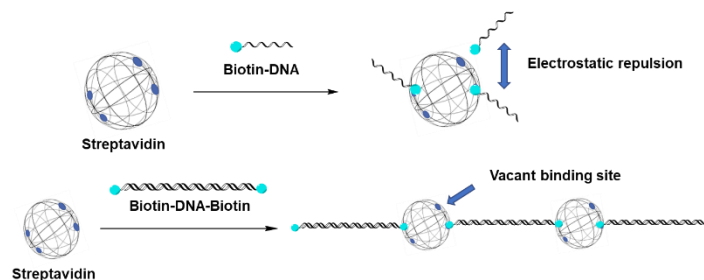


Figure 1. Strategy for the formation of higher order structures of DNA-SA complexes.

リン酸骨格を伸長した 5'-デオキシ-5'-ヒドロキシメチルチミジンを含むオリゴヌクレオチドの合成と性質

(東工大生命理工¹、JST さきがけ²) ○服部 詩萌里¹・正木 慶昭^{1,2}・清尾 康志¹
Synthesis and properties of oligonucleotides containing 5'-deoxy-5'-hydroxymethylthymidine
(¹*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*JST, PRESTO*) ○
Shihori Hattori,¹ Yoshiaki Masaki,^{1,2} Kohji Seio¹

The interaction between the regularly arranged phosphate groups in nucleic acids and the lysine/arginine residues in proteins plays an important role in the complex formation. One approach to studying this interaction is changing the spacing between phosphate groups by increasing the number of carbons in the phosphate backbone.

In this study, phosphoramidite derivatives of 5'-deoxy-5'-hydroxymethylthymidine were synthesized by inserting one methylene group between the 5'-carbon and 5'-oxygen of thymidine. Interestingly, the solubility of the phosphoramidite derivative in acetonitrile was low, so we synthesized a derivative with improved solubility of the compound and successfully incorporated it into oligonucleotides. The effect of modified oligonucleotide with an extended phosphate backbone was evaluated using melting temperature analysis and circular dichroism (CD) measurements.

Keywords : DNA; 5'-deoxy-5'-hydroxymethylthymidine; phosphate backbone

核酸とタンパク質間の複合体形成において、規則的に並んでいる核酸のリン酸基とタンパク質のもつリシンやアルギニン残基との相互作用は重要な役割を果たしている。この相互作用を研究するアプローチの一つとして、オリゴヌクレオチドにおけるリン酸骨格の炭素数を1炭素増やし、リン酸基間の間隔を変化させる方法がある。

本研究では、チミジンの5'炭素と5'酸素の間にメチレン基を1つ挿入した5'-デオキシ-5'-ヒドロキシメチルチミジンのホスホロアミダイト誘導体を合成した。予期に反して、ホスホロアミダイト誘導体のアセトニトリルへの溶解性が低かったため、化合物の溶解性向上させた誘導体を合成し、オリゴヌクレオチドへの導入に成功した。リン酸骨格を伸長した人工核酸の導入が与える影響を、熱融解温度測定 (T_m) や円偏光二色性 (CD) 測定を用いて評価したのでその詳細について報告する。

超高速 DNA 光クロスリンクを用いた DNA ナノ構造への熱的安定性付与

(北陸先端大マテリアル) ○杉江 恵一・中村 重孝・藤本 健造

Improving the thermal stability of DNA nanostructure using ultrafast DNA photocrosslinking of 3-cyanovinylcarbazole (*School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and technology*)○Keiichi Sugie, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

DNA functions as a storage biomaterial for life information, and it is possible to construct precisely controlled DNA nanostructures through sequence design. DNA nanostructures have been developed to sense biomolecules and function as tweezers. However, since DNA nanostructures utilize the double-strand-forming ability, the structure cannot be maintained above the melting temperature of DNA, and thus, thermal stability improvements are required. We have reported ultrafast DNA photo-cross-linking that, within a few seconds, can crosslink DNA with light irradiation and hypothesized that photo-cross-linking within the DNA nanostructures could improve their thermal stability. A photo-cross-linker, 3-cyanovinylcarbazole, was incorporated into one type of oligo DNA to construct a DNA nanostructure, which was then photo-cross-linked. After that, the thermal stability of the constructed DNA nanostructure was evaluated, and the results confirmed that its thermal stability improved after photo-cross-linking.

Keywords : DNA nanostructure, thermal stability, photo-cross-linking

DNA は生命情報の保存媒体としてだけでなく、情報素子としての性質も持ち合わせており、配列設計によりナノスケールで精密に制御された DNA ナノ構造体を構築できる。この DNA ナノ構造体は生体分子をセンシングする反応場やピンセットとしての機能などが報告されている。しかし、これら DNA ナノ構造は DNA の二本鎖形成能を利用しているために、DNA の融解温度以上ではその構造が維持できないため、熱的安定性の向上が求められている。我々は DNA を数秒の光照射で架橋でき超高速 DNA 光架橋を報告しており、DNA ナノ構造内を光架橋することにより DNA ナノ構造に熱的安定性を付与できると考えた。1 種類のオリゴ DNA に光架橋素子である 3-シアノビニルカルバゾールを組み込み、DNA ナノ構造を構築後、光架橋させた。その後、構築した DNA ナノ構造の熱的安定性を評価したところ、光架橋反応による熱的安定性の向上が確認された。

末端リン酸基修飾光架橋性オリゴ DNA を用いたシトシンからウ ラシルへのピンポイント変換

(北陸先端大マテリアル) ○多田 龍生・中野 雅元・本田 望・中村 重孝・藤本 健
造

Photochemical C to U transition using using photo-cross-linkable oligoDNA modified
with phosphate group at terminal site (*School of Advanced Science and Technology, Japan
Advanced Institute of Science and technology*) ○Ryusei Tada, Masaharu Nakano, Nozomi
Honda, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

Nucleobase editing, such as genome editing targeting genomic DNA using CRISPR/Cas and
RNA editing targeting RNA using ADAR, is being studied for the treatment of genetic diseases.
We have reported nucleobase editing using ultrafast DNA photo-cross-linking using 3-
cyanovinylcarbazole(^{CNV}K), which enables pinpoint C to U conversion. However, heating at
90 °C was required during the C to U conversion, which provides a major obstacle for *in vivo*
use. So far, it has been reported that the more hydrophilic the surrounding environment of the
target cytosine, the higher the conversion efficiency. In this study, we evaluated deamination
using a photo-cross-linkable probe containing ^{CNV}K with a phosphate group attached to the end
of ODN. As a result, deamination was found to be greatly accelerated by the addition of the
phosphate group, and the deamination reaction proceeded at approximately 37 °C for 24 h.

Keywords : photochemical DNA editing, deamination

ゲノム DNA を標的としたゲノム編集や RNA を標的とした RNA 編集などの核酸塩基
編集は遺伝子疾患の治療に向け研究が進んでいる。我々は超高速核酸類光架橋反応
を用いた核酸塩基編集法を報告しており、ピンポイントでシトシンからウラシルへ
の変換が可能である。しかし、変換過程で 90℃ の加熱が必要であり、生体内応用の
大きな障害となっていた。これまでに標的シトシンの周辺環境が親水的であるほど
変換効率が低いことを報告している。本研究では DNA の末端にリン酸基を付与した
光架橋性プローブを用いた脱アミノ化反応の評価を行った。その結果、リン酸基の
付与により脱アミノ化反応が大きく加速し、37℃, 24h 程度で脱アミノ化反応が進
行することが明らかとなった。

長鎖 DNA 合成に向けたホスホロアミダイト法における副反応の解析

(東工大生命理工¹、JST さきがけ²) ○正木 慶昭^{1,2}・矢形 太一¹・清尾 康志¹

Evaluation of side-reaction in phosphoramidite method for synthesis of long-DNA

(¹*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*JST, PRESTO*) ○Yoshiaki Masaki,^{1,2} Taichi Yagata,¹ Kohji Seio¹

Long DNA synthesis is a fundamental technology in DNA-based research. However, synthesized long DNA has been found to contain a certain number of errors due to the accumulation of small amounts of side products during the chemical synthesis of template DNAs. Even 0.1% of mutation reaction at a specific nucleobase means at a rate of 1 in 4000 bases which is one of issue in long DNA synthesis. Therefore, quantitative evaluation of the extent of such problematic side-reactions is an important issue in the development of long DNA synthesis method.

In this study, we have evaluated the problematic side-reactions in the phosphoramidite method by using next-generation sequencing. The mechanism of observed mutation/insertion/deletions will be discussed.

Keywords : Oligonucleotide; DNA; Phosphoramidite method;

長鎖 DNA 合成は、DNA を用いる研究における基盤技術である。しかし、鋳型となる DNA の化学合成において誘導されるわずかな副反応が蓄積するため、長鎖 DNA には多数のエラーが含まれてしまうことがわかっている。特に遺伝子やゲノム合成の鋳型として合成 DNA を利用する場合、わずか 0.1% の特定塩基における変異反応であっても 4000 塩基に 1 塩基の割合で変異が導入されることになる。そのためどのような問題となる副反応がどの程度起こっているかを定量的に評価することは長鎖 DNA 合成法開発において重要な課題といえる。

本研究では、DNA の化学合成において信頼性の高いホスホロアミダイト法に内在する長鎖 DNA 合成において問題となりうる副反応を評価したのでその詳細について報告する。

SARS-CoV-2 スパイクタンパク質に対する人工核酸アプタマーの開発

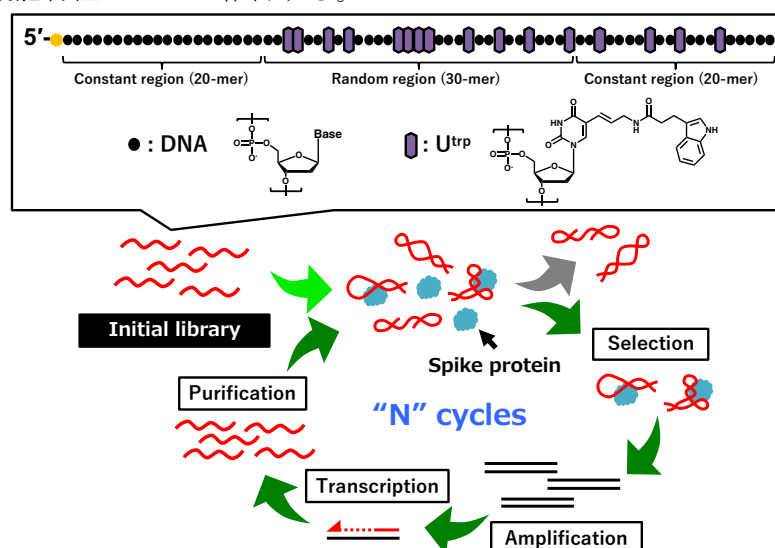
(医薬健康研¹・阪大院薬²) ○笠原 勇矢^{1,2}・千賀 陽子¹・田中 敬介^{1,2}・石田 健太¹・今井 由美子¹・小比賀 聡^{1,2}

Development of artificial nucleic acid aptamers targeting SARS-CoV-2 spike protein (¹National Institutes of Biomedical Innovation, Health and Nutrition (NIBIOHN), ²Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University) ○Yuuya Kasahara,^{1,2} Yoko Senga,¹ Keisuke Tanaka,^{1,2} Kenta Ishida,¹ Yumiko Imai,¹ Satoshi Obika^{1,2}

Aptamers can be prepared in a short-term and mass-produced by chemical synthesis. Therefore, aptamers are expected to be candidates for therapeutic, diagnostic, and prophylactic agents necessary for the early convergence of COVID-19. In this study, we created anti-SARS-CoV-2 spike protein aptamers containing base-modification by an in vitro selection method called SELEX. In the presentation, we will report the functional properties of the obtained base-modified nucleic acid aptamers.

Keywords : Aptamer; Artificial nucleic acid; COVID-19; SARS-CoV-2; Spike protein

アプタマーは短期間での創出と化学合成による大量作製が可能のため、COVID-19の早期収束に必要な治療薬・診断薬・予防薬の候補として期待されている。そこで本研究では、SARS-CoV-2のスパイクタンパク質に特異的に結合しその機能を制御することが可能な人工核酸アプタマーの創製を試みた。塩基部修飾型人工核酸 (U^{trp}) を導入した初期ライブラリ^{1), 2)}から SELEX 法と呼ばれる選別・増幅・精製の工程を繰り返す試験管内選別法によってスパイクタンパク質と結合する塩基部修飾型人工核酸アプタマーを創製した。発表では、スクリーニングによって得られた人工核酸アプタマーの機能特性について報告する。



1) Tanaka, K. *et al.*, *Mol. Ther. Nucleic Acids* **2020**, 23, 440–449. 2) Uemachi, H. *et al.*, *Bioorg. Chem.* **2020**, 105, 104321.

オキシム結合を有するヌクレオペプチドの開発

(群馬大院理工) 戸田 皓紀

Development of novel nucleopeptides bearing oxime linkage

(Graduate School of Science and Technology, Gunma University) Hiroki Toda

The pharmaceuticals and genetic analysis by using of chemically modified oligonucleotides has been widely studied. Among these artificial oligonucleotides, peptide nucleic acids and nucleopeptides are known as nucleic acid mimics that have peptide bonds in their backbone and nucleobases in their side chains, and they can form stable duplexes with DNA or RNA. In this study, we have designed a novel nucleopeptide analog, in which the amide bond connecting the nucleobase portion of the nucleopeptide to the amino acid backbone is replaced by an oxime bond. A peptide backbone of a nuclease peptide and a nucleobase of a side chain linked by an amide bond has been reported so far, but due to problems such as low yield in chain extension, it has not been possible to synthesize long chains. In this study, we designed a derivative in which the amide bond in the side chain was replaced by an oxime bond in order to develop a more convenient synthetic method.

We synthesized a serine derivative with an aminooxy group on the side chain and a thymine derivative with a carbonyl group on the side chain, respectively. Next, a nucleopeptide monomer with an oxime bond was prepared by coupling both compound. The nucleopeptide oligomers were then synthesized by alternating condensation of the nucleopeptide monomer with glycine. The detailed synthetic methods will be reported.

Keyword : *nucleopeptides; oxime bond; DNA*

化学修飾された人工核酸を医薬品や遺伝子の解析に用いる研究が盛んに行われている。この人工核酸のうちでペプチド結合を骨格にもち、側鎖に核酸塩基を有する核酸模倣物としてペプチド核酸やヌクレオペプチドが知られており、これらは DNA や RNA と安定した二重鎖を組むことができる。本研究では、ヌクレオペプチドのうち、核酸塩基部分とアミノ酸骨格を繋げるアミド結合をオキシム結合に置き換えた新規核酸類縁体をデザインした。これまでにヌクレオペプチドのペプチド骨格と側鎖の核酸塩基がアミド結合で連結した構造をもったものがこれまでに報告されているが、鎖延長の際に収率が低いなどの問題があり、長鎖の合成を行うことができていない。そこで、本研究では、より簡便に合成する手法を開発する目的で、側鎖のアミド結合をオキシム結合に置換した誘導体の設計を行った。

アミノオキシ基を側鎖にもつセリン誘導体とカルボニル基をもつチミン誘導体をそれぞれ合成したのち、これらをカップリングすることでオキシム結合をもったヌクレオペプチドモノマーを合成した。続いてヌクレオペプチドモノマーとグリシンを交互に縮合することで目的とするヌクレオペプチドの合成を行った。

D-トレオニノール骨格を有するピラノカルバゾールを含む光応答性核酸を用いた DNA 光架橋反応解析

(北陸先端大)○龍官 秀行・山口 翼・中村 重孝・藤本 健造

DNA photo-cross-linking using photoresponsive nucleic acid containing pyranocarbazole with D-threoninol (*School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and technology*) ○Hideyuki Ryukan, Tsubasa Yamaguchi, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

DNA photo-cross-linking is useful in regulating, modulating, and detecting nucleic acids and can be precisely controlled in the cell. Here, we report 3-cyanovinylcarbazole (^{CNV}K) that can be photo-cross-linked through photoirradiation for several seconds and oligoDNA (ODN) containing ^{CNV}K that can be photo-cross-linked with pyrimidine bases present in the complementary strand. Previously, we reported the application of photo-cross-linkable antisense ODN for highly sensitive detection of 16S rRNA that forms secondary structures. However, the photoirradiation of ^{CNV}K at 366 nm is necessary for its *in vivo* applications, which is a major limitation as it induces phototoxicity in the cells. Therefore, we report pyranocarbazole nucleoside (^{PC}X) as a novel photo-cross-linker that can be deployed under visible light. To achieve high photoreactivity with ^{PC}X, we synthesized pyranocarbazole with D-threoninol instead of deoxyribose, and then, evaluated its photoreactivity. As a result, photo-cross-linking with a yield of 80% or more was achieved upon photoirradiation of the cells for approximately 5 s.

Keywords : DNA photo-cross-linking, pyranocarbazole

DNA 光架橋反応は核酸類の制御・操作・検出において有用であり、精密な制御が可能である。我々は数秒の光照射により光架橋できる 3-cyanovinylcarbazole(CNVK)を報告しており、CNVK を含むオリゴ DNA は相補鎖中のピリミジン塩基と光架橋できる。これまで光制御型アンチセンス核酸や高次構造を形成する rRNA の高感度検出などを報告している。しかし、生体内応用において CNVK の求める 366 nm は細胞への光毒性という観点から障害となる。そのため、我々はより長波長で操作可能な新規光応答性人工核酸としてピラノカルバゾールを報告した。本研究ではピラノカルバゾールを有し、より高い光反応性を実現するため、deoxyribose 骨格ではなく、D-threoninol 骨格を有する人工光応答性人工核酸 PCXD を合成し、光反応性を評価した。その結果、5 秒程度の光照射で 80% 以上の収率で光架橋することを見出した。

光架橋能を有する核酸を表面上に固定したリポソームの光応答性評価

(北陸先端大マテリアル) ○市川 優勝・上原 敦晴・中村 重孝・藤本 健造

Evaluation of photoresponsibility of the liposome ultrafast photo-cross-linker containing ODN immobilized on the surface(*School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and technology*)○Masakatsu Ichikawa, Nobuharu Uehara, Shigetaka Nakamura, Kenzo Fujimoto

Liposomes are composed of lipid bilayer membranes, and have therefore, been studied as the conventional cell membrane models. To date, the structural changes and regulation of liposomes through various factors have been reported. Particularly, the opening and closing of azobenzene-introduced liposomes reported by Hamada *et al.*, (year) is a very interesting regulatory mechanism. Here, we report an ultrafast DNA photo-cross-linking method, in which oligo DNA (ODN) containing 3-cyanovinylcarbazole(^{CNV}K) is photo-cross-linked with the pyrimidine bases present in the complementary strand only after a few seconds of photoirradiation. We also been confirmed that the mechanism of photo-cross-linking involves immobilizing the ODN containing ^{CNV}K on the surface of the liposome before photoirradiation. In this study, ^{CNV}K-containing ODN was immobilized on the surface of liposomes to induce photoresponsiveness in liposomes. Following this, the formation of DNA nanostructures of photo-cross-linked ODNs and the effect of DNA interaction between liposomes were monitored. We also investigated whether it would affect the functional behavior of liposomes.

Keywords : *Liposome; photo-cross-linking; DNA*

脂質二重膜で構成されるリポソームは細胞膜のモデルとして研究が進んでいる。これまで様々な要素によるリポソームの構造変化・制御が報告されている。特に濱田らが報告しているアゾベンゼンを導入した¹⁾。リポソームの開閉は制御の観点から非常に興味深い。我々は超高速 DNA 光架橋反応を報告しており²⁾、3-cyanovinylcarbazole を含むオリゴ DNA が数秒の光照射で相補鎖中のピリミジン塩基と光架橋していることを報告している。また、この ^{CNV}K を含む ODN をリポソーム表面に固定し、光照射を行うことにより、光架橋反応が進行することも確認している。本研究ではリポソーム表面に ^{CNV}K 含有 ODN を固定し、リポソームに光応答能を付与するとともに、光架橋型 ODN の DNA ナノ構造体形成やリポソーム間での DNA の反応などがリポソームの挙動にどのような変化を与えるかを調べた。

1) Y. Suzuki, K. Nagai, A. Zinchenko, T. Hamada, *Langmuir*, **2017**, 33, 10, 2671.

2) Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3227.

ピラノカルバゾール誘導体を含むオリゴ核酸を用いた可視光による DNA 光架橋反応解析

(北陸先端大¹) ○松永 峻彦¹・三原 純一¹・中村 重孝¹・藤本 健造¹

DNA photo-cross-linking using pyranocarbazole derivatives containing ODNs with visible light. (¹*School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology*) ○Takahiko Mastunaga,¹ Junichi Mihara,¹ Shigetaka Nakamura,¹ Kenzo Fujimoto¹

The ultrafast DNA photo-crosslinking is useful for the control, manipulation, and detection of nucleic acids. We have reported gene expression regulation using a photo-crosslinkable antisense nucleic acid and a highly sensitive technique for detecting *Escherichia coli* 16S rRNA using a photo-crosslinked FISH probe. However, conventional 3-cyanovinylcarbazole (CNVK) reacts upon irradiation at 366 nm; therefore, phototoxicity to cells poses a concern for intracellular use of 3-cyanovinylcarbazole (CNVK). We have already reported the use of pyranocarbazole (PCX) as a photo-crosslinking tool that acts upon interacting with visible light. In this study, a pyranocarbazole derivative was synthesized and photo-crosslinking was evaluated for constructing a group of photo-crosslinking elements that respond to visible light. We observed that methylpyranocarbazole (MEPK) and trifluoromethylpyranocarbazole (TFPK) were synthesized in large amounts and photo-crosslinked upon interacting with visible light at 400 nm.

Keywords : *DNA photo-cross-linking*

超高速 DNA 光架橋反応は核酸類の制御・操作・検出において有用である。光架橋型アンチセンス核酸を用いた遺伝子発現制御¹⁾や光架橋型 FISH プローブを用いた大腸菌 16S rRNA の高感度検出などを報告している。しかし、従来の 3-シアノビニルカルバゾール(CNVK)は 366 nm の光照射により反応するため²⁾、細胞内利用においては細胞への光毒性が問題となっている。我々は既に可視光で操作可能な光架橋素子としてピラノカルバゾール(PCX)を報告している³⁾。本研究では可視光で応答する光架橋反応素子群の構築に向け、ピラノカルバゾール誘導体を合成し、光架橋の評価を行った。その結果、メチルピラノカルバゾール、トリフルオロメチルピラノカルバゾールを高収率で合成し、400 nm の可視光で光架橋することを見出した。

1) Strong inhibitory effects of antisense probes on gene expression through ultrafast RNA photo-crosslinking. Kenzo Fujimoto, Hung Yang, Shigetaka Nakamura, *Chemistry - An Asian Journal*, **2019**, *14*, *11*, 1912 – 1916.

2) Ultrafast Reversible Photocrosslinking Reaction: Toward in Situ DNA Manipulation. Yoshinaga Yoshimura, Kenzo Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10* (15), 3227.

3) DNA Photo-cross-linking Using Pyranocarbazole and Visible Light. Kenzo Fujimoto, Shinobu Sasago, Junichi Mihara, Shigetaka Nakamura, *Org. Lett.*, **2018**, *20*, *10*, 2802 – 2805.

肝細胞特異的送達を志向した GalNac 修飾デコイ核酸の開発

(群馬大院理工¹) 森口 朋尚¹・松尾 一郎¹・○植野 裕夢¹

Development of GalNac-decorated decoy oligonucleotides for hepatocyte-specific delivery
(¹ Graduate School of Science and Technology, Gunma University) Tomohisa Moriguchi,¹
Ichiro Matuo,¹ ○Hiromu Ueno

The decoy technology is known as a method to control gene expression by selective binding of transcription factors using modified oligonucleotides. We have previously reported a dumbbell-shaped HNF4 α decoy for artificial control of HNF4 α , a hepatocyte-specific transcription factor, using the decoy technology. In this study, we reported the development of N-acetylgalactosamine (GalNac)-modified decoy oligonucleotides to improve the introduction efficiency of decoy oligonucleotides into hepatocytes, and the properties of these decoy oligonucleotides.

In this study, the modified deoxyuridine derivatives with GalNac at the C-5 position was introduced into the loop region of dumbbell structure instead of thymidine. The deoxyuridine derivative with an alkynyl group introduced beforehand at the C-5 position was introduced into the modified DNA, followed by a click reaction with GalNac derivative with an azide group on a solid support. The synthesized modified decoy oligonucleotides were investigated for their efficiency of introduction into cells and their ability to control of gene expression.

Keywords : *Aziridine; Iminoiodinane; Metal Free; Iodine; Ammonium Iodide* 【最大 5 words】

デコイ法は、人工核酸を用いて、転写因子など選択的に結合して遺伝子の発現を制御する方法である。我々は、これまでにデコイ法により肝細胞特異的転写因子である HNF4 α の人為的機能制御を目指し、ダンベル型構造を持つ HNF4 α デコイを報告してきた。これを用いて培養細胞中において遺伝子発現効果を評価したところ、あまり効果が見られなかった。この原因として、細胞中にデコイ核酸がうまく導入できていなかったことが考えられる。そこで今回、デコイ核酸の肝細胞への導入効率向上を実現するために N-アセチルガラクトサミン(GalNac)修飾をしたデコイ核酸を開発し、これらの性質について報告する。肝臓特異的に発現しているアシアロ糖タンパク質受容体は末端に GalNac をもつ糖鎖をリガンドとして認識するため、GalNac で修飾したデコイ核酸を効率的に肝細胞内へと導入することが期待される。

本研究では、以前報告したダンベル型デコイ核酸のループ配列中のチミジンに替えて C-5 位に GalNac を導入したデオキシウリジン誘導体に置換することで導入することとした。合成は C-5 位にアルキニル基をあらかじめ導入したデオキシウリジン誘導体を修飾 DNA 中に導入し、続いて、固相担体上でアジド基をもった GalNac とクリック反応を行うことで GalNac の導入を行った。また、合成した修飾デコイ核酸を用いて、細胞内への導入効率、遺伝子発現の抑制能について性質を調査したので併せて報告する。

Synthesis of benzo[a]pyrene modified probes for ratiometric imaging of RNAs

(Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology) ○Kaito Nakatani, Yu Watari, Yui Ohtsuka, Tomonori Waku, Akio Kobori

Keywords: Benzo[a]pyrene; Pyrene; RNA imaging; Fluorescent oligonucleotide

RNA imaging with a fluorescent oligonucleotide probe is a useful technique for analysis of the expression levels and localization of specific RNAs in cells. A large number of fluorescent oligonucleotide probes have been developed for RNA imaging. Among them, ratiometric probes have the potential to improve the quantitative measurement of RNAs in living cells, because they are less prone to be interfered with the variations of probe concentration in cells.

We previously reported real-time analysis of changes in the expression levels of *c-fos* mRNAs in living cells with OMUpy2.¹ OMUpy2 contains two 2'-*O*-(pyrenylmethyl)uridine units in the middle of 2'-*O*-methyl RNA sequences and emits strong fluorescence only in the presence of complementary RNAs.² In addition, this probe is applicable for detecting single base alterations of RNA sequences and discriminating RNAs from DNAs.

In this work, we report the synthesis and photophysical properties of novel wavelength-shifting oligonucleotide probes where a 2'-*O*-(benzo[a]pyrenylmethyl)uridine unit (U_{bpy}) and a 2'-*O*-(pyrenylmethyl)ribonucleotide unit are consecutively incorporated into the middle of 2'-*O*-methyl RNA sequence. The U_{bpy} phosphoramidite unit was synthesized in 22% overall yield and successfully incorporated into the 2'-*O*-methyl sequence via standard solid phase synthesis. The fluorescent spectra of **OMU_{bpy}Cpy 1** were measured in the presence and absence of complementary strands (Figure 1). In the absence of complementary RNAs, **OMU_{bpy}Cpy 1** showed the fluorescent signal around 435 nm upon excitation at 405 nm.

In the presence of complementary RNAs, the significant emission at around 500 nm was observed. The fluorescent intensity at 500 nm was 19-fold higher compared with that of **OMU_{bpy}Cpy 1** alone. Furthermore, the fluorescent intensity of **OMU_{bpy}Cpy 1** at 435 nm was enhanced in the presence of complementary DNAs.

OMU_{bpy}Cpy 1: 5'-UGCUCACCGCUU**U_{bpy}Cpy**GC-3'
cRNA: 3'-ACGAGGGGUGCGAAAGCG-5'

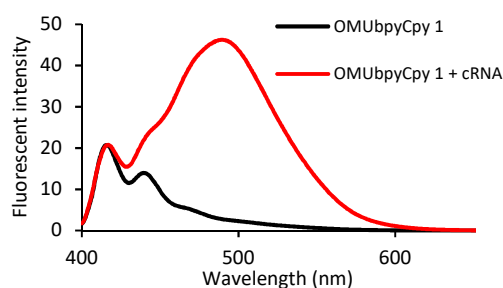


Figure 1. Fluorescent spectra of **OMU_{bpy}Cpy 1**

- 1) R. Waki, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4204-4206.
- 2) A. Mahara, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3648-3650.

PNA の配向性を利用した配列特異的な二本鎖 DNA 認識手法の開発

(名大院理¹) ○柴田 将成¹・愛場 雄一郎¹・日比野 柁¹・伊藤 公太¹・荘司 長三¹
 Target-specific recognition of double-stranded DNA by using parallel-stranded PNAs
 (¹Graduate School of Science, Nagoya University) ○Masanari Shibata,¹ Yuichiro Aiba,¹
 Masaki Hibino,¹ Kota Ito,¹ Osami Shoji¹

Specific recognition of sequences in double-stranded DNA is an important technology for the control of DNA functions. Peptide nucleic acid (PNA), which is a type of DNA analogue,¹ has been utilized for the direct recognition of double-stranded DNA via the formation of unique invasion complex.² Although this invasion mechanism is anticipated to be a powerful tool for specific recognition of dsDNA sequences, further chemical modifications of PNA, where introduction of non-canonical nucleobases is indispensable for efficient formation of invasion complex, has stymied wide range of application of PNA. Herein, only using parallel-stranded PNAs, we succeeded in efficient recognition of target DNA sequences. Our new system also highlighted sequence specificity and target dsDNA sequence-flexibility, resulting in a great implication for enabling practical usage of PNA invasion.

Keywords : Nucleic acids, Peptide nucleic acids, Invasion, DNA, Artificial nucleic acids

ペプチド核酸 (PNA : 図 1) は、相補的な二本鎖 DNA とインバージョン複合体を形成するため、配列特異的な二本鎖 DNA 認識手法としての応用が期待されている。^{1,2} これまで、効率的なインバージョン複合体の形成には、相補的な PNA 同士の二本鎖形成の抑制が不可欠であり、アデニンとチミンを非天然核酸塩基に置換することが必須であった。しかしこの核酸塩基修飾では、「グアニンとシトシンには拡張できず標的配列に一定の制約が生じる」、「PNA モノマーおよびオリゴマー合成に多大な時間と労力がかかる」という問題があった。

本研究では、核酸の配向性に着目し、新規 PNA インバージョン法を開発した (図 2)。従来の antiparallel 型の PNA を parallel 配向に設計するだけで、PNA 同士の二本鎖形成が抑制される。これにより、煩雑な PNA 合成の必要がなく、広範かつ簡便なインバージョンを可能とした。また、本手法の配列特異性や、グアニンとシトシンが豊富な標的配列についても検討したので、併せて報告する。

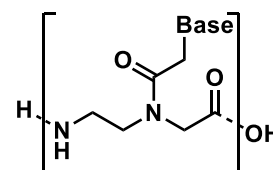


図 1. PNA の構造

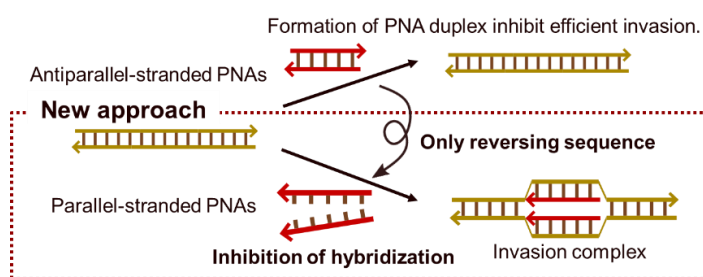


図 2. 新規二本鎖 DNA 認識手法の概念図

- 1 Nielsen, P. E., Egholm, M., Berg, R. H. & Buchardt, O. *Science* **254**, 1497-1500, (1991).
- 2 Lohse, J., Dahl, O. & Nielsen, P. E. *P Natl Acad Sci USA* **96**, 11804-11808, (1999).

チオール側鎖を有するオリゴヌクレオチドの合成と高次構造形成

(神奈川大学) ○三上 智紀¹、池田 理紗¹、小野 晶¹

Synthesis and structure formations of oligonucleotides carrying thiol groups (¹*Department of Materials & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University*) ○Tomoki Mikami, Risa Ikeda, Akira Ono

Duplexes containing metal-mediated base pairs (metallo-base pairs), in which Watson-Crick base pairs are replaced by metal-base coordination complexes, have been discovered, and extensive studies of metal ion-mediated pairs of natural and artificial bases expand considerably the design possibility of functional DNA molecules.¹ In the study, we developed synthetic methods for oligonucleotides carrying thiol groups which will be used for forming various structures of oligonucleotides-architectures.

In Fig. 1, a synthetic scheme for oligonucleotides carrying thiol linkers is shown. 5-methoxycarbonyluracil is incorporated into an oligonucleotide which was treated with 2-aminoethanethiol to give an oligonucleotide having disulfide side chain. By treating with 1,4-dithiothreitol, the desired oligonucleotide carrying thiol side chain was obtained.

Keyword: oligonucleotide with thiol groups; oligonucleotide synthesis; nano structure; DNA architectures;

ワトソン-クリック塩基対を金属塩基配位錯体で置換した金属媒介塩基対（メタロ塩基対）を含む二重体が発見されており、金属イオンを媒介させた天然、人工塩基対の広範囲な研究は、機能性 DNA 分子の設計の可能性を大きく広げている¹。本研究では DNA、さらに金属-DNA ワイヤの高次構造を多様化する目的で、チオール鎖を有するオリゴヌクレオチドの合成法を検討した。

図 1 に、チオールリンカーを有したオリゴヌクレオチドの合成スキームを示す。5-メトキシカルボニルウラシルを 2-アミノエタンチオールで処理すると、ジスルフィド側鎖を有するオリゴヌクレオチドを得る。1,4-ジチオスレイトールで処理することにより、チオール側鎖を有するオリゴヌクレオチドが得られた。

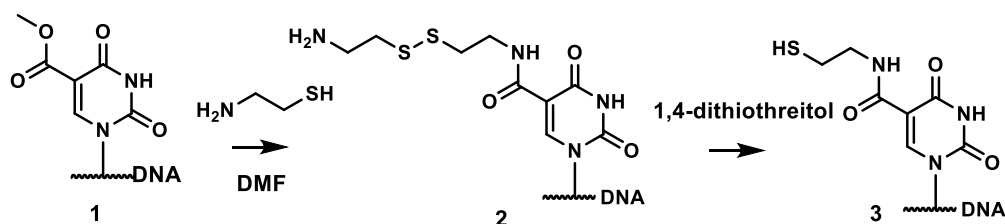


Figure 1. A synthetic scheme for oligonucleotides carrying thiol group.

- 1) Y. Tanaka, *et al.*, *Chem. Comm.*, **2015**, 51, 17343; Y. Takezawa, *et al.*, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 622.

塩基部修飾オリゴヌクレオチドの合成と高次構造形成

(神奈川大学) ○鈴木 海斗¹、藤原 章司¹、小野 晶¹

Synthesis and structure formations of oligonucleotides carrying thiol groups (¹*Department of Materials & Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University*) ○Kaito Suzuki, Shoji Fujiwara, Akira Ono

As represented by “DNA origami”, DNA-higher structures have been of prime interest. In this report, we try to diversify the higher structures of oligonucleotide by using base-modified oligonucleotides. Functional groups such as azobenzene and cyclodextrin are attached at the 4 and the 5 positions of pyrimidine bases in oligonucleotides. New higher structures of oligonucleotides are expected to be formed through the host-guest interactions of the functional groups.

Keyword: oligonucleotide synthesis; modified oligonucleotide; cyclodextrin; DNA architectures; host-guest interaction;

DNA 折り紙に代表されるように、DNA を用いて形成される高次構造が注目されている。本研究は、塩基部標識オリゴヌクレオチドを用いることで、DNA によって形成される高次構造を多様化することを試みる。官能基として、アゾベンゼンやシクロデキストリンを結合し、ホスト-ゲスト相互作用を利用する計画である。オリゴヌクレオチドの 5'末端にシクロデキストリンを結合した報告¹⁾があるが、本研究ではオリゴヌクレオチド中のピリミジン塩基部 5 位に側鎖を伸ばし、さらに官能基を結合するルートを検討した (Fig. 1)。5-iodo-2'-deoxyuridine の糖部を保護し、塩基部 5 位に結合したアミノアルキル側鎖を介して官能基 (アゾベンゼン、アダマンチル) を結合した。さらにβ-シクロデキストリンを結合しオリゴヌクレオチドに導入する。

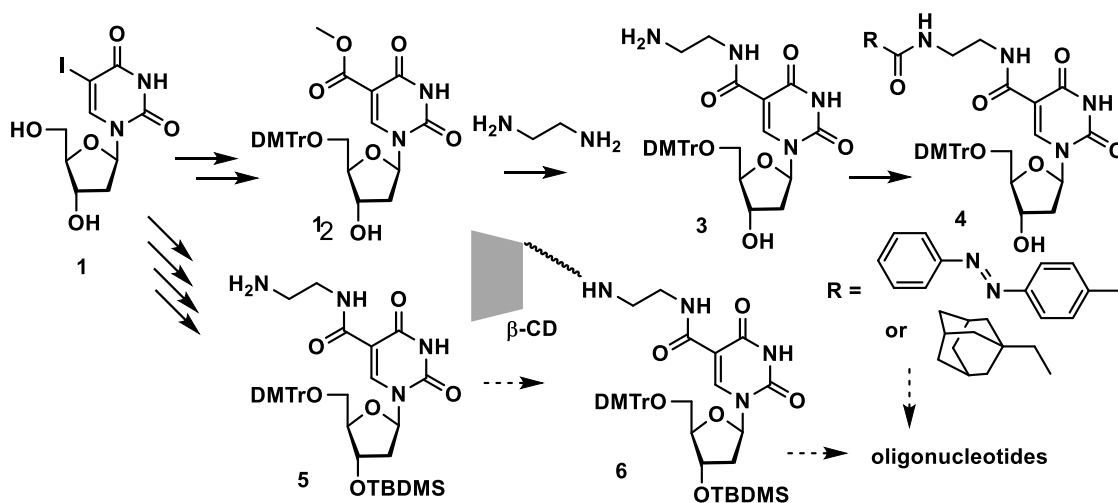


Figure 1. A synthetic scheme for 5-substituted-2'-deoxyuridine derivatives.

1) A. Kuzuya, *et al.*, *Bioconjugate Chem.*, **2009**, *20*, 1643.

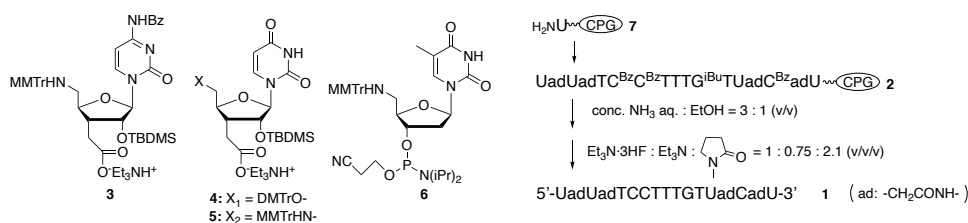
Synthesis and Purification of Antisense Oligonucleotide Containing Amide-linked RNA at Both Ends

(¹Department of Life & Health Sciences, Teikyo University of Science) ○Reiko Iwase¹, Nao Akiyama¹, Haruka Toyoguchi¹, Tatsuya Ochikubo¹, Yusuke Ohkubo¹, Hiroki Yajima¹, Takumi Komiya¹, Kento Yoneyama¹, Mitsuki Furuya¹, Yuta Ogihara¹

Keywords: Amide-linked RNA; Antisense Oligonucleotide; Gapmer Type; Synthesis; Purification

Chemical modification is required for antisense oligonucleotides to increase the nuclease resistance and to form stable duplex with the target mRNA. Amide-linked RNA is a modified RNA which has 3'-5' methyleneamide linkages as internucleoside structure.¹ It has properties of nuclease resistance and formation of A-form duplex with the complementary RNA.² Thus we designed a gapmer type of antisense oligonucleotide having amide-linked RNA segments at the both ends of DNA, 5'-UadUadTCCTTTGTUadCadU-3' (ad: methyleneamide linkage) (**1**), to cleave the target mRNA by RNase H activity. We have previously reported the chain elongation of **1** on solid support to give **2**.³ The amide-linked RNA regions were constructed by condensation of the building blocks (**3**)-(6). PyFOP was used as the coupling agent to activate (**3**)-(5). The overall coupling yield of **2** was 78% from the 3'-terminal uridine (**7**). Herein we report the deprotection of **2** and purification of **1**.

First, **2** was treated with the mixture of conc. NH₃ aq. and EtOH (3:1 v/v) at 21°C for 48 h for the cleavage of the 13-mer from solid support, and deprotection of cyanoethyl group, benzoyl group and isobutyryl group on the 13-mer. Next, removal of *tert*-butyldimethylsilyl group on 2'-hydroxy group of amide-linked RNA segments of the 13-mer was performed by the mixture of Et₃N·3HF : Et₃N : 1-methyl-2-pyrrolidone (1 : 0.75 : 2.1 v/v/v) at 65°C for 3.5 h. After the purification by the use of Sep-Pak C18 and Nap-10 gel filtration, the crude product of **1** was obtained in 77% recovery yield from **2**. Then, isolation of **1** was accomplished by the use of C18 reversed phase HPLC as the main product in 48.7% isolation yield from the crude product. In conclusion, the overall deprotection and isolation yield of **1** was 37% from **2**. The composition analysis of the deoxyribonucleosides of **1** is currently underway.



1) A. D. Mesmaeker, C. Lesueur, M-O. B  v  re, A. Waldner, V. Fritsch, R. M. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2790. 2) R. Iwase, T. Toyama, K. Nishimori, *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids*, **2007**, 26, 1451. 3) R. Iwase, T. Ochikubo, Y. Ohkubo, H. Yajima, et.al., In *The 99th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan*, **2019**, 2PC-065.

[P02-3pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

2021年3月21日(日) 13:20 ~ 14:50 エリア2 (年会オンライン)

[P02-3pm-01] マレイミド修飾 hemoCDの投与による動物体内 COの選択的除去

○野口 大貴¹、毛 齊悦¹、北岸 宏亮¹ (1. 同志社大学)

[P02-3pm-02] 電気化学的手法を用いたラット腸管内におけるインドキシル硫酸排泄動態の解析

○野中 大誠¹、森 優貴¹ (1. 東京薬科大学：病態生理学教室)

[P02-3pm-03] 環境応答性蛍光プローブへの応用を志向した(2-キノリル)アリール類の合成

大庭 亨¹、○加嶋 啓史¹、市川 晋太郎¹、伊藤 智志¹、為末 真吾¹、児玉 豊¹ (1. 宇都宮大学)

[P02-3pm-04] Towards a chemigenetic calcium ion sensor based on an engineered calmodulin and an environmentally sensitive synthetic dye fluorophore

○Peter Wojnicki¹, Kelvin Tsao¹, Yusuke Nasu¹, Takuya Terai¹, Robert Earl Campbell^{1,2} (1. The University of Tokyo, 2. The University of Alberta)

[P02-3pm-05] 細胞核内への送達を目的とした Hoechst骨格含有薬剤の合成と機能

○水谷 美優¹、蒔苗 宏紀¹、西原 達哉¹、田邊 一仁¹ (1. 青山学院大学)[P02-3pm-06] パーフルオロカーボンを含むポリマーナノ粒子型¹⁹F MRI造影剤の開発○小西 祐輝¹、杉原 文徳²、蓑島 維文¹、菊地 和也^{1,2,3} (1. 大阪大学工学研究科、2. 阪大免フロ、3. 大阪大学先導的学際研究機構 量子情報・量子生命研究センター)

[P02-3pm-07] 非天然分岐鎖アミノ酸を含む新規基質ペプチドによるエラストラーゼ活性への影響

○川上 奈織^{1,2}、山脇 裕貴^{1,2}、油布 智規^{1,2}、佐藤 大輔^{1,2}、加藤 珠樹^{1,2} (1. 九州工業大学、2. 大学院生命体工学研究科)

[P02-3pm-08] 生体膜空間を利用した金属ナノ粒子合成

○越山 友美¹、奥市 健太郎¹ (1. 立命館大学)

[P02-3pm-09] ペプチド固定化樹脂を用いた凝集ペプチドの簡便な精製法の確立

○岩田 和也¹、横田 晋一郎、濱田 芳夫¹ (1. 甲南大学)[P02-3pm-10] タンパク質結晶 X線構造解析を目指した PEG修飾 M₁₂L₂₄ 球状錯体ホストの合成○舟見 進吾¹、中間 貴寛¹、藤田 大士²、藤田 誠¹ (1. 東京大学大学院 工学系研究科、2. 京都大学 物質-細胞統合システム拠点(iCeMS))

[P02-3pm-11] エンドウ芽生えを用いるケトンの不斉還元

○東 功¹、小島 秀夫¹ (1. 阪府大院理)

[P02-3pm-12] ジオールのタンナーゼ触媒ガロイル化

○畑山 友希¹、岸 直輝²、小島 秀夫² (1. 阪府大生命環境、2. 阪府大院理)

[P02-3pm-13] アルコールのリパーゼ触媒tert-ブトキシカルボニル化

○岸 直輝¹、小島 秀夫¹ (1. 阪府大院理)[P02-3pm-14] *Cabomba caroliniana*を用いるケトンの不斉還元○吉田 慈那¹、辻 拓馬²、小島 秀夫² (1. 阪府大生命環境、2. 阪府大院理)[P02-3pm-15] システイン残基をアラニン残基に置換した*Desulfovibrio vulgaris* (Miyazaki F)由来アポフラボドキシン変異体の会合状態と FMN結合反応

の解析

○足立 堯¹ (1. 大阪市立大学)

- [P02-3pm-16] 新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) 感染関連因子 Sタンパク-ACE2結合に対する歯磨剤及び洗口剤成分の阻害作用

○柚島 眞里¹、堤 康太¹、栗田 啓¹、西永 英司¹、槻木 恵一² (1. ライオン (株) 研究開発本部 オーラルケア研究所、2. 神奈川歯科大学大学院 歯学研究科 口腔科学講座 環境病理学分野)

- [P02-3pm-17] ケト酸を介したアミド化合物のケモエンザイマティック合成

○松井 大亮¹、平田 佳之²、岩川 晃久¹、若林 香菜子¹、久保 梓¹、豊竹 洋佑¹、若山 守¹、浅野 泰久³ (1. 立命館大学、2. 大阪薬科大学、3. 富山県立大学)

- [P02-3pm-18] プロトポルフィリンを包摂する人工シクロムの一重項酸素発生能

○大島 健太¹、西岡 孝訓¹、中島 洋¹ (1. 阪市大理工)

- [P02-3pm-19] 新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) 感染関連因子 TMPRSS2活性に対する歯磨剤及び洗口剤成分の阻害作用

○牧野 莉帆¹、岩本 拓¹、森下 聡¹、山本 幸夫¹、槻木 恵一² (1. ライオン (株) 研究開発本部 口腔健康科学研究所、2. 神奈川歯科大学大学院 歯学研究科 口腔科学講座 環境病理学分野)

- [P02-3pm-20] ジフェニルホスホネート誘導体を利用したキモトリプシンの活性部位近傍への糖認識分子の導入

○中前 康太郎¹、大河原 輝彦¹、奥出 壱平¹、畔田 博文²、尾山 廣³、小野 慎¹ (1. 金沢工大応化、2. 石川高専、3. 摂南大理工)

- [P02-3pm-21] PARP-1によるDNA修復初期過程におけるDNAに対するW589残基の協同的分子間相互作用の重要性

○根木 滋¹、羽森 真美¹ (1. 同志社女子大学)

- [P02-3pm-22] 鉄コロール錯体を有する再構成ミオグロビンの指向性進化をめざしたハイスループットスクリーニング手法の開発

○竹内 康基¹、加藤 俊介¹、林 高史¹ (1. 大阪大学大学院工学研究科)

- [P02-3pm-23] 分枝アミノ酸アミノトランスフェラーゼの触媒する反応のpH依存性

○林 秀行¹ (1. 大阪医科大学)

- [P02-3pm-24] アミロイドβ初期会合体の構造解析に向けた凝集性C末端断片の自己集合球状錯体への包接

○竹内 絵里奈¹、鈴木 亮人¹、中間 貴寛¹、矢木 真穂²、藤田 大士³、加藤 晃一²、藤田 誠¹ (1. 東京大学大学院工学系研究科、2. 自然科学研究機構 生命創成探究センター、3. 京都大学高等研究院 物質-細胞統合システム拠点)

- [P02-3pm-25] 水和イオン液体を用いたセルラーゼ凝集体の溶解と再構成

○伊藤 杏奈¹、柳澤 峻¹、市田 公美¹、藤田 恭子¹ (1. 東京薬科大学 病態生理学研究室)

- [P02-3pm-26] 異なるオリゴアルギニン鎖長によるウシ胸腺DNAの凝集体形成過程の比較

○山根 李奈¹、羽森 真実¹、根木 滋¹ (1. 同志社女子大薬)

- [P02-3pm-27] ペプチド転移酵素 Sortase AのCa(II)配位部位における金属および配位子置換が酵素反応性に及ぼす影響

○清水 恭子¹、根木 滋¹ (1. 同志社女大薬)

- [P02-3pm-29] 金属置換型GAGA亜鉛フィンガータンパク質の構造・機能評価

○羽森 真美¹、根木 滋¹ (1. 同志社女子大学)

- [P02-3pm-30] X線照射をトリガーとするタンパク質ラベル化法の開発

○田村 千佳¹、日高 綾太¹、西原 達哉¹、田邊 一仁¹ (1. 青山学院大学)

- [P02-3pm-31] タンパク質を包接する $M_{12}L_{24}$ 球状錯体の内部空間の拡張
 ○海老原 梨沙¹、中間 貴寛¹、藤田 大士²、藤田 誠¹ (1. 東京大学大学院 工学系研究科、2. 京都大学 物質-細胞統合システム拠点(iCeMS))
- [P02-3pm-32] 二つの異なるプロテアーゼ検出ユニットを併せもつ分子プローブの開発
 ○石田 星月¹、中村 祐士¹、太田 哲男¹、大江 洋平¹ (1. 同志社大学)
- [P02-3pm-33] FRETを利用した変異原物質を測定するための微生物バイオセンサー
 ○李 星儀¹、野々田 隼人¹、秋元 卓央¹ (1. 東京工科大学)
- [P02-3pm-34] *Streptococcus pneumoniae*の発育抑制効果の検討についての研究
 ○山本 慶輔¹、下野 まゆ²、齋藤 潔^{1,2} (1. 桐蔭横浜大院工、2. 桐蔭横浜大医用工)
- [P02-3pm-35] ^2H , ^{13}C -二重標識 POPCを用いた脂質二重膜における不飽和アシル鎖の配座・配向の固体 NMR解析
 ○安田 貴也¹、梅川 雄一¹、今井 茅希¹、村田 道雄¹、篠田 渉² (1. 大阪大学大学院、2. 名古屋大学大学院)
- [P02-3pm-36] トランスポーターを介したインドキシル硫酸分泌の電気化学的な検出
 ○関戸 美咲¹ (1. 東京薬科大学)

マレイミド修飾 hemoCD の投与による動物体内 CO の選択的除去

(同志社大院理工) ○野口 大貴・毛 齊悦・北岸 宏亮

Selective removal of internal CO in mammals by maleimide-appended hemoCD (*Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Masataka Noguchi, Qiyue Mao, Hiroaki Kitagishi

Carbon monoxide is a by-product of heme metabolism by heme oxygenase-1. However, the biological and physiological functions of CO have not been fully understood. We previously reported a supramolecular complex “hemoCD” as a CO-depleting agent in the blood. In this study, we synthesized Mal-hemoCD having a maleimide functional group for conjugation with serum albumin in blood. The circulation time of Mal-hemoCD and the effect of the CO removal by Mal-hemoCD were studied using mice.

Keywords : Carbon monoxide; hemoprotein; *in vivo*; CO receptor

一酸化炭素(CO)は、生体内においてヘムオキシゲナーゼ(HO)によるヘムの代謝分解の際に副生成物として常に放出されており、様々な生理機能を有することが報告されている。我々はこれまでに極めて高いCO親和性を示す超分子ヘムタンパク質モデル(hemoCD)を用いて、生体内における内因性COの生理機能を模索してきた。hemoCDは分子サイズが小さいため、マウスに投与すると生体内のCOを奪い、直ちに尿中にCO錯体として排出することが確認された¹⁾。本研究ではhemoCDの血中滞留性を延ばすために血清アルブミンと結合可能なマレイミド基をhemoCDに導入したMal-hemoCD (Figure 1)を合成し、Mal-hemoCDの血中滞留性および生体内において内因性COを長期的に除去できるかを検討した。その結果Mal-hemoCDをマウスの腹腔内に投与した場合、hemoCDと同様にCO錯体として尿中に排出することが確認された。また、Mal-hemoCD投与群ではhemoCD投与群に比べて尿中排出量が小さく、HOがより長く活性化されたことを確認した。これらの結果によりMal-hemoCDが長期的に生体内COを除去できることが示唆された。

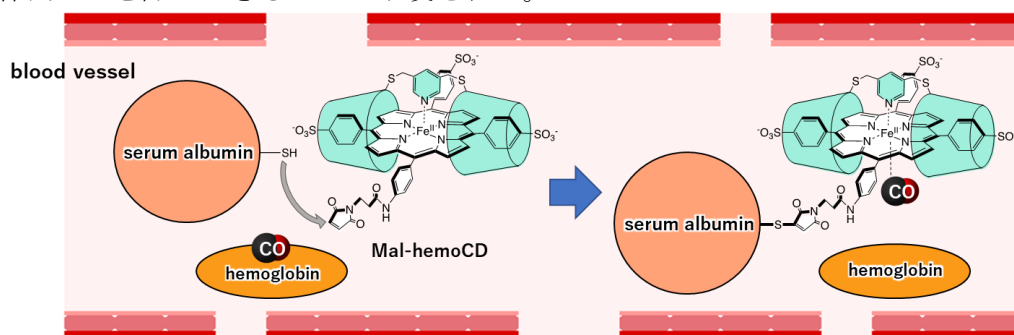


Figure 1. Structure of Mal-hemoCD and its bioconjugation to serum albumin.

1) Kitagishi, H.; Minegishi, S.; Yumura, A.; Negi, S.; Taketani, S.; Amagase, Y.; Mizukawa, Y.; Urushidane, T.; Sugiura, Y.; Kano, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5417–5425.

電気化学的手法を用いたラット腸管内におけるインドキシル硫酸排泄動態の解析

(東薬大薬) ○野中大誠・森優貴・市田公美・藤田恭子

Analysis of indoxyl sulfate excretion in rat intestine using electrochemical method. (Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences) ○Taisei Nonaka Yuki Mori Kimiyoshi Ichida Kyoko Fujita

Indoxyl sulfate is excreted in urine from kidney, but it is not metabolized in renal failure and the serum indoxyl sulfate concentration increases significantly. Recently, some reports have been suggested that the intestinal excretion as another metabolic excretion route of indoxyl sulfate, but the details have not yet been clarified. Therefore, in this study, electrodes were constructed for real-time measurement of the excretory dynamics of indoxyl sulfate in the rat intestine.

Self-assembled monolayer composed by 2-mercaptobenzimidazole was constructed on the gold electrode to detect indoxyl sulfate. The electrode showed a quantitative detection both of indoxyl sulfate and uric acid at different potential. It was expected that a separation detection of uric acid and indoxyl sulfate in rat intestinal secretion.

Keywords ; indoxyl sulfate; transporters ; renal tubules ; real time measurement; electrode

通常インドキシル硫酸は腎臓から尿中に排泄されるが、腎不全では代謝されず血清インドキシル硫酸濃度が顕著に増加する。近年、腎臓以外の代謝排泄経路として腸管に存在するトランスポーターを介した排泄の可能性について報告があるが、詳細はまだ明らかになっていない。腸管におけるインドキシル硫酸排泄の解析は、経時追跡が困難であるなど改善の必要があった。そこで本研究では、電気化学的手法を用いたインドキシル硫酸の排泄動態のリアルタイム測定可能とする電極構築を行い、ラット腸管内での測定を目的とした。

インドキシル硫酸を検出するため、電極上にインドキシル硫酸と電子授受が可能な 2-メルカプトベンゾイミダゾールの自己集積化単分子膜 (SAM) を形成した。先行研究でラット腸管内における尿酸排泄の電気化学的な検出を報告しているが¹、本電極により尿酸とインドキシル硫酸を区別して検出可能か検討した。尿酸を 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ずつ加えサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行うと、+0.3V 付近に濃度変化に応じた電流値変化が確認された (Fig. 1)。同様にインドキシル硫酸を加えながら CV 測定を行うと +0.5V 付近に濃度変化に応じた電流値変化が確認され (Fig. 2)、インドキシル硫酸の濃度変化を尿酸と区別して検出できることを確認した。

[1] K. Fujita, H. Yamada, M. Iijima, K. Ichida, *PLOS ONE*, 14, 1-11 (2019)

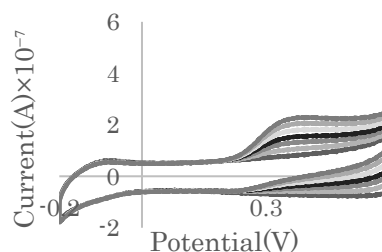


Fig. 1 尿酸の濃度変化に伴う CV の変化

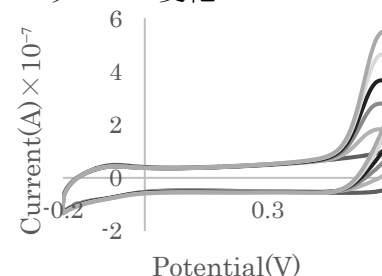


Fig. 2 インドキシル硫酸の濃度変化に伴う CV の変化

Synthesis of (2-quinolyl)aryls for environment-sensitive fluorescent probes

(¹Graduate School of Regional Development and Creativity, Utsunomiya University, ²School of Agriculture, Utsunomiya University, ³Center for Bioscience Research and Education, Utsunomiya University) Toru Oba,¹ Satoshi Kashima,¹ Shintaro Ichikawa,² Satoshi Ito,¹ Shingo Tamesue,¹ Yutaka Kodama³

Keywords: Fluorescent probe; Solvatochromism; Intramolecular charge transfer; Quinoline; Cell imaging

We aim at development of novel environment-sensitive dyes including voltage-sensitive dyes. We prepared the quinolyl aryl scaffolds by Pfitzinger quinoline synthesis. The π -conjugated system was elongated by Sonogashira coupling reaction with 4-ethynyl-*N,N*-dimethylaniline (**1**) or 4-ethynylpyridine hydrochloride (**3**) to yield **1** or **3**. Methylation of the pyridine moiety of **1** and **3** by iodomethane gave amphiphilic dyes **2** and **4**, respectively (**Figure 1a**).

1 and **3** showed the fluorescence maxima at 481 and 470 nm in hexane, and at 681 and 604 nm in THF, respectively, indicating that **1** and **3** have strong fluorescence solvatochromism (**Figure 1b**). The fluorescence spectra of the amphiphilic dyes **2** and **4** reflected voltage changes across the liposomal membranes. In this presentation, we will discuss the photophysical properties of these dyes.

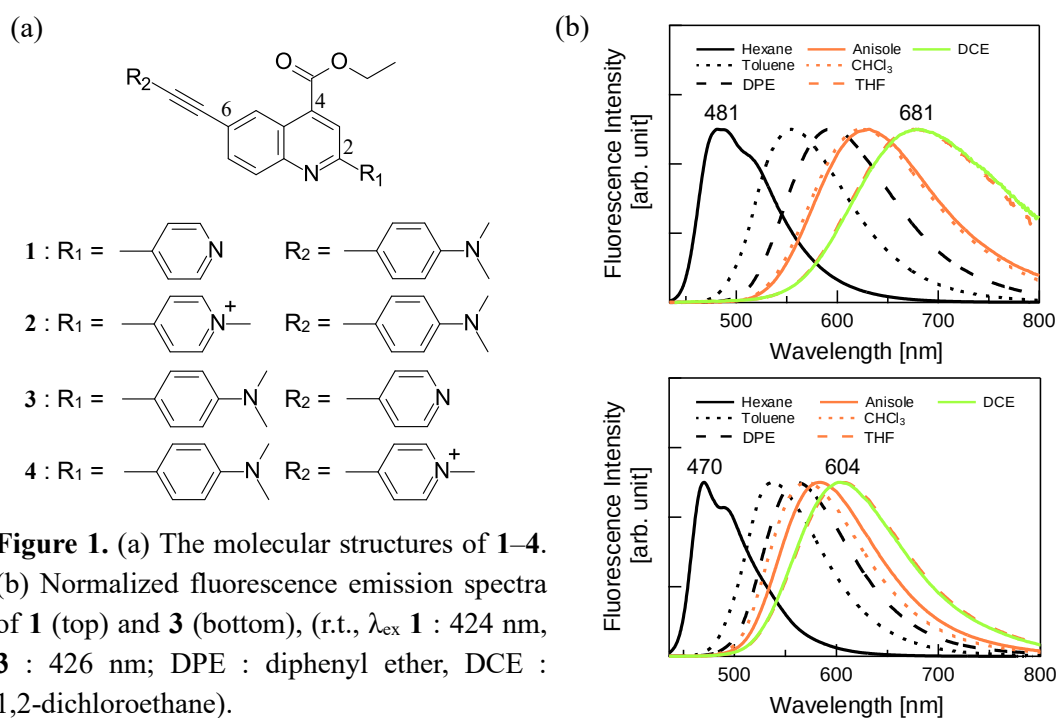


Figure 1. (a) The molecular structures of **1–4**. (b) Normalized fluorescence emission spectra of **1** (top) and **3** (bottom), (r.t., λ_{ex} **1** : 424 nm, **3** : 426 nm; DPE : diphenyl ether, DCE : 1,2-dichloroethane).

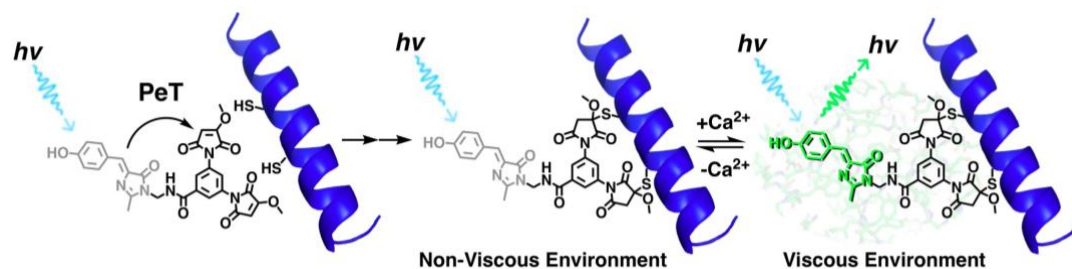
Towards a chemigenetic calcium ion sensor based on an engineered calmodulin and an environmentally sensitive synthetic dye fluorophore

(¹Graduate School of Science, The University of Tokyo, ²Department of Chemistry, The University of Alberta) Peter Wojnicki¹, Kelvin Tsao¹, Yusuke Nasu¹, Takuya Terai¹, Robert Earl Campbell^{1,2}

Keywords: Fluorescence Sensor, Hydroxybenzylidene Imidazolinone, Photoinduced Electron Transfer, Chemigenetics, Calcium Ion

Calcium ions are a ubiquitous messenger within cells, and spatiotemporal imaging of calcium ions within cells and tissue is important to further our understanding of their role within biology. The first-generation calcium ion indicators were entirely organic and composed of a fluorophore covalently linked to a calcium chelator known as BAPTA.² After the discovery of the green fluorescent protein, many new types of purely genetically encoded calcium indicators were designed based on the fusion of a fluorescent protein to calmodulin, a calcium sensing domain.³ To further expand the repertoire, “chemigenetic” calcium indicators have been recently proposed, but their structure and design are still limited.⁴ In this work, we explore a novel chemigenetic calcium indicator design based on a genetically encoded calcium sensing polypeptide and a synthetic dye that undergoes a fluorogenic reaction.

For the polypeptide, we genetically fused calmodulin and M13 calcium sensing domains to an α -helix containing two cysteines. For the dye, an environmentally-sensitive green fluorescent protein (GFP) chromophore analog called hydroxybenzylidene imidazolinone (HBI) was conjugated to a dimaleimide, which will quench the dye's fluorescence by photoinduced electron transfer (PeT) until the dimaleimide has reacted with the polypeptide's dicysteine motif.⁵ In the presence of calcium ions, the M13 peptide and calmodulin will change their conformation to effectively modulate the local environment surrounding the dye and therefore its brightness. Our most recent progress about the dye synthesis, in vitro characterization, and computational validation will be reported.



1) M. Berridge, P. Lipp, M. Bootman, *Nat. Rev. Mol.* **2000**, *1*, 11-21. 2) G. Grynkiewicz, M. Poenie, R. Tsien, *J. Biol. Chem.* **1985**, *260*, 3440-3450. 3) A. Miyawaki, R. Tsien, *Nature* **1997**, *388*, 882-887. 4) A. Abdelfattah, et al., *Science* **2019**, *365*, 699-704 5) Y. Chen, K. Tsao, J. Keillor, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13785-13788.

細胞核内への送達を目的とした Hoechst 骨格含有薬剤の合成と機能

(青山学院大学¹) ○水谷 美優¹・蒔苗 宏紀¹・西原 達哉¹・田邊 一仁¹

Synthesis of drugs with Hoechst unit and their delivery to cell nucleus (¹Aoyama Gakuin University) ○Miu Mizutani¹, Hiroki Makanai¹, Tatsuya Nishihara¹, Kazuhito Tanabe¹

The cell nucleus performs an important life-supporting function for the cell: the storage and transmission of genetic information. Therefore, a molecular system that targets DNA in cell nucleus have a significant impact on the cell survival. In this study, we focused on nuclear-transferable Hoechst molecules to establish a delivery system of drugs to the cell nucleus and constructed a molecular system to prepare drugs with Hoechst unit by Huisgen reaction.

Herein, we designed boron compounds and Gd complexes bearing Hoechst units, which can be applied to BNCT or NCT. We expected that these molecules act as high-performance anticancer agents under neutron irradiation conditions, because these drugs accumulate in the cell nucleus. We prepared Hoechst molecule bearing acetylene unit (Alkyne-Hoechst) to prepare cell nucleus-targeting drugs. At present, Huisgen reaction of Alkyne-Hoechst is in progress.

Keywords : Hoechst Molecules; Cell Nucleus; Drug Delivery

細胞核には細胞の設計図である遺伝子 DNA が格納されており、遺伝情報の保存と伝達という細胞にとって重要な生命維持機能がはたらいっている。したがって、核内に薬剤を送達できれば、遺伝情報を標的として、細胞に大きな影響を与えることが可能な分子システムを構築できる。

本研究では、ホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) や中性子捕捉療法 (NCT) で活用可能な薬剤の設計を目指し、核内の DNA を標的とした治療薬の創出を目指した。具体的には、核移行性の Hoechst 分子に注目し、同化合物に Huisgen 反応により薬剤機能を付与する反応系の構築を検討した。薬剤機能を持つ分子としては、ホウ素化合物および Gd 錯体を用いることを想定し、これにより BNCT および NCT への応用を期待した。すなわち、これら薬剤を核内へ集積させることにより、中性子線照射下で DNA にダメージを直接与え、高い抗がん効果を得ることを目的とした。

現在までに、末端アセチレンを導入した Hoechst 分子、Alkyne-Hoechst の合成を終えており、現在、アジド基を導入したホウ素化合物および Gd 錯体との Huisgen 反応の検討を行っている。

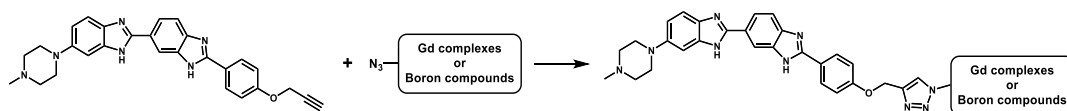


Figure 1. Huisgen reaction of Alkyne-Hoechst

パーフルオロカーบอนを内包したポリマーナノ粒子型 ^{19}F MRI 造影剤の開発

(阪大院工¹・阪大免フロ²・量子情報・量子生命研究センター³) ○小西祐輝¹・杉原文徳²・蓑島維文¹・菊地和也^{1,2,3}

(¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Immunology Frontier Research Center, Osaka University, ³Quantum Information and Quantum Biology Division, Osaka University) ○Yuki Konishi,¹ Fuminori Sugihara,² Masafumi Minoshima,¹ Kazuya Kikuchi^{1,2,3}

^{19}F MRI is a powerful method in molecular imaging because it has favorable NMR properties in 100% natural abundance of ^{19}F , high NMR sensitivity, and no endogenous background signal in animal bodies. Therefore, ^{19}F MRI contrast agents are attracting in vivo imaging tools for tracking specific cells and imaging enzyme activities in deep tissues. We have developed a perfluorocarbon-encapsulated silica nanoparticle as a contrast agent that enabled sensitive detection by ^{19}F MRI in vivo¹⁾. However, ^{19}F MRI signals of silica nanoparticles remained in liver and spleen for a long time after intravenous injection in mice. This indicates the accumulation of the injected nanoparticles in these tissues. We here developed a perfluorocarbon-encapsulated polymer nanoparticle as a new ^{19}F MRI contrast agent whose signals are able to be cleared from a body. The nanoparticles were prepared by living radical polymerization on perfluorocarbon nanoemulsions. In this presentation, the characterizations and in vivo ^{19}F MRI results of the polymer nanoparticles will be discussed.

Keywords : MRI; Perfluorocarbon; Polymer Nanoparticle

^{19}F MRI は生体内にほとんど存在しない ^{19}F を観測核種とした核磁気共鳴イメージング法であり、分子イメージングにおいて有用なツールである。 ^{19}F MRI 造影剤は内在性バックグラウンドシグナルの影響を受けず、造影剤の局在を選択的にイメージングすることができるため、特定の細胞や酵素活性を追跡するのに非常に適している。我々はこれまでに ^{19}F MRI 造影剤としてパーフルオロカーボン内包シリカナノ粒子を開発してきた¹⁾。このシリカナノ粒子は生体内でも高い感度を示し、造影剤の局在を ^{19}F MRI によって検出することが可能であった。しかし、この粒子をマウスに投与すると、肝臓や脾臓といった臓器からの ^{19}F MR シグナルが長期に観察され、ナノ粒子が体内で蓄積していると考えられた。

そこで本研究では、長期間にわたる体内への蓄積を抑制するため、パーフルオロカーบอนを内包したミセルの表面に、ソフトな材料であるポリマーで被覆したナノ粒子型の ^{19}F MRI 造影剤を開発した。ナノエマルジョン作製後、表面上でリビングラジカル重合を行い、ポリマーナノ粒子を作製した。本発表では、ポリマーナノ粒子の物性および ^{19}F MRI によるマウス体内における動態評価について報告する。

1) H. Matsushita, S. Mizukami, F. Sugihara, Y. Nakanishi, Y. Yoshioka and K. Kikuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 1008.

非天然分岐鎖アミノ酸を含む新規基質ペプチドによるエラスターゼ活性への影響

(九工大生命体工) ○川上 奈織・山脇 裕貴・油布 智規・佐藤 大輔・加藤 珠樹

The Effect of Novel Substrate Peptides Containing Nonnatural Branched Chain Amino Acids on Elastase Activity (*Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology*) ○Nao Kawakami, Yuuki Yamawaki, Tomoki Yufu, Daisuke Sato, Tamaki Kato

The detection of protease activity using the reaction specificity to the substrate peptide is expected to be used not only for biochemical applications but also for medical applications. Although 20 natural amino acids are generally used in studies of substrate specificity, studies using non-natural amino acids will provide information on the reaction specificity (selectivity) of a wider range of individual proteases, which will allow us to find better substrates and inhibitors.

Last year, we examined the cleavage activity of chymotrypsin using a peptide containing the unnatural branched-chain amino acid AEH(2-amino-4-ethylhexanoic acid), and found that the activity was lower than that of the peptide containing the natural branched-chain amino acid (Leu). Since chymotrypsin also cleaves peptides containing cyclohexylalanine, we expected that chymotrypsin would also cleave peptides containing AEH, but the results were different. It suggests that the side chain of AEH does not extend upward like cyclohexylalanine, but rather spreads horizontally. To investigate the effect of AEH, we measured the elastase activity to the substrate peptide containing AEH, and investigated the correlation between the structure of the amino acid residues and the activity.

Keywords : *Peptide, Newly Synthetic Amino Acid, Fluorescence, Protease Activity, Elastase*

基質ペプチドへの反応特異性を利用したプロテアーゼ活性検出は、生化学的利用のみならず医療現場への応用も期待される。基質特異性を調べる研究では一般的に 20 種類の天然アミノ酸が用いられているが、非天然アミノ酸を用いた研究により、より広く個別のプロテアーゼの反応特異性（選択性）情報が得られ、より良い基質や阻害剤を見出すことができると考えられる。

一昨年、非天然分岐鎖アミノ酸 AEH(2-アミノ-4-エチルヘキサン酸)を導入したペプチドを用いてキモトリプシンの切断活性を調べたところ、天然分岐鎖アミノ酸(Leu)を導入したものよりも活性が低いという結果が得られた。キモトリプシンはシクロヘキシルアラニンを導入したペプチドも切断するため部分構造である AEH を含むペプチドも切断すると予想していたが結果は異なったため、AEH の側鎖はシクロヘキシルアラニンのように上には伸びず、横に広がる構造をしていると考えられる。エラスターゼは一般に小型の側鎖を持つアミノ酸に特異性が高いが、側鎖が横に広がる AEH はこの特異性に対してどう作用するかを調べるため、これを導入した基質ペプチドに対するエラスターゼ活性を測定し、アミノ酸残基の構造と活性の相関について調べた。

生体膜空間を利用した金属ナノ粒子合成

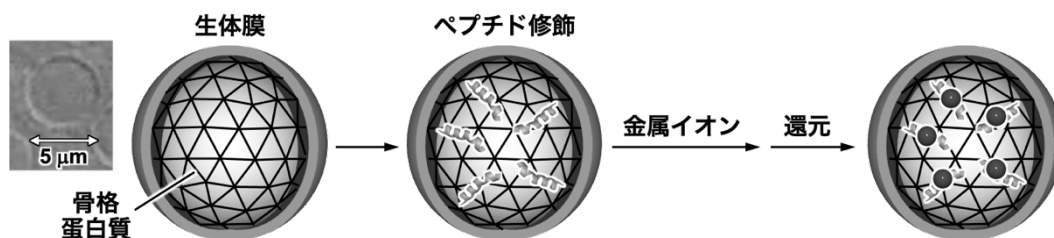
(立命館大院生命科学) ○越山 友美・奥市健太郎

Synthesis of Metal Nanoparticles in Biomembrane Space (*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Tomomi Koshiyama, Kentaro Okuichi

The application of metal nanoparticles has attracted attention in recent years because it leads to the development of biocomposites such as artificial enzymes, imaging, and drug transporters. In this study, we worked on the synthesis of metal nanoparticles such as Au and Pt using the internal space of biological membranes. When gold ions and sodium borohydride were added to the biological membrane, the color changed to purplish red, and the formation of Au nanoparticles was confirmed from the absorption spectrum.

Keywords : Biomembrane; Metal nanoparticles

様々な物性を示す金属ナノ粒子のバイオテクノロジーへの応用は、人工酵素、イメージング、放出制御可能な薬物輸送体などのバイオ複合材料の開発に繋がるため、近年注目を集めている。これまでに、高い水中分散性と生体親和性を有する蛋白質やベシクルなどの生体分子の特異な空間を利用した金属ナノ粒子の合成法が多数報告されている。しかしながら、金属ナノ粒子の物性制御において重要である、粒子の単分散性・形状・表面状態などの自在制御は依然として難しい。そこで、金属ナノ粒子の新たな合成場として「生体膜」に着目した。生体膜は、ベシクルとは異なり膜内部表面にメッシュ状骨格蛋白質が存在し、かつ、均一性の高いマイクロサイズの空間を有する。本研究では、温和な条件下、均一なナノ粒子の結晶成長を促進する金属結合性ペプチドを骨格蛋白質に修飾した生体膜を用いた金属ナノ粒子合成を試みた(下図)。まずは、金ナノ粒子の精密合成を目指し、金結合性ペプチドを固相合成し、骨格蛋白質のアミノ酸残基へ化学修飾した。ペプチド修飾した生体膜へ金イオン源と還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを添加したところ、溶液が赤紫色に変化し、吸収スペクトルでは 520 nm 付近に表面プラズモン吸収由来のピークが観察され、金ナノ粒子の形成が確認された。加えて、ペプチドの有無により表面プラズモン吸収に違いが見られ、粒子サイズが異なることが示唆された。



ペプチド固定化樹脂を用いた凝集ペプチドの簡便な精製法の確立

(甲南大学 FIRST) ○岩田 和也・横田 晋一郎・濱田 芳男・臼井 健二

Development of an Easy-Handling Method for Purification of Aggregating Peptides.⁽¹⁾*Faculty of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University*

○Kazuya Iwata, Shin-ichiro Yokota, Yoshio Hamada, Kenji Usui

Amyloid beta peptides(Aβs) have been investigated in various fields such as medical and materials. Aβ related studies require to supply purified Aβs sufficiently. However Aβs are difficult to synthesize chemically with high yields because of aggregation in purification processes. We demonstrated novel purification processes for Aβ(1-40) using HMBA (4-hydroxymethyl benzamide) resin. Our method offers easier synthesis, reduction, cleavage and purification and provides higher yields of Aβ(1-40) than the previous standard processes. Our method would be applicable to synthesis of other easily-oxidized and/or aggregating sequences and contribute to various fields using “difficult sequence” peptides.

Keywords : *Amyloid β peptide; Purification; Aggregating peptide; Monomerization*

近年、アルツハイマー病などのアミロイド疾患に関与するとされるアミロイドペプチドの研究が盛んに行われている。さらに、アミロイドペプチドが形成する線維は規則性が高く熱力学的に安定な構造を持つことから材料分野への応用も期待されている。アミロイドペプチドは精製時の凝集による低収率が原因で研究における十分な量のペプチドの供給が難しく、研究を進める上での障害となっている¹⁾。そこで本研究では、Aβ(1-40)を題材に精製の直前にペプチドを樹脂から切り出し、モノマー状態を維持しながら精製を行う高収率な手法を確立した。また本研究では合成中に酸化したペプチド中のメチオニンの還元手法も確立し、さらなる高収率化も試みた。まず、水酸化ナトリウム水溶液によって簡便に切断でき、モノマー状態¹⁾のままペプチドを遊離することができる HMBA(4-(Hydroxymethyl)benzoic acid)樹脂を選択して通常の Fmoc 固相法により Aβ(1-40)を合成した²⁾。次に脱保護したペプチドに対しジメチルスルフィド、ヨウ化アンモニウム、メルカプト酢酸を使用したメチオニン酸化物の還元を行った³⁾。その後、精製の直前にペプチドを樹脂から遊離することで、モノマー状態を維持しながら精製を行う手法を確立した。従来法で合成された Aβ(1-40)の精製も試みたが、メチオニン酸化やオリゴマー化に由来すると思われる複数のピークが確認された。また本法で遊離させた Aβ(1-40)の状態をアミロイド蛍光指示薬の ThT を用いて評価したところ、線維化したサンプルと比較して著しく低かったことから、遊離した Aβ(1-40)がモノマー状態を維持していると示唆された。以上の結果から、ペプチド固定化樹脂を用いる本法は従来法よりも高収率で Aβ(1-40)を回収することができた。本法はアミロイドペプチド以外の合成が難しい配列の合成、精製への適用も期待できる。

1) K.Usui et al, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 18563-18568(2009) 2) K. Usui et al, *Processes*, **8**, 464(2020)

3) M. Vilaseca et al, *Tetrahedron*, **54**, 15273-15286(1998)

タンパク質結晶 X 線構造解析を目指した PEG 修飾 $M_{12}L_{24}$ 球状錯体ホストの合成

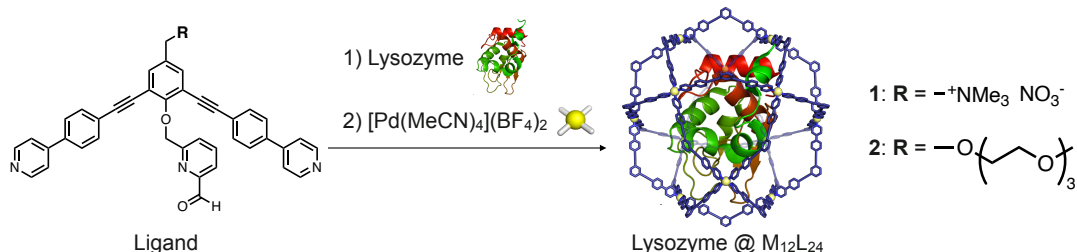
(東大院工¹・京大 iCeMS²) ○舟見進吾¹・中間貴寛¹・藤田大士²・藤田誠¹

Synthesis of a PEG-coated $M_{12}L_{24}$ host cage toward crystal X-ray analysis of protein structures (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University) ○Shingo Funami,¹ Takahiro Nakama,¹ Daishi Fujita,² Makoto Fujita¹

Single crystal X-ray analysis is one of the most powerful methods for protein structure determination, but it requires extensive screening for obtaining a protein crystal. We previously developed a method to encapsulate a protein into an $M_{12}L_{24}$ spherical complex that forms through the self-assembly of bent bis(pyridine) ligand **1** and Pd(II) ions. This method would allow for the crystallization of various proteins under a fixed condition. In this study, we constructed an $M_{12}L_{24}$ cage coated with polyethylene glycol (PEG) chains with the aim of developing the protein structure analysis utilizing the encapsulation within a confined $M_{12}L_{24}$ space. To improve the crystallinity of a polycationic $M_{12}L_{24}$ cage, ligand **2** was synthesized by introducing an uncharged PEG as a hydrophilic group instead of a cationic trimethylammonium group. Lysozyme was encapsulated into an $M_{12}L_{24}$ cage through the ligation with ligand **2** and the metal complexation in a one-pot manner, which was confirmed by ¹H DOSY NMR.

Keywords : Protein crystallization; Protein encapsulation; $M_{12}L_{24}$ spherical complex; Single crystal X-ray structure analysis; Polyethylene glycol (PEG)

単結晶 X 線構造解析は、最も強力なタンパク質の立体構造決定手法の一つだが、タンパク結晶化には膨大な条件検討が必要とされてきた。当研究室では、折れ線型配位子 **1** と Pd(II)イオンとの自己組織化により形成する $M_{12}L_{24}$ 球状錯体の一義空間にタンパク質を包接する手法を開発した^{1,2)}。この人工ホストへの空間捕捉により、タンパクの種類に依存しない、画一的な条件でタンパク結晶を作成できると期待される。本研究では、 $M_{12}L_{24}$ 錯体への包接を用いたタンパク結晶構造解析法の開発を目指し、新たなポリエチレングリコール(PEG)修飾 $M_{12}L_{24}$ ケージを合成した。親水基としてカチオンの代わりに非電荷の PEG 基を導入した配位子 **2** を合成し、ポリカチオンである $M_{12}L_{24}$ 錯体の結晶性の向上を試みた。配位子 **2** とリゾチームの接合、錯形成をワンポットで行い、¹H DOSY NMR によりリゾチームの包接を確認した。



1) Fujita, D. *et al. Nat. Commun.* **3**, 1093 (2012).

2) Suzuki, R., Fujita, D., Fujita, M. 日本化学会第 99 春季年会, 1G3-49 (2019).

Asymmetric Reduction of Ketones Using *Pisum Sativum* Sprouts

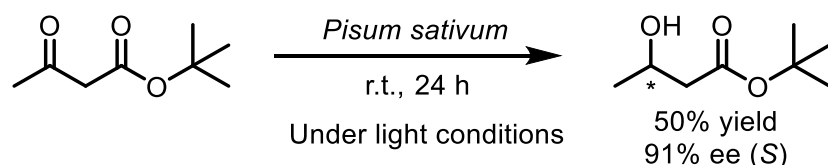
(Graduate School of Science, Osaka Prefecture University) ○Ko Azuma, Hideo Kojima

Keywords: *Pisum Sativum* Sprouts; Ketones; Asymmetric Reduction

Optically active alcohols are important chiral starting materials for preparing pharmaceuticals and agrochemicals. Asymmetric reduction is one of useful methods of obtaining optically active alcohols. We have been studying the asymmetric reduction of prochiral ketones using plant cells of species such as *Nicotiana tabacum*¹ and *Arabidopsis thaliana*² as biocatalysts. Germinated plants have also been used as biocatalysts for asymmetric reduction of ketones.³ *Pisum sativum* is an annual plant in the family Fabaceae which is grown worldwide and its sprouts are utilized as foods. Previously, it was reported that the reduction of ketones using sprouted *Pisum sativum* proceeded enantioselectively under dark conditions.⁴ In this study, we have investigated asymmetric reduction of ketones using *Pisum sativum* sprouts under illumination of light.

Sprouted plant, *Pisum sativum*, (200 mg) was added to the solution (5 mL) of ketone (0.65 mg/mL) in H₂O. The reaction was carried out at room temperature under dark or illumination (fluorescent light, 4500 lux) conditions for 24 hours. After extraction with diethyl ether, the resulting solution was analyzed by GC.

For example, *tert*-butyl 3-oxobutanotate was converted into *tert*-butyl (3*S*)-3-hydroxybutanoate in 17% yield and 85% ee under dark conditions. Under light conditions, we found that both of the yield and ee increased in 50% and 91%, respectively. In this lecture, we will present the experimental details.



1) H. Kojima, A. Okada, S. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 7079.

2) S. Takeda, Y. Ogata, H. Kojima, A. Okada, Y. Uranishi, *Plant Biotechnol.* **2011**, 28, 77.

3) a) K. Matsuo, S. Kawabe, Y. Tokuda, T. Eguchi, R. Yamanaka, K. Nakamura, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 7804. b) M. Mohammadi, M. Yousefi, Z. Habibi, *Biocatal. Biotrans.* **2011**, 29, 328.

4) J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, *Synthesis* **2009**, 1881.

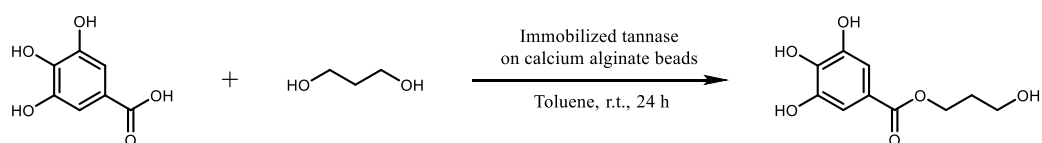
Tannase-Catalyzed Galloylation of Diols

(¹College of Life, Environment, and Advanced Sciences, Osaka Prefecture University, ²Graduate School of Science, Osaka Prefecture University) ○Yuki Hatayama,¹ Naoki Kishi,² Hideo Kojima²

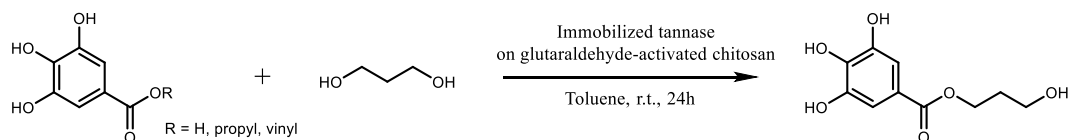
Keywords: Diols; Tannase; Galloylation

Tannase, which catalyzes the hydrolysis of the gallic acid esters like tannins to the corresponding alcohols and gallic acid,¹ has been utilized as an enzyme for food processing in the beverage industry.² However, practical enzymatic galloylation of alcohols using tannase is less focus in previous studies. We have investigated the enzymatic galloylation of diols in organic solvent using immobilized tannase. Gallic acid esters are useful as antioxidants. Now, we will report that galloylation of diols with galloyl donors in the presence of immobilized tannase proceeded to afford the corresponding gallic acid monoesters.

Thus, the reaction of 1,3-propanediol with gallic acid in the presence of tannase, which was immobilized on calcium alginate beads, in toluene for 24 h at room temperature gave the corresponding monoester in 7% yield (from its ¹H NMR spectrum).



With the use of tannase immobilized on glutaraldehyde-activated chitosan, the yield of monoester decreased to 2%. In the case of the reaction using propyl gallate instead of gallic acid, the monoester was obtained in 14% yield. Furthermore, with the use of vinyl gallate, the yield increased to 32%.



1) S. Dhiman, G. Mukherjee, A. K. Singh, *International Microbiol.* **2018**, 21, 175.

2) M. F. Ramadan In *Enzymes IN Food Biotechnology: Production, Applications, and Future Prospects*; K. Mohammed Ed., Elsevier: 2019; cp. 24, pp. 419-432.

Lipase-Catalyzed *tert*-Butoxycarbonylation of Alcohols

(Graduate School of Science, Osaka Prefecture University) ○Naoki Kishi, Hideo Kojima

Keywords: Lipase; Alcohols; *tert*-Butoxycarbonylation

Protection of functional groups are very important in multistep organic synthesis. The *tert*-butoxycarbonyl (Boc) group has been used as a protecting group for alcohols because carbonates are generally more stable against a wide range of nucleophiles under basic conditions than esters. The *tert*-butoxycarbonylation of alcohols is typically accomplished using di-*tert*-butyl dicarbonate (Boc₂O) in the presence of catalysts such as CeCl₃, V(O)(OTf)₂, Zn(OAc)₂, and BiCl₃.

Recently, enzymatic protecting techniques have increased importance in promoting green sustainable chemistry. We have previously developed the lipase-catalyzed *tert*-butoxycarbonylation of primary alcohols using Boc₂O.¹ In this research, we have investigated the scope of lipase-catalyzed O-Boc protection.

We examined the use of various reagents for *tert*-butoxycarbonylation of alcohols. The reaction of benzyl alcohol with *tert*-butyl phenyl carbonate was carried out in the presence of lipases such as *Burkholderia cepacia* lipase, *Candida antarctica* lipase B (CAL-B), and *Candida rugosa* lipase in hexane at 40°C for 72 h (Table 1). These results confirmed that *Candida rugosa* lipase catalyzed O-Boc protection of benzyl alcohol (Entries 1-3). When the reaction was carried out in toluene or *tert*-butyl methyl ether instead of hexane under similar conditions, the yield of *tert*-butyl benzyl carbonate decreased to 8% or 0.4%, respectively (Entries 4 and 5).

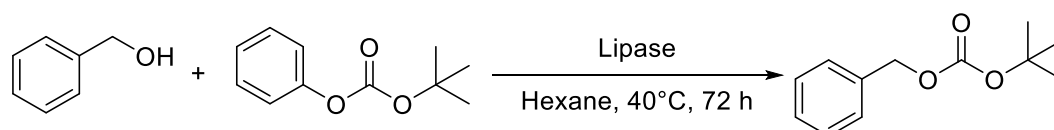


Table 1. Reaction of benzyl alcohol with *tert*-butyl phenyl carbonate in the presence of lipase.

Entry	Lipase	Solvent	Yield (%) ^{a)}
1	<i>Burkholderia cepacia</i> lipase	Hexane	-
2	CAL-B	Hexane	-
3	<i>Candida rugosa</i> lipase	Hexane	16
4	<i>Candida rugosa</i> lipase	Toluene	8
5	<i>Candida rugosa</i> lipase	<i>tert</i> -Butyl methyl ether	0.4

a) Determined by gas chromatography.

1) N. Kishi, H. Kojima, *ChemistrySelect* **2019**, 4, 9570.

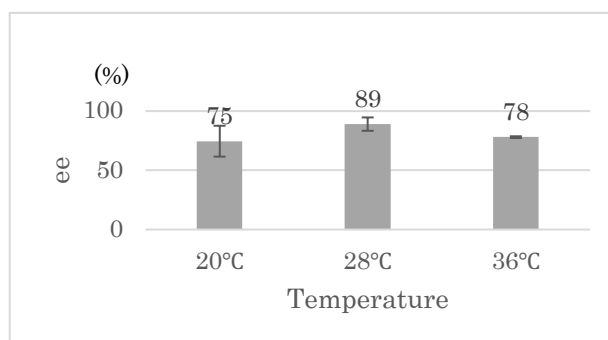
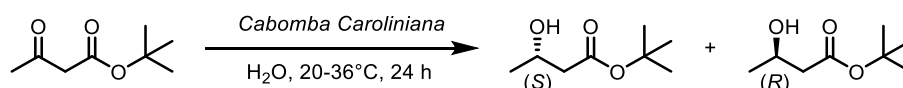
Asymmetric Reduction of Ketones Using *Cabomba Caroliniana*

(¹College of Life, Environment, and Advanced Sciences, Osaka Prefecture University,
²Graduate School of Science, Osaka Prefecture University) ○Jina Yoshida,¹ Takuma Tsuji,²
 Hideo Kojima²

Keywords: *Cabomba Caroliniana*; Ketones; Asymmetric Reduction

Optically active alcohols are important chiral starting materials for preparing pharmaceuticals and agrochemicals. Biotransformation can be used as an environmentally benign tool for obtaining optically active alcohols. We have been studying the asymmetric reduction of prochiral ketones using terrestrial plant cells as biocatalysts.¹ We have revealed that the yields and enantiomeric excess (ee) values of the reactions are closely related to photosynthetic activities of the cells. We focused on aquatic plant cells whose photosynthetic environments are different from those of terrestrial plant cells. *Cabomba caroliniana* is one of submerged perennial aquarium plants growing in freshwater. There are some papers on growth and photosynthetic metabolism of *Cabomba caroliniana*.² We investigated the asymmetric ketone reduction using *Cabomba caroliniana* as a biocatalyst.

Aquatic plant, *Cabomba Caroliniana*, (200 mg) was added to the solution (5 mL) of ketone (0.65 mg/mL) in H₂O. The reaction was carried out at 20°C, 28°C, and 36°C under illumination (fluorescent light, 3000 lux) for 24 hours. For example, in the case of *tert*-butyl 3-oxobutanotate was converted into *tert*-butyl (3*S*)-3-hydroxybutanoate in 89% ee at 28°C. At 20°C and 36°C, the ee decreased.



1) a) H. Kojima, A. Okada, S. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 7079. b) S. Takeda, Y. Ogata, H. Kojima, A. Okada, Y. Uranishi, *Plant Biotechnol.* **2011**, 28, 77.

2) a) W. Huang, H. Shao, W. Li, H. Jiang, Y. Chen, *Aquatic Botany* **2017**, 140, 69. b) W. Huang, H. Shao, S. Zhou, Q. Zhou, W. Li, W. Xing, *Ecotoxicol. Environ. Safety* **2017**, 144, 88.

システイン残基をアラニン残基に置換した *Desulfovibrio vulgaris* (Miyazaki F)由来アポフラボドキシン変異体の会合状態と FMN 結合反応の解析

(阪市大院工) ○足立 堯・中西 猛・北村 昌也

Analysis of dimer formation and FMN-binding reaction of apoflavodoxin cysteine mutants from *Desulfovibrio vulgaris* (Miyazaki F) (*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Takashi Adachi, Takeshi Nakanishi, Masaya Kitamura

Flavodoxin (Fld) of *Pseudomonas aeruginosa* that binds FMN as a cofactor is monomeric protein containing only one free cysteine residue while apoFld, which dissociated FMN, forms dimer. C101A didn't form dimer and lost FMN-binding ability. It is suggested that Fld of *P. aeruginosa* forms dimer by an intermolecular disulfide bond and the cysteine residue is also important for FMN-binding. Fld of *Desulfovibrio vulgaris* (Miyazaki F) has five free cysteine residues and apoFld of *D. vulgaris* (Miyazaki F) forms dimer as well as Fld of *P. aeruginosa*. So, we assumed that a particular cysteine residue is involved in dimer formation. In this study, we obtained five Fld mutants, C47A, C57A, C90A, C93A, and C102A, and analyzed dimer formation and FMN-binding ability. Dimer formation was observed in all the mutants by gel filtration chromatography. In the presence of dithiothreitol, the amount of dimer was decreased. We considered that the dimer of Fld of *D. vulgaris* (Miyazaki F) forms dimer randomly through an intermolecular disulfide bond unlike Fld of *P. aeruginosa*. On the other hand, we determined the dissociation equilibrium constant (K_d) of WT and mutants by fluorescence titration. K_d of C47A and C57A was similar to WT while that of C90A, C93A, and C102A was slightly larger than that of WT. We considered that cysteine residues at positions 90, 93, and 102 in Fld of *D. vulgaris* (Miyazaki F) are involved in FMN-binding ability.

Keywords : FMN, flavodoxin

Pseudomonas aeruginosa 由来フラボドキシン (Fld) は FMN を結合していれば溶液中で単量体であるが、FMN を解離させると二量体を形成する。この Fld に 1 つだけ存在する Cys 残基を Ala 残基に置換した変異体 C101A は二量体を形成しないことから、分子間でジスルフィド結合し二量体を形成すると考えた。また、この変異体は FMN を結合しないことから、この Cys 残基は補因子結合にも重要であると考えた。一方で、*Desulfovibrio vulgaris* (Miyazaki F)由来 Fld にはフリーの Cys 残基が 5 つ存在している。この Fld も FMN を解離させると二量体を形成するので、*P. aeruginosa* 由来 Fld と同様、特定の Cys 残基が二量体形成に関与していると考えた。そこで本研究では、*D. vulgaris* (Miyazaki F) 由来 Fld の Cys 残基を Ala 残基に置換した変異体 5 種 (C47A、C57A、C90A、C93A、C102A) を作製し、それらの二量体形成および FMN 結合能の解析を行ったので報告する。

ゲルろ過クロマトグラフィーにより、5 種の変異体すべてで二量体の形成を観察した。ジチオトレイトール存在下では、二量体のピークが減少した。このことから、*D. vulgaris* (Miyazaki F)由来 Fld の二量体は *P. aeruginosa* 由来 Fld の場合と異なりランダムにジスルフィド結合を形成していると考えた。一方、変異体の解離平衡定数(K_d)を蛍光滴定によって決定したところ、C47A、C57A は野生型と同程度であったが、C90A、C93A、C102A はやや大きな値となった。このことから、*D. vulgaris* (Miyazaki F)由来 Fld の 90、93、102 番目の Cys 残基は、FMN 結合能に関係すると考えた。

新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) 感染関連因子 S タンパク-ACE2 結合に対する歯磨剤及び洗口剤成分の阻害作用

(ライオン (株) 研究開発本部 オーラルケア研究所¹、神奈川歯科大学大学院 歯学研究科 口腔科学講座 環境病理学分野²) ○柚島 眞里¹、堤 康太¹、栗田 啓¹、西永 英司¹、槻木 恵一²

Inhibitory effects of toothpaste and mouthwash ingredients on the interaction between S-protein of SARS-CoV-2 and ACE2(¹Oral Care Research Laboratories, Research & Development Headquarters, Lion Corporation, ²Division of Environmental Pathology, Department of Oral Science, Kanagawa Dental University) ○Mari Yutori¹, Kota Tsutsumi¹, Kei Kurita¹, Eiji Nishinaga¹, Keiichi Tsukinoki²

Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2) enters host cells when the viral spike protein (S-protein) is cleaved by the transmembrane protease serine 2 (TMPRSS2) after binding to the host angiotensin-converting enzyme 2 (ACE2). Since ACE2 and TMPRSS2 are expressed in the mucosa of the tongue and gingiva¹⁾, the oral cavity seems to be one of the entry points for SARS-CoV-2. This study aimed to explore the role of oral care in preventing SARS-CoV-2 infection. We evaluated the inhibitory effects of toothpaste and mouthwash ingredients on the interaction between S-protein and ACE2 using enzyme-linked immunosorbent assay. The results showed that some ingredients, including sodium tetradecene sulfonate, sodium methyl lauroyl taurate, and sodium dodecyl sulfate, inhibited the interaction between S-protein and ACE2. Our findings suggest that daily oral care is important for preventing SARS-CoV-2 infection.

Keywords : SARS-CoV-2; infection prevention; oral care; toothpaste and mouthwash; ACE2

新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) は、ウイルスの S タンパクが宿主のアンギオテンシン変換酵素II (ACE2) に結合した後、宿主のII型膜貫通型セリンプロテアーゼ (TMPRSS2) の活性化を介して細胞内へ侵入する。口腔粘膜 (歯肉・舌) には ACE2 及び TMPRSS2 が発現しており、感染経路の1つとして考えられる。新型コロナウイルス感染リスク低下へのオーラルケアの寄与を明らかにするため、本研究では歯磨剤及び洗口剤に含まれる各成分の S タンパク-ACE2 結合阻害作用について ELISA 法を用いて評価した。その結果、テトラデセンルホン酸 Na、ラウロイルメチルタウリン Na、ラウリル硫酸 Na 等の成分に S タンパク-ACE2 結合阻害作用があることを見出した。本結果より、新型コロナウイルス感染予防において日々のオーラルケアの重要性が示唆された。

キーワード : 新型コロナウイルス、感染予防、オーラルケア、歯磨剤・洗口剤、ACE2

1) Sakaguchi W *et al.*, *Int J Mol Sci.* **2020**, *21*, 6000.

ケト酸を介したアミド化合物のケモエンザイマティック合成

(立命館大院生命¹・大薬大薬²・富県大工³) 松井大亮¹、平田佳之²、岩川晃久¹、若林香菜子¹、久保梓¹、豊竹洋佑¹、若山守¹、浅野泰久³

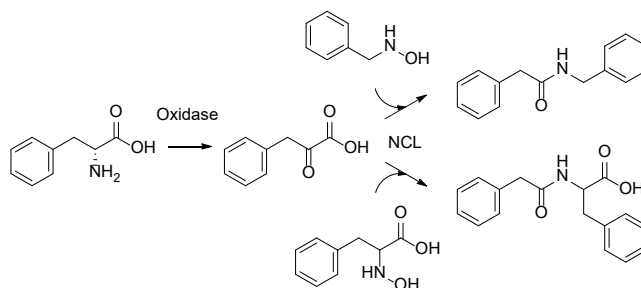
Chemoenzymatic amide bond formation via keto-acid intermediates

(¹Graduate School of Life Science, Ritsumeikan University, ²Osaka University of Pharmaceutical Sciences, ³Biotechnology Research Center and Department of Biotechnology, Toyama Prefectural University) ○Daisuke Matsui,¹ Yoshiyuki Hirata,² Akihisa Iwakawa,¹ Kanako Wakabayashi,¹ Azusa Kubo,¹ Yosuke Toyotake,¹ Mamoru Wakayama,¹ Yasuhisa Asano³

We demonstrated a synthesis method for diverse amide compounds by the combination of amino acid oxidase, which catalyzes the oxidative deamination of amino acids to yield α -keto acids, ammonia, and hydrogen peroxide, and native chemical ligation (NCL). D-Phenylalanine was converted to phenylpyruvic acid by recombinant pig D-amino acid oxidase in high yield (97%). The α -keto acid was ligated with *N*-benzyl hydroxylamine and *N*-hydroxylphenylalanine in *N,N*-dimethylformamide and (2-phenylacetyl)phenylalanine in 82% and 79%, respectively. Furthermore, the other amide compounds were also obtained by this chemoenzymatic synthesis.

Keywords : Chemoenzymatic reaction, α -Keto acid, Amino acid oxidase, Native chemical ligation

アミノ酸から α -ケト酸とアンモニア、過酸化水素に変換する酸化的脱アミノ反応を触媒するアミノ酸酸化酵素で α -ケト酸を合成し、得られた α -ケト酸とヒドロキシルアミンとのネイティブ・ケミカル・ライゲーション (NCL) でアミド化合物の合成を検討した。初めに豚由来 D-アミノ酸酸化酵素を用いて、D-フェニルアラニンから 97%の収率でフェニルピルビン酸を合成した。次いで、*N,N*-ジメチルホルムアミド中で、その生成物と *N*-ベンジルヒドロキシルアミンおよび *N*-ヒドロキシフェニルアラニンを反応させた結果、82%および 79%の収率で *N*-ベンジル-2-フェニルアセトアミドと(2-フェニルアセチル)フェニルアラニンを得た。さらにこのケモエンザイマティック合成法で様々なアミド化合物を合成した。



プロトポルフィリンを包摂する人工シトクロムの一重項酸素発生能

(阪市大院理¹⁾) ○大島 健太¹・西岡 孝訓¹・中島 洋¹

Comparative study on singlet oxygen production by artificial cytochrome *c* mutants incorporating free base protoporphyrin (¹*Graduate School of Science, Osaka City University*)
○Kenta Oshima,¹ Takanori Nishioka,¹ Hiroshi Nakajima¹

Protoporphyrin IX and its derivatives (PPIXs) serve as photosensitizers that effectively convert $^3\text{O}_2$ to $^1\text{O}_2$. Due to this photo-property, PPIXs are anticipated to be a therapeutic agent in photodynamic therapy (PDT). However, low water solubility and strong affinity to cell membranes hamper smooth extracorporeal elimination of the compounds from a body after therapeutic treatment, which prevents PPIXs from the potential application to PDT. In this talk, we describe the preparation of the water-soluble composites of PPIX with cytochrome *c* mutants and compare the photo-activity of $^1\text{O}_2$ generation by the composites.

Keywords : Protoporphyrin IX; Singlet Oxygen; Photodynamic Therapy; Cytochrome *c*

プロトポルフィリン IX (PPIX) およびその類縁体は光増感剤として機能することが知られており、光照射によって一重項酸素を発生することから、光線力学療法 (PDT) に利用されるものがある。しかし PPIX 類縁体は、一般に低水溶性であり、細胞膜への親和性が高い。このため、体内残留時間が長く、光線過敏症を誘起することが知られている。そこで本研究では、好熱菌由来の水溶性タンパク質であるシトクロム *c*₅₅₂ (Cyt *c*₅₅₂) に着目した。Cyt *c*₅₅₂ は分子量がおよそ 14.3 kDa の電子伝達タンパク質であり、熱や有機溶媒に対し、高い高次構造保持力を示す。我々はこれまでに、Cyt *c*₅₅₂ のある種の変異体 (*rC*₅₅₂) において、天然の補欠分子族である鉄プロトポルフィリン IX (ヘム) を容易に解離/結合可能であることを見出した¹⁾。今回の報告では、*rC*₅₅₂ に更に変異を導入した *rC*₅₅₂C14A/M69F 変異体において、ヘムを除去したアポ型タンパク質がヘムの代わりに PPIX を包摂することを報告する (図 1)。また、*rC*₅₅₂ による PPIX 包摂体の水溶液中における一重項酸素発生能についても述べる。

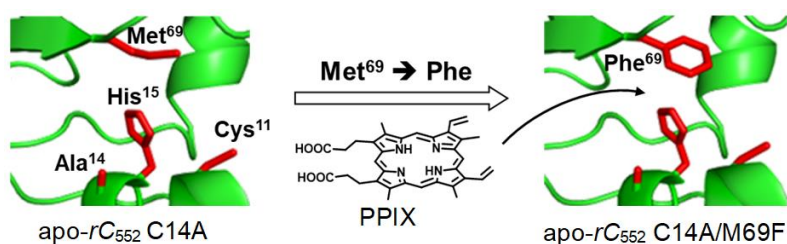


図 1. apo-*rC*₅₅₂ C14A/M69F による PPIX の包摂

1) Cytochrome *c*₅₅₂ from *Thermus thermophilus* Engineered for Facile Substitution of Prosthetic Group. S. Ibrahim *et al.*, *Biochemistry*, **2011**, 50, 9826–9835.

新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) 感染関連因子 TMPRSS2 活性に対する歯磨剤及び洗口剤成分の阻害作用

(ライオン (株) 研究開発本部 口腔健康科学研究所¹、神奈川歯科大学大学院 歯学研究科 口腔科学講座 環境病理学分野²) ○牧野 莉帆¹、岩本 拓¹、森下 聡¹、山本 幸夫¹、槻木 恵一²

Inhibitory effects of toothpaste and mouthwash ingredients on SARS-CoV-2 priming protease TMPRSS2 (¹*Advanced Oral Health Science Research Laboratories, Research & Development Headquarters, Lion Corporation*, ²*Division of Environmental Pathology, Department of Oral Science, Kanagawa Dental University*) ○Riho Makino¹, Taku Iwamoto¹, Satoru Morishita¹, Yukio Yamamoto¹, Keiichi Tsukinoki²

Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2) enters host cells when the viral spike protein (S-protein) is cleaved by the transmembrane protease serine 2 (TMPRSS2) after binding to the host angiotensin-converting enzyme 2 (ACE2). Since ACE2 and TMPRSS2 are expressed in the mucosa of the tongue and gingiva¹, the oral cavity seems to be one of the entry points for SARS-CoV-2. This study aimed to explore the role of oral care in preventing SARS-CoV-2 infection. We evaluated the inhibitory effects of toothpaste and mouthwash ingredients on the *in vitro* protease activity of TMPRSS2. The results showed that some ingredients, including sodium tetradecene sulfonate, sodium methyl lauroyl taurate, and sodium dodecyl sulfate, had inhibitory effects on the protease activity of TMPRSS2. Our findings suggest that daily oral care is important for preventing SARS-CoV-2 infection.

Keywords : SARS-CoV-2; infection prevention; oral care; toothpaste and mouthwash; TMPRSS2

新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) は、ウイルスの S タンパクが宿主のアンギオテンシン変換酵素II (ACE2) に結合した後、宿主のII型膜貫通型セリンプロテアーゼ (TMPRSS2) の活性化を介して細胞内へ侵入する。口腔粘膜 (歯肉・舌) には ACE2 及び TMPRSS2 が発現しており、感染経路の 1 つとして考えられる。新型コロナウイルス感染リスク低下へのオーラルケアの寄与を明らかにするため、本研究では歯磨剤及び洗口剤に含まれる各成分の TMPRSS2 の酵素活性阻害作用について *in vitro* 系で評価した。その結果、テトラデセンスルホン酸 Na、ラウロイルメチルタウリン Na、ラウリル硫酸 Na 等の成分に活性阻害作用があることを見出した。本結果より、新型コロナウイルス感染予防において日々のオーラルケアの重要性が示唆された。

キーワード: 新型コロナウイルス、感染予防、オーラルケア、歯磨剤・洗口剤、TMPRSS2

1) Sakaguchi W *et al.*, *Int J Mol Sci.* **2020**, *21*, 6000.

ジフェニルホスホネート誘導体を利用したキモトリプシンの活性部位近傍への糖認識分子の導入

(金沢工大応化¹・石川高専²・摂南大理工³) ○中前 康太郎¹・大河原 輝彦¹・奥出 壱平¹・畔田 博文²・尾山 廣³・小野 慎¹

Introduction of sugar recognition molecule into the vicinity of the active site of chymotrypsin by using diphenyl phosphonate derivatives (¹*Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology*, ²*Ishikawa National College of Technology*, ³*Faculty of Science and Engineering, Setsunan University*) ○Kotaro Nakamae,¹ Teruhiko Okawara,¹ Ippei Okude,¹ Hirofumi Kuroda,² Hiroshi Oyama,³ Shin Ono¹

Diphenyl 1-amino-2-phenylethylphosphonate [Phe^p(OPh)₂] acts as an irreversible inhibitor against chymotrypsin due to the specific reaction with the active site Ser195. Recently we reported that Lys175 residue in the vicinity of the active site of chymotrypsin could be selectively modified by using a peptidylphosphonate derivative bearing Phe^p(OPh)₂. In this study, to construct a modified chymotrypsin having sugar recognition site at Lys175, a peptidyl phosphonate derivative having benzoxaborole (Bob) was designed and synthesized. We will report the preparation of the desired Bob-introduced chymotrypsin and its enzymatic property.

Keywords : *Benzoxaborole; Chymotrypsin; Diphenyl 1-amino-2-phenylethylphosphonate; Site-selective modification; Sugar recognition*

1-アミノ-2-フェニルエチルジフェニルホスホネートは、キモトリプシンの活性 Ser 残基と特異的に反応する不可逆性阻害剤である。当研究室ではこの誘導体を利用して、キモトリプシン(Csin)の活性部位近傍に存在する Lys175 を選択的に化学修飾することで^{1,2)}、Csin に新たな機能を付与する方法の開発を目指している。すなわち、化学修飾分子 [R-Glu(NHS)-Ala-Ala-Phe^p(OPh)₂]を基本構造に使用して、ダンシル基などの機能性分子の Csin への選択的な導入を検討してきた。本研究では、糖鎖認識能を持つ benzoxaborole 誘導体(Bob-NH₂)を機能性分子として採用し、化学修飾分子 Bob-NH-glutaryl-Glu(NHS)-Ala-Ala-Phe^p(OPh)₂ (Bob-Mol)を合成して、Csin の Lys175 へ糖認識分子が選択的に導入されるか否かを検討した。

合成した Bob-Mol を Csin に作用させ、その反応生成物をカチオン交換カラムに通し、主生成物を分離精製した。得られた主生成物の加水分解作用は、これまでの修飾 Csin と類似していたため、この成分を目的の修飾体 (Bob-MCsin) と判断した。次にこの Bob-MCsin を Suc-Lys-Ala-Phe-pNA (Sub-1)と Suc-Lys-Ala-Ala-Phe-pNA (Sub-2)と反応させて加水分解速度を測定し、Csin の速度パラメータと比較して酵素化学的性質の違いを評価した。さらに、導入された Bob の効果を評価するために、Sub-1 と Sub-2 を mannose 存在下で加熱して糖化基質を調製し、Bob-MCsin の加水分解速度の測定によって機能性評価を行っているの合わせて報告する。

1) S. Ono, J. Murai, T. Nakai, H. Kuroda, Y. Horino, T. Yoshimura, H. Oyama, M. Umezaki, *Chem.Lett.*, **2013**, 42, 860–862.

2) S. Ono, T. Nakai, H. Kuroda, R. Miyatake, Y. Horino, H. Abe, M. Umezaki, H. Oyama, *Biopolymers (Pept Sci)*, **2016**, 106, 521–530.

PARP-1 による DNA 修復初期過程における DNA に対する W589 残基の協同的分子間相互作用の重要性

(同志社女大薬) ○根木 滋・羽森 真美

Importance of cooperative intermolecular interactions between residue W589 and DNA during initial DNA repair by PARP-1 (*Doshisha Women's College of Liberal Arts*)
○Shigeru Negi, Mami Hamori

Poly(ADP-ribose) polymerase-1 (PARP-1) is a multifunctional protein responsible for initiating DNA repair processes by promoting poly(ADP-ribosyl)ation (PARylation) and recruiting DNA repair proteins. In this study, we focused on the W589 residue located in the WGR domain, which is one of the most essential amino acid residues for DNA binding and PARylation. We generated W589 point mutants to compare the efficiency of PARylation between PARP-1 wild-type and its mutants. Our results suggest that cooperative intermolecular interactions such as hydrophobic interactions, hydrogen bonds, π - π , and electrostatic interactions between the side chain of W589 and DNA play a central role in the PARylation reaction.

Keywords : cooperative intermolecular interaction, PARP-1, DNA repair, PARylation

PARP-1 は核内に存在する多機能酵素であり、自己ポリ ADP リボシル化 (PAR 化) 反応を通して、損傷 DNA の修復、細胞死、クロマチン構造のコンパクション、DNA 転写反応の調節など様々な生体機能に関与している。近年、Pascal らにより、PARP-1 と DNA との複合体に対して X 線構造解析がなされ、2 本鎖損傷 DNA に結合する際に重要な役割を果たすアミノ酸残基が明らかとなった。その中でも、二本鎖切断 DNA の 5'末端と相互作用する WGR ドメイン内の W589 残基の重要性が指摘されている。そこで、我々はこのアミノ酸残基に注目し、野生型である PARP-1 WT と W589 を Ala、Leu、His、Phe 及び Tyr 残基にそれぞれ変異させた点変異体を作成し、それらを比較することにより、自己 PAR 化反応における W589 と DNA との間に形成される協同的分子間相互作用の重要性について検討を行った。試験管内の実験では、側鎖の構造変化により DNA との分子間相互作用の要素が減少するに伴って PAR 化反応効率が低下することが明らかとなった。ゲルシフトアッセイを用いて PAR 化未修飾の PARP-1 WT と Ala 点変異体を比較したところ、若干 Ala 変異体で DNA 結合能の低下が認められたがほぼ同程度の結合能を有していることが明らかとなった。さらに、細胞内の実験においても、PAR 化未修飾の PARP-1 WT および変異体間では DNA 結合能にほとんど差が認められなかったが、共焦点顕微鏡のレーザー照射による損傷 DNA からの各 PARP-1 の解離速度を調べたところ、分子間相互作用の要素を減少させた変異体ほど明らかに DNA から解離しやすいことが明らかとなった。恐らく、PAR 化反応が進行するにつれてアニオン性を帯びた PARP-1 と DNA のリン酸基部分との静電的反発が多くなり、分子間相互作用が弱くなるにつれてより解離しやすくなったと考えられる。以上の結果より、PARP-1 による DNA 修復の時空間制御には、W589 のアミノ酸側鎖のインドール環と DNA との間に働く π - π 相互作用、水素結合、静電的相互作用、疎水性相互作用などの協同的分子間相互作用が大きく関与していることが明らかとなった。

Establishment of a High-throughput Screening System for the Genetic Engineering of Myoglobin Reconstituted with an Iron Corrole Complex

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○ Koki Takeuchi, Shunsuke Kato, Takashi Hayashi

Keywords: Myoglobin; Maltose Binding Protein Tag; High-throughput Screening; Iron Corrole Complex

Incorporation of a synthetic metal cofactor into a protein scaffold generates a new type of biocatalysts, designated as an artificial metalloenzyme. The catalytic performance of the artificial metalloenzymes can be improved by the design of a synthetic metal cofactor and the genetic engineering of a protein scaffold. Our group has previously constructed artificial peroxidase, in which myoglobin (Mb) is reconstituted with an iron corrole complex **1** (Figure 1a).¹ Since the trianionic character of the corrole ligand can stabilize the high-valent species of iron-oxo intermediates, the resulting artificial metalloenzyme (Mb-**1**) showed promising catalytic activity toward guaiacol oxidations.

To further improve its peroxidase activity based on a genetic engineering methodology such as directed evolution, we here developed a high-throughput screening (HTS) platform for the reconstituted Mb. Our group has recently reported an HTS platform for an artificial metalloenzyme which involves affinity purification system using a maltose binding protein (MBP)-tag.² According to this previous report, a fusion protein of Mb with MBP-tag (mbpMb) was prepared in this study. The apo-form of mbpMb was obtained in high expression level. The expressed mbpMb was subsequently purified by the affinity purification system in a 96 well format (Figure 1b). Furthermore, the reconstitution of the apo-mbpMb with an iron corrole complex **1** was also carried out. Herein, we will present development of the HTS platform for the genetic engineering of Mb-**1**.

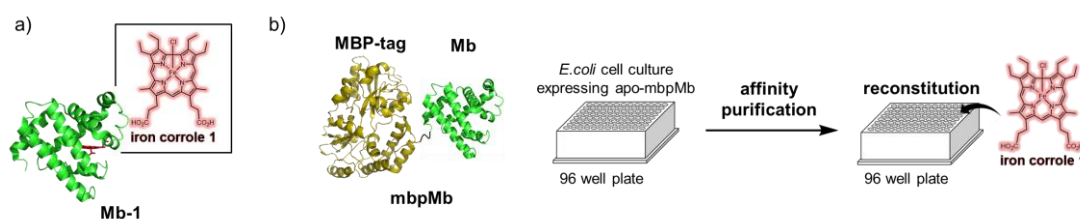


Figure 1. a) Reconstituted Mb with an iron corrole complex (Mb-**1**), b) HTS platform for directed evolution of Mb-**1**

1) T. Matsuo, A. Hayashi, M. Abe, T. Matsuda, Y. Hisaeda, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15124-15125. 2) S. Kato, A. Onoda, N. Taniguchi, U. Schwaneberg, T. Hayashi, *ChemBioChem*, in press.

pH Dependency of the reaction catalyzed by branched-chain amino acid aminotransferase

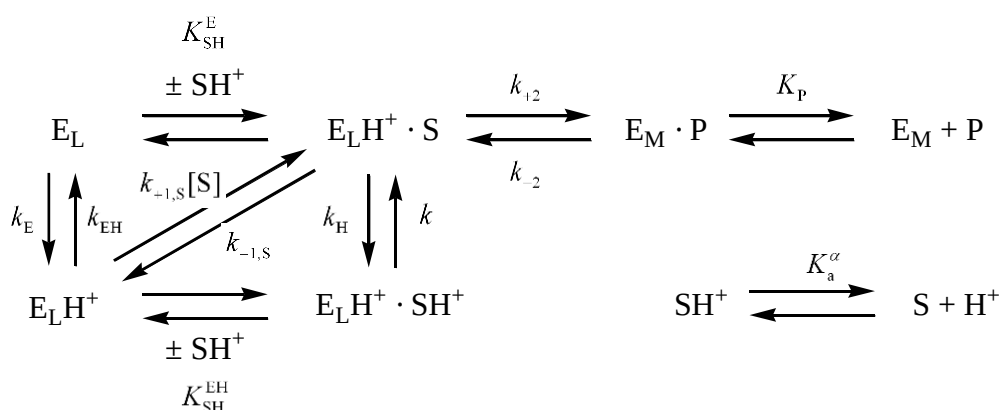
(¹Department of Chemistry, Osaka Medical College) ○Hideyuki Hayashi,¹

Keywords: Pyridoxal Phosphate; Enzyme Catalysis; Reaction Mechanism, pH-dependency, Stopped-flow spectrophotometry, kinetics

Pyridoxal 5'-phosphate (PLP)-dependent enzymes are classified to more than five groups based on the fold type of the enzyme protein. Most of the aminotransferases belong to Fold-type I, whereas only D-amino acid aminotransferase and branched-chain amino acid aminotransferase (BCAT) have been known to belong to Fold-type IV. The most striking difference between them is the stereochemistry of the reaction: the 1,3-prototropic shift occurs at the *re*-face and *si*-face of the cofactor C4' in the Fold-type IV and Fold-type I aminotransferases, respectively. The proton-transfer steps in the Fold-type I aminotransferases, especially that of aspartate aminotransferase, have been well established. However, those in Fold-type IV aminotransferases are less characterized. As a first step to explore these steps, the pH dependency of the transient kinetic behavior of BCAT was studied.

On the reaction of BCAT with isoleucine, the absorbance at 415 nm, which is due to the absorption by the PLP–Lys159 Schiff base, decreased with a concomitant increase in the absorbance at 330 nm, reflecting the formation of the pyridoxamine 5'-phosphate form (E_M) of BCAT. The spectral changes proceeded in a bi-exponential manner, and the apparent rate constant for the fast phase decreased, whereas that of the slow phase increased, with increasing pH.

These complex kinetic behaviors of BCAT can be interpreted by assuming the following scheme, in which the PLP form of BCAT exists in two forms E_L and E_LH^+ , and the protonation of the enzyme affects the binding of the substrate, which exists both in the unprotonated form (S) and the zwitterionic form (SH^+).



アミロイドβ 初期会合体の構造解析に向けた凝集性 C 末端断片の自己集合球状錯体への包接

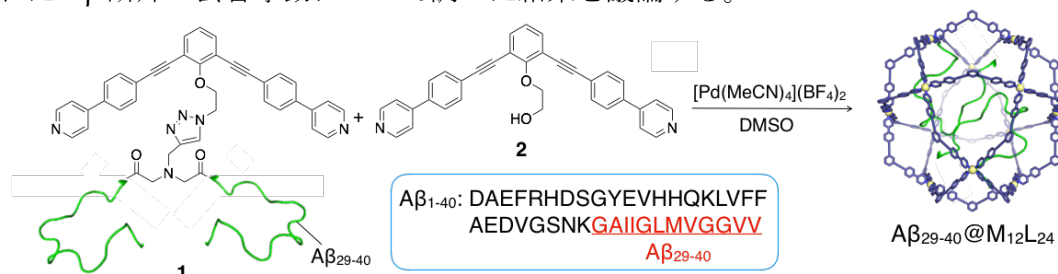
(東大院工¹・分子研²・iCeMS³) ○竹内 絵里奈¹・鈴木 亮人¹・中間 貴寛¹・矢木 真穂²・藤田 大士³・加藤 晃一²・藤田 誠^{1,2}

Encapsulation of amyloid β C-terminal cohesive fragments into a self-assembled cage complex for structural analysis of the initial oligomeric state (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²Institute for Molecular Science, ³Institute for Integrated Cell-Material Sciences (iCeMS), Kyoto University) ○Erina Takeuchi,¹ Ryoto Suzuki,¹ Takahiro Nakama,¹ Maho Yagi,² Daishi Fujita,³ Kouichi Kato,² Makoto Fujita^{1,2}

The aggregation of amyloid β (Aβ) proteins is associated with Alzheimer's disease, and the oligomers in the initial stage are suggested to cause the high neurotoxicity. It is strongly demanded to develop a method for structural analysis of the Aβ oligomers. We previously reported that the aggregation can be suppressed by encapsulating Aβ proteins within an M₁₂L₂₄ hollow spherical complex that forms through the self-assembly of Pd(II) ions and bent bis(pyridine) ligands.¹ In this study, aiming to utilize the confinement effect for the structure analysis of Aβ aggregates, we encapsulated the cohesive C-terminal fragment of Aβ₁₋₄₀ into the M₁₂L₂₄ cage. Two hydrophobic Aβ₂₉₋₄₀ fragments were ligated with a bis(pyridine) to yield ligand **1**. We examined the construction of an M₁₂L₂₄ complex that selectively encapsulates two Aβ₂₉₋₄₀ molecules by the complexation of ligands **1** and **2** with Pd (II) ions. In this presentation, we will discuss the association behavior of the encapsulated Aβ fragments.

Keywords : amyloid beta, self-assembled cage, protein encapsulation, oligomeric structure, structural analysis

アルツハイマー病の原因とされるアミロイドβ (Aβ)の凝集において、初期会合体が神経毒性を有することが示唆されており、その構造解明が強く望まれている。我々は以前、Pd(II)イオンと有機二座配位子の自己集合により形成される M₁₂L₂₄ 中空球状錯体へ Aβ を包接することで、その凝集を抑制できることを報告した¹⁾。本研究では、この孤立空間への閉じ込めを用いた Aβ 会合体の構造解析を目指し、Aβ₁₋₄₀ の凝集性 C 末端断片の M₁₂L₂₄ 球状錯体内への包接を行った。疎水性残基を多く含む Aβ₂₉₋₄₀ を 2 つ接合した配位子 **1** を合成した。配位子 **1**, **2** を Pd(II)イオンと錯形成することで 2 分子の Aβ₂₉₋₄₀ を選択的に包接した M₁₂L₂₄ 錯体の構築を試みた。本発表では、包接された Aβ 断片の会合挙動について調べた結果を議論する。



1) 陳村拓也, 鈴木亮人, 藤田大士, 八木真穂, 加藤晃一, 藤田誠, 日本化学会第 99 春季年会, 2019, 1G3-48.

水和イオン液体を用いたセルラーゼ凝集体の溶解と再構成

(東薬大薬) ○伊藤杏奈・柳澤峻・市田公美・藤田恭子

Dissolution and refolding of aggregated recombinant cellulase in hydrated ionic liquids

(The University of Pharmacy and Life Sciences) ○Anna Ito, Shun Yanagisawa, Kimiyoshi Ichida, Kyoko Fujita

Protein expression using *E. coli* as a host is a general method, however, sometimes, it forms an inactive aggregated protein. In this study, hydrated ionic liquids (HyILs) was used as a treatment solvent to dissolve aggregated protein and induce refolding behavior. Firstly, the solubility of aggregated recombinant cellulase in HyILs was investigated. ILs consisting of phosphonium or ammonium cations with different alkyl chain lengths were paired with dihydrogen phosphate anions or bromine ions (Fig.1). HyILs were prepared by addition of small amount of water to the synthesized ILs. The water content was unified to be 3 water molecules per ion pair. Aggregated cellulase was added and stirred in the HyILs, then the solubility was evaluated by fluorescence spectrum of the supernatant obtained after centrifugation. Fluorescence intensity was different with alkyl chain length of HyILs. Aggregated cellulase dissolved well in [P₄₄₄₄][dhp] and [P₄₄₄₈][dhp]. When it was analyzed the folding state of aggregated cellulase after dissolution in HyILs, the reconstruction of folding state was suggested. Especially, the refolding states of aggregated cellulase after dissolution in [N₈₈₈₈][dhp] and [ch][dhp] indicated similar manner with native cellulase.

Keywords : Hydrated ionic liquids; Refolding; Aggregated cellulose; Recombinant protein

大腸菌を宿主としたタンパク質発現は汎用される手法であるが、不活性の凝集タンパク質を形成してしまうことがある。凝集タンパク質を効率的に再生する方法として水和イオン液体 (HyILs) を場とした検討を行った。モデルタンパク質として大腸菌の培養条件によって可溶体と凝集体の発現を制御できるセルラーゼを用いた。HyILs 中への凝集セルラーゼの溶解とその後のフォールディング状態と活性について解析した。凝集セルラーゼを高濃度に溶解する HyILs を探索するため、ホスホニウムおよびアンモニウムカチオンを基本構造としてアルキル鎖長の異なるカチオンとリン酸二水素アニオンあるいは臭素イオンからなるイオン液体を合成した (Fig.1)。HyILs の含水率は先行研究の結果¹を踏まえ、合成した ILs の 1 イオンペアに対して 3 分子の水が存在するよう調整した。HyILs 中に凝集セルラーゼを混合・攪拌し、遠心分離後の上清を蛍光スペクトル測定し溶解性を評価した。カチオンのアルキル鎖長により溶解度は異なり、[P₄₄₄₄][dhp]や [P₄₄₄₈][dhp]は凝集セルラーゼを高濃度に溶解した。HyILs に溶解後の凝集セルラーゼのフォールディング状態を解析した結果、[N₈₈₈₈][dhp]や [ch][dhp]中に溶解した凝集セルラーゼは native セルラーゼとほぼ同様に再構成していることが示唆された。

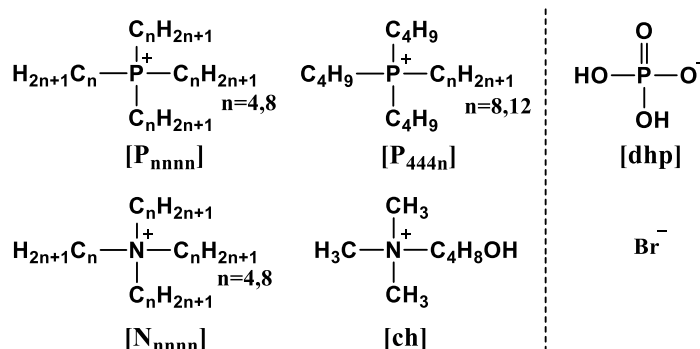


Fig.1 合成したイオン液体の構造

[1] K. Fujita, R. Nakano, R. Nakaba, N. Nakamura H. Ohno, *Chem. Commun.*, 55, 3563 (2019)

異なるオリゴアルギニン鎖長によるウシ胸腺 DNA の凝集体形成過程の比較

(同志社女子大薬¹) ○山根 李奈¹、羽森 真美¹、根木 滋¹

The Thermodynamic and Morphological Characteristics of the Compaction Processes between Oligoarginine with Different Chain Lengths and Calf Thymus DNA

(¹Fac. Pharm. Sci., DWCLA) OMomona Yamane¹, Mami Hamori¹, Shigeru Negi¹

Conformational changes in genomic DNA play an important role in gene expression. Genomic DNA is a long, negatively charged, stiff biopolymer that requires proper compaction processes to fit into the confined space of the nucleus. However, the mechanism behind this DNA compaction phenomenon is still poorly understood. In this study, we synthesized oligoarginines with different chain lengths for complexation with calf thymus DNA (CT DNA), and investigated the effect of the cation chain length on the CT DNA compaction process. Rn-CT DNA complexation was characterized using various physicochemical methods, such as ITC, DLS, and AFM. Our results clearly indicate that complexations between Rn and CT DNA are greatly affected by the sidechain length of the Rn. R₄ did not cause compaction but instead formed large, irregular R₄-DNA aggregates; this is probably due to an extremely short peptide chain of R₄. In the case of R₈ and R₁₆, the DNA was able to fold and form small, spherical aggregates with both R₈ or R₁₆. These results provide fundamental knowledge on liquid-liquid phase separation inside the cell nucleus. **Keywords** : DNA compaction; Oligoarginines; Polypeptide; Calf Thymus DNA; DNA-peptide complex

DNA の凝縮は、ゲノム DNA の大きなコンフォメーション変化を引き起こし、細胞内の遺伝子発現において重要な現象である。しかしながら、いまだに DNA の凝縮過程のメカニズムは不明な点が多い。そのため本研究ではゲノム DNA の凝縮過程にはカチオンバインダーの鎖長が重要であると予想し、ウシ胸腺 DNA (CT DNA) と異なる鎖長を有する合成オリゴアルギニンペプチド (Fig. 1) を用いて、ITC、DLS、ゼータ電位、AFM を用いてそれらの凝集メカニズムについて検討を行った。

ICT 測定では R₄ は急激な発熱ピークは見られなかった (Fig. 2A) のに対し、R₈ および R₁₆ は急激な発熱ピークが見られた (Fig. 2B, C)。DLS および AFM 観察の結果から、R₄ では大きな不定形の凝集塊が形成されたが、R₈ および R₁₆ では急激な発熱ピークに至るまでは小さな球形粒子を、それ以降はそれらの粒子同士が凝集している像が観察された。以上の結果より、CT DNA との凝集体形成は Rn の鎖長に大きく依存することが明らかとなった。

R4 : H2N-RRRRY-CONH2
R8 : H2N-RRRRRRRRY-CONH2
R16 : H2N-RRRRRRRRRRRRRRRRY-CONH2
R (Arginine) Y (Tyrosine)

Figure 1. Primary sequence of oligoarginines.

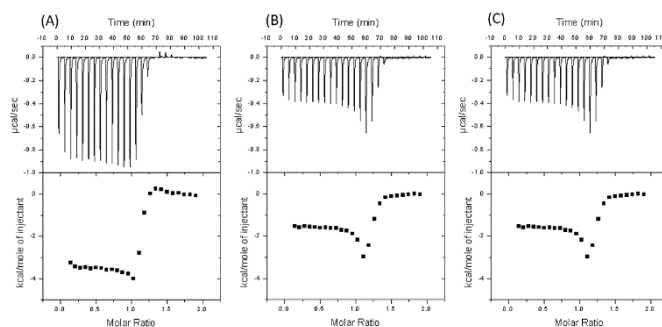


Figure 2. ITC data for of DNA (0.8 mM in phosphate unit) with (A) R₄, (B) R₈ and (C) R₁₆ (0.08 mM in arginine monomer unit) in water at 25°C, pH 7.2.

ペプチド転移酵素 Sortase A の Ca(II) 配位部位における金属および配位子置換が酵素反応性に及ぼす影響

(同志社女子大・薬¹) ○清水恭子¹・根木滋¹

Effect of metal and ligand substitutions on Ca(II) coordination site of Sortase A on enzymatic reactivity of transpeptidase reaction (¹*Fac. Pharm. Sci. Doshisha women's college Liberal Arts*) ○Kyoko Shimizu,¹ Shigeru Negi¹

Sortase A is a transpeptidase derived from *staphylococcus aureus* that contains one Ca(II) in its active site. Sortase A can be used to catalyze the in vitro ligation of fragments containing a C-terminal LPETG motif with fragments containing several N-terminal glycines. Here, We prepared several mutants in which Ca(II) was replaced with various metal ions, and five amino acids involved in Ca(II) coordination were mutated to Ala to investigate the effects of the mutation on the enzymatic reaction. We observed that the reactivity was significantly affected by metal substitution. In particular, the enzymatic reaction was completely abolished by substitution with Cu(II), which appears to be involved in the antibacterial activity of Cu(II). Furthermore, in the case of ligand-substituted mutants, namely, E108A and N114A, the reactivity was significantly reduced, suggesting that both amino acid residues play an important role in the stability of the Ca(II) coordination structure and enzymatic reactivity.

Keywords : Sortase A; transpeptidase; metal substitution; enzymatic reaction; ligand substitution

Sortase A は黄色ブドウ球菌の細胞膜に局在するペプチド転移酵素で、C 末端側の 5 つの特異的アミノ酸配列 LPETG を認識し、細胞壁の N 末端側のペプチドグリカンのポリグリシン部位と縮合することで細胞壁表面に固定されタンパク質が突出する。(Fig.1)この一連の反応に関わる Sortase A は、活性ドメインに 1 つの Ca(II)を含んでいる。今回我々は、Ca(II)を他の金属イオンに置換した変異体、さらに Ca(II)配位に関与している 5 つのアミノ酸をそれぞれ点変異させた変異体を作成し、それらの酵素反応に与える影響について検討した。その結果、置換される金属によって反応性が大きく異なり、特に Cu(II)置換体においては全く反応が進行せず、さらに Ca(II)と Cu(II)の競合実験においても、Cu(II)の存在により酵素反応が阻害された。また、β3/β4 ループ上にある配位子置換体である E108A および N114A は著しく反応性が低下したため、この配位に関与しているアミノ酸が特に触媒活性に重要な役割を果たしていると考えられ、触媒活性に対する配位子の非等価性が明らかとなった。

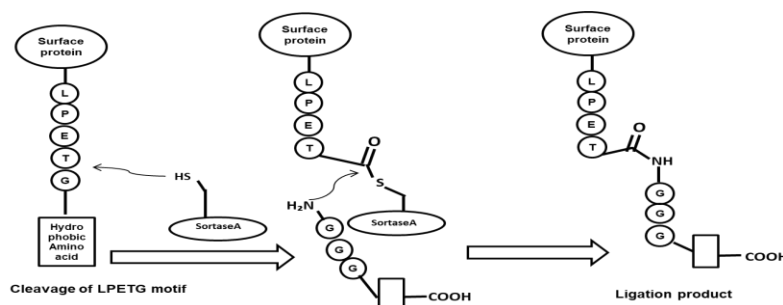


Fig.1 Specific transpeptidation recognized LPETG motif by Sortase A.

金属置換型 GAGA 亜鉛フィンガータンパク質の構造・機能評価

(同志社女大薬) ○羽森 真美・根木 滋

Evaluation of structures and functions of GAGA metallofinger proteins

(Doshisha Women's College of Liberal Arts) ○Mami Hamori, Shigeru Negi

The GAGA zinc finger has a compact $\beta\beta\alpha$ folded structure stabilized by the tetrahedral coordination of Zn (II) with two Cys and His residues (Fig. 1). GAGA metallofingers were prepared by substituting Zn (II) of GAGA wild type with Co (II) and Ni (II). We examined their metal-binding properties, folding structures, DNA-binding abilities, and oxidation reactions with diamide. The metal-binding properties were analyzed using UV spectroscopy. The secondary structures of the GAGA metallofinger were examined using CD spectroscopy. DNA-binding abilities were evaluated using the gel shift assay. All metallofingers exhibited similar secondary structures and DNA binding abilities compared to the wild type. The oxidation reactivities of metallofingers based on reaction with diamide were in the order Ni(II)>Co(II)>Zn(II), demonstrating that the oxidation reaction is affected by the stability of the coordination bond and folding structure.

Keywords : DNA binding, GAGA zinc finger, metal coordination, metallofinger, oxidation reaction

GAGA 亜鉛フィンガータンパク質 (Fig. 1) を用い、Zn (II)を Co (II)および Ni (II)に置換した GAGA メタロフィンガーを作製し、配位構造、二次構造、DNA 結合、酸化反応性について検討を行った。UV 測定より Co(II)および Ni(II)の GAGA への配位結合形成を、CD スペクトルから二次構造誘起がそれぞれ確認できた。さらに CD 滴定から各金属イオンとの結合定数を算出したところ、その大きさは Zn(II)>Co(II)>Ni(II)の順となった。次に、ゲルシフトアッセイにより、金属置換型 GAGA は野生型と同様に DNA 結合能を有することが明らかとなった。SELEX の結果から、いずれの GAGA においても配列選択性に差が認められず、最終的に天然の結合配列である GAGAG 配列に収束することが明らかになった。ジアミドによる酸化反応性は、Ni(II)>Co(II)>Zn(II)の順となり、配位結合の安定性およびそれに伴うフォールディング全体の構造安定性が酸化反応性に影響を与えることが明らかとなった。

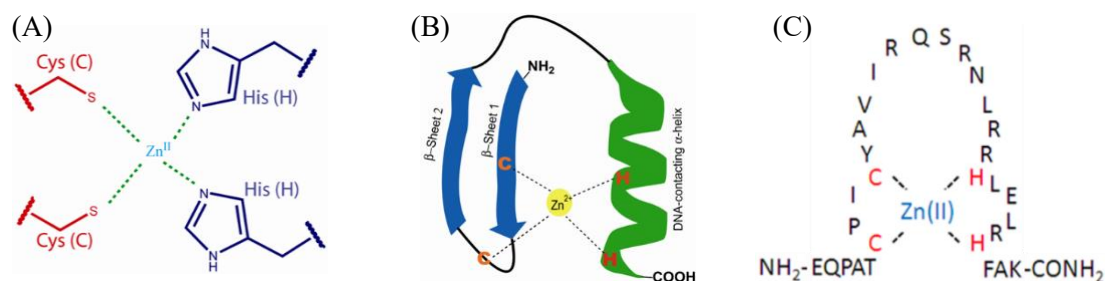


Fig. 1 (A) Zn(Cys)₂(His)₂ site of CCHH zinc finger, (B) Structure of classical $\beta\beta\alpha$ zinc finger, (C) Amino acid sequences of GAGA zinc finger.

X線照射をトリガーとするタンパク質ラベル化法の開発

(青山学院大学理工) ○田村 千佳・日高 綾太・西原 達哉・田邊 一仁

Development of protein labeling method using X-ray irradiation (*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Chika Tamura, Ryota Hidaka, Tatsuya Nishihara, Kazuhito Tanabe

Labeling of target protein is an effective methodology for their visualization and functionalization. Photoaffinity labeling has potential to label target proteins in cells at any time and place. However, *in vivo* applications of photoaffinity labeling are limited due to the low penetration of the light. Therefore, there is considerable interest in the development of protein labeling method using other technologies. In this study, we attempted to construct a molecular system to label target protein by means of X-irradiation as external stimuli, because of its high bio-permeability and excellent spatiotemporal controllability. We focused on the formation of reactive thiyl radicals that were generated by X-irradiation of disulfide compounds and applied them to covalent bond formation with target protein. In this presentation, we will report on the evaluation of X-ray-induced protein labeling.

Keywords : X-ray; Protein Labeling

標的タンパク質のラベル化は、タンパク質の可視化や機能化において有効な方法論である。種々のラベル化法が開発されているが、光照射をトリガーとする光アフィニティーラベル化は、時空間分解能にすぐれ、任意の時間と場所で標的タンパク質へのラベル化が可能という特性を有している。しかし、生物個体におけるタンパク質解析を指向した場合、光の生体透過性の低さが課題となり、特に生体深部でのラベル化は困難である。

そこで本研究では、生体透過性が高く時空間制御に優れる X 線を用いたラベル化法の開発を試みた。具体的には、X 線照射によるジスルフィド結合の開裂によって発生するチールラジカルとタンパク質の付加反応に着目した。標的タンパク質の認識分子近傍にジスルフィド結合を配置して X 線を照射し、タンパク質のラベル化が可能か評価した。本ラベル化法の実現可能性を調べるために、標的タンパク質モデルとしてストレプトアビジン、リガンドとしてデスチオビオチンを選択した。リガンド、及びジスルフィドの近接を担う部位として DNA 二重鎖を利用したシステムを考案し、タンパク質ラベル化評価を行った。本発表では、X 線照射をトリガーとするタンパク質ラベル化の実現可能性評価について報告する。

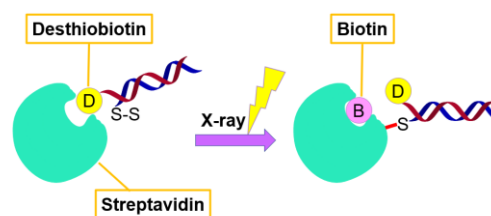


Figure1. Outline of protein labeling by radiation-induced one-electron reduction of disulfide group.

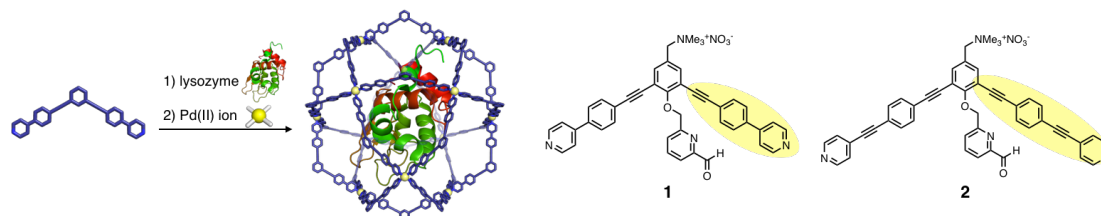
タンパク質を包接する $M_{12}L_{24}$ 球状錯体の内部空間の拡張

(東大院工¹・京大 iCeMS²) ○海老原 梨沙¹・中間 貴寛¹・藤田 大士²・藤田 誠¹
 Expansion of a self-assembled $M_{12}L_{24}$ cage encapsulating a protein (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Institute for Integrated Cell-Material Sciences (iCeMS), Kyoto University*) ○Risa Ebihara,¹ Takahiro Nakama,¹ Daishi Fujita,² Makoto Fujita¹

Protein encapsulation within an artificial host has been widely utilized to improve the stability and activity of proteins and can also be applied to protein structure analysis. We have previously reported the protein encapsulation into an $M_{12}L_{24}$ hollow spherical complex that forms through the self-assembly of Pd(II) ions (M) and bent bis(pyridine) ligand **1** (L).^{1,2} A protein up to 4 nm in diameter was encapsulated into the $M_{12}L_{24}$ cage with its native structure intact, and the protein stability was significantly increased. In this study, we expanded the inner space of an $M_{12}L_{24}$ cage for the encapsulation of larger proteins. To construct an $M_{12}L_{24}$ cage with an about 6 nm inner space, we synthesized a new ligand **2** having another acetylene spacer. We encapsulated lysozyme (4 nm) through the conjugation with ligand **2** and complexation with Pd(II) ions in a one-pot manner. As in the previous study, ¹H DOSY NMR showed that the diffusion coefficient of lysozyme was decreased to the same value as that of the $M_{12}L_{24}$ cage, confirming the encapsulation of the protein.

Keywords : *protein encapsulation; self-assembly; $M_{12}L_{24}$ cage; protein structural analysis; acetylene spacer*

タンパク質の人工ホストへの包接は、タンパクの安定性や活性の向上のために広く用いられており、構造解析への応用も期待される。当研究室では、Pd(II)イオン(M)と配位子 **1** (L)の自己組織化により形成する $M_{12}L_{24}$ 中空球状錯体へのタンパク質の包接を報告した^(1,2)。天然構造を保持したまま最大で直径 4 nm のタンパク質を包接し、その安定性を大きく向上することができた。本研究では、さらに大きなタンパク質を包接するために $M_{12}L_{24}$ 錯体ケージの内部空間の拡張を行った。直径 6 nm ほどの内部空間を持つ $M_{12}L_{24}$ ケージの構築を目指し、配位子 **1** にアセチレンスペーサーを追加した配位子 **2** を合成した。配位子 **2** とタンパク質の接合、Pd(II)イオンとの錯形成をワンポットで行うことで直径 4 nm のリゾチームの包接を試みた。先行研究と同様に、¹H DOSY NMR においてリゾチームの拡散係数が $M_{12}L_{24}$ ケージと同じ値まで減少したことから、リゾチームの球状錯体への包接が確認された。



- 1) D. Fujita *et al.*, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 1093. 2) R. Suzuki, D. Fujita, M. Fujita 日本化学会第 99 春季年会 **2019**, 1G3-49.

二つの異なるプロテアーゼ検出ユニットを併せもつ分子プローブの開発

(同志社大生命医) ○石田 星月・中村 祐士・太田 哲男・大江 洋平

Development of a Molecular Probe Bearing Two Different Protease Detection Units (Faculty of Life and Medical Sciences, Doshisha University) ○Kirara Ishida, Yushi Nakamura, Tetsuo Ohta, Yohei Oe

A new molecular probe bearing two different protease detection units was designed and synthesized. Thus, a molecular probe bearing *L*-phenylalanine *p*-nitroanilide and *L*-lysine 4-methylcoumaryl-7-amide was prepared, in which these amino acid derivatives were connected through the succinic acid spacer. Trypsin and papain were detected by blue fluorescence emission of the coumarin. Chymotrypsin and nattokinase were detected by both the blue fluorescence emission and the UV absorbance of *p*-nitroaniline. In the case of nattokinase, both the fluorescence emission and UV absorbance slowly increased. In contrast, increasing the UV absorbance were saturated at the early stage of the reaction when chymotrypsin was used, whereas the fluorescence emission continuously increased after that. These differences in time course indicate the difference in the enzyme selectivity.

Keywords : fluorescent molecular probe; enzymatic activity; FRET; dye

Fig.1 に示すような二つの異なるプロテアーゼ検出ユニットを併せもつ新しい分子プローブを設計、合成した。この分子プローブを用いると、トリプシンとパパインはクマリンの青色蛍光発光のみで検出される (Fig. 1-b) が、キモトリプシンとナットウキナーゼは青色蛍光発光と *p*-nitroaniline の発色の両方の情報から検出される (Fig. 1-a, b) ことがわかった。キモトリプシンとナットウキナーゼでは二つのユニットの分解選択性が異なり、選択性 (*p*-nitroaniline の収率/クマリンの収率) はキモトリプシン用をいた場合が 1.15 であるのに対し、ナットウキナーゼでは 0.18 となり、その選択性の違いからもプロテアーゼの種類を識別できる可能性がある。このように、本プローブを用いることでプロテアーゼの種類を *p*-Nitroaniline および MCA の放出バランスによって区別できる。また、蛍光発光と UV 吸光度の経時変化を追うことでプロテアーゼの基質選択性を詳細に議論できる可能性がある。

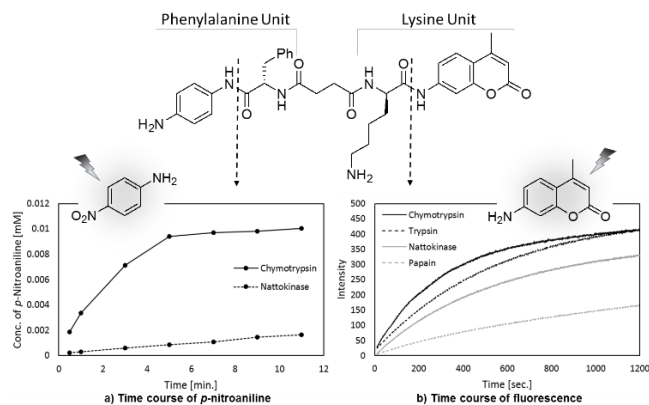


Fig. 1 Reaction of Probe.

FRET を利用した変異原物質を測定するための微生物バイオセンサ

(東京工科大・院・バイオニクス) ○李星儀、野々田隼人、秋元卓央

A FRET-based microbial biosensor for mutagen detection (*Graduated School of Bionics, Tokyo University of Technology*,) ○Li Xingyi, Hayato Nonoda, Takuo Akimoto

Mutagens are substances that damage genes. The purpose of this study was to develop a microbial biosensor for detection of mutagens utilizing the change in fluorescence color due to Fluorescence energy transfer (FRET). For this purpose, GFP and RFP are linked by a linker peptide, which contains an amino acid sequence recognized by Tobacco Etch Virus (TEV) protease, is expressed in *Escherichia coli*. Moreover, a gene expressing TEV protease is introduced into this *E. coli* in the downstream of the RecA promoter. The RecA promoter is a promoter that activates when the *E. coli* gene is damaged by a mutagen. It is expected that this method can produce *E. coli* that fluoresces red in the presence of the mutagen and green in the absence.

In the experiment, we first constructed GFP and RFP linked with a linker containing a TEV recognition sequence. Then, it was examined *in vitro* whether the fluorescence change due to FRET was observed by TEV protease cleavage. As a result, the fluorescent color changed in the presence of TEV protease could be observed. Next, we investigated whether a similar reaction would occur in *E. coli*. Results will be reported on the day of announcement

Keyword: mutagen; FRET; microbial biosensor

変異原物質は遺伝子に損傷を与える物質である。本研究では、変異原物質を測定するために、Fluorescence energy transfer (FRET)による蛍光色変化を利用した微生物バイオセンサを開発することを目的とした。具体的には、大腸菌内で GFP と RFP をリンカーペプチドで接続したタンパク質を発現させる。このとき、リンカーペプチドには Tobacco Etch Virus (TEV) プロテアーゼが認識するアミノ酸配列を含ませる。一方、この大腸菌には RecA プロモーターにより TEV プロテアーゼを発現する遺伝子を導入する。RecA プロモーターは変異原物質により大腸菌の遺伝子が損傷した場合に、発動するプロモーターである。この方法により、変異原物質がある場合は赤、無い場合は緑の蛍光を発する大腸菌が作製できると期待される。

実験では、最初に GFP と RFP を TEV 認識配列を含むリンカーで接続したタンパク質を作製した。そして、TEV プロテアーゼによる切断で FRET による蛍光変化が観察されるかを *in vitro* で調べた。この結果、TEV プロテアーゼ存在下では蛍光色が変わることが観測された。次に、同様の反応が大腸菌内で起きるかどうかを調べた。結果については発表当日に報告する。

Research on Growth Inhibition of *Streptococcus pneumoniae*

(¹Faculty of Biomedical Engineering, Toin University of Yokohama, ²Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama) ○Keisuke Yamamoto², Mayu Shimono¹, Kiyoshi Saito^{1, 2}

Keywords: *Streptococcus pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, inactivation effects, coproporphyrin

Recently, *Streptococcus pneumoniae* has received attention for its production of hydrogen peroxide¹. The fact that this species generates large quantities of hydrogen peroxide is extremely interesting since hydrogen peroxide is believed to be harmful to bacteria. Despite continued widespread vaccination against pneumococcal infection, transmission to elderly individuals and infants is problematic. Therefore, in the present study, we investigated effective methods to inhibit the growth of *S. pneumoniae*. The results of comparison with the inactivation effects on *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis* are also reported.

The near-ultraviolet LED irradiance pattern showed a sharp peak at a wavelength of 399 nm and its integrated illuminance was 0.869 mW / cm². Survival rate for *S. aureus* was 12% (range, 3 - 20 %) and survival rate for *S. epidermidis* was 39 % (range, 33 - 46) on repeated tests (n = 4 - 6) with light exposure under the same conditions (Figure). By the present, growth depression effect by the near-ultraviolet light was confirmed for *S.pneumoniae*.

On *S.aureus* and *S.epidermidis*, coproporphyrin existing in the cell wall ¹⁾ may be involved, but since *S.pneumoniae* does not have a porphyrin biosynthetic pathway, the interest leans on the mechanism. At present, further examination is carried out on this point. In previous studies, the effect of white LED was low for *S. epidermidis*, so the effect of near-ultraviolet light may be due to a different mechanism. Also, white LED has an integral illuminance of 25.01 mW/cm²; therefore, the present findings indicate that near-ultraviolet LED may deliver a more efficient PDI effect.

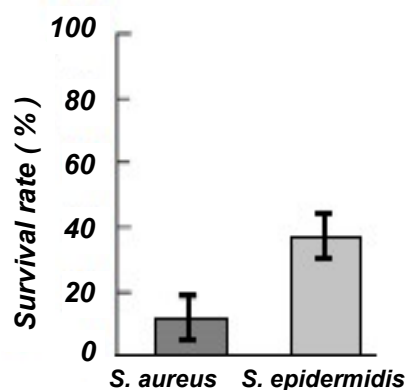


Figure. Effects of photodynamic inactivation using near - ultraviolet light (399 nm) generated by light-emitting diode (LED) for *S. aureus* and *S. epidermidis*.

1) Dailey, H.A., Gerdes, S., Dailey, T.A., Burch, J.S. and Phillips, J.D. *PNAS*, **17**, 2210 (2015).

^2H , ^{13}C -二重標識 POPC を用いた脂質二重膜における不飽和アシル鎖の配座・配向の固体 NMR 解析

(阪大院理¹・名大院工²) ○安田 貴也¹・梅川 雄一¹・今井 茅希¹・村田 道雄¹・篠田 渉²

Conformation and orientation analysis of the unsaturated acyl chains of ^2H , ^{13}C -doubly labeled POPC in membrane by solid state NMR (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Takaya Yasuda,¹ Yuichi Umegawa,¹ Kayaki Imai,¹ Michio Murata,¹ Wataru Shinoda²

The cell membranes have bilayer structure mainly composed of lipid molecules. The conformation of lipid acyl chains affects the fluidity of the membrane. Unsaturated lipids are thought to have a low phase transition temperature due to their unique *cis*-double bond configuration, but the conformation of their acyl chains responsible for higher fluidity has not experimentally elucidated. In this study, we focused on palmitoyloleoylphosphatidylcholine (POPC) as an unsaturated glycerolipid, which is one of the most abundant lipids in biological membranes, and elucidated the conformation and orientation of unsaturated acyl chains. We synthesized ^{13}C and ^2H -doubly labeled POPC, respectively for measuring solid state NMR in model membranes. The conformation and orientation derived from the ^2H quadrupole splitting width and ^{13}C - ^2H dipole interaction will be discussed.

Keywords : phospholipid; conformation analysis; order parameter; solid state NMR

生体膜の水和脂質二重膜構造において、脂質アシル鎖の立体配座は膜の相状態に深く関与している。生体膜に多く含まれている不飽和脂質のアシル鎖は、シス型二重結合による特有の立体配置の影響によりゴーシュ配座の割合が多く、これが低い相転移温度の原因と考えられているが、詳細については実験的に証明されているとは言い難い。本研究では、POPCに着目し、不飽和アシル鎖の配座・配向解析をすることを目的とした。従来から脂質の運動性解析に用いられている重水素固体 NMR 測定の情報のみでは配座の情報と分子の揺らぎ(オーダーパラメータ)を分離できない。そこで、重水素の隣に炭素 13 を導入し核四極子とは別の角度依存性を持つ ^{13}C -D 間の双極子相互作用の情報を追加することでオーダーパラメータから配座変換による角度変化を分離できると考えた。POPC のオレイン酸鎖の 10'位に ^{13}C 、11'位に重水素を導入したプローブ分子と 11'位に ^{13}C 、12'位に重水素を導入したプローブ分子(図 1)を合成した。これら標識化 POPC の単一成分膜、Chol 含有膜中で固体 NMR 測定を行い、得られた四極子分裂幅、および ^{13}C -D 間の双極子相互作用を用いて 11'位、12'位の配座の割合を推定したので報告する。

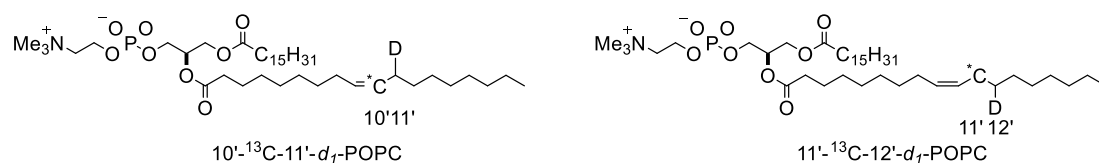


図 1 ^2H , ^{13}C -二重標識 POPC の構造

電気化学的測定法を用いたインドキシル硫酸のトランスポーターを介する分泌の解析

(東薬大薬) ○関戸美咲・菅野皓平・市田公美・藤田恭子

Analysis of the secretion of indoxyl sulfate through the transporters with the electrochemical measurement. (Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences) ○Misaki Sekido, Kohei Kanno, Kimiyoshi Ichida, Kyoko Fujita

Indoxyl sulfate is kinds of uremic toxin accumulated in serum with a loss of the renal function. In recent years, the possibility of exporting indoxyl sulfate by ATP-binding cassette sub-family G member 2, one of the uric acid secretion transporters, has been reported. However, there are few findings on transporters that transport uremic substances and the real time detection methods. In the study, a study was conducted to easily analyze the secretion of indoxyl sulfate via a transporter by an electrochemical measurement method.

Gold nanoparticles electrodes modified with a self-assembled monolayer of 2-mercaptobenzimidazole were constructed. The measurement conditions were confirmed in order to investigate using a transcellular transport model in which cells expressing a transporter in the cell culture insert were cultured. Cyclic voltammogram showed current change depending on the concentration of indoxyl sulfate at around +0.47 V in a 1:1 solution of potassium phosphate buffer and cell culture solution. A change in the current value was around $3.6 \times 10^{-7} \text{A}$ by change in $1 \mu\text{g/ml}$ concentration of indoxyl sulfate (Fig. 1).

Keywords : indoxyl sulfate: self-assembled monolayer : transporter

インドキシル硫酸は腎機能の低下に伴い血液中に蓄積される尿毒症物質である。近年、尿酸分泌トランスポーターの1つである ATP-binding cassette sub-family G member 2 のインドキシル硫酸輸送の可能性が報告された。しかし、尿毒症物質を輸送するトランスポーターに関する知見や尿毒症物質濃度をリアルタイムで検出する方法は少ない。本研究ではインドキシル硫酸のトランスポーターを介した分泌を電気化学的測定法により簡便に解析するための検討を行った。

2-メルカプトベンズイミダゾールの自己組織化単分子膜を修飾した金ナノ粒子電極を作製した。セルカルチャーインサートにトランスポーターを発現した細胞を培養した経細胞輸送モデルを用いて検討を行うため、測定条件の確認を行った。リン酸カリウムバッファーと細胞培地が1:1の溶液中においてインドキシル硫酸を $1 \mu\text{g/ml}$ ずつ濃度変化させながらサイクリックボルタメトリー測定を行うと、+0.47V 付近でインドキシル硫酸の濃度変化に応じた $3.6 \times 10^{-7} \text{A}$ の電流値変化が観察され、細胞培養下での測定が可能であることが示された (Fig.1)。

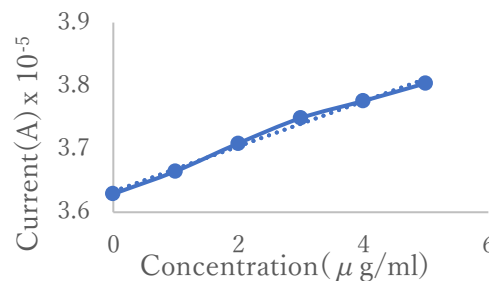


Fig.1 インドキシル硫酸の濃度変化に伴う電流値変化

[P03-3am] 20. 材料化学—基礎と応用

2021年3月21日(日) 09:40 ~ 11:10 エリア3 (年会オンライン)

[P03-3am-01] 蓄熱性色素分子の冷結晶化における熱分析と表面分析

○本田 暁紀¹、河合 将斗¹、井藤 浩志²、宮村 一夫¹ (1. 東理大理、2. 産総研)

[P03-3am-02] 高誘電性フラーレン誘導体の設計およびその物性

○松元 深¹、隅野 修平¹、岩井 利之¹、伊藤 貴敏¹ (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所)

[P03-3am-03] 置換基間のスタッキング制御による円盤状分子集積カラム組織

○丹羽 駿輔¹、北沢 裕¹、木村 睦¹ (1. 信州大学)[P03-3am-04] 三つの異性体の π 共役構造が異なる非対称テトラアリーレンの合成と光物性評価○杉本 将崇¹、東口 顕士¹、松田 建児¹ (1. 京都大学)

[P03-3am-05] ゼオライト細孔内へ導入されたスチルベン誘導体の発光挙動

○木村 聡希¹、岸本 史直²、久野 恭平¹、堤 治¹ (1. 立命館大学、2. 東京大学)

[P03-3am-06] 光塩基発生剤としてのマラカイトグリーン誘導体を用いた重合

○竹中 大輝¹、宇田 亮子¹ (1. 奈良工業高等専門学校)

[P03-3am-07] アリールビニルフェニルチアゾール誘導体の蛍光特性

○高見 静香¹、不二 千尋¹、石橋 千英²、松本 慎太郎²、朝日 剛²、山口 忠承³、河合 壯⁴ (1. 新居浜工業高等専門学校、2. 愛媛大学、3. 兵庫教育大学、4. 奈良先端大物質)

[P03-3am-08] チオフェン縮環型ベンゾチアジアゾール誘導体を用いた有機ELの作製と評価

○射場 日有人¹、中川 雄太¹、江副 日菜多¹、前川 雅彦¹、黒田 孝義¹、山口 仁宏¹、大久保 貴志¹ (1. 近畿大学)

[P03-3am-09] 各種トリアジンチオール末端オキサゾリンテレケリックスのPVCへのグラフトと地域未利用無機資源を用いた複合体の調製

○佐藤 久美子¹、菊地 康昭¹ (1. 八戸工業高等専門学校)

[P03-3am-10] アルミニウム塩を包接した共有結合性有機構造体の合成

○須貝 彩加¹、貞清 正彰¹ (1. 東京理科大学)

[P03-3am-11] ベンゾトリチオフェン誘導体を用いた三元ブレンド有機薄膜太陽電池の作製と評価

○田中 悠希¹、山下 和大¹、江副 日菜多¹、前川 雅彦¹、黒田 孝義¹、松本 浩一¹、大久保 貴志¹ (1. 近畿大学)

[P03-3am-12] セルロースナノファイバーを添加した分解性ハイドロゲルの分解特性の評価

○長濱 峻介¹、右田 かよ¹、菅野 重樹¹ (1. 早稲田大学)

[P03-3am-13] 重合させた両親媒性ジアリールエテンの超分子構造体の形態変化

○並河 篤¹、東口 顕士¹、松田 建児¹ (1. 京都大学)

[P03-3am-14] ジアリールエテンの酸化型光環化による高蛍光発光

○中川 優磨¹、木下 久恩¹、内田 欣吾¹ (1. 龍谷大)

[P03-3am-15] 金色調光沢膜物性に及ぼすドーパント種の影響

○土井 浩敬¹、久保 美菜子¹、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大院工)[P03-3am-16] 複素環化合物/ビニルモノマーからなる高分子自立膜のCO₂分離性能評価○土井 壮太¹、大瀧 啓人¹、渡邊 元樹¹、阪口 壽一²、塩月 雅士¹ (1. 東京都市大学、2. 福井大)

学大学院)

- [P03-3am-17] 精密重合によるフェニルベンゾエート骨格を有する側鎖型液晶高分子の合成と液晶性評価
 ○田口 大祐¹、久保 祥一¹、穴戸 厚¹ (1. 東京工業大学)
- [P03-3am-18] ポドフィロトキシニン-グアイアズレン誘導体のナノ粒子作製と評価
 ○梅澤 洋史¹、ANUDARI BATBAYAR¹、丸岡 清隆²、小関 良卓²、笠井 均² (1. 福島高専、2. 東北大)
- [P03-3am-19] ジケトピロロピロール多量体を母骨格とする非フラーレン系アクセプターの開発
 ○鈴木 貴太¹、鈴木 充朗¹、中山 健一¹ (1. 阪大院工)
- [P03-3am-20] 蒸着重合用有機半導体の合成
 ○金子 真夕¹、葛原 大軌¹ (1. 岩手大学)
- [P03-3am-21] トリアシルグリセロールを主骨格とした機能性油脂材料の合成
 ○松川 奈愛¹ (1. 岩手大学)
- [P03-3am-22] オリゴチオフェン色素ドーブ液晶の非線形光学効果におけるホスト液晶の効果
 ○横田 純輝¹、松本 浩輔¹、臼井 鴻志¹、穴戸 厚¹ (1. 東京工業大学)
- [P03-3am-23] 脱合金酸化法を利用したチタン酸塩ナノプレートの合成と吸着特性評価
 ○畑井 浩希¹、浅尾 直樹¹ (1. 信州大)
- [P03-3am-24] チタンオキソクラスターによるルチルおよびアナターゼナノ構造 TiO₂の低温合成とペロブスカイト太陽電池への応用
 ○服部 風紗¹、Shinapol Toranathumkul¹、山崎 瑞木¹、杉浦 隆¹、萬関 一広¹ (1. 岐阜大学)
- [P03-3am-25] TiO₂と MoO₃の電解析出で作製した積層ダイオードの特性
 ○渡辺 充¹、玉井 聡行¹、加藤 駿弥²、内藤 裕義² (1. 大阪産業技術研究所、2. 大阪府立大学)
- [P03-3am-26] ポストシンセシス法により不斉中心を導入した高安定性配位高分子の合成
 ○持田 隆成¹、貞清 正彰¹ (1. 東理大院理)
- [P03-3am-27] 3次元マクロ多孔性酸化ニッケルで修飾した FTO電極の作製法の検討
 ○井手 りさ¹、定金 正洋¹、津野地 直¹ (1. 広大院先進理工系科学)
- [P03-3am-28] スキンケア成分の貼布残留性に関する研究
 ○渡邊 幸夫¹、高田 彩加²、久保川 博夫²、信澤 和行²、東 直行³、川澄 京花¹、野嶋 佑奈¹、赤井 真優¹ (1. 明星大学、2. 群馬県繊維工業試験場、3. 日本医科大学 多摩永山病院)
- [P03-3am-29] 量子化学計算によるリン脂質の加水分解反応経路解析
 ○栗原 令奈¹、ハラ エミリオ²、国吉 ニルソン¹、山口 勉功¹ (1. 早稲田大学、2. 岡山大学)
- [P03-3am-30] シアノ系金属錯体を利用した酸化鉄型複合磁性材料の合成
 ○田中 万由子¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大院数理、2. 東大院理)
- [P03-3am-31] ジェミニ第四級アンモニウム塩-リン酸ジルコニウム錯体の物理的性質と抗菌性能に及ぼす炭素鎖長の影響
 ○春日 丈¹ (1. 金沢工業大学大学院)
- [P03-3am-32] イオン液体／非イオン性界面活性剤混合系での紫外線照射を用いた銀ナノ粒子の合成とサイズ制御
 ○巫 宛霖¹、奥西 満里奈¹、原田 雅史¹ (1. 奈良女子大学)
- [P03-3am-33] ポリアクリルアミド/ポリアクリル酸/MWCNT複合ハイドロゲルの作製と赤外線応答性
 ○高田 知哉¹、早坂 勇輝¹、阿部 薫明² (1. 公立千歳科学技術大学、2. 長崎大学)

[P03-3am-34] ヒメミドリホウセキカミキリの鱗片に見られるフォトニック結晶構造の
同定

○大貫 良輔¹、小林 由佳¹、吉岡 伸也¹ (1. 東京理科大学大学院)

[P03-3am-35] 固定化ペプチドを用いたミネラルリゼーションによる希薄溶液からの金ナ
ノ粒子の作製および回収手法の確立

○吉田 秀平¹、尾崎 誠¹、大浦 真歩¹、鶴岡 孝章¹、臼井 健二¹ (1. 甲南大学)

蓄熱性色素分子の冷結晶化における熱分析と表面分析

(東理大理¹・産総研計量標準総合セ²) ○本田 暁紀¹・河合 将斗¹・井藤 浩志²・宮村 一夫¹

Thermal and Surface Analyses of Cold Crystallization in Heat-storing Dye Molecules
(¹ Faculty of Science, Tokyo University of Science, ²National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Akinori Honda,¹ Masato Kawai,¹ Hiroshi Itoh,² Kazuo Miyamura¹

Cold crystallization is a heat storing phenomenon occurred when supercooled liquid or glass state is heated. In the recent years, cold crystallization in small molecules has attracted much attention. Cold crystallization in small molecules is often observed in low temperature around room temperature. Therefore, the phenomenon is expected to be utilized for the materials storing low temperature waste heat. We revealed that the pigment and dye molecules, e.g. DPP and azo molecules, exhibited the cold crystallization. The thermal behavior was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), and atomic force microscopy (AFM). Alkylated DPP molecules exhibited the cold crystallization around room temperature. Additionally, thermochromism accompanied with exotherm was observed. A rotation of phenyl groups led to the thermochromism, supercooling, and cold crystallization. In the AFM study, it revealed that micro-order crystal shape changed in the thermochromism. In addition, the thermal behavior was investigated by AFM.

Keywords : Cold Crystallization; Heat Storing; Dye and Pigment; Thermal Analysis

冷結晶化とは、液体やガラス状態の分子を加熱した際に発熱を伴った結晶化が起こる現象である。近年、低分子が示す冷結晶化に注目が集まっている。低分子の冷結晶化は高分子と比較して低温域で起こることが多いため、社会排熱の大半を占める低温排熱の蓄熱材への利用が期待されている。我々は、低分子の中でも、DPP 分子やアゾ分子といった色素分子が冷結晶化を発現することを見出した。本研究では、その熱挙動を分子集合構造の観点から考察を行った。

アルキル置換した DPP 色素分子の熱挙動を、示差走査熱量測定(DSC)や X 線結晶構造解析(XRD)によって解析した。加えて、原子間力顕微鏡(AFM)による表面分析も行った。アルキル置換 DPP 分子は、室温付近の低温域において冷結晶化による発熱を示した。また、サーモクロミズムを伴う 2 段階目の発熱も起こした。冷結晶化では速度論的に安定な黄色結晶が生じ、サーモクロミズムによって熱的に最安定な赤色結晶に転移した。両者の結晶構造を比較した結果、色素部位の平面性が変化していることが分かった。芳香環部位の運動性が冷却時の結晶化を阻害し、過冷却現象が生じたと考えられる。また、AFM 観察によって、両者の結晶間においてミクロンオーダーで結晶形状が変化していることが判明した。加えて、サーモクロミズムにおける熱変化を、熱分析カンチレバーにより微視的に観測した。

本研究は JSPS 科研費 JP19K15687、東京理科大学 若手・女性研究者助成金(若手枠)、文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援を受けたものである。

高誘電性フラーレン誘導体の設計およびその特性

(大阪技術研) ○松元 深・隅野 修平・岩井 利之・伊藤 貴敏

Design of fullerene derivatives with high dielectric constant and their properties (*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○Fukashi Matsumoto, Shuhei Sumino, Toshiyuki Iwai, Takatoshi Ito

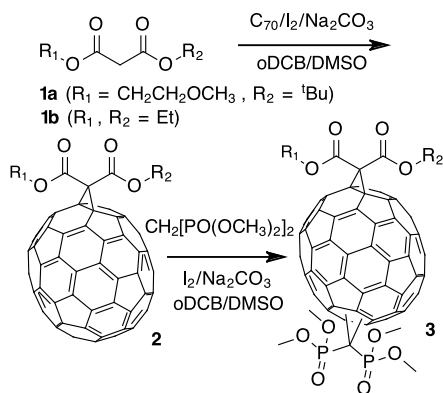
Enhancement of dielectric constant of organic material is a key issue to obtain organic semiconductors with high performance. Fullerene derivatives are promising organic materials for organic photovoltaics owing to the high electron affinity. In this research, we performed a design of the fullerene derivatives with high dielectric constant based on theoretical calculations and synthesized the fullerene derivatives.

Prediction of the dielectric constants was performed based on density functional theory and molecular dynamics calculations. The candidate structures of the fullerene derivatives were selected from known compounds in a database by the high-throughput calculations. The dielectric constants of fullerene bis-adducts based on the candidate substituents were also predicted and the promising fullerene derivatives were synthesized and investigated.

Keywords : dielectric constant ; fullerene ; organic semiconductor

フラーレン誘導体は高い電子受容性を示す優れた n 型有機半導体であり、有機太陽電池のアクセプター材料等に用いられる。しかしながら有機半導体は無機半導体に比べ誘電率が低く、半導体性能が低いことが根本的な課題である。有機半導体の性能を無機半導体レベルに引き上げ、有機エレクトロニクスの実用化を図るには誘電率を高めることが重要である。本研究ではフラーレン誘導体の半導体性能を向上させるため、計算化学手法により誘電率の高い分子構造を設計し、合成および評価を行なった。

データベースから取得した約 7,000 個の既知 C₆₀ フラーレン誘導体構造を基に、密度汎関数法と分子動力学計算を組み合わせたハイスループット計算により 982 分子の誘電率を計算し、高い値を与える置換基構造 45 個を抽出した。それらを組み合わせた二置換 C₇₀ フラーレン誘導体 990 分子のスクリーニングを行い、誘電率が高いと予測されるフラーレン誘導体の合成および物性評価を行った (Scheme 1, Figure 1)。



Scheme 1. 二置換フラーレン誘導体の合成

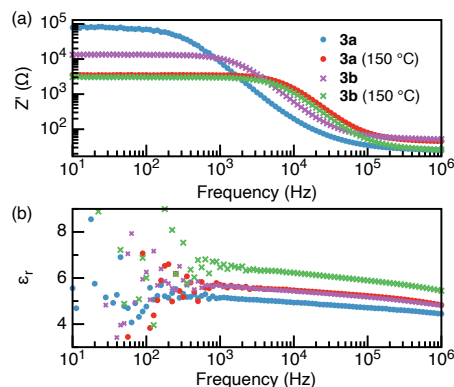


Figure 1. (a) インピーダンス測定結果 (b) 誘電率

置換基間のスタッキング制御による円盤状分子集積カラム組織

(信州大繊維¹・RISM²) ○丹羽 駿輔¹・北沢 裕²・木村 睦^{1,2}

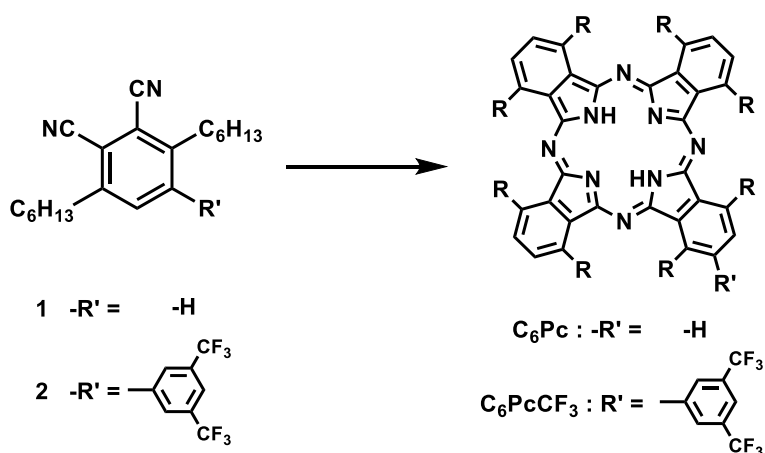
Tuning of Columnar Stacks of Discotic Molecules having Small Peripheral Substituents

(¹Faculty of Textile Science and Technology, and ²RISM Shinshu University) ○Shunsuke Niwa¹, Yu Kitazawa², Mutsumi Kimura^{1,2}

Phthalocyanines have been known as thermally and chemically stable cyclic compounds and functional molecular units such as solar cells and catalysts. 1,4,8,11,15,18,22,25-Octahexylphthalocyanine (C₆Pc), in which alkyl chains were attached at non-peripheral positions of phthalocyanine rings, has been reported as a highly efficient charge transport material. Since temperature range of liquid crystal phase for C₆Pc is very narrow, it is difficult to control one-dimensional columnar structures. In this study, we synthesized a new liquid-crystalline unsymmetrical phthalocyanine, in which one electron-withdrawing substituent was introduced at the peripheral position, and investigated its adsorption spectrum and liquid crystal property.

Keywords : Phthalocyanine; Liquid crystal; Columnar structure

フタロシアニンは、 π 電子共役系と平面性を持つ熱的・化学的に安定な環状化合物であり、 π - π 相互作用によって自己組織化することから長期にわたり、染料の分野だけではなく、太陽電池や触媒など様々な分野で研究されてきた。その一つとして、1,4,8,11,15,18,22,25-オクタヘキシルフタロシアニン (C₆Pc) はディスコスティック液晶の性質を示すことから、有機電子デバイスへの応用が期待されている。¹⁾しかし、C₆PcH₂ 単体では液晶相の温度範囲が狭いため、スタッキング制御によるディスコスティック液晶の電荷輸送に適した構造形成に課題が残っている。そこで、本研究では、C₆Pc の、 β 位に電子吸引基を導入した新たなフタロシアニン (C₆PcCF₃) を合成し、吸収スペクトル、電子状態、熱的性質、分子配向状態、液晶機能を調査、及び C₆Pc と比較した。C₆PcCF₃ の吸収スペクトルは置換基を持たない C₆Pc と大きな違いを示さなかったことから、置換基の導入による電子状態の変化はほとんどないことがわかった。これに対して、C₆Pc は 170°C に融点を示すが、C₆PcCF₃ は 136°C に融点を示し置換基導入によって熱特性を変化させることに成功した。発表では、液晶特性およびカラム内の組織構造変化に関し発表する予定である。



1) Higashi, T. *et al.*, *Thin Solid Films*, **2015**, 594, 1–4.

三つの異性体の π 共役構造が異なる非対称テトラアリーレンの合成と光物性評価

(京大院工) ○杉本 将崇・東口 顕士・松田 建児

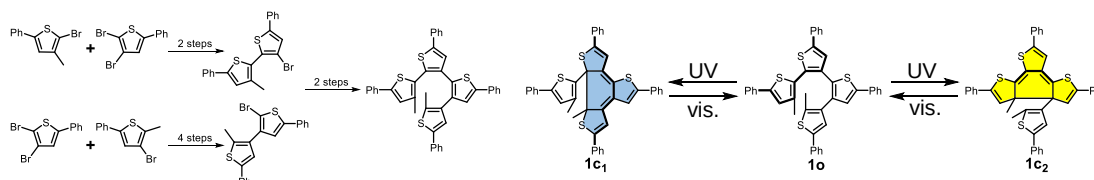
Synthesis and optical property of asymmetric tetraarylene with the three isomers having different π -conjugation (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Masataka Sugimoto, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

Tetraarylene composed of four thiophenes bound at the 2- and 3-positions is known to undergo photocyclization reactions at two pairs of 6π -electron systems. In this study, we designed asymmetric tetraarylene able to form two types of the closed-ring isomer. These closed-ring isomers have different π -conjugation length, thus the tetraarylene is expected to show multicolor photochromism. We investigated the photochromic properties of the tetraarylene by spectroscopic measurement and discussed the photoreactivity by theoretical calculations.

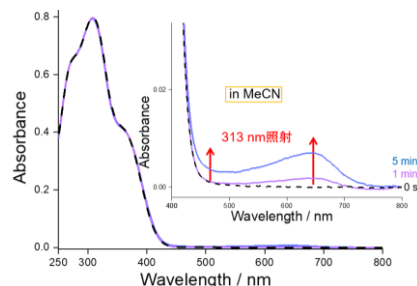
Keywords : tetraarylene; photoisomerization

フォトクロミック分子は光照射により可逆に異性体を生じる。4つのチオフェン環を2位と3位で結合させることで得られるテトラアリーレンは紫外光照射により二組の 6π 電子系においてそれぞれ閉環反応が起こることが報告されている¹⁾。

本研究では構造を非対称にすることで、二組の 6π 電子系から異なる二種類の閉環体を生成しうるテトラアリーレンを目指した。この二種類の閉環体が有する平面的な共役構造はそれぞれ異なるため、吸収極大波長、色調も異なることが期待される。



テトラアリーレンの合成については、4つのチオフェン環を2つずつ2位同士または3位同士でカップリングさせ、得られた2ユニットをさらにカップリングさせる方法で行った。得られたテトラアリーレンについて光反応性を紫外・可視吸収スペクトルで評価した。開環体に紫外光を照射したところ、可視域の吸光度がわずかに増加し、紫外光照射による閉環体の生成が確認された。また、量子化学計算によって、光反応性が低い原因として、光閉環に有利なコンフォーマーの存在比が小さいことと LUMO 周辺の軌道におけるローブの局在化が示唆された。



1) G. Gavrel and K. Nakatani et al. *Chem. Comm.* **2012**, 48, 10111.

ゼオライト細孔内へ導入されたスチルベン誘導体の発光挙動

(立命館大院生命¹・東大院工²) ○木村 聡希¹・岸本 史直²・久野 恭平¹・堤 治¹
 Luminescent Behaviors of Stilbene Derivatives Integrated into Zeolite (¹Graduation School of Life Sciences, Ritsumeikan University, ²School of Engineering, The University of Tokyo) ○
 Toshiki Kimura,¹ Fuminao Kishimoto,² Kyohei Hisano,¹ Osamu Tsutsumi¹

Recently, aggregation-induced emission (AIE) has attracted much attention for achieving the development of brightly luminescent materials depending on the aggregate structures. Such AIE phenomena are due to the restriction of intramolecular motions which result in the non-radiative deactivation of the excited molecules. Here, we report another way to induce the AIE phenomena. In this study, an AIEgen (luminogen with AIE characteristic) was incorporated into the restricted nano space of a zeolite. We expect that the internal motion of the AIEgen can be restrained in the micropores of the zeolite, and that the luminescence can be enhanced.

A stilbene derivative, used as the AIEgen, was introduced in the micropores of the zeolite by an ion exchange method. In the methanol solution, the stilbene derivative exhibited weak photoluminescence with a quantum yield of 2%; however, the luminescence quantum yield was increased in the zeolite to 10% because of restraint of the internal motions of the stilbene derivative. Furthermore, a new luminescence band appeared at ~ 550 nm; the phenomenon suggests the structural change in stilbene in the zeolite. The luminescence mechanism is discussed.

Keywords : Luminescence; Aggregation-Induced Emission; Zeolite

近年、凝集誘起発光 (AIE) 材料に注目が集まっている。このような材料は分子の凝集により内部運動を抑制することで、発光強度が増強される。本研究では、凝集誘起発光材料であるスチルベン誘導体をゼオライト内へ導入し、ゼオライト細孔という制限された空間を利用して AIE を誘起することを検討した。

スチルベン誘導体をゼオライトへ導入し、発光挙動を観察した。発光量子収率 (Φ_{em}) を比較した結果、メタノール溶液中 ($\Phi_{em}=2\%$) と比較して、ゼオライト細孔内では発光効率が增大した ($\Phi_{em}=10\%$)。細孔内部では、分子内運動が抑制されたためであると考察した。さらに、ゼオライト細孔内に導入することで、溶液中で見られた 350 nm 付近の発光体に加えて、550 nm 付近に新たな発光帯を示すことがわかった (Figure 1)。すなわち、ゼオライト細孔内では内部運動が抑制されるだけでなく、発光種の構造自体に何らかの変化が起こることが示唆された。

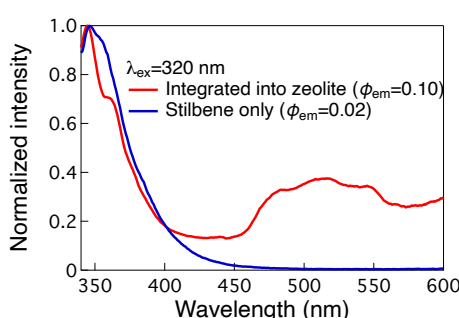


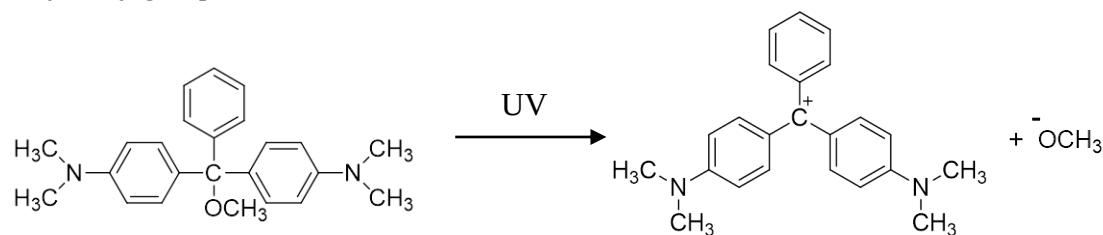
Figure 1. Luminescence spectra of stilbene derivatives integrated into zeolite (red) and dissolved in MeOH (1.0×10^{-6} M) (blue) ($\lambda_{ex} = 320$ nm).

Polymerization by using malachite green derivatives as a photobase generator

(Department of Materials Science and Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College) ○Daiki Takenaka, Ryoko Uda

Keywords: Malachite green; Photoionization; Polymerization; Photobase generator

Photopolymerization is an important reaction widely used in various fields. The frequently used initiators for photopolymerization are acids and radicals while there are less reports on bases such as amine for anionic polymerization ¹⁾. In this study, we have therefore focused on malachite green derivatives which undergo photoionization to afford a base. We have synthesized malachite green carrying a methoxy group as a leaving group (MGOMe, Scheme1) and investigated its properties. We have also performed polymerization of methyl methacrylate (MMA) initiated by UV irradiation (<330nm) of MGOMe in dimethyl sulfoxide solution. The polymerization yield was obtained by the solution containing various MGOMe concentrations. The polymerization hardly proceeded under dark conditions. In addition, we have examined the MMA polymerization initiated by irradiation of malachite green derivative carrying a hydroxy group.



Scheme1. Photoionization of malachite green derivative carrying a methoxy group (MGOMe) .

1) K. Arimitsu and R. Endo, *Chem. Mater.*, **25**, 4461–4463 (2013).

アリールビニルフェニルチアゾール誘導体の蛍光特性

(新居浜高専¹・愛媛大院理工²・兵庫教育大³・奈良先端大物質⁴) ○高見 静香¹・不二千尋¹・石橋 千英²・松本 慎太郎²・朝日 剛²・山口 忠承³・河合 壯⁴ Fluorescence properties of arylvinylphenylthiazole derivative (¹NIT, Niihama College, ²Ehime Univ. ³Hyogo Univ. of Teacher Edu., ⁴Nara Inst. Sci. Tech.) ○Shizuka Takami,¹ Chihiro Fuji,¹ Yukihide Ishibashi,² Shinichiro Matsumoto,² Tsuyoshi Asahi,² Tadatsugu Yamaguchi,³ Tsuyoshi Kawai⁴

The structure of arylvinylphenylthiazole is similar to those of terarylene and diarylethene derivatives. Some of diarylethene show reversible fluorescence photoswitching. In this work, we studied fluorescence properties of three compounds of arylvinylphenylthiazole (**1**, **2** and **3**).

Upon irradiation with UV light, the hexane solution of **1a** exhibited blue fluorescence at 403 nm. The fluorescence peak wavelength of the derivatives was found to change along with the photochromic reaction in the hexane solution. The closed-ring isomer **1b** emitted orange fluorescence at 630 nm upon excitation with 500 nm light. Similar fluorescence photoswitching of **2** and **3** were also observed.

Keywords : Photochromic molecule; Fluorescence switching

これまでに、ジアリールエテンやターアリレンと骨格の類似したアリールビニルフェニルチアゾール誘導体(**1a-3a**)を合成し、フォトクロミック挙動を検討した。また、ジアリールエテンでは蛍光挙動についても検討されており、フォトクロミズムに伴う蛍光スイッチングが報告されている。本研究では、アリールビニルフェニルチアゾール誘導体の蛍光挙動について検討した。

図1に**1a**の蛍光スペクトル変化を示す。誘導体(**1a**)のヘキサン溶液に紫外光を照射すると青色に発色し、この時の蛍光波長は403 nmであった。紫外光照射に伴い青色蛍光の強度は次第に低下した。これは(**1a**)から(**1b**)に伴うフォトクロミズムに対応することがわかった。そして、着色体は、橙色の蛍光を発した。他の誘導体(**2a**と**3a**)でも同様の挙動を確認した。本発表では、これら誘導体の詳細な蛍光挙動について報告する。

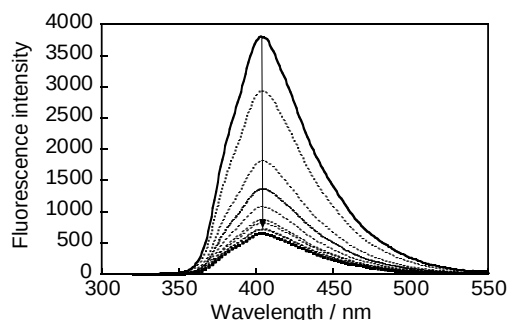
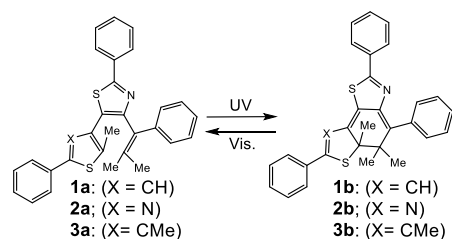


Fig. 1. Fluorescence spectral change of **1a** in hexane upon irradiation with 310 nm: (—) **1a** and (···) in the photostationary state

- 1) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.*, **114**, 12174-12277 (2014).
- 2) S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1565-1568 (2011).
- 3) S. Takami, M. Nishiyama, M. Mizuno, T. Yamaguchi, Y. Hashimoto, T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 1773-1778 (2019).

チオフェン縮環型ベンゾチアジアゾール誘導体を用いた有機 EL の作製と評価

(1. 近畿大学理工) ○射場 日有人、中川 雄太、江副 日菜多、前川 雅彦、黒田 孝義、山口 仁宏、大久保 貴志

Fabrication and Evaluation of Organic Electroluminescence Using Thiophene-condensed Benzothiadiazole Derivatives (*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*) ○Kauri Iba, Yuta Nakagawa, Hinata Ezoe, Masahiko Maekawa, Takayoshi Kuroda-SOWA, Yoshihiro Yamaguchi, Takashi Okubo

Organic electroluminescence devices are expected to be a next-generation display, and they are spreading widely as new displays for televisions and smartphones. We use the EL devices in order to reveal the possibility of new luminescent π -conjugated materials or coordination polymers as optoelectronic materials. In this research, we fabricated organic electroluminescence devices using new luminescent thiophene-condensed benzothiadiazole derivatives (Fig.1) having a high quantum yield, and revealed the EL characteristics. The devices structure is shown in Fig.2. A chlorobenzene solution of PVK (poly(9-binylcarbazole), mCP (1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene) and luminescent materials (TDTBT or HPDTBT) was spin-coated onto an ITO substrate covered with a conductive polymer, PEDOT:PSS, and then, TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole), LiF and Al were sequentially evaporated on the substrate. *J-V* and *L-V* measurements of the EL devices indicated that these devices were driven at low voltages and the EL device including HPDTBT showed higher luminance than that of TDTBT.

Keywords : Organic Electroluminescence , Benzothiadiazole Derivatives

有機 EL は次世代ディスプレイとして期待され、テレビやスマートフォンなどのディスプレイとして普及しはじめている。本研究では新たに合成した π 共役系発光材料や配位高分子などの発光材料を有機 EL 素子の発光材料へと応用することで、それらの光電子材料としての可能性を検討している。今回は高い量子収率を持つ新規発光性有機化合物であるチオフェン縮環型ベンゾチアジアゾール誘導体 (Fig. 1) を用いて有機 EL 素子の作製と評価を行った。作製した有機 EL のデバイス構造は Fig. 2 に示す。導電性ポリマー PEDOT:PSS 上に、ホール輸送材料 PVK (poly(9-binylcarbazole)、電子輸送材料 mCP (1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene)、発光材料 E (TDTBT もしくは HPDTBT) のクロロベンゼン溶液をスピコートで塗布し、更に電子輸送材料 TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)、LiF、Al を順次真空蒸着した。*J-V* 特性および *L-V* 特性を測定したところ、どちらも低電圧で駆動したものの、HPDTBT の方が TDTBT に比べて到達輝度が大きかった。

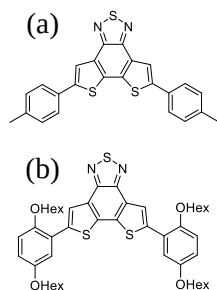


Fig.1 (a)TDTBT and (b)HPDTBT

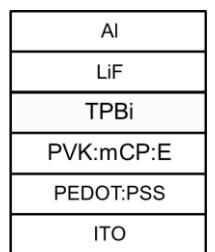


Fig.2 Device structure

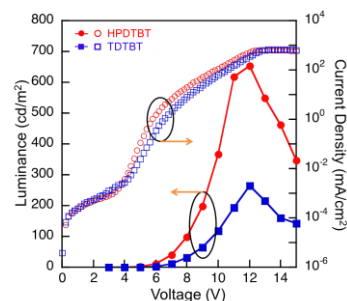


Fig.3 *J-V* and *L-V* characteristics

各種トリアジンチオール末端オキサゾリンテレケリックスの PVC へのグラフトと地域未利用無機資源を用いた複合体の調製

(八戸高専) ○佐藤 久美子・菊地 康昭

The Graft onto PVC by Various Oxazoline Telechelics Having a Triazinethiol Moiety and Preparation of the Novel Composites with Local Inorganic Resources Underutilized (*National Institute of Technology (KOSEN), Hachinohe College*) ○ Kumiko SATOH, Yasuaki KIKUCHI

In order to prepare the novel antibacterial organic-inorganic composites, we synthesized the various oxazoline telechelics having a triazinethiol moiety and grafted onto the PVC surfaces. Then we have prepared the composites with the powder of scallop shell (local inorganic resources underutilized). The improvement of the giving hydrophilicity on the PVC surfaces makes it possible to enhance the affinity with hydrophilic inorganic filler. The degrees of introduction of graft chains and grafting were calculated by ^1H NMR analysis of the grafted PVC. Influence on the graft onto PVC by *N*-alkyl groups of oxazoline telechelics having a triazinethiol moiety will be discussed.

Keywords : Polyoxazoline; Triazinethiol; PVC; Graft; Hydrophilic

新規抗菌性有機無機複合体調製への応用を目的として、親水性の各種トリアジンチオールを末端にもつオキサゾリンテレケリックスを新規合成し、これらを PVC 上にグラフトさせることを検討した。さらに、地域未利用無機資源であるホタテ貝殻を粉末にし、フィラーとして充填した新規有機無機複合体を調製し、物性評価を行った。親水性テレケリックスのグラフトにより PVC 表面を親水化できるため、親水性無機充填材であるホタテ貝殻粉末と PVC との親和性を高めることができる。グラフト鎖の導入率およびグラフト率は、グラフト共重合体の ^1H NMR 測定の結果から求めた。検討の結果、テレケリックス末端のトリアジンチオールの *N*-アルキル基の違いにより PVC へのグラフトに違いが出た。グラフト反応への影響について本発表では考察を行う。

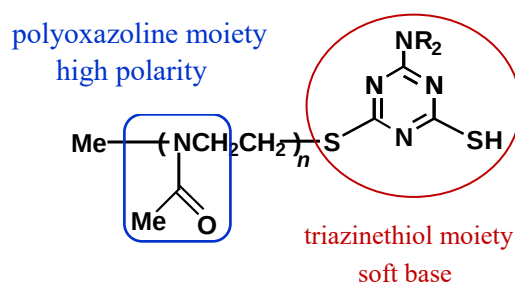


Fig. 1. Structural formula of telechelics, R = Me, Et, Pr, i Pr, Bu, $n = 1, 4$.

アルミニウム塩を包接した共有結合性有機構造体の合成

(東理大理¹) ○須貝 彩加¹・貞清 正彰¹

Synthesis of a Covalent Organic Framework including Aluminum Ion in the Pore (¹ Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science) ○Ayaka Sugai,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Covalent organic frameworks (COFs) are porous crystalline solids having high stability and ability to incorporate various guests. COFs are expected to be used in various applications such as gas storage, catalysts, and electrolytes. We have focused on ionic conductivity of COFs including multivalent metal ions such as divalent or trivalent ions. In this study, we tried to create COFs including trivalent aluminum ions in the pore. Firstly, we synthesized a highly stable COF, EB-COF:Br, as a mother framework. Then, ion exchange was carried out by heating the EB-COF:Br in an aqueous solution of 15 wt% trifluoromethanesulfonic potassium at 80 °C for several days to obtain EB-COF:OTf. After that, tris(trifluoromethanesulfonic)aluminum ($\text{Al}(\text{OTf})_3$) was introduced into EB-COF:OTf by heating of a solution of $\text{Al}(\text{OTf})_3$ in ethanol for several days ($\text{EB-COF:OTf} \rightarrow \{\text{Al}(\text{OTf})_3\}_x$). The results of X-ray powder diffraction revealed that the structure was maintained before and after the salt inclusion. In addition, nitrogen adsorption isotherm measurements at 77 K indicated that $\text{Al}(\text{OTf})_3$ was included in the pore of EB-COF:OTf.

Keywords : Aluminum Ion; Covalent Organic Framework; Ionic Conductor

共有結合性有機構造体(COF)は多孔性の結晶性固体であり、高い安定性や優れたゲスト包接能などを持つことから、ガス貯蔵、触媒、電解質など多様な分野での応用が期待されている。我々はCOFのイオン伝導性に注目し、金属イオンを内包したCOFの合成とそのイオン伝導性について研究を行っている。これまでに、COFの細孔を用いたプロトンやリチウムイオンの高イオン伝導度が報告されているが¹⁾、二価以上の多価イオンを内包したイオン伝導性COFの報告例は少ない。本研究では、多価イオンとして三価のアルミニウムイオンを用いたイオン伝導体の開発を指向し、アルミニウム塩を細孔内に包接したCOFの合成を行った。母骨格として、高い安定性を持つEB-COF:Brを合成²⁾し、15wt%トリフルオロメタンスルホン酸カリウム水溶液中で加熱攪拌することでイオン交換を行い、EB-COF:OTfを合成した。その後、アルミニウム塩としてトリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム($\text{Al}(\text{OTf})_3$)をエタノールに溶解した溶液にEB-COF:OTfを浸漬し、70 °Cで約3日間静置し溶媒を蒸発させることで細孔内に $\text{Al}(\text{OTf})_3$ を包接した試料EB-COF:OTf $\rightarrow\{\text{Al}(\text{OTf})_3\}_x$ を合成した。図1に示した粉末X線回折測定により、包接の前後で結晶構造を保持していることを確認した。また、77 Kにおける窒素吸着等温線測定により、アルミニウム塩である $\text{Al}(\text{OTf})_3$ がCOFの細孔内に包接されていることがわかった。

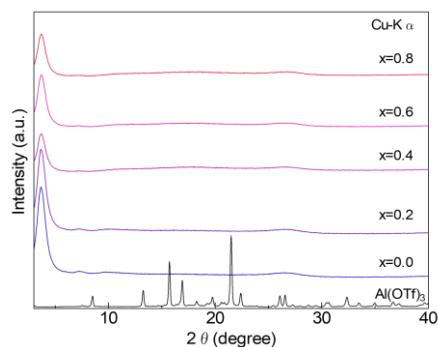


図 1. EB-COF:OTf $\rightarrow\{\text{Al}(\text{OTf})_3\}_x$ の粉末X線回折パターン

1) J. Li, X. Jing, Q. Li et al., *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 3565.

2) Heping M, Bailing L et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 5897.

ベンゾトリチオフェン誘導体を用いた三元ブレンド有機薄膜太陽電池の作製と評価

(近畿大理工) ○田中悠希・山下 和大・江副 日菜多・前川 雅彦・黒田 孝義・松本 浩一・大久保 貴志

Fabrication and evaluation of ternary blend organic thin-film solar cell using benzotrithiophene derivatives (Graduate School of Science and Engineering, Kindai University) ○Yuki Tanaka, Kazuhiro Yamashita, Hinata Ezoe, Masahiko Maekawa, Takayoshi Kuroda-Sowa, Kouiti Matsumoto, Takashi Okubo

In recent years, research on organic thin film solar cell has been actively conducted, because the use of non-fullerene acceptors has greatly improved the photoelectric conversion efficiency. In this study, we focused on ternary blend organic thin film solar cells using new non-fullerene acceptors. Ternary organic thin film solar cells can also be expected to improve the conversion efficiency by the supplemental light absorption and carrier mobility of additional non-fullerene acceptors. In this study, we used new non-fullerene acceptors of benzotrithiophene derivatives, BTT-OT-ORD (Fig.1) and BTT-OT-OTZDM (Fig.2), as additional third components to the photoelectric conversion layer consisting of P3HT and PCBM, and we studied the photoelectric conversion characteristics. As the result, we found that the benzotrithiophene derivatives significantly improved the short-circuit current density in the solar cells.

Keywords : Organic Thin Film Solar Cell, Benzotrithiophene Derivatives, Non-Fullerene Acceptor

近年、有機薄膜太陽電池の研究が盛んに行われており、特に非フラーレンアクセプターを用いることでその光電変換効率が大きく向上している。そこで本研究では、新規非フラーレンアクセプターを用いた三元系有機薄膜太陽電池に着目した。三元系有機薄膜太陽電池は二元系有機薄膜太陽電池の光吸収やキャリア移動能を補うことができ、さらなる変換効率の向上が期待できる。本研究では、P3HTとPCBMから成る光電変換層に三成分目として非フラーレンアクセプターとしても利用可能なベンゾトリチオフェン誘導体である BTT-OT-ORD (Fig.1)と BTT-OT-OTZDM (Fig.2)を加えた薄膜太陽電池を作製し、その光電変換特性を評価した。その結果、ベンゾトリチオフェン誘導体を加えることで短絡電流密度が顕著に上昇することを見いだした。

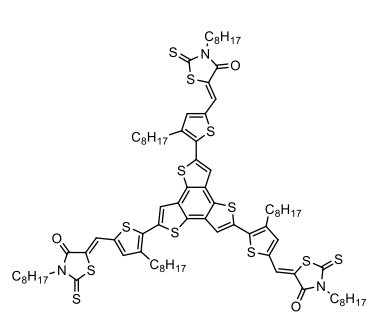


Fig.1 BTT-OT-ORD

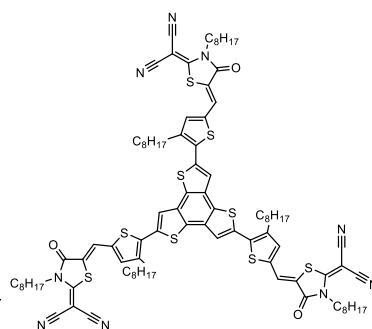


Fig.2 BTT-OT-OTZDM

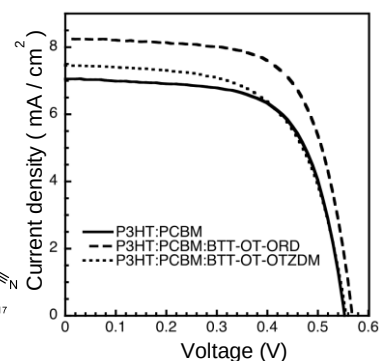


Fig.3 J-V curves of solar cells

セルロースナノファイバーを添加した分解性ハイドロゲルの分解特性の評価

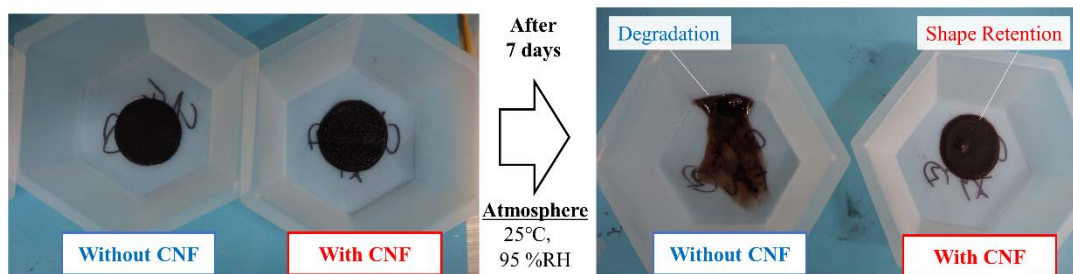
(早大理工総研¹・早大創造理工²) ○長濱 峻介¹・右田 かよ²・菅野 重樹²

Evaluation of degradative properties of degradable hydrogels with cellulose nanofibers (¹Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, ²Graduate School of Creative Science and Engineering, Waseda University) ○Shunsuke Nagahama,¹ Kayo Migita,¹ Shigeki Sugano¹

In order to reduce the environmental load, it is necessary to replace the materials that make up machines such as robots with materials such as hydrogels, which is composed mostly of water, like the cells of living organisms. Hydrogels obtained by polymerizing acrylic acid (AA)/stearyl methacrylate (SA) copolymers in the presence of surfactants designed to have multiple reversible bonds have self-healing, conductive, shape memory and degradation properties¹⁾. The degradation characteristics have been confirmed under high humidity conditions, and in this study, the addition of cellulose nanofiber(CNF) with high hydrophilic properties was considered to adjust the degradation characteristics of the hydrogels, and CNF-reinforced hydrogels were polymerized and evaluated.

Keywords : Hydrogel; Degradation Property; Reversible Bond

環境負荷の低減のために、ロボットなどの機械を構成する材料を、生物の細胞のように大部分が水で構成されたハイドロゲルなどの材料に置き換えていく必要がある。複数の可逆的な結合を有するように設計した、界面活性剤存在下でアクリル酸(AA)/メタクリル酸ステアリル(SA)の共重合体を重合することで得られたハイドロゲルは自己修復性、導電性、形状記憶特性、分解特性を有しており、分解可能なセンサやアクチュエータへの応用が期待できる¹⁾。分解特性は高湿度下において確認されており、本研究では高い親水性を有するセルロースナノファイバー(CNF)の添加により分解特性の調整ができると考えた。CNFを添加条件が異なるゲルを合成し、環境試験機を用い25℃、95%RHの雰囲気中でゲルを静置した。その結果、CNFを添加していないゲルは構造を維持していなかったのに対し、CNFを添加したゲルが構造を維持していることを確認でき、分解特性を調整できることが確認できた。



1) Synthesis and characterization of conductive gel with multiple reversible bonds has been reported.

S. Nagahama, K. Migita, S. Sugano, 日本化学会 第 99 春季年会, 2019, 3PA- 113.

重合させた両親媒性ジアリールエテンの超分子構造体の形態変化

(京大院工) ○並河 篤・東口 顕士・松田 建児

Morphology Change of the Supramolecular Assembly of Polymerized Amphiphilic Diarylethene.
(Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○ Atsushi Namikawa, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

Amphiphilic molecule having diarylethene (DAE) core formed supramolecular assembly showing reversible morphology change of nanostructure by external stimuli. In this study, polymerized amphiphilic DAE was used for the preparation of supramolecular assembly and the morphology change was investigated. The supramolecular assembly, whose diameter was $>10\ \mu\text{m}$, collapsed by changing into submicrometer-sized small spheres and became invisible by heating. TEM observation was carried out to investigate the collapse from the viewpoint of nanostructural change. The morphology changed from sheet-like structure to micelle along with the heating. Therefore, the collapse can be attributed to the nanostructural change from sheet to micelle.

Keywords : Diarylethene; Supramolecular assembly; Polymerization

poly(ethylene glycol)鎖を持つジアリールエテン(DAE)は両親媒性であり、水中で超分子構造体を形成して LCST 転移を示す。先行研究では DAE の超分子構造体が外部刺激による LCST 転移によって、スフィア構造とファイバー構造間の複数回に亘る可逆な形態変化を示すことが確認された¹⁾。本研究では DAE を重合することで得られる PDAE の超分子構造体について、外部刺激に対する構造体の形態変化を観察した。

疎水基末端にビニル基を有する **DAE 1** を合成し、熱重合によって **PDAE 1** を得た。この **PDAE 1** の超分子構造体について光学顕微鏡で熱応答性を確認したところ、加熱によって構造体が微細な球状構造に変化しつつ崩壊する様子が観察された(Figure 1a)。また TEM 観察においてナノメートルサイズの構造体が低温でシート状、高温でミセル状になっている様子が確認され(Figure 1b)、ミセル化が構造体の崩壊と対応していることが推測された。超分子構造体の崩壊する挙動はモノマーの **DAE 1** では確認されておらず、ポリマー化された DAE 特有の挙動であると考えられる。

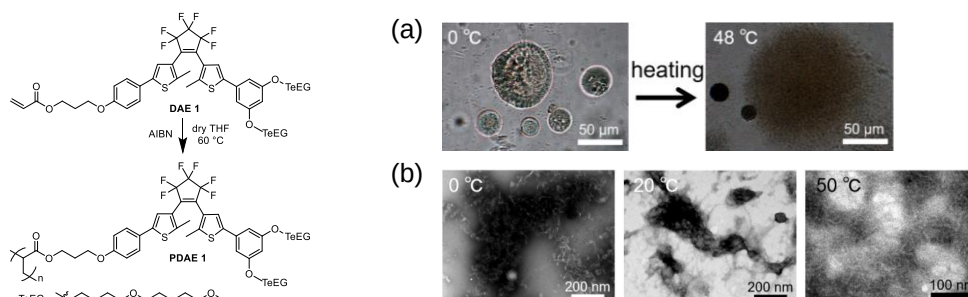


Figure 1. (a) Optical and (b) TEM images of the open-ring isomer of **PDAE 1** at various temperature.

1) K. Matsuda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2722

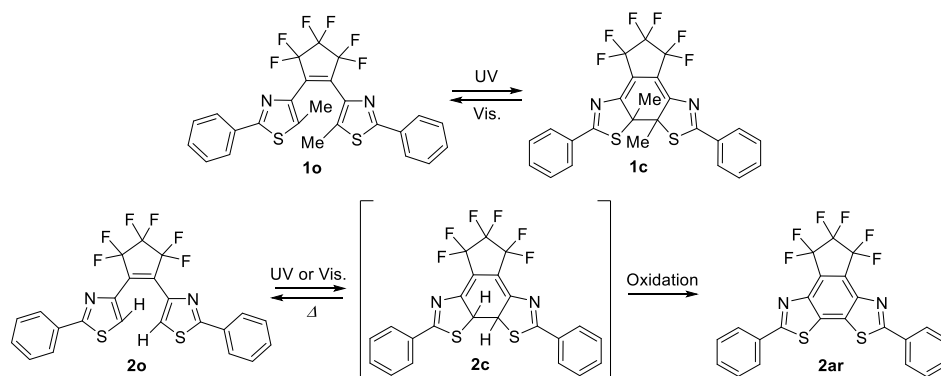
ジアリールエテンの酸化型光環化による高蛍光発光

(龍谷大¹⁾ ○中川 優磨¹・木下久恩¹・内田欣吾¹High fluorescence emission due to oxidative photocyclization of diarylethene (¹ *Department of Materials Chemistry, Faculty of Science and Technology, Ryukoku University*) ○Yuma Nakagawa,¹ Kuon Kinoshita,¹ Kingo Uchida,¹

Organic fluorescent dyes are used not only for dyestuffs, but also for a wider range of applications, such as molecular imaging probes and sensors in medical and life science fields, and optoelectronics and photonics devices such as light-emitting and optical energy conversion materials.^{1,2)} In this study, we report the fluorescence properties of diarylethene derivatives **2**, in which methyl groups on the reactive carbon atoms of **1** are replaced to hydrogen atoms. The derivative **1** did not show any fluorescence emission in both open- and closed-ring isomers, while **2o** shows weak fluorescence emission ($\Phi_F = 0.024$) in ethanol. When **2o** was irradiated with UV light in the presence of an oxidizing agent, **2ar** was formed by photocyclization followed by a hydrogen-elimination reactions, as typical case for stilbenes. This **2ar** showed high fluorescence emission ($\Phi_F = 0.47$) in ethanol.

Keywords : *Diarylethene; Proton; Oxidizing agent; Oxidative-photocyclization reaction; Fluorescence*

有機蛍光色素は染料としての利用だけでなく、分子イメージングプローブやセンサーなどの医療・ライフサイエンス、発光材料や光エネルギー変換材料などのオプトエレクトロニクスやフォトンクスといった幅広い分野で使用されている^{1,2)}。本研究では、ジアリールエテン誘導体 **1** のメチル基を水素原子に変更した **2** の発光特性を報告する。誘導体 **1** は開環・閉環体共に蛍光発光を示さないが、**2o** はエタノール中で弱い蛍光発光 ($\Phi_F = 0.024$) を示す。この **2o** に酸化剤存在下で紫外光を照射するとスチルベンに代表されるような光環化及び水素脱離反応が進行し、**2ar** が生成される。この **2ar** はエタノール中で高蛍光発光 ($\Phi_F = 0.47$) を示した。



Scheme 1. Molecular structure of diarylethenes **1** and **2**.

- 1) O. Ostroverkhova, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13279-13412.
- 2) Y. M. Yang, Q. Zhao, W. Feng, F. Y. Li, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 192-270.

金色調光沢膜物性に及ぼすドーパント種の影響

(千葉大院工) ○土井 浩敬・久保 美菜子・塚田 学・星野 勝義

Effects of Dopant Type on Lustrous Film Properties of Oligo(3-methoxythiophene) (*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Hirotaka Doi, Minako Kubo, Satoru Tsukada, Katsuyoshi Hoshino

We have demonstrated that anion-doped oligomers of 3-methoxythiophene (3MeOT) give gold-like lustrous coating films. In previous studies, we synthesized perchlorate ion (ClO_4^-) or chloride ion-doped 3MeOT oligomer. However, the effect of dopant type on film properties has not been investigated in detail. In this study, we successfully synthesized tetrafluoroborate ion (BF_4^-)-doped 3MeOT oligomers by using copper (II)tetrafluoroborate as an oxidant. The BF_4^- -doped film has a higher specular reflectance and more greenish color than the ClO_4^- -doped film. In the former film, the ratio of edge-on lamellar structure, which is considered to be a factor of the gold-like luster, was higher than that in the latter film. This was likely to cause an increase in optical constants, resulting in higher specular reflectance.

Keywords : Oligothiophene; Gold-like luster; Lamella structures; Paints; Conductive polymer

我々は、3-メトキシチオフェン(3MeOT)の化学酸化重合によって得られるアニオンドーパオリゴマーが、金色調光沢膜を与えることを報告してきた¹⁻⁶⁾。これまで過塩素酸イオン(ClO_4^-)および塩化物イオンがドーパされた3MeOTオリゴマーを合成してきたが、ドーパントイオンが膜物性に与える影響の詳細な検討は行われていなかった。本研究では、酸化剤にテトラフルオロホウ酸銅(II)を用いることで、テトラフルオロホウ酸イオン(BF_4^-)がドーパされた3MeOTオリゴマーの合成に成功した。このオリゴマーを用いて調製した膜は ClO_4^- がドーパされた膜に比べて正反射率が増加し、緑色みが増した(Fig. 1)。 BF_4^- ドーパ膜の場合、金色調光沢発現要因と考えているエッジオンラメラ構造の比率が高まり、そしてそれが屈折率および消衰係数の増大につながったために正反射率が増加したと考えている。

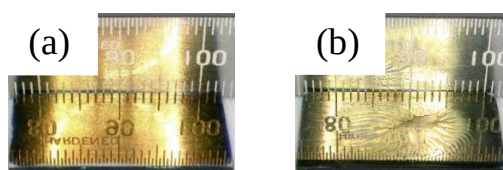


Fig. 1 Photographs of ClO_4^- -doped film (a) and BF_4^- -doped film (b).

1) *RSC Adv.*, **2014**, 4, 24053-24058. 2) *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **2015**, 88, 101-105. 3) *Journal of Japan Coating Technology Association*, **2017**, 52, 144-150. 4) *Langmuir*, **2018**, 34, 3049-3057. 5) *Polym. J.*, **2019**, 51, 591-599. 6) *ACS Omega*, **2020**, 5, 24379-24388.

複素環化合物／ビニルモノマーからなる高分子自立膜の CO₂ 分離性能評価

(都市大院総合理工¹・福井大院工²・都市大理工³) ○土井 壮太¹・大瀧 啓人¹・渡邊 元樹¹・阪口 壽一²・塩月 雅士³

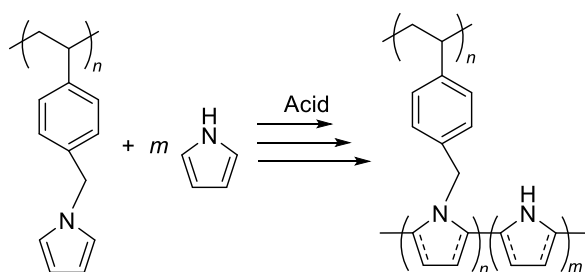
Evaluation of CO₂ Separation Performance of Self-Standing Polymer Membranes Composed of Heterocyclic Compounds / Vinyl Monomers (¹ Grad. Sch. Integ. Sci. Eng., Tokyo City Univ., ²Grad. Sch. Eng., Univ. of Fukui, ³Faculty of Sci. Eng., Tokyo City Univ.) ○Doi Sota,¹ Otaki Keito,¹ Watanabe Genki,¹ Sakaguchi Toshikazu,² Shiotsuki Masashi³

On gas separation membranes, basicity of nitrogen atoms and highly polarized ionic sites generally give benefit of their performance. On the course of our investigation, in which self-standing polymer membranes formed by polymerization of various heterocyclic compounds, polypyrrole have been found to have a good performance on gas separation membranes, specialized for CO₂-separation, although their mechanical strength is not enough and desired to be improved. In this study, synthesis and properties of a double-network polymer composed of polystyrene and polypyrrole was treated, aiming at improvement of their mechanical strength. Successfully obtained self-standing membrane was evaluated as for performance on CO₂ separation against N₂. Fabrication of the membranes containing ionic moieties and evaluation of their physical properties will also be discussed.

Keywords : Gas separation membranes, CO₂, Bases, Ions, Pyrrole

二酸化炭素分離膜の材料には窒素原子含有による塩基性の導入やアイオノマー化が有効であることが報告されている。当研究室では種々の複素環化合物をモノマーとしてブレステッド酸により重合することで高分子自立膜が生成することを見出した。特にピロールは二酸化炭素との相互作用が強く、二酸化炭素の気体分離膜に優れていると考えられる。しかし、当研究室の見出している反応で合成したポリピロールは機械的強度を有していないという欠点がある。

そこで本研究ではビニル基を有したピロールを合成したのちに当研究室で見出している反応を用いてダブルネットワーク構造のポリマーを重合することで機械的強度を有した高分子自立膜を得ることに成功した。この高分子自立膜で二酸化炭素の分離性能の評価を行った。また、この合成法を応用してイオン部位を含有した膜合成にも成功し、物性評価を行った。



Scheme. 高分子自立膜の合成法.



Figure. 膜の外観.

精密重合によるフェニルベンゾエート骨格を有する側鎖型液晶高分子の合成と液晶性評価

(東工大化生研¹) ○田口 大祐¹・久保 祥一¹・宍戸 厚¹

Synthesis of Side-Chain Liquid-Crystalline Polymer Having Phenyl Benzoate Moieties by Precision Polymerization and Evaluation of the Liquid-Crystalline Properties (¹*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Daisuke Taguchi,¹ Shoichi Kubo,¹ Atsushi Shishido¹

Liquid-crystalline (LC) polymers can comprise well-ordered nanostructures based on the uniaxial molecular orientation of mesogens. It is indispensable to understand the LC properties of the LC polymers to regulate nanostructures. In this study, we investigated the LC properties of side-chain LC polymers having phenyl benzoate moieties (Fig. 1) synthesized by atom transfer radical polymerization. The obtained LC polymers had a monodisperse molecular weight distribution determined by gel permeation chromatography. Differential scanning calorimetry analysis and polarized optical microscopy (Fig. 2) showed that the LC polymers exhibited a nematic phase. The relation between the molecular weight and the LC properties were investigated by comparing the LC polymers synthesized under various conditions. It was found that the glass transition temperature and phase transition temperature decreased when the number-average molecular weight became smaller than 10^4 .

Keywords: *Liquid-Crystalline Polymer; Nematic Phase; Atom Transfer Radical Polymerization; Phenyl Benzoate*

液晶高分子では、メソゲンの分子配向組織に基づき、高い秩序性を有するナノ構造が発現し得る。ナノ構造の精密制御のため、液晶高分子の液晶性の詳細な理解が必要である。本研究では、原子移動ラジカル重合法によりフェニルベンゾエート骨格をメソゲンとして有する側鎖型液晶高分子 PMA(4OPB) (Fig. 1)を合成し、分子量と液晶性との関係を調べた。分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、液晶性は示差走査熱量分析(DSC)および偏光顕微鏡観察により評価した。

数平均分子量 $M_n = 1.32 \times 10^4$ 、多分散度 $M_w/M_n = 1.15$ である単分散高分子は、昇温過程の DSC 測定において 51 °C にガラス転移に基づくベースラインシフト、104 °C に相転移に伴う吸熱ピークを示した。また、偏光顕微鏡観察によりネマチック液晶相に特徴的なシュリーレン模様が現れた(Fig. 2)。このことから、この高分子はネマチック相を発現していると判断した。重合条件の調整により種々の分子量を持つ高分子を合成し、それぞれの液晶性を評価したところ、 $M_n < 10^4$ ではガラス転移温度および相転移温度が低下することがわかった。

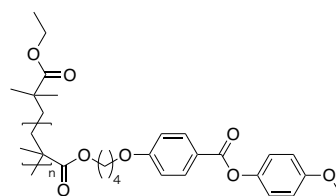


Fig. 1. Chemical structure of LC polymer PMA(4OPB).

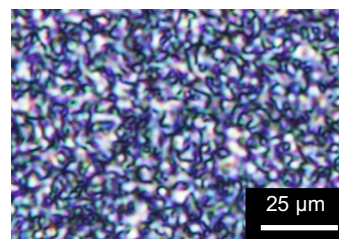


Fig. 2. Polarized optical micrograph of PMA(4OPB) under crossed polarizers at 96 °C.

ポドフィロトキシン-グアイアズレン誘導体のナノ粒子作製と評価

(福島高専¹・東北大多元研²) ○梅澤 洋史¹・Batbayar Anudari¹・丸岡 清隆²・小関良卓²・笠井 均²

Fabrication and Evaluation of Podophyllotoxin-Guaiazulene Nanoparticles (¹National Institute of Technology (KOSEN), Fukushima College, ²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University) ○Hirohito Umezawa,¹ Anudari Batbayar,¹ Kiyotaka Maruoka,² Yoshitaka Koseki,² Hitoshi Kasai²

There are many works related to nanodrugs which can be improved their drug efficiency and side effect by enhanced permeation and retention effect. In our previous works, compounds which have two podophyllotoxin (PPT) moieties connected by various alkyl chains were synthesized for fabricating nanoparticles. Nanoparticles of these dimers were found to show higher anticancer activities compared to water soluble PPT derivative.¹⁾ However, dispersion stabilities of these nanoparticles are low and further investigation is needed. In this study, compounds **1-3** (shown in Fig. 1) which contain guaiazulene moieties to improve their dispersion stabilities. Compounds **1-3** were synthesized from PPT with succinic anhydride, sebacic acid and octadecanedioic acid, respectively, followed by reacting with 2-hydroxymethylguaiazulene. Nanoparticles of **1-3** were fabricated by reprecipitation method using THF as a good solvent. Particle size measurements by DLS indicated that particles around 100 nm were observed for those of **1-3** and they were found to keep their dispersion state over four weeks in water.

Keywords : Drug Delivery System; Enhanced Permeation and Retention Effect; Podophyllotoxin; Guaiazulene; Reprecipitation Method

Enhanced Permeation and Retention 効果を利用した高効率・低副作用ナノ薬剤に関する研究が盛んにおこなわれている。我々はこれまでの研究で、難水溶性抗腫瘍活性化化合物であるポドフィロトキシン(PPT)二分子を長さの異なるアルキル鎖でつなげた二量体化合物はナノ粒子化が可能で PPT の水溶性類縁体であるエトポシドに比べ高い抗腫瘍活性を有することを明らかにしている¹⁾。しかし、PPT 二量体ナノ粒子は分散安定性が低く生体投与のためにはその改善が必要である。そこで本研究では Fig. 1 に示すように PPT に分散安定性の改善が見込まれるグアイアズレンを異なる長さのアルキル鎖でつなげた 3 種の化合物 **1-3** の合成とナノ粒子の作製および評価を行った。化合物 **1-3** は PPT にそれぞれ無水コハク酸、セバシン酸、オクタデカン二酸を作用後、2-ヒドロキシメチルグアイアズレンをエステル結合でつなげるにより合成した。化合物 **1-3** のナノ粒子はこれらの THF 溶液を激しくかくはんした水に注入することにより作製した。動的光散乱法による粒子径測定ではナノ粒子作製直後は平均粒子径 100 nm 程度の粒子が観測され、全ての化合物で 4 週間以上にわたり分散状態を保つなど分散安定性の向上がみられた。詳細は当日報告する。

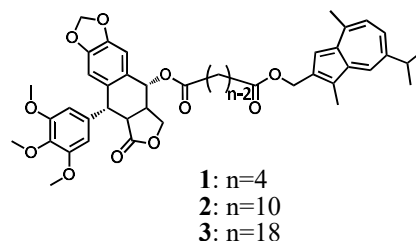


Fig. 1 Chemical structures of **1-3**

1) Y. Ikuta, Y. Koseki, T. Onodera, H. Oikawa, and H. Kasai, *Chem. Comm.* 2015, 51(64), 12835.

ジケトピロロピロール多量体を母骨格とする非フラーレン系アクセプターの開発

(阪大院工) ○鈴木 貫太・鈴木 充朗・中山 健一

Development of nonfullerene acceptors based on diketopyrrolopyrrole oligomers (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kanta Suzuki, Mitsuharu Suzuki, Ken-ichi Nakayama

The efficiency of organic photovoltaic cells (OPVs) has greatly improved owing to the recent advancement of nonfullerene acceptors (NFAs). However, design principles for high-performance NFAs remain to be established, and thus careful investigation of the structure–property relationship still holds a prominent value in the development of new materials for achieving further improvement of OPVs. In this context, we are systematically evaluating a series of di(2-thienyl)diketopyrrolopyrrole (DTDPP) derivatives. DTDPP shows strong absorption in the visible range, and is a commonly employed motif in high-performance organic semiconductors. Herein, we compare three DTDPP dimers having hydrogen or formyl group as end units (**1–3**, Fig. 1a). Theoretical calculations have indicated that the compounds having formyl groups (**2** and **3**) may serve as the acceptor in OPVs. Further, the light absorption spectra show that the nonsymmetrical structure of **2** does not much affect the absorption range as compared to symmetric **1** and **3** (Fig. 1b). The presentation will discuss the relationship between the molecular structure and photovoltaic performance of compounds **1–3**.

Keywords : nonfullerene acceptors; organic solar cells; diketopyrrolopyrrole

近年、非フラーレン系アクセプター (NFA) の開発に伴い、有機薄膜太陽電池 (OPV) の性能向上が急速に進んでいる。しかし、高性能を与える NFA の設計指針は必ずしも明らかではなく、さらなる性能向上に向けた新規分子の開発には、引き続き分子構造と光電変換特性の相関に関する詳細な検討が求められる。このような背景のもと我々は、可視光領域に強い吸収を有するとともに、有機半導体の部分構造として実績が豊富な di(2-thienyl)diketopyrrolopyrrole (DTDPP) の誘導体を系統的に評価している。本発表では、DTDPP 二量体の末端が無置換もしくは formyl 基である分子 **1–3** (Fig. 1a) を比較評価した結果を報告する。これらの分子の最高被占および最低空分子軌道エネルギー準位を理論計算で見積もったところ、電子吸引性の formyl 基をもつ **2** および **3** はいずれも NFA として機能することが示唆された。また、**1–3** の紫外可視吸収スペクトルでは、非対称化による吸収波長領域の大きな変化は見られなかった (Fig. 1b)。発表では、**1–3** の分子構造と OPV 性能の相関を議論する。

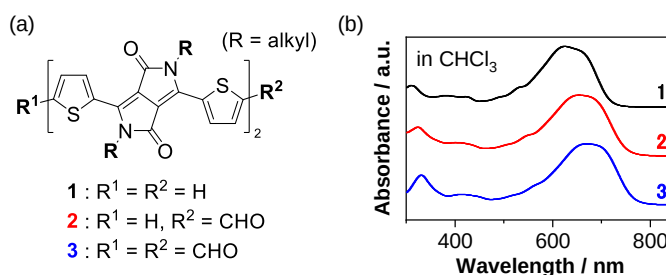


Fig. 1 (a) Chemical structures and (b) absorption spectra of DTDPP dimers **1–3**.

蒸着重合用有機半導体の合成

(岩手大理工) ○金子 真夕・葛原 大軌

Synthesis of Organic Semiconductors for Vapor Deposition Polymerization (*Faculty of Science and Technology, Iwate University*) ○Mayu Kaneko, Daiki Kuzuhara

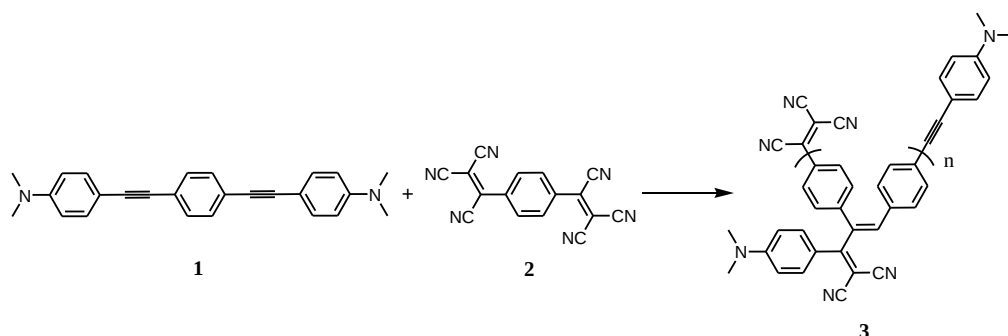
Vacuum deposition is one of a method for the preparation of thin-films. However, there is the limit on deposition of the organic materials by vacuum depositions. In particular, it is the difficult the formation of polymer thin-films. Vapor deposition polymerization is known as an effective method for preparing the polymer thin-film. Two small molecules are deposited together under vacuum conditions and they are polymerized on the substrate to form a polymer thin film. In this study, we synthesized an electron-rich donor molecule **1** and an electron-deficient acceptor molecule **2** as monomers for vapor deposition polymerization. We attempted to fabricate polymer thin films by vapor deposition polymerization using click reactions.

When donor molecule **1** and acceptor molecule **2** reacted by a click reaction in toluene under reflux conditions, the formation of compound **3** was confirmed. In this presentation, we will report the physical properties of the synthesized compound **3** and the preparation of a thin film of compound **3** by evaporative polymerization.

Keywords : Vapor deposition polymerization; click reaction; Organic semiconductor

真空蒸着法は有機薄膜の作製法の一つであるが、蒸着可能な材料は限られており、特に高分子材料を真空蒸着することは困難である。一方、二種類の材料を真空蒸着し、基板上で重合させ薄膜を得る手法は蒸着重合として知られ、高分子薄膜を得ることができる。本研究では、ベンゼン環のパラ位に三重結合を介して結合したジメチルアニリンがついたドナー分子 **1** とベンゼン環のパラ位にトリシアノビニル基をつけたアクセプター分子 **2** を合成し、これらのクリック反応を用いた蒸着重合による高分子薄膜の作製を試みた。

ドナー分子 **1** とアクセプター分子 **2** を還流条件下トルエン中で反応させると、クリック反応によって化合物 **3** の生成が確認された。本発表では、合成した化合物 **3** の物性及び蒸発重合による化合物 **3** の薄膜の作製について報告する予定である。



Scheme 1. Synthesis of compound **3** by click reaction.

トリアシルグリセロールを主骨格とした機能性油脂材料の合成

(岩手大理工) ○松川 奈愛・葛原 大軌

Synthesis of Functional Oil and Fat Materials Based on Triacylglycerol (*Faculty of Science and Engineering, Iwate University*) ○Nachika Matsukawa, Daiki Kuzuhara

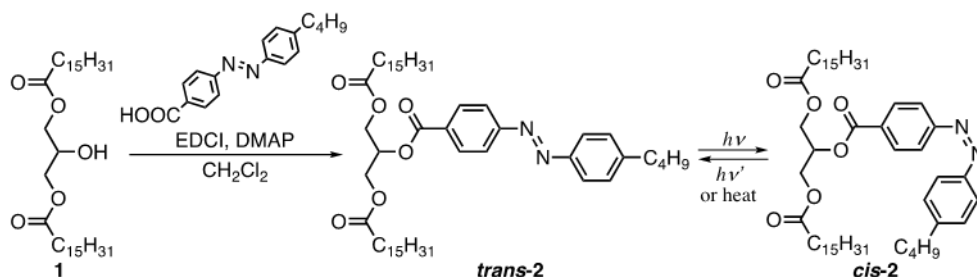
Triacylglycerol (TAG), the main component of fats and oils, is composed of glycerin and three fatty acids, and its physical properties, such as crystalline state and melting point, vary depending on the length of the alkyl chains of the substituted fatty acids. Azobenzene has been extensively studied as a photochromic material, and *cis-trans* isomers can be reversibly generated. In this study, we have developed functional oil and fat materials by combined with photochromic materials, taking advantage of the photophysical properties caused by the change of state at a specific temperature by controlling the melting point of the oil and fat and sensing UV light.

The TAG derivative **trans-2** was synthesized by the condensation reaction of dipalmitin **1** with azobenzene derivatives using EDC and DMAP (Scheme 1). When the solution of TAG derivative **trans-2** was irradiated with UV light, the color of the solution changed from **trans-2** to **cis-2** due to isomerization. In this presentation, we report on the isomerization reaction by photoirradiation and the changes in physical properties associated with the isomerization.

Keywords : Fats and oils; Photoisomerization; Luminescence; Polymer

油脂の主成分であるトリアシルグリセロール (TAG) はグリセリンと 3 つの脂肪酸からなり、置換した脂肪酸のアルキル鎖の長さによって結晶状態や融点などの物性が変化する。また、アゾベンゼンはフォトクロミック材料として盛んに研究が行われており、光照射や加熱によってシス-トランス異性体を可逆的に生成させることができる。本研究では、フォトクロミック材料と油脂材料を組み合わせることで、紫外線の感知や、油脂の融点を制御することで特定の温度での状態変化によっておこる光物性を活かした機能性油脂材料の開発を試みた。

アゾベンゼンを導入した TAG 誘導体 **2** の合成スキームを図 1 に示す。縮合剤に EDC を用いてジパルミチン **1** とアゾベンゼン誘導体を縮合反応させて TAG 誘導体 **trans-2** を合成した。TAG 誘導体 **trans-2** の溶液に紫外線を照射すると、トランス型からシス型に異性化に起因する溶液の色の変化が確認できた。本発表では、合成した TAG 誘導体の光照射による異性化反応や異性化に伴う物性変化について報告する。



Scheme 1. Synthesis of TAG derivatives **2**.

オリゴチオフェン色素ドーピング液晶の非線形光学効果におけるホスト液晶の効果

(東工大化生研¹) ○横田 純輝¹・松本 浩輔¹・臼井 鴻志¹・宍戸 厚¹

Effect of Host Liquid Crystals on Nonlinear Optical Effect of Oligothiophene-Doped Liquid Crystals (¹*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Junki Yokota,¹ Kohsuke Matsumoto,¹ Koji Usui,¹ Atsushi Shishido¹

Nonlinear optical effect that changes optical properties of the nonlinear medium in accordance with an incident light intensity has recently attracted much attention. In particular, the oligothiophene dye-doped liquid crystals (LCs) exhibits the nonlinear optical effect based on their photoinduced molecular reorientation. However, the molecular reorientation needs the irradiation with a high-intensity light, which greatly restricts ones from achieving practical applications. In this study, we investigated the effect of host LCs on the photoinduced molecular reorientation using 3,4,5-Trifluoro-4'-(*trans*-4-propylcyclohexyl)biphenyl (**1**) which has terminal fluorine substituents, aiming at increasing the sensitivity of molecular reorientation.

We added compound **1** to **5CB** in various compound ratios (**5CB:1** = 100:0, 75:25, 51:49, 25:75) as a host LC, and subsequently, an oligothiophene dye (**TR5**) was doped to the host LC. The mixtures were injected into a 100-μm-thick glass cell showing homeotropic alignment. When a laser beam was incident to the cells, diffraction rings based on the molecular reorientation were formed. Observation of the diffraction ring formation behavior revealed that an increase in the ratio of compound **1** decreased the light intensity at which the first ring appears, meaning that the photoinduced molecular reorientation became highly sensitive due to the increase in compound **1**.

Keywords: *Liquid Crystal; Nonlinear Optical Effect; Dye*

近年、光の強さを認識して材料の光学特性が変化する非線形光学効果が注目を集めている。特に、オリゴチオフェン色素を少量添加した液晶は、光強度に応じて分子配向が変化し、極めて大きな非線形光学特性を発現する。しかしながら、色素ドーピング液晶の分子配向変化には高強度な光が必要であり、材料応用を考えるとさらなる高感度化が必要である。そこで本研究では、末端にフッ素置換基を有する化合物 3,4,5-Trifluoro-4'-(*trans*-4-propylcyclohexyl)biphenyl (**1**)をホスト液晶として用いることで、光応答挙動の高感度化を検討した。

室温で液晶性を示す**5CB**に**1**を様々な物質質量比(**5CB:1** = 100:0, 75:25, 51:49, 25:75)で混合し、ホスト液晶とした。ここにオリゴチオフェン骨格を有するゲスト色素(**TR5**)を0.1 mol%添加し、垂直配向処理を施したガラスセルに封入した。作製した液晶セルに波長488 nmのレーザー光を入射すると、光分子配向変化に基づく回折リングが生じた。入射光強度を変化させながら回折リング形成挙動を観察したところ、**5CB**に対する**1**の物質質量比が増加するのに伴い、回折リングが形成するために必要な光強度が減少することが明らかとなった。

脱合金酸化法を利用したチタン酸塩ナノプレートの合成と吸着特性評価

(信州大院総理工) ○畑井 浩希・浅尾 直樹

Fabrication of titanate nanoplates with high ion-exchange properties by dealloying-oxidation method (*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*) ○Hiroki Hatai, Naoki Asao

We have previously reported that fine sodium titanate nanowires were synthesized by alkaline treatment of titanium-aluminum alloy at room temperature.¹⁻² Recently, we found that the formed nanostructure in this process depended on the concentration of the alkaline solution, and the nanowire structure was changed to the plate structure under higher concentrations. Furthermore, the thermal stability of the materials was improved significantly by the structure change. In this work, we prepared the granules from the obtained nanoplate titanate powders and found that the resulting granular adsorbents indicated high adsorption performance for strontium ions.

Keywords : *Titanate nanomaterials; Dealloying oxidation; Ion-exchange; Layered compound; Granulation*

我々は、チタン-アルミニウム合金を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬すると、微細なナノワイヤー構造を有するチタン酸ナトリウム材料が生成することを報告している（文献 1 - 2）。更に最近我々は、上記脱合金酸化過程におけるアルカリの濃度を濃くするにつれ、得られる構造がナノワイヤー構造からプレート構造に変化し、耐熱性も向上することを見出している。そこで今回我々は、得られたナノプレート状チタン酸化物材料を用いて造粒体を作成し（図）、吸着性能を調べたところ、ストロンチウムイオンに対して高い吸着性能を示すことを見出したので報告する。

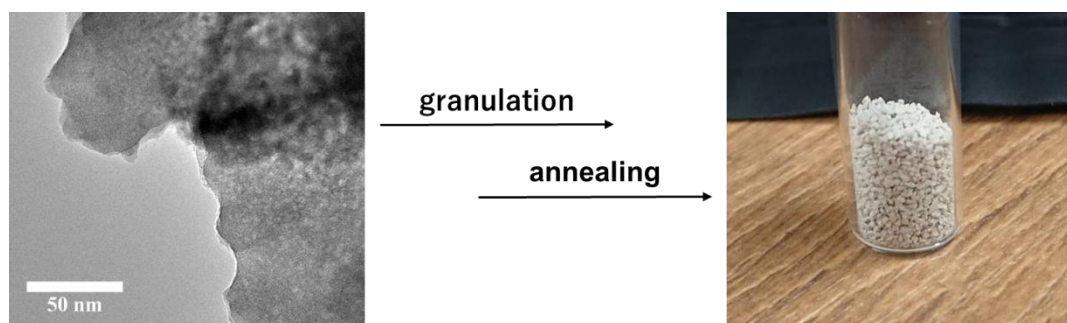


図. プレート状チタン酸ナトリウムの TEM 図(左)、造粒化後のチタン酸ナトリウム(右)

- 1) Y. Ishikawa, S. Tsukimoto, K. S. Nakayama, N. Asao, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2980-2984.
- 2) T. Saito, M. Zhang, R. D. Kavthe, K. Akagi, K. S. Nakayama, T. Adschiri, N. Asao, *Chem Lett.* **2017**, *46*, 1825-1827.

チタンオキソクラスターによるルチルおよびアナターゼナノ構造 TiO₂ の低温合成とペロブスカイト太陽電池への応用

(岐阜大工¹) ○服部 風紗¹・Shinapol Toranathumkul¹・山崎 瑞木¹・杉浦 隆¹・萬関 一広¹

Low-temperature synthesis of nanostructured rutile and anatase TiO₂ and their applications for perovskite solar cells (¹*Gifu University*) ○Nagisa Hattori,¹ Shinapol Toranathumkul,¹ Mizuki Yamasaki,¹ Takashi Sugiura,¹ and Kazuhiro Manseki¹

TiO₂ nanocrystals have been extensively studied, especially in the fields of photoenergy conversion, such as photocatalysts and solar cells. One of the recent examples includes the use as electron transport materials in perovskite solar cells (PSCs). The purpose of this work is to synthesize nanostructured TiO₂ with different crystal phase and morphology at low temperatures using titanium oxo-clusters as a starting material and to determine the factors improving the performance of PSCs. Our low temperature synthesis allowed us to produce high-performance electron transport materials of PSCs.

Keywords : *Nanomaterials; TiO₂; Solar Cells*

酸化チタンナノ結晶は、光触媒や太陽電池をはじめとする光エネルギー変換の研究分野で盛んに研究されている。近年では、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層として活用されている。本研究では、水熱法を用いず、分子構造が規定されたチタンオキソクラスター[1]を原料として用いて、低温で酸化チタンの結晶型とナノ形態を制御可能な反応系を新規構築した。Figure 1 に、一例として 50~75℃の条件下、チタンオキソクラスターの重縮合で得られた試料の XRD パターンを示す。この温度範囲で結晶型が異なる酸化チタンが得られることを見出した。高分解能 TEM によるナノ構造の形態観察の結果や、ペロブスカイト太陽電池における優れた電子輸送機能について合わせて議論する。

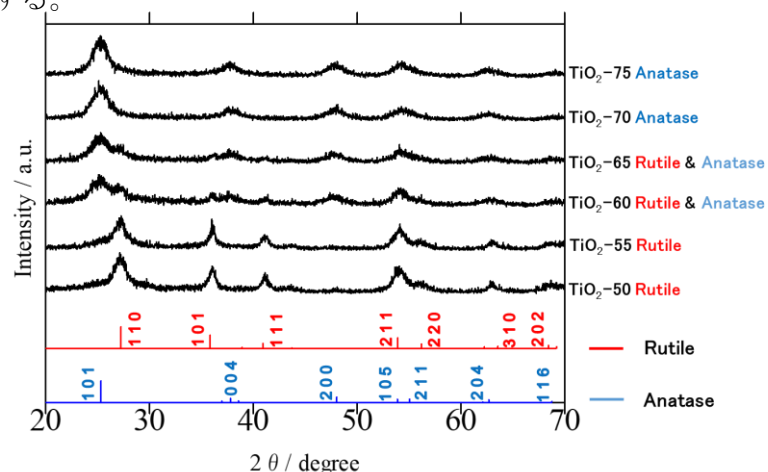


Fig. 1 XRD pattern of a series of TiO₂ nanoparticles synthesized at various temperatures (50-75°C) using a titanium oxo cluster. The obtained samples are denoted as TiO₂-X°C (X: 50, 55, 60, 65, 70, and 75).

[1] K. Manseki, K. Saka, M. Matsui, S. Vafaei, T. Sugiura, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 5844-5848.

TiO₂ と MoO₃ の電解析出で作製した積層ダイオードの特性

(大阪産業技術研¹・阪府大院工²) ○渡辺 充¹・玉井聡行¹・加藤駿弥²・内藤裕義²
 Properties of Vertical Diode by Electrodeposition of TiO₂ and MoO₃ (¹*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology (ORIST)*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka Pref. University*) ○Mitsuru Watanabe,¹ Toshiyuki Tamai,¹ Shunya Kato,² Hiroyoshi Naito²

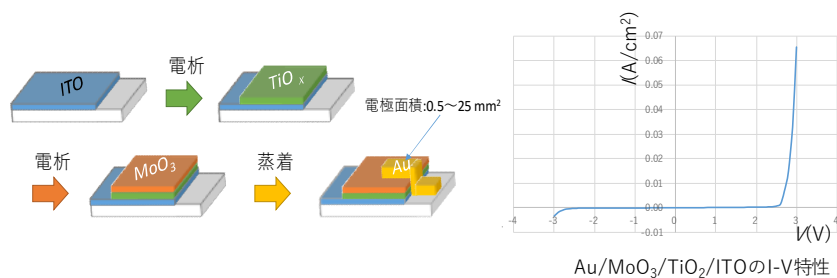
Metal oxides are important materials for various electronic devices such as memory, display, battery, sensor, photovoltaic, and diode. Although thin films of metal oxides are generally formed by vacuum method, thin films can also be obtained by solvent process such as sol-gel method and electrodeposition. The electrodeposition has some advantages compared to vacuum method because it is relatively low energy consuming process and has selectivity which deposits only on the electrode. By this aspect, electrodeposition is expected to be applicable for printed electronics.

We have investigated the electrodeposition of semiconducting metal oxide thin films. In this work, TiO₂ thin film was electrodeposited on the transparent electrode and consequently, MoO₃ thin film was electrodeposited. Au was evaporated onto the bilayer and then the structure exhibited diode characteristic. Semiconductor properties of each layer and the electric properties of the structure will be reported.

Keywords : *Electrodeposition; Vertical device; Diode*

金属酸化物は、メモリー・表示・バッテリー・センサー・光電変換・ダイオードなどの各種デバイスの材料として重要である。金属酸化物の薄膜を形成する際には、一般的に真空蒸着、スパッタ、CVD などの真空法で作製されていることが多いが、ウェットプロセスであるゾルゲル法や電解析出を用いて形成することも可能である。特に、電解析出は消費エネルギーが少ない成膜法であるだけでなく、電極表面にのみ選択的に析出できることから、パターニングが必要な場合などにも利点があり、プリンテッドエレクトロニクスへの応用が期待される。

当研究室では、電解析出により半導体として利用可能な金属酸化物膜を電極上に析出することを検討してきた。電解析出によってダイオードなどのデバイスを直接形成できるようになれば、有用であると考えられる。透明電極基板上に TiO₂ を電解析出法により作製し、その上にさらに MoO₃ 薄膜を電解析出法により積層体を形成した。Au を蒸着することでその積層体はダイオード特性を示した。本稿では、この積層ダイオード各層の半導体特性や電気特性について報告する。



ポストシンセシス法により不斉中心を導入した高安定性配位高分子の合成

(東理大院理¹⁾ ○持田 隆成¹・貞清 正彰¹

Synthesis of a highly-stable metal–organic framework having a stereocenter through a post-synthesis method (¹*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Ryusei Mochida,¹ Masaaki Sadakiyo,¹

Metal–organic frameworks (MOFs) have infinite structures constructed by metal ions and organic linkers. They have attracted much attention as a new class of porous materials having high structural designability and regularity. Recently, homochiral MOFs having stereocenters have been widely studied because of their potential applications such as asymmetric catalysis and separation. However, reported homochiral MOFs generally show low chemical stability. In this study, we tried to create a novel highly-stable MOF having a stereocenter through a post-synthesis method. We choose a highly-stable MOF, MIL-125-NH₂(Ti)¹⁾, as a mother framework. A novel MOF, MIL-125-N=CHCH(CH₃)(C₆H₅), was synthesized via imide formation²⁾(Fig.1) by heating the MIL-125-NH₂ in a acetonitrile solution of 2-phenylpropionaldehyde having a stereocenter at 70 °C for three days. The compound was characterized using X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and elemental analysis. The results confirmed that the post-synthesis reaction proceeded.

Keywords : *post-synthesis; metal–organic framework; stereocenter*

配位高分子は、中心金属と有機配位子が交互に自己集積した無限構造を有しており、優れた構造設計性と規則性を併せ持った新たな多孔質固体として注目されている。近年、配位高分子を用いた新規触媒開発が盛んに行われており、中でも不斉中心を持つホモキラル配位高分子は不斉触媒への応用が期待されている。しかし、これまでに報告されているホモキラル配位高分子は熱や溶媒に対する安定性が

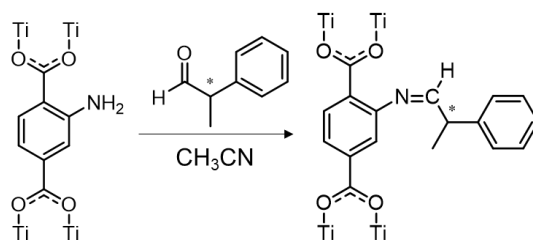


図 1. ポストシンセシス法による不斉中心の導入

低いものが多く、高い安定性と不斉中心を併せ持つ物質の報告例は未だ少ない。本研究では、高い安定性を持つ配位高分子を用いたポストシンセシス法により、不斉中心を持つ新規な高安定性配位高分子の合成を目指した。原料として高安定性配位高分子 MIL-125-NH₂(Ti)¹⁾に着目し、脱水アセトニトリル中で MIL-125-NH₂(Ti)及び 2-フェニルプロピオンアルデヒドを 70 °C で 3 日間加熱しイミド形成反応²⁾を行うことにより、不斉中心をもつ新規配位高分子(MIL-125-N=CHCH(CH₃)(C₆H₅))を合成した(図 1)。得られた試料は粉末 X 線回折、赤外吸収分光、核磁気共鳴分光および元素分析により同定を行い、上記の反応が進行していることを確認した。

1) Z. Claudia, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 4879-4881

2) W. Zhenyu, *Appl. Catal. B*, **2018**, 224, 479-487

3次元マクロ多孔性酸化ニッケルで修飾した FTO 電極の作製法の検討

(広大院工¹) ○井手 りさ¹・定金 正洋¹・津野地 直¹

Examination of fabrication method of FTO electrode modified with three-dimensionally ordered macroporous nickel oxide (¹*Graduate School of Engineering, Hiroshima University*)
○Risa Ide,¹ Masahiro Sadakane,¹ Nao Tsunoji¹

Our attempt to coat three-dimensionally ordered nickel oxide on FTO electrode, using polymer spheres such as polymethylmethacrylate(PMMA) and polystyrene(PS) as a template.
Keywords : three-dimensionally ordered macroporous; Nickel oxide; FTO electrode

電極材料の表面を多孔質金属ベースの材料でコーティングすることは、電極表面の面積を高くすることが出来るため電気化学特性を大きく改善すると期待できる¹⁾。本研究では、ポリメチルメタクリレート(PMMA)やポリスチレン(PS)などの高分子球を鋳型として用いることで、透明電極である FTO の表面に数百ナノメートルの細孔を有する酸化ニッケルの3次元マクロ多孔体を修飾する方法を検討した。

酸化ニッケル前駆体反応溶液の検討を PMMA を鋳型として行ったところ、溶媒のメタノールに対して硝酸ニッケルを 2 M、クエン酸を 1 M 加えることで規則的なマクロ多孔体を生成できることがわかった。また、前駆体に加えるクエン酸が多孔性酸化ニッケル合成に必須であることがわかった。電極上への修飾には、PMMA 懸濁液を水で 1 : 9 に薄めた液をサンプル瓶に入れ、電極を立てて室温でゆっくりと乾燥させた。FTO 電極の上部には最密充填に並んだ PMMA 修飾を確認した(Fig. 1 左)。また、PMMA 修飾部分に酸化ニッケル前駆体を染み込ませて焼成することで、規則的に並んだ3次元マクロ多孔体が修飾出来ている部分も確認できた(Fig. 1 右)。

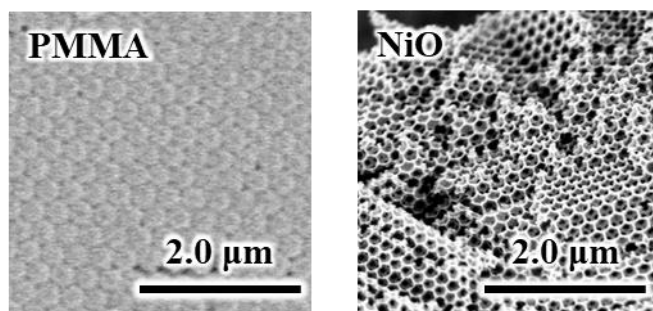


Fig. 1 SEM image of PMMA and macroporous nickel oxide on the top of the FTO substrate.

1) X. Feng, Y. Huang, C. Li, X. Chen, S. Zhou, X. Gao, C. Chen, *Chem. Eng. J.* **2019**, 368, 51-60.

スキンケア成分の貼布残留性に関する研究

(明星大学理工 生命科学¹・群馬県繊維工業試験場²・日本医科大学多摩永山病院³)
○渡邊 幸夫¹・高田 彩加²・久保川 博夫²・信澤 和行²・東 直行³・川澄 京花¹・
野嶋 佑奈¹・赤井 真優¹

Study on Persistence of Applied Skin Care Ingredients (¹Meisei University, ²Textile Research Institute of Gunma, ³Nippon Medical School Tamanagayama Hospital)○Yukio Watanabe,¹ Ayaka Takada,² Hiroh Kubokawa,² Kazuyuki Nobusawa,² Naoyuki Higashi,³ Kyoka Kawasumi,¹ Yuuna Nojima,¹ Mayu Akai¹

We conducted a study on the persistence of applied skin care ingredients to verify the skin permeability-promoting effects of treated fabrics (non-woven and silk-knitted fabrics) made from fibers that adsorb the skin care ingredients of natural uva-ursi extract (arbutin) and green coffee bean extract (chlorogenic acid). Arbutin and chlorogenic acid, which were the skin care ingredients absorbed by the treated fabrics, have a molecular weight of ≤ 500 Da and can penetrate the skin.

Keywords: Natural Skin Care Ingredients; Persistence of Applied Ingredients; Functional Cosmetics

綿不織布・絹織物に特殊加工した天然物由来のウワウルシ抽出成分(アルブチン)、グリーンコーヒー豆エキス抽出成分(クロロゲン酸)に含まれるスキンケア成分の皮膚浸透促進効果を検証するため皮膚残留性試験法¹⁾による評価を行った。アルブチンやクロロゲン酸を含むスキンケア成分(分子量、500Da 以下)加工布を皮膚に貼布すると皮膚(角層)に浸透(皮膚残留)されることを本研究の皮膚残留性試験法から検証した。天然成分のウワウルシ抽出成分、グリーンコーヒー豆エキス抽出成分(50%owf)がそれぞれ繊維中に加工吸着された加工布(綿不織布と絹編物の 30 mm角)をそれぞれ利き手でない上腕部に密着させ、純水 700 μ l を湿潤させ、また林純薬工業製人工汗液(酸性とアルカリ性)をそれぞれ 400 μ l 湿潤させて 10 分間貼布した。その後、0 分、5 分、10 分、15 分、20 分後の皮膚について非侵襲赤外全反射減衰(ATR)測定を行い、皮膚保湿度(モイスチャーチェッカー)、肌温度(放射温度計)、皮膚のpH(HORIBA 製 ISEFT pH 電極を用いた)をそれぞれ測定した。ATR 測定の差スペクトル解析により、スキンケア成分加工布の貼布皮膚残留性比率を求めた。このスキンケア成分のウワウルシ抽出成分(アルブチン:1210 cm^{-1})、グリーンコーヒー豆エキス(50owf %)成分(クロロゲン酸:1270 cm^{-1})をそれぞれ定量バンドとして解析を行った結果、全てのスキンケア成分加工布の皮膚残留性が確認された。また酸性汗液の方がアルカリ性汗液よりも貼布残留性比率が高いという傾向があることがわかった。これは繊維表面に吸着しているスキンケア成分(マイナス電荷)が酸性汗液(pH=5.5)のプロトンの影響により、アニオン性(カチオン性繊維とのイオン結合力)が弱まったために皮膚に移行する成分量がアルカリ性汗液(pH=8.0)のものよりも多くなったと考えられる。

1) 渡邊幸夫, 伊藤久夫, 東 直行, 山田幸子, 牧野 亮, 毒島圭一郎, 澤田忠信,「加水分解セリシン成分含有石けんの *in vivo* 皮膚残留性に関する経皮研究」, 第 66 回日本シルク学会, O-009, 2019 (信州大学)

量子化学計算によるリン脂質の加水分解反応経路解析

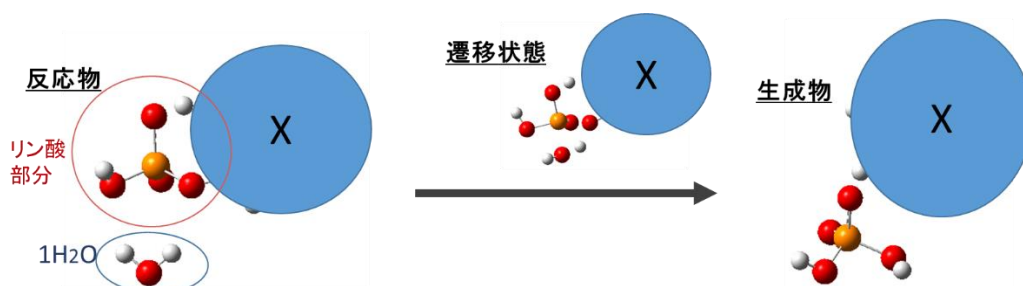
(早大院創造理工¹・早大院基幹理工²・岡山大歯³) 栗原令奈¹, ハラエミリオサトシ³, 国吉ニルソン², 山口勉功¹

Hydroxyapatite is a kind of calcium phosphates and contains mainly OH⁻ as a negative ion. It is present in large amounts in human bones and teeth, and therefore are seen as useful material for synthetic bones. In this work, in an effort towards the elucidation of the mechanism of mineralization from phospholipids, hydrolysis reactions of phospholipids are analyzed in detail via quantum chemical calculations. The analysis is conducted by using Gaussian16, and taking three types of molecules as representative phospholipids, and one type of phosphate. The activation energies and exothermicities of reactions with H₂O and OH⁻ were determined, and differences analyzed.

.Keywords : *phospholipids, ophosphate, quantum chemical caluculations*

ハイドロキシアパタイトは、リン酸カルシウム的一种であり、陰イオンとして OH⁻ イオンを主に含むものを指す。人の骨や歯に多く含まれ、特に人工骨の原料として有用である。これについてハラらにより、複数種類のリン脂質の石灰化実験が行われた。

本研究では、リン脂質の石灰化機構の解明を目的に、その機構の一部であるリン脂質加水分解反応について gaussian16 を用いた量子化学計算による解析を行った。3 種類のリン脂質、1 種類のリン酸化合物の H₂O 分子、OH⁻ 分子による反応経路を確認し、それぞれの活性化エネルギー、反応熱の比較を行った。



Preparation of an iron-oxide-based composite magnet using a cyano-metal complex

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

○Mayuko Tanaka,¹ Shin-ichi Ohkoshi,² Hiroko Tokoro¹

Keywords: ferrite magnet; composite magnetic material; epsilon-type iron oxide; cyano-metal complex

Iron oxide Fe_2O_3 has four polymorphs: α -, β -, γ -, and ϵ -phases. Among them, ϵ - Fe_2O_3 exhibits a huge magnetic coercive field (H_c) of 20 kOe at room temperature.¹⁾ Thanks to the large H_c , ϵ - Fe_2O_3 shows ferromagnetism with H_c even the particle size became a single-nanometer size.²⁾ Developing composite magnetic materials using a magnet possesses such a large H_c is attractive issue. In this work, we have studied to synthesize a composite material using ϵ - Fe_2O_3 nanoparticle. As a first stage, we studied a method of sintering ϵ - Fe_2O_3 covered with cyano-metal complex.

As cyano-metal complexes, we select typical molecule-based magnets of FeFe ($\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) and MnFe ($\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) Prussian blue analogs.³⁾ They were prepared using PEGM.⁴⁾ Dispersive solutions containing metal complexes were mixed with a dispersive solution of ϵ - Fe_2O_3 . After centrifugation, precipitate of FeFe and MnFe with ϵ - Fe_2O_3 nanoparticle were obtained (**1** and **2**). The precipitates were dried at room temperature and sintered at 300 °C to obtain the target samples (**3** and **4**, respectively). The particle size of ϵ - Fe_2O_3 used for the synthesis was 13.6 nm and has H_c of 4.4 kOe.

IR spectrum of **1** showed a peak assigned to the CN stretching mode of $\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{--CN--Fe}^{\text{II/III}}$ at 2070 cm^{-1} and **2** shows two peaks at 2149 and 2066 cm^{-1} assigned to the CN stretching modes of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--CN--Mn}^{\text{II}}$ and $\text{Fe}^{\text{II}}\text{--CN--Mn}^{\text{II}}$. X-ray diffraction (XRD) patterns of **1** and **2** shows orthorhombic structure of ϵ - Fe_2O_3 and cubic structures of FeFe and MnFe complex. Figure 1 show TEM images of **1** and **2**. The TEM images suggest the possibility that ϵ - Fe_2O_3 exists in the FeFe and MnFe complexes. From SEM images, **1** were spherical particle with 170.0 ± 52.8 nm and **2** were aspherical particle with 206.4 ± 84.3 nm. For the sintered samples of **3** and **4**, **3** were spherical particle with 121.3 ± 32.3 nm and **4** were aspherical particle with 176.2 ± 64.5 nm.

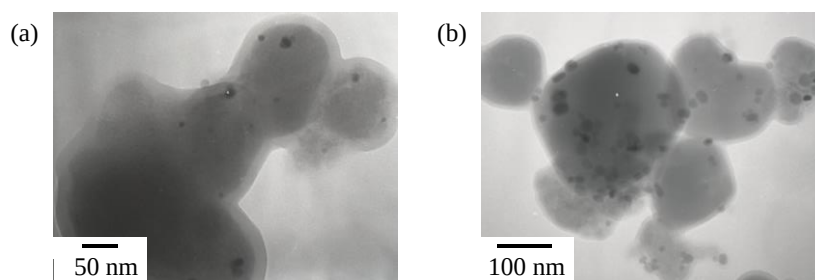


Fig. 1. TEM images of (a) **1** and (b) **2**.

1) S. Ohkoshi, K. Imoto, A. Namai, S. Anan, M. Yoshikiyo, H. Tokoro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 13268. 2) S. Ohkoshi, et al., *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 14414. 3) H. Tokoro, et al., *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 1324.

ジェミニ第四級アンモニウム塩-リン酸ジルコニウム複合体の物理的性質と抗菌性能に及ぼす炭素鎖長の影響

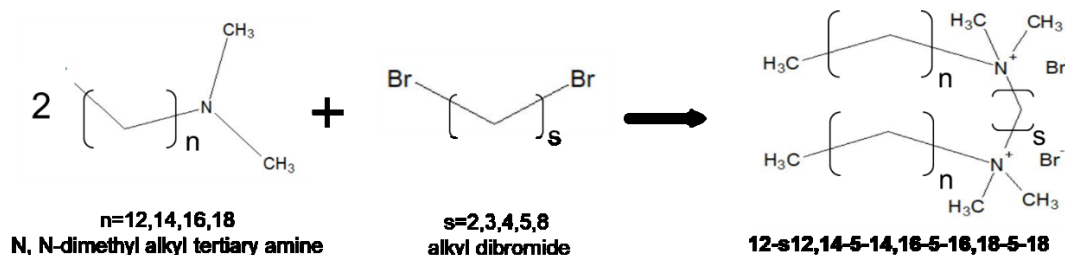
(金沢工業大学大学院工学研究科) ○春日 丈・吉村 治

Effect of carbon chain length on physical properties and antibacterial performance of Gemini quaternary ammonium salt-zirconium phosphate complex (*Graduate School of Engineering, Kanazawa Institute of Technology*) ○Takeru Kasuga, Osamu Yoshimura

Quaternary ammonium salts (QAS) have been applied as antibacterial agents, but their heat resistance are poor, and has clarified that the heat resistance is improved by combining it with zirconium phosphate. In this study, we synthesized multiple Gemini-type QAS and investigated the effect of carbon chain length on the mechanism. As a result of evaluating the thermal stability by thermogravimetric analysis and the antibacterial performance from the minimum inhibitory concentration against *Escherichia coli*, it was confirmed that the heat resistance and antibacterial performance are affected by the side chain length.

Keywords : Antibacterial material; Gemini quaternary ammonium salt; Zirconium phosphate; Intercalation; Heat resistance

第四級アンモニウム塩(QAS)は医学や産業の分野で抗菌剤として広く応用されている。特に一分子内に二つの親水基と疎水鎖を有するジェミニ型 QAS は、広い抗菌スペクトルと強い抗菌活性を持つことから応用が期待されている¹⁾が、耐熱性能が低いため、用途が限定的であった。解決策として、無機層状化合物である α -リン酸ジルコニウムの層間にインターカレーションすることにより耐熱性能が向上することが明らかとなったが、そのメカニズムは明確になっていない。そこで本研究では炭素鎖長の異なる複数のジェミニ型 QAS を合成し、そのメカニズムに対する炭素鎖長の影響を検討した。側鎖長とスペーサー長をそれぞれ変えたジェミニ型 QAS を合成し、熱重量分析により熱安定性を、大腸菌を用いた最小発育阻止濃度から抗菌性能を評価した。いずれの複合体も熱安定性の向上が見られた。抗菌性能には側鎖長の影響が強く表れることがわかった。



1) Antibacterial activity of gemini quaternary ammonium salts. Ewa Obłak, Agata Piecuch, Katarzyna Guz-Regner, Ewa Dworniczek. *FEMS Microbiology Letters*. **2014**, 350, 190-198.

イオン液体／非イオン性界面活性剤混合系での紫外線照射を用いた銀ナノ粒子の合成とサイズ制御

(奈良女大生活環境) ○巫 宛霖・奥西満里奈・原田雅史

Size control of silver nanoparticles prepared by photoreduction in nonionic surfactant/ionic liquid hybrid systems (*Faculty of Human Life and Environment, Nara Women's University*)

○Wanlin Wu, Marina Okunishi, Masafumi Harada

The formation process of Ag nanoparticles in room-temperature ionic liquids based on the 1-alkyl-3-methylimidazolium cation ([OMIM], [BMIM]) with various counter anions ([BF₄], [PF₆]) including a series of nonionic surfactants (Brij30, Brij52, Brij56, Brij58, Brij35, Brij700) has been investigated by means of in-situ Quick XAFS and SAXS measurements. The particle size and size distribution of Ag nanoparticles was found to be greatly influenced by the differences in polyoxyethylene chain length of Brij surfactants. Moreover, the rate of Ag particle formation could be quantitatively evaluated by the Quick XAFS measurements.

Keywords : Silver Nanoparticles; Ionic Liquids; Aggregation Formation; X-ray Absorption Fine Structure; Small Angle X-ray Scattering

イオン液体／水／非イオン性界面活性剤混合系が形成するマイクロエマルジョンをナノ粒子合成の場として利用して、紫外線照射により Ag イオンを還元して Ag ナノ粒子を合成できる。本研究では、特異な局所構造をとるイミダゾリウム系イオン液体 ([BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆], [OMIM][BF₄], [OMIM][PF₆]等)中、ポリオキシエチレン鎖長の異なる非イオン性界面活性剤(Brij30, Brij52, Brij56, Brij58, Brij35, Brij700 等)が形成する分子会合体内部で、紫外線照射を用いて Ag ナノ粒子を合成し、in-situ Quick XAFS, SAXS 測定を用いて、Ag イオンの還元と Ag ナノ粒子形成過程の時間追跡を行い、イオン液体分子のカチオン鎖長やアニオン基の違い、添加した界面活性剤のポリオキシエチレン鎖長の違いが Ag ナノ粒子のサイズや形状に及ぼす影響について検討した。

SAXS 測定から還元初期の Ag ナノ粒子の平均サイズは10 nm程度であることが分かった。また、Fig. 1(a)に示す Ag-K 吸収端での XANES スペクトルの時間変化において等吸収点があり、25562 eV と 25584 eV に見られる吸収ピークをそれぞれ Ag-O 結合と Ag-Ag 結合に帰属できた。また、規格化された Ag-O と Ag-Ag 結合の吸収強度の時間変化 (Fig.1(b)) から誘導期を伴った Avrami-Erofe'ev (A-E) model に従った凝集的な粒子成長 (aggregative growth) が進行していることが明らかとなった¹⁾。

1) M. Harada, *Cryst. Growth Des.*, **2016**, 16, 2860-2873.

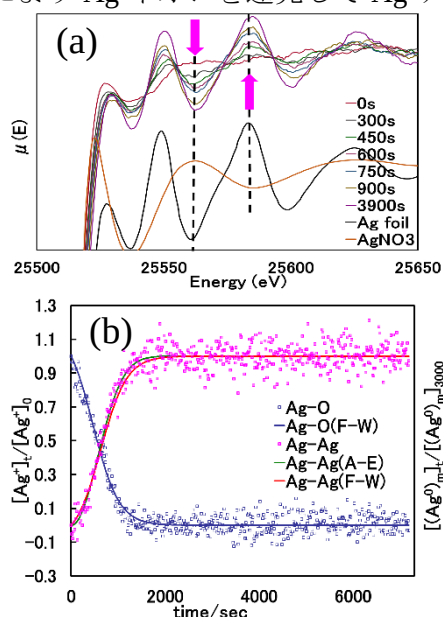


Fig.1. Time evolution of (a) Ag K-edge XANES spectra and (b) normalized $\mu(E)$ at the intrinsic peak energy for the Ag nanoparticles in [OMIM][BF₄]/water/Brij58 hybrid systems. By using the AE equation ($\alpha=1-\exp[-(kt)^n]$) to fit the kinetic data, the fitted values were obtained as $k = 1.3 \times 10^{-4}$ (s⁻¹) and $n = 2.07$, where k is the rate parameter for growth and n is the dimensionality for the nucleation.

ポリアクリルアミド/ポリアクリル酸/MWCNT 複合ハイドロゲルの作製と赤外線応答性

(公立千歳科技大理工¹・長崎大歯²) ○高田 知哉¹・早坂 勇輝¹・阿部 薫明²
Preparation of polyacrylamide/polyacrylic acid/MWCNT composite hydrogel and its thermoresponse induced by infrared irradiation (¹*Faculty of Science and Technology, Chitose Institute of Science and Technology*, ²*School of Dentistry, Nagasaki University*) ○Tomoya Takada,¹ Yuuki Hayasaka,¹ Shigeaki Abe²

An infrared-responsive polyacrylamide/polyacrylic acid/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) interpenetrating network hydrogel was prepared, and its temperature response was observed. This hydrogel exhibits an upper critical solution temperature (UCST)-type temperature response; it swells and shrinks at temperatures above and below the UCST, respectively. Gravimetry of the gels revealed that the infrared-induced rise in temperature of MWCNTs and subsequent cooling could be the cause of the recurrent swelling and shrinking. However, the degree of swelling was reduced by the addition of MWCNTs despite their exothermicity. The suppression of the swelling could be attributed to their mechanical properties (deformation resistance). If thermoresponsive reversible deformation and desirable mechanical strength are consistent, the gels prepared in this study are potentially applicable as IR-driven gel actuators. Other data on the mechanical properties will be shown at the meeting.
Keywords : Thermoresponsive hydrogel; Carbon nanotubes; Infrared irradiation; Photothermal conversion

赤外線応答性を有するポリアクリルアミド/ポリアクリル酸/MWCNT 複合相互侵入型ハイドロゲルを作製し、赤外線照射の ON・OFF に伴う温度応答性を観察した。ポリアクリルアミド/ポリアクリル酸相互侵入型ゲルは上限臨界溶液温度 (USCT) 型の温度応答性ゲルであり、高温で膨潤し低温で収縮する性質を示すことが知られている。¹⁾ 作製したゲルの重量測定から、赤外線照射に伴う温度上昇 (MWCNT の発熱) による膨潤と、その後の冷却による収縮を繰り返し行うことができることがわかった。²⁾ しかし、加熱時の膨潤率変化の程度は MWCNT 未添加のゲルよりも低く、MWCNT の添加によって膨潤が抑制されていることが示唆される。この膨潤の抑制は、MWCNT 添加に伴うゲルの機械的特性の変化 (変形抵抗) によるものと考えられる。ゲルの力学的強度と赤外線応答性を両立することができれば、赤外線により駆動可能なアクチュエータ材料として応用できると期待される。ゲルの機械的特性評価などについては発表にて紹介する。

- 1) Thermo-responsive swelling and drug release switching of interpenetrating polymer networks composed of poly(acrylamide-co-butyl methacrylate) and poly(acrylic acid). H. Katono, A. Maruyama, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, Y. Sakurai, *J. Controlled Release* **1991**, 16, 215.
- 2) Thermoresponse of poly(acrylamide-co-butyl methacrylate)/polyacrylic acid/MWCNT composite hydrogels observed by infrared irradiation. T. Takada, *TANSO* **2020**, 75, 7644.

ヒメミドリハウセキカミキリの鱗片に見られる フォトニック結晶構造の同定

(東理大院理工) ○大貫 良輔・小林 由佳・吉岡 伸也

Identification of Photonic Crystal Structures in the Scales of the *Sternotomis Callais Callais*
(Graduate School of Science and Technology, Tokyo University of Science)

○Ryosuke Ohnuki, Yuka Kobayashi, Shinya Yoshioka

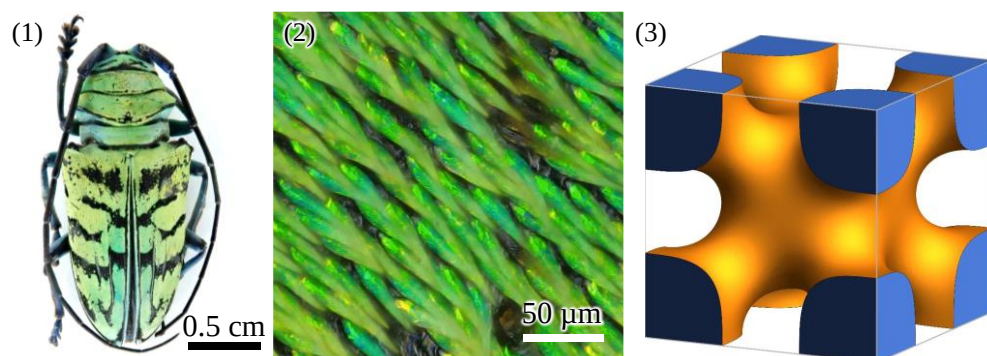
The scales of butterflies and beetles have bright colors due to photonic crystals derived from triply periodic minimal surfaces^[1]. One species of longhorn beetle, *Sternotomis callais callais*, is characterized by bright green coloration (Figure 1). In the green area, elongated scales are observed, suggesting the presence of periodic structures in the scales (Figure 2).

In this study, we identified the internal structure of the scales of *Sternotomis Callais Callais*. Cross-sectional images of the scales cut using a cross-section polisher showed the periodic mesh-like structure inside the scales. From these cross-sectional structures and the 3D construction of the scales, it was found that the interior of the scales contains photonic crystals derived from a previously undiscovered I-WP-type minimal surface (Figure 3).

Keywords : Structure Color; Photonic Crystals; Longhorn Beetle; Triply Periodic Minimal Surfaces

チョウの鱗粉や甲虫の鱗片は極小曲面に由来するフォトニック結晶により鮮やかな色を発することが知られている^[1]。ハウセキカミキリ的一种であるヒメミドリハウセキカミキリ (*Sternotomis callais callais*) は、鮮やかな緑色の発色が特徴である(図1)。この緑色の部分には細長い形状の鱗片が見られ、内部に色を生み出す構造があることが考えられる(図2)。

本研究ではヒメミドリハウセキカミキリの鱗片の内部構造を同定した。クロスセクションポリッシャを用いて削った鱗片の断面画像から、鱗片の内部には周期的な網目状の構造が存在することが確認された。鱗片の断面構造と3次元構築物から、鱗片の内部にはこれまで発見されていないI-WP型の極小曲面に由来するフォトニック結晶(図3)が存在すると分かった。



[1] L. Han and S. Che, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1705708.

固定化ペプチドを用いたミネラルゼーションによる希薄溶解液からの金ナノ粒子の作製および回収手法の確立

(甲南大 FIRST) ○吉田 秀平・尾崎 誠・大浦 真歩・鶴岡 孝章・臼井 健二
Construction of Manufacturing and Recovery Method for Gold Nanoparticles Under Low Concentration by Mineralization Using Resin-Immobilized Peptide. (*Faculty of Frontiers of Innovative Research and Technology (FIRST), Konan University*) ○Shuheï Yoshida, Makoto Ozaki, Maho Oura, Takaaki Tsuruoka, Kenji Usui

Focusing on gold reduction, we attempted to construct a selective metal recovery method from cellular samples by using peptidyl resin in this study. At first, the Au reduction peptides were immobilized to PEG resin by direct peptide synthesis. Using the resin, Au reduction reaction was conducted. Then, the recovery amounts were monitored by UV-Vis analysis. Generated gold nanoparticles by this method could be observed using scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). Furthermore, gold nanoparticles were generated even under 0.1 ppm HAuCl_4 by the method. This strategy would be promising to selectively detect and determine the quantity of a particular metal ions in cellular samples by SEM-EDX.

Keywords : Resin-immobilized peptides; Gold nanoparticle; Mineralization; Metal recovery method

細胞中には様々な微量の金属イオンが存在しており、酵素の活性機構や代謝機構、神経伝達への関与など、生体の維持に重要な役割を担っていることが知られている。そのため、細胞に含まれる微量の金属イオンを検出するための技術が求められており、様々な検出・分析技術が開発されている。しかしながら、従来の検出手法の多くは夾雑物中の微量の金属イオンの検出が難しい点や夾雑物除去の際の反応条件が高温処理、強酸処理など激しい点、多くのサンプルが必要な点などの問題がある。そこで本研究では、金を題材¹⁾に、固定化ペプチド²⁾を用いた夾雑物存在下からの微量の金の選択的かつ温和で簡便な回収・濃縮が可能な分析の前処理手法の確立を試みた。本実験では、金還元ペプチドである $\text{AuBP1}^{3)}$ を樹脂上に固定化し、樹脂上への金ナノ粒子の形成を紫外可視分光測定 (UV-Vis) および走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) を用いて解析した。その結果、最小下限値 0.1 ppm の濃度の HAuCl_4 を還元し、樹脂上に金ナノ粒子として担持でき、SEM 観察によりそれら金ナノ粒子の検出が可能であった。現在、希薄な HAuCl_4 溶液を含む細胞破碎液からの金の回収とその誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES) における前処理の検討を行っている。また、今後 SEM においては粒子径測定から定量解析が可能であるかを検討していく。本研究により、夾雑物を含む低濃度の金属イオン溶解液からの目的金属の選択的回収および容易な分離が可能となり、既存の手法では難しい希薄な金属イオン溶解液中の目的金属の分析・回収手法の確立が期待できる。

1) M. Ozaki *et al.*, *RSC Adv.*, **10**, 40461-40466 (2020). 2) H. Miyazaki *et al.*, *Analyst*, **145**, 3211-3216 (2020). 3) C. J. Munro *et al.*, *J Phys. Chem. C*, **120**, 18917-18924 (2016).

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

[P04-3am] 21. エネルギーとその関連化学, 地球・宇宙化学

2021年3月21日(日) 09:40 ~ 11:10 エリア4 (年会オンライン)

[P04-3am-01] 近赤外領域に強い吸収を有するマグネシウムジエチニルポルフィリン誘導体の合成と有機薄膜太陽電池への応用

○小汲 佳祐^{1,2}、中野 正浩³、松尾 豊^{2,4} (1. 東京都立産業技術研究センター、2. 名大院工、3. 金大院理工、4. 名大未来社会)

[P04-3am-02] 電解析出法を用いた $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ 光電極の作製と光電気化学特性

○臼井 一起¹、東本 慎也¹ (1. 大阪工業大学)

[P04-3am-03] 電解析出法を用いた $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ 光電極の作製と光電気化学的水分解への応用

○廣瀬 勇哉¹、東本 慎也¹、松田 泰明¹ (1. 大阪工業大学)

[P04-3am-04] 溶液法で作製した CuInS_2 量子ドット太陽電池の高効率化

○張野 貴之¹、東本 慎也¹ (1. 大阪工業大学)

[P04-3am-05] LB法で作製した金属酸化物薄膜ブロッキング層が色素増感太陽電池のセル特性に及ぼす影響

○高橋 政志¹、大倉 光平¹ (1. 東京都市大学)

[P04-3am-06] 光電解反応のためのチタニアナノチューブ配列電極の調製条件の最適化

○野村 真平¹、天野 史章^{1,2} (1. 北九州市立大学、2. JSTさきがけ)

近赤外領域に強い吸収を有するマグネシウムジエチニルポルフィリン誘導体の合成と有機薄膜太陽電池への応用

(都産技研¹・名大院工²・金大院理工³・名大未来社会⁴) ○小汲 佳祐^{1,2}・中野 正浩³・松尾 豊^{2,4}

Magnesium Diethynylporphyrin Derivatives with Strong Near-infrared Absorption for Solution-process Bulk Heterojunction Organic Solar Cells (¹TIRI, ²Graduate School of Engineering, Nagoya University, ³Graduate School of Nature Science and Technology, Kanazawa University, ⁴Institutes of Innovation for Future Society, Nagoya University) ○ Keisuke Ogumi,^{1,2} Masahiro Nakano,³ Yutaka Matsuo^{2,4}

Magnesium diethynylporphyrin derivatives with strong near-infrared absorption were obtained. These derivatives possess electron rich units directly introduced to the porphyrin core. The electron rich units caused strong absorption on the near-infrared region due to an intramolecular charge transfer. Theoretical calculation also proved that those derivatives showed large oscillator strength at the Q band. As a donor material, such large absorption coefficient in the range of long wavelength region is a desirable characteristic for organic solar cells. Organic photovoltaic devices using these diethynylporphyrin derivatives gave a PCE of 2.91% in optimal conditions.

Keywords : Porphyrin; Organic Solar Cells; Intramolecular Charge Transfer; Intermolecular Interaction

本研究では、優れた溶解性のポルフィリン材料の実現のため、従来のテトラエチニル型から対称性を下げたジエチニル型マグネシウムポルフィリン誘導体を合成した。

本研究で合成したポルフィリン誘導体は、電子豊富なユニットをポルフィリン環に直接導入することにより、分子内電荷遷移に由来する近赤外領域の強い光吸収特性を実現した。Gaussian プログラムを用いた量子化学計算により、本研究のポルフィリン誘導体が、先行研究の類似体よりも溶解性に優れていることを明らかにした。また、TD-DFT 計算により、本研究のポルフィリン誘導体が長波長領域に強い光吸収特性を有しており、実測の結果と対応していることを確認した。Q バンドピークはスペクトル全体を通して最も強く、振動子強度は 2.30 であった。本研究のポルフィリン誘導体をドナー材料として用いた有機太陽電池は、最高効率 2.91% を記録した。

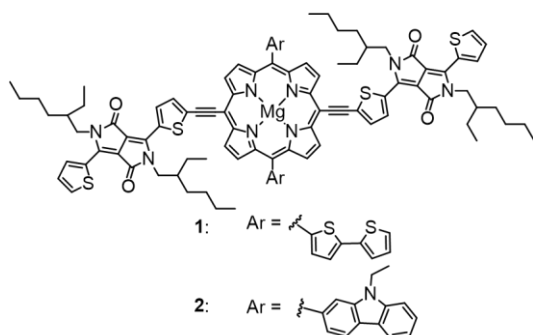


図 1. 新規ジエチニル型ポルフィリン誘導体

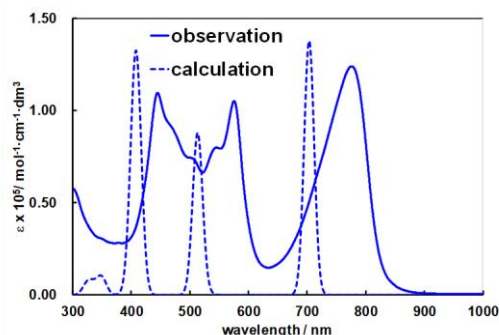


図 2. 化合物 2 の UV-vis スペクトル

電解析出法を用いた Cu(In,Ga)S₂ 光電極の作製と光電気化学特性

(阪工大工) ○臼井一起・東本慎也

Fabrication of Cu(In,Ga)S₂ photoelectrode using electrodeposition method and its photoelectrochemical properties (Osaka Institute of Technology) ○Kazuki Usui, Shinya Higashimoto

CuIn_{1-x}Ga_xS₂ (CIGS) has been widely studied as a p-type semiconductor for water splitting because of its band gap matching with solar spectrum. In this study, CIGS was fabricated using a low-cost electrodeposition method. The CIGS was fabricated by electrochemical deposition of Cu, In and Ga metals on the Mo substrate from aqueous solutions containing Cu²⁺, In³⁺, and Ga³⁺ ions, respectively, followed by sulfurization in the presence of solid S. The photocurrent efficiency of the CIGS photoelectrodes were increased as an increase of the Ga/Cu composition ratio, and the highest photocurrent efficiency was obtained at Ga/Cu ratio of 0.20.

Keywords: electrodeposition; Cu(In,Ga)S₂; CIGS; photoelectrochemical water splitting

近年、無機化合物半導体の一つである CuInS₂ (CIS) 光電極を用いた、無尽蔵な太陽光エネルギーと水からの水素製造が注目されている。CIS の一部を Ga で元素置換した CuIn_{1-x}Ga_xS₂ (CIGS) のバンドギャップは、太陽光のエネルギースペクトルとマッチングしていることから、水の光分解用材料として研究がなされている。しかしながら、スパッタリング法などの既存の真空プロセスは高コストである。本研究では、電解析出法と固体の硫黄による硫化法を用いた低コスト CIGS の作製を試みた。

電解析出法により、Mo 基板上に Cu, In, Ga の順に金属を析出させ、続いて、N₂ 気流中にて S 粉末とともに焼成することで CIGS を作製した。さらに CBD 法により In₂S₃ バッファ層の析出、光還元法により Pt 助触媒を担持し、Pt-In₂S₃/CIGS 光電極を作製した。

0.1M Na₂SO₄(pH10) 中にて疑似太陽光照射下、CIGS 光電極の光電流

特性を評価したところ、電解析出時の Ga/Cu の組成比が増加するに従って光電流は向上し、Ga/Cu が 0.20 のときに、最も高い光電流を与えることがわかった(図 1)。

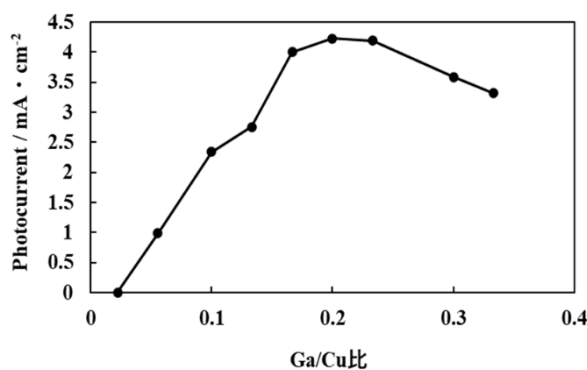


図1 Ga/Cuの組成比を変化させて作製したCIGS上で発生した光電流(-0.2 V vs. RHE)

電解析出法を用いた $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ 光電極の作製と光電気化学的水分解への応用

(阪工大工) ○廣瀬 勇哉・東本 慎也・松田 泰明

Fabrication of $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ photoelectrode by electro-deposition method and its application towards photoelectrochemical water splitting (*Osaka Institute of Technology*) ○Yuya Hirose, Shinya Higashimoto, Yasuaki Matsuda

Recently, development of the solar hydrogen production system in artificial photosynthesis on the CuInS_2 photo-electrode has attracted attention. In general, the sputtering and vapor deposition methods, and use of heat-treatment with gas such as H_2S , H_2Se are employed. In this study, $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ photoelectrodes were prepared by electrodeposition of Cu and In, and heat treatment in the presence of solid S and Se. According to XRD and EDX measurements, $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ has a chalcopyrite structure with the composition ratio of Cu/In/S/Se (1.18/1/1.61/0.37). The band gap of $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ was estimated to be 1.29 eV. Furthermore, $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ was modified with In_2S_3 by the CBD method and Pt by the photo-electrochemical deposition. The water splitting was performed under irradiation from solar simulator as shown in Fig. 1. The Pt- $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ was observed to have a photocathodic current higher than the Pt- $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ photoelectrode.

Keywords : electrodeposition; $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$; water splitting; sulfurization and selenization; photoelectrode

近年、太陽光水素製造システムの開発が注目されており、 CuInS_2 (CIS) による水の直接光分解用電極の研究が進められている。CIS は太陽電池の材料としても知られる。一般的な CIS の作製には、スパッタ法や蒸着法、そして H_2S , H_2Se ガス中での熱処理を用いることが多い。当研究室では、電解析出法と固体の硫黄による硫化法を用いた低コストで高効率な CuInS_2 光電極の作製に成功した¹⁾。

本研究では、電解析出法による Cu, In の析出、および固体の S, Se 存在下での熱処理によって $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ 光電極を作製した。XRD 測定により、 $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ はカルコパイライト構造を有しており、EDX 測定から Cu/In/S/Se の組成比が 1.18/1/1.61/0.37 であること、また UV-Vis 吸収スペクトルより、バンドギャップが 1.29 eV と見積もられ、 $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ の作製に成功したと言える。さらに、CBD 法による In_2S_3 、および光析出法により Pt を担持した Pt- $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ 光電極上で Na_2SO_4 (pH=10) 水溶液中にて、水の光分解が進行し、水素が生成した。図 1 に示すように、Pt- $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ は Pt- $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ 光電極と比べて高い光カソード電流が観察された。

1) K. Matoba; S. Higashimoto et al., *Catal. Today*, **2021** in press

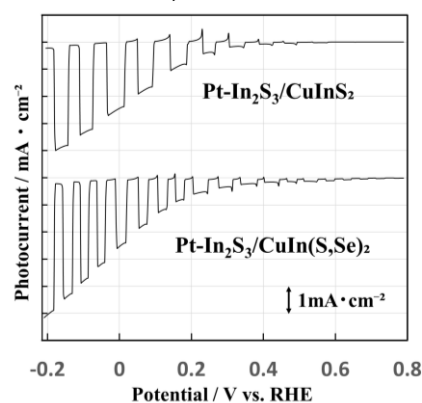


図1. 疑似太陽光の照射下、
Pt- $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInS}_2$ およびPt- $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$
上での光電流。

溶液法で作製した CuInS₂ 量子ドット太陽電池の高効率化

(阪工大工)○張野貴之・東本慎也

High efficiency of CuInS₂ quantum dot solar cells prepared by the solition method (*Osaka Institute of Technology*)○Takayuki Harino, Shinya Higashimoto

Copper-indium-sulfide (CIS) has a high molar extinction coefficient and a bandgap of 1.5 eV, which allows it to absorb most of the solar spectrum. In this study, an all-solid-state solar cell using CIS as a p-type semiconductor and cadmium sulfide (CdS) as an n-type semiconductor was fabricated by the all-solution method, and the characteristics of these solar cells were evaluated. The CIS layer was spin-coated with a solution of indium acetate and copper iodide and thiourea on a CdS/TiO₂ thin film under a nitrogen atmosphere, followed by calcination at 250 °C for 10 minutes. The photocurrent (*J*)-voltage (*V*) curve was measured using a solar simulator (100 mW cm⁻², AM1.5) to evaluate the solar cell characteristics. As a result, the energy conversion efficiency achieved 4.11%.

Keywords: *solid-state solar cell, CuInS₂ quantum dot, FTO glass, solution process*

銅-インジウム-硫化物 (CIS) は、高いモル吸光係数と 1.5eV のバンドギャップを持っているため太陽光から放射される可視光のほとんどを吸収することができる。そのため、CIS 量子ドット増感太陽電池は、次世代の太陽電池として注目されている。本研究では、p 型半導体として CIS、n 型半導体として硫化カドミウム (CdS) を用いた全固体型太陽電池をオール溶液法により作製し、これらの太陽電池特性について評価を行った。TiO₂ ブロック層は、チタンテトライソプロポキシド (TIPOT) エタノール溶液をスピコートし、450°Cで 15 分間焼成することで作製した。CdS 薄膜は化学浴析出法(CBD) を用いて、TiO₂ 薄膜上に堆積した。その後 CIS 層には、窒素雰囲気下でブチルアミン 0.6 mL、プロピオン酸 40 μL に酢酸インジウム 0.1 mmol、ヨウ化銅 0.11 mmol およびチオ尿素 0.5 mmol を溶かした溶液を CdS/TiO₂ 薄膜上にスピコートし、250°Cで 10 分間焼成した。その上から導電性カーボンテープを貼り付け、FTO 基板を対極として、サンドイッチセルを作製した。ソーラーシミュレーター(100 mW cm⁻², AM1.5) を用いて、光電流(*J*) - 電圧(*V*) 曲線を測定し、太陽電池特性を評価した。その結果、エネルギー変換効率は 4.11% を達成した(図 1)。ポスターでは、太陽電池の特性と、それらの構造との関連性について発表する。

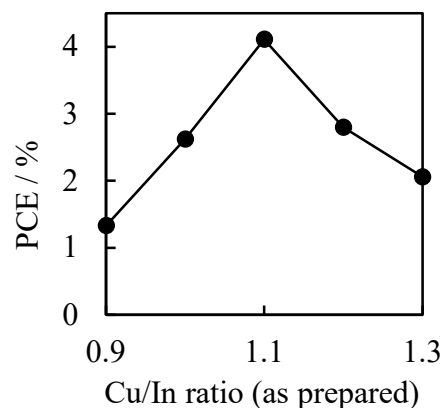


図1 CISのCu/In(仕込み)比と太陽電池のPCEとの関係

LB 法で作製した金属酸化物薄膜ブロッキング層が色素増感太陽電池のセル特性に及ぼす影響

(東京都市大理工) ○高橋政志・大倉光平

Influence of blocking layer of ultra-thin metal oxide films prepared by LB method on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells (*Faculty of Science and Engineering, Tokyo City University*) ○Masashi Takahashi, Kohei Okura

Ultra-thin layers of metal oxides (TiO_2 and Nb_2O_5) were prepared by using an octadecylamine LB film as a template. These metal oxide layers were applied as a blocking layer for dye-sensitized solar cell (DSSC) to compare the effects on cell performance. The TiO_2 and Nb_2O_5 layers obtained by the LB method were uniform and excellent in film thickness control. In the I - V characteristics measurements, the cell with TiO_2 blocking layer indicates increase in both V_{oc} and J_{sc} , while the cell with the Nb_2O_5 blocking layer showed increase in J_{sc} and decrease in V_{oc} .

Keywords : Langmuir-Blodgett method; Titanium dioxide thin film; Niobium(V) oxide thin film; Dye-sensitized solar cell; Blocking layer

色素増感型太陽電池 (DSSC) は多孔性 TiO_2 層に増感色素を吸着させた構造の作用極をもつ。この作用極では透明電極と多孔性 TiO_2 層との間に緻密なブロッキング層が形成されるが、この層が厚くなると抵抗が増えるので膜厚の最適化が必要となる。そこで本研究では、Langmuir-Blodgett (LB) 法により厚さを制御した TiO_2 および Nb_2O_5 超薄膜を調製し、これらを DSSC のブロッキング層に適用することを検討した。

膜物質にはオクタデシルアミンを用い、シュウ酸チタンカリウムまたは Nb_2O_5 コロイドを含む下相液上に単分子膜として展開した。この単分子膜を LB 膜として FTO ガラス上に累積し、有機物を焼成除去することで TiO_2 および Nb_2O_5 ブロッキング層を得た。この基板上に多孔性 TiO_2 層を堆積させ、増感色素 (N719) を吸着させてから Pt 対極とともにヨウ素系電解質を挟んで DSSC を作製した。セル性能は電流-電圧 (I - V) 特性および電気化学インピーダンス測定により評価した。

UV-vis スペクトル測定および AFM 観察から、LB 法で得られた TiO_2 と Nb_2O_5 薄膜はいずれも均一で、他の製膜法よりも膜厚制御に優れていることを確認した。Fig. 1 に示す I - V 特性から、1 層の TiO_2 ブロッキング層をもつ DSSC は従来法の TiO_2 膜と比べて J_{sc} が増大することが認められた。また、ブロッキング層が厚くなると V_{oc} が増大する一方で J_{sc} が減少する傾向を示し、3~5 層の TiO_2 膜 (厚さ 5~8 nm) のときにセル性能が最も高くなることを確認した。一方、 Nb_2O_5 ブロッキング層では J_{sc} が増大し V_{oc} が減少したことから、変換効率の向上は僅かであった。

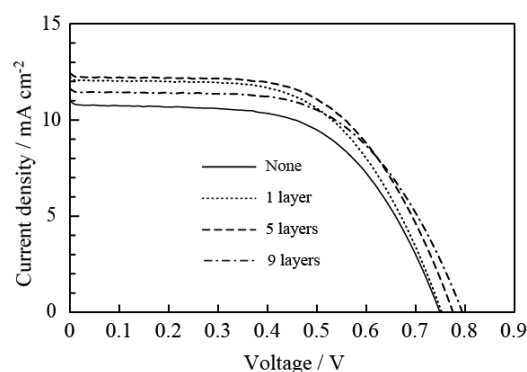


Fig. 1. I - V characteristics of DSSC having an ultrathin blocking layer of TiO_2 with various number of layers prepared by LB method.

光電解反応のためのチタニアナノチューブ配列電極の調製条件の最適化

(北九州市立大学¹・JST さきがけ²) ○野村 真平¹・天野 史章^{1,2}

Optimization of preparation conditions for titania nanotube array electrodes for photoelectrochemical reactions

(¹*The University of Kitakyushu*, ²*PRESTO, JST*) ○Shimpei Nomura,¹ Fumiaki Amano^{1,2}

Titanium nanotube array (TNTA) electrodes can be prepared by anodizing titanium substrates. It is known that the TNTA electrodes crystallized by heat treatment exhibit high incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) in photoelectrochemical reactions such as water oxidation to evolve oxygen. However, the effect of nanotube length and the active sites for the reactions were not sufficiently clear. To examine these, we investigated the preparation conditions of the TNTA electrode using titanium sheet and titanium fiber felt as a substrate material.

Keywords : Titania nanotube array electrodes ; Photoelectrochemistry

チタン基材の陽極酸化によってチタニアナノチューブ配列 (TNTA) 電極を調製できる。加熱処理で結晶化させた TNTA 電極は、水の光酸化分解による酸素発生等の光電解反応において高い光電変換効率 (IPCE) を示すことが知られている¹⁾。しかし、ナノチューブの長さの影響や反応活性部位は十分に明らかではなかった。これらを検討することを目的とし、チタン板やチタン繊維を基材として TNTA 電極の調製条件の最適化を検討した。

TNTA 電極の表面には、酸化チタンの膜 (かさぶた) が存在し、ナノチューブの反応活性部位の特定が困難となる可能性がある。そのため、2つの方法でかさぶた除去を試みた。(1) 未焼成電極を過酸化水素水中で洗浄した。(2) 焼成電極を水または過酸化水素中で超音波洗浄した。その結果、前者では、かさぶただけでなく、ナノチューブも溶けた。後者では、どちらの溶媒でも、ある程度きれいなナノチューブが得られた。

ナノチューブ長さの光電極性能への影響を調べる前段階として、異なる長さのナノチューブを調製するための条件を検討した。チタン板基材では、陽極酸化の時間や水の添加量により、ナノチューブの長さを変えられることが報告されていた²⁾。チタン繊維基材について同様に検証した結果、チタン板と同様に、陽極酸化時間の増加および水の添加量の減少により、ナノチューブが長くなった。

1) F. Amano, H. Mukohara, H. Sato, S. Ayami, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *165*, 3164-3169.

2) P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 2904 – 2939.

[P05-3am] 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー

2021年3月21日(日) 09:40 ~ 11:10 エリア5 (年会オンライン)

[P05-3am-01] めっき排水の無害化と再資源化に関する研究開発

○林 朋子¹、柴田 信行¹、岸川 允幸¹、石垣 友三¹、木下 武彦¹、大岡 千洋¹ (1. 名古屋市工業研究所)

[P05-3am-02] 植物由来揮発性有機化合物と自動車排出ガスの光化学反応におけるオゾン生成機構

○秦 寛夫¹、鶴丸 央¹、岡田 めぐみ¹、柳井 孝一¹、後藤 正大²、戸野倉 賢一²、國分 優孝¹ (1. 東京都環境科学研究所、2. 東京大学)

[P05-3am-03] 異種金属元素をドーピングした Cuベース金属有機構造体の調製と低温常圧における水素吸着挙動

○宮地 洸輔¹、秦 慎一¹、白石 幸英¹、戸嶋 直樹² (1. 山陽小野田市立山口東京理科大学、2. 山口東京理科大学)

[P05-3am-04] 多孔体高分子に担持された Rh-Pd合金ナノ触媒の調製と有機色素分子に対する分解特性

○境 優生¹、秦 慎一¹、北野 翔²、幅崎 浩樹²、白石 幸英¹、戸嶋 直樹³ (1. 山陽小野田市立山口東京理科大学、2. 北海道大学、3. 山口東京理科大学)

[P05-3am-05] スイカ試料由来成分の誘導体化とそのがん細胞増殖抑制活性

○芦田 和也¹、柏崎 玄伍¹、橋詰 利治²、伊藤 智広³、北山 隆¹ (1. 近畿大院農、2. 萩原農場生産研究所、3. 三重大院生物資源)

[P05-3am-06] アルキルテオフィリンパラジウム錯体の自己組織体により促進される鈴木-宮浦カップリング反応

○貝掛 勝也¹、酒井 優斗¹、松尾 和樹¹、金 仁華¹ (1. 神奈川大)

[P05-3am-07] 作業環境測定用捕集剤における低濃度アルコールの抽出効率の決定に関する検討

○安彦 泰進¹ (1. 独立行政法人 労働者健康安全機構)

[P05-3am-08] グルコース酸化物を利用したクロム鞣し革の着色

○大江 猛¹、吉村 由利香¹ (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所)

[P05-3am-09] 微細分離・高透水性を有するポリフッ化ビニリデン製限外濾過膜

○大塚 万里奈¹、志村 俊¹、花川 正行¹ (1. 東レ株式会社)[P05-3am-10] 可視光応答型 SrTiO₃系光触媒粉末を用いたアミン類の選択光酸化○奥中 さゆり¹、佐山 和弘¹ (1. 産業技術総合研究所)

[P05-3am-11] ハイドロタルサイト様化合物を触媒としたポリカーボネートのフェノールによるエステル交換反応

○内藤 研¹、角田 雄亮¹、栗原 清文¹ (1. 日本大学)[P05-3am-12] 室内 PM_{2.5}に含まれる有機炭素のサーモグラム (第II報)○船坂 邦弘¹、古市 裕子¹、浅川 大地¹、金子 聡² (1. 大阪市立環境科学研究センター、2. 三重大学大学院工学研究科)

[P05-3am-13] 高性能逆浸透膜の開発

○吉崎 友哉¹、小川 貴史¹、木村 将弘¹ (1. 東レ株式会社)

[P05-3am-14] マイクロプラスチック分析における分解酵素の利用と評価

木村 隼平¹、○高村 岳樹¹ (1. 神奈川工科大学)

[P05-3am-15] ヘテロポリ酸によるエポキシ化油脂誘導体の合成とバイオベースネットワークポリマーの作製

○井上 陽太郎¹ (1. (地独) 大阪産業技術研究所)

[P05-3am-16] クリーギー中間体に由来する硫酸エアロゾルが与える大気の放射強制力への影響評価

○中村 友哉¹、秦 寛夫²、戸野倉 賢一¹ (1. 東京大学、2. 東京都環境科学研究所)

[P05-3am-17] カーボン系触媒電極を用いた酸素の二電子還元法による過酸化水素製造の検討

○立石 千尋¹、天野 史章^{1,2} (1. 北九州市立大学、2. JSTさきがけ)

[P05-3am-18] イリジウムを固定化した触媒を用いた CO₂水素化反応とギ酸脱水素化反応

○尾西 尚弥¹、姫田 雄一郎¹ (1. 産業技術総合研究所)

めっき排水の無害化と再資源化に関する研究開発

(名古屋市工研) ○林 朋子・柴田 信行・岸川 允幸・石垣 友三・木下 武彦・大岡 千洋
Research and Development on Detoxification of the Plating Waste Water and the Recycling of the Adsorbent (Nagoya Municipal Industrial Research Institute) ○Tomoko Hayashi, Nobuyuki Shibata, Nobuyuki Kishikawa, Yuzo Ishigaki, Takehiko Kinoshita, Chihiro Ooka

Environmental drainage Drainage drainage channel, stipulated in the standard of accumulation of 40 to 30 mg L⁻¹ for 4 and 50 to 40 mg L⁻¹ for 4 in July 2016, nitrogen-based normal 300 to 100 mg L⁻¹ as a disciplinary standard. Nitrogen-based individuals under adjustment have a low concentration of several hundred mg L⁻¹, but they are treated for several tens to several hundreds of m³ per day, and drainage standards.

This research, profitable perlite was treated with dry sodium (NaOH) cotton to give perlite with a specific surface area, and the adsorption capacity of several ions (NH₄⁺) was evaluated.
Keywords : ammonium ion; perlite; adsorbent; Specific Surface Area; NaOH solution

環境省によるめっき排水規制では¹⁾、平成 28 年 7 月以降に、ホウ素が 40 から 30 mg L⁻¹へ、フッ素が 50 から 40 mg L⁻¹への暫定基準値の低減、窒素系成分は 300 から 100 mg L⁻¹への一律排水基準値の低減が設定された。めっき排水中の窒素系成分は数 100 mg L⁻¹程度と比較的低濃度であるが、処理容量が 1 日あたり数 10～数 100 m³のため、排水基準値を満たすための安価な処理方法が求められている。

本研究では、安価な市販のパーライトを水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液で処理し、比表面積を増加させたパーライトを作製し、アンモニウムイオン(NH₄⁺)に対する吸着能を評価した。その結果、吸着率がパーライトに比べ 40%程度向上し、NH₄⁺の吸着材として適用できる可能性があることがわかった。また、NH₄⁺の吸着率と CEC(陽イオン交換容量)の関係から、CEC の増大に伴い NH₄⁺の吸着率が向上することがわかった²⁾。ただし、共存陽イオンが存在すると NH₄⁺の吸着率は低下した³⁾。

- 1) 環境省：工業分野の暫定排水基準の見直しに係る検討結果，
<https://www.env.go.jp/press/files/jp/29579.pdf>
- 2) 東北農業研究, 35, pp.271～272(1984)
- 3) 廃棄物循環学会論文誌, 27, pp.23～29(2016)

Ozone formation mechanism from the photochemical reactions of vehicular exhaust and biogenic volatile organic compounds

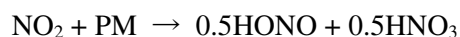
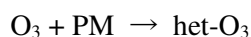
(¹Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection, ²Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo) ○Hiroo Hata,¹ Hiroshi Tsurumaru,¹ Megumi Okada,¹ Koichi Yanai,¹ Masahiro Goto,² Kenichi Tonokura,² Yutaka Kokubu¹

Keywords: Tropospheric ozone (O₃); Nitrogen oxides (NO_x); Volatile organic compound (VOC); Smog chamber; Chassis dynamometer

High ozone (O₃) concentration in urban atmospheres, including Tokyo, is one of the most serious environmental issues. Especially, in high traffic areas coupled with roadside tree plantation, the ozone can form through a complex photochemical reactions involving NO_x from vehicular exhaust and biogenic VOCs (BVOCs) emitted from trees.

In this study, we performed smog chamber experiments to understand the ozone formation potential of BVOCs emitted from street trees. Isoprene and α -pinene were added to a real vehicular exhaust gas and irradiated by UV lights. We used three types of the real vehicle exhaust gas (gasoline vehicle, gasoline hybrid vehicle, and diesel truck) based on chassis dynamometer testing. We trapped the vehicular exhaust in 2 m³ Teflon chamber. Considering the typical emission amount of isoprene and α -pinene from street trees within the entire Tokyo urban area (23 special-wards) [1], approximately 490 and 290 ppbv of these BVOCs were separately added into the chamber. The concentrations of O₃ (UV absorption method), NO_x (=NO+NO₂, chemiluminescence method), and 76 components of non-oxidized VOCs (GC-MS/FID) were measured during 6 h of UV irradiation. In addition, we used SAPRC-07, the atmospheric chemical rate equation solver, to analyze the sensitivity of O₃ formation to the physical parameters such as temperature, humidity, etc.

The miscible system of BVOCs and exhaust emissions from gasoline and gasoline hybrid vehicles showed high activity to O₃ formation. In contrast, the miscible system of diesel exhaust and BVOCs exhibited no O₃ generation. Diesel exhaust included high concentration of NO_x which led the scavenging of OH radical. OH radical is a key intermediate component for O₃ formation, and thus an excess NO_x concentration of diesel exhaust led deactivation of O₃ formation. The SAPRC-07 also simulated the ozone formation, and gave indications about the importance of the following reactions (uptake of O₃ and NO₂ by the heterogeneous field on the particle's surface) in the typical roadside O₃ formation from vehicular exhaust and BVOCs.



, where het-O₃ is O₃ loss on the heterogeneous field of the particulate matter (PM).

Reference: [1] Kokubu et al.: Annual Report of the Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection, 2020, 42-43.

Acknowledgments: Support from the JSPS KAKENHI, No. 19K12302 is acknowledged for funding.

異種金属元素をドーピングした Cu ベース金属有機構造体の調製と低温常圧における水素吸着挙動

(山理大工¹、山口東理大²)○宮地 洸輔¹、秦 慎一¹、白石 幸英¹、戸嶋 直樹²

Preparation of Cu-based Metal-Organic Frameworks Doped with Dissimilar Metal Elements and Hydrogen Adsorption Behavior at Low Temperature and Normal Pressure (¹Sanyo-Onoda City University, ²Tokyo University of Science Yamaguchi) ○Kosuke Miyaji¹, Shinichi Hata¹, Yukihide Shiraishi¹, Naoki Toshima²

From the viewpoint of transportation, materials that safely and efficiently store or adsorb hydrogen are important to realize a hydrogen-based society¹⁾. On the other hand, the metal-organic framework (MOF) consisting of metal ions and organic ligands can store various gas molecules attribute the high surface area to the regular pore structure. In particular, Cu-based MOFs have been reported to exhibit excellent hydrogen adsorption properties, but it has not been sufficiently investigated, although the importance of functional development has been pointed out²⁾. In this study, we tuned the pore structure of Cu-based metal-organic structures by a simple method of doping with homologous metal elements and investigated their hydrogen adsorption properties at low temperatures. The results showed that the Cu-based MOF with partial substitution of Cu ions for Ag ions improved the hydrogen adsorption by about 18 % at 77 K with an increase in specific surface area.

Keywords : Metal Organic Frameworks, Hydrogen Adsorption, Post-Synthesis Modification

水素社会の実現においては、運搬・輸送の観点から安全かつ効率よく水素を貯蔵または吸着する材料の開発は急務である¹⁾。一方、金属イオンと有機配位子からなる金属有機構造体(MOF)は規則的な細孔構造に起因する高い表面積と細孔によって、多様な気体分子が保持できる。特に Cu ベース MOF は優れた水素吸着特性を示すことが報告されているが、機能開発の重要性が指摘されているものの検討は十分ではない²⁾。本研究では、同族金属元素をドーピングする簡便な方法で Cu ベースの金属有機構造体の細孔構造をチューニングし、低温におけるその水素吸着特性を調べた。その結果、ドーピングする金属種によって 77 K における水素吸着特性が変化し、特に Cu イオンを Ag イオンに一部置換した Cu ベース MOF では、比表面積の拡大で水素吸着量が約 18 % 向上することが明らかとなった (図 1)。

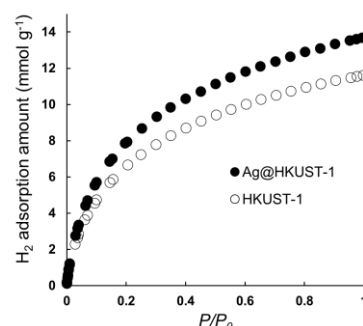


Fig.1 77 K における HKUST-1 と Ag ドープ HKUST-1 の水素吸着等温線

1)市川勝ほか、有機貯蔵材料とナノ技術-水素社会に向けて- 株式会社シーエムシー出版 (2007)

2) Hu Yun Hang, *et al*, *Adv. Mater.* **2010**, 22, E117–E130

多孔体高分子に担持された Rh-Pd 合金ナノ触媒の調製と有機色素分子に対する分解特性

(山理大工¹・北大院工²・山口東理大³) ○境 優生¹・秦 慎一¹・北野 翔²・幅崎 浩樹²・白石 幸英¹・戸嶋 直樹³

Preparation of Rh-Pd Alloy Nanocatalyst Loading Porous Polymer and Decomposition Characteristics for Organic Dye Molecules (¹Sanyo-Onoda City University, ²Hokkaido University, ³Tokyo University of Science Yamaguchi) ○Yuki Sakai¹, Shinichi Hata¹, Sho Kitano², Hiroki Habazaki², Yukihide Shiraishi¹, Naoki Toshima³

Water shortage due to population growth is a future problem, and a rapid decomposition method for organic pollutants in factory wastewater is urgently needed, especially in developing countries¹⁾. In this study, we prepared heterogeneous catalysts consisting of Pd-Rh alloy nanoparticles with different composition ratios supported on a porous coordination polymer with a high specific surface area that adsorbs dye molecules and evaluated their activity against azo-dyes. The prepared Pd_{0.12}Rh_{0.88}/ZIF-67 showed catalytic properties for MO, and its TOF value was 7.7 h⁻¹. This value was found to be about 2~3 times higher than that of pure Pd/ZIF-67 or Rh/ZIF-67 (Fig 1). In addition, the catalyst also showed excellent decomposition characteristics for MB and CR. On the other hand, to evaluate the catalyst life of Pd_{0.12}Rh_{0.88}/ZIF-67, MO, MB, and CR mixture solutions were circulated through in a flow-reaction system, and the reaction solutions were measured by UV-Vis spectra every 10 min. Also, the catalyst was an excellent dye decomposition catalyst, decomposing dye molecules with a conversion rate of more than 99 % without any characteristic degradation.

Keywords : Metal-Organic Framework; Alloy; Catalyst; Organic Dye

人口増加に伴う水不足は将来的問題であり、特に発展途上国を中心に工場廃水中の有機汚染物質の迅速な分解法は急務である¹⁾。本研究では、色素分子を吸着する高比表面積の多孔性配位高分子 (ZIF-67) に組成比が異なる Pd-Rh 合金ナノ粒子を担持した不均一触媒を調製し、アゾ染料 (メチルオレンジ (MO)、メチルオレンジ (MB)、コンゴレッド (CR)) に対する活性を評価した。調製した Pd_{0.12}Rh_{0.88}/ZIF-67 は MO に対し触媒特性を示し、その TOF (turnover frequency) 値は 7.7 h⁻¹ だった。この値は純な Pd/ZIF-67 もしくは Rh/ZIF-67 と比べて、約 2~3 倍高い値であることがわかった (図 1)。さらに、MB および CR に対してもこの触媒は優れた分解特性を示した。一方、Pd_{0.12}Rh_{0.88}/ZIF-67 の触媒寿命を評価するために、流通式反応系で MO、MB および CR 混合溶液を触媒層に流通させ、反応溶液を 10 分ごとに UV-Vis スペクトルで調べた。また、この触媒は特性劣化することなく色素分子を転換率 99% 以上で分解し、優れた色素分解触媒であった。

1) Raj S. et al, *Scientific Reports* (2020) 10, 9616.

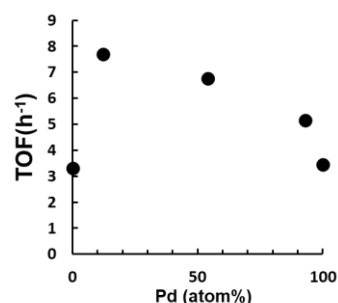


図 1. Pd_xRh_{1-x}/ZIF-67 触媒の Pd(atom%) と TOF(h⁻¹) の関係

スイカ試料由来成分の誘導体化とそのがん細胞増殖抑制活性

(¹近畿大院農・²萩原農場生産研究所・³三重大院生物資源) ○芦田和也¹・柏崎玄伍¹・橋詰利治²・伊藤智広³・北山隆¹

Antiproliferative effects of phytol derivatives on human T-cell lymphoid cell line Jurkat cells
(¹Graduate School of Agriculture, Kindai University, ²Hagihara Farm Co., Ltd, ³Graduate School of Bioresources, Mie University) ○Kazuya Ashida, Gengo Kashiwazaki, Toshiharu Hashizume, Tomohiro Itoh, Takashi Kitayama

Phytol (**PT1**) as shown in Figure 1, which contains approximately 1.7% dry weight in *Citrullus lanatus* sprouts, has amoderate inhibitory effect on Jurkat cells, a human T-cell leukemia line, but low toxicity to normal cells. In this study, we synthesized derivatives from *rac*-**PT1** and evaluated their inhibitory effects. Some of them showed higher activities and suggested the existence of a structure involved in the expression of activity of **PT1** from structure-activity relationship (Figure 1).

Keywords : Phytol ; Jurkat cell; Inhibitor

スイカスプラウトに乾燥重量当たり約 1.7%含有されるフィトール (**PT1**) (Figure 1) は、ヒト白血病 T 細胞である Jurkat 細胞に対し、良好な増殖抑制効果を示し、正常細胞への毒性が低く、がん細胞選択的に作用することが知られている¹⁻²⁾。本研究では、ラセミ体の **PT1** を用いた誘導体の合成と細胞増殖抑制評価を行った。その結果、いくつかの誘導体で活性の向上を確認し、構造活性相関から活性発現に関わる構造を示唆した。

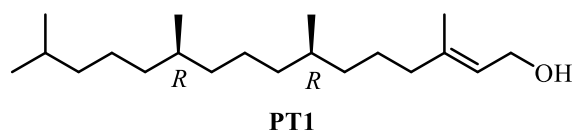


Figure 1. Phytol (**PT1**)

1) Itoh, T. *et al. Food and Chemical Toxicology*. **2018**, *115*, 425–435.

2) Marcus A. *et al. Anticancer Agents Med Chem*. **2018**, *18*, 1–10.

アルキルテオフィリンパラジウム錯体の自己組織体により促進される鈴木-宮浦カップリング反応

(神奈川大工) ○貝掛 勝也・酒井 優斗・松尾 和樹・金 仁華

Suzuki-Miyaura coupling reaction catalyzed by the self-assemblies of alkyl theophylline-palladium complexes (*Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University*) ○Katsuya Kaikake, Yuto Sakai, Kazuki Matsuo, Ren-Hua Jin

Palladium-theophylline complexes effectively function as catalysts for Suzuki-Miyaura coupling reaction at room temperature under the air. A series of Pd complexes coordinated by theophylline derivatives with different length of alkyl substituent were prepared and used as amphipathic catalysts for Suzuki-Miyaura coupling reaction. It was found that the complexes exhibited high catalytic activity by promoting the self-organization of the complexes into nanoparticles.

Keywords : *Theophylline; Palladium; Suzuki-Miyaura coupling reaction; self-assembled nanoparticles; amphipathic palladium catalyst*

テオフィリンがパラジウムと不可逆的に安定な錯体を形成できる特徴を利用し、テオフィリンを導入したマイクロ粒子系パラジウム錯体を合成し、それらの鈴木-宮浦カップリング反応における触媒機能を明らかにした¹⁾。本研究ではテオフィリンのイミダゾル環部に長さの異なるアルキル鎖を導入し、パラジウムと錯形成させ、一連のビス (アルキルテオフィリン) Pd(II)錯体を合成した。これらを触媒として用い、鈴木-宮浦カップリング反応における触媒機能を調べたところ、対照触媒であるベンジル基を導入したテオフィリン/Pd 錯体に比べ、さらに少ない触媒量でビフェニルを定量的に生成できることが判明した。アルキル鎖が短いほど、触媒性能は高くなる傾向が確認された。錯体が反応溶液中で自己組織化したナノ粒子になることが触媒性能に大きく寄与することが示された。

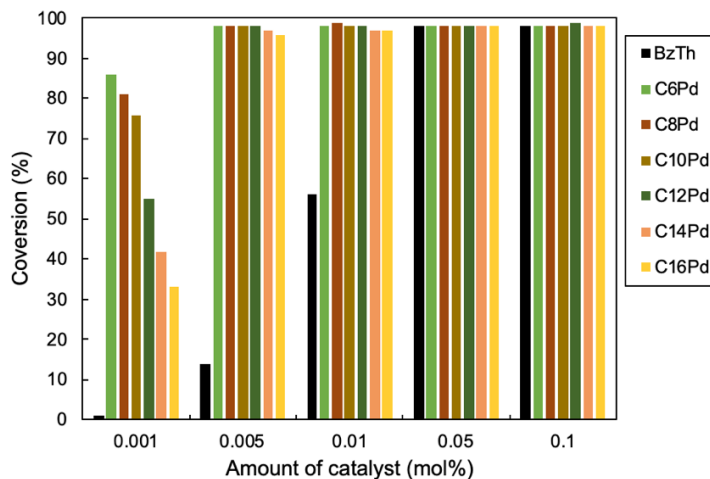


Figure 1. Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of bromobenzene with phenylboronic acid in the different amount of catalysts under aerobic conditions at 20°C.

1) Theophylline-bearing microspheres with dual features as a coordinative adsorbent and catalytic support for palladium ions, K. Kaikake, M. Takada, D. Soma, R.-H. Jin, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 34505–34513.

作業環境測定用捕集剤における低濃度アルコールの抽出効率の決定に関する検討

(独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所) ○安彦 泰進

Determination of Extraction Efficiency of Alcohols from Sampling Agents for Work Environment Measurement in the Low Concentration Region (*Work Environment Research Group, National Institute of Occupational Safety and Health, Japan Organization of Occupational Health and Safety*)

○Hironobu Abiko

Activated carbon and silica gel adsorbents are commonly used as sampling agents in small glass tube products for work environment measurements of organic solvent vapor in air. In the measurements, extraction efficiency of organic solvent components from the sampling agents is very important for the accuracy of the determination. In this study, we have investigated the effect of two representative determination methods of the efficiency as established by the Industrial Safety and Health Act in Japan, the direct addition and phase equilibrium methods, using the both adsorbent materials of typical sampling tube products of recent years in Japan and four types of alcohol. As a result, compared with silica gel, petroleum-based activated carbon can be a preferable sampling agent of alcohols in the extremely low concentration region, below approximately 10 ppm. **Keywords :** Activated Carbon; Organic Solvent; Sampling Agent; Silica Gel; Work Environment Measurement

労働安全衛生法に基づく作業環境測定では、気化した有機溶剤（～数百 ppm 程度）の濃度の測定方法として、活性炭やシリカゲルを捕集剤として充填した捕集管と吸引ポンプにより一定流量・時間の濃縮捕集を行った後、有機溶媒等で捕集成分を抽出して測定する固体捕集方法が採られている^{1,2)}。しかし、現在の捕集管製品には統一した規格はなく、対象の有機溶剤の種類によっては特に低濃度での捕集における抽出効率（脱着率）が低くなるために精度の良い測定が困難となるとの指摘もなされている。

本研究では、近年の捕集管製品に用いられる捕集剤でのアルコール類の脱着率について、決定方法や捕集剤の種類による違いを探った。その結果、有機溶剤成分の脱着率測定では相平衡法^{1,2)}での測定値が直接添加法^{1,2)}によるものよりも高めに測定される傾向があることと、特に 10ppm 付近以下の低濃度領域における脱着率では、アルコール類の測定に有効であるとされているシリカゲルよりも石油系球状活性炭が良好な値を示すことが明らかとなった²⁾。

今回の発表では、上記の測定及びデータの詳細とそれらに関する考察についての報告を予定する。

【参考文献】

- 1) 社団法人日本作業環境測定協会編. 作業環境測定ガイドブック 5 有機溶剤関係 第4版 (2012).
- 2) H. Abiko. *SN Applied Sciences* **3** (2021) in press.

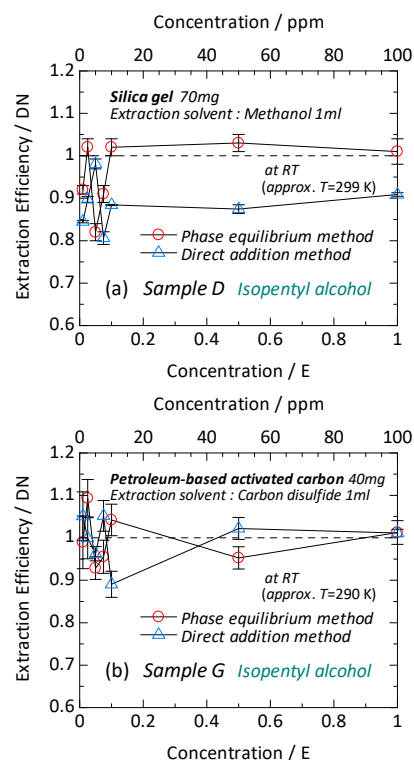


Fig.1 Extraction efficiencies from the silica gel (a) and activated carbon (b) specimens measured by the direct addition and phase equilibrium methods (select review). E means control concentration defined by the Industrial Safety and Health Act in Japan. DN = dimensionless number. RT = room temperature.

グルコース酸化物を利用したクロム鞣し革の着色

(大阪技術研) ○大江 猛・吉村 由利香

Coloration of chrome-tanned leather using glucose oxides (*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○Takeru Ohe, Yurika Yoshimura

It was clarified in our previous works that protein fibers such as wool and silk were colored by Maillard reaction, similar to natural food colorations. As their coloration reactions were very slow compared with usual dyeing, it was also clear that this coloration method was not suited for their deep coloration, such as dark brown or black. Interestingly, our further works also afforded the results that the usage of oxides of reducing sugars, including reactive intermediates of the Maillard reaction, afforded their quick and deep colorations. Here, we investigated the deep coloration of chrome-tanned leathers, one of protein materials, using glucose oxides. Usually, their lower coloration temperature is required than those of the above protein fibers because of their thermal contraction.

Keywords : Maillard Reaction; Leather; Coloration; Glucose Oxide; Fenton Reaction

以前の研究で、食品のメイラード反応を利用して、羊毛や絹などのタンパク質繊維や合成繊維のナイロン繊維を着色できることを明らかにした。しかしながら、メイラード反応による着色反応が非常に遅く、結果として、濃色着色に適していないことも明らかになった。最近の研究で、メイラード反応の中間体が含まれる還元糖の酸化物を用いた場合、これらの繊維を短時間で濃色に着色できる興味深い結果を得た。本研究では、耐熱性の低いタンパク質材料である皮革の着色についても検討を行った。

はじめに、予備実験として羊毛と同条件で (100℃, pH 1.6, 2 時間)、グルコースの酸化物を用いてクロム鞣し革の着色を行ったところ、予想通り皮革が分解し、黒色に濁った溶液になった。次に、反応系の温度と皮革の色濃度 (K/S 値) との関係を詳細に調べた。反応温度の低下に伴い皮革の分解や収縮が抑制され、図 1 に示すように 40℃ 付近では黒色に近い褐色を示した。興味深いことに、20℃以下の低温条件においても茶色に着色できることを確認できた。グルコース酸化物を生成する際に、溶液の pH が強酸性を示すことから、水酸化ナトリウムで溶液の中和を行い、反応温度 40℃の条件における着色濃度と pH の関係についても調べた。その結果として、色濃度に関して最適 pH 値が得られ、pH 6 付近で最も高い K/S 値を示した。さらに、本発表では、反応時間や糖濃度などの反応条件についても検討したので併せて報告する。

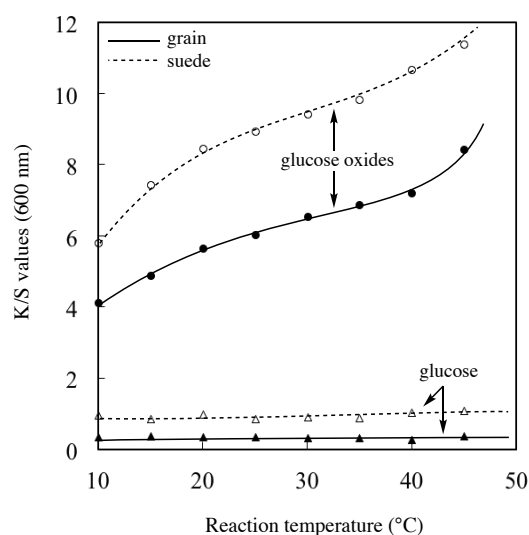


図 1 グルコース酸化物によるクロム鞣し革の着色

微細分離・高透水性を有するポリフッ化ビニリデン製限外濾過膜

(東レ株式会社) ○大塚万里奈・志村俊・花川正行

Polyvinylidene fluoride hollow fiber ultrafiltration membrane having high separation performance and high water flux (Toray Industries, Inc.) ○Marina Otsuka, Shun Shimura, Masayuki Hanakawa

In membrane separation process, it is required to achieve both fine separation and high water permeability at the same time. In this research, we succeeded in preparing a polyvinylidene fluoride hollow fiber ultrafiltration membrane which overcame the conventional trade-off between pore size and water permeability and showed molecular weight cut off ranging from 10,000 to 30,000 Da and water flux which was 6 times higher than conventional membrane. Because of these characteristics, it was expected that the membrane separated fine ingredients such as protein and saccharide by energy saving process: low pressure and low cross-flow velocity. We carried out filtration of freshly squeezed apple juice, confirmed that prototype membrane separated pulp and showed high flux (Fig.1).

Keywords : Polyvinylidene Fluoride; Hollow Fiber Ultrafiltration Membrane; Fine Separation; High Water Permeability; Food Ingredients

膜分離プロセスでは、微細分離性と高透水性の両立が望まれている。本研究では、従来の孔径－透水性のトレードオフを脱却し、分画分子量 1～3 万 Da の微細分離としつつ、従来比 6 倍の高透水性を発現するポリフッ化ビニリデン製中空糸限外濾過膜の獲得に成功した。これにより、タンパク質や糖類等の微細分離を省エネルギー（定圧、低クロスフロー速度）で分離することが期待できる。今回、得られた中空糸膜を用いて生絞りりんごジュースのろ過を実施したところ、パルプ質を除去しつつ、従来膜よりも高透過性を有することを確認した（Fig.1）。

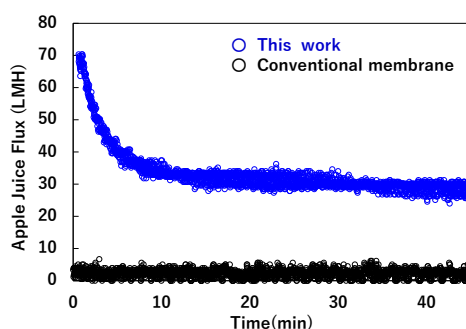


Fig.1 Freshly squeezed apple juice flux of prototype membrane and conventional membrane.

可視光応答型 SrTiO₃ 系光触媒粉末を用いたアミン類の選択光酸化

(産総研) ○奥中 さゆり・佐山 和弘

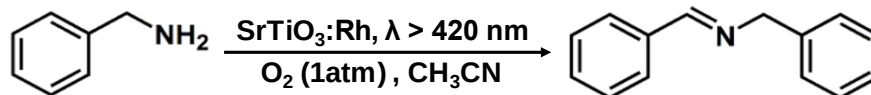
Visible-light driven selective oxidation of amine derivatives using SrTiO₃-type photocatalysts (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Sayuri Okunaka, Kazuhiro Sayama

Rh doped SrTiO₃ (SrTiO₃:Rh), which is one of the most popular materials of doped-type SrTiO₃ with noble metals, has been reported to have a potential that can oxidize organic compounds and produce H₂ efficiently from water containing methanol, along with oxidizing water or organic compounds under visible-light irradiation.¹⁾ Selective oxidation of organic compounds using semiconductor photocatalyst and light have advantages of economic-efficiency and environmental-friendliness, however, there are only a limited number of reports on the selective oxidation of organic compounds using SrTiO₃:Rh photocatalyst under visible-light irradiation. In this study, we attempted to examine photocatalytic selective oxidation of benzylamine, which was chosen as one of the model amine derivatives, using SrTiO₃:Rh photocatalyst under visible-light irradiation.

Keywords : *SrTiO₃; Visible-light; Selective oxidation; Amine ; Imine*

クリーンなエネルギー源である太陽光を利用した選択酸化による有機合成は、環境調和の観点から、持続可能な物質変換プロセスの実現に向けて重要な触媒技術の一つである。特に、太陽光に多く含まれる可視光に応答する半導体光触媒を用いた有機合成は、高い安定性・低環境負荷である利点を有する。これまでに、様々な可視光応答型の半導体光触媒が報告されている。その中で、ドーパ系の SrTiO₃ 光触媒である Rh ドープ SrTiO₃ (SrTiO₃:Rh) は、可視光照射下において、犠牲剤としてメタノールを含む水溶液から高効率に水素を生成可能な光触媒として知られている¹⁾。しかし、現状では SrTiO₃:Rh を用いた有機合成反応の報告例は限られており、今後は合成反応のレパートリー拡張や高効率化が求められる。したがって、今回我々は、可視光照射下、SrTiO₃:Rh を用い、数ある有機合成反応のプロトタイプの一つとして知られている、ベンジルアミンを基質として用いたイミンへの酸化反応について検討した。

固相法で作製した SrTiO₃:Rh 粉末を用い、1 気圧の酸素存在下、アセトニトリル溶媒中で、酸化ベンジルアミンの光酸化反応を行うと、酸化反応が進行して目的のイミンが 90%以上の高い選択性で得られた。また、反応活性や選択性は、SrTiO₃:Rh の作製条件や、担持する助触媒によって変化することが明らかとなった。詳細は発表にて報告する。



1) R. Konta, T. Ishii, H. Kato and A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8992 (2004)

ハイドロタルサイト様化合物を触媒としたポリカーボネートのフェノールによるエステル交換反応

(日大院理工¹ 日大理工²) ○内藤 研¹・角田 雄亮²・栗原 清文²

Transesterification of polycarbonate in phenol solvent using hydrotalcite-like compounds as a catalyst (¹Graduate School of Science and Technology, Nihon University, ²College of Science and Technology, Nihon University) ○Ken Naito,¹ Yusuke Kakuta,¹ Kiyofumi Kurihara¹

Transesterification of polycarbonate (PC) to diphenyl carbonate (DPC) and bisphenol A (BPA) in phenol solvent using hydrotalcite-like compounds (HT) with basic active sites was examined. As a result, the yields of BPA, DPC, and CO₂ increased with the extension of the retention time. In addition, the total yield of DPC and CO₂ was consistent with the yield of BPA at any retention time. Therefore, it was found that the addition of HT promotes the transesterification reaction. However, the decarboxylation reaction occurred as a side reaction. **Keywords** : Polycarbonate; Transesterification; Chemical Recycle; Hydrotalcite-like Compound; Diphenyl Carbonate

ポリカーボネート(PC)廃棄物の再利用方法として、フェノールでエステル交換することで原料モノマーであるジフェニルカーボネート(DPC)とビスフェノール A(BPA)を生成する方法について検討した。本報告では、PC のエステル交換反応における固体塩基触媒であるハイドロタルサイト(HT)の添加効果について検討した。

PC を 4.0 g、フェノールを 74.0 g 秤量し、300 mL の三口三角フラスコに封入した。これを 400 rpm で攪拌しながら、オイルバス中で 80 °Cまで昇温させ、PC を溶解させた。その後、500 °Cで煅焼した HT を 6.0 g 加え、140 °Cまで昇温し、2~8 h 温度を保持して反応させた。反応ガスは容器内を窒素ガスで置換して回収し、GC-TCD を用いて CO₂ を定量した。さらに、内容物はアセトンで抽出し、HPLC を用いて BPA と DPC を定量した。

HT を添加した際の PC のエステル交換反応における生成物収率の経時変化を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、保持時間の延長に伴い目的生成物である BPA および DPC 収率が上昇したが、BPA 収率よりも DPC 収率が低いことがわかった。このとき、CO₂ 収率が上昇した。また、いずれの保持時間においても DPC 収率と CO₂ 収率を合計すると BPA 収率と一致した。これらのことから、HT を添加するとエステル交換反応が促進されると考えられるが、脱炭酸反応が併発して DPC 収率が低下することが判明した。

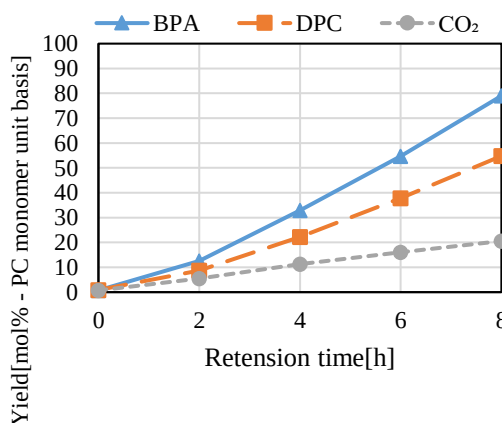


Fig.1 生成物収率の経時変化

室内 PM_{2.5} に含まれる有機炭素のサーモグラム (第 II 報)

(大阪市環科研セ¹・三重大院工²) ○船坂邦弘¹・古市裕子¹・浅川大地¹・金子 聡²
 Thermogram of organic carbon included in the indoor PM_{2.5} (Report II)
 (¹Osaka City Research Center of Environmental Science, ²Graduate School of Engineering,
 Mie University) ○Kunihiro Funasaka¹, Yuko Furuichi¹, Daichi Asakawa¹, Satoshi Kaneco²

For the purpose of estimating the source of organic carbon contained in PM_{2.5} in the indoor and outdoor air, thermograms were compared, and it was found that the detected temperature separated fractions were partially different. In this report, the stability of the thermogram was quantitatively investigated using various organic compounds. In case of Benzo[a]pyrene (B[a]P), it was detected in the same fraction over a wide concentration range, so it is inferred that the difference between the indoor and outdoor PM_{2.5} temperature-separated fractions is basically due to the composition of organic carbon contained in the samples. However in the low concentration ranges, the detection ratios in other fractions are relatively increased, and it is necessary to investigate the factor.

Keywords : PM_{2.5}; Indoor; Organic Carbon; Thermogram

室内及び外気の PM_{2.5} に含まれる有機炭素の発生源を推定することを目的とし、サーモグラムを昇温画分別に比較したところ、室内と外気では検出される画分に差異がみられた (既報)。今回、サーモグラムが検出される画分の安定性を定量的に調べるため、様々な有機化合物についてフィルタへの添加量とピーク積算面積の相関関係を考察した。

有機化合物はトルエンを溶媒として、0, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 µg/mL の標準系列を作成し、ガラスシリンジを用いて 10 µL を予め加熱処理 (300°C, 1hr) を行った石英繊維フィルタ (1×1 cm) に添加した。風乾後、カーボンアナライザにより IMPROVE 法で有機炭素を測定し、He 気流下で OC1 (室温～120°C)、OC2 (120-250°C)、OC3 (250-450°C) 及び OC4 (450-550°C) の画分を検出した。

B[a]P を例にすると、OC2 画分において、添加量に対するピーク積算面積は広範囲にわたって高い直線性がみられたことから、昇温画分の違いは基本的には PM_{2.5} に含まれる有機炭素の種類に由来すると考えられた (図 1)。

しかしながら、添加量が少ない場合は、他の画分での検出割合が相対的に増加しており、低濃度域ではその要因を検討する必要がある。

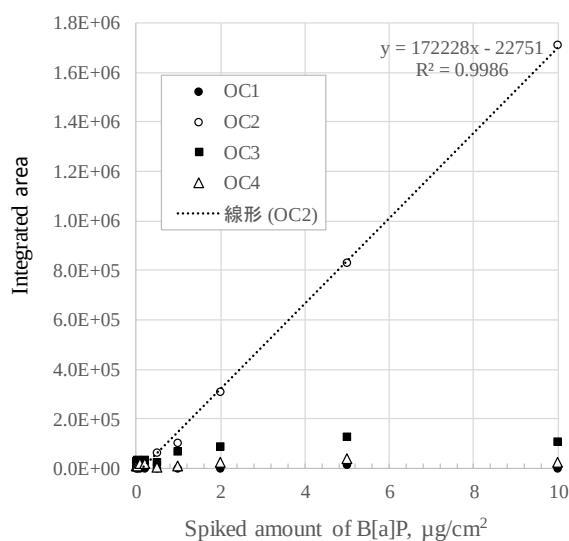


図 1 B[a]P の添加量とピーク積算面積

高性能逆浸透膜の開発

(東レ株式会社) ○吉崎友哉・小川貴史・木村将弘

Development of high performance reverse osmosis membrane

(Toray Industries, Inc.) ○Tomoya Yoshizaki, Takafumi Ogawa, Masahiro Kimura

Development of new anti-fouling reverse osmosis (RO) membranes with stable water permeability for wastewater reuse is desired. In this research, we succeeded in preparing RO membranes which suppress adhesion of membrane with foulants via hydrated water control on membrane surface utilizing DSC measurement (Fig.1).

Based on above result, we carried out filtration of several secondary treated sewages, confirmed that improved membrane showed stable flux performance in long-term (Fig.2).

Keywords : Membrane Filtration; Reverse Osmosis Membrane; Water Treatment; Fouling

下廃水再利用において安定した造水性能を発現しうる耐汚染性新規 RO 膜の開発が望まれている。当社は DSC 測定を活用した RO 膜表面の水和水制御により (Fig.1)、膜と汚れ物質 (ファウラント) の相互作用を低減した耐汚染性新規 RO 膜の開発に成功している。

上記開発品について、水質の異なる複数の下水二次処理場での実証試験を実施し、従来膜に比べファウラントの付着を抑制でき、長期的に安定な造水性能を示すことを確認した (Fig.2)。

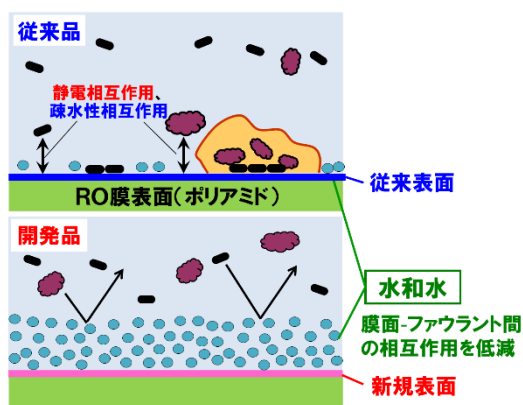


Fig.1. Anti-fouling approach

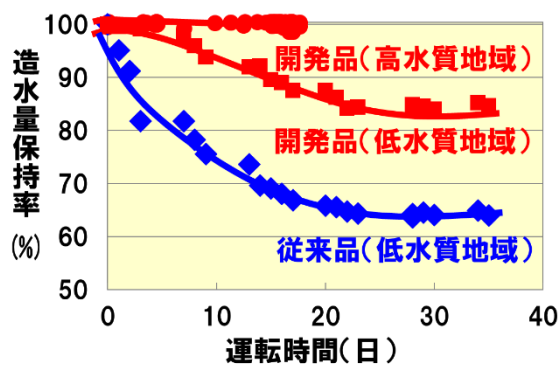


Fig.2. Long-term operation test with secondary treated sewages.

マイクロプラスチック分析における分解酵素の利用と評価

(神奈川工大) 木村 隼平、○高村 岳樹

Evaluation of PET decompose enzymes for analyzing microplastics in the natural environment
(Department of Applied Chemistry, Kanagawa Institute of Technology)
Shumpei Kimura¹, ○Takeji Takamura

The widespread presence of microplastics (MPs) in the natural environment is now of great concern due to its potential risk to biota. Analysis of microplastics is now undertaken by various analytical method, including the IR based microscopic method and/or the fluorescence labeling of MPs. These methods are all known to be efficient in detecting MPs; however, these require long experimental time and tremendous procedure like isolation. Therefore, we tried to develop a simple procedure to detect MPs. Low-density PET (LD-PET) is known to be decomposed by several lipases. Therefore, we evaluate the lipase assisted decomposition method of PET as a novel determination procedure of MPs derived from LD-PET. When the lipase Novozym 51032 was used to decompose LD-PET, we found three decomposition products, terephthalate (TP), monohydroxyethylterephthalate, and bishydroxyethylterephthalate (BHET). Decomposition efficiency depended on the MPs' size, and TP and BHET are both main decomposed products. We now undertake quantitatively of the lipase decomposition of PET.

Keywords : Microplastics, Lipase

現在、環境中に存在するマイクロプラスチック(MP)の生態への影響が懸念されている。MP の分析は、密度分離、蛍光染色、顕微 IR などの方法を用いて解析が行われているが、それらの方法は多くの実験時間かつ手間も必要とする。そこで MP のなかでも低密度の PET に注目し、その簡易な分析方法の開発を試みた。低密度 PET はこれまでも、いくつかの酵素による分解が確認されているため、微小の PET 片に対してリパーゼ等を用いて分解し、得られた分解液中のテレフタル酸誘導体を分析することで環境試料中の PET 量を予測可能であることが考えられた。そこでエステルの加水分解酵素として Novazyme 51032 を用いて、pH 7 のリン酸緩衝液中 65℃の条件で低密度 PET を分解させたところ、HPLC による解析によりテレフタル酸、ビスヒドロキシエチルテレフタル酸、モノヒドロキシエチルテレフタル酸の 3 種類の加水分解産物分解を得ることができた。前 2 者の生成量は同程度であったが、モノヒドロキシエチル体の生成量はそれ以下であった。また、加水分解の効率は、使用する PET 粒子の径に依存した。現在分解の定量性について検討している。

ヘテロポリ酸によるエポキシ化油脂誘導体の合成とバイオベースネットワークポリマーの作製

(阪技術研) 井上 陽太郎

Synthesis of epoxidized vegetable and fish oil by heteropoly acid, and development of bio-based network polymers. (Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

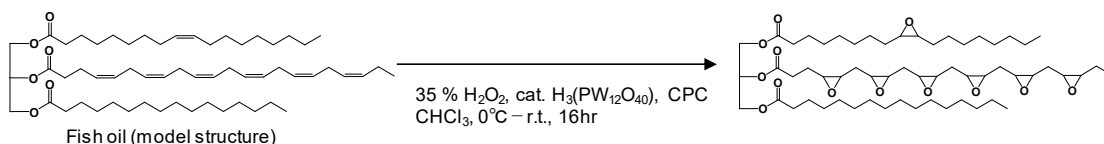
○Yohtaro Inoue

Epoxidized vegetable oil is produced by peracetic acid or performic acid. Peroxy acid is potentially dangerous because of its explosive nature. Vegetable oil (soy bean oil, linseed oil, walnut oil, perilla oil) and fish oil were epoxidized by reaction with hydrogen peroxide, 12-tungstophosphoric acid, cetylpyridinium chloride in chloroform at room temperature, and the epoxidized oil derivatives were obtained in good yields. Their epoxidized oil were confirmed by $^1\text{H-NMR}$ spectra that more than 98 % their double bonds of vegetable oil and fish oil reacted. These epoxy compounds and bio-based hardener with furan groups were mixed and heated to obtain their network polymers.

Keywords : vegetable oil, fish oil, Epoxidation, network polymer

エポキシ樹脂は様々な硬化剤と組み合わせて硬化させることにより、多様な物性を有する硬化物が得られ、その優れた特性から、接着剤・塗料・電子材料など多岐にわたる分野で利用されている。また、エポキシ化大豆油はプラスチックの安定剤として広く用いられており、工業的には、過酸によりエポキシ化大豆油を製造している。一方、ヘテロポリ酸・過酸化水素を用いるオレフィンへのエポキシ化は、温和な条件でエポキシ化が進行することが知られており、様々な基質を有するオレフィンへのエポキシ化の報告例がある。そこで、本研究では、様々な植物油に対し、ヘテロポリ酸・過酸化水素によるエポキシ化反応について検討した。

クロロホルムに溶かした植物油に対し、触媒量の 12-タングストリン酸および塩化セチルピリジニウム(CPC)を加え、氷冷下、35 %過酸化水素水を滴下し。滴下終了後、室温で 16 時間反応させたところ、98 %以上の二重結合が消失し、エポキシ化植物油を良好な収率で得た。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより 94 %以上の植物油のもつ二重結合にエポキシ基が導入されたことを確認した。さらに、酸化劣化しやすい魚油に対しても同様の条件エポキシ化を行ったところ、約 88%の二重結合にエポキシ基に導入されたことがわかった(Scheme 1)。本発表では、反応の詳細とともにバイオベース硬化剤から作製したネットワークポリマーの特性についても合わせて述べる。



Scheme 1 Synthesis of epoxidized fish oil.

• Effect of Criegee intermediates deriving sulfate on the atmospheric radiative forcing

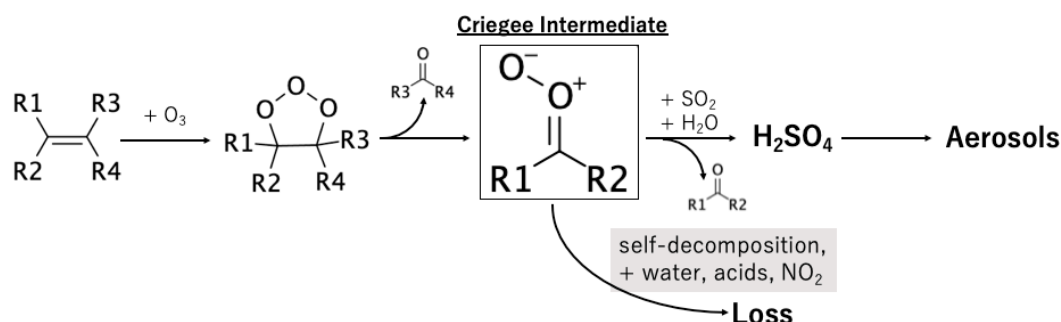
(¹Department of Chemical System Engineering, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, ²Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection)

○Yuya Nakamura¹, Hiroo Hata², Kenichi Tonokura¹

Keywords: Criegee Intermediates; Chemical Transport Model; Sulfuric Acid; Radiative Forcing; Volatile Organic Compounds

Criegee Intermediates(CI) generated by ozonolysis of alkenes are known as the strong oxidizer of atmospheric pollutants such as sulfur dioxide (SO₂) leading sulfuric acid (H₂SO₄); H₂SO₄ has the negative radiative forcing effect by scattering sunlight through the formation of particulate matter and therefore related to climate change. The concentration of atmospheric CIs has been uncertain because of insufficient information about CI loss processes from high molecular weight CIs which are generated from biogenic volatile organic compounds (BVOCs) such as isoprene and monoterpenes. Recently, results of quantum chemical calculations¹⁾ have revealed that the main loss process of CIs generated from BVOCs ozonolysis is a self-decomposition reaction.

In this study, 26 CI generation reactions including BVOCs ozonolysis and, 245 CI loss reactions with CI self-decomposition and the reactions of CI with SO₂ were incorporated into the chemical transport model to evaluate the contribution of CI to H₂SO₄ related aerosol formation over Kanto area of Japan. Finally, the effect of CI induced H₂SO₄ aerosol to the atmospheric radiative forcing was evaluated.



1) L. Vereecken, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 31599-31612

カーボン系触媒電極を用いた酸素の二電子還元法による過酸化水素製造の検討

(北九州市立大学¹・JST さきがけ²) ○立石 千尋¹・天野 史章^{1,2}

Hydrogen peroxide production by two-electron reduction method of oxygen using carbon-based catalyst electrodes

(¹The University of Kitakyushu, ²PRESTO, JST) ○Chihiro Tateishi,¹ Fumiaki Amano^{1,2}

Hydrogen peroxide (H_2O_2) is a clean oxidant useful for water treatment and selective oxidation reactions. Two-electron reduction of oxygen molecules using electrocatalysts has been proposed as an alternative method of the industrial anthraquinone process. It is reported that electrocatalysts prepared by heat treatment of Co(II) porphyrin complex supported on carbon exhibited high electrocatalytic activity for H_2O_2 production. In this study, we investigated the heat treatment temperature and Nafion's amount in the electrode preparation. The catalytic activity for the production of H_2O_2 was evaluated by three measurement methods: batch type, proton exchange membrane (PEM) type, and three-chamber type.

Keywords : Hydrogen peroxide; Electrocatalyst; Co(II)-TPP

過酸化水素 (H_2O_2) は水処理や選択酸化反応に有用なクリーンな酸化剤である。現行の製造法であるアントラキノン法の代替として、電極触媒による酸素分子の二電子還元法が提案されている¹。Co(II)-ポルフィリン錯体を炭素に担持して熱処理した触媒は、 H_2O_2 生成に対して高い電気触媒活性を示すことが報告されている²。

本研究では、触媒の熱処理温度や電極調製時の Nafion 添加量等の影響を調べた。また、回分式、プロトン交換膜 (PEM) 型、三室式の 3 つの測定法により、 H_2O_2 生成に対する触媒活性を評価した。触媒の熱処理温度は、750 °C のとき H_2O_2 生成電流と選択性が最も高かった。Nafion 添加量は、40 μL で最も H_2O_2 生成電流が多く (図 1)、20 μL で最も選択性が高かった (図 2)。

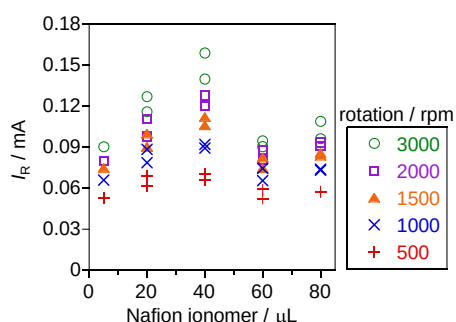


図 1 Co(II)-TPP/C 触媒の H_2O_2 生成電流

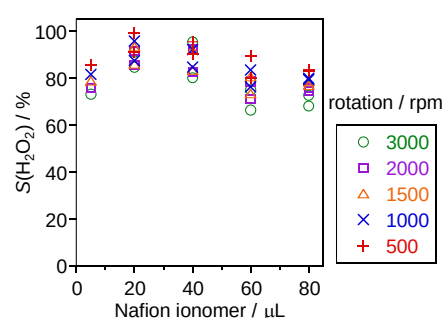


図 2 Co(II)-TPP/C 触媒の H_2O_2 生成選択率

1. T. Iwasaki, Y. Masuda, H. Ogihara, and I. Yamanaka, *Electrocatalysis*, **9**, 236 (2018).
2. I. Yamanaka, R. Ichihashi, T. Iwasaki, N. Nishimura, T. Murayama, W. Ueda, and S. Takenaka, *Electrochim. Acta*, **108**, 321 (2013).

イリジウムを固定化した触媒を用いた CO₂ 水素化反応とギ酸脱水素化反応

(産総研) ○尾西 尚弥・姫田 雄一郎

CO₂ hydrogenation and formic acid dehydrogenation catalyzed by an iridium-immobilized catalyst (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Naoya Onishi, Yuichiro Himeda

Since hydrogen, which is expected as a clean fuel in the future, is highly explosive, it is desired to develop a safe storage method. In particular, formic acid produced from CO₂/H₂ is a promising material because it is safe for the human body and the environment. However, in order to put this technology to practical use, a homogeneous catalyst using rare metals is promising, so it is necessary to develop an immobilized catalyst.

So far, it has been reported that a water-soluble Cp*Ir catalyst using picoline amide as a ligand is effective toward CO₂ hydrogenation to formate and formic acid dehydrogenation to H₂ generation. In this study, we developed an immobilized catalyst in which an amide ligand was modified on a water-insoluble material (SBA-15) and an Ir catalyst was coordinated to there. Developed immobilized catalyst exhibited the catalytic activity and was recyclable in both reactions.

Keywords : *Formic acid, Hydrogen generation, Immobilized Iridium catalyst*

将来のクリーンな燃料として期待されている水素は爆発性が高いため、安全な貯蔵手法の開発が望まれている。その一つとして、ギ酸を経由する水素貯蔵技術、すなわち、CO₂/H₂ からギ酸を合成し、必要なところでギ酸を脱水素化して水素を発生させる方法が注目されている。これまでに、多くのレアメタルを中心金属とする均一系触媒が開発され、上記の両反応に効果的であることを報告されているが¹⁾、実用化を見据えた場合に、触媒の回収・再利用が可能な技術の開発が望ましい。

これまでに、ピコリンアミドを配位子とする水溶性 Cp*Ir 触媒が効果的であることを報告している。本研究においては、水に不溶の担体 (SBA-15) 上にアミド配位子を修飾し、そこへ Ir 触媒を配位させた固定化触媒を開発し、触媒性能について検討した。アルカリ水溶液中で CO₂/H₂ 加圧条件下で固定化触媒(図1)を用い、反応を行ったところ、ギ酸塩が生成していることを確認した。同触媒は、5 回繰り返し回収・再利用しても性能が落ちることはなかった。また、ギ酸の脱水素化についても検討したところ、ギ酸を完全に分解し、また、複数回の再利用が可能であった。

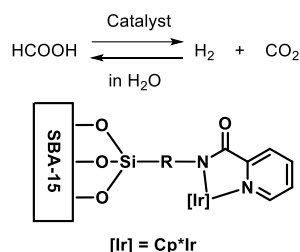


Fig 1. Formic acid dehydrogenation and CO₂ hydrogenation with immobilized catalyst.

1) D. Mellmann, P. Sponholz, H Junge, M. Beller, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 3954.