Wed. Mar 23, 2022

P2

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

[P2-1vn] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

4:10 PM - 5:40 PM P2 (Online Meeting)

[P2-1vn-01] Ion Capture of Cyclic Polyketones and Application to Reactions

○Narito Ozawa[1], Yumehiro Manabe[1], Shivakumar Ishwara Kilingaru[2], Yuki Ide[2], Tomoki Yoneda[1], Yasuhide Inokuma[1,2] (1. Hokkaido Univ., 2. WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.)

[P2-1vn-02] The Factors Governing a Chirality-Amplification Sensing of a Dynamic Helical Oligomer

○Amane Homma[1], Gaku Fukuhara[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P2-1vn-03] Synthesis of a Diguanidine Having a Diphenylanthracene Unit and Its Oxoacid Recognition

○Kensuke Inuzuka[1], Masashi Ooe[1], Takahiro Kusukawa[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P2-1vn-04] Carboxylic acid recognition of a diamidine having a tetraarylethylene Unit

○Mayuko Nakamura[1], Akane Nakajima[1], Takahiro Kusukawa[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P2-1vn-05] Development of a chemical reaction cycle based on the transient generation of amphiphiles

○Yume Nakagawa[1], Miki Mori[1], Kohei Sato[1], Kazushi Kinbara[1] (1. Tokyo Tech)

[P2-1vn-06] Anion Recognition in Aqueous Solution by Cyclodextrin Derivatives Bearing Multiple Amide Groups

○Takumi Okubayashi[1], Takashi Nakamura[1] (1. Univ. of Tsukuba)

[P2-1vn-07] Selective [2+2] photodimerization of α, β-unsaturated iminium salts controlled by cation-π interaction in solid-state

○Yuka Honda[1], Shinji Yamada[1] (1. ochanomizu university)

[P2-1vn-08] Effect of the linkers on the molecular recognition ability of β-CD dimers with multi-linkers

○Kohei Yamamoto[1], Kenitiro Honda[1], Hajime Shigemitsu[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P2-1vn-09] Facile synthesis of various cyclic oligosaccharides from modified amylose

○Shinjiro Ogumo[1], Ryo Kihira[1], Hajime Shigemitsu[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P2-1vn-10] Synthesis and Molecular Recognition of Macrocyclic Sulfoximine

○Mutuski Mashita[1] (1. Kanagawa University)

[P2-1vn-11] Production of a Graphite Surface Grafted with the Aryl Group Having a Chiral Long Alkoxy Group and Its Chiral Molecular Recognition Ability

○Kota Sakai[1], Kazukuni Tahara[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Meiji University, 2. School of Science and Technology, Meiji University)

[P2-1vn-12] Synthesis and optical resolution of an open-chain type chiral host having a partial structure of *p-tert*-butylsulfinylcalix[4]arene

○Astuya Sakamoto[1], Gekko Patria Budiutama[1], Yoshihiro Takayama[1], Naoya Morohashi[1], Tetsutaro Hattori[1] (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University)

[P2-1vn-13] Synthesis of tetraoxacalix[4]arene derivatives and investigation of their crystal structures and molecular encapsulate phenomena

○Yuki Ishida[1], Hirotomo Usui[1], Akiko Hori[1] (1. Shibaura institute of technology)

[P2-1vn-14] Synthesis and Properties of a Rotaxane Containing a Redox-responsive Macrocyclic Crown Ether

○Natsuki Kabeya[1], Akira Ohta[1] (1. Shinshu Univ.)

[P2-1vn-15] Synthesis of Anion Receptor with High Solubility and Chloride Selectivity

○Tsubasa Mimuro[1], Shin-ichi Kondo[1] (1. Yamagata University)

[P2-1vn-16] Highly efficient luminescence of substituted phenylpyrene derivatives in aggregation states

○Chika Nishimoto[1], Suguru Ito[1] (1. Yokohama Natl. Univ.)

[P2-1vn-17] Development of supramolecular complexes directing for CPL sensing of ATP

○Satoshi Miyamoto[1], Hazime Shigemitsu[1], Shintaro

©The Chemical Society of Japan

Yamada[1], Tadashi Mori[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P2-1vn-18] Development and functions of supramolecular nanosheets formed by self-assembly of rose bengal molecules
○Asuka Bunno[1], Hajime Shigemitsu[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P2-1vn-19] The effect of protic catalyst and DNA on the self-assembling process and self-reproduction dynamics of multilamellar vesicles
○Shinya Abe[1], Misato Fujita[1], Muneyuki Matsuo[2], Kentaro Suzuki[1], Tadashi Sugawara[1] (1. Kanagawa Univ., 2. Hiroshima Univ.)

[P2-1vn-20] Micro water flow induced by oil-droplet of fatty oleic acid under UV irradiation
○Shion Yamaguchi[1], Kentaro Suzuki[1] (1. Kanagawa Univ.)

[P2-1vn-21] Phototaxis of Giant Vesicle Encapsulating Oil-droplets of Caged Fatty Acid
○Yuichi Bessho[1], Takumi Fukuzono, Naoyuki Nakayama, Kentaro Suzuki[1], Tadashi Sugawara[1] (1. Kanagawa Univ.)

[P2-1vn-22] Evaluation of calculation methods by utilizing static disorder in crystal
Kodai Sumita[1], ○Tsunehisa Okuno[1] (1. Wakayama University)

[P2-1vn-23] Self-assembly of Amide-substituted Tris(*m*-terphenyltriazolyl) Propeller-shaped Molecules with a Triphenyltriazine Core
○Yusuke Mamada[1], Yoshitaka Tsuchido[1], Hidetoshi Kawai[1] (1. Tokyo University of Science)

[P2-1vn-24] Synthesis of Polycatenane
○Kohei Maki[1], Nobuhiro Maki[1] (1. Kanagawa University)

P1

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

[P1-1vn] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

4:10 PM - 5:40 PM P1 (Online Meeting)

[P1-1vn-01] Prediction of Crystal Packing Structure of Flapping Molecules Using Polymorph Predictor
○Katsuki Miyokawa[1], Kensuke Suga[1], Tsubasa Honda[1], Mitsuo Hara[2], Shohei Saito[1] (1. Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.)

[P1-1vn-02] Synthesis of an *endo*-functionalized oligophenylene ring with two ethynyl groups
○Toranosuke KAWAMURA[1], Hidetoshi KAWAI[2], Kei GOTO[1], Kosuke ONO[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tokyo University of Science)

[P1-1vn-03] Development of New Triptycene-Based Molecular Tripods for Highly Oriented Adsorption on Metal and Metal Oxide Surfaces
○Naoya Sakurai[1,2], takaki Imaizumi[1,2], Ryosuke Takehara[1,2], Yoshiaki Shoji[1,2], Takanori Fukushima[1,2] (1. Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech., 2. Sch. Mater. and Chem. Tech., Tokyo Tech.)

[P1-1vn-04] Selective Synthesis of Tetrapod-Shaped Triptycene Cages
○Riku Saitou[1,2], Tomoya Fukui[1,2], Yoshiaki Shoji[1,2], Takanori Fukushima[1,2] (1. Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech., 2. Sch. Mater. and Chem. Tech., Tokyo Tech.)

[P1-1vn-05] Synthesis of a [c2]Daisy Chain Rotaxane Using Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction
○Tomoya Nakamura[1], Susumu Tsuda[2], Shin-ichi Fujiwara[2], Yutaka Nishiyama[1] (1. Kansai University, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, 2. Osaka Dental University, Department of Chemistry)

[P1-1vn-06] Synthesis and the Physical Properties of [c2]Daisy Chain Rotaxanes Insulating Two Oligophenylacetylene Cores
○Naoto Yasumura[1], Susumu Tsuda[2], Shin-ichi Fujiwara[2], Yutaka Nishiyama[1] (1. Kansai University, Faculty of Chemistry and Biotechnology, 2. Osaka Dental University, Department of Chemistry)

[P1-1vn-07] Pseudopolymorphic crystallization and mechanochromic luminescence of a phenanthroimidazolylbenzothiadiazole derivative
○Takumi Yagi[1], Suguru Ito[1] (1. Yokohama Natl. Univ.)

©The Chemical Society of Japan

[P1-1vn-08] X-ray observation of Diels– Alder adducts within a porous peptide complex
○Shunsuke Tsuchiya[1], Eisuke Tsunekawa[1], Tomohisa Sawada[1,2], Makoto Fujita[1,3] （1. Grad. School of Engineering, The Univ. of Tokyo, 2. JST-PRESTO, 3. IMS）

[P1-1vn-09] Synthesis and Inclusion Properties of Porous Coordination Polymers Possessing Thienyl Groups in their One-dimensional pores.
○Sayaka Nagayama[1], Motoko Akita （1. Josai University）

[P1-1vn-10] Structural control of entangled peptide complexes via modification of a tyrosine side chain
○Takahiro Nakagawa[1], Akihiro Hayakawa[1], Tomohisa Sawada[1,2], Makoto Fujita[1,3] （1. Grad. School of Engineering, The Univ. of Tokyo, 2. JST-PRESTO, 3. IMS）

[P1-1vn-11] Chiral Supramolecular Gel of Carbamoylated Riboflavin with Various Chiral Melamine Derivatives
○Yuta Yamada[1], Yuta Teranishi[2], Hiroki Iida[1,2] （1. Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, 2. Graduate school of natural science and technology, Shimane University）

[P1-1vn-12] Synthesis of bis-1,8-naphthalimide derivative and intramolecular excimer emission characteristics
○Yuki Yamashita[1], Hiroshi Takashima[1] （1. Nara Women's University）

[P1-1vn-13] Synthesis and supramolecular assemblies of novel porphyrin derivatives having bipyridine or terpyridine moieties
○Ryusei Yokomori[1], Kentaro Asano[1], Yuichi Watanabe[1], Kosuke Sugawa[2], jou Otsuki[2] （1. Graduate School of Science and Technology, Nihon University, 2. College of Science and Technology, Nihon University）

[P1-1vn-14] Optical properties of metal complexes of chlorophyll derivatives possessing alkyl chains at the 3- and 17-positions
○Ryoya Shihoyama[1], Takuma Yoshiyama[1], Ryo Inoue[1], Tomohiro Miyatake[1] （1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.）

[P1-1vn-15] Self-assembly of structured macrocyclic polyamides
○Shogo Nakamura[1], Hiroyuki Tamada[1], Kohei Sato[1], Kazushi Kinbara[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

[P1-1vn-16] Morphogenetic mechanism of hollow crystal for vapor phase crystal growth of 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene
○Mami Isobe[1], Daichi Kitagawa[1], Seiya Kobatake[1] （1. Osaka City Univ.）

[P1-1vn-17] Construction of hydrogen-bonded frameworks using quinoxaline-fused dehydro[12]annulene derivative
○Mayu Kobayashi[1], Ryusei Oketani[1], Ichiro Hisaki[1] （1. Osaka University）

[P1-1vn-18] Synthesis of Asymmetric Nonplanar π-Conjugated Molecules for the Construction of Chiral Spaces
○Namiki Tanaka[1], Yuto Suzuki[1], Ryusei Oketani[1], Ichiro Hisaki[1] （1. Osaka University）

[P1-1vn-19] Synthesis and co-crystallization of pyrene-based tetracarboxylic acid derivatives
○Taito Hashimoto Hashimoto[1], Ryusei Oketani[1], Ichiro Hisaki[1] （1. Osaka University）

[P1-1vn-20] Synthesis of phenylenethynylene macrocyclic molecules for construction of low density hydrogen-bonded networks
○Hiroki Yoshimura[1], Yuto Suzuki[1], Ryusei Oketani[1], Ichiro Hisaki[1] （1. Osaka University）

[P1-1vn-21] Structural construction of Hydrogen-bonded Organic Frameworks using dimethyldihydrobenzo[e]pyrene derivatives
○Koki Kasuya[1], Ryusei Oketani[1], Ichiro Hisaki[1] （1. The Univ. of Osaka）

[P1-1vn-22] Mechanical and optical properties of flexible 1,5-dichloroanthracene crystals
○Keigo Yano[1] （1. Kochi University of Technology）

[P1-1vn-23] Protein crystallization under a fixed condition by encapsulation within a self-assembled hollow complex
○Shingo Funami[1], Takahiro Nakama[1], Daishi Fujita[2], Makoto Fujita[1] （1. The University of Tokyo, 2. iCeMS Kyoto University）

[P1-1vn-24] Crystal Structures Change of Aminobenzophenone Derivatives by Benzoyl

©The Chemical Society of Japan

Substituents

○Momoka Tomihara[1], Mizuho Kurosaki[1], Yuji Mikata[1], Arimasa Matsumoto[1] （1. Nara Women's University）

[P1-1vn-25] Structural and Solid-State Luminescence Properties of Various Diarylamino-Benzophenone Derivatives

○Nanako Sanuki[1], Mizuho Kurosaki[1], Yuji Mikata[1], Arimasa Matsumoto[1] （1. Nara Women's University）

[P1-1vn-26] The Open Ring Isomer of Spiropyran Induced by Shear Stress and its Stability

○Koki Kawamura[1], Makoto Inokuchi[1,2], Yusuke Funasako[3] （1. Sanyo-Onoda City Univ., Grad. Sch. Eng, 2. Sanyo-Onoda City Univ., Fac. Eng, 3. Nat. Inst. Tech., Wakayama College）

[P1-1vn-27] Shear Stress Effect Controlling Cleavage of Chemical Bond on Crystal Violet Lactone

○Seiya Hattori[1], Hayana Takagaki[2], Makoto Inokuchi[2,1], Yusuke Funasako[3] （1. Sanyo-Onoda City Univ., grd. sch. Eng, 2. Sanyo-Onoda City Univ., Fac. Eng, 3. Nat. Inst. Tech., Wakayama College）

[P1-1vn-28] Shear Stress-Induced Chemical Bond Change on Pentacene

○Aya Yoshioka[1], Makoto Inokuchi[1,2], Yusuke Funasako[3] （1. Sanyo-Onoda City Univ., grd. sch. Eng, 2. Sanyo-Onoda City Univ., Fac. Eng, 3. Nat. Inst. Tech., Wakayama College）

[P1-1vn-29] Synthesis and crystal structure of chiral spherical aromatic amide with hydrogen bonding sites

○Hyuma Masu[1], Tatsuya Saito[1], Junpei Sugawara[1], Isao Azumaya[2] （1. Chiba University, 2. Toho University）

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

[P1-1am] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

9:40 AM - 11:10 AM P1 (Online Meeting)

[P1-1am-01] Computational Study for Nucleophilic Nitrogen-Nitrogen Exchange Reaction of 2,4-Bis(trifluoroacetyl)-1-naphthylamines with Amines

Daiki Wakamiya[1], Anirah Muhammad Shariffudin Teh[1], Norio Ota[1], ○Yasuhiro Kamitori[1], Etsuji Okada[1] （1. Kobe Univesity）

[P1-1am-02] Preparation of unsymmetrical diaryl-*peri*-xanthenoxanthenes and their properties

○Kenichi Yoshimura[1], Naoto Minamino[1], Toshiyuki Kamei[1] （1. National Institute of Technology, Nara College）

[P1-1am-03] Multifunctional π-Conjugated Molecules:Reactivities and properties of anthracene-acrylonitrile structures

○Hiroki Tanikubo[1], Shotaro Hyashi[1] （1. KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY）

[P1-1am-04] Syntesis and properties of novel tetracene derivatives

○Jumpei Yamasaki[1], Shin-ichiro Kato[1], Chitoshi kitamura[1] （1. The Univ. of Shiga Pref.）

[P1-1am-05] Iodocyclization of Tetraaryl[3]cumulenes Using Mechanochemistry

○Shoma Mukai[1], Keita Hoshi[1], Yukihiro Arakawa[1], Keiji Minagawa[1], Yasushi Imada[1], Fumitoshi Yagishita[1,2] （1. Department of Applied Chemistry, Tokushima Univ., 2. Institute of Post-LED Photonics, Tokushima Univ.）

[P1-1am-06] Insertion reaction of benzynes into halofluoro compounds using imines

○Rintaro Hashimoto[1], Tsuyuka Sugiishi[1], Hideki Amii[1] （1. Gunma univ. ）

[P1-1am-07] Hypervalent iodine catalyzed oxidative aromatic C-N coupling: application to electrocatalysis

○Hirotaka Sasa[1], Koyo Mori[1], Nami Kageyama[1], Kotaro Kikushima[1], Toshifumi Dohi[1] （1. Ritsumeikan University）

[P1-1am-08] Asymmetric Michael Addition reactions without base and transition-metal using Benzoselenotetramisole

○Shoki Tazawa[1], Hayato Ichikawa[2] （1. Department of Applied Molecular Chemistry, Graduate School of Industrial Technology, Nihon University, 2. Department of Applied Molecular Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University）

[P1-1am-09] Reaction of *N*-sulfonyl-1,2,3-triazoles with β-Diketones

○Takuya Koizumi[1], Yuto Yabuuchi[1], Yuki Sakai[1], Taiga Fujimoto[1], Ryoto Itani[1], Kosei Kawamoto[1]

©The Chemical Society of Japan

（1. Kobe City College of Technology）

[P1-1am-10] Syntheses and properties of nitrogen-containing peropyrene derivative

○Yasufumi Masani[1], Yuta Omura, Yoshimitsu Tachi[1], Masatoshi Kozaki[1] （1. Osaka City University）

[P1-1am-11] Structure-activity Relationship Study of Botryllazine B Derivatives for Aldose Reductase Inhibition: Effects of Substituents on the 2-Benzoyl Group

○Junna Kawada[1], Masaru Goto[1], Ryota Saito[1] （1. Toho University）

[P1-1am-12] Synthesis of bisazobenzenes having amino groups

○Cherin Son[1], Masato M. Ito[1], Yuji Hosokawa[1] （1. Soka Univ., Fac. of Sci. &Eng.）

[P1-1am-13] Synthetic process of Rhodamine B amides with high yield *via* Rhodamine B ester compound.

○Hiroyuki Kimura[1], Shunichi Aikawa[2], Yasuhiko Yoshida[1] （1. Graduate school of science and Engineering, Toyo university , 2. Research Institute of Industrial Technology, Toyo university）

[P1-1am-14] Synthesis of AIE dyes with *N*-Oxide moieties and evaluation of their physical properties

○Misaki Kirai[1], Takashi Murashima[1] （1. Konan University）

[P1-1am-15] Investigation of Propargylic Compounds in the Intermolecular Cyclization Reaction of Salicylic Acids or α-Amino Acids with Propargylic Compounds

○Kodai Suzuki[1], Kazuya Sato, Yohei Ogiwara[1], Norio Sakai[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-1am-16] Iodine-mediated Cyclization of *o*-(Arylethynyl)phenylthiazoles with Substituents on Aryl Ring to Form Thiazoloisoquinolinium Salts

○Satoshi Kondo[1], Motomo Akazome[1], Shoji Matsumoto[1] （1. Graduate School of Engineering, Chiba University）

[P1-1am-17] Synthetic study of silicon-containing cationic heteroaromatic compounds

○YI YANG[1], Yoshiyuki Mizuhata[1], Norihiro Tokitoh[1] （1. Institue for Chemical Research, Kyoto University）

[P1-1am-18] Synthesis and physical properties of imidazopyridine based ionic liquids

○Ryo Nozoe[1], Kaoru Nobuoka[2], Satoshi Kitaoka[1] （1. Kindai University, 2. Oita University）

[P1-1am-19] Synthesis of Aromatic Diselenides Via C-H Selenation

○Yasuaki Furuya[1], Hayato Ichikawa[2] （1. Department of Applied Molecular Chemistry, Graduate School of Industrial Technology, Nihon University, 2. Department of Applied Molecular Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University）

[P1-1am-20] Synthesis of BenzoBODIPYs with substituents at fused rings

○Takuya Arakaki[1], Satoshi Ito[1] （1. The Univ. of Utsunomiya）

[P1-1am-21] Synthesis and properties of tricyclic ladder-type compound: Sequential reaction of Buchwald– Hartwig amination–intramolecular C-H bond direct arylation cyclization reaction of 4,5-dibromoimidazoles

○Naoki Miyamoto[1], Haruna Iinuma[1], Humitoshi Shibahara[1], Toshiaki Murai[1] （1. Gifu University）

[P1-1am-22] Synthesis of π-extended Bicyclopyrroles with substituents at fused rings using Photocyclization

○Masato Shimada[1], Satoshi Ito[1] （1. The Univ. of Utsunomiya）

[P1-1am-23] Development of a bromination method for isoindole fused benzene moiety and synthesis of substituted isoindoles

○Hiromu Mashimo[1], Satoshi Ito[1] （1. The Univ. of Utsunomiya）

[P1-1am-24] Synthetic of benzodiazepine derivatives with pyridyl groups

○Haruka Kaneko[1], Mitsuaki Suzuki[1] （1. josai univ.）

[P1-1am-25] Synthesis of Novel Donor/Acceptor-type Molecules by C-H Bond Multiple Arylation

○Kenji Funaki[1], Shuichi Oi[2] （1. National Institute of Technology (KOSEN), Akita College, 2. Tohoku University）

[P1-1am-26] Synthesis of 2-Oxazolidinones from CO_2 Catalyzed by a Silica-Coated Magnetite

○Ken-ichi Fujita[1], Hideaki Matsuo[1], Jun-Chul Choi[1] （1. AIST IRC3）

©The Chemical Society of Japan

[P1-1am-27] Synthesis and Isomerization Reaction of 4-Trifluoromethyl-1,2-dihydrobenzo[*h*]quinazolines
Anirah Muhammad Shariffudin Teh[1], Daiki Wakamiya[1], Norio Ota[1], Yasuhiro Kamitori[1], ○Etsuji Okada[1] (1. Kobe University)

[P1-1am-28] Synthesis of Butyrolactone Lignans
○Ayaka Otsuka[1], Yoshiharu Okada[1] (1. Kindai Univ.)

[P1-1am-29] Synthesis of Nitrogen-containing Heterocycles by Strong Brø nsted Acid-promoted Cyclization of Guanidines Bearing N-(o-Alkynylphenyl) Group
○Ayano TANI[1], Tetsu TSUBOGO[2], Tomoyuki TODA[3], Takashi OTANI[1] (1. National Institute of Technology, Anan College, 2. Health Sciences University of Hokkaido, 3. Nagaoka University of Technology)

[P1-1am-30] Synthetic studies on antimalarial alkaloids, Spirocollequins A and B
Tetsuya SENGOKU[1], ○Keita Ichikawa[1], Arisa ODA[1], Hidemi YODA[1] (1. Shizuoka University, Faculty of Engineering)

P2

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

[P2-1am] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

9:40 AM - 11:10 AM P2 (Online Meeting)

[P2-1am-01] Enantioselective Synthesis of Benzothiazolines from Acyclic Ketones using Chiral Imidazoline-Phosphoric Acid Catalysts
○Yuka Iizuka[1], Kazuki Ogura[1], Tatsumi Wada, Shuuichi Nakamura[1] (1. Nagoya Institute of Technology)

[P2-1am-02] Synthesis of Phosphine Sulfides using Thiocyanate Salts as Sulfur Sources
Shunsuke Sueki[1,2], Minori Nakamura[1], Naoyuki Machida[1], Azumi Watanabe[1], ○Masahiro Anada[1,2] (1. Faculty of Pharmacy, Musashino University, 2. Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University)

[P2-1am-03] Synthetic Studies on a 2,3-Digerma-1,4-dihydronaphthalene Derivative
○Miwako Kawai[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P2-1am-04] Synthesis and Property of 1,7-Dihydroselenolo[3,4-*b*:3',4'-*d*]selenophene Fused with a Dibenzobarrelene Skeleton
○Ayako Ozawa[1], Norio Nakata[1], Akihiko Ishii[1] (1. Saitama University)

[P2-1am-05] Synthetic Studies on a [2]Ferrocenophane Derivative Bridged by a Disilene Moiety
○Suzuka Ishibashi[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P2-1am-06] Attempted Synthesis of a Bis(ferrocenyl)silylene Bearing Phosphine Moieties as Intramolecular Donors
○Hiromu Ueno[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P2-1am-07] Attempted synthesis of Phosphine-Alane Derivatives Bridged by a Biphenyl Moiety
○Takanori Iwasaki[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P2-1am-08] Synthesis of a 1,6,2,5-Dioxadisilocine Derivative
○Narumi Ito[1], Takahiro Sasamori[3,4], Shinobu Aoyagi[2] (1. School of Biology and Integrated Sciences, Univ. of Nagoya City, 2. Graduate School of Science, 3. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 4. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P2-1am-09] Synthesis of Styrene Carbonate from Styrene Glycol and CO_2 Using Ni(II) Catalysts and 2-Cyanopyridine
○Masatoshi Mihara[1], Kouta Satake[2], Kengo Hyodo[2], Shuichi Nakao[1], Takeo Nakai[1], Takatoshi Ito[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2. Faculty of Science and Engineering, Kindai University)

©The Chemical Society of Japan

[P2-1am-10] MS 4A-Promoted Aqueous Phospho-Aldol-Brook Rearrangement Reaction of Isatins
○Fan Liu[1], Wei Han[1], Takeshi Oriyama[1] (1. Ibaraki University)

[P2-1am-11] Synthesis and Properties of a New Crystal Structure of Hexaazatrinaphtylene
○Takahiro Oshima[1], Kazuma Sera[2], Akiyuki Nakano[1], Kan Wakamatsu[1,2], Kiyoshi Fujisawa[3], Yoichi Tanabe[1,2], Hideyuki Higashimura[1,2] (1. Grad. Sch. of Sci., Okayama Univ. of Sci. , 2. Fac. of Sci., Okayama Univ. of Sci., 3. Col. of Sci., Ibaraki Univ.)

[P2-1am-12] Attempted Synthesis of a 1,2-Dihydro-1,2-azasiline Derivative.
○Ryo Hatsumi[1], Shogo MORISAKO[2,3], Takahiro SASAMORI[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure Applied Sciences, Univ. of Tsukuba. , 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P2-1am-13] Synthesis and Structures of Unsaturated Phosphorus Compounds with Bulky Rind Groups
○Takeo Suzuki[1], Tomohiro Obayashi[1], Akio Koya[1], Kanta Ito[1], Daisuke Hashizume[2], Tsukasa Matsuo[1] (1. Kindai Univ., 2. RIKEN)

[P2-1am-14] Syntheses and properties of polycyclic compounds with phenothiazine and diazapyrene skeletons
○Masatoshi Kozaki[1], Keito Matsumoto[1], Yoshimitsu Tachi[1] (1. Osaka City University)

[P2-1am-15] Luminescent properties of ethynylanthracene derivatives and their co-crystallization with fluorinated aromatic compounds
○Reo Ichisugi[1], Hori Akiko[1] (1. The Univ. of Shibaura Institute of Technology)

[P2-1am-16] Synthesis and Structure of Sulfines by Oxidation of Seleno-dithiocarbonic and -thiocarbamic Acid Esters
○Ryoya Amano[1], Sho Yokozeki[1], Osamu Niyomura[1] (1. Chubu Unibersity)

[P2-1am-17] Design and Synthesis of a Novel Terphenyl-type Steric Protecting Group and Its Introduction to Halogermylene
○Taiki Nakanishi[1], Mariko YUKIMOTO[1], Norihiro TOKITOH[1] (1. Kyoto University Institute for Chemical Research)

[P2-1am-18] Synthesis of a Bidentate Ligand with a Diphosphene and Its Complexation
○Amika Ido[1], Shingo Takechi[1], Akihiro Tsurusaki[1], Ken Kamikawa[1] (1. Osaka Prefecture University)

[P2-1am-19] Development of catalytic enantioselective amide allylation of oxime derivatives in water
Tetsuya SENGOKU[1], Wataru ANZE[1], ○Mizutani Yuta[1], Hidemi YODA[1] (1. Shizuoka University, Faculty of Engineering)

[P2-1am-20] A heavy-metal-free desulfonylative Giese-type reaction of benzothiazole sulfones under visible-light conditions
Tetsuya SENGOKU[1], Daichi OGAWA[1], ○haruka iwama[1], Takuma SHIMOTORI[1], Hidemi YODA[1] (1. Shizuoka University, Faculty of Engineering)

[P2-1am-21] Synthesis and Properties of Luminescent Thiazoles Having a Carbon-containing Substituents at the 5-position
○Ayaka Sumida[1], Nozomi Tanaka[1], Toshiaki Murai[1] (1. Gifu Univ.)

[P2-1am-22] Development of synthetic methods for *P*-stereogenic organophosphorus compounds having some alkoxides
○Yurika Inoue[1], Chikako Endo[1], Toshiaki Murai[1] (1. Gifu Univ.)

[P2-1am-23] Development of Lipophilic Carborane Anion towards the Utilization of Highly Reactive Cation
○Mahiro Hoshino[1], Mutumi Kimura[1,2], Masanobu Uchiyama[2,3], Yu Kitazawa[2] (1. Graduate School of Textile Science and Technology, The Univ. of Shinshu , 2. RISM, 3. Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The Univ. of Tokyo)

[P2-1am-24] Reactions of Type B mesoionic tetrazolium derivatives with hydrazine hydrate
○Harusuke Takeuchi[1], Mirai Nakata[2], Tsunehisa Hirashita[2] (1. Nagoya Inst. of Tech., 2. G., Nagoya Inst. of Tech.)

[P2-1am-25] Aerobic oxidation of phosphines to phosphine oxides promoted by cofactor flavin derivatives
○Ruiqi Zhu[1], Ziying Jin[1], Kana Yamamoto[1] (1. Waseda University)

[P2-1am-26] Aerobic oxygenation of phosphites by cofactor Flavin derivatives

©The Chemical Society of Japan

○Masahiro Kobayashi[1], Eika Suruga[1], Haruno Tajima[1], Kana Yamamoto[1] (1. Waseda University)

Academic Program [Poster] | 17. Biofunctional Chemistry, Biotechnology | Poster

[P2-1pm] 17. Biofunctional Chemistry, Biotechnology

1:20 PM - 2:50 PM P2 (Online Meeting)

[P2-1pm-01] Elucidation of catalytic mechanisms of iodothyronine deiodinase by utilizing dipeptide-conjugated cyclic diselenide compounds modeled on the enzyme active center

○Haruka Toba[1], Nozomi Yamamoto[1], Rumi Mikami[1], Mio Ito[1], Kenta Arai[1] (1. Tokai University)

[P2-1pm-02] Enzymatic hydrolysis of 1,2-diol monotosylate derivatives bearing a isopropenyl structure

○Yoshihito Takahashi[1], Kazuki Kani[1], Ren Numaguchi[1], Shoya Furukawa[1], Kaho Yoshino[1], Kazutsugu Matsumoto[1] (1. Meisei University)

[P2-1pm-03] Immobilizing agents of tannase effective for galloylation of alcohols

○Renshiro Otaka[1], Yuki Hatayama[1], Hideo Kojima[1] (1. Osaka Prefecture University)

[P2-1pm-04] Reduction of α-keto esters using *Pisum sativum* sprouts

○Ko Azuma[1], Hideo Kojima[1] (1. Osaka Prefecture University)

[P2-1pm-05] Lipase-catalyzed alkoxycarbonylation of alcohols

○Yuki Hatayama[1], Yuto Yamamoto[1], Hideo Kojima[1] (1. Osaka Prefecture University)

[P2-1pm-06] Asymmetric reduction of ketones using aquatic plant *Cabomba caroliniana*

○Jina Yoshida[1], Maya Saito[1], Hideo Kojima[1] (1. Osaka Prefecture University)

[P2-1pm-07] Development of microfluidic paper-based analytical device for several amino acids

○Akari Kawamura[1], Akimitsu Kugimiya[1] (1. Hiroshima City University)

[P2-1pm-08] Control of the enantioselectivity of asymmetric reduction of fluorine-containing ketones using cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803

○Itsuku Makigawa[1], Satsuki Fukui[1], Hideo Kojima[1], Satomi Takeda[1], Rio Yamanaka[2] (1. Osaka Prefecture University, 2. Himeji Dokkyo University)

[P2-1pm-09] Enzyme Engineering of Alcohol Dehydrogenase from *Geotrichum candidum* NBRC 4597 (*Gc*APRD) with enhanced activity and enantioselectivity

○Zhongyao Tang[1], Yuuki Takagi[1], Shusuke Ohshima[1], Kotchakorn T. Sriwong[1], Afifa Ayu Koesoema[2], Tomoko Matsuda[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Okayama University)

[P2-1pm-10] Synthesis of Pd(II) and Au(I) Metallocofactors Containing a Steroid Substructure and Construction of Artificial Metalloenzymes using a Sterol-related Protein as a Scaffold

○Haruka Nishiwaki[1], Shunsuke Kato[1], Takashi Hayashi[1] (1. Osaka University)

[P2-1pm-11] Pressurized Carbon Dioxide and its Role in Peracid Formation for Chemoenzymatic Epoxidation of Styrene using Immobilized *Candida antarctica* Lipase B

○Fahmi Ihza Alghiffary[1], Ryudai Uike, Kazuki Hayashi[1], Tomoko Matsuda[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P2-1pm-12] Introduction Effects of Benzimidazole as Pseudo Purine Base into Nucleoside Structure with Nucleoside Metabolic Enzyme PyNP

○Riki Matsusaka[1] (1. The Univ. of Shibaura Institute of Technology)

[P2-1pm-13] Development of a cDNA display method for discovery of substrate peptide sequences for E3 ligases

○Keonhwa Ryu[1], Takuya Terai[1], Robert E. Campbell[1] (1. The University of Tokyo)

[P2-1pm-14] Construction of chymotrypsin with sugar recognition sites by chemical modification using a benzoxaborole derivative

○Yuki Fujimoto[1], Yuki Fukawa[1], Shigeki Suzuki[1], Hirofumi Kuroda[2], Hiroshi Oyama[3], Shin Ono[1] (1. Kanazawa Inst. of Tech., 2. Ishikawa Natl. Col. of Tech., 3. Setsunan Univ.)

[P2-1pm-15] Development of a chemi-genetic fluorescent indicator for imaging of intracellular sodium

©The Chemical Society of Japan

ion concentration
○Shiori Takeuchi[1], Wenchao Zhu[1], Takuya Terai[1], Robert E. Campbell[1] (1. University of Tokyo)

[P2-1pm-16] Synthesis and Intracellular Delivery of Nano-Sized Ribbon-Shaped Gold Crystals Using Nuclear Localization Signal-Tethering Peptide as A Template
○Kazutoshi Ishida[1], Takahito Imai[1], Masayuki Yamasaki[2], Kin-ya Tomizaki[1] (1. Department of Materials Chemistory, Ryukoku University, 2. Department of Food Sciences and Human Nutrition, Ryukoku University)

[P2-1pm-17] Synthesis and Titanium Surface Modification of A Collagen Model Peptide for Enhanced Titanium-Cell Adhesion
○Shun Tanaka[1], Yoshifumi Aoi[1], Kin-ya Tomizaki[1] (1. Ryukoku University)

[P2-1pm-18] Structural Stability of Collagen Model Peptides with a Carboxy Group and Formation of Calcium Phosphate
○Naoki Takemura[1], Kin-ya Tomizaki[1] (1. Ryukoku University,Faculty of Advanced Science and Technology)

[P2-1pm-19] Surface modification of nanoprodrugs by coating apolipoprotein(apo A-1) to improve dispersion stability
○Wei Cheng[1], Hiroki Nakatuji[2], Yoshitaka Koseki[1], Anh Thi Ngoc DAO[1], Ryuju Suzuki[1], Tatsuya Murakami[3], Hitoshi Kasai[1] (1. IMRM, Tohoku Univ., 2. Genesis Research Institute, 3. Toyama Prefectural Univ.)

[P2-1pm-20] Development of a fluorescent chemi-genetic biosensor for carbon dioxide using piperazine as a sensing moiety
○Takumi Yanagimachi[1], Kelvin Tsao[1], Wenchao Zhu[1], Takuya Terai[1], Robert E. Campbell[1] (1. School of Science, The University of Tokyo)

[P2-1pm-21] Synthesis of DNA-peptide complex for intracellular gene delivery
○Rika Fujisawa[1], Masayuki YAMASAKI[2], Kin-ya TOMIZAKI[1] (1. Faculty of Advanced Science and Technology Ryukoku university, 2. Faculty of Agriculture Ryukoku university)

[P2-1pm-22] Role of the catalytic phosphate ion in threonine synthase as revealed by molecular dynamic simulation
Yasuhiro Machida[1], Takeshi Murakawa[1], ○Hideyuki Hayashi[1] (1. Osaka Medical and Pharmaceutical University)

[P2-1pm-23] Structural Analysis of Dynactin p150^{Glued} and microtubule complex
○Yu Michimoto[1], Shiho Yanagi[1], Akiyuki Toda[1], Hideaki Tanaka[1], Akihiro Kawamoto[1], Genji Kurisu[1] (1. The Osaka University)

[P2-1pm-24] Cytotoxicity of Peptides Conjugated with a Mitochondria Targeting Signal Peptide and a Drug Carrier Peptide
○Katsuya KISHINE[1], Takahito IMAI[1], Masayuki YAMASAKI[1], Kin-ya TOMIZAKI[1] (1. Ryukoku University)

[P2-1pm-25] Co-encapsulation of proteins and ligands within a self-assembled cage for the structural analysis of weak interactions
○Miri Tadokoro[1], Takahiro Nakama[1], Makoto Fujita[1] (1. The University of Tokyo)

[P2-1pm-26] Structural analysis of an electron bifurcating [FeFe] hydrogenase
○Hideaki Ogata[1], Chris Furlan[2], Nipa Chongdar[3], Pooja Gupta[2], Wolfgang Lubitz[3], James N Blaza[2], James A Birrell[3] (1. NAIST, 2. The Univ. of York, 3. MPI for CEC)

[P2-1pm-27] Isolation of Sam68NB as Droplet Organelle in Cancer Cell using Advanced-Laser Micro Dissection System
○Kai Mizuguchi[1] (1. Shibaura Institute of Technology)

[P2-1pm-28] Synthesis of unsaturated uronate or sulfated glucuronate derivatives with inhibitory activity against Japanese encephalitis virus infection
○Kota Sato[1], Reo Kondo[1], Fuzuki Shimizu[1], Kazuya Hidari[2], Manabu Nemoto[3], Takashi Yamanaka[3], Hirofumi Nakano[1] (1. Aichi University of Education, 2. Junior College Division, University of Aizu, 3. Equine Research Institute, Japan Racing Association)

[P2-1pm-29] Photoresponsive Membrane Deformation for Highly Efficient Encapsulation of Huge Biomacromolecules and Its Application to *in vivo* Phage Display Method
○Noriyuki Uchida[1], Yunosuke Ryu[1], MATSUBARA Teruhiko[2], SATO Toshinori[2], ANRAKU Yasutaka[3],

©The Chemical Society of Japan

Takahiro Muraoka[1,4] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. Keio University, 3. The University of Tokyo, 4. KISTEC)

[P2-1pm-30] Interaction of the transmembrane domain of p24 protein and phospholipids elucidated by solid state ^{31}P NMR

○Hiroki Akaiwa[1], Yuichi Umegawa[1], Michio Murata[1] (1. Graduate school of science, Osaka university)

[P2-1pm-31] Sn-1 and sn-2 specific conformation and orientation of phospholipid chains based on solid-state NMR of ^{2}H-^{13}C double labeled acyl segments

○Nobuki Saito[1], Yuichi Umegawa[1], Wataru Shinoda[2], Michio Murata[1] (1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University)

[P2-1pm-32] Synthesis and evaluation of novel fluorescent probes for characterizing the effects of very long-chain fatty acids on lipid bilayers

○Shiho Fukunaga[1], Yuichi Umegawa[1], Michio Murata[1] (1. Graduate School of Science, Osaka University,)

[P2-1pm-33] Synthesis of molecular probes to trace reactions of phosphatidyl-β-D-glucoside biosynthesis

○Rina Ueshima[1], Nahoko Toda[1], Peter Greimel[3], Takashi Kikuma[2], Yoichi Takeda[2] (1. Grad. Sch. of Life Sci, Ritsumeikan University, 2. College of Life Sci., Ritsumeikan University, 3. RIKEN)

[P2-1pm-34] Liposomes containing pH-responsive malachite green for killing cancer cells

Nanai Yoshida[1], Keita Hayashi[1], Tomoyuki Iwasaki[2], ○Ryoko M. Uda[1] (1. National Institute of Technology, Nara College, 2. Division of Advanced Research Support Center, Ehime University)

[P2-1pm-35] Dynamic behavior of phosphatidylethanolamine as an inner leaflet lipid in biological model membranes

○NAOYA NISHI[1], Tomokazu Yasuda[1], Shinya Hanashima[1], Michio Murata[1] (1. The University of Osaka)

[P2-1pm-36] Synthesis of CF_3-attached lactosylceramide probe for ^{19}F solid-state NMR to investigate interactions with glycans on lipid bilayers

○Won Je Kang[1], Murata Michio [1], Shinya Hanashima [1] (1. Osaka University Graduate School of Science, Chemistry)

[P2-1pm-38] High Pressure Effects on Synthetic Bilayers -Synthesis and application of probe molecules for pressure effects-

○Hayahito Matsuura[1], Kaoru Nobuoka[2], Yasushi Ohga[2], Yuichi Ishikawa[2] (1. Grad. Sch. Eng., Oita Univ., 2. Faculty of Oita Univ.)

[P2-1pm-39] Synthesis and Aggregation Properties of Novel Single-chain Synthetic Bilayers with Flexible Alkyl Hydrophobic Chains for High Pressure Environments

○Shogo Hatae[1], Kaoru Nobuoka[2], Yuichi Ishikawa[2] (1. Grad. Sch. Eng., Oita Univ., 2. Faculty of Oita Univ.)

[P2-1pm-40] Modification of fluorescent molecules to cytoskeletal proteins of RBC and control of energy transfer reaction

○Masashi Kawamoto[1], Haruka Hiroe[1], Tomomi Koshiyama[1] (1. Ritsumeikan University)

[P2-1pm-41] Physicochemical influences of drugs against lipid bilayer membranes determined by the observed inhibitory activity to lipid peroxidation

○Yusuke Horizumi[1], Miwa Takatsuka[1], Yuta Otsuka[1], Satoru Goto[1] (1. Tokyo University of Science)

[P2-1pm-42] Cell cryopreservation with fragment peptides from anti-freezing proteins

○Yota Imahori[1], Kazuya Matsuo[1], Tomonori Waku[1], Akio Kobori[1] (1. Kyoto Inst. Technol.)

[P2-1pm-43] Bioimaging and biosensing using fluorescent nanodiamond

○Shingo Sotoma[1], Yoshie Harada[1], Huan-cheng Chang[2] (1. Osaka univ., 2. Academia Sinica)

[P2-1pm-44] Effect of microbubbles on hair

○Sotaro Sato[1], Hiroki Hotta[1,2], Yoshio Tsujino[2], Ryuichi Tanimura[3], Ryohei kurauchi[3], Kazuo Takeuchi[3], Nami Kanaoka[4], Takahiro Yamamoto[4] (1. Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University , 2. Graduate School of Science, Technology and Innovation, Kobe University, 3. NITTOSEIKO CO., LTD., 4. advanced pharma japan

©The Chemical Society of Japan

Inc.)

[P2-1pm-45] Temperature Effect on the Control of Collagen Triple Helix Formation by Photo-isomerization of Azobenzene

○Tetsuya Narimatsu[1], Daisuke Sato[1], Tamaki Kato[1] (1. Grad. Sch. Life Sci. Sys. Eng., KIT)

[P2-1pm-46] Synthesis of Nuclear Localization Signal Peptides for Enhancement of Boron Release in Intracellular Reducing Environments and Membrane Permeability

○Takahiro Kayashita[1], Kinya Tomizaki[1] (1. The Univ. of Ryukoku)

[P2-1pm-47] Development of New Hair Straightening Agents Using Organic Acid-Amine Complexes

○Hinako Tabuchi[1], Sotaro Sato[2], Hiroki Hotta[2,3], Yoshio Tsujino[3], Yoshitomo Ikuta[4], Yoshinobu Tanaka[5] (1. Faculty of Maritime science, Kobe University, 2. Graduate School of Maritime science, Kobe University, 3. Graduate School of Science, Technology and Innovation, Kobe University, 4. Oriental Chemical Co.,Ltd., 5. B.Products Taco)

[P2-1pm-48] Cytoplasmic delivery of anitgenic peptides by using intracellular environment-responsive peptide nanofibers

○Masaya Yamamoto[1], Kazuya Matsuo[1], Tomonori Waku[1], Akio Kobori[1] (1. Kyoto Inst. Technol.)

[P2-1pm-49] Theoretical analysis for the geometrical and electronic structures of the active center of high-potential iron-sulfur protein

○Ayaka Sato[1], Yuta Hori[2], Yasuteru Shigeta[2] (1. College of Physics,School of Science and Engineering,University of Tsukuba, 2. Center for Computational Sciences,University of Tsukuba)

P1

Academic Program [Poster] | 17. Biofunctional Chemistry, Biotechnology | Poster

[P1-1pm] 17. Biofunctional Chemistry, Biotechnology

1:20 PM - 2:50 PM P1 (Online Meeting)

[P1-1pm-01] Synthesis of tripodal quinone-cyanine fluorescent dyes having membrane-permeable functional group

○Yuto Otani[1], Takashi Sakamoto[1] (1. Grad. School of Syst. Eng., Wakayama Univ.)

[P1-1pm-02] Synthesis of a water-soluble strapped porphyrin with a thiolate ligands

○Kosuke Sugiyama[1], Qiyue Mao[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P1-1pm-03] Synthesis and characterization of a water-soluble hetero-substituted iron porphyrin/methylated cyclodextrin supramolecular complex

○Yuki Ishigaki[1], Qiyue Mao[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P1-1pm-04] Diffusion-ordered Multiple-resonance NMR in Application to Molecular Size Analysis of Zwitterionic Polymers in Complex Biosystems

○Jun-ichi Murata[1], Risa Kishida[1], Taiki Kouno[1], Yoshihiro Uto[1], Hisatsugu Yamada[1] (1. Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University)

[P1-1pm-05] Design and synthesis of novel motilin ligand tripeptides containing unnatural tryptophan derivatives.

○Hina Shibamoto[1], Aoi Sanada[2], Shinya Nishimoto[2], Atsuhito Kuboki[1,2], Masayuki Haramura[1,2] (1. Grad.Sch.Sci., Okayama Univ. of Sci., 2. Okayama Univ. of Sci.)

[P1-1pm-06] Synthesis of a water-soluble strapped porphyrin with a polar cavity for construction of a water-soluble myoglobin model complex

○Nanako Kawai[1], Fumiya Kitaguchi[1], Qiyue Mao[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P1-1pm-07] Development of novel pterin-type fluorescent solvatochromic probes

○Saki Kanda[1], Toshiki Muroi[1], Yasushi Kawai[1] (1. Nagahama Institute of Bio-Science and Technology)

[P1-1pm-08] Identification of small oraganic conpounds that prolong a lifespan in *C. elegans*

○Kousuke Tsuji[1], Syosei Simohsako[1], Ayato Satoh[2], Toyoji Yosiga[1], Yosinori Kawazoe[1] (1. Saga University, 2. Nagoya University)

[P1-1pm-09] Development of fluorogenic probes for *E. coli* dihydrofolate reductase (eDHFR) tag

○Shun Ito[1], Keita Tsutsui[2], Suzuki Sachio[2], Tsukiji Shinya[1,2] (1. Fac. of Eng., Nagoya Inst. of Tech, 2.

©The Chemical Society of Japan

Grad. Sch. of Eng., Nagoya Inst. of Tech）

[P1-1pm-10] Novel Grb2 Inhibitors Containing azaBPA

○Oshino Yudai[1], Roppongi Makoto[2], Tamesue Shingo[1], Oba Toru[1] （1. Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University,, 2. Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Innovation Support, Utsunomiya University）

[P1-1pm-11] An experimental model of carbon monoxide/hydrogen cyanide simultaneous poisoning and its antidote for the poisoning.

○Hiroka Yamashita[1], Kohei Kawata[1], Qiyue Mao[1], Hiroaki Kitagishi[1] （1. Doshisha University）

[P1-1pm-12] Immobilization and photochemical properties of chlorophyll derivatives on magnetic beads

○Yoshitaka Saga[1], Isamu Okumura[1] （1. Kindai Univ.）

[P1-1pm-13] Application of pterin derivatives to fluorescent probes

○Natsumi Kimura[1], Yasushi Kawai[1] （1. Nagahama Institute of Bio-Science and Technology）

[P1-1pm-14] Towards the development of single fluorescent protein-based biosensors for sugar phosphates

○Karl Matthew Lin[1], Fu Chai[1], Yusuke Nasu[1], Takuya Terai[1], Robert Earl Campbell[1,2] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 2. Department of Chemistry, University of Alberta）

[P1-1pm-15] Fluorescence response of tripodal quinone cyanine fluorescent dyes having various banzothiazolium cation derivative toward nucleic acids

○Yuka Muraoka[1], Takashi Sakamoto[1] （1. Grad. School of Syst. Eng., Wakayama Univ.）

[P1-1pm-16] Synthesis and photophysical properties of novel acyclic ESF nucleoside

○Yurino Oku[1], Natsuki Abiko[1], Yoshio Saito[1] （1. The Univ. of Engineering, Nihon）

[P1-1pm-17] Optical properties of chlorophyll derivatives possessing oligooxyethylene chains at the 3- and 17-positions

○Aoi Kosaka[1], Ryota Tsuji[1], Tomohiro Miyatake[1] （1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.）

[P1-1pm-18] Synthesis of voltage-sensitive fluorescent probes with a quinoline-containing molecular wire

○Haruka Kawarada[1], Makoto Roppongi[2], Tamesue Singo[1], Toru Oba[1] （1. Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, 2. Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Support, Utsunomiya University）

[P1-1pm-20] Synthesis of peptidomimetics containing azaBPA

○Hiroto Oikawa[1], Makoto Roppongi[2], Shingo Tamesue[1], Toru Oba[1] （1. Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, 2. Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Innovation Support, Utsunomiya University）

[P1-1pm-21] Development of novel fluorescent DNA probes containing bis-pyrene unit for target DNA detection

○Saika Kobayashi[1], Masaki Yanagi[1], Katuhiko Matumoto[2], Yosio Saito[1] （1. The Univ. of Engineering Nihon, 2. RIKEN）

[P1-1pm-22] Synthesis of phenazine derivatives as environment responsive fluorescent probes

○Takumi Chiba[1], Makoto Roppongi[2], Shingo Tamesue[1], Toru Oba[1] （1. Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Regional Development and Creativity, Univ. of Utsunomiya, 2. Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Innovation Support, Univ. of Utsunomiya ）

[P1-1pm-23] Design of novel environmentally sensitive fluorescence nucleosides possessing 7-deaza-2,8-diaza skeleton

○Takumi Tsukada[1], Subaru Kakegawa[1], Takumi Yamauchi[1], Yoshio Saito[1] （1. The Univ. of Engineering Nihon）

[P1-1pm-25] A novel quantitative PCR method discrminating a single nucleotide mutation of KRAS gene

○Masayuki Fujii[1], Ryosuke Fujita[1], Maika Sonokawa[1], Masaaki Hisano[1] （1. Kindai Univ.）

©The Chemical Society of Japan

[P1-1pm-26] A novel probe for detecting two mutations on one RNA
○Myat Thu[1], Kazunori Watanabe[1], Hajime Shigeto[2], Shohei Yamamura[2], Takashi Ohtsuki[1] （1. Okayama University, 2. Health and Medical Research Institute, AIST）

[P1-1pm-27] Reactivity of ribose site-modified nucleosides with pyrimidine nucleoside phosphorylase
○Ryu Mayumi[1] （1. Shibaura Institute of technology）

[P1-1pm-28] Development of ultrafast RNA photo-cross-linkabe oligodeoxynucleotides probe toward for quantitative RNA detection
○Issei Shinozaki[1], Kenzo Fujimoto[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-29] Development of photo-cross-linkable oligodeoxynucleotides probe toward for construction of photo-induced double duplex invasion DNA
○Ami Shimabara[1], Ayumu Hirano[1], Yasuha Watanabe[1], Kenzo Fujimoto[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-30] Polymerase incorporation of consecutive ethenoadenosine nucleotides toward the construction of metallo-DNA supramolecules
○Masahiro WAKANO[1], Silpa Chandran Rajasree[1], Yuusuke TAKEZAWA[1], Mitsuhiko SHIONOYA[1] （1. Grad. School of Science, The Univ. of Tokyo）

[P1-1pm-31] Development of DNA and RNA photo-cross-linker having 19F-NMR responsibility toward for nucleic acids analysis
○Hiroki Naito[1], Kenzo Fujimoto[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-32] Development of photoresponsive oligodeoxunucleotides toward for photochemical RNA editting in cell
○Ryusei Tada[1], Fujimoto Kenzo[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-33] Evaluation of sequence specificity in photo-cross-linkable RNA FISH probe containing 3-cyanovinylcarbazole
○Yasuyuki Narita[1], Fujimoto Kenzo[1] （1. School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-34] Quantitative evaluation of DNA double-strand breaks induced by reactive oxygen through single molecule observation : protective effect of a natural polyphenol, chlorogenic acid
○Haruto Ogawa[1], Takashi Nishio[1], Yuko Yoshikawa[1], Kenichi Yoshikawa[1], Koichiro Sadakane[1], Takahiro Kenmotsu[1] （1. Doshisha University）

[P1-1pm-35] Synthesis and cross-link properties of 2-amino-6-vinyl-7-deazapurine-deoxyriboside for anti-miRNA therapy
○Nadya Syahla Soemawisastra[1,2], Hidenori Okamura[1,2], Fumi Nagatsugi[1,2] （1. IMRAM, Tohoku Univ., 2. Grad. Sch. Sci., Tohoku Univ.）

[P1-1pm-36] Photon upconversion of diphenylanthracene assembly constructed using DNA as templates
○Ken Nishioka[1], Kango Oku[1], Mitsunobu Nakamura[1], Tadao Takada[1] （1. University of Hyogo）

[P1-1pm-37] Cu(II)-mediated stabilization of DNA duplexes having different numbers of 1,N^6-ethenoadenine lesions as metal binding sites
○Silpa Chandran Rajasree[1], Yusuke Takezawa[1], Mitsuhiko Shionoya[1] （1. The University of Tokyo, Graduate School of Science）

[P1-1pm-38] Electrochemical aptamer-based sensors monitoring photocurrent signal
○Takuya Yuri[1], Mitsunobu NAKAMURA[1], Tadao TAKADA[1] （1. Univ. of Hyogo）

[P1-1pm-39] DNA-based photoelectrochemical biosensors utilizing hybridization chain reaction
○Aki Tanaka[1], Kanae Nakatsuka[1], Mitsunobu Nakamura[1], Tadao Takada[1] （1. Univ. of Hyogo）

[P1-1pm-40] Creation of new fluorescent indicator based on large-scale information on RNA binding
○Ryohei Iwata[1,2], Kazumitsu Onizuka[1,2], Ryosuke Nagasawa[1,2], Hirotaka Murase[2], Fumi Nagatsugi[1,2] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University）

[P1-1pm-41] Development of novel OFF-ON type alkylating reagents
○Yutong Chen[1], Kazumitsu Onizuka[1], Pingyun

©The Chemical Society of Japan

Lan[1], Fumi Nagatsugi[1] (1. Tohoku University)

[P1-1pm-42] Study of the synthesis of thymidine derivative whose base and the 5´ position are linked through sulfonamide backbone.
Takayuki Kanagawa[1], ○Shigetoshi Tachibana[1], Rie Ohnishi[1], Yoshiaki Masaki[1], Kohji Seio[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P1-1pm-43] Comparative Photo Sensitivity of Psoralen Derivatives
○Al Amin[1], Oyoshi Takanori[1], Kazuhisa Fujimoto[2] (1. Shizuoka University, 2. Kyushu Sangyo University)

[P1-1pm-44] Single molecule measurement of DNA aptamer using a DNA sequencer
○Kiyohiko Kawai[1], Mamoru Fujitsuka[1] (1. Osaka Univ.)

[P1-1pm-45] Selection of malachite green-binding DNA aptamers and their fluorescence properties
○MIYUKI TAMURA[1], Hujita Hiroto[1], Masayasu Kuwahara[1] (1. Graduate School of Integrated Basic Science, Nihon University)

[P1-1pm-46] Synthesis and Purification of 2'-*O*-Methyl RNA Containing Amide-linked RNA Modified with Pyrene at the 2'-Position
○Reiko Iwase[1], Gaku Nakajima[1], Miki Ando[1], Miki Hayakawa[1], Masatoshi Kadomatsu[1], Misaki Hashimoto[1], Kenji Ueda[1], Hideyuki Takahashi[1] (1. Teikyo University of Science)

[P1-1pm-47] Development of alkoxytrityl type protecting group with terminal alkyne
○Taichi Yagata[1], Yoshiaki Masaki[1], Kohji Seio[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P1-1pm-48] Translational inhibition of mRNA with a point mutation by photoresponsive α-haloaldehyde-conjugated oligonucleotides
○Kentaro Kobata[1], Soichi Tatsumi[1], Kazuya Matsuo[1], Tomonori Waku[1], Akio Kobori[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P1-1pm-49] Synthesis of chemical modified mRNA and the examination of its membrane permeability and translation activity
○Satomi Sugiyama[1], Haruka Hiraoka[1], Yuko Nakashima[1], Naoko Abe[1], Li Zhenmin[1], Shunichi Kato[1], Yuki Yoshida[1], Mikiya Kase[1], Hiroshi Abe[1,2,3] (1. The Univ. of Nagoya, 2. Japan Science and Technology Agency (JST), 3. Institute for Glyco-core Research (iGCORE))

[P1-1pm-50] Constructing a ribosome library with random mutations in peptidyl transferase center and screening ribosome sequences to incorporate non-canonical amino acids.
○Daiki Kanayama[1], Takayuki Katoh[1], Naohiro Terasaka[1], Hiroaki Suga[1] (1. The University of Tokyo)

P3

Academic Program [Poster] | 20. Materials Chemistry -Basic and Application- | Poster

[P3-1am] 20. Materials Chemistry -Basic and Application-

9:40 AM - 11:10 AM P3 (Online Meeting)

[P3-1am-01] Photochromism of arylvinylphenylthiazole derivatives in polor solvent
○Shizuka Takami[1], Tadatsugu Yamaguchi[2], Tsuyoshi Kawai[3] (1. National of Institute of Technology, Niihama College, 2. Hyogo University of Teacher Education, 3. Nara Inst. Sci. Tech.)

[P3-1am-02] Photoluminescent Dual-color Switching in the Solid State Using Diarylethene and Carbazole Derivatives
○Wakana Nishi[1], Daichi Kitagawa[1], Seiya Kobatake[1] (1. Osaka City Univresity)

[P3-1am-03] Excited-State Dynamics of Bis(Phenoxyl-Imidazolyl Radical Complex)
○Tomoya Seri[1], Katsuya Mutoh[2], Jiro Abe[2], Yoichi Kobayashi[1] (1. Ritsumeikan Univ., 2. Aoyama Gakuin Univ.)

[P3-1am-04] Photochromic Reaction of Rhodamine Spirolactam
○Genki Kawai[1], Yoichi Kobayashi[1] (1. Ritsumeikan Univ.)

[P3-1am-05] Fabrication and Analysis of Polymer Film Materials Showing Photoinduced Deformation According to Diarylethene Photoisomerizations
○Miyu Negoro[1], Daichi Kitagawa[1], Seiya Kobatake[1] (1. Osaka City University)

[P3-1am-06] Electrochemical reactions of main chain polymer-type diarylethene
○Ryo Sakashita[1], Kenji Higashiguchi[1], Kenji

©The Chemical Society of Japan

Matsuda[1] (1. Kyoto University)

[P3-1am-07] Temperature Dependence of Cycloreversion Reaction of Diarylethene Derivatives with Fluorescence ON-OFF Switching Ability

○Tomohisa Yonemori[1], Hikaru Sotome[1], Masakazu Morimoto[2], Masahiro Irie[2], Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka Univ., 2. Rikkyo Univ.)

[P3-1am-08] Synthesis and Evaluation of Covalent Organic Frameworks(COFs) with conductance switching by Photoisomerization

○Kasei Bai[1], Kenji HIGASHIGUCHI[1], Kenji MATSUDA[1] (1. Kyoto University Graduate school of Engineering)

[P3-1am-09] Photovoltaic properties of π-conjugated polymers based on fused cyclic imide and amide skeletons

○Yuichi Tsuchii[1,2], Taiki Menda[1,2], Sunbin Hwang[2], Takuma Yasuda[1,2] (1. Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., 2. IFRC, Kyushu Univ.)

[P3-1am-10] Mechanical response of luminescence behavior of elastomers bearing AIEgens in their main chains

○Yurika Kayashima[1], Rina Masaki[1], Kyohei Hisano[1], Osamu Tsutsumi[1] (1. Ritsumeikan University)

[P3-1am-11] Substituent Effects on Liquid Crystallinity and Luminescence Properties in Trinuclear Gold Complexes with Pyrazole Ligands

○Tamon Nakao[1], Kenta Yamaguchi[1], Kyohei Hisano[1], Osamu Tsutsumi[1] (1. Ritsumeikan University)

[P3-1am-12] Synthesis of blue fluorescent 1,8-naphthalimide derivatives combined with benzotriazole ultraviolet absorbers and evaluation of their light resistance

○Toshiyuki Uesaka[1,2], Takeshi Maeda[2], Shigeyuki Yagi[2] (1. Shipro Kasei Kaisha, LTD., 2. Osaka Prefecture University)

[P3-1am-13] Magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) from achiral terbium inorganic luminophores

Takahiro Kimoto[1], Naoyoshi Nunotani[2], Nobuhito Imanaka[2], Michiya Fujiki[3], ○Yoshitane Imai[1] (1. Kindai University, 2. Osaka University, 3. NAIST)

[P3-1am-14] Control of plasmon wavelengths and photothermal conversion properties of plasmonic aluminum nanocaps for photothermal therapy nanomaterials

○Taiku Tabuki[1], Kosuke sugawa[1], Joe Otsuki[1] (1. Nihon University)

[P3-1am-15] Helical arrangement of 1- or 2-dimensional perovskite crystal films controlled by organic chiral molecules

○Atsushi Fukasawa[1], Ayumi Ishii[1] (1. Teikyo University of Science)

[P3-1am-16] Surface Modification of Polyethylenimine Films with π-Conjugated Molecules via a Catalyst-Free Click Reaction

○Lara Rae Holstein[1,2], Masayuki Takeuchi[1,2], Atsuro Takai[1] (1. National Institute for Materials Science, 2. University of Tsukuba)

[P3-1am-18] Cation Conductive Property of Covalent Organic Frameworks Including TFSI Salts

○Daiju Amauchi[1], Masaaki Sadakiyo[1] (1. Tokyo Univ. Sci.)

[P3-1am-19] Synthesis of a Novel Covalent Organic Framework Including Amino Acid through Post-Synthetic Modification

○Takahiro Sakurai[1], Masaaki Sadakiyo[1] (1. Tokyo Univ. Sci.)

[P3-1am-20] Synthesis and Ionic Conductivity of a Neutral Covalent Organic Framework Including Magnesium Salt

○Jumpei Fukuda[1], Masaaki Sadakiyo[1] (1. Tokyo Univ. Sci)

[P3-1am-21] Evaluation of degradation characteristics of double network hydrogel with ionic crosslinking by chemical agent supply

○Shunsuke Nagahama[1,2] (1. Kyoto University of Advanced Science, 2. Waseda Univ.)

[P3-1am-22] Chiral π-conjugated liquid crystals bearing fluoro groups in lateral postion: Influence of mesogenic π-conjugated core upon the molecular packing an functuions

○Atsushi Seki[1], Kazuki Shimizu[1], Ken'ichi Aoki[1] (1. Tokyo University of Science)

[P3-1am-23] Effect of polymer concentration on molecular reorientation behavior of polymer stabilized dye-doped liquid crystals irradiated with a circularly polarized beam

©The Chemical Society of Japan

○Mirai Motoyama[1,2], Junki Yokota[2], Kohsuke Matsumoto[2], Shoichi Kubo[2], Atsushi Shishido[2], Takeo Sasaki[1] （1. Tokyo University of Science, 2. Tokyo Institute of Technology）

[P3-1am-24] Crystal structure transition of a metal-organic framework cross-linked by ortho-phthalate

Hikaru Sakamoto[1], ○Masataka OHTANI[1] （1. Kochi University of Technology）

[P3-1am-25] Deformation behavior of bilayer hydrogels combined with electric conductors

○Yasumasa Kanekiyo[1], Nampo Keisuke[1], Ryohei Yamagishi[1] （1. Kitami Institute of Technology）

[P3-1am-26] Patterned photopolymerization induced molecular alignment behavior of main-chain liquid-crystalline polymers

○Yuka Ando[1,2], Yoshiaki Kobayashi[2], Shoichi Kubo[2], Atsushi Shishido[2], Takeo Sasaki[1] （1. Tokyo University of Science, 2. Tokyo Institute of Technology）

[P3-1am-27] Effect of Amide Bond on Foam Properties of Phosphate Ester-type Anionic Surfactants

Saya Amano[1], Hayato Kawakami[2], Shiho Yada[1], ○Tomokazu Yoshimura[1] （1. Grad. Sch. Human. Sci., Nara Women's Univ., 2. Miyoshi Oil and Fat Co., Ltd.）

[P3-1am-28] Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes-Derived Nanostructures and Their Optical Properties

○Tomomi Tanaka[1], Shota Kuwahara[1] （1. Toho University）

[P3-1am-29] Fabrication of layered titanate nanomaterials for Sr adsorption by dealloying-oxidation method

○Hiroki Hatai[1], Naoki Asao[1] （1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University）

[P3-1am-30] Surface Modification of Amorphous Carbon Thin Films by Electrochemical Oxidation of Amines

○Ryota Imabeppu[1], Rito Oda[1], Yoshifumi Aoi[1] （1. Ryukoku University）

[P3-1am-31] Study on in vivo skin persistence of soap containing persimmon-derived tannins

○Yukio Watanabe[1], Hisao Ito[2], Yasuhito Kondo[3], Naoyuki Higashi[4], Kyoka Kawasumi[1], Mayu Akai[1], Hanaka Kajiwara[1], Miyu Nakagawa[1], Yuuna Nojima[1], Tadanobu Sawada[1] （1. Meisei University (Tokyo), 2. Art Co. Ltd. (Gunma), 3. Gunma Industrial Technology Center (Gunma), 4. Hanakoganei Higashi Skin Clinic (Tokyo)）

[P3-1am-32] Stabilization of blue β-carotene by co-incorporation of antioxidant into clay interlayer

○Chinami Amano[1], Yoshiumi Kohno[1], Masashi Shibata[2], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1] （1. Shizuoka University, 2. Tokyo University of Technology）

[P3-1am-33] Coloring of polymers by natural pigments complexed with inorganic hosts

○Tomohiro Mizuno[1], Yoshiumi Kohno[1], Masashi Shibata[2], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1] （1. Shizuoka University, 2. Tokyo University of Technology）

[P3-1am-34] Synthesis of immobilized gold nanoparticles using gold-reducing peptidyl resin for stable and reusable functional material

○Taichi Isozaki[1], Shuhei Yoshida[1], Takaaki Tsuruoka[1], Kenji Usui[1] （1. Faculty of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University）

[P3-1am-36] Monitoring of adhesive curing process by near-infrared spectroscopy

○Yasuto Fujimaki[1], Miyuki Kosugi[1], Jun Inoue[1] （1. Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute）

[P3-1am-37] Behavior of the PDrCA (Picking up Discrete reaction
Center Atoms)-method applied to alkanes

○Kazuhiro Tanaka[1], Akira Mukai[1], Hideo Yamakado[1] （1. Wakayama Univ.）

Academic Program [Poster] | 23. CIP Poster | Poster

[P3-1vn] 23. CIP Poster

4:10 PM - 5:40 PM P3 (Online Meeting)

[P3-1vn-01] Analysis of Thermal Behavior and Optical Property of Cold Crystallization in Heat-storing Dye Molecules

○Akinori Honda[1], Nachi Ueno[1], Koki Fujiwara[1], Hirofumi Masuhara[1], Kazuo Miyamura[1] （1. Tokyo Univ. Sci.）

[P3-1vn-02] Long Term Hydrogen Production from an Aqueous Solution of Methanol Catalyzed by

©The Chemical Society of Japan

an Iridium Complex
○Kaito Kubota[1], Shohichi Furukawa[2], Han Wang[2], Haotong Gong[2], Ken-ichi Fujita[2] (1. Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University, 2. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University)

[P3-1vn-03] Sensitization of WO_3 photocatalyst for O_2 evolution to long-wavelength light by Cs and Rh-codoping
○Kenta Watanabe[1], Yugo Miseki[1], Kazuhiro Sayama[1] (1. Artificial Photosynthesis Research Team, Global Zero Emission Research Center (GZR), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

[P3-1vn-04] Development of Visible-light Responsible Photoelectrode for Controlling the Selectivity of O_2/HClO Production from Seawater under Solar-light Irradiation
○Sayuri Okunaka[1], Yugo Miseki[1], Kazuhiro Sayama[1] (1. AIST)

[P3-1vn-05] Energy devices using layered Mn oxides with transition metal complexes as substrate
○Makoto Itakura[1], Riku Okiguti[1], Akinobu Hnaya[1], Motoyuki Kamata[1], Hiroaki Uehara[1], Kazuaki Tomono[1] (1. Kantogakuin University)

[P3-1vn-06] Development of Sulfurized Polyacrylonitrile (SPAN) and Its Application to Lithium-Sulfur Batteries with High Gravimetric Energy Density
○Kenji Kakiage[1], Toru Yano[1] (1. ADEKA CORPORATION)

[P3-1vn-07] e-methanol production using renewable hydrogen and its application to F1 fuel production
○Kohtaro Hashimoto[1], Hiroshi Chishima[1] (1. Honda R&D Co. Ltd.)

[P3-1vn-08] Integration of Liquid-Liquid Biphasic Flow Alkylation and Continuous Crystallization based on Taylor Vortices
○Masahiro Hosoya[1], Masashi Tanaka[1], Atsushi Manaka[1], Shogo Nishijima[1], Naoki Tsuno[1] (1. Shionogi&Co.,Ltd.)

[P3-1vn-09] Development and Evaluation of Polymeric Materials for Low Environmental Impact Recycling of Platinum Group Metals
○Naoya Kaneko[1,2], Shun Yamazaki[1], Tatsuo Taniguchi[1], Takashi Karatsu[1], Ryuhei Motokawa[3], Tomoya Suzuki[2], Hirokazu Narita[2] (1. Grad. Sch. of Sci and Eng., Chiba Univ., 2. AIST, 3. JAEA)

[P3-1vn-10] Green Flow Chemistry: Stoichiometric Synthesis of Quaternary Ammonium Compounds Based On Microwave Flow
○Jun UEDA[1], Kohei SATO[1], Tetsuo NARUMI[1], Kazuhiro TAKEDA[1], Nobuyuki MASE[1] (1. Shizuoka Univ.)

[P3-1vn-11] Metal-Free Arylation of Heteroatom Nucleophiles Using Highly Reactive Diaryliodonium Salt
○Kotaro Kikushima[1], Naoki Miyamoto[1], Aki Morita[1], Kohei Yamada[1], Elghareeb E. Elboray[1], Yasuyuki Kita[2], Toshifumi Dohi[1,2] (1. College of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan University, 2. Research Organization of Science and Technology, Ritsumeikan University)

[P3-1vn-12] Sustainable Organic Synthesis Using Sodium Dispersion in Place of Lithium
○Sobi Asako[1], Ikko Takahashi[1], Hirotaka Nakajima[2], Gen Tsubouchi[3], Yumiko Katayama[3], Yoshiaki Murakami[3], Laurean Ilies[1], Kazuhiko Takai[2] (1. RIKEN CSRS, 2. Grad. Sch. Nat. Sci. Tech., Okayama Univ., 3. KOBELCO ECO-Solutions Co., Ltd)

[P3-1vn-13] Direct synthesis of carbamic acid ester from low-concentration and low-purity of CO_2 equivalent to thermal power plant exhaust gas
○Hiroki Koizumi[1], Katsuhiko Takeuchi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Kazuhiko Sato[1], Masahito Uchida[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[2], Jun-Chul Choi[1] (1. National Institute of advanced industrial science and technology (AIST), 2. Tosoh Corporation)

[P3-1vn-14] Deracemization in a complex quaternary system with a second-order asymmetric transformation based on phase diagram studies
○Ryusei OKETANI[1,2], Francesco Marin[3], Paul Tinnemans[4], Marine Hoquante[2], Anne Laurent[3], Clément Brandel[2], Pascal Cardinael[2], Hugo Meekes[4], Elias Vlieg[4], Yves Geerts[3], Gérard Coquerel[2] (1. Osaka University, 2. Université de Rouen Normandie, 3. Université libre de Bruxelles,

©The Chemical Society of Japan

4. Radboud University)

[P3-1vn-15] Green Flow Chemistry: Predicting Microwave Flow Outlet Temperature of Various Solvents Using Machine Learning

○Kaishi ISOBE[1], Kohei SATO[1], Tetsuo NARUMI[1], Kazuhiro TAKEDA[1], Nobuyuki MASE[1] (1. Shizuoka Univ.)

[P3-1vn-16] Investigation of initiation reactions and reaction intermediates of HFO-1123 disproportionation reaction initiated by the discharge using spectroscopic methods.

○Karin Domoto[1], Sae Fujita[1], Hikaru Murakami[2], Hirotaka Kitagawa, Takahiko Hashimoto[2], Yukio Nakano[1] (1. Tokyo Gakugei University, 2. Panasonic Corporation)

[P3-1vn-17] Development of a new photocatalytic system comprising two immiscible layers

○Yasuomi Yamazaki[1], Atsumi Hashiba[1], Mayu Nomura[1], Riku Maruyama[1], Taro Tsubomura[1] (1. Seikei University)

[P3-1vn-18] Fine Bubble Organic Chemistry: Development of Gas-Liquid Phase Reaction by Microporous Method

○Hiroto SAKURAI[1], Kohei SATO[1], Tetsuo NARUMI[1], Nobuyuki MASE[1] (1. Shizuoka Univ.)

[P3-1vn-19] Fine Bubble Organic Chemistry: Evaluation of Gas-Liquid Phase Reactions Featuring Spray Type FB Generator

○Koichi HAMAZOE[1], Kohei SATO[1], Tetsuo NARUMI[1], Nobuyuki MASE[1] (1. Shizuoka Univ.)

[P3-1vn-20] Hydrogen Production with Zeolite Electrolyte Membrane Electrolytic Cell in Pure Water

○Keigo Tashiro[1], Taisei Saito[1], Hiroshige Matsumoto[2], Shigeo Satokawa[1] (1. Seikei Univ., 2. Kyushu Univ.)

[P3-1vn-21] Effect of cation for dehydrogenative coupling of formate salts forming oxalate dianion: from experimental and theoretical aspects

○Atsushi Tahara[1], Aska Mori[2], Shinji Kudo[2], Jun-ichiro Hayashi[2] (1. Tohoku Univ., 2. Kyushu Univ.)

[P3-1vn-22] Homogeneous Ir– Ni catalyst for hydrogen peroxide production from oxygen and formic acid

○Dachao Hong[1], Yoshihiro Shimoyama[1], Yoshihiro Kon[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

[P3-1vn-23] Methylamination of Alcohols Catalyzed by Iridium Complexes Bearing an N-Heterocyclic Carbene Ligand

○Nanase Yoshida[1], Jaeyoung Jeong[1], Ken-ichi Fujita[1] (1. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University)

[P3-1vn-24] Development of iron-typed layered double hydroxide catalyst for advanced degradation treatment of organic pollutants in water

○Kojiro Fuku[1], Masanobu Todoroki[1], Naoki Ikenaga[1] (1. Kansai Univ.)

[P3-1vn-25] Synthesis of Esters and Ethers by Switching of Catalytic Activity of Iridium Complexes

○Mitsuki Onoda[1], Ken-ichi Fujita[1] (1. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University)

[P3-1vn-26] Study on depolymerization of polyethylene terephthalate at ambient temperature

○Shinji Tanaka[1], Yumiko Nakajima[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

[P3-1vn-27] Complete decomposition of fluoropolymer ETFE using subcritical water with potassium permanganate

○Jin Hamaura[1], Hisao Hori[1] (1. Kanagawa University)

[P3-1vn-28] Hydrogen evolution reaction using composite electrodes of bamboo charcoal/CNT carbon-based mixed electrodeposited film and multilayered MnO_2 with $[Co(en)_3]$ as interlayer ion

○Riku Okiguchi[1], Mayumi Abe[1], Makoto Itakakura[1], Motoyuki Kamata[1], Kazuaki Tomono[1] (1. Kantogakuin University)

[P3-1vn-29] Fatty Acid Composition of Bryde's Whale Oil and Their Utilization

○Arihiro Iwata[1], Tomoki Ogawa[1], Mitsuhiro Kishimoto[2], Kouji Yoshida[3], Harushige Yoshida[3] (1. Yamaguchi Prefectural Industrial Technology Institute, 2. Shimonoseki City University, 3. Yoshida Sogo Techno Co., Ltd.)

[P3-1vn-30] Stabilization and properties of metal nanoparticles by amino talc-like clay

○Yamato Fujita[1] (1. The Univ. of Hiroshima)

©The Chemical Society of Japan

P4

Academic Program [Poster] | 23. CIP Poster | Poster

[P4-1vn] 23. CIP Poster

4:10 PM - 5:40 PM P4 (Online Meeting)

[P4-1vn-01] Development of Dental 3D Printing Materials from Epoxidized Soybean Oil

○Yuko Matsuki[1], Fernado Arteaga-Arteaga[2,3], Masaya Sawamura[2], Masahiro Iijima[1] （1. Division of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, Department of Oral Growth and Development, School of Dentistry, Health Sciences University of Hokkaido, 2. School of Science, Hokkaido University, 3. Institute for the Advancement of Higher Education, Hokkaido University）

[P4-1vn-02] Synthesis of Hyper-branched TPA-Containing Polymers by Catalytic Alkyne [2+2+2] Cycloaddition Polymerization

○Yuga Tsunoda[1], Yusuke Ueki[1], Nana Kikuta[1], Takeshi Yamada[1], Sentaro Okamoto[1] （1. Kanagawa university）

[P4-1vn-03] Functional analysis of coix seed extracs in human skin keratinocytes

○Taiyu Tazaki[1], Hiroyuki Fuchino[2], Yuko Makino[1,3], Katsura Sano[1], Motoko Igarashi[2], Shigeki Hayashi[2], Atsuyuki Hishida[2,4] （1. ALBION Co., Ltd., 2. National Institute of Biomedical Innovation, Health and Nutrition, 3. TechnoPro, Inc. TechnoPro R&D Company, 4. Tokyo University of Agriculture）

[P4-1vn-05] Highly sensitive protein-imprinted polymer sensor for Halal food certification

○Hirobumi Sunayama[1], Chehasan Cheubong[1], Eri Takano[1], Toshifumi Takeuchi[2,3] （1. Graduate School of Engineering, Kobe University, 2. Innovation Commercialization Division, Kobe University, 3. Center for Advanced Medical Engineering Research &Development (CAMED), Kobe University）

[P4-1vn-06] New Preparative Alkali-stable Fc Receptor Immobilized Resin for Separation of Antibodies Based on the Different N-Glycoforms

○Naomasa Taniguchi[1], Yuta Hayakawa[1], Yosuke Terao[1] （1. TOSOH CORPORATION）

[P4-1vn-07] Design of Smart Cell Culture Substrates that Change their Properties in Response to Visible Light and Temperature

○Masaaki Okihara[1], Akifumi Kawamura[1,2], Takashi Miyata[1,2] （1. Fac. of Chem., Materials and Bioeng., Kansai Univ., 2. ORDIST, Kansai University）

[P4-1vn-08] Reactivity analysis of photoreactive groups for gold nanoparticle-based photoaffinity probes

○Kotaro Abe[1], Adachi Atsushi[1], Kaori sakurai[1] （1. Tokyo University of Agriculture and Technology）

[P4-1vn-09] Lipid Membranes Sensing Device with Fluorescent Solvatochromic Dyes Embedded into Vesicles

○Yuki Iwamoto[1], Koji Yamada[1,2] （1. Graduate School of Env.Science Hokkaido University , 2. Faculty of Env.Earth Science Hokkaido University ）

[P4-1vn-10] Quantitative Investigation of Novel Mechanochromic Material and Application for Public Health using Alcohol Sensing

○Keisuke Ogumi[1,2], Kohki Nagata[1], Yuki Takimoto[1], Kentaro Mishiba[1], Yutaka Matsuo[2] （1. TIRI, 2. Nagoya Univ.）

[P4-1vn-11] Surface Adsorption Behavior and Antibacterial Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Gemini and Trimeric Surfactants

○Risa Kawai[1,2], Aya Furuichi[1], Hideyuki Kanematsu[1], Tsukasa Morita[2], Shiho Yada[2], Tomokazu Yoshimura[2] （1. National Institute of Technology, Suzuka College, 2. Nara Women's University）

[P4-1vn-12] Development of calcium carbonate-based packing materials for HPLC

○Yuki Hiruta[1], Mai Mochida[1], Kogi Kaizu[1], Tomoka Yoshii[1], Hiroaki Imai[1], Daniel Citterio[1] （1. Keio University）

[P4-1vn-13] White light emission based on dual emission by packing mode of a single organic

○Yuma Nakagawa[1], Kuon Kinoshita[1], Satoshi Yokojima[2,5], Ryo Nishimura[3], Masakazu Morimoto[3], Makoto Hatakeyama[4], Yuki Sakamoto[5], Shinichiro Nakamura[5], Kingo Uchida[1,5] （1. Ryukoku Univ., 2. TUPLS, 3. Rikkyo Univ., 4. Sanyo-Onoda City Univ., 5. RIKEN）

[P4-1vn-14] Development of Catalyst Recommender System based on Dempster-Shafer Theory of Evidence and its Demonstration via High-throughput Experimentation

©The Chemical Society of Japan

○Sunao Nakanowatari[1], Aya Fujiwara[1], Keisuke Takahashi[2], Chi Hieu Dam[1], Toshiaki Taniike[1] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Hokkaido University)

[P4-1vn-15] Organic inclusion crystal of acetonitrile with tetra-armed cyclen having phenylethynylmethyl groups: highly selective crystallization and SCSC transformation

○Yuki Yoshiba[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[2], Ayumi Wada[1], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P4-1vn-16] Synthesis of nano-sized octacalcium phosphate with incorporated fluorescent carboxylate ions

○Taishi Yokoi[1], Ryo Kitamura[1], Ryuichi Fujikawa[1], Masakazu Kawashita[1] (1. Tokyo Medical and Dental University)

[P4-1vn-17] Controlling of Sn^{2+} center concentration by compositional change in phosphate glasses

○Miho Kawagishi[1], Taiga Hara, Noriyuki Wada[1], Kazuo Kojima[2] (1. Natl. Inst. Tech., Suzuka Col., 2. Ritsumeikan Univ.)

[P4-1vn-18] Development of functional graphene oxide using photo-oxidation reaction

○Maiko Moriguchi[1], Haruyasu Asahara[1,2], Kei Ohkubo[2,3], Tsuyoshi Inoue[1,2] (1. Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University, 2. Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University, 3. Institute for Advanced Co-Creation Studies, Osaka University)

[P4-1vn-19] Structure Determination of Undetermined Natural Products Using the Crystalline Sponge Method

○chieon park[1], naoki wada[1], takaaki mitsuhashi[2], makoto fujita[1,2] (1. The University of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science)

[P4-1vn-20] Hybridization and acylation of polysaccharide and apatite applicable to highly tough and highly water resistant biomass materials

○Kohei Okuda[1], Tadashi Mizutani[1], Tatsuya Tano[1], Yasuhiro Aoyama[2] (1. Doshisha university, 2. Sanwa Starch Co., Ltd.)

[P4-1vn-21] Voronoi-like Structure Consisting of Continuous Phospholipid Membranes

○Saya Otake[1], Kou Okuro[2], Takuzo Aida[1] (1. The University of Tokyo, 2. The University of Hong Kong)

[P4-1vn-22] Effect of Arrangement of Hydrogen Bonding Groups within Monomers on Mechanical Properties of Reversibly Crosslinked Polymers

○Shogo Ishizaka[1], Shintaro Nakagawa[1], Naoko Yoshie[1] (1. IIS, Univ. of Tokyo)

[P4-1vn-23] Design of Stimuli-responsive Polymers That Specifically Detect Denatured Proteins and Their Responsive Behavior

○Kanoko Murayama[1], Akifumi Kawamura[1,2], Takashi Miyata[1,2] (1. Fac. of Chem., Materials and Bioeng., Kansai Univ. , 2. ORDIST, Kansai University)

[P4-1vn-24] Development of fibrous and sheet nanostructures formed from hybrid of glycyrrhetinic acid glycosides with Fe(III) spin crossover complexes

○Kota Araki[1], Keita Kuroiwa[1] (1. Sojo University)

[P4-1vn-25] Thermal decomposition of organic residues and formation of Ge^{2+} center in heating process on sol-gel derived GeO_2-SiO_2 glasses

○Noriyuki Wada[1], Yoshiaki Okamato[1], Tomoe Sanada[2], Kazuo Kojima[2], Taro Asahi[3] (1. Natl. Inst. Tech., Suzuka Col., 2. Ritsumeikan Univ., 3. Natl. Inst. Tech., Niihama Col.)

[P4-1vn-26] Self-Assembly of triangular nanoplate from diblock copolypeptide amphiphiles with Lysine and Leucine with anionic polyoxometalate and their catalytic activities in water

○Takayuki Tanaka[1], Keita Kuroiwa[1] (1. Sojo University)

[P4-1vn-28] Addition effects of 1,5-anhydroglucitol-based glycolipid with self-assembling ability on asphalt

○Rika Iwaura[1], Shiro Komba[1] (1. National Agriculture and Food Research Organization)

[P4-1vn-29] Development of Conformational Descriptors for Organic Materials Informatics

○Hiroshi Izumi[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

©The Chemical Society of Japan

[P2-1vn] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

Wed. Mar 23, 2022 4:10 PM - 5:40 PM P2 (Online Meeting)

[P2-1vn-01] Ion Capture of Cyclic Polyketones and Application to Reactions
○Narito Ozawa[1], Yumehiro Manabe[1], Shivakumar Ishwara Kilingaru[2], Yuki Ide[2], Tomoki Yoneda[1], Yasuhide Inokuma[1,2] (1. Hokkaido Univ., 2. WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.)

[P2-1vn-02] The Factors Governing a Chirality-Amplification Sensing of a Dynamic Helical Oligomer
○Amane Homma[1], Gaku Fukuhara[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P2-1vn-03] Synthesis of a Diguanidine Having a Diphenylanthracene Unit and Its Oxoacid Recognition
○Kensuke Inuzuka[1], Masashi Ooe[1], Takahiro Kusukawa[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P2-1vn-04] Carboxylic acid recognition of a diamidine having a tetraarylethylene Unit
○Mayuko Nakamura[1], Akane Nakajima[1], Takahiro Kusukawa[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P2-1vn-05] Development of a chemical reaction cycle based on the transient generation of amphiphiles
○Yume Nakagawa[1], Miki Mori[1], Kohei Sato[1], Kazushi Kinbara[1] (1. Tokyo Tech)

[P2-1vn-06] Anion Recognition in Aqueous Solution by Cyclodextrin Derivatives Bearing Multiple Amide Groups
○Takumi Okubayashi[1], Takashi Nakamura[1] (1. Univ. of Tsukuba)

[P2-1vn-07] Selective [2+2] photodimerization of α, β-unsaturated iminium salts controlled by cation-π interaction in solid-state
○Yuka Honda[1], Shinji Yamada[1] (1. ochanomizu university)

[P2-1vn-08] Effect of the linkers on the molecular recognition ability of β-CD dimers with multi-linkers
○Kohei Yamamoto[1], Kenitiro Honda[1], Hajime Shigemitsu[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P2-1vn-09] Facile synthesis of various cyclic oligosaccharides from modified amylose
○Shinjiro Ogumo[1], Ryo Kihira[1], Hajime Shigemitsu[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P2-1vn-10] Synthesis and Molecular Recognition of Macrocyclic Sulfoximine
○Mutuski Mashita[1] (1. Kanagawa University)

[P2-1vn-11] Production of a Graphite Surface Grafted with the Aryl Group Having a Chiral Long Alkoxy Group and Its Chiral Molecular Recognition Ability
○Kota Sakai[1], Kazukuni Tahara[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Meiji University, 2. School of Science and Technology, Meiji University)

[P2-1vn-12] Synthesis and optical resolution of an open-chain type chiral host having a partial structure of *p-tert*-butylsulfinylcalix[4]arene
○Astuya Sakamoto[1], Gekko Patria Budiutama[1], Yoshihiro Takayama[1], Naoya Morohashi[1], Tetsutaro Hattori[1] (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University)

©The Chemical Society of Japan

[P2-1vn-13] Synthesis of tetraoxacalix[4]arene derivatives and investigation of their crystal structures and molecular encapsulate phenomena
○Yuki Ishida[1], Hirotomo Usui[1], Akiko Hori[1] (1. Shibaura institute of technology)

[P2-1vn-14] Synthesis and Properties of a Rotaxane Containing a Redox-responsive Macrocyclic Crown Ether
○Natsuki Kabeya[1], Akira Ohta[1] (1. Shinshu Univ.)

[P2-1vn-15] Synthesis of Anion Receptor with High Solubility and Chloride Selectivity
○Tsubasa Mimuro[1], Shin-ichi Kondo[1] (1. Yamagata University)

[P2-1vn-16] Highly efficient luminescence of substituted phenylpyrene derivatives in aggregation states
○Chika Nishimoto[1], Suguru Ito[1] (1. Yokohama Natl. Univ.)

[P2-1vn-17] Development of supramolecular complexes directing for CPL sensing of ATP
○Satoshi Miyamoto[1], Hazime Shigemitsu[1], Shintaro Yamada[1], Tadashi Mori[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P2-1vn-18] Development and functions of supramolecular nanosheets formed by self-assembly of rose bengal molecules
○Asuka Bunno[1], Hajime Shigemitsu[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P2-1vn-19] The effect of protic catalyst and DNA on the self-assembling process and self-reproduction dynamics of multilamellar vesicles
○Shinya Abe[1], Misato Fujita[1], Muneyuki Matsuo[2], Kentaro Suzuki[1], Tadashi Sugawara[1] (1. Kanagawa Univ., 2. Hiroshima Univ.)

[P2-1vn-20] Micro water flow induced by oil-droplet of fatty oleic acid under UV irradiation
○Shion Yamaguchi[1], Kentaro Suzuki[1] (1. Kanagawa Univ.)

[P2-1vn-21] Phototaxis of Giant Vesicle Encapsulating Oil-droplets of Caged Fatty Acid
○Yuichi Bessho[1], Takumi Fukuzono, Naoyuki Nakayama, Kentaro Suzuki[1], Tadashi Sugawara[1] (1. Kanagawa Univ.)

[P2-1vn-22] Evaluation of calculation methods by utilizing static disorder in crystal
Kodai Sumita[1], ○Tsunehisa Okuno[1] (1. Wakayama University)

[P2-1vn-23] Self-assembly of Amide-substituted Tris(*m*-terphenyltriazolyl) Propeller-shaped Molecules with a Triphenyltriazine Core
○Yusuke Mamada[1], Yoshitaka Tsuchido[1], Hidetoshi Kawai[1] (1. Tokyo University of Science)

[P2-1vn-24] Synthesis of Polycatenane
○Kohei Maki[1], Nobuhiro Maki[1] (1. Kanagawa University)

©The Chemical Society of Japan

環状ポリケトンのイオン包接と反応への応用

(北大院工[1]・北大 WPI-ICReDD[2]) ○小澤 成達[1]・眞部 夢大[1]・Kilingaru I. Shivakumar[2]・井手 雄紀[2]・米田 友貴[1]・猪熊 泰英[1,2]
Ion Capture of Cyclic Polyketones and Application to Reactions ([1]*Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ.*, [2] *WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.*) ○Narito Ozawa,[1] Yumehiro Manabe[1], Kilingaru I. Shivakumar[2], Yuki Ide[2], Tomoki Yoneda[1], Yasuhide Inokuma[1,2]

Cyclic polyketones composed of 3,3-dimethylpentane-2,4-dione as a repeating unit showed crown ether-like alkaline metal ion affinity with an association constant up to $K = 9.2\times10^3$ M^{-1} in chloroform/acetonitrile (9/1). The ion binding properties were utilized as catalysts for a Finkelstein reaction in a low polar solvent. Using linear polyketone precursor, a fluorescent cation-binding host was also developed.
Keywords : Cyclic polyketone; Alkali metal ion; Ion capture; Template effect; Finkelstein reaction

金属イオンに対して選択的・可逆的な包接を行うことが可能な環状化合物は、イオン吸着や触媒などへ応用されている。我々は、リチウムイオン伝導を示す鎖状ポリケトン **1**[1)]を環状構造にした化合物 **2**–**5**（**Figure 1**）が環サイズに応じてアルカリ金属イオンを包接することを明らかにした。本発表では、この環状ポリケトンの性質を触媒反応および新たなイオン包接分子の設計に応用した。

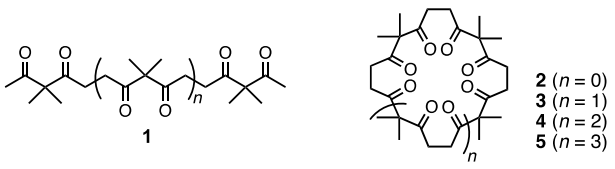
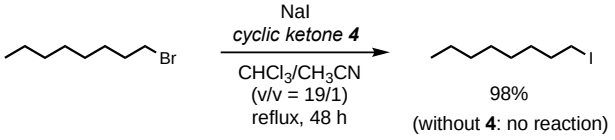


Figure 1. 鎖状ポリケトン **1** と環状ポリケトン **2**–**5**

$CDCl_3/CD_3CN$ = 9/1 (v/v)の混合溶媒中において環状ポリケトン **2**–**5** の Na^+イオン包接能を検討したところ、**3**–**5** において包接挙動が確認され、特に **4** が最も高い会合定数を示した（$K = 9.2 \times 10^3$ M^{-1}）。これらの環状ポリケトンは低極性溶媒中での Finkelstein 反応の触媒に応用でき（**Scheme 1**）、Na^+イオン包接能の大きさとよく相関した触媒能を示した。また、鎖状ポリケトンの末端部位にピレンを導入した化合物 **6**（**Figure 2**）では π-π 相互作用により擬似的な環状構造が誘起され、鎖状化合物でありながら Na^+ イオンとの高い会合能（$K = 6.4 \times 10^2$ M^{-1}）を有することを明らかとした。



Scheme 1. 化合物 **4** を触媒とした Finkelstein 反応

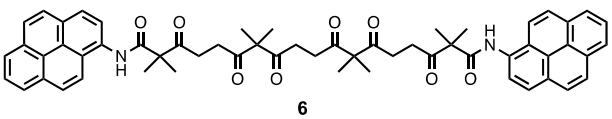


Figure 2. ピレンを導入した鎖状ポリケトン **6**

1) T. Eriksson, A. Mace, Y. Manabe, Y. Yoshizawa-Fujita, Y. Inokuma, D. Brandell, J. Mindemark, *J. Electrochem. Soc.*, **2020**, *167*, 070537.

© The Chemical Society of Japan

動的らせんオリゴマーによるキラリティー増幅センシングとその機構解明

（東工大理[1]）○本間 天音[1]・福原 学[1]
The Factors Governing a Chirality-Amplification Sensing of a Dynamic Helical Oligomer ([1]*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology,*) ○ Amane Homma,[1] Gaku Fukuhara[1]

Chiral amplification is a fascinating phenomenon in which a dynamically helical polymer bearing chiral side chains with low degree of substitution or low enantiomeric excesses on the polymer backbone exhibits a distinct circular dichroism intensity that equals to that observed in a chiral homopolymer. In this study, to perform a chirality-amplification sensing and also elucidate origins of chiral amplification outcomes, we designed an oligomeric chemosensor into which a molecular recognition moiety and signal reporters were introduced. In this presentation, we report the synthetic results and optical properties of the chemosensor.
Keywords : Chiral Amplification; Oligomer; Spectroscopy

キラル増幅とは高分子主鎖にキラル側鎖を低割合や低いエナンチオマー過剰率で導入した動的らせん高分子が、100%のキラルな側鎖や片方のエナンチオマーから構成されるホモポリマーと同等の円二色性（CD）強度を示す現象である[1]。

これまでのキラル増幅分野における研究では高分子の使用が主であり、そのためキラル増幅の適用限界や増幅機構は解明されていない。本研究では、増幅キラリティーセンシングならびにキラル増幅の定量的な議論を目的として、動的二重らせんを形成するオリゴマー[2]に、キラルな糖認識部位であるボロン酸、シグナルリポーター部位としてポルフィリンを導入した化学センサー（Figure 1）を設計した。本発表では、化学センサーの合成結果および光学特性について報告する。

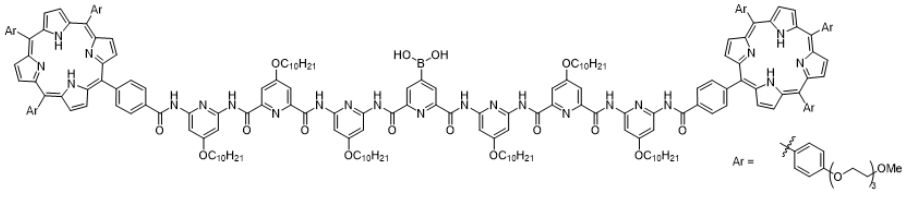


Figure 1. Chemical structure of the chemosensor.

1. (a) Palmans, A. R. A.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E. H.; Meijer, E. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2648. (b) Green, M. M.; Cheon, K.-S.; Yang, S.-Y.; Park, J.-W.; Swansburg, S.; Liu, W. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 672. (c) Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752.
2. Berl, V.; Huc, I.; Khoury, R. G.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2810.

© The Chemical Society of Japan

ジフェニルアントラセン骨格を有するジグアニジンの合成とオキソ酸認識

（京工繊大・工芸）○犬塚　健介・大江 真史・楠川 隆博
Synthesis of a Diguanidine Having a Diphenylanthracene Unit and Its Oxoacid Recognition
(Kyoto Institute of Technology)
○Kensuke Inuzuka, Masashi Ooe, Takahiro Kusukawa

Molecular recognition by aggregate formation using fluorescent molecules has been extensively studied because of its high sensitivity and simplicity. In this study, diguanidine **1** having a diphenylanthracene unit which is a fluorescent molecule, forms 1:1 complex with carboxylic acids and phosphonic acids and exhibits fluorescence emission at specific wavelengths in solution and solid states. In order to investigate the molecular recognition properties of the diguanidine **1** in the solid state, various monophosphonic acids **2a**-**2d** were mixed with diguanidine **1** and the change in the emission color under UV (365 nm) irradiation was observed. In the solid state, selective recognition (green emission) of methylphosphonic acid **2a** was observed, while blue emission color was observed for the other phosphonic acid derivatives **2b**-**2d**.
Keywords: guanidine; anthracene

当研究室では、蛍光発光性のジアミジンやジグアニジンによるオキソ酸認識について勢力的に研究を行っている。一方、我々は 1,8-ジフェニルアントラセン誘導体がすりつぶしにより蛍光発光色が変化するメカノクロミズムを示すことを報告している。

今回、1,8-ジフェニルアントラセン骨格を有するジグアニジンを新たに合成し、メカノクロミズムとオキソ酸認識を組み合わせた固体状体での発光色変化について調査した。ジグアニジン **1** は、対応するアミノ体から Goodman 試薬を用いて合成した。得られたジグアニジン **1** は DMSO 溶媒中で、ジカルボン酸やモノホスホン酸との会合体を形成することが、各種 NMR 測定によって明らかになった。興味深いことに、ジグアニジン **1** は 1,8-ジフェニルアントラセン骨格を有するため、メカノクロミズム特性を示すことが明らかになった。固体状態のジグアニジン **1** とメチルホスホン酸 **2a** (20 eq.) を混合し、すりつぶしを行うことで発光色が黄緑色から緑色に変化した。一方で、モノホスホン酸誘導体 **2b-2d** を混合してすりつぶしを行うと、青色へと発光色が変化し、発光色でメチルホスホン酸を識別できることが明らかになった。

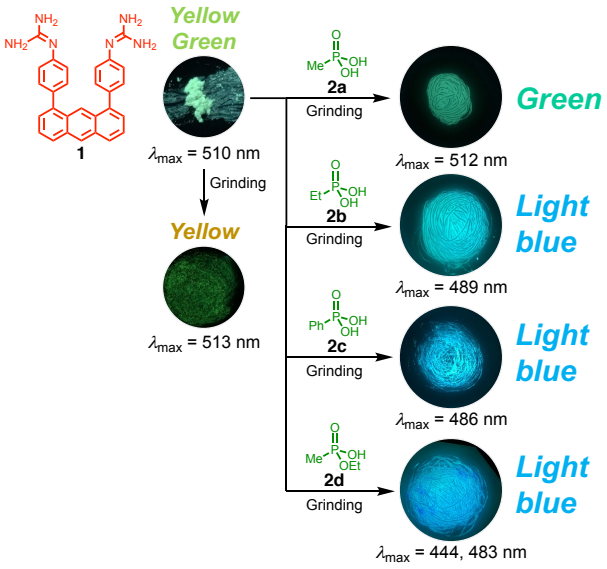


Figure 1. Fluorescence photograph of **1** after grinding with phosphonic acids **2** (under 365 nm UV irradiation).

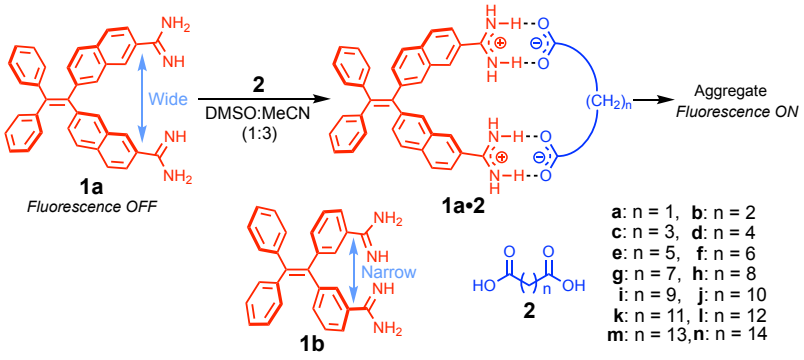
© The Chemical Society of Japan

テトラアリールエチレンを基本骨格とするジアミジンのカルボン酸認識

（京工繊大・工芸）○中村 真優子・中島 茜音・楠川 隆博
Carboxylic acid recognition of a diamidine having a tetraarylethylene unit (Kyoto Institute of Technology) ○Mayuko Nakamura, Akane Nakajima, Takahiro Kusukawa

Previously, we reported that the tetraphenylethylene-based diamidine **1b** selectively recognizes dicarboxylic acids **2c-2h** and shows blue fluorescence in DMSO/MeCN mixed solution. To explore the abilities of this dicarboxylic acid recognition sensor, we synthesized tetraarylethylene-based diamidine **1a** with extended the π-conjugation. The obtained diamidine **1a** did not show any fluorescence in DMSO/MeCN mixed solution, but after the addition of dicarboxylic acid **2**, it showed blue and light blue fluorescence depending on the length of the methylene chain.
Keywords: diamidine; fluorescence; dicarboxylic acid

当研究室では、テトラフェニルエチレン骨格を有するジアミジン **1b** がジカルボン酸 **2c-2h** (n=3-8)と安定な会合体を形成し、DMSO-MeCN 混合溶媒中で、青色の凝集誘起発光を示すことを報告している[1]。本研究では、**1b** よりも 2 つのアミジノ基間の間隔が大きなジアミジンとして、π共役を拡張したナフタレン置換のジアミジン **1a** を合成し、種々のメチレン鎖長のジカルボン酸の認識について検討した。ジアミジン **1a** は DMSO-MeCN(1:3)混合溶媒中でほとんど蛍光発光を示さなかったが、ジカルボン酸 **2** と混合したところ、メチレン鎖長が 5-9 の **2e-2i** の場合は 470 nm 付近を極大とする水色、メチレン鎖長 10 の **2j** では 450 nm 付近を極大とする青色の蛍光発光を示し、**1b** よりも鎖長の長いジカルボン酸を認識することが明らかになった。



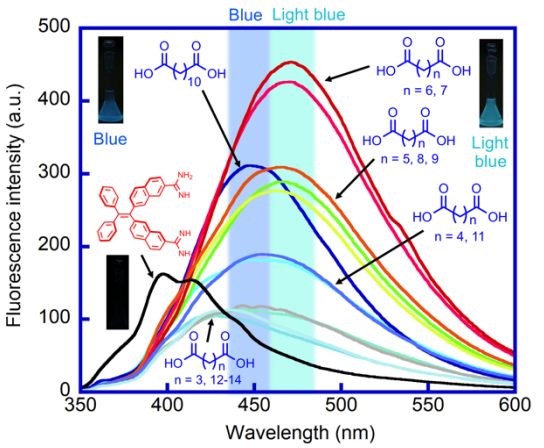


Figure 1. ジアミジン **1a** と種々のカルボン酸との混合溶液の蛍光スペクトル(DMSO:MeCN=1:3, λ_{ex} = 326 nm)

1) T. Kusukawa *et al.*, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1395.

© The Chemical Society of Japan

両親媒性分子の過渡的な生成に基づく化学反応サイクルの構築

（東工大生命理工）○中川 優芽・森 未妃・佐藤 浩平・金原 数

Development of a chemical reaction cycle based on the transient generation of amphiphiles

(*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*)○Yume Nakagawa, Miki Mori, Kohei Sato, Kazushi Kinbara

Biological organisms maintain their homeostasis through the continuous conversion of nutrients into various chemical species via a complex network of chemical reactions. Inspired by such sophisticated systems, numerous attempts have been made to establish life-like chemical reaction systems using synthetic molecules, with an expectation to assess the origin of life based on chemical evolution.[1] Previous studies demonstrated that the formation of dissipative assemblies through chemical reactions is a key to controlling the out-of-equilibrium states in a highly precise manner.

Meanwhile, our research group has developed amphiphiles that consist of hydrophilic oligo(ethylene glycol) chains and hydrophobic units, and reported their self-assembly under aqueous environments.[2,3] Taking advantage of the molecular designs established in these researches, here we newly developed an artificial chemical reaction system based on the transient generation of amphiphilic molecules using a transition metal catalyst. Details of the physicochemical properties of building blocks and their time-dependent formation will be presented at the conference.

Keywords : Systems chemistry; Amphiphilic molecules; Transition metal catalyst

生物は、外部から取り入れた栄養を化学反応によって様々な物質へと変換し、絶えず変化を繰り返すことで、その恒常性を維持している。これはあらゆる生命の根幹を担う現象であり、同様のシステムを人工系で構築することで、化学進化に基づいた生命の起源に迫ろうとする試みが近年活発に行われている[1]。このようなシステム構築の鍵となるのが、化学反応を通じた非平衡状態の厳密な制御であり、特に自己集合体の過渡的な形成が重要であると言われている。

一方、我々の研究グループでは、親水性のオリゴエチレングリコール鎖に疎水性部位を導入した両親媒性分子が、水中で自己集合することを報告している[2,3]。そこで本研究では、遷移金属触媒を用いて、水中における両親媒性分子の生成を過渡的に制御することで、生命に類似した化学反応サイクルの構築を試みた。本発表では特に、ビルディングブロック分子の物性と、反応時間に伴う生成物の変化について報告する。

1) G. Ashkenasy, T. M. Hermans, S. Otto, A. F. Taylor, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2543–2254.
2) N. Sadhukhan, T. Muraoka, D. Abe, Y. Sasanuma, D. R. G. Subekti, K. Kinbara, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1055–1057.
3) N. Sadhukhan, T. Muraoka, M. Ui, S. Nagatoishi, K. Tsumoto, K. Kinbara, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8457–8460.

© The Chemical Society of Japan

多数のアミド基をもつシクロデキストリン誘導体による水溶液中でのアニオン認識

（筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]）○奥林 拓海[1]・中村 貴志[2]

Anion Recognition in Aqueous Solution by Cyclodextrin Derivatives Bearing Multiple Amide Groups ([1]*School of Science and Engineering*, *University of Tsukuba*, [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences*, *University of Tsukuba*) ○Takumi Okubayashi,[1] Takashi Nakamura[2]

A cyclodextrin derivative possessing amide groups directly attached to 5 position of each pyranose ring recognizes an anion by hydrogen bonds with the multiple amide groups.[1–3)] It is expected that a proper design of amide substituents realizes the anion recognition even in a competing solvent. We examined electron-deficient amide substituents, and obtained amide cyclodextrin derivative $\mathbf{1}^{7+}$ bearing an *N*-methyl pyridinium group as a trifluoromethanesulfonate salt. $\mathbf{1}(OTf)_7$ interacted with anionic species such as phosphates in aqueous solution, and it was found that $\mathbf{1}(OTf)_7$ formed a 1:1 complex with phenylphosphonate selectively.

Keywords : Molecular Recognition; Amide Group; Cyclodextrin; Supramolecule; Hydrogen Bond

各ピラノース環の 5 位に直接結合したアミド基をもつシクロデキストリン誘導体は、多数のアミド基の多点水素結合でアニオンを認識する [1–3)]。アミド置換基の適切な設計により、競争的にはたらく溶媒中でもアニオン認識能の発現が期待される。我々は、電子不足なアミド置換基について検討し、*N*-メチルピリジニウム基を導入したアミドシクロデキストリン誘導体 $\mathbf{1}^{7+}$をトリフルオロメタンスルホン酸塩として得た。$\mathbf{1}(OTf)_7$ はリン酸などのアニオン種と水溶液中で相互作用し、特にフェニルリン酸イオンと選択的に 1:1 複合体を形成することが明らかとなった。

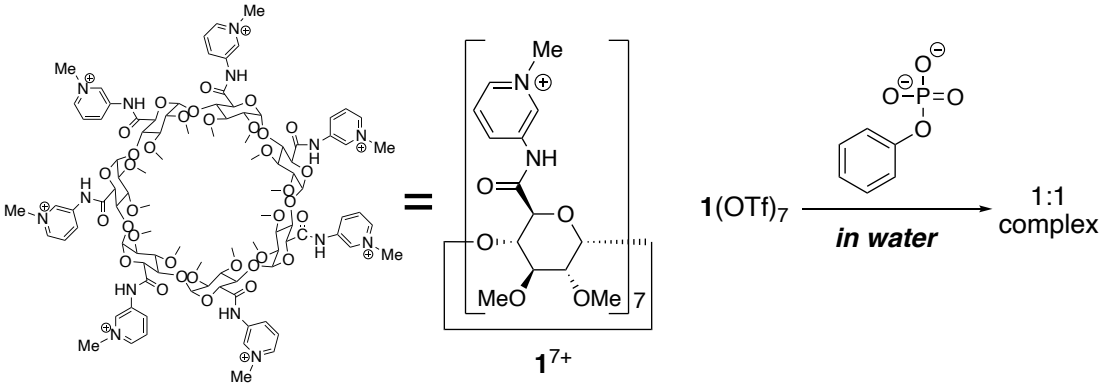


Figure. Structure of amide cyclodextrin derivative $\mathbf{1}^{7+}$ and its anion recognition in water

1) T. Nakamura, S. Yonemura, T. Nabeshima, *Chem. Commun*. **2019**, *55*, 3872.
2) S. Yonemura, T. Nakamura, T. Nabeshima, *Chem. Lett*. **2020**, *49,* 493.
3) T. Nakamura, S. Yonemura, S. Akatsuka, T. Nabeshima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3080.

© The Chemical Society of Japan

カチオン-π 相互作用による α,β-不飽和イミニウム塩の選択的固相 [2+2] 光付加環化反応

（お茶女大院人間文化創成科学）○本田 悠佳・山田 眞二
Selective [2+2] photodimerization of α, β-unsaturated iminium salts controlled by cation-π interaction in solid-state. (*Graduate School of Humanities and Sciences,* Ochanomizu univ.) ○Yuka Honda; Shinji Yamada

Controlling the selectivity of [2+2] photodimerization of asymmetric alkenes has received considerable attention because 4 possible isomeric dimers are generally produced. In our laboratory, we have achieved stereoselective [2+2] photodimerization controlled by cation-π interaction. In this study, we investigated selective [2+2] photodimerization of α, β-unsaturated iminium salts in solid-state controlled by cation-π interaction.

The X-ray crystal structures for iminium salt **1** showed a head-to-tail arrangement through cation–πinteractions between the two neighboring molecules. In solid-state, the irradiation of iminium salts **1** with a 250W high pressure mercury lamp for 3h afforded (*Z*)-**1** as the major product with syn and anti head-to-tail dimers. The dimers were hydrolyzed with 1.0 M HCl and their structure were determined by X-ray analysis.

Keywords : Cation-π interaction; [2+2] photodimerization; Iminium salt; Solid-state reaction; Stereoselective reaction.

二分子の非対称アルケンの［2+2］光付加環化反応では、生成可能な光二量体の異性体は四種類あり、生成物の選択性の制御が課題である。当研究室ではカチオン-π 相互作用を利用することで、立体選択的な［2+2］光反応を達成している [1)]。本研究では、α,β-不飽和イミニウム塩を基質とする固相［2+2］光付加環化反応において、カチオン-π 相互作用が位置および立体選択性を制御できるか検討した。

1 の結晶について、X線結晶構造解析により配列を確認したところ、カチオン-π 相互作用により、head-to-tail 型の配列を取っていた(Figure 1)。二分子間の C=C 二重結合は平行であり距離が 3.59 Å であることから Schmidt 則を満たしている。**1** の結晶に 250W 高圧水銀ランプを用いて光照射を行った(Scheme 1)。主生成物として異性体(*Z*)-**1** が得られ、その他に二量体 syn-HT 体 **2**、anti-HT 体 **3** が生成した。得られた二量体は 1.0M HCl で加水分解し分離後、X 線結晶構造解析により構造を決定した。

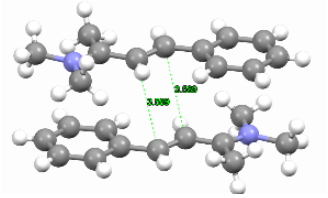
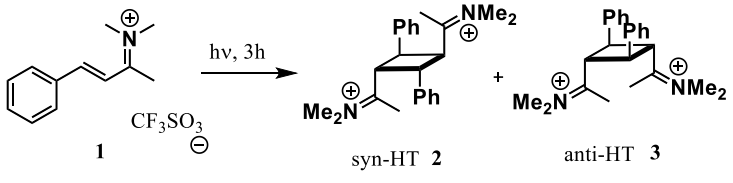


Figure 1. Crystal structure of **1.**



Scheme 1. Photochemical reactions of iminium salt **1**.

1) S. Yamada, *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 11353-11432.

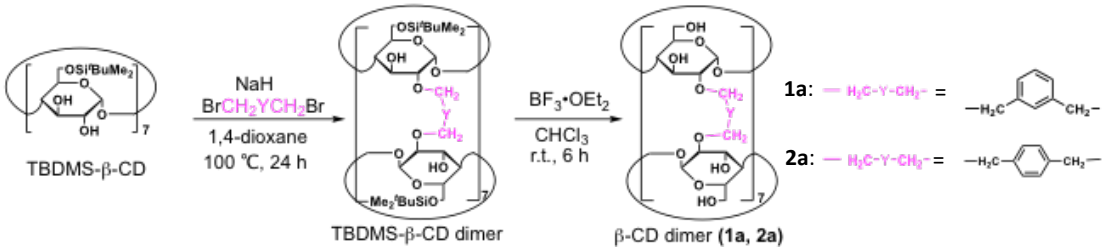
© The Chemical Society of Japan

マルチリンカーをもつ *β*-シクロデキストリン二量体の分子認識能に及ぼすリンカーの効果

（阪大院工）○山本康平・重光孟・木田敏之
Effect of the linkers on the molecular recognition ability of *β*-cyclodextrin dimers with multi-linkers (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kohei Yamamoto, Hajime Shigemitsu, Toshiyuki Kida

Cyclodextrin (CD) forms inclusion complexes with various guests in water and organic solvents. Recently, we synthesized a novel β-CD dimer by a reaction of heptakis(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl)-β-CD (TBDMS-β-CD) with aromatic linkers followed by the removal of TBDMS groups, and found that it has higher inclusion ability towards *cis*-fatty acid esters over the corresponding *trans*-isomers. This inclusion selectivity may be due to the better fit of the inclusion space formed by *m*-xylylene-linked β-CD dimer to molecular structures of *cis*-fatty acid esters. In this study, we synthesized β-CD dimers linked with various aromatic linkers such as *p*-xylylene linkers, and examined the effect of the linker on the inclusion ability towards long-chain unsaturated fatty acid esters. The *p*-xylylene-linked β-CD dimer showed selective inclusion ability towards *trans*-fatty acid esters in contrast to the *m*-xylylene-linked β-CD dimer.
Keywords : β-cyclodextrin; dimer; aromatic linker; molecular recognition; long-chain unsaturated fatty acid esters

最近我々は、6 位を *tert*-ブチルジメチルシリル (TBDMS) 基で修飾した β-シクロデキストリンを 7 つの *m*-キシリレンリンカーで連結した β-CD 二量体を簡便に合成することに成功し、ここから TBDMS 基を脱離させた β-CD 二量体 **(1a)** はシス型の長鎖不飽和脂肪酸エステルに対して選択的な包接能を示すことを見出した [1]。**1a** の包接空間がシス型の不飽和脂肪酸の分子構造により適合しているため、このような選択性が発現したと考えられる。本研究では、*p*-キシリレンなどの種々の芳香族リンカーで連結した β-CD 二量体を合成し、リンカーの構造が長鎖不飽和脂肪酸エステルに対する包接能に及ぼす効果について検討を行った。*p*-キシリレンリンカーで連結された β-CD 二量体 **(2a)** は、**1a** とは逆にシス型のオレイン酸メチルよりもトランス型のエライジン酸メチルに対して選択的な包接能を示すことがわかった (トランス/シス選択性=約 4 倍)。



Scheme1. Synthesis of β-CD dimers.

1) C. Kogame-Asahara, S. Ito, H. Iguchi, A. Kazama, H. Shigemitsu, T. Kida, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 1353.

© The Chemical Society of Japan

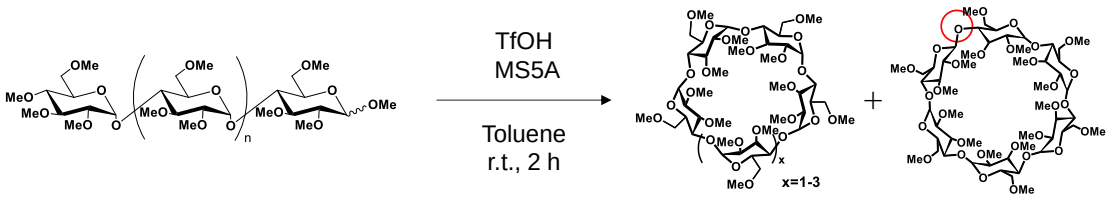
修飾アミロースからの種々の環状オリゴ糖の簡便合成

（阪大院工）○小雲　慎二郎・紀平　諒・重光　孟・木田　敏之
Facile synthesis of various cyclic oligosaccharides from modified amylose (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Shinjiro Ogumo, Ryo Kihira, Hajime Shigemitsu, Toshiyuki Kida

The synthesis and utilization of cyclic oligosaccharides have been actively studied because of their excellent environmental and biological compatibility as well as their ability to act as host molecules. Cyclodextrins (CDs) are mainly synthesized from amylose by enzymatic reactions. However, it is difficult to selectively synthesize and isolate CDs with ring sizes other than α-, β-, and γ-CD. For example, the chemical synthesis of CD-5, which consists of five glucose units, requires more than twenty reaction steps. In this study, we examined the facile synthesis of various cyclic maltooligosaccharides including CD-5 by the hydrolysis of modified amylose followed by the cyclization of the resulting oligosaccharides.

Keywords : amylose, cyclic maltooligosaccharide, cyclodextrin, inclusion ability, glucoside bond

環状オリゴ糖は、環境や生体に対して優れた適合性をもち、その空孔を利用してホスト分子として働くことができるため、それらの合成と利用に関する研究が活発に行われてきた。特にグルコースからなるシクロデキストリン (CD) の研究が精力的に行われてきた。CD はその疎水性空孔を利用して、水中や有機溶媒中でゲスト分子を取り込むことができる。特に、グルコース単位が 6,7,8 であるα, β, γ-CD が学術的・工業的に広く利用されており、酵素合成により生産されてきた[1]。その一方で、α, β, γ-CD 以外の特定の環サイズを有する CD に関しては、酵素による選択的合成は困難であり、化学的な合成に関する報告も少ない。本研究では、メチル化アミロースから、一段階でグルコースユニットが 5 個のメチル化シクロデキストリンとβ-1,4 グルコシド結合をもつメチル化シクロデキストリン (6 mer) を合成することに成功した。また、ベンジル化アミロースからベンジル化環状マルトオリゴ糖を経る種々の未修飾環状オリゴ糖の合成についても検討したので報告する。



メチル化アミロース　　メチル化シクロデキストリン

1)　J. Lee, K. Choi, J. Choi, Y. Lee, I. Kwon, J. Yu, *Enzyme Microb. Technol.* **1992**, *14*, 1017

© The Chemical Society of Japan

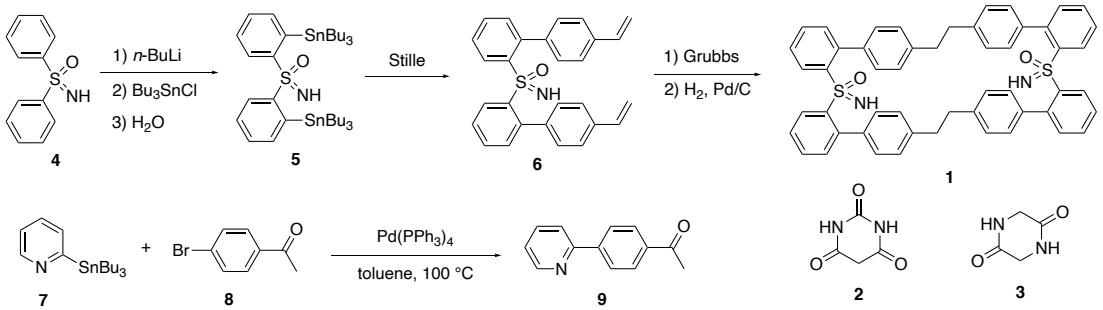
大環状スルホキシイミンの合成と分子認識能

（神奈川大院理）○真下 睦生・木原 伸浩
Synthesis and Molecular Recognition of Macrocyclic Sulfoximine (Graduate School of Science, Kanagawa University) ○Mutsuki Mashita, Nobuhiro Kihara

Because of planar orientation of N-H and S=O bonds, sulfoximine is expected to form dimer with amide by complementary hydrogen bonding. Since the hydrogen bonding of sulfoximine is calculated to be weak, macrocyclic compound **1** containing two sulfoximine moieties was designed as the selective receptor for cyclic amides such as barbiturate **2** and diketopiperazine **3**. *o*-Lithiation of diphenylsulfoximine **4** followed by stannylaion gave *o*-stannylated sulfoximine **5**. It is expected that **1** can be synthesized by the Stille reaction of **5** to give **6** followed by olefin metathesis reaction. However, Stille reaction of **7** with 4-bromostyrene gave a complex mixture. Thus, Stille reaction of **7** with **8** was carried out. When $Pd(PPh_3)_4$ was used as the catalyst, **9** was obtained in 93 % yield. Synthesis of **1** using this Stille reaction condition is in progress.

Keywords : *hydrogen bonding; molecular recognition; amide; sulfoximine*

スルホキシイミンはアミドと同様に平面状に N-H 結合と S=O 結合を配置することができ、アミドと相補的な水素結合を形成すると期待できる。しかし、分子軌道法からスルホキシイミンの水素結合は弱いことが予想された。そこで、スルホキシイミンを２つ含む大環状化合物 **1** でスルホキシイミンの水素結合を二重に働かせ、バルビツール酸 **2** やジケトピペラジン **3** を選択的に認識することを検討した。ジフェニルスルホキシイミン **4** を *o*-リチオ化し、スズ化することで、*o*-スズ化体 **5** を得た。**5** の Stille 反応で **6** が得られれば、そのオレフィンメタセシス反応で **1** が得られると期待できる。**7** と 4-ブロモスチレンとの Stille 反応は複雑な混合物を与えたので、**8** との Stille 反応を検討したところ、$Pd(PPh_3)_4$ を触媒として用いることで収率 93 %で **9** が得られた。現在、この反応条件で **5** から **6** を合成し、**1** へ誘導することを検討している。



© The Chemical Society of Japan

キラルな長鎖アルコキシ基を持つアリール基が固定されたグラファイト表面の作成とそのキラル分子認識

(明大院理工[1]・明大理工[2]) ○坂井 虹太[1]・田原 一邦[2]

Production of a Graphite Surface Grafted with the Aryl Group Having a Chiral Long Alkoxy Group and Its Chiral Molecular Recognition Ability ([1]*Graduate School of Science and Technology, Meiji University*, [2]*School of Science and Technology, Meiji University*) ○Kota Sakai,[1] Kazukuni Tahara[2]

Chirality recognition of organic molecules at solid surfaces has been intensively investigated because of the perspective applications for chiral sensors and asymmetric catalysts. A scanning tunneling microscope (STM) is a powerful tool to vitalize such chiral events with molecular-level resolution. Here, we designed and synthesized an aryl diazonium salt having a chiral long alkoxy chain, which was used for the grafting of graphite through the aryl radical generation by electrochemical reduction. Raman spectrum of the functionalized surface confirms the appearance of a D-band, which is attributed to the generation of defects (sp^3 carbons in the graphite surface). STM observation revealed that there are many bright dots corresponding to grafted aryl groups on the graphite surface. We finally investigated the effect of the chiral aryl units on the supramolecular chirality in the self-assembly of a dehydrobenzo[12]annulene derivative at the liquid/(functionalized graphite) interfaces by means of STM.

Keywords : Chirality; Aryl diazonium Salt; Dehydrobenzo[12]annulene; Grafting; Scanning Tunneling Microscopy

近年、キラルセンサーや不斉触媒への応用を目的として、固体表面での有機分子のキラリティー認識に関する研究が、分子レベルの分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡 (STM) を観測ツールとして、盛んに行われている。

今回我々は、キラルな長鎖アルコキシ基を持つアリールジアゾニウム塩を設計・合成し、それを電気化学的に還元することにより発生させたアリールラジカルの炭素表面への付加反応を用いて、キラルなアリール基が共有結合で固定したグラファイト表面を作成した。修飾表面のラマンスペクトルから、付加により生じた欠陥に起因する D バンドが観測された。また、STM による観測から、付加したアリール基に相当する光点が多数確認された。この修飾表面と有機溶媒の界面において、デヒドロベンゾ[12]アヌレン（DBA）誘導体が作る自己集合構造を STM により観測し、表面に導入したキラルなアリール基が DBA の超分子キラリティーに影響するか調査した。

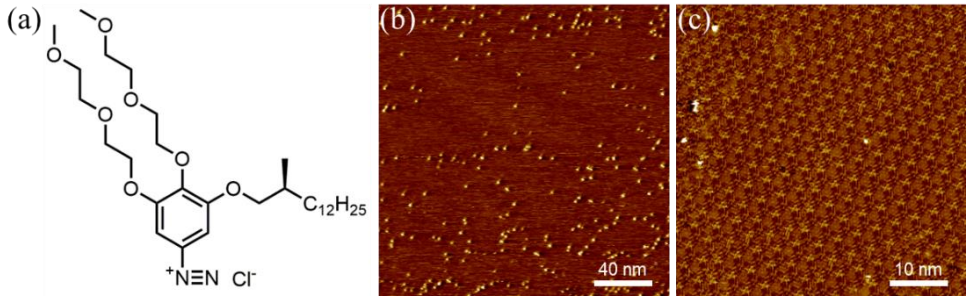


図. (a) 設計・合成したアリールジアゾニウム塩の化学式。(b) 修飾表面の STM 画像。(c) 修飾表面上での DBA 誘導体の自己集合構造の STM 画像。

© The Chemical Society of Japan

p-tert-ブチルスルフィニルカリックス[4]アレーンの部分構造を有する直鎖型キラルホストの合成と光学分割

（東北大学大学院　工学研究科）○坂本 篤哉・Budiutama Gekko ・高山 義弘・諸橋 直弥・服部 徹太郎

Synthesis and optical resolution of an open-chain type chiral host having a partial structure of *p-tert*-butylsulfinylcalix[4]arene (*Graduate School of Engineering, Tohoku University*)

○ Astuya Sakamoto, Gekko Patria Budiutama, Yoshihiro Takayama, Naoya Morohashi, Tetsutaro Hattori

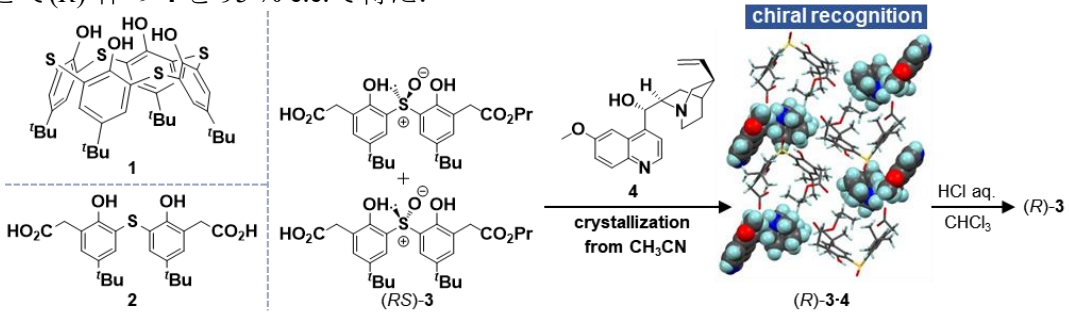
The development of porous materials that can easily separate organic molecules is an important issue that can directly reduce the cost and environmental load of the separation process. We have been studying a method to separate organic molecules by using crystals of calixarenes (e.g. **1**).[1] However, there is an upper limit to the size of guests that can be collected in the internal cavity of cyclic calixarenes. Recently, we previously reported the selective inclusion of amine isomers by using the crystals of open-chain type host molecules having a partial structure of thiacalixarenes.[2] In this study, we synthesized and optically resolved a chiral linear host **3** for further application to chiral recognition.

The epithio linkage of linear dicarboxylic acid **2** was oxidized, followed by acid-catalyzed monoesterification to give the host (*RS*)-**3**. When (*RS*)-**3** was recrystallized with quinidine **4** from acetonitrile, crystals of one of the diastereomeric salts were selectively obtained, suggesting a high chiral recognition ability of crystals of **3**. Furthermore, (*R*)-**3** was obtained with 95 % e.e. by double decomplexation of this salt with aqueous HCl.

Keywords : Calixarene, Optical resolution, Chiral host, Molecular crystals

有機分子を簡便に分離可能な多孔性固体材料の開発は，分離プロセスにおけるコストや環境負荷の低減に直結する重要な課題である．我々は，カリックスアレーン類(e.g. **1**)の結晶を用いた有機分子捕集法に関する研究を行っている[1]．しかし，環状のカリックスアレーンではその内部空孔に捕集可能なゲストのサイズに上限がある．最近，チアカリックスアレーンの部分構造を有する直鎖型ホスト **2** を開発し，その結晶を用いたアミン類異性体の分離に成功している[2]．本研究ではさらに不斉認識への応用を志向し，キラルな直鎖型ホストの合成および光学分割を行った．

直鎖型ジカルボン酸 **2** の硫黄架橋を酸化し，続いて酸触媒条件下でモノエステル化させることでラセミ体のホスト **3** を得た．これをアセトニトリル中でキニジン **4** と再結晶させたところ，一方のジアステレオマー塩の結晶が選択的に得られたことから，**4** の結晶の高い不斉認識能が示唆された．さらに，この塩を塩酸により複分解することで(*R*)-体の **4** を 95 % e.e.で得た．



1) N. Morohashi, T. Hattori, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2018**, *90*, 261.
2) I. Miyoshi, H. Sonehara, J. Ogihara, T. Matsumoto, N. Morohashi, T. Hattori, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 7046.

© The Chemical Society of Japan

テトラオキサカリックス[4]アレーン誘導体の合成と結晶構造及び包接現象の調査

（芝浦工大院理工）○石田　裕己・臼井　大智・堀　顕子

Synthesis of tetraoxacalix[4]arene derivatives and investigation of their crystal structures and molecular encapsulate phenomena (*Graduate School of Engineering and science, Shibaura institute of technology*) ○Yuki Ishida, Tomohiro Usui, Akiko Hori,

Calix[4]arene is well known to be a host molecule. It can be chemically modified and the corresponding variety of substituents have been reported. Fluoroaromatic rings interact with molecules having a negative quadrupole moment. This is because the ring center of the fluoroaromatic rings is electron deficient due to the electron withdrawing nature of the fluorine. In this study, calix[4]arene derivatives, *e.g.* different structural isomers and fluorinated compounds, were synthesized. The compounds were identified by NMR and GC-MS studies, and their crystal structures and molecular encapsulate phenomena were investigated. To investigate the molecular encapsulate phenomenon, vapor adsorption measurements were performed. Benzene and hexafluorobenzene were used as adsorbents for vapor adsorption. Clear adsorption behavior based on the quadrupole moment was observed.
Keywords : tetraoxacalix[4]arene, Fluorine, Crystal structures, Adsorption/desorption, NMR

カリックス[4]アレーンはホスト分子として知られており、化学修飾しやすいことから様々な置換基を導入したものがこれまでに報告されている。当研究室では電子不足なフッ素環が負の四重極を持つ分子と相互作用することを報告している[1]。本研究では、カリックス[4]アレーンの置換位置を変えたものやフッ素環を導入した環状分子 **1-4** の合成を行った。化合物の同定は各種 NMR 及び GC-MS から行った。また、単結晶 X 線構造解析から多形結晶の生成と **3**･C_6F_6 の共結晶の構造を明らかにした。包接現象の調査としてベンゼンとヘキサフルオロベンゼンを用いた蒸気吸着測定を行ったところ、明確な四重極モーメントに基づく吸着挙動が観察された。

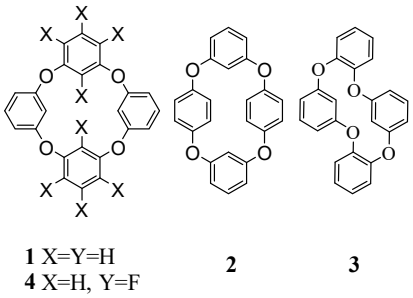


図 1.　化合物 **1-4** の分子構造

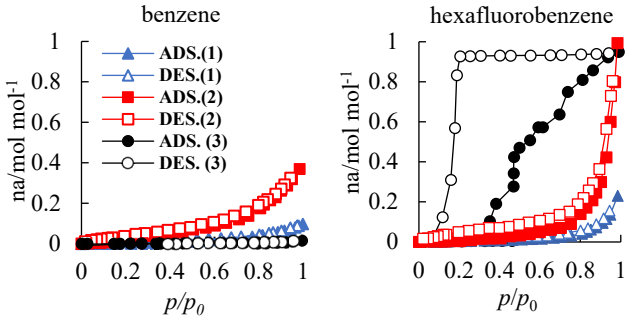


図 2. **1-3** の蒸気吸着

1) Y. Ikumura, *et. al*., *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 5051

© The Chemical Society of Japan

酸化還元応答性大環状クラウンエーテルを有するロタキサンの合成と性質

（信州大理）○壁谷 菜月・太田 哲

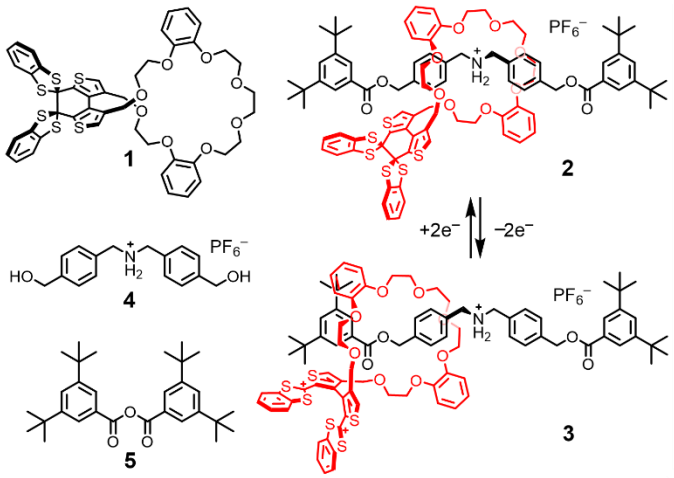
Synthesis and Properties of a Rotaxane Containing a Redox-responsive Macrocyclic Crown Ether (*Fac. Sci., Shinshu Univ.*) ○Natsuki Kabeya, Akira Ohta

Previously, we studied a macrocyclic crown ether **1** composed of a bis(1,3-benzodithiole)-type redox system as a redox-responsive site. In the present work, we have designed and synthesized a redox-responsive rotaxane **2** which consists of the macrocycle **1** and an axle molecule containing a secondary ammonium cationic site. It is expected that the translational motion of the ring on the axle can be controlled by the change in the size of the crown ether ring upon redox reactions. Rotaxane **2** was synthesized by an end-capping method in which both ends of a pseudo-rotaxane prepared from **1** and an axle component **4** were capped by esterification with acid anhydride **5** in the presence of Bu_3P. It was suggested that the crown ether ring of **2** is located at the ammonium cation site of the axle unit by ^{1}H NMR and NOESY spectra. The cyclic voltammogram of **2** indicated that the redox reaction of the ring unit undergoes reversibly. Oxidation of **2** with 2 equivalents of $(4\text{-}BrC_6H_4)_3N^{+\bullet}SbCl_6^-$ gave the corresponding oxidized form **3** in 88% yield.

Keywords: Rotaxane; Redox-responsive Host; Macrocyclic Compound; Crown Ether; Secondary Ammonium Cation

以前我々は、酸化還元応答部位としてビス(1,3-ベンゾジチオール)型酸化還元対をもつ大環状クラウンエーテル **1** の研究を行った。今回はこの環状分子と第 2 級アンモニウムカチオン部位を有する軸状分子からなるロタキサン **2** を設計、合成し、その性質を調査した。**2** では、酸化還元に伴う環状分子の空孔径の変化によって、軸上における環の並進運動を制御できると期待される。

ロタキサン **2** は、環状分子 **1** と軸状分子 **4** から生成した擬ロタキサンの両末端を、Bu_3P 存在下、酸無水物 **5** でエステル化して封止する方法によって合成した。^{1}H NMR スペクトルおよび NOESY スペクトルより、**2** の環状分子は軸のアンモニウムカチオン部位に局在することが示唆された。**2** のサイクリックボルタモグラムは環状分子の酸化還元反応が可逆的に進行することを示唆した。また、2 当量のアミニウム塩 $(4\text{-}BrC_6H_4)_3N^{+\bullet}SbCl_6^-$ を用いて **2** を酸化すると、対応する酸化体 **3** が収率 88%で得られた。



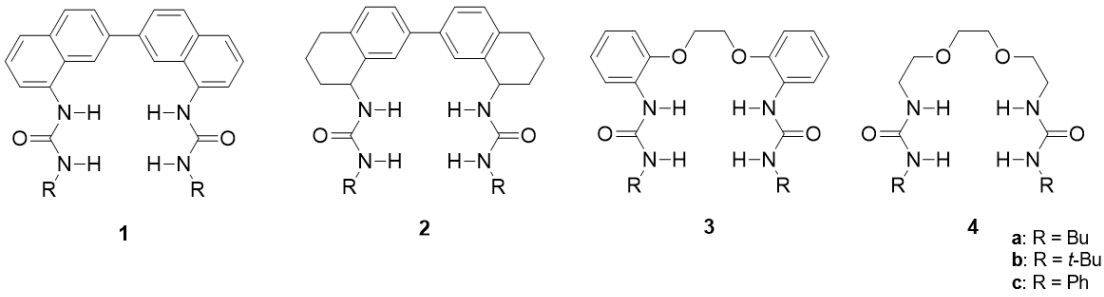
© The Chemical Society of Japan

高い溶解性と Cl^-選択性を持つアニオンレセプターの合成

（山形大理）○三室 翼・近藤 慎一
Synthesis of Anion Receptor with High Solubility and Chloride Selectivity (*Yamagata Univ.*)
○Tsubasa Mimuro, Shin-ichi Kondo

The removal of anions has recently been required for not only medicinal and environmental, but also industrial applications such as electronic devices. We previously reported that 2,2'-binaphthalene-based receptor **1** shows selective and potent binding ability for chloride[1]. However, the solubility of the receptor **1** in common organic solvents is very poor indicating limitation of industrial applications. To improve these difficulties, we now designed octahydro-2,2'-binaphthyl derivatives **2** having more bulky alkyl rings to prevent π- π stacking. In addition, oligo-ether linked receptors **3** and **4** with flexible skeleton have also been reported. Receptors **2**, **3** and **4** showed higher solubility than **1** as expected. In particular, the solubilities of **2** in toluene, **3** in 2-butanone, and **4** in chloroform were higher than in other solvents, respectively.
Keywords : anion receptor; solubility; bis urea; selectivity; flexibility

アニオンの除去は、生体や環境だけでなく、電子デバイスなどの工業的な用途においても近年必要とされている。我々は以前に 2,2′-ビナフタレンを基本骨格としたレセプター**1** が、Cl^-に対し、選択的かつ強力に結合するレセプターであることを報告している。しかしながら、このレセプター**1** は一般的な有機溶媒への溶解度が低く、工業的な応用が困難であるという問題点があった。本研究では、この問題点の改善のために、かさ高いアルキル環を有し、ジアステレオ混合物となるオクタヒドロ-2,2′-ビナフチル誘導体 **2** と、比較的柔軟な骨格で自由度の高いエーテルリンカーを有するレセプター**3** ならびに **4** を設計し、それぞれ合成した。レセプター**2**–**4** は予想の通り、**1** よりも高い溶解度を示し、特に工業的に好まれるトルエンに対して **2** が、2-ブタノンに対して **3** が、汎用有機溶媒であるクロロホルムに対して **4** が、高い溶解性を示す傾向にあることが分かった。本発表ではそれぞれのアニオンに対する会合能についても詳細に論じる。



1) S. Kondo et al. *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 943-950.

© The Chemical Society of Japan

置換フェニルピレン誘導体の凝集状態における高効率発光

（横浜国大院理工）○西本 千華・伊藤 傑

Highly efficient luminescence of substituted phenylpyrene derivatives in aggregation states (*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*) ○ Chika Nishimoto, Suguru Ito

Pyrene exhibits monomer emission when isolated in dilute solution and excimer emission when the molecules are in close proximity to each other in the aggregated or crystalline state. Herein, we have found that 1-anisyl-substituted pyrene derivatives **1a**–**c** exhibited blue-green emission with higher fluorescence quantum yields in the crystalline and molten states compared with crystals of non-substituted pyrene. Moreover, pyrene-based molecular liquid **2a** showing blue-green emission in good fluorescence quantum yield was obtained by changing the methoxy group of the anisyl group to an ethylene glycol chain.
Keywords : Pyrene Derivatives; Solid-state Luminescence; Anisyl Group; Ethylene Glycol Chain; Molecular Liquid

ピレンは、希薄溶液中で孤立した状態ではモノマー発光、分子同士が近接した凝集状態や結晶状態ではエキシマー発光を示す[1]。結晶状態のピレンの蛍光量子収率（Φ_F）は、0.68 と報告されている[2]。今回、1 位にアニシル基を置換したピレン誘導体 **1a**–**c** が、結晶性の固体状態でいずれも青緑色（λ_{em} = 445–462 nm）に発光し、*m*-アニシル体 **1b** および *p*-アニシル体 **1c** では固体状態としては特に高い Φ_F（0.93）を示すことを見出した（Figure 1a）。誘導体 **1a**–**c** はいずれも、加熱融解後に室温まで冷却した非晶質状態においても高い Φ_F（0.84）で青緑色（λ_{em} = 458–477 nm）に発光した。メトキシ基をエチレングリコール鎖に変更した誘導体を合成したところ、*o*-体 **2a** は室温下で液体であり、良好な Φ_F（0.76）で青緑色（λ_{em} = 454 nm）に発光した（Figure 1b）。

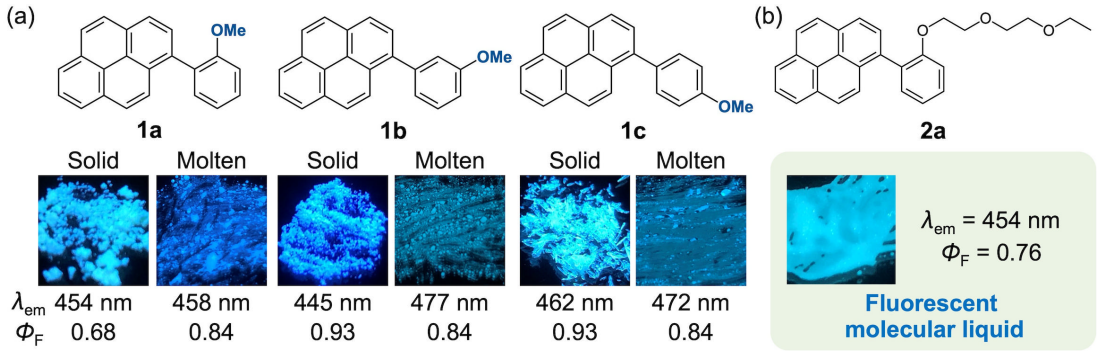


Figure 1. (a) Emission of **1a**–**c** in solid and molten states. (b) Liquid-state emission of **2a**.

References

1) F. M. Winnik, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 587.
2) R. Katoh, K. Suzuki, A. Furube, M. Kotani, K. Tokumaru, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 2961.

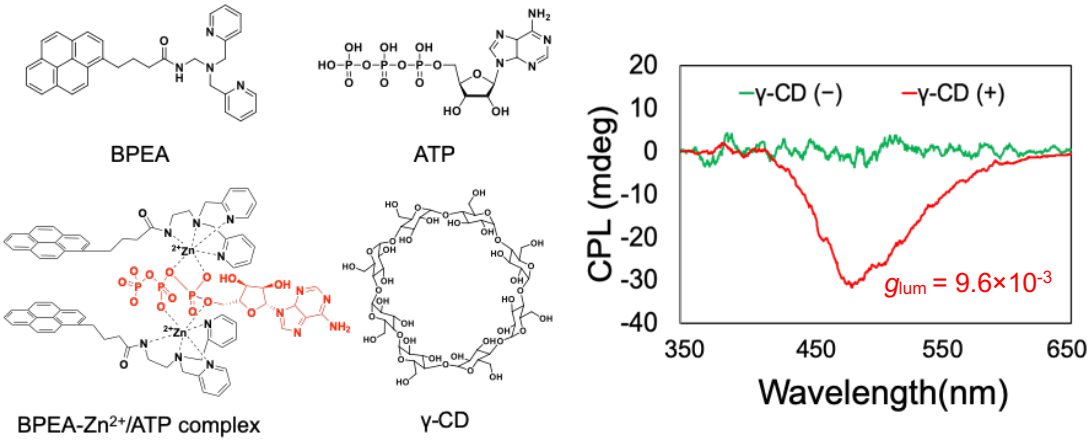
© The Chemical Society of Japan

ATP の CPL センシングを指向した超分子複合体の開発

（阪大院工）○宮本　啓史・重光　孟・山田　慎太郎・森　直・木田　敏之
Development of supramolecular complexes directing for CPL sensing of ATP (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)○Satoshi Miyamoto, Hajime Shigemitsu, Shintaro Yamada, Tadashi Mori, Toshiyuki Kida

Circularly polarized luminescence (CPL) has attracted much attention due to its potential applications in various fields such as 3D display, security printing, and biosensing. Therefore materials exhibiting CPL with high brightness and anisotropy are required. CPL includes the information of light rotation direction, which can lead to precise molecular sensing and chiral recognition. However, few examples of CPL sensing have been reported. In this study, we succeeded in sensing ATP, ADP, and AMP using a BPEA-Zn^{2+}/ATP complex and γ-CD.
Keywords : Circularly Polarized Luminescence; Biomolecular Recognition; Host-guest complex; Sensing; Cyclodextrin

円偏光発光 (CPL)は、3D ディスプレイ、セキュリティープリンティング、バイオセンシングなどの様々な分野への応用が期待されており、高輝度かつ高異方性の CPL を示す材料が求められている。CPL には光の回転方向の情報が含まれるため、従来よりも精密な分子センシングへの応用が期待されるが、その報告例は少ない。本研究ではピレン修飾 *N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine-Zn^{2+} (BPEA-Zn^{2+})と γ-CD を利用することで ATP の CPL センシングに成功した。2 つの BPEA-Zn^{2+}は ATP のリン酸部位と結合して 2:1 の BPEA-Zn^{2+}/ATP 錯体を形成し、エキシマー発光を示すことが知られている [1]。この錯体だけでは CPL は観測されなかったが、γ-CD の存在下では比較的 g_{lum} 値の大きな CPL が観測された(g_{lum}= 9.6×10^{-3})。これは BPEA-Zn^{2+}/ATP 錯体のピレン部位が γ-CD 空孔内に包接されたことが要因である。さらに本系ではリン酸結合数が異なる ADP, AMP で異なる CPL を示すことがわかった。



1) Q. Xu *et al*, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 47788.

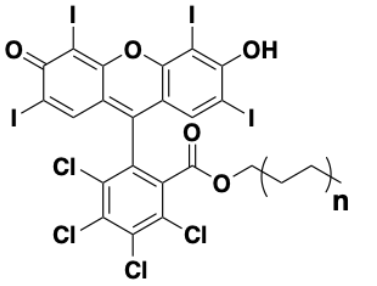
© The Chemical Society of Japan

ローズベンガル分子の自己集合による超分子ナノシートの創成と機能

（阪大院工）○文野 明日香・重光 孟・木田 敏之
Development and functions of supramolecular nanosheets formed by self-assembly of rose bengal molecules (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Asuka Bunno, Hajime Shigemitsu, Toshiyuki Kida

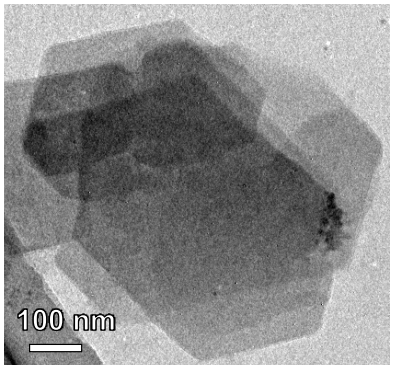
Supramolecular two-dimensional nanomaterials with sheet-like structures formed by non-covalent bonding are one of the most attractive research topics in the field of nanotechnology because of their excellent optoelectronic properties. In particular, nanosheets are expected to be more efficient photocatalysts due to their high specific surface area. However, there are few reports on the catalytic activity of supramolecular nanosheets. In this study, we found that a rose bengal derivative with a long-chain alkyl group (**RB-C18**) self-assembles to form supramolecular nanosheets in water. In this presentation, the photophysical properties and catalytic activity of the supramolecular nanosheets formed by the rose bengal derivative will be reported.
Keywords：Supramolecular Assembly; Nanosheet; Photocatalyst; Rose bengal; Self-assembly

電子的および光学的に優れた特性を有するシート状の超分子二次元ナノ材料は、ナノテクノロジーの分野で近年注目されている研究分野の一つである。光触媒特性を有する超分子ナノシートは高い比表面積を有し、励起子の非局在化が期待できるため、高い効率を示す可能性がある。しかしながら、超分子ナノシートの光触媒能についての報告例はほとんど存在していない。今回、我々はローズベンガルに長鎖アルキル基を修飾した両親媒性の分子 **(RB-C18)** が水中で自己集合することで、超分子ナノシートを形成することを見出した。また、より親水的な **RB-C2** との比較によって単分子とナノシート状態では光触媒機構が異なることを明らかにした。本発表では、ローズベンガル誘導体によって形成される超分子ナノシートの光物性や触媒活性について報告する。



Rose bengal derivatives

n = 0 **RB-C2**
n = 8 **RB-C18**



RB-C18
2D nanosheets

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

多重膜ベシクルの自己集合化と自己生産反応における触媒分子とDNA の影響

(神奈川大院理[1]・広島大院統合生命[2]) ○阿部真也[1]・藤田深里[1]・松尾宗征[2]・鈴木 健太郎[1]・菅原 正[1]

The effect of protic catalyst and DNA on the self-assembling process and self-reproduction dynamics of multilamellar vesicles ([1]*Graduate School of Science, Kanagawa University,* [2] *Graduate School of Science, Hiroshima University*) ○Shinya Abe,[1] Misato Fujita[1], Muneyuki Matsuo[2] , Kentaro Suzuki[1],Tadashi Sugawara[1]

An addition of a precursor of a membrane lipid to a dispersion of a multi-lamella giant vesicle (GV) containing a protic catalyst promoted spontaneous enlargement and division. In this study, we examined the effect of the addition of the catalyst and DNA to the GV membrane on the formation of larger vesicles by dynamic light scattering experiments, and also observed the self-reproduction dynamics of the catalyst-containing GV stained with a fluorescence probe by the fluorescence intensity distribution analysis using confocal macroscopy.

Keywords : multi-lamella giant vesicle, Self-assenbly, self-reproduction dynamics, dynamic light scattering, confocal macroscopy

両親媒性分子**(V)**は、水中および緩衝液中で多重膜ジャイアントベシクル（GV）を形成する。プロトン化されたイミダゾール基をもつ触媒 **(C)**を含む多重膜 GV に、**V** の前駆体である双頭極性分子 **V***を添加することで誘発される GV の自己生産が、光学顕微鏡により観察されている[1)2)]。本研究では、動的光散乱を用いて V のラージベシクル（LV）への自己集合化における C と DNA の影響について検討した。V のみの場合、測定開始 4～5 時間で観測される複数のピークは、8～9 時間後には均一な分布になるが、初めから DNA を添加した場合は、測定開始 4～5 時間後で既に均一な分布を与えた。この結果を参考に、蛍光プローブ(BODIPY-HPC）で膜を染色した GV を用いて、V*の添加に伴う多重膜 GV の自己生産の増加率を、レーザー走査型共焦点顕微鏡により測定した。V*を添加してから 15 時間後に計測した結果、V*を添加しない試料と比べ約 3.3 倍に増加した。

1) K. Takakura, T. Toyota, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8134 (2003)

2) K. Takakura, T. Sugawara, *Langmuir* **20**, 3832 (2004)

© The Chemical Society of Japan

ケージド脂肪酸油滴が作り出すミクロ水流

（神奈川大院理[1]）○山口 汐音[1]・鈴木 健太郎[1]
Micro Water Flow Induced by Oil-droplet of Fatty Oleic Acid Under UV Irradiation ([1]*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Shion Yamaguchi,[1] Kentaro Suzuki[1]

Under UV irradiation,oil-droplet of caged oleic acid (NBO) with a diameter of sub-micrometers which adhered on the hydrophobic glass surface treated with alkylsilylating agent created water-flow in buffered solution (pH 9.2). The appearing flow of which direction was from the photo-irradiated surface of the oil-droplet to the opposite surface could transport the micro particles dispersed in the water phase. The mechanism inducing the flow can be explained by Marangoni effect which was originated from the gradient of the surface tension between photo-irradiated surface with higher surface concentration of photo-generated oleic acid and the opposite surface.

Keywords : Caged Material, Oleic Acid, Water-flow, Marangoni Effect, Surface Tension

ケージドオレイン酸(NBO, Fig. 1a)からなる粒径数十 μm の油滴は、紫外線照射中、正の走光性を示す[1]。これは、光分解反応によるオレイン酸生成効率が、油滴の紫外線照射面とその逆側とで異なることによる油滴表面の表面張力勾配が、一定方向に油滴を動かす水流が生じることで説明される。この油滴を基板上に固定すれば、油滴が自らを動かす代わりに、その周辺に、このスケールでの物質輸送に利用可能な水流を作り出せるものと期待される。

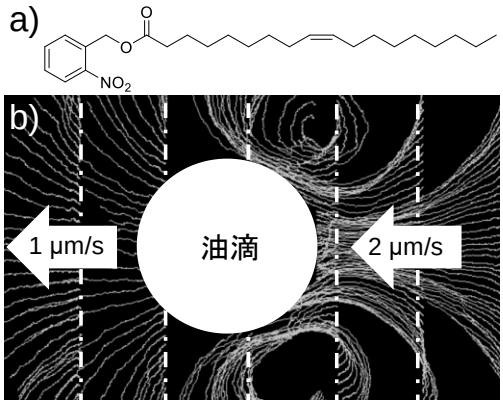


Fig. 1 (a) オレイン酸 2-ニトロベンジル (NBO), (b) PIV 法による油滴周辺の水流の様子。(紙面右方より紫外線照射)

そこで、アルキルシリル化剤で疎水化したガラス表面に滴下した NBO 油滴(体積 0.5 μL)を塩基性緩衝液(pH 9.2)中に沈め、側方から波長 365 nm の紫外線(30 mW/cm^2)を照射したところ、光源側に近い水相を上流とする水流が油滴周辺に出現することが確認された。この水流の方向は、走光性油滴[1]の場合と一致している。粒子画像流速測定(PIV)法により、油滴周辺の水流を可視化したところ、紫外線照射下で油滴がポンプのように機能して、上流側の水相を吸い込み、下流側から放出する様子が確認された(Fig. 1b)。紫外線を照射している間、水油界面でオレートとなり表面張力を低下させるオレイン酸が生成され続けるにもかかわらず、油滴は剥離することなく 1 時間以上も流れを作りだすことができる。この理由は、紫外線照射中に出現する油滴内対流が、水油界面のオレイン酸濃度を低下させる効果[1]に加えて、一定量以上の界面のオレイン酸が、油滴内からのオレイン酸供給を阻害するためであると理解される。

1) K. Suzuki, T. Sugawara, *ChemPhysChem* **17**, 2300-2303 (2016)

© The Chemical Society of Japan

紫外線照射下で駆動する内部にケージド脂肪酸油滴を封入したジャイアントベシクル

(神奈川大院理[1]) ○別所 優一[1]・福園 拓海[1]・中山 直之[1]・鈴木 健太郎[1]・菅原 正[1]
Phototaxis of Giant Vesicle Encapsulating Oil-droplets of Caged Fatty Acid ([1]*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○ Yuichi Bessho,[1] Takumi Fukuzono,[1] Naoyuki Nakayama,[1] Kentaro Suzuki,[1] Tadashi Sugawara[1]

Giant vesicle encapsulating oil-droplets consisting of caged-fatty acid dispersed in basic buffered solution with pH 9.2 under UV irradiation observed self-propelled motion. The mechanism of dynamics can be explained as below: Phot-generated oleic acid from the droplets was dispersed into the inner water pool of the giant vesicle and reached the vesicular membrane to decrease the surface tension locally. The water flow to propel the giant vesicle was induced by the Marangoni effect from the gradient of the surface tension brought by the oleic acid.
Keywords : Caged Fatty Acid, Giant Vesicle, Self-propelled Motion, Oleic Acid

我々はケージド脂肪酸からなる油滴が光分解反応により、紫外線源に向かって動く「走光性油滴」を実現している[1]。その動きを、両親媒性分子からなるベシクルに持たせることが出来れば、新しい物質輸送系の構築の実現に繋がると期待される。そこで、本研究では、この走光性油滴を駆動源としてベシクル内部に封入させることで、内部の駆動源を利用して自ら動くベシクルを構築し、新しい物質輸送系を目指した。

遠心沈降法[2]を用いて、リン脂質(POPC,POPG)からなるベシクル内部に、粒径数 μm のケージド脂肪酸 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl oleate(DM-NBO)と流動パラフィンを含む油滴の分散液を封入した(Fig. 1)。このベシクルに、顕微鏡観察用セル側方から紫外線(照度 60 mW/cm^2)を照射した。その結果、崩壊やベシクル全体の駆動が観察された。このダイナミクスは、光分解反応により油滴から生じたオレイン酸/オレートが、内水相を介してベシクルを構成する脂質二分子膜に達し、それによる局所的な表面張力低下が、ベシクル膜の不安定化や、マランゴニ効果に基づいたベシクルを駆動する水流を引き起こしたものと解釈される。

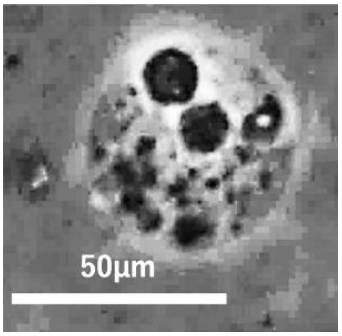


Fig. 1 DM-NBO 油滴が封入されたベシクル

1) K. Suzuki, T. Sugawara, *ChemPhysChem* **17**, 2300 (2016)
2) K. Suzuki, K. Machida, K. Yamaguchi, T. Sugawara, *Chem. Phys. Lipids* **210**, 70 (2018)

© The Chemical Society of Japan

結晶内の静的乱れの利用による計算手法評価の試み

（和歌山大シス工）住田 広大・○奥野 恒久
Evaluation of calculation methods by utilizing static disorder in crystal (*Faculty of Systems Engineering, Wakayama University*) Kodai Sumita, ○Tsunehisa Okuno

Although it is possible to calculate intermolecular interactions in crystals, it is necessary to compare and evaluate the results with actual physical quantities that can be observed. Focusing on crystals with static disorder, we evaluated what kind of calculation method afforded reasonable results by comparing occupancy with the energy difference between the disordered structures. When DFT calculation was performed for a phenothiazine derivative, B97D function gave reasonable occupancy.
Keywords : DFT Calculation; Static Disorder; Occupancy; Energy Difference

結晶内分子間相互作用の計算は既に可能であるが、結果を実測可能な物理量と比較・評価する必要がある。我々は静的な乱れをもつ化合物 1[1]に着目し、実測の占有率と計算から得られた乱れた構造間のエネルギー差を対比させ、どの計算手法が妥当な結果を与えるのか評価することを試みた。

化合物 1 ではエナミン部分が静的に乱れており、占有率は 65 %と 35 %であった。計算モデルとしては、単分子のみ場合と対称心で結ばれた二量体の両者を考えることとした。計算においては分子の SO_2 の部分のみを固定し、残る部分を最適化した。

まず単分子での配座間のエネルギー差を表にまとめた。65 %を占める主たる構造が最安定の配座であり、乱れた構造はやや不安定であるという結果が得られた。占有率からの単純な計算では、1.5 kJ mol^{-1} 程度と見積もられるが、計算手法によってバラついていることがわかる。

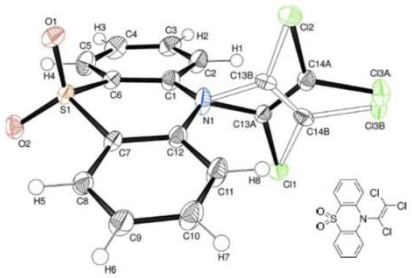


図 1 化合物 **1** の乱れた結晶構造

表 1 種々の計算における構造間のエネルギー差(kJ mol^{-1})

	B3LYP	B3LYP-D3	M06-2X	B97D
単分子	3.6	2.8	3.2	0.8
二量体(65%-65%)	0.0	0.0	0.0	0.0
二量体(65%-35%)	4.3	2.9	3.1	0.9
二量体(35%-35%)	8.7	5.9	6.2	1.9

[a] 基底関数 6-311G(*d*)

次に組み合わせとして 3 種類存在する二量体を計算してみると、ここでも計算手法の違いにより結果は異なっていた。エネルギー差から占有率を計算したところ、B97D での計算結果が 62 : 38 と良好な結果を与えている。発表では、基底関数、モデリング、原子固定の方法を変化させた場合の結果についても合わせて報告する。

1) H. Tabata, T. Okuno, *Acta Cryst.* 2012, **E68**, o2519.

© The Chemical Society of Japan

トリフェニルトリアジンコアをもつアミド置換トリス(*m*-ターフェニルトリアゾリル)プロペラ型分子の自己集合特性

(東理大理) ○儘田 裕亮・土戸 良高・河合 英敏

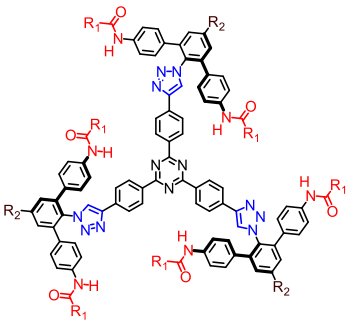
Self-assembly of Amide-substituted Tris(*m*-terphenyltriazolyl) Propeller-shaped Molecules with a Triphenyltriazine Core (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*)

○Yusuke Mamada, Yoshitaka Tsuchido, Hidetoshi Kawai

We have constructed propeller-shaped molecules, in which three *m*-terphenyls having two amide groups were linked to a benzene core via a triazole ring. These molecules were self-assembled to dimers by six-fold hydrogen-bondings in $CDCl_3$. In this study, we investigated propeller-shaped molecules **1** with a larger core to increasing the binding strength and the cavity size. We also report the effects of the bulkiness and the hydrogen-bond strength of the amide groups on self-assembly into a supramolecular dimer and polymer in $CDCl_3$.

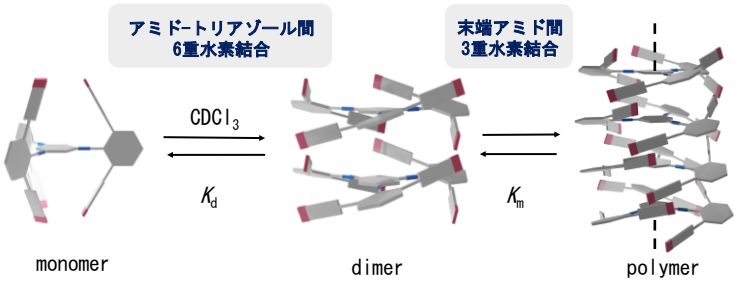
Keywords : *Self-assembly, Propeller-shaped molecules, Hydrogen-bonding, Supramolecular polymer, Triazole*

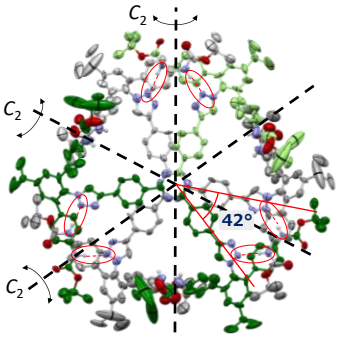
効率的な分子の自己会合や分子認識には相互作用部位が適切な位置に配置されることが必要である。当研究室では可動ユニットへの分子間/分子内水素結合部位導入による協同的かつ階層的な自己会合体構築を目的としている。本研究ではアミド末端を有する *m*-ターフェニル骨格をブレードしてトリアゾール環スペーサーでコア部と連結したプロペラ型分子の自己集合体特性の調査を検討しており，先の研究においてコア部をベンゼン環とする誘導体が相補的な水素結合により自己会合 2 量体を形成することを明らかにしてきた[1)]。本発表では機能性の拡張を目的としてより大きなトリフェニルトリアジンコア部を持つ分子 **1** を合成し，固相中/溶液中の会合挙動を調査した。



1aBoc : R_1 = O^{t}Bu R_2 = ^{t}Bu
1bBoc : R_1 = O^{t}Bu R_2 = $C_{12}H_{25}$
1bPiv : R_1 = ^{t}Bu R_2 = $C_{12}H_{25}$
1bDec : R_1 = C_9H_{19} R_2 = $C_{12}H_{25}$

1aBoc は X 線構造解析から，アミド基とトリアゾール環の間で 6 重の分子間水素結合により，キラルな二量体を形成していることがわかった。**1bPiv**，**1bBoc** は $CDCl_3$ 溶液中で $>10^3$ M^{-1} の比較的高い会合能を示し，会合定数の解析により二量体形成能(K_d)や多量体形成能(K_m)を評価した。





X-ray structure of (**1aBoc**)$_2$
D_3対称：C_3+C_2×3…キラル

1) 石井太郎，小野公輔，河合英敏，*日本化学会第 100 春季年会*，**2020**，1C4-52.

© The Chemical Society of Japan

ポリカテナンの合成

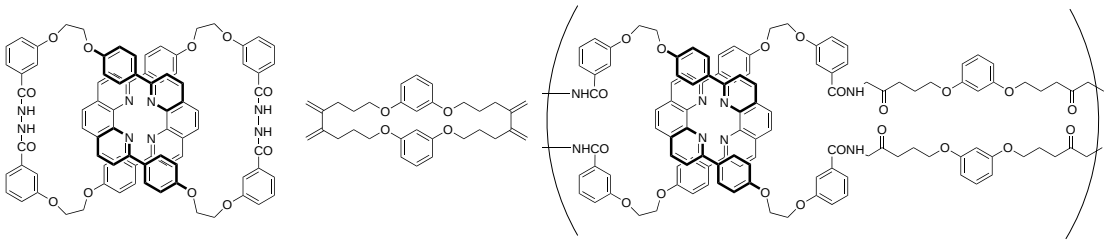
（神奈川大院理） ○牧　航平・木原　伸浩

Synthesis of Polycatenane (Graduate School of Science, Kanagawa University) ○MAKI, Kohei; KIHARA, Nobuhiro

Polycatenane is a polymer consisting of macrocyclic components that are interlocked to each other. It is expected that polycatenane can be synthesized via Diels-Alder polymerization of [2]catenane and macrocyclic bisdiene monomers followed by the cleavage of transannular bonds. Both sequential reactions and corresponding polymerization using acyclic monomers were successfully carried out. [2]Catenane monomer **1** bearing diacylhydrazine moiety was synthesized by catenation via alkylation of phenanthroline-Cu(I) complex with ω-iododiacylhydradine. Macrocyclic bisdiene monomer **2** was also synthesized. Oxidation of the diacylhydrazine moiety, Diels-Alder polymerization and cleavage of transannular bonds to form polycatenane **3** are in progress.

Keywords : polycatenane, [2]catenane bearing diacylhydradine, bisdiene macrocycle, Diels-Alder polymerization, bond scission

ポリカテナンは、環状コンポーネントが互いに貫通しながらポリマー化した高分子化合物で、[2]カテナンモノマーと大環状モノマーの Diels-Alder 重合と引き続く渡環結合の切断で合成できると期待される。対応する低分子反応と非環状モノマーによる重合反応が進行することを確認した。そこで、フェナントロリン Cu(I)錯体をω−ヨードジアシルヒドラジンでアルキル化して環化カテナン化し、ジアシルヒドラジン部位を持つ[2]カテナンモノマー**1** を合成した。また、環状ビスジエン **2** モノマーも合成した。ジアシルヒドラジン部位の酸化、Diels-Alder 重合、および渡環結合の切断によるポリカテナン **3** の合成を検討している。



1　　**2**　　**3**

© The Chemical Society of Japan

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

[P1-1vn] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

Wed. Mar 23, 2022 4:10 PM - 5:40 PM P1 (Online Meeting)

[P1-1vn-01] Prediction of Crystal Packing Structure of Flapping Molecules Using Polymorph Predictor

○Katsuki Miyokawa[1], Kensuke Suga[1], Tsubasa Honda[1], Mitsuo Hara[2], Shohei Saito[1] (1. Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.)

[P1-1vn-02] Synthesis of an *endo*-functionalized oligophenylene ring with two ethynyl groups

○Toranosuke KAWAMURA[1], Hidetoshi KAWAI[2], Kei GOTO[1], Kosuke ONO[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tokyo University of Science)

[P1-1vn-03] Development of New Triptycene-Based Molecular Tripods for Highly Oriented Adsorption on Metal and Metal Oxide Surfaces

○Naoya Sakurai[1,2], takaki Imaizumi[1,2], Ryosuke Takehara[1,2], Yoshiaki Shoji[1,2], Takanori Fukushima[1,2] (1. Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech., 2. Sch. Mater. and Chem. Tech., Tokyo Tech.)

[P1-1vn-04] Selective Synthesis of Tetrapod-Shaped Triptycene Cages

○Riku Saitou[1,2], Tomoya Fukui[1,2], Yoshiaki Shoji[1,2], Takanori Fukushima[1,2] (1. Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech., 2. Sch. Mater. and Chem. Tech., Tokyo Tech.)

[P1-1vn-05] Synthesis of a [c2]Daisy Chain Rotaxane Using Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction

○Tomoya Nakamura[1], Susumu Tsuda[2], Shin-ichi Fujiwara[2], Yutaka Nishiyama[1] (1. Kansai University, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, 2. Osaka Dental University, Department of Chemistry)

[P1-1vn-06] Synthesis and the Physical Properties of [c2]Daisy Chain Rotaxanes Insulating Two Oligophenylacetylene Cores

○Naoto Yasumura[1], Susumu Tsuda[2], Shin-ichi Fujiwara[2], Yutaka Nishiyama[1] (1. Kansai University, Faculty of Chemistry and Biotechnology, 2. Osaka Dental University, Department of Chemistry)

[P1-1vn-07] Pseudopolymorphic crystallization and mechanochromic luminescence of a phenanthroimidazolylbenzothiadiazole derivative

○Takumi Yagi[1], Suguru Ito[1] (1. Yokohama Natl. Univ.)

[P1-1vn-08] X-ray observation of Diels– Alder adducts within a porous peptide complex

○Shunsuke Tsuchiya[1], Eisuke Tsunekawa[1], Tomohisa Sawada[1,2], Makoto Fujita[1,3] (1. Grad. School of Engineering, The Univ. of Tokyo, 2. JST-PRESTO, 3. IMS)

[P1-1vn-09] Synthesis and Inclusion Properties of Porous Coordination Polymers Possessing Thienyl Groups in their One-dimensional pores.

○Sayaka Nagayama[1], Motoko Akita (1. Josai University)

[P1-1vn-10] Structural control of entangled peptide complexes via modification of a tyrosine side chain

○Takahiro Nakagawa[1], Akihiro Hayakawa[1], Tomohisa Sawada[1,2], Makoto Fujita[1,3] (1. Grad. School of Engineering, The Univ. of Tokyo, 2. JST-PRESTO, 3. IMS)

©The Chemical Society of Japan

[P1-1vn-11] Chiral Supramolecular Gel of Carbamoylated Riboflavin with Various Chiral Melamine Derivatives

○Yuta Yamada[1], Yuta Teranishi[2], Hiroki Iida[1,2] （1. Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, 2. Graduate school of natural science and technology, Shimane University）

[P1-1vn-12] Synthesis of bis-1,8-naphthalimide derivative and intramolecular excimer emission characteristics

○Yuki Yamashita[1], Hiroshi Takashima[1] （1. Nara Women's University）

[P1-1vn-13] Synthesis and supramolecular assemblies of novel porphyrin derivatives having bipyridine or terpyridine moieties

○Ryusei Yokomori[1], Kentaro Asano[1], Yuichi Watanabe[1], Kosuke Sugawa[2], jou Otsuki[2] （1. Graduate School of Science and Technology, Nihon University, 2. College of Science and Technology, Nihon University）

[P1-1vn-14] Optical properties of metal complexes of chlorophyll derivatives possessing alkyl chains at the 3- and 17-positions

○Ryoya Shihoyama[1], Takuma Yoshiyama[1], Ryo Inoue[1], Tomohiro Miyatake[1] （1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.）

[P1-1vn-15] Self-assembly of structured macrocyclic polyamides

○Shogo Nakamura[1], Hiroyuki Tamada[1], Kohei Sato[1], Kazushi Kinbara[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

[P1-1vn-16] Morphogenetic mechanism of hollow crystal for vapor phase crystal growth of 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene

○Mami Isobe[1], Daichi Kitagawa[1], Seiya Kobatake[1] （1. Osaka City Univ.）

[P1-1vn-17] Construction of hydrogen-bonded frameworks using quinoxaline-fused dehydro[12]annulene derivative

○Mayu Kobayashi[1], Ryusei Oketani[1], Ichiro Hisaki[1] （1. Osaka University）

[P1-1vn-18] Synthesis of Asymmetric Nonplanar π-Conjugated Molecules for the Construction of Chiral Spaces

○Namiki Tanaka[1], Yuto Suzuki[1], Ryusei Oketani[1], Ichiro Hisaki[1] （1. Osaka University）

[P1-1vn-19] Synthesis and co-crystallization of pyrene-based tetracarboxylic acid derivatives

○Taito Hashimoto Hashimoto[1], Ryusei Oketani[1], Ichiro Hisaki[1] （1. Osaka University）

[P1-1vn-20] Synthesis of phenylenethynylene macrocyclic molecules for construction of low density hydrogen-bonded networks

○Hiroki Yoshimura[1], Yuto Suzuki[1], Ryusei Oketani[1], Ichiro Hisaki[1] （1. Osaka University）

[P1-1vn-21] Structural construction of Hydrogen-bonded Organic Frameworks using dimethyldihydrobenzo[e]pyrene derivatives

○Koki Kasuya[1], Ryusei Oketani[1], Ichiro Hisaki[1] （1. The Univ. of Osaka）

[P1-1vn-22] Mechanical and optical properties of flexible 1,5-dichloroanthracene crystals

○Keigo Yano[1] （1. Kochi University of Technology）

[P1-1vn-23] Protein crystallization under a fixed condition by encapsulation within a self-assembled hollow complex

○Shingo Funami[1], Takahiro Nakama[1], Daishi Fujita[2], Makoto Fujita[1] （1. The University of Tokyo, 2. iCeMS Kyoto University）

©The Chemical Society of Japan

[P1-1vn-24] Crystal Structures Change of Aminobenzophenone Derivatives by Benzoyl Substituents

○Momoka Tomihara[1], Mizuho Kurosaki[1], Yuji Mikata[1], Arimasa Matsumoto[1] （1. Nara Women's University）

[P1-1vn-25] Structural and Solid-State Luminescence Properties of Various Diarylamino-Benzophenone Derivatives

○Nanako Sanuki[1], Mizuho Kurosaki[1], Yuji Mikata[1], Arimasa Matsumoto[1] （1. Nara Women's University）

[P1-1vn-26] The Open Ring Isomer of Spiropyran Induced by Shear Stress and its Stability

○Koki Kawamura[1], Makoto Inokuchi[1,2], Yusuke Funasako[3] （1. Sanyo-Onoda City Univ., Grad. Sch. Eng, 2. Sanyo-Onoda City Univ., Fac. Eng, 3. Nat. Inst. Tech., Wakayama College）

[P1-1vn-27] Shear Stress Effect Controlling Cleavage of Chemical Bond on Crystal Violet Lactone

○Seiya Hattori[1], Hayana Takagaki[2], Makoto Inokuchi[2,1], Yusuke Funasako[3] （1. Sanyo-Onoda City Univ., grd. sch. Eng, 2. Sanyo-Onoda City Univ., Fac. Eng, 3. Nat. Inst. Tech., Wakayama College）

[P1-1vn-28] Shear Stress-Induced Chemical Bond Change on Pentacene

○Aya Yoshioka[1], Makoto Inokuchi[1,2], Yusuke Funasako[3] （1. Sanyo-Onoda City Univ., grd. sch. Eng, 2. Sanyo-Onoda City Univ., Fac. Eng, 3. Nat. Inst. Tech., Wakayama College）

[P1-1vn-29] Synthesis and crystal structure of chiral spherical aromatic amide with hydrogen bonding sites

○Hyuma Masu[1], Tatsuya Saito[1], Junpei Sugawara[1], Isao Azumaya[2] （1. Chiba University, 2. Toho University）

©The Chemical Society of Japan

Polymorph Predictor を用いた羽ばたく分子の結晶パッキング構造予測

（京大院理[1]・名大院工[2]）○御代川 克輝[1]・須賀 健介[1]・本多 翔[1]・原 光生[2]・齊藤 尚平[1]

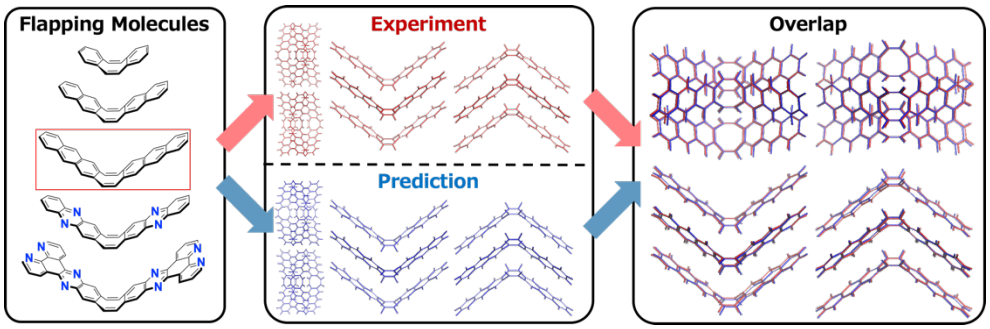
Prediction of Crystal Packing Structure of Flapping Molecules Using Polymorph Predictor

([1]*Graduate School of Science, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Katsuki Miyokawa,[1] Kensuke Suga,[1] Tsubasa Honda,[1] Mitsuo Hara,[2] Shohei Saito[1]

Controlling the ordered structure of molecular materials requires an understanding of the relationship between the molecular skeleton and the arrangement of the molecules. However, it is still difficult to predict the packing structures of molecular crystals from the structures of the component. On the other hand, flapping molecules, FLAP, have a strong tendency to form columnar packing structures with the two-fold tight π-stacking. Here, we have synthesized various FLAP molecules and compared the experimentally determined crystal packing structures with the theoretically predicted structures using the Polymorph Predictor. We will discuss the relationship between the molecular structures of FLAP and the packing structures by both experimental and computational approaches.

Keywords ：Crystal structure prediction; Molecular crystals; Packing structure; Columnar pi-stacking; Cohesive force

秩序構造を制御した分子材料を設計するには、分子骨格と分子の並び方の関係を理解することが必要であるが、計算により結晶パッキング構造を正確に予測することは一般に困難である。一方、羽ばたく分子 FLAP はその両翼で形成される二重 π スタッキングにより強固なカラムナー集積構造を構築しやすく、凝集力の高い接着材料へと応用できる[1]。そこで、Polymorph Predictor[2]というソフトウェアを用いて、アセン伸長や窒素置換された様々な骨格の FLAP の結晶パッキング構造を予測し、実測された結晶パッキング構造との比較を行った。本発表では、実験と計算の両方のアプローチから FLAP の分子構造とパッキング構造の関係について議論する。



1) S. Saito *et al.*, *Nature Commun*. **2016**, 7, 12094.
2) *BIOVIA Materials Studio* 2020 (20.1.0.27); Dassault Systèmes.

© The Chemical Society of Japan

サイズ選択的な金属クラスター合成に向けたエチニル基を有するオリゴフェニレンリングの合成

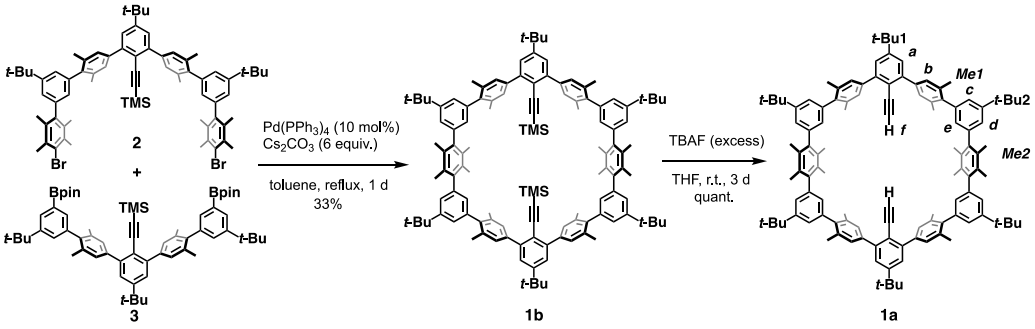
（東工大理[1]・東理大理[2]）○河村 虎之介[1]・河合 英敏[2]・後藤 敬[1]・小野 公輔[1]
Synthesis of an endo-functionalized oligophenylene ring with two ethynyl groups ([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*)
○Toranosuke Kawamura,[1] Hidetoshi Kawai,[2] Kei Goto,[1] Kosuke Ono[1]

Due to the size-dependent properties of nm-sized metal clusters, their selective synthesis has been an attractive research topic. Previously, our group reported the construction of oligophenylene ring **1** having a nm-sized internal space that can be modified with various functional groups. We successfully synthesized **1a** with internal ethynyl groups in order to construct Ag- or Au-cluster size-selectively inside **1a**.
Keywords : Oligophenylene ring, Macrocyclic molecule, Endo-functionalization

金属クラスターはサイズに依存した物性を示し、そのサイズ選択的な合成法が研究されている。当研究室ではナノメートルサイズの内部空間を有するオリゴフェニレンリング **1** の構築に成功しており、**1** は内部官能基化できる特徴をもつ。本研究では、**1** の内部でのサイズ選択的なクラスター合成を目的に、金や銀クラスターの配位子として知られているエチニル基を２つ有する **1a** を設計し、その合成について検討した。

まず環化前駆体としてエチニル基末端を TMS で保護した、セプチフェニルジブロモ化合物 **2** とキンクエフェニルジボロン酸エステル **3** を調製した。次に両化合物を希薄条件下、鈴木-宮浦カップリング反応させることで、**1b** を収率 33%で得た。最後に TBAF を用い TMS を脱保護にすることより **1a** を定量的に得ることができた。

Scheme



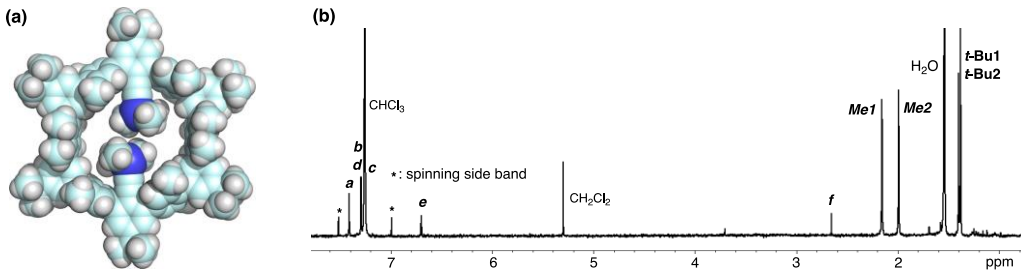


Figure (a) X-ray structure of **1b** and (b) ^{1}H NMR spectrum (500 MHz, 303 K, $CDCl_3$) of **1a**.

© The Chemical Society of Japan

金属・金属酸化物表面への高配向分子吸着を可能にする新規トリプチセン分子三脚の開発

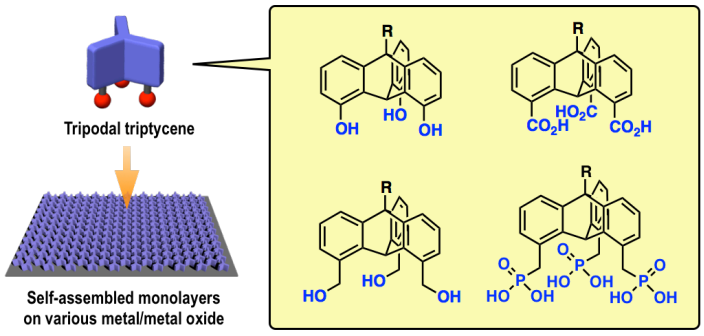
（東工大化生研 [1]・東工大物質理工 [2]）○櫻井 尚也 [1,2]・今泉 孝規 [1,2]・竹原 陵介 [1,2]・庄子 良晃 [1,2]・福島 孝典 [1,2]

Deveopment of New Triptycene-Based Molecular Tripods for Highly Oriented Adsorption on Metal and Metal Oxide Surface ([1]*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.*, [2]*Sch. Mater. and Chem. Tech., Tokyo Tech.*) ○Naoya Sakurai[1,2], Takaki Imaizumi[1,2], Ryosuke Takehara[1,2], Yoshiaki Shoji[1,2], Takanori Fukushima[1,2]

We have recently reported that triptycene-based molecular tripods with thiol-containing groups at the 1,8,13-positions spontaneously form highly ordered and perfectly oriented self-assembled monolayers on Au(111). In this study, we newly synthesized triptycene-based molecular tripods with various polar functional groups at the 1,8,13-positions and investigated their adsorption behaviors on metal and metal-oxide substrates.

Keywords: Self-assembled monolayer, Molecular tripod, Triptycene, metal and metal oxide substrates, Multi-point adsorption

自己組織化単分子膜（SAM）による金属基板表面の化学修飾技術は、エレクトロニクス素子、触媒、センサーなど、多くの応用用途に利用されている。我々は、チオール含有官能基を 1,8,13 位に導入したトリプチセン分子三脚が、Au(111) や Ag(111) 基板上で熱安定性の高い高秩序かつ完全配向性の SAM を大面積で形成すること見出している[1]。様々な金属・金属酸化物基板上で同様な SAM 形成が可能になれば、分子三脚の応用用途が大きく広がる。本研究では、種々の極性官能基を 1,8,13 位に導入した新規トリプチセン分子三脚を合成し、金属・金属酸化物基板に対する吸着挙動を検討したので報告する。



[1] (a) F. Ishiwari, G. Nascimbeni, E. Sauter, H. Tago, Y. Shoji, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Tada, M. Zharnikov, E. Zojer, T. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995. (b) S. Chaunchaiyakul, C. Zhang, H. Imada, E. Kazuma, F. Ishiwari, Y. Shoji, T. Fukushima, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 31272. (c) S. Das, G. Nascimbeni, R. Ortiz de la Morena, F. Ishiwari, Y. Shoji, T. Fukushima, M. Buck, E. Zojer, and M. Zharnikov, *ACS Nano* **2021**, *15*, 11168.

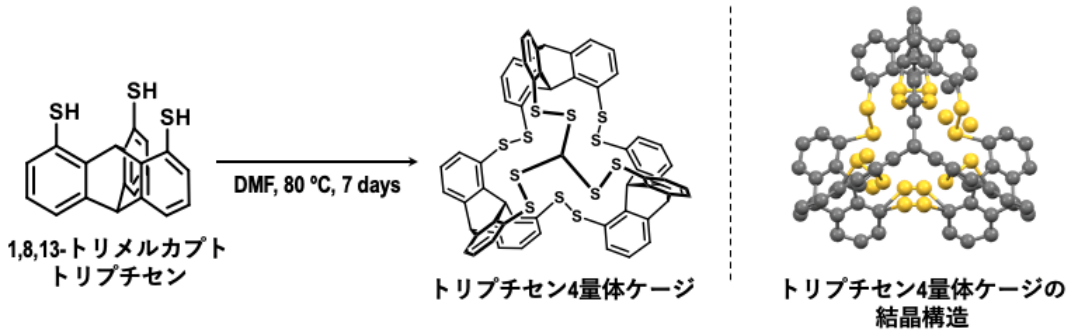
© The Chemical Society of Japan

テトラポット型トリプチセン四量体の選択的合成

（東工大化生研[1]・東工大物質理工[2]）○斎藤 陸[1,2]・福井 智也[1,2]・庄子 良晃[1,2]・福島 孝典[1,2]
Selective Synthesis of Tetrapod-Shaped Triptycene Cages ([1]*Lab. Chem. Life Sci.*, *Tokyo Tech.*, [2]*Sch. Mater. and Chem. Tech.*, *Tokyo Tech.*) ○Riku Saitou[1,2], Tomoya Fukui[1,2], Yoshiaki Shoji[1,2], Takanori Fukushima[1,2]

We are developing a variety of functional organic materials, including organic thin films, self-assembled monolayers, and polynuclear metal clusters, using tripodal triptycenes as building blocks[1,2]. We recently found that 1,8,13-trimercaptotriptycene can form tetrapod-shaped cages consisting of four triptycene units by intermolecular disulfide bond formation. Here we report details of the formation, structure, and properties of the new cage compounds of triptycene.
Keywords : Triptycene; Self-Assembly; Dynamic Covalent Bond; Cage Compound

我々は、トリプチセンを構成要素とする有機薄膜、自己組織化単分子膜、金属集積体などの多様な分子集合体の構築に取り組んでいる[1,2]。今回、1,8,13-トリメルカプトトリプチセンをある条件にさらすと、分子間ジスルフィド結合の形成により、トリプチセン４分子からなるテトラポッド型ケージが高密度集積化した単結晶を選択的に与えることを見出した。また、反応溶媒の選択によって異なる形状の４量体ケージが得られることを明らかにした。本発表では、トリプチセン４量体ケージの生成、構造、および、それらの性質について報告する。



[1] N. Seiki, Y. Shoji, T. Kajitani, F. Ishiwari, A. Kosaka, T. Hikima, M. Takata, T. Someya, T. Fukushima, *Science* **2015**, *348*, 1122.
[2] F. Ishiwari, G. Nascimbeni, E. Sauter, H. Tago, Y. Shoji, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Tada, M. Zharnikov, E. Zojer, T. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995.

© The Chemical Society of Japan

鈴木–宮浦クロスカップリング反応を用いた[c2]daisy chain 型ロタキサンの合成

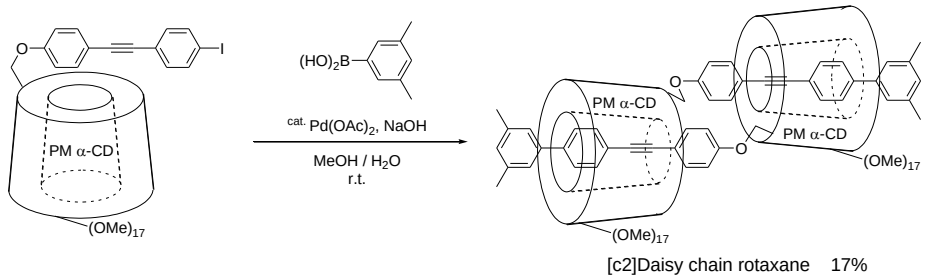
（関西大 化学生命工[1]・大阪歯大 化学教室[2]） ○中村 友哉[1]・津田 進[2]・藤原 眞一[2]・西山 豊[1]

Synthesis of a [c2]Daisy Chain Rotaxane Using Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction ([1]*Kansai University, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering,* [2]*Osaka Dental University, Department of Chemistry*) ○Tomoya Nakamura,[1] Susumu Tsuda,[2] Shin-ichi Fujiwara,[2] Yutaka Nishiyama[1]

[c2]Daisy chain rotaxane-based molecular encapsulation can not only prevent influences from the external environment on two axle π-conjugated molecules composing the rotaxane, but also create new optical properties of the rotaxane through the interaction between the nearest π-conjugated molecules.[1)] We have previously prepared the [c2]daisy chain rotaxane from a permethylated α-cyclodextrin (PM α-CD) linked with an arylacetylene derivative bearing a terminal carboxyl group by capping with a water-soluble aniline derivative and an EDC condensation reagent. In this study, a [c2]daisy chain rotaxane, whose all axle molecules including stopper units are composed of π-conjugated system, was formed in 17% yield by a modified method using Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction for capping reaction, as shown in Scheme 1.

Keyword : Rotaxane ; cyclodextrin ; phenylacetylene

[c2]Daisy chain 型ロタキサンを基盤とした molecular encapsulation 法は 2 つの近接したπ共役分子が外部環境から影響を受けるのを抑制するだけではなく、近接したπ共役分子同士の相互作用によって新しい光学特性を創出することができる[1)]。我々はこれまで、カルボキシ基末端を有するアリールアセチレン誘導体 (OPA) が連結した完全メチル化 α–シクロデキストリン (PM α-CD) を水系溶媒中で錯化させ、EDC 縮合剤と水溶性アニリン誘導体を用いてキャッピングすることによって、[c2]daisy chain 型ロタキサンを得ていた。本研究では、Scheme 1 に示すように、キャッピング反応に鈴木–宮浦クロスカップリング反応を用いた改良法によって、ストッパー分子を含むすべての軸分子がπ共役系からなる[c2]daisy chain 型ロタキサンを収率 17%で得た。



Scheme 1.

1) Tsuda, S.; Komai, Y.; Fujiwara, S.; Nishiyama, Y. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1966–1969.

© The Chemical Society of Japan

2 つのオリゴフェニルアセチレン骨格を内包した[c2]daisy chain 型ロタキサンの合成とその物性

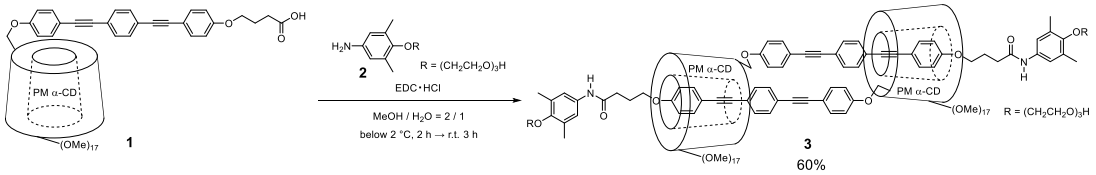
(関西大 化学生命工[1]・大阪歯大 化学教室[2]) ○安村 尚人[1]・津田 進[2]・藤原 眞一[2]・西山 豊[1]

Synthesis and the Physical Properties of [c2]Daisy Chain Rotaxanes Insulating Two Oligophenylacetylene Cores ([1]*Kansai University, Faculty of Chemistry and Biotechnology,* [2]*Osaka Dental University, Department of Chemistry)* ○Naoto Yasumura,[1] Susumu Tsuda,[2] Shin-ichi Fujiwara,[2] Yutaka Nishiyama[1]

Molecular encapsulation is known as a useful technique to improve optical properties, stabilities, and solubilities of π-conjugated molecules by protecting the π-conjugated molecules from the external environment such as air, solvent, light and heat.[1, 2)] According to our previously reported method,[3)] permethylated α-cyclodextrin (PM α-CD) linked with an oligophenylacetylene (OPA) bearing a terminal carboxyl group was complexed in aqueous solution and the resulting pseudorotaxane was capped with a water-soluble aniline derivative and an EDC condensation reagent to form a [c2]daisy chain rotaxane insulating two OPA cores in 60% yield. Absorption and fluorescence spectroscopy of the [c2]daisy chain rotaxanes indicated that the axle OPAs were encapsulated by PM α-CDs from the external environment.

Keywords: Rotaxane; Cyclodextrin; Phenylacetylene

Molecular encapsulation 法では、空気・溶媒・光・熱といった外部環境から π 共役分子を分子スケールで保護することによって、π 共役分子の光学特性、安定性、溶解性を改善することができる[1, 2)]。本研究では、以前我々が報告した手法[3)]に従って、カルボキシ基末端を有するオリゴフェニルアセチレン誘導体 (OPA) が連結した完全メチル化α-シクロデキストリン (PM α-CD) **1** を水系溶媒中で錯化させ、水溶性アニリン誘導体 **2** と EDC 縮合剤を用いてキャッピングすることによって、[c2]daisy chain 型ロタキサン **3** を収率 60%で得た。ロタキサンの吸収および蛍光スペクトル測定の結果、OPAs が PM α-CDs によって外部環境から隔絶されていることが示唆された。



1) Frampton, M. J.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1028–1064.
2) Masai, H.; Terao, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 529–539.
3) Tsuda, S.; Komai, Y.; Fujiwara, S.; Nishiyama, Y. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1966–1969.

© The Chemical Society of Japan

フェナントロイミダゾリルベンゾチアジアゾール誘導体の擬多形結晶形成とメカノクロミック発光

（横浜国大院理工）○八木 匠・伊藤 傑

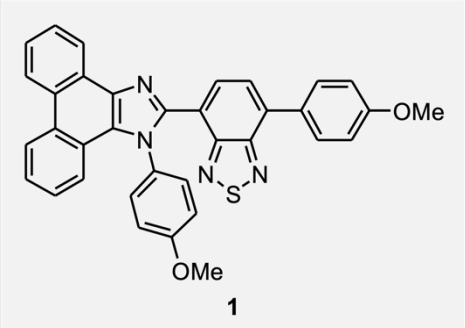
Pseudopolymorphic crystallization and mechanochromic luminescence of a phenanthroimidazolylbenzothiadiazole derivative

(*Graduate School of Engineering Science, YOKOHAMA National University*) ○Takumi Yagi, Suguru Ito

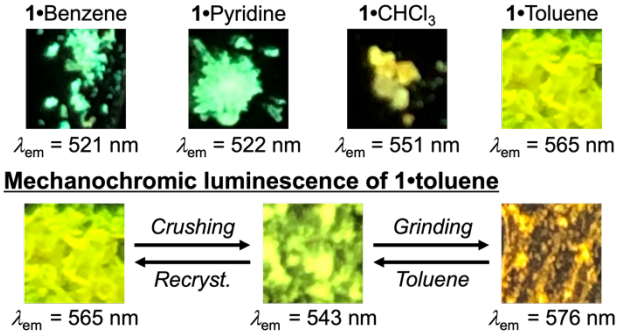
We have recently reported the mechanochromic luminescence (MCL) of phenanthroimidazolylbenzothiadiazole derivatives that can switch the solid-state emission color in response to mechanical stimuli of different intensities. In this study, a dianisyl-substituted phenanthroimidazolylbenzothiadiazole derivative **1** formed several pseudopolymorphic crystals containing solvent molecules in the crystal lattice. These pseudopolymorphic crystals exhibited different MCL properties depending on the crystal structures constructed by incorporating different types of solvent molecules.

Keywords: Solid-State Luminescence; Organic Crystals; Pseudopolymorphism; Mechanochromic Luminescence

最近我々は、フェナントロイミダゾリルベンゾチアジアゾール誘導体が、機械的刺激の強さに応じて固体発光色が段階的に変化するメカノクロミック発光（MCL）を示すことを報告している [1,2]。今回、ジアニシル基をもつフェナントロイミダゾリルベンゾチアジアゾール誘導体 **1** が、結晶格子中に種々の溶媒分子を含み、発光波長が異なる擬多形結晶を形成することを見出した。すなわち、ベンゼンまたはピリジンを含む結晶は緑色、クロロホルムやトルエンを含む結晶は黄色に発光した。また、これらの擬多形結晶は、機械的刺激の強さに応じて段階的に発光色が変化する MCL を示した。例えば、トルエンを含む結晶 **1a**•toluene は黄色（λ_{em} = 565 nm）に発光したが、結晶を砕くと発光色は黄緑色（λ_{em} = 543 nm）に短波長化し、さらに強い機械的刺激を加えると、橙色（λ_{em} = 576 nm）発光に長波長化した。橙色発光状態をトルエン蒸気に曝露すると黄緑色発光に戻り、トルエンからの再結晶により黄色発光結晶に戻った。



1



References

1) Nagai, S.; Yamashita, M.; Tachikawa, T.; Ubukata, T.; Asami, M.; Ito, S. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4988.
2) Takahashi, S.; Nagai, S.; Asami, M.; Ito, S. *Mater. Adv.* **2020**, *1*, 708.

© The Chemical Society of Japan

細孔性ペプチド錯体内での Diels–Alder 付加体の X 線観察

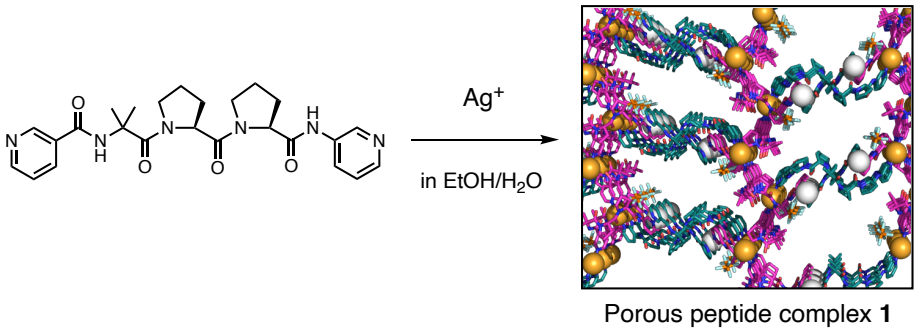
(東大院工[1]・JST さきがけ[2]・分子研[3]) ○土屋 俊介[1]・恒川 英介[1]・澤田 知久[1,2]・藤田 誠[1,3]

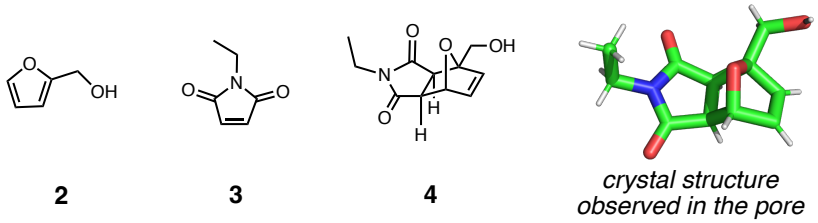
X-ray observation of Diels–Alder adducts within a porous peptide complex ([1]*Grad. School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*JST PRESTO*, [3]*IMS*) ○Shunsuke Tsuchiya,[1] Eisuke Tsunekawa,[1] Tomohisa Sawada,[1,2] Makoto Fujita[1,3]

We have successfully constructed a crystalline peptide complex (**1**) by folding and assembly of silver ions and a tripeptide ligand and demonstrated chiral induction of guest molecules within the pores. In this study, we examined the inclusion of furan derivatives and their Diels–Alder reactions within the pores. First, we confirmed the inclusion of furan methyl alcohol (**2**) within **1** by X-ray structural analysis after immersing a single crystal of **1** in the liquid of **2** at 30 °C for 2 days. Furthermore, when *N*-ethyl maleimide (**3**) was added during the inclusion process, we observed the Diels–Alder product (**4**) of a single stereoisomer within the pores by X-ray observation.

Keywords: Self-assembly; Peptide; Chiral pores; Diels–Alder reaction; X-ray observation

当研究室では、銀イオンとトリペプチド配位子のフォールディング集合によって結晶性ペプチド錯体（**1**）を構築し、その細孔内でのゲスト分子の不斉誘起に成功している[1]。本研究では、細孔内を利用したフラン誘導体の包接とそのDiels–Alder反応を検討した。まず、フランメチルアルコール（**2**）に対し**1**の単結晶を30 °Cで２日間浸すことで、**2**が細孔内へ包接されることをX線構造解析により確認した。さらに、包接時に*N*-エチルマレイミド（**3**）を共存させたところ、細孔内に立体構造及び不斉構造の制御されたDiels–Alder生成物（**4**）がX線観察により確認された。





1) A. Saito, T. Sawada, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 20367.

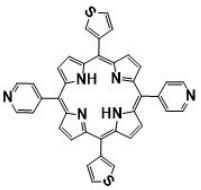
© The Chemical Society of Japan

一次元細孔内にチエニル基をもつ多孔性配位高分子の合成とその包接挙動

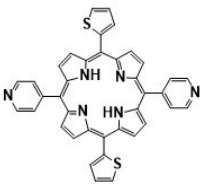
（城西大院理）○永山 早伽・秋田 素子
Synthesis and Inclusion Properties of Porous Coordination Polymers Possessing Thienyl Groups in their One-dimensional pores. (*Graduate School of Science, Josai University*) ○ Sayaka Nagaya, Motoko Akita

Solvothermal synthesis of 5,15-di(4-pyridyl)-10,20-di(thienyl)porphyrins and manganese acetate tetrahydrate gave porous coordination polymers (PCPs) **1_Mn** and **2_Mn**. The X-ray crystal structure analysis revealed both **1_Mn** and **2_Mn** had same 3-D hexagonal type coordination network possessing 1-D channels. From the X-ray crystal structure analysis and thermogravimetric(TG) measurements, it was found that the channel of **2_Mn** contains water molecules from the solvent, while the channel of **1_Mn** contains none. Exposure of **1_Mn** to several organic solvents, MeOH, EtOH, C_6H_6, *n*-hexane or cyclohexane, yielded **1_Mn**(cyclohexane)$_n$ crystals. The value of n was estimated 0.56 by TG measurement or 0.66 by X-ray crystal structure analysis. TG measurement of **2_Mn**(water)$_n$ revealed the guest water molecules were liberated below 100 °C and the crystal lattice was stable up to 350 °C. Moreover TG measurement under air indicated dehydrated **2_Mn** absorbed water molecules in the air and this absorption-desorption phenomenon was reversible.
Keywords : Porous Coordination Polymer; Porphyrin; Solvothermal Synthesis ; 1D channel; Inclusion Properties

5,15-ジ(4-ピリジル)-10,20-ジ(チエニル)ポルフィリン **1**, **2** と酢酸マンガン四水和物との溶媒熱合成により、多孔性配位高分子（PCP）、**1_Mn**, **2_Mn** を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、**1_Mn**, **2_Mn** は共に空間群 *R*-3 をもつ類似の構造で、*c* 軸方向に延びる一次元チャネルを有していることが分かった。**2_Mn** はチャネル内に水分子を包接していたが、**1_Mn** では何も包接されていなかったことから、溶媒暴露法による有機溶媒分子のチャネル内への包接を検討した。**1_Mn** の結晶を MeOH, EtOH, ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサンに暴露したところ、シクロヘキサンを包接した **1_Mn**(cyclohexane)$_n$ が得られた(図 1)。*n* の値であるが、Mn ポルフィリン 1 分子当たり TG-DTA 測定からは 0.56 分子、単結晶 X 線構造解析からは 0.66 分子のシクロヘキサンが包接していると見積もられ、ほぼ等しかった。一方、水分子を包接した **2_Mn**(water)$_n$ の TG-DTA 測定の結果より、一次元チャネル内の水分子は 100 ℃で脱離すること、PCP の骨格は 250 ℃まで安定であること、水分子を脱離した PCP 骨格を室温・空気中に置くと水分子を細孔内に再吸着することがわかった。



1_H$_2$



2_H$_2$

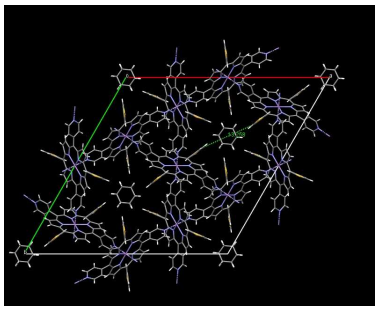


図 1.**1_Mn**(cyclohexane)$_{0.66}$ の結晶構造(*c* 軸投影)

© The Chemical Society of Japan

チロシン側鎖の改変による絡まりペプチド錯体の構造制御

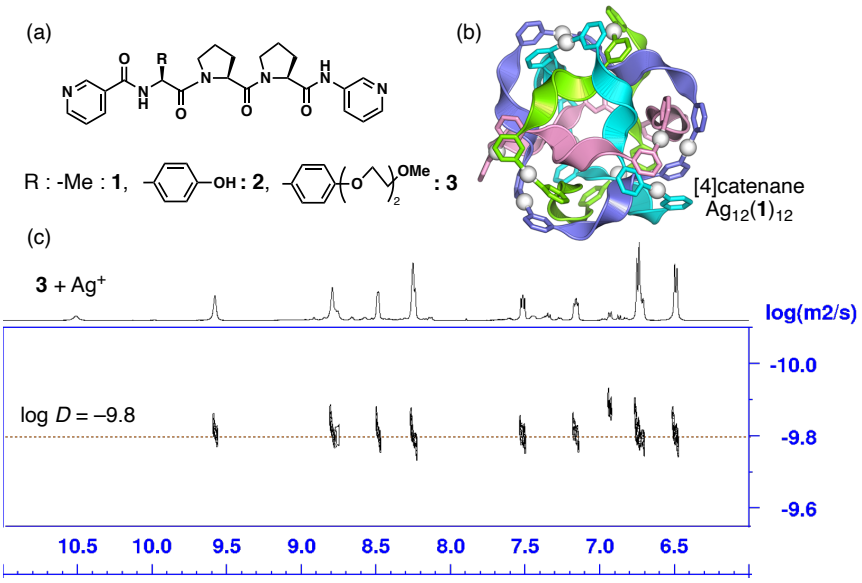
(東大院工[1]・JST さきがけ[2]・分子研[3]) ○中川 崇弘[1]・早川 覚博[1]・澤田 知久[1,2]・藤田 誠[1,3]

Structural control of entangled peptide complexes via modification of a tyrosine side chain ([1]*Grad. School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*JST PRESTO*, [3]*IMS*) ○Takahiro Nakagawa,[1] Akihiro Hayakawa,[1] Tomohisa Sawada,[1,2] Makoto Fujita[1,3]

A tetrahedral [4]catenane $Ag_{12}(\mathbf{1})_{12}$ complex can be constructed by folding and assembly of tripeptide ligand **1** of the APP sequence (A: alanine, P: proline) and silver ions.[1)] In this work, we attempted to expand the [4]catenane structure by making the alanine side chain more bulky and changing the peptide conformation. We synthesized ligand **2** of the YPP sequence (Y: tyrosine) and examined its complexation with silver ions. ^{1}H DOSY NMR measurement showed log D = –9.5 (D: diffusion constant), which confirmed the formation of an assembled structure as large as the [4]catenane. Moreover, ligand **3** with diethylene glycol modification on the tyrosine hydroxyl group showed log D = –9.8, which revealed the formation of larger assembled structure.

keywords : Self-assembly; Peptide; Catenane; Topology; Chemical modification

APP 配列（A：アラニン、P：プロリン）のトリペプチド配位子 **1** は銀イオンとのフォールディング集合により、四面体型[4]カテナン $Ag_{12}(\mathbf{1})_{12}$ を構築できる[1)]。本研究では、アラニン側鎖をかさ高くすることで、ペプチド配座の変化による[4]カテナン構造の拡張を試みた。YPP 配列（Y：チロシン）の配位子 **2** を合成し、銀イオンとの錯形成を検証したところ、^{1}H DOSY NMR 測定により、log D = –9.5 (D: 拡散係数）が観測され、[4]カテナンと同サイズの集合構造の生成が確認された。さらに、チロシン水酸基のジエチレングリコール修飾を施した配位子 **3** を用いた場合には、log D = –9.8 が観測され、さらに巨大な集合構造の生成が明らかとなった。



1) T. Sawada, A. Saito, K. Tamiya, K. Shimokawa, Y. Hisada, M. Fujita, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 921.

© The Chemical Society of Japan

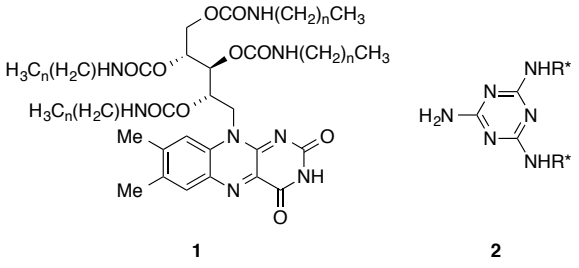
カルバモイル化リボフラビンと様々な光学活性メラミン誘導体によるキラル超分子ゲル

（島根大総合理工[1]・島根大院自然科学[2]）○山田 雄太[1]・寺西 宥太[2]・飯田 拡基[1,2]
Chiral Supramolecular Gel Formed of Carbamoylated Riboflavin with Various Chiral Melamine Derivatives (*[1]Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, [2]Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*)
○Yuta Yamada[1], Yuta Teranish[2], Hiroki Iida[1,2]

Riboflavin is an optically active organic molecule possessing attractive functions such as redox activity and organocatalysis. Recently, our group has reported that carbamoylated riboflavins and achiral melamine derivatives formed supramolecular gels by the self-assembly in various organic solvents. In this study, we synthesized various optically active melamine derivatives and investigated their gelation behavior upon mixing with the carbamoylated riboflavins in organic solvents. The structure and chiroptical property of the obtained supramolecular gels were also elucidated.
Keywords：Organogel; Supramolecule; Flavin; Melamine; Chirality

リボフラビンは酸化還元能や有機触媒能、光学活性を有するキラル機能性有機分子である。その多彩な機能を有するリボフラビン誘導体を用いた超分子ゲルは、超分子ゲルの特徴を活かした高い刺激応答性とリボフラビン由来の魅力的な機能を兼ね備えた機能性材料となることが期待される。しかしながら、リボフラビン誘導体を用いた超分子ゲルはほとんど報告されておらず、そのキラリティを活かした応用例はなかった[1)]。

最近我々のグループでは、カルバモイル化リボフラビン(**1**)がアキラルなメラミン誘導体と様々な有機溶媒中でキラルな超分子集合体を形成し、オルガノゲルを形成することを見出した。そこで本研究では、様々な光学活性メラミン誘導体(**2**)を合成して、それらがリボフラビン誘導体 **1** とキラル超分子ゲルを形成するかどうか検討を行い、メラミン上のキラル置換基が超分子構造に与える影響について調べた。また、得られたゲルのキラル光学特性などを調べるとともに、誘起された超分子キラリティを活かし、不斉吸着材料への応用を試みたので本発表で報告する。



1 **2**

1) a) S. Manna, A. Saha, A. K. Nandi, *Chem. Commun.* **2006**, 4285. b) S. Kawamorita, M. Fujiki, Z. Li, T. Kitagawa, Y. Imada, T. Naota, *ChemCatChem*. **2019**, 11, 878.

© The Chemical Society of Japan

ビス-1,8-ナフタルイミド誘導体の合成と分子内エキシマー発光特性

(奈良女大理)○山下 友希・高島 弘

Synthesis of bis-1,8-naphthalimide derivative and intramolecular excimer emission characteristics (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Yuki Yamashita, Hiroshi Takashima

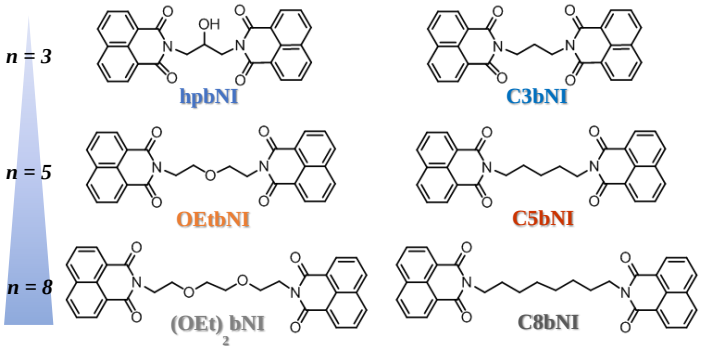
Intermolecular excimer fluorescence is generally observed only in high concentration (10^{-3} M) solution, whereas intramolecular excimer fluorescence can also be observed in low concentration (10^{-6} M) solution. Therefore, compounds exhibiting intramolecular excimer fluorescence are expected to be used as fluorescent probes. We present here the effect of changes in spacer structure on excimer emission characteristics using bis-1,8-naphthalimide derivatives.

The bis-1,8-naphthalimide derivatives were synthesized by refluxing naphthalic anhydrides and diamino compounds in DMF at 120 °C for 12 hours. UV-vis and emission spectra, Fluorescence lifetime and emission quantum yields were measured for 6 prepared compounds. We found that a spacer length of $n = 5$ is suitable for excimer formation and OEtbNI has about 10 times higher excimer emission intensity than monomer emission intensity in DMF and has excellent intramolecular excimer emission characteristics ($\Phi_f = 0.046$).

Keywords :Intramolecular Excimer Emission, Bis-1,8-Naphthalimide, Fluorescent Probe

エキシマー蛍光には、2 つの蛍光分子から生じる分子間エキシマー蛍光と同一分子内の 2 か所の発光団から生じる分子内エキシマー蛍光があり、分子間エキシマー蛍光は一般に高濃度（10^{-3} M）溶液中でのみ観測されるが、分子内エキシマー蛍光は低濃度（10^{-6} M）溶液中でも観測することができる。このため分子内エキシマー蛍光を示す化合物は蛍光プローブとしての利用が期待されている。そこで本研究では、分子内エキシマーを形成するビス-1,8-ナフタルイミド誘導体を合成し、スペーサー構造の変化がエキシマー発光特性に与える影響について検討した。

ビス-1,8-ナフタルイミド誘導体は、ナフタル酸無水物とジアミノ化合物を DMF 中 120 ℃で 12 時間還流することで合成した。合成した 6 つの化合物について、紫外・可視電子吸収スペクトル、発光スペクトル、発光寿命、発光量子収率の測定を行った。その結果、エキシマー形成には $n = 5$ のスペーサー長が適していること、また、OEtbNI は DMF 中でモノマー発光の強度よりもエキシマー発光の強度が 10 倍程度高くなり、優れた分子内エキシマー発光特性($\Phi_f = 0.046$)を有することがわかった。



© The Chemical Society of Japan

ビピリジンおよびテルピリジンを含む新規ポルフィリン誘導体の合成と超分子形成の試み

(日大院理工[1]・日大理工[2]) ○横森 龍成[1]・浅野 健太郎[1]・渡辺 雄一[1]・須川 晃資[2]・大月 穣[2]

Synthesis and supramolecular assemblies of novel porphyrin derivatives having bipyridine or terpyridine moieties ([1]*Graduate School of Science and Technology, Nihon University,* [2]*College of Science and Technology, Nihon University*)○Ryusei Yokomori,[1] Kentaro Asano, [1] Yuichi Watanabe, [1] Kosuke Sugawa,[2] Joe Otsuki[2]

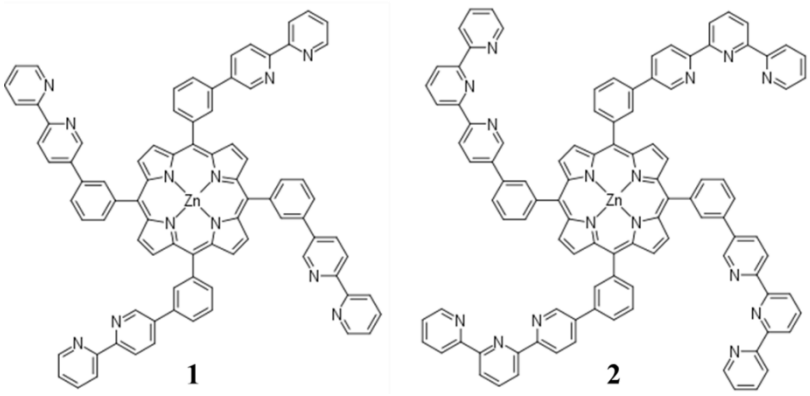
Porphyrin has a wide absorption range in the visible light region and is a useful molecule as a photosensitizer. In our laboratory, we have constructed a light-harvesting antenna using a zinc pyridylporphyrin derivative using axial coordination bonds to the central metal and succeeded in reproducing the initial processes of photosynthesis[1)]. In this study, we designed and synthesized novel porphyrins **1** and **2**, aiming at the formation of supermolecules using the complexation of bipyridine and terpyridine moieties tethered as side chains to the porphyrins.

By adding AgOTf ($OTf^- = CF_3SO_3^-$) to a $CDCl_3/CD_3OD$ (1/1) solution of **1** (1 mM), the NMR peaks were broadened, suggesting the formation of complexes. By adding AgOTf to a $CDCl_3/CD_3OD$ (1/1) solution of **1** (1 mM), the Soret band was broadened and red-shifted by about 6 nm with decreased absorbance, while the Q band was red shifted by 5-15 nm. When Ag^+ was added in more than 4 equivalents, the spectrum became constant. It is suggested that there is an interaction between the porphyrin rings when Ag^+ is coordinated to all the bipyridines of **1**.

Keywords：*bipyridine; porphyrin; supramolecular; terpyridine*

ポルフィリンは可視光領域に広い吸収域を持ち，光増感剤として有用な分子である．当研究室では中心金属への軸配位結合を利用した亜鉛ピリジルポルフィリン誘導体による光捕集アンテナを構築し，光合成初期過程の再現に成功している[1)]．本研究では，ビピリジンおよびテルピリジンを側鎖に持つポルフィリンの錯体形成による超分子形成を目指し，新規ポルフィリン誘導体である Porphyrin 1 および 2 の設計および合成を行った．

Porphyrin **1** について銀イオンを添加し超分子形成を試みた． **1** の $CDCl_3/CD_3OD$ (1/1)溶液(1 mM)に AgOTf ($OTf^- = CF_3SO_3^-$)を添加することで NMR のピークがブロードになり，錯体の形成が示唆された． **1** の $CDCl_3/CD_3OD$ (1/1)溶液(10 μM)に AgOTf を添加することで，Soret 帯は吸光度が下がってブロードになり約 6 nm 長波長シフトし，Q 帯は全体的に 5~15 nm 長波長シフトした．Ag^+をポルフィリンの 4 当量以上添加するとピークの変動がなくなった．**1** のビピリジン全てに Ag^+が配位した状態でポルフィリン環間に相互作用があることが示唆される．



1) J. Otsuki *et al. Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4053–4063.

© The Chemical Society of Japan

3 位と 17 位にアルキル鎖を有する金属クロロフィル誘導体の分光学的特性

（龍谷大先端理工）○志保山 凌弥・吉山 拓諒・井上 凌・宮武 智弘

Optical properties of metal complexes of chlorophyll derivatives possessing alkyl chains at the 3- and 17-positions (*Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.*)
○Ryoya Shihoyama, Takuma Yoshiyama, Ryo Inoue, Tomohiro Miyatake

Chlorophylls are metal complexes of tetrapyrrolic pigments and exhibit specific optical properties *in vivo*. The natural pigments often form supramolecular aggregates with intermolecular π–π interaction and provide photosynthetic functionalities such as light-harvesting. Here we prepared metal complexes of chlorophyll derivatives possessing long alkyl chains at the 3- and 17-positions of tetrapyrrolic macrocycle. The newly synthesized chlorophyll derivatives self-aggregated to afford unique optical properties.
Keywords: Chlorophyll, Photosynthesis, Supramolecular Chemistry

天然に存在するクロロフィル分子は、テトラピロール骨格を有する金属錯体であり、分子間で π–π 相互作用を発現しながら特異的な分光学的特性を持ち、光捕集などの光合成機能を発現している。本研究では、テトラピロール骨格の 3 位および 17 位にそれぞれアルキル鎖を有するクロロフィルの金属錯体を合成し、その分子集合体における分光学的特性について検討した。

まず、3 位および 17 位に *N*-オクタデシルアミド基を有する銅(II)クロロフィル誘導体を合成した（図 1）。この銅(II)クロロフィル誘導体のクロロホルム溶液はその単量体に由来する吸収帯(426 nm, 658 nm)を示したのに対し、1%クロロホルム/ヘキサン溶液ではその会合体に由来する 370 nm と 672 nm に吸収帯が見られた（図 2 点線）。この 1%クロロホルム/ヘキサン溶液は加温(50℃)することにより Soret 帯と Qy 帯がそれぞれ 421 nm, 667 nm へとシフトし（図 2 実線）、この銅(II)クロロフィル誘導体の会合体は加温によりその超分子構造を変化させることがわかった。さらに、中心金属を亜鉛に置き変えた亜鉛クロロフィル誘導体（図 1）を合成し、同様に分光学的特性について検討したので合わせて報告する。

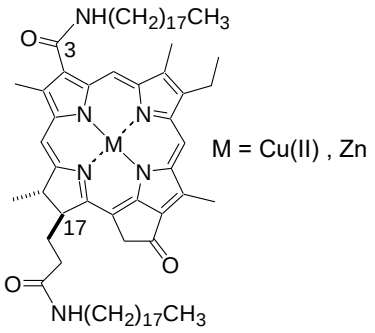


図 1. 金属クロロフィル誘導体の構造

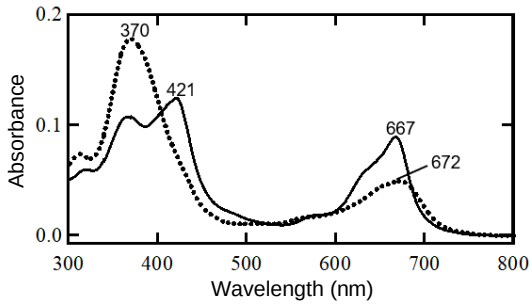


図 2. 銅(II)クロロフィル誘導体の可視吸収スペクトル（1%クロロホルム/ヘキサン中）点線:加温前, 実線:50℃で加温後

© The Chemical Society of Japan

構造化大環状ポリアミドの自己集合

（東工大生命理工）○中村 彰吾・玉田 浩之・佐藤 浩平・金原 数

Self-assembly of structured macrocyclic polyamides (*School of Life Science and Technology, Tokyo Tech.*) ○Shogo Nakamura, Hiroyuki Tamada, Kohei Sato, Kazushi Kinbara

Polyamides are versatile polymers that consist of multiple amide units. Their propensity to form intermolecular hydrogen bonds enables the construction of chemically and mechanically robust materials.[1] Meanwhile, our research group reported that polymeric compounds can exhibit unique physical properties when they are “structured” into polygonal shapes.[2),3)]

Based on these ideas, here we newly designed a series of structured macrocyclic polyamides that are composed of the same repeating units. We expected that such a structurization would induce drastic changes in their properties such as hydrogen bonding formations, and may lead to the development of novel functional materials that are distinctively different from the conventional linear polyamides. Repetitive condensation reactions of polyamides on solid supports followed by the macrocyclization reaction in solution phase resulted in the successful formation of the structured macrocyclic polyamides. Subsequently, we investigated their self-assembly behaviors in water using scanning and transmission electron microscopes. Further details will be presented at the conference.

Keywords：Polyamide; Self-assembly

ポリアミドは、複数のアミド結合を含む高分子化合物であり、分子間水素結合を形成することで、優れた化学的安定性および機械的特性を有する材料を構築できる[1)]。一方、我々の研究グループでは、高分子化合物を多角形型に構造化することで、直鎖状分子とは異なる物性が発現することを見出している[2),3)]。

以上の知見を踏まえ、本研究では共通の繰り返し単位からなる一連の構造化大環状ポリアミド類を設計した。構造化に伴い、水素結合形成能をはじめとしたポリアミドの物性が変化することで、直鎖状ポリアミドとは一線を画したユニークな新規機能性材料の開発に繋がることを期待している。固相担体上におけるポリアミドの伸長反応に続いて、液相系での環化反応によって構造化大環状ポリアミドを合成したのち、走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡により自己集合挙動の観察を試みた。本発表では、これらの詳細について報告する予定である。

1) K. Marchildon, *Macromol. React. Eng.* **2011**, *5,* 22–54.
2) T. Muraoka, K. Adachi, M. Ui, S. Kawasaki, N. Sadhukhan, H. Obara, H. Tochio, M. Shirakawa, K. Kinbara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2430–2434.
3) S. Kawasaki, T. Muraoka, T. Hamada, K. Shigyou, F. Nagatsugi, K. Kinbara, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1028–1035.

© The Chemical Society of Japan

1,2-ビス(2,5-ジメチル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンの気相結晶成長における中空結晶の形態形成機構

（阪市大院工）○磯辺 茉実・北川 大地・小畠 誠也
Morphogenetic Mechanism of Hollow Crystal for Vapor Phase Crystal Growth of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene (*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Mami Isobe, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake

Controlling crystal morphology, size, and crystal growth orientation of organic functional molecules is essential to make the most of intrinsic properties of crystalline materials composed of these compounds. In this work, we focused on morphogenetic mechanism of the hollow crystal of 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene (**1a**). The hollow crystals of **1a** were produced by sublimation on (01$\bar{1}$) and (011) surfaces of a single crystal of **1a**. It was clarified that the hollow crystals of **1a** are produced through homo- and hetero-epitaxial growth process by observing crystal faces in the early stage of the sublimation process using scanning electron microscopic measurement.
Keywords : Diarylethene; Vapor Phase Crystal Growth; Hollow Crystal; Homoepitaxial Growth; Heteroepitaxial Growth

1,2-ビス(2,5-ジメチル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテン（**1a**）は、ガラス基板への昇華により、その基板表面から垂直下方へ棒状の中空結晶を生成する。しかし、それらの結晶断面の方向には規則性がなく揃っていない。本研究では、中空結晶の形態形成機構を明らかにするために、**1a** の単結晶表面への昇華を試みた。その結果、生成する中空結晶の断面の方向を揃えることに成功したため、その詳細について報告する。

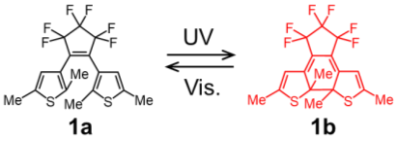


Fig. 1 Photochromic reaction of **1a**.

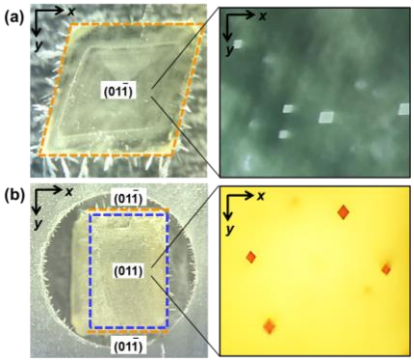


Fig. 2 Photographs of (a) (01$\bar{1}$) and (b) (011) surfaces of the platelike crystal of **1a** in the early stage of the sublimation process.

まず、**1a** の粉末結晶を大気圧下で 100℃に加熱し、**1a** の板状結晶の菱形の（01$\bar{1}$）面およびその面を垂直に切断して現れる長方形の（011）面を氷冷したガラス基板上にそれぞれ固定し、それらの結晶面に対して昇華を行った。その結果、（01$\bar{1}$）面と（011）面の両結晶面から（01$\bar{1}$）面に相当する菱形断面をもつ **1a** の中空結晶が多数成長し、各結晶面においてそれらの断面の向きが揃っていることが SEM 観察から明らかとなった。このことから、（01$\bar{1}$）面では、同一のミラー指数の断面をもつ中空結晶がホモエピタキシャル成長によって断面の向きを揃えて生成することがわかった。また、（011）面では、その下地結晶面における格子点とそこから成長する中空結晶の断面の（01$\bar{1}$）面の格子点がよく一致していることが明らかとなり、ヘテロエピタキシャル成長によって中空結晶が断面の向きを揃えて生成すると考えられる。

© The Chemical Society of Japan

キノキサリン縮環デヒドロ[12]アヌレン誘導体を用いた水素結合性フレームワークの構築

（[1] 阪大基礎工・[2] 阪大院基礎工）○小林茉由 [1]・桶谷龍成 [2]・久木一朗 [2]

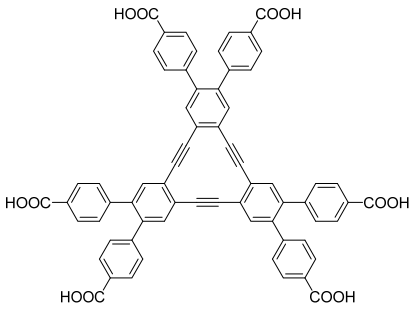
Construction of Hydrogen-Bonded Frameworks Using Quinoxaline-Fused dehydro[12]annulene Derivative

([1]School of Engineering Science, Osaka University, [2]Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Mayu Kobayashi[1], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2]

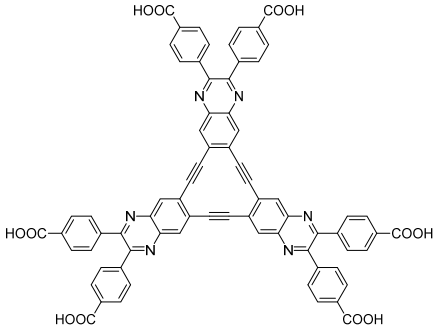
Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) attract attentions in the field of material science due to their environment-friendly, light-weight, flexible, and easily renewable character. HOFs possessing nitrogen atoms incorporated in pi-conjugated systems are expected to exhibit attractive properties such as lower LUMO level and interaction with cationic species due to the lone pairs on nitrogen atoms. We have reported that C_3-symmetric dehydrobenzoannulenes with six carboxyphenyl groups as hydrogen bonding groups give hydrogen-bonded hexagonal networks (H-HexNet). In this study, we will report the synthesis of a new quinoxaline-fused dehydro[12]annulene derivative, **TQ12**, and the construction of an H-HexNet stacking system.

Keywords ： Hydrogen-bonded organic framework, Porous structure, Quinoxaline, Dehydrobenzoannulene, Cyclotrimer

水素結合性多孔質構造体(HOFs)は、金属を含まないため軽量で環境負荷が小さく、可逆的な結合により、柔軟性があり容易に再生可能な構造体である。パイ共役した骨格内に窒素原子を導入した HOF は、非共有電子対の存在によって、LUMO レベルの低下、金属カチオンの配位、カチオン種との相互作用など魅力的な特性が期待される。これまでに我々は 6 つのカルボキシフェニル基を導入した C_3 対称なデヒドロベンゾアヌレン誘導体が、水素結合性ヘキサゴナルネットワーク（H-HexNet）を与えることを報告してきた。[1] 本研究では、ヘキサデヒドロトリベンゾ[12]アヌレン誘導体 **T12**[2]をモチーフとして、窒素原子を導入したキノキサリンを部分骨格に持つデヒドロ[12]アヌレン誘導体 **TQ12** を合成し、その結晶化により HOF を構築した。本発表では、**TQ12** の溶液物性および HOF の構造と物性について、**T12** と比較しながら議論する。



T12



TQ12

(1) Hisaki, I. *J. Incl. Phenom. Macrocycl Chem.* **2020**, *96*, 215–231.

(2) Hisaki, I.; Nakagawa, S.; Ikenaka, N.; Imamura, Y.; Katouda, M.; Tashiro, M.; Tsuchida, H.; Ogoshi, T.; Sato, H.; Tohnai, N.; Miyata, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6617–6628.

© The Chemical Society of Japan

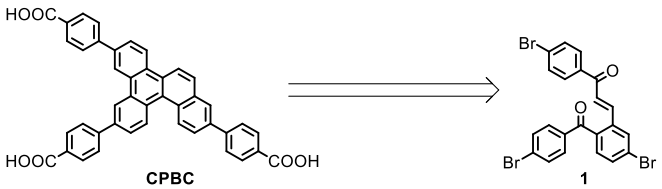
・キラル空間の構築を志向した非対称非平面π共役分子の合成

（阪大基礎工）○田中 那樹・鈴木 悠斗・桶谷 龍成・久木 一朗

Synthesis of Asymmetric Nonplanar π-Conjugated Molecules for the Construction of Chiral Spaces（*School of Engineering Science, Osaka University*）○Namiki Tanaka, Yuto Suzuki, Ryusei Oketani, Ichiro Hisaki

Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) have recently developed in the field of material science, yet obtaining a rigid HOF remains as important challenge. However, non-planar π-conjugated molecules have a unique feature that the molecules are stacked so that they interlock and do not slip, giving a rigid isostructural HOF (shape-fitted docking). Until now, HOF construction using shape-fitted docking has been done with highly symmetric cores, and HOF construction using asymmetric cores has not been done. Benzochrysene is expected to be non-planar due to steric hindrance of hydrogen atoms. This is different from the C_3 symmetry molecules that have been used in the past, so it is expected to take on another type of structure, which is not possible in the usual case. In this presentation, we will report design and synthetic approach of a new carboxylic acid derivative based on benzochrysene as an asymmetric non-planar π-conjugated structure in detail.

強固でない水素結合により分子を集積させた有機多孔質材料 HOF は、MOF や COF と比べて剛直な構造体を得にくいという問題が認識されている。しかし、非平面 π 共役分子は、非平面部位がかみ合ってずれないように積層する「かみ合い積層」を行い、剛直な同形 HOF を与えるという特徴をもつ[1]。これまでのかみ合い積層による HOF の構築は対称性の高いコアが用いられており、非対称コアを用いた HOF 構築は行われていない。本研究では、非対称非平面 π 共役分子として、ベンゾクリセンを基盤としたカルボン酸誘導体 (CPBC)を設計した。ベンゾクリセンは、水素原子の立体障害により非平面となることが予想され、これまでの C_3 対称性の分子と異なるため、通常とでは取りえないはしご型構造をとることが期待される。本研究では、下図化合物 **1** を鍵中間体としベンゾクリセン骨格の合成を設計した。本発表ではこれまで達成した合成について詳細に報告する。



[1] Suzuki, Y.; Tohnai, N.; Saeki, A.; Hisaki, I. *Chem. Commun*. **2020**, *56* , 13369–13372.

© The Chemical Society of Japan

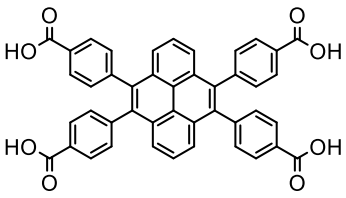
・ピレンを基盤としたテトラカルボン酸誘導体の合成と共結晶化

（阪大基礎工[1]・阪大院基礎工[2]）○橋本泰利[1]・桶谷龍成[2]・久木一朗[2]
Synthesis and co-crystallization of pyrene-based tetracarboxylic acid derivatives ([1]*School of Engineering Science, Osaka University,* [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Taito Hashimoto[1], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2]

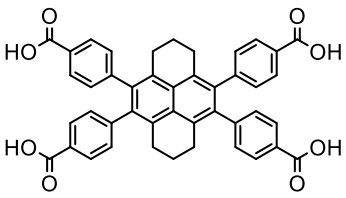
Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) are porous organic materials composed of molecules assembled through hydrogen bonding. HOFs are attractive as a basis for next-generation functional materials because of their high crystallinity due to reversible hydrogen bonding, structural flexibility, and eco-friendliness. In this study, we attempted to construct HOFs by co-crystallization to achieve a multifunctional HOF. Co-crystallization is an effective way to develop new properties that cannot be obtained from individual constituent species alone. We synthesized tetracarboxylic acid based on the pyrene skeleton **1** and tetracarboxylic acid with hexahydropyrene skeleton **2**. Each of them was crystallized from a mixture of DMF and dichlorobenzene to give HOFs with almost identical crystallographic parameters. In this presentation, we will report these details together with the construction of the HOFs by co-crystallization.

Keywords : Hydrogen-bonded organic framework, Porous structure, Supramolecular chemistry, Co- crystal, Pyrene

Hydrogen-bonded organic framework (HOF)は、水素結合を利用して分子を組み上げた多孔性有機材料である。HOF は可逆的な水素結合による高い結晶性、構造の柔軟性、環境調和性など、次世代の機能性材料の基盤として魅力的である。[1] 本研究では、HOF に複合的な機能を付与することを目的として、共結晶化による HOF の構築を試みた。共結晶化は個々の構成種のみでは得られない新たな特性を発現するのに有効な手段である。[2]



1



2

ピレン骨格を基盤としたテトラカルボン酸 **1** と、ヘキサヒドロピレン骨格をもつテトラカルボン酸 **2** を合成した。それぞれについて DMF とジクロロベンゼンの混合溶媒から結晶化を行い、ほとんど同じ結晶学パラメータをもつ HOF を与えることを確認した。本発表では、これらの詳細と共結晶化による HOF の構築をあわせて報告する。

(1) Hisaki, I., *J. Incl. Phenom. Macrocycl Chem.* **2020**, *96*, 215–231.
(2) Sun, L *et al*., *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902328.

© The Chemical Society of Japan

低密度水素結合ネットワークの構築を志向したフェニレンエチニレン大環状分子の合成

(1 阪大基礎工・2 阪大院基礎工) ○吉村 大暉 1・桶谷 龍成 2・久木 一朗 2

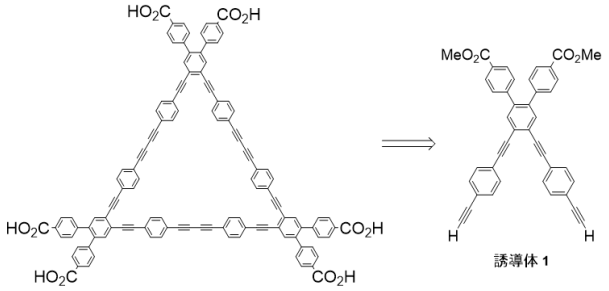
Synthesis of phenylenethynylene macrocyclic molecules for construction of low density hydrogen-bonded networks (*[1]School of Engineering Science, Osaka University, [2]Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Hiroki Yoshimura[1], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2]

Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs), which are constructed by self-assembly of organic molecules through reversible hydrogen bonding, are expected to be applied to multifunctional organic materials due to their high crystallinity and structural flexibility. In our laboratory, we have reported that C_3-symmetric π-conjugated cyclic molecules with carboxy-*o*-terphenyl groups self-assemble into porous crystals through hydrogen bonding and π-π interactions.[1] However, there are few examples of structures with permanent porosity when using units with more extended pore size than the previously reported compounds. In this study, we attempted to synthesize a C_3-symmetric π-conjugated cyclic molecule extended by the phenylenethynylene moieties shown below in order to construct a lower density framework.

Keywords : Hydrogen bond; Supramolecules; Hydrogen-bonded organic framework; π-conjugated cyclic molecule

有機分子どうしが可逆的な水素結合により自己集合することで構築される多孔質構造体（Hydrogen-bonded organic framework, HOF）は、高い結晶性と結合の柔軟性から多機能性有機材料への応用が期待されている。当研究室では C_3 対称なπ共役環状分子にジカルボキシ-*o*-ターフェニル基を導入した分子が、水素結合及びπ-π相互作用により自己集合し、多孔質結晶を与えることを報告している[1]。しかし、既報の化合物よりも孔径を拡張したユニットを用いた場合に、永続的な多孔質を持つ構造体を構築した例は未だ少ない。本研究では、低密度なヘキサゴナル二次元フレームワークによる積層構造体の構築を目指し、下記に示すフェニレンエチニレン部位により拡張した C_3 対称性π共役環状分子の合成を試みた。

鍵となる前駆体として、フェニレンエチニル基を 2 つ導入した誘導体 **1** を設計し、これに続く環化反応により目的化合物の合成を計画した。1,2-ジブロモ-4,5-ジヨードベンゼンに薗頭カップリングによってフェニレンエチニレン部位を導入し、鈴木宮浦カップリングによってジカルボキシ-*o*-ターフェニル基を導入した誘導体 **1** を合成した。続いて誘導体 **1** の酸化的カップリングによる環化三量化を試みた。



1) I. Hisaki, S. Nakagawa, N. Ikenaka, Y. Imamura, M. Katouda, M. Tashiro, H. Tsuchida, T. Ogoshi, H. Sato, N. Tohnai, M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6617–6628.

© The Chemical Society of Japan

ジメチルジヒドロ[*e*]ベンゾピレン誘導体を用いた水素結合性フレームワークの構築

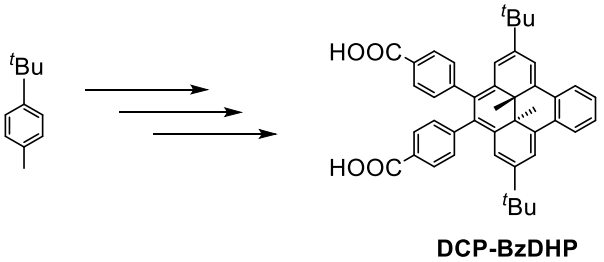
(阪大基礎工[1]・阪大院基礎工[2]) ○糟谷 昂毅[1]・山口 友菜[2]・桶谷 龍成[2]・久木 一朗[2]

Structural Construction of Hydrogen-bonded Organic Frameworks using Dimethyldihydrobenzo-[*e*]pyrene Derivatives ([1]*School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Koki Kasuya[1], Yuna Yamaguchi[2], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2]

Porous organic structures assembled by hydrogen bonding, hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs), have been extensively studied in recent years as a new class of functional material since their excellent processability due to reversible hydrogen bonding. In particular, HOFs which can open and close their internal space by external stimuli are expected to have various applications. In this study, we designed a carboxylic acid derivative based on dimethyldihydrobenzo[*e*]pyrene as a photoresponsive moiety, toward achieving HOFs whose structure and properties can be reversibly switched and controlled by photoirradiation. Dicarboxyphenyldimethyldihydrobenzo[*e*]pyrene (DCP-BzDHP) was synthesized from 4-*tert*-butyltoluene through 12 steps. In addition, the optical behavior of DCP-BzDHP in solution and solid states was clarified. In this presentation, we will report the details of the synthesis, solid state structure and optical behavior.

Keywords : Hydrogen-bonded Organic Framework; Porous structure; Supramolecular chemistry; Photochromic molecule; Dimethydihydrobenzo[e]pyrene

水素結合によって組み上げられた多孔性有機構造体（HOF）は、可逆な水素結合により加工性に優れていること、軽量かつ環境負荷の小さい材料であることから、新しい機能性材料として盛んに研究されている。特に外部刺激により内部空間を自在に開閉できる HOF は、さまざまな用途が期待できる。本研究では、光刺激により構造と物性を可逆的に変調・制御できる HOF の創製を目指し、光応答部位としてジメチルジヒドロベンゾ[*e*]ピレンを基盤としたカルボン酸誘導体を設計した。まず、4-*tert*-butyltoluene を出発原料として、12 段階の反応によってジカルボキシフェニルジメチルジヒドロベンゾ[*e*]ピレン（DCP-BzDHP）を合成した。さらに DCP-BzDHP について、溶液中と結晶中における光照射時の構造変化を紫外可視分光により追跡した。本発表では、DCP-BzDHP の合成、結晶構造、および光照射時の挙動について詳細に報告する。



DCP-BzDHP

1) R. H. Mitchell, T. R. Ward, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3689-3695.

© The Chemical Society of Japan

柔軟性 1,5-ジクロロアントラセン結晶の機械・光物性

（高知工科大環境理工）○矢野 圭悟・林 正太郎
Mechanical and optical properties of flexible 1,5-dichloroanthracene crystals (*School of Environment Science and Engineering, Kochi University of Technology*) ○Keigo Yano, Shotaro Hayashi

It is well-known that molecular crystals show brittle behavior. On the other hand, the molecular crystals with plastic and/or elastic flexibilities has attracted much attention in recent years. To adapt flexibility, designing intermolecular interactions in densely packed molecular crystal are important. Thus, we performed on systematic understanding of flexibility and structure relationships. Halogen appended anthracenes give various crystal structure derived from halogen and π-interactions, resulting information of crystal flexibilities. We report herein the mechanical and optical properties of 1,5-dichloroanthracene crystals, which show plastic and elastic behaviors. 1,5-Dichloroanthracene was synthesized by a reduction of 1,5-dichloroanthraquinone. The crystals were prepared by recrystallization (good solvent: dichloromethane). Elastic deformations of the crystal were observed. The mechanical measurement of the obtained crystals was performed by nanoindenter.
Keywords : Anthracene, Flexible Molecular Crystals, Fluorescence, Mechanical Properties

一般に、分子結晶は典型的な脆性材料として知られている。しかし、近年、柔軟性を持つ分子結晶が報告され、大きな注目を集めている [1,2]。柔軟性発現の方法として、分子間相互作用を利用した密な結晶構造の応力緩和機構の設計が挙げられる。そこで、我々はアントラセン骨格を軸とした柔軟性発現の体系的な理解を試みた。ハロゲン化アントラセンは、官能基由来のハロゲン及びπ相互作用による柔軟性分子結晶の創製が期待できる。本研究では、1,5-ジクロロアントラセン結晶に着目し、その機械・光物性の調査を行なった。

1,5-ジクロロアントラキノンの還元反応により 1,5-ジクロロアントラセンを合成し、その再結晶 (良溶媒：ジクロロメタン) 操作により結晶を作成した。次いで、作成した結晶に対しジグによる応力負荷試験を行なったところ、ジグで押した方向に向かって変形した。その時、結晶方向の違いによって、その変形挙動が異なることが分かった (**Fig. 1**)。

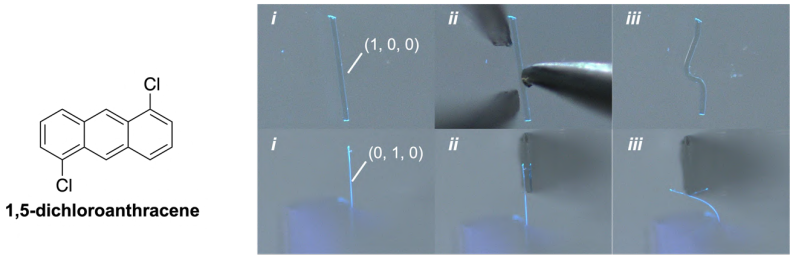


Figure 1. Mechanical deformation of 1,5-dichloroanthracene crystal.

1) S. Hayashi, T. Koizumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2701.
2) T. Seki, N. Hoshino, Y. Suzuki, S. Hayashi, *CrystEngComm* **2021**, *23*, 5686.

© The Chemical Society of Japan

自己組織化中空錯体への空間捕捉を利用した画一的条件でのタンパク質結晶化

（東大院工 [1]・京大 iCeMS[2]・分子科学研究所 [3]）○舟見 進吾 [1]・中間 貴寛 [1]・藤田 大士 [2]・藤田 誠 [1,3]
Protein crystallization under a fixed condition by encapsulation within a self-assembled hollow complex ([1]*Grad. School of Engineering, The Univ. of Tokyo*, [2]*iCeMS, Kyoto Univ.*, [3]*Institute for Molecular Science*) ○Shingo Funami,[1] Takahiro Nakama,[1] Daishi Fujita,[2] Makoto Fujita[1,3]

A novel method to crystallize proteins without extensive screening has been demanded for protein x-ray diffraction analysis. In this work, we examined the crystallization of proteins under a fixed condition by protein encapsulation in an $M_{12}L_{24}$ hollow complex that forms through the self-assembly of bis(pyridine) ligands (L) and Pd^{2+} ions (M).[1,2)] It was expected that the $M_{12}L_{24}$ complex would define intermolecular interactions of the encapsulated protein, thus affording protein crystals under a single condition regardless of the type and sequence. ^{1}H DOSY NMR confirmed the encapsulation of lysozyme using ligand **1** that attaches to a protein N-terminus[2)] (Fig. 1a). Under the same condition as an empty $M_{12}L_{24}$ cage (DMSO/*t*BuOAc, 20 °C, Fig. 1b), the caged lysozyme was crystallized into a similar shape (Fig. 1c). This condition also yielded the crystals of other encapsulated proteins. X-ray diffraction analysis showed that the crystal packing of caged proteins was the same as an empty $M_{12}L_{24}$ complex.
Keywords ： Protein crystallization; Protein encapsulation; Nanospace; Self-assembly; Single crystal X-ray structure analysis

タンパク質 X 線結晶構造解析では、結晶作成における膨大な条件探索を不要にする手法が切望されてきた。本研究では、折線型二座配位子(L)と Pd^{2+}イオン(M)の自己組織化により構築される $M_{12}L_{24}$ 中空錯体へのタンパク質の包接 [1,2)]を利用して、タンパク質の画一的条件での結晶化を試みた。包接で空間的に捕捉されたタンパク質は、外部を覆う $M_{12}L_{24}$ 錯体に分子間相互作用が規定され、その種類・配列に関わらず同一条件で結晶化されると期待した。タンパク質の N 末端と選択的に縮合する配位子 **1**[2)]を用いて $M_{12}L_{24}$ 中空錯体へリゾチームを包接し(Fig. 1a)、^{1}H DOSY NMR で確認した。蒸気拡散法による結晶化を試みると、空の $M_{12}L_{24}$ 錯体(Fig. 1b)と同一条件(DMSO/*t*BuOAc, 20 °C)で同形の結晶が得られた(Fig. 1c)。さらに、包接した他のタンパク質でも同一条件で結晶が析出した。X 線回折により、タンパク質包接体が空の錯体と同じ結晶パッキングであることが確認された。

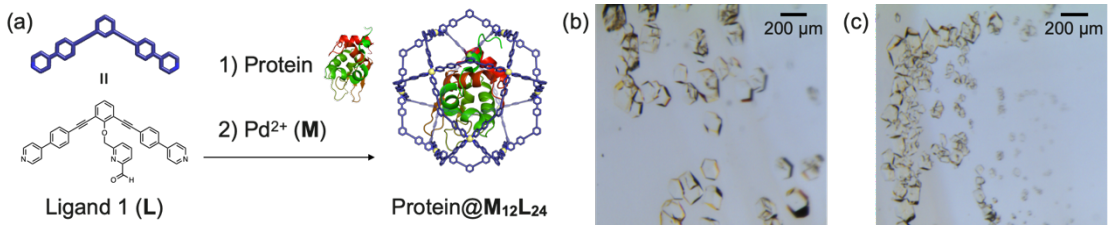


Fig. 1 (a) Protein encapsulation in $M_{12}L_{24}$. (b,c) Crystals of $M_{12}L_{24}$ (b) and lysozyme@$M_{12}L_{24}$ (c).

1) Fujita, D. *et al. Nat. Commun.* **3**, 1093 (2012). 2) Fujita, D. *et al. Chem* **7**, 2672–2683 (2021).

© The Chemical Society of Japan

アミノベンゾフェノン誘導体におけるベンゾイル側置換基による結晶構造の変化

（奈良女子大理[1]）○富原 桃花[1]・黒﨑 瑞穂[1]・三方 裕司[1]・松本 有正[1]

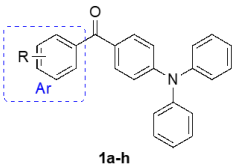
Crystal Structures Change of Aminobenzophenone Derivatives by Benzoyl Substituents

([1]Nara Women's University) ○ Momoka Tomihara[1], Mizuho Kurosaki[1], Yuji Mikata[1], Arimasa Matsumoto[1]

Compounds with diphenylamino groups introduced into benzophenone **1a** are known to exhibit solid-state luminescence and changes in luminescence properties due to external stimuli. We have synthesized a series of diarylamino benzophenone derivatives **1b**–**h** with various substituents on the benzoyl group and investigated their structures and luminescence properties in detail. As a result, the crystal structure varied depending on the substituent on the benzoyl side, and in the case of the aryl group with a substituent at the 3-position, chiral crystals tended to form, and circular dichroism was observed even though the molecule itself was achiral.[2)] These compounds also showed interesting phenomena such as triboluminescence[3)] and shift of emission wavelength by grinding.

Keywords : Organic Crystal, Circular Dichroism, Benzophenone, Triarylamine

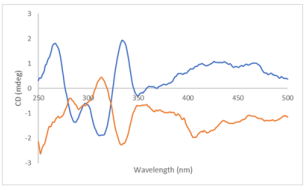
ベンゾフェノンにジフェニルアミノ基を導入した化合物 **1a** は固体発光や外部刺激による発光特性の変化が起こる化合物として知られている[1)]。本研究では，様々な置換基をもつジアリールアミノベンゾフェノン誘導体 **1b~h** の合成を行い，その結晶構造と発光特性について詳細な検討を行った。その結果，ベンゾイル側の置換基により，結晶構造が変化し，3 位に置換基を持った非対称アリール基を持つ場合には分子自体はアキラルであるがキラルな結晶[2)]となりやすく（**1f~h**），円二色性などキラルな光学特性を示した。またこれらの化合物は摩擦発光[3)]や粉砕により発光波長のシフトなど興味深い現象を示したので合わせて報告する。



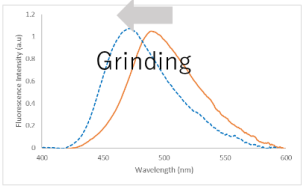
1a-h

	Ar	Space Group	
1a	Ph	$Pca2_1$	Achiral
1b	4-F-Ph	$Pna2_1$	Achiral
1c	4-Cl-Ph	$Pna2_1$	Achiral
1d	4-Me-Ph	P-1	Achiral
1e	3-F-Ph	P-1	Achiral
		$Pna2_1$	Achiral
1f	3-Cl-Ph	$P2_1$	Chiral
1g	3-Me-Ph	$P2_1$	Chiral
1h	2-Np	$P2_1$	Chiral

CD Active by Chiral Crystallization



Luminescence Change by Grinding



1) Zhang, Y.; Sun, J.; Zhuang, G.; Ouyang, M.; Yu, Z.; Cao, F.; Pan, G.; Tang, P.; Zhang,C.; Ma, Y. *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 195-200.
2) Matsuura, T.; Koshima, H. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev*. **2005**, *6*, 7.
3) Sui, Q.; Ren, X.; Dai, Y.; Wang, K.; Li, W.; Gong, T.; Fang, J.; Zou, B.; Gao, E.; Wang, L. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2758-2768.

© The Chemical Society of Japan

ジアリールアミノベンゾフェノン誘導体におけるアリール置換基による構造および固体発光特性の変化

(奈良女大理[1]) ○讃岐 菜々子[1]・黒﨑 瑞穂[1]・三方 裕司[1]・松本 有正[1]

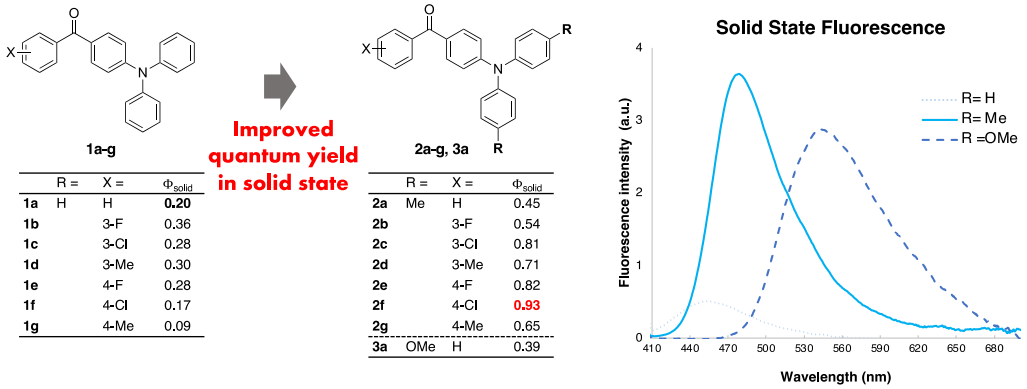
Structural and Solid-State Luminescence Properties of Various Diarylamino-Benzophenone Derivatives

(Nara Women's University) ○Nanako Sanuki, Mizuho Kurosaki, Yuji Mikata, Arimasa Matsumoto

Diphenylaminobenzophenone derivatives are known as solid-state luminescence compounds with stimuli responsive emission changes.[1,2] and their derivatives are being considered for use in organic EL devices.[3] In this study, we have synthesized various diarylamino-benzophenone derivatives with different substitution on the amine moieties and investigated their structures and luminescence properties in detail. As a result, we found that the substituents on the amino group have a significant effect on the luminescence quantum yield in the solid state.

Keywords : Organic Crystal, Solid State Luminescence, Benzophenone, Triarylamine

ベンゾフェノンにジフェニルアミノ基を導入した化合物 **1a** は固体発光や外部刺激による発光特性の変化を示す化合物として知られており[1,2] その誘導体群は有機 EL への応用が期待されている[3]。本研究ではアミン部位の構造を変えた様々なジアリールアミノベンゾフェノン誘導体の合成とその結晶構造および固体および溶液中での発光特性の測定を行い，アクセプター部位のベンゾイル基にハロゲンをもち，ドナー部位のジフェニルアミノ基にアルキル置換を導入することで固体状態の発光量子収率が 0.93 と無置換の物と比べて非常に高い発光効率を示すことを見いだした。アミノ基上の置換基が電子状態および結晶構造に与える影響について発表する。



	R =	X =	Φ_{solid}
1a	H	H	**0.20**
1b		3-F	0.36
1c		3-Cl	0.28
1d		3-Me	0.30
1e		4-F	0.28
1f		4-Cl	0.17
1g		4-Me	0.09

	R =	X =	Φ_{solid}
2a	Me	H	0.45
2b		3-F	0.54
2c		3-Cl	0.81
2d		3-Me	0.71
2e		4-F	0.82
2f		4-Cl	**0.93**
2g		4-Me	0.65
3a	OMe	H	0.39

(1) Qiu, Q.; Xu, P.; Zhu, Y.; Yu, J.; Wei, M.; Xi, W.; Feng, H.; Chen, J.; Qian, Z. *Chem. - Eur. J.* **2019**, 25, 15983−15987
(2) Zhang, Y.; Sun, J.; Zhuang, G.; Ouyang, M.; Yu, Z.; Cao, F.; Pan, G.; Tang, P.; Zhang, C.; Ma, Y. *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 195–200.
(3) キャノン株式会社，電界発光素子，特開平 6-256759, 1994-9-13.

© The Chemical Society of Japan

ずれ応力によるスピロピランの開環体の誘起と安定性

（市立山口東理大院工[1]・市立山口東理大工[2]・和歌山高専[3]）○河村 光紀[1]、井口 眞[1,2]、舟浴 佑典[3]

The Open Ring Isomer of Spiropyran Induced by Shear Stress and its Stability

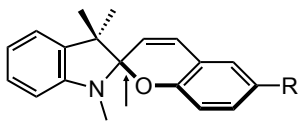
([1] *Graduate School of Engineering and* [2]*Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University,* [3]*National Institute of Technology, Wakayama College*)
○Koki Kawamura,[1] Makoto Inokuchi,[1,2] Yusuke Funaskao[3]

The shear stress effects on spiropyran (SP) crystals, which exhibit photochromism between ring-opening and closing, have been investigated in order to control the chemical bonding by shear stress. In this study, the open ring isomer of BrSP induced by shear stress was confirmed using infrared spectroscopy and its stability was compared with those of other spiropyrans.

BrSP showed the color change from yellow to green under shear stress and then to purple after releasing. When the purple color faded upon visible light irradiation, some increased and decreased absorption peaks in the difference IR spectrum were observed. The tendency of the spectral changes were almost same in NO_2SP, which exhibits decreasing the open form, merocyanine, and increasing the closed form, spiropyran upon irradiation, whereas the degree of changes were much smaller than those of NO_2SP. In addition, Cl-, H-, or MeO-substituted SPs showed green under shear stress. However, they immediatery return to the original color after releasing. This behavior indicates that the stress produces the open ring isomers of the SPs, but their stabilities depend on the electron-withdrawing nature of the substituents.

Keywords : Spiropyran; Pressure; Shear Stress; Mechanochromism; Infrared Spectrum

ずれ応力による化学結合の制御を目標として、開環と閉環の光異性化を示すスピロピラン SP 結晶（図 1)のずれ応力効果について調べている。NO_2SP の黄色結晶は、ずれ応力を作用させると緑色を示し、除圧すると開環体メロシアニン MC を含む紫色に変化することを報告してきた。本研究では、ずれ応力による BrSP の開環体誘起について赤外分光法を用いて調べ、異なる置換基を持つ SP の開環体の安定性を考察した。



R:NO_2,Br,OMe,Cl,H
図１．スピロピランの構造
矢印は結合開裂部位

BrSP はずれ応力下で緑色を呈し、除圧すると紫色を示した。除圧後の紫色試料片 0.2 mm の顕微赤外吸収スペクトルを測定したが、形状は SP 型とほぼ同一であり、MC の生成を示す顕著な変化は見られない。これに対して、可視光照射による紫色の退色に伴う差スペクトルには、減少する吸収 (1458 cm^{-1} など)と増加する吸収 (1468 cm^{-1} など)が認められた。これは、光照射により NO_2SP のずれ応力で生成した MC 型が減少し SP 型が増加する変化と同一であるが、その変化量は遥かに微小であった。また、ClSP、HSP、MeOSP にずれ応力を作用させたまま保つと緑色を呈するが、除圧すると直ちに元の SP 型の色に戻った。これらの結果から、ずれ応力はスピロピランの化学結合の開裂を誘起するが、MC 型の安定性は置換基の電子求引性に依存することが示唆された。

© The Chemical Society of Japan

ずれ応力によるクリスタルバイオレットラクトンの化学結合の開裂と制御

(市立山口東理大院工[1]・市立山口東理大工[2]・和歌山高専[3]) ○服部聖也[1]、高垣早那[2]、井口眞[1,2]、舟浴佑典[3]

Shear stress effect controlling cleavage of chemical bond on Crystal Violet Lactone

([1]*Graduate School of Engineering and* [2]*Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University,* [3]*National Institute of Technology, Wakayama College*)
○Seiya Hattori,[1] Hayana Takagaki,[2] Makoto Inokuchi,[1,2] Yusuke Funaskao[3]

The shear stress effect on CVL has been investigated in solid state through spectroscopic measurements. The shear stress induced the color change from colorless to dark green, remaining as blue-green after removal of the stress. In the infrared spectrum of the green state, an absorption (ν = 1584 cm^{-1}) assigned to the open ring isomer was becoming stronger as applying stress. The luminescence at 853 nm on the Raman spectrum weakened and moved to 916 nm on releasing stress. Furthermore, after removal of the stress, the luminescence gradually decreased but finally remained for a few days. As compared with the spectra under hydrostatic pressure, the stress required for this irreversible change should be about 3 GPa.
Keywords : Crystal Violet Lactone, Shear stress, Pressure, Spectroscopic measurements, Infrared spectrum

Crystal violet lactone (CVL)は、酸性条件において開環反応に伴う無色から青色の変化を示す。CVL 結晶は、弱いずれ応力によって緑色の開環体を生成し、除圧すると無色に戻ることを報告した[1)]。本研究では、応力による化学結合の制御に関する知見を得るために、より強いずれ応力の効果を調べた。CVL 結晶は、DAC 型回転式高圧セルを用いてずれ応力を作用させると、徐々に無色から緑色に変化し、強い応力下では濃緑色を示した。次に、除圧すると、緑色は退色するが、強い応力が作用した箇所は常圧で青緑色に残った。Fig. 1 に吸収スペクトルを示す。ずれ応力下の緑色は幅の広い吸収λ_{max} = 650 nm を示し (Fig. 1b)、この吸収は除圧により弱くなり (c)、常圧下の青緑色ではλ_{max} = 630 nm になる (d)。小型 DAC を用いた約 3 GPa 相当の応力下における、緑色試料の赤外スペクトルには、開環体を示す弱い吸収 (ν = 1584 cm^{-1})が観察され、圧力増加とともに強くなった。一方、応力下のラマンスペクトルには蛍光が見られ (励起光 780 nm)、緑色の振動スペクトルは得られない。この蛍光は応力が強い濃緑色では極大 853 nm に強く現れ、除圧過程では弱くなり 916 nm に移動する。さらに、除圧後も強度は低下を続けるが、3 日程度でほぼ一定となった。この不可逆的な色変化に必要な応力は、静水圧下のスペクトル形状を比較すると、約 3 GPa 相当であると考えられる。

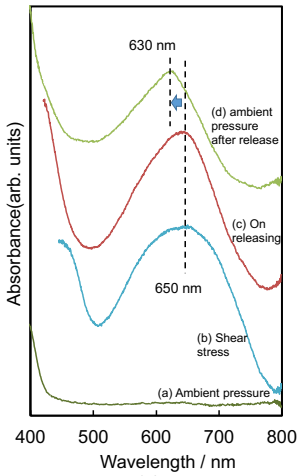


Fig.1 CVL の吸収スペクトル

1) 服部, 高垣, 井口, 舟浴, 2021 年日本化学会中国四国支部大会 (高知大会) 1P-14

© The Chemical Society of Japan

ずれ応力によるペンタセン分子の結合状態変化

（市立山口東理大院工[1]・市立山口東理大工[2]・和歌山高専[3]）○吉岡 采[1]・井口 眞[1,2]・舟浴 佑典[3]

Shear Stress-Induced Chemical Bond Change on Pentacene

([1]*Graduate School of Engineering and* [2]*Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University,* [3]*National Institute of Technology, Wakayama College*)
○Aya Yoshioka,[1] Makoto Inokuchi,[1,2] Yusuke Funasako[3]

When a shear stress was applied to pentacene in the solid state, the irreversible color change from blue to yellow occurred. The yellow state was investigated through spectroscopic measurement of the luminescence background on the Raman spectrum. While pentacene crystal kept blue under hydrostatic pressure, the broad fluorescence peak P was shifted and enhanced reversibly. The peak P was observed under shear stress but irreversibly decreased in the yellow state. Instead of P, the luminescence peak Y appeared around 1600 cm^{-1}. Because the change to yellow is thought to be polymerization, the luminescence behavior shows that shear stress more effectively induces the chemical bond change than hydrostatic pressure.

固相のペンタセンはずれ応力を加えると、一部が黄色に不可逆に変化する[1]。この黄色の生成する過程をラマンスペクトルに現れる発光スペクトルから調べた。

静水圧下の結晶は青色を保ち、ラマンスペクトルには 800 nm に幅広い蛍光'P'が現れ (1 GPa)、強度を増しながら 920 nm に移動し (2.4 GPa)、それ以上では減少し 980 nm に達する (4.7 GPa)。圧力下では強い振動バンド (図 1a*)は僅かに残るが、除圧により発光は消え、形状は元 (図 1a)に戻った。

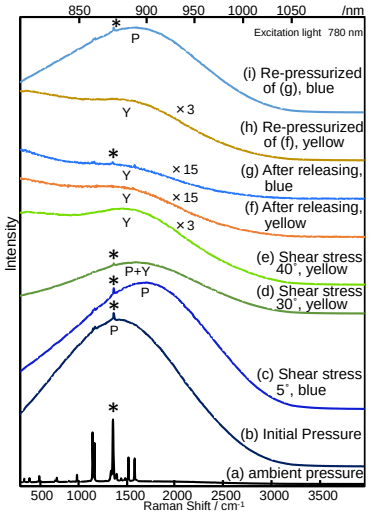


図 1. ずれ応力下のペンタセンのラマンスペクトル

図 1 にずれ応力下のラマンスペクトルを示す。回転式高圧セルの初期圧 (図 1b)と 5°の回転 (c)によって強い蛍光 P が現れるが、バンド*は僅かに観測されている。さらに 30° (d)、40° (e)と回転を加えると試料の一部は黄色となり、発光 P は低下しバント*も消失していく。この黄色と青色は除圧後も保持されるが、スペクトル (f)と (g)は互いに類似し、1600 cm^{-1} (890 nm)に幅広い蛍光'Y'が見られ、元 (a)には戻らず不可逆である。これらのうち、青色部分にはペンタセンが残存しているため、僅かなバンド*が見られ、再加圧によって再び強い蛍光 P を示す (g→i)。一方、黄色部分の再加圧では、僅かなバックグラウンドの増加は認められるものの、蛍光 Y の形状は変わらない (f→h)。黄色への変化はずれ応力によるペンタセン分子の Polymerization であり、この過程でペンタセン由来の蛍光 P は消失し、黄色の状態を示す蛍光 Y が残っていくと考えられる。静水圧による変化は可逆であることから、ペンタセンの黄色への変化、すなわち結合状態変化にはずれ応力が効果的である。

1) I. Shirotani, J. Hayashi, K. Takeda, H. Kawamura, M. Inokuchi, K. Yakushi, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **461**, 111–122 (2007).

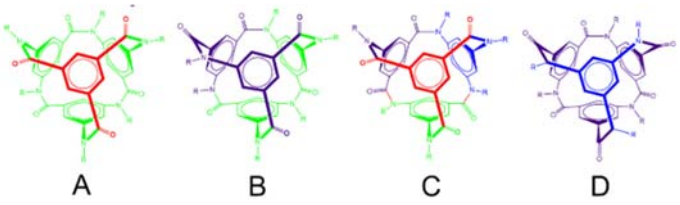
© The Chemical Society of Japan

水素結合能を有するキラルな球状芳香族アミドの合成と結晶構造

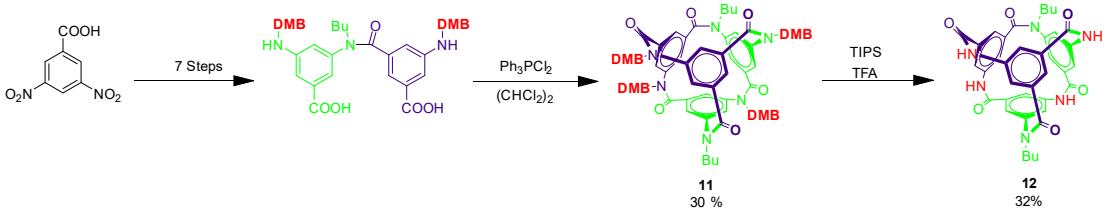
（千葉大院工[1]・東邦大薬[2]）○桝 飛雄真[1]・西塔 達哉[1]・菅原 淳平[1]・東屋 功[2]
Synthesis and crystal structure of chiral spherical aromatic amide with hydrogen bonding sites
([1]*Graduate School of Engineering, Chiba University*, [2] *Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University*) ○Hyuma Masu,[1] Tatsuya Saito,[1] Junpei Sugawara,[1] Isao Azumaya[2]

Porous materials constructed in organic molecules have advantages in multiplicity of structural designing and functionalization. We aimed to develop a new porous organic molecular material used spherical aromatic amides. The spherical aromatic amide has four structural isomers and several enantiomers. Previously, we reported that the isomer **A** can construct a porous framework structures in the crystalline state. Thus, we synthesize the new isomer **B** by a dimerization of aromatic amide. The enantiomers of the compound were isolated and compared the crystal structure with known isomer. Moreover, we synthesize a new spherical aromatic amide with secondly amide groups as hydrogen bonding site.
Keywords : Spherical Aromatic Amide; Porous Structure; Chirality

新たな多孔性材料のコンポーネントとして期待される球状芳香族アミドは、アミド結合の組み合わせによって４つの構造異性体とそれぞれに鏡像異性体が存在する（右図）。先行研究において、構造異性体 A の合成および結晶構造が報告されており [1]、この結晶中ではアミド部位の分子間 CH/O 相互作用および CH/π 相互作用により、一次元のチャンネル構造が形成される。



そこで本研究では、安息香酸誘導体を出発原料として得られた鎖状芳香族アミドを二量化することで、新規の球状芳香族アミド構造異性体 B をラセミ体として合成し、キラル分割を行った。さらにアミドの保護基として 2,4-dimethoxybenzyl（DMB）基を導入した球状芳香族アミド **11** を合成し、これを脱保護することで、水素結合が可能な第二級アミド部位を有する **12** を合成した。発表ではそれぞれの構造の特性について考察する。



1) Masu, H.; Sagara Y.; Imabeppu F.; Takayanagi H.; Katagiri K.; Kawahata M.;Tominaga M.; Kagechika H.;I. Azumaya, *CrystEngComm.*, **2011**, *13, 406–409*

© The Chemical Society of Japan

[P1-1am] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

Wed. Mar 23, 2022 9:40 AM - 11:10 AM P1 (Online Meeting)

[P1-1am-01] Computational Study for Nucleophilic Nitrogen-Nitrogen Exchange Reaction of 2,4-Bis(trifluoroacetyl)-1-naphthylamines with Amines

Daiki Wakamiya[1], Anirah Muhammad Shariffudin Teh[1], Norio Ota[1], ○Yasuhiro Kamitori[1], Etsuji Okada[1] (1. Kobe Univesity)

[P1-1am-02] Preparation of unsymmetrical diaryl-*peri*-xanthenoxanthenes and their properties

○Kenichi Yoshimura[1], Naoto Minamino[1], Toshiyuki Kamei[1] (1. National Institute of Technology, Nara College)

[P1-1am-03] Multifunctional π-Conjugated Molecules:Reactivities and properties of anthracene-acrylonitrile structures

○Hiroki Tanikubo[1], Shotaro Hyashi[1] (1. KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY)

[P1-1am-04] Syntesis and properties of novel tetracene derivatives

○Jumpei Yamasaki[1], Shin-ichiro Kato[1], Chitoshi kitamura[1] (1. The Univ. of Shiga Pref.)

[P1-1am-05] Iodocyclization of Tetraaryl[3]cumulenes Using Mechanochemistry

○Shoma Mukai[1], Keita Hoshi[1], Yukihiro Arakawa[1], Keiji Minagawa[1], Yasushi Imada[1], Fumitoshi Yagishita[1,2] (1. Department of Applied Chemistry, Tokushima Univ., 2. Institute of Post-LED Photonics, Tokushima Univ.)

[P1-1am-06] Insertion reaction of benzynes into halofluoro compounds using imines

○Rintaro Hashimoto[1], Tsuyuka Sugiishi[1], Hideki Amii[1] (1. Gunma univ.)

[P1-1am-07] Hypervalent iodine catalyzed oxidative aromatic C-N coupling: application to electrocatalysis

○Hirotaka Sasa[1], Koyo Mori[1], Nami Kageyama[1], Kotaro Kikushima[1], Toshifumi Dohi[1] (1. Ritsumeikan University)

[P1-1am-08] Asymmetric Michael Addition reactions without base and transition-metal using Benzoselenotetramisole

○Shoki Tazawa[1], Hayato Ichikawa[2] (1. Department of Applied Molecular Chemistry, Graduate School of Industrial Technology, Nihon University, 2. Department of Applied Molecular Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University)

[P1-1am-09] Reaction of *N*-sulfonyl-1,2,3-triazoles with β-Diketones

○Takuya Koizumi[1], Yuto Yabuuchi[1], Yuki Sakai[1], Taiga Fujimoto[1], Ryoto Itani[1], Kosei Kawamoto[1] (1. Kobe City College of Technology)

[P1-1am-10] Syntheses and properties of nitrogen-containing peropyrene derivative

○Yasufumi Masani[1], Yuta Omura, Yoshimitsu Tachi[1], Masatoshi Kozaki[1] (1. Osaka City University)

[P1-1am-11] Structure-activity Relationship Study of Botryllazine B Derivatives for Aldose Reductase Inhibition: Effects of Substituents on the 2-Benzoyl Group

○Junna Kawada[1], Masaru Goto[1], Ryota Saito[1] (1. Toho University)

©The Chemical Society of Japan

[P1-1am-12] Synthesis of bisazobenzenes having amino groups
○Cherin Son[1], Masato M. Ito[1], Yuji Hosokawa[1] (1. Soka Univ., Fac. of Sci. &Eng.)

[P1-1am-13] Synthetic process of Rhodamine B amides with high yield *via* Rhodamine B ester compound.
○Hiroyuki Kimura[1], Shunichi Aikawa[2], Yasuhiko Yoshida[1] (1. Graduate school of science and Engineering, Toyo university , 2. Research Institute of Industrial Technology, Toyo university)

[P1-1am-14] Synthesis of AIE dyes with *N*-Oxide moieties and evaluation of their physical properties
○Misaki Kirai[1], Takashi Murashima[1] (1. Konan University)

[P1-1am-15] Investigation of Propargylic Compounds in the Intermolecular Cyclization Reaction of Salicylic Acids or α-Amino Acids with Propargylic Compounds
○Kodai Suzuki[1], Kazuya Sato, Yohei Ogiwara[1], Norio Sakai[1] (1. Tokyo University of Science)

[P1-1am-16] Iodine-mediated Cyclization of *o*-(Arylethynyl)phenylthiazoles with Substituents on Aryl Ring to Form Thiazoloisoquinolinium Salts
○Satoshi Kondo[1], Motomo Akazome[1], Shoji Matsumoto[1] (1. Graduate School of Engineering, Chiba University)

[P1-1am-17] Synthetic study of silicon-containing cationic heteroaromatic compounds
○YI YANG[1], Yoshiyuki Mizuhata[1], Norihiro Tokitoh[1] (1. Institue for Chemical Research, Kyoto University)

[P1-1am-18] Synthesis and physical properties of imidazopyridine based ionic liquids
○Ryo Nozoe[1], Kaoru Nobuoka[2], Satoshi Kitaoka[1] (1. Kindai University, 2. Oita University)

[P1-1am-19] Synthesis of Aromatic Diselenides Via C-H Selenation
○Yasuaki Furuya[1], Hayato Ichikawa[2] (1. Department of Applied Molecular Chemistry, Graduate School of Industrial Technology, Nihon University, 2. Department of Applied Molecular Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University)

[P1-1am-20] Synthesis of BenzoBODIPYs with substituents at fused rings
○Takuya Arakaki[1], Satoshi Ito[1] (1. The Univ. of Utsunomiya)

[P1-1am-21] Synthesis and properties of tricyclic ladder-type compound: Sequential reaction of Buchwald– Hartwig amination– intramolecular C-H bond direct arylation cyclization reaction of 4,5-dibromoimidazoles
○Naoki Miyamoto[1], Haruna Iinuma[1], Humitoshi Shibahara[1], Toshiaki Murai[1] (1. Gifu University)

[P1-1am-22] Synthesis of π-extended Bicyclopyrroles with substituents at fused rings using Photocyclization
○Masato Shimada[1], Satoshi Ito[1] (1. The Univ. of Utsunomiya)

[P1-1am-23] Development of a bromination method for isoindole fused benzene moiety and synthesis of substituted isoindoles
○Hiromu Mashimo[1], Satoshi Ito[1] (1. The Univ. of Utsunomiya)

©The Chemical Society of Japan

[P1-1am-24] Synthetic of benzodiazepine derivatives with pyridyl groups

○Haruka Kaneko[1], Mitsuaki Suzuki[1] （1. josai univ.）

[P1-1am-25] Synthesis of Novel Donor/Acceptor-type Molecules by C-H Bond Multiple Arylation

○Kenji Funaki[1], Shuichi Oi[2] （1. National Institute of Technology (KOSEN), Akita College, 2. Tohoku University）

[P1-1am-26] Synthesis of 2-Oxazolidinones from CO_2 Catalyzed by a Silica-Coated Magnetite

○Ken-ichi Fujita[1], Hideaki Matsuo[1], Jun-Chul Choi[1] （1. AIST IRC3）

[P1-1am-27] Synthesis and Isomerization Reaction of 4-Trifluoromethyl-1,2-dihydrobenzo[*h*]quinazolines

Anirah Muhammad Shariffudin Teh[1], Daiki Wakamiya[1], Norio Ota[1], Yasuhiro Kamitori[1], ○Etsuji Okada[1] （1. Kobe University）

[P1-1am-28] Synthesis of Butyrolactone Lignans

○Ayaka Otsuka[1], Yoshiharu Okada[1] （1. Kindai Univ.）

[P1-1am-29] Synthesis of Nitrogen-containing Heterocycles by Strong Brø nsted Acid-promoted Cyclization of Guanidines Bearing N-(o-Alkynylphenyl) Group

○Ayano TANI[1], Tetsu TSUBOGO[2], Tomoyuki TODA[3], Takashi OTANI[1] （1. National Institute of Technology, Anan College, 2. Health Sciences University of Hokkaido, 3. Nagaoka University of Technology）

[P1-1am-30] Synthetic studies on antimalarial alkaloids, Spirocollequins A and B

Tetsuya SENGOKU[1], ○Keita Ichikawa[1], Arisa ODA[1], Hidemi YODA[1] （1. Shizuoka University, Faculty of Engineering）

©The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

2,4-ビス(トリフルオロアセチル)-1-ナフチルアミン類とアミン類との求核的N-N交換反応に関する計算化学的検討

(神戸大院工) 若宮 大生・Anirah Muhammad Shariffudin Teh・太田 規央・○神鳥 安啓・岡田 悦治

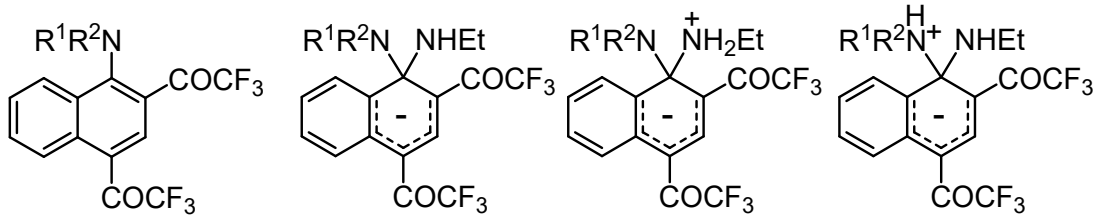
Computational Study for Nucleophilic Nitrogen-Nitrogen Exchange Reaction of 2,4-Bis(trifluoroacetyl)-1-naphthylamines with Amines (*Graduate School of Engineering, Kobe University*) Daiki Wakamiya, Anirah Muhammad Shariffudin Teh, Norio Ota, ○Yasuhiro Kamitori, Etsuji Okada

The aromatic nucleophilic substitution (Nitrogen-Nitrogen exchange reaction) of 2,4-bis(trifluoroacetyl)-1-naphthylamines (**1**) with various amines is elucidated on the basis of DFT calculations. Our calculation results suggest that the reaction path from **1** to the corresponding N-N exchanged products via adduct **II** and subsequent proton migrated intermediate **III** (Path B) requires less energy than that via general Meisenheimer type intermediate **I** (Path A). Our experimental findings[1] that the reactivity of **1** on the substitution depends on the kind of leaving group in descending order of reactivity as dimethylamino > *t*-butylamino > methylamino > amino are consistent with the energy changes on Path B in the corresponding cases.

Keywords : 2,4-Bis(trifluoroacetyl)naphthylamines; Aliphatic Amines; Aromatic Nucleophilic Substitution; DFT Calculations; C-PCM Model

我々は、これまでの研究において2,4-ビス(トリフルオロアセチル)-1-ナフチルアミン類 (**1**) が各種アミン類と容易に芳香族求核置換反応(N-N交換反応)を起こし、高収率で対応するN-N交換体を与えることを見出している[1)]。今回、これらの反応について C-PCM モデルを用いた DFT 計算 (RB3LYP/6-31G*) による解析を行った結果、興味ある知見が得られたので報告する。

解析結果からジメチルアミノ体 **1** (R^1R^2N= Me_2N) とエチルアミンとの反応は、一般のマイゼンハイマー型付加体 **I** を経由する経路 (Path A) よりも、付加中間体 **II** が生成した後、プロトン移動した **III** からジメチルアミンが脱離して交換体 **1** (R^1R^2N= EtHN) を与える経路 (Path B) の方が 5 kcal/mol 程度低いエネルギーで進行できることが示唆された。また、この反応において脱離基がジメチルアミノ > *t*-ブチルアミノ > メチルアミノ > 無置換アミノの順に基質 **1** の反応性が増大する実験事実[1)]も、それぞれ対応する場合の Path B におけるエネルギー変化を追うことにより合理的に説明できることが分かった。



1 **I** **II** **III**

1) M. Hojo, R. Masuda, E. Okada, and H. Miya, *Chem. Express*, **1990**, *5*, 485.

© The Chemical Society of Japan

非対称ジアリールペリキサンテノキサンテンの合成と物性

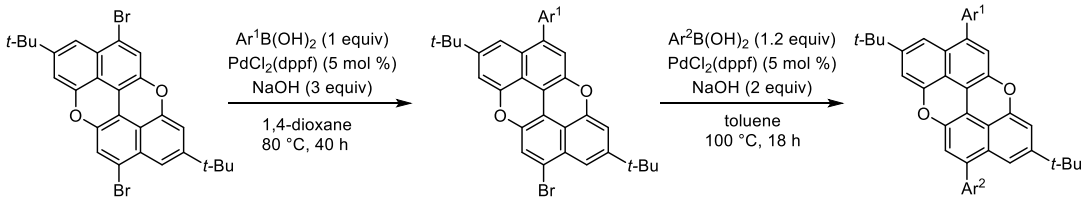
（奈良高専物創工）　○吉村　健一・南野　直人・亀井　稔之

Preparation of unsymmetrical diaryl-*peri*-xanthenoxanthenes and their properties (Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College) ○Yoshimura Kenichi, Naoto Minamino, Toshiyuki Kamei

peri-Xanthenoxanthene (PXX) derivatives are known as compounds that have thermal stability and high hole transportability[1]. We have recently reported C-H borylation as novel functionalization of PXX[2] However, cross-coupling reactions of diboryl-PXX could not be controlled to afford the only symmetric PXX derivatives, not unsymmetric them. In this report, we have studied synthesis of unsymmetric diaryl-PXX and their physical properties.

Keywords : peri-Xanthenoxanthene, donor-acceptor, cross coupling

ペリキサンテノキサンテン（PXX）誘導体は、熱に安定かつ高いホール輸送性を示す化合物として知られている [1]。我々の研究室ではこれまで PXX 誘導化について研究を行っており、これまでにボリル化を報告した [2]。しかし、ジボリル化体からは対称の誘導体しか合成できず、非対称の誘導化は達成できないでいた。本研究では PXX の非対称ジアリール化体の合成とその物性への影響について研究を行った。



entry	Ar^1	yield (%)
1	Me	40% (**2a**)
2	MeO	36% (**2b**)
3[a]	EtO_2C	36% (**2c**)

[a] Cs_2CO_3 was used instead of NaOH

entry	**2**	Ar^2	yield (%)
1	**2a**	*3,5*-$Me_2(C_6H_3)$	46 (**3a**)
2	**2a**	*p*-$BuO(C_6H_4)$	67 (**3b**)
3	**2a**	*p*-$F(C_6H_4)$	44 (**3c**)
4	**2b**	*3,5*-$Me_2(C_6H_3)$	73 (**3d**)
5	**2b**	*p*-$BuO(C_6H_4)$	68 (**3e**)
6	**2b**	*p*-$F(C_6H_4)$	90 (**3f**)
7[a]	**2c**	*3,5*-$Me_2(C_6H_3)$	78 (**3g**)
8[a]	**2c**	*p*-$BuO(C_6H_4)$	70 (**3h**)
9[a]	**2c**	*p*-$F(C_6H_4)$	87 (**3i**)

[a] Cs_2CO_3 was used insted of NaOH

1) Kobayashi, N.; Sasaki, M.; Nomoto, K. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 552-556.
2) Kamei, T.; Nishino, S.; Yagi, A.; Segawa, Y.; Shimada, T. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 14354-14359.

© The Chemical Society of Japan

多機能性 π 共役系分子:
アントラセン–アクリロニトリルの反応性と物性

（高知工科大環境理工） ○谷久保 泰樹・林 正太郎

Multifunctional π-Conjugated Molecules: Reactivities and Properties of Anthracene-acrylonitrile Structures (*School of Environment Science and Engineering, Kochi University of Technology*)

○Hiroki Tanikubo, Shotaro Hayashi

The design of multi-functionalized π-conjugated molecules is important for the development of organic devices and sensors. Therefore, study on the synthetic methods, supramolecular chemistry, and investigation of physical properties of new π-conjugated molecules has been demonstrated. π-Conjugated molecules based on aryl acrylonitrile have widely been reported due to their electron accepting properties, solid-state luminescence, and self-assembling behavior[1]. These frameworks often exhibit aggregation-induced emission (AIE), aggregation-induced enhanced emission (AIEE), and mechanofluorochromism (MFC). We report here the synthesis of α-(9-anthracenyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile (**AAP**) and its physical properties with photochemical reactivities. The results suggest that **AAP** shows multifunctionality of solid-state luminescence, *Z-E* photoisomerization, photodimerization, and mechanochromism (Fig. 1).

Keywords: Charge transfer energy; Mechanochromism; Twisted π-conjugated; Photochemical reaction; Acrylonitrile

多彩な機能発現を可能にする π 共役系分子構造のデザインはデバイスやセンサー開発において重要である。したがって、新規の π 共役系分子の合成法、超分子化学、そして物性解析が調べられている。アリールアクリロニトリルを用いた π 共役系分子は、その電子受容性、固体発光性、自己組織化挙動などから、最近多くの報告がなされている[1]。このような骨格の一部は、凝集誘起発光（AIE）、凝集誘起増強発光（AIEE）、メカノフルオロクロミズム（MFC）を示すことが多い。そこで本研究では、アントラセン-アクリロニトリル構造を有する π 共役系分子 α-(9-anthracenyl)-4-methoxybenzene acrylonitrile (**AAP**)を合成し、物性と光化学反応について評価を行なった。

その結果 **AAP** は固体発光性、*Z-E* 光異性化、アントラセン部分の光二量化、さらにメカノクロミズムを発現する多機能性分子であった (Fig. 1)。

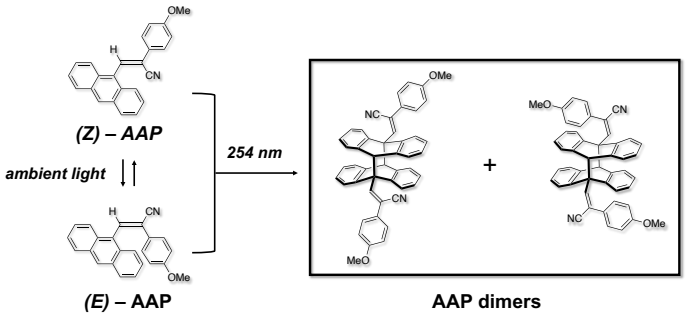


Figure 1. Photochemical reactions of **AAP**.

1) B.-K. An, J. Gierschner, and S. Y. Park, *Acc. Chem. Res.*, ***45,*** 544-554 (2012)

© The Chemical Society of Japan

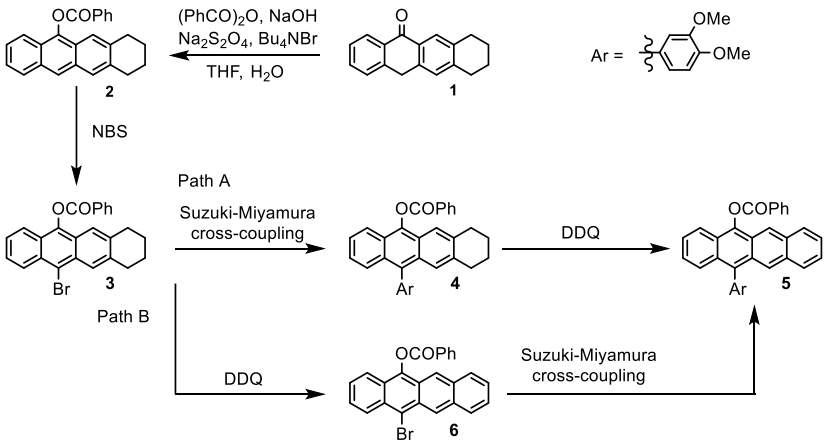
新規テトラセン誘導体の合成と性質

（滋賀県大院工[1]）○山﨑 惇平[1]・加藤 真一郎[1]・北村 千寿[1]
Synthesis and Properties of Novel Tetracene Derivatives ([1]*Graduate School of Engineering, The University of Shiga Prefecture*) ○ Jumpei Yamasaki,[1] Shin-ichiro Kato,[1] Chitoshi Kitamura[1]

Development of tetracene derivatives have been limited. We aimed at preparing those compounds by different synthetic method using cyclohexane-condensed anthracene. From compound **1**, anthrol ester **2** was obtained easily. Bromination of **2** with NBS gave **3** as a key intermediate. Tetracene derivative **5** was prepared by two different sequences, Suzuki-Miyamura cross coupling/DDQ oxidation and vice versa. Both methods were successful. Properties of **5**, and attempts to synthesize other derivatives from **3** as well as **6** are going to be presented.
Keywords : Tetracene; Anthrol; Bromination; Cross-coupling

テトラセンは有機半導体など機能性材料として重要な骨格であるが、その誘導体化の手法は限定されており、テトラセンを基盤とした新しい分子への創出のネックとなっている。そこで、アントラセンにシクロヘキサン環が縮環した化合物がテトラセン誘導体の前駆体として有望と考えて、新奇な合成法の開拓を行うことにした。

シクロヘキサン環が縮環したアントロン体 **1** は無水フタル酸とテトラリンとの Friedel-Crafts 反応、分子内脱水反応、続いて、塩化スズとの還元で合成された。アントロールのエステル体 **2** への変換は、$Na_2S_2O_4$ 共存下の塩基性溶液中での無水安息香酸との反応で、高収率で達成された。NBS を用いた臭素化は、位置選択的に円滑に進行し、定量的に **3** を与えた。**5** への合成は 2 つの経路で検討を行った。Path A では鈴木–宮浦クロスカップリング、DDQ 酸化の順で行い、Path B は酸化、カップリングの順で行った。どちらの経路でも **5** は合成できた。Path B の方が Path A より高収率かつ精製が容易であった。**5** の物性に加えて、**3** や **6** から新しい誘導体の合成についても発表予定である。



© The Chemical Society of Japan

メカノケミストリーを用いたテトラアリール[3]クムレンのヨード環化反応

（徳島大院理工[1]・徳島大ポスト LED フォトニクス研[2]）○向井将馬[1]・星恵太[1]・荒川幸弘[1]・南川慶二[1]・今田泰嗣[1]・八木下史敏[1,2]

Iodocyclization of Tetraaryl[3]cumulenes Using Mechanochemistry ([1]*Department of Applied Chemistry, Tokushima Univ.* [2]*Institute of Post-LED Photonics,Tokushima Univ.*) ○Shoma Mukai[1], Keita Hoshi[1], Yukihiro Arakawa[1], Keiji Minagawa[1], Yasushi Imada[1], Fumitoshi Yagishita[1,2]

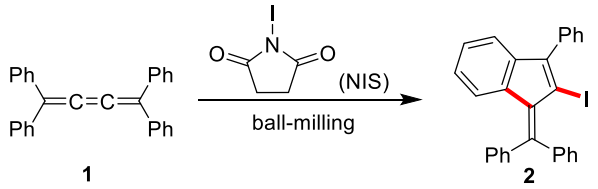
We recently reported that the iodocyclization reaction of tetraaryl[3]cumulenes with *N*-iodosuccinimide proceeds smoothly under ambient conditions using nitromethane as a solvent to give the corresponding benzofulvenes. In this study, we have found that the iodocyclization of tetraaryl[3]cumulenes proceeds even under solvent-free conditions in the presence of an iodine source to give the corresponding benzofulvenes by using a ball milling system.
Keyword : Benzofulvenes; Cumulenes; Iodocyclization; Mechanochemistry

当研究室では，*N*–ヨードスクシンイミド（NIS）を用いたテトラアリール[3]クムレンのヨード環化反応が室温条件下，ニトロメタンを溶媒として用いることで効率良く進行し，対応するベンゾフルベン誘導体を与えることを報告している[1)]。今回，ボールミル粉砕装置を用いることで，ヨウ素源存在下，無溶媒条件においてもテトラアリール[3]クムレンのヨード環化反応が進行し，対応するベンゾフルベン誘導体を効率良く与えることを見出した。

10 mL ステンレス製ジャーに，0.3 mmol のテトラフェニル[3]クムレン（**1**），1.2 当量の NIS 及び 15 mmΦのステンレス製ボール 2 個を入れ，ボールミル粉砕装置を使用し，20 Hz で 30 分間反応させたところ，ベンゾフルベン（**2**）が収率 35 %で得られた（**Entry 1**）。振動数を検討したところ 25 Hz が最適であった（**Entry 2**）。NIS の当量数を検討した結果, NIS を 2.2 当量用いた時に収率 71 %で **2** が得られた（**Entry 5**）。

本発表では，メカノケミストリーを用いた種々置換基を有するテトラアリール[3]クムレン類のヨード環化反応の結果を併せて報告する。

Table 1. Iodocyclization of tetraphenyl[3]cumulene（**1**）



entry	*v* (Hz)	NIS (X)	yield[a] (%)
1	20	1.2	35
2	25	1.2	41
3	30	1.2	36
4	25	2.2	71
5	25	3.3	61

a) Determined by ^{1}H NMR analysis of the reaction mixture using an internal standard.

1) F. Yagishita, *et al*., *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 235-238

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

イミンを利用したベンザインのハロフルオロ化合物への挿入反応

（群馬大院理工）○橋本　麟太郎・網井　秀樹・杉石　露佳

Insertion reaction of benzynes into halofluoro compounds using imines (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Rintaro Hashimoto, Hideki Amii, Tsuyuka Sugiishi

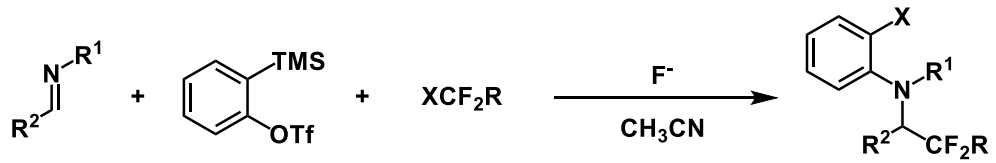
Organofluorine compounds have been used in pharmaceuticals, pesticides, and functional materials, so the development of new synthetic methods of organofluorine compounds is highly required. Halofluoro compounds have been widely used for the synthesis of organofluorine compounds, but most of them are substitution reactions, and there are a few examples of ionic insertion reactions utilizing the halogen atoms. We are interested in the insertion reaction of benzyne into halofluoro compounds with imines.[1] In this presentation, we report the three-component reaction of imines 1, benzyne precursors 2, and halofluoro compounds 3.

When the reaction of 1-cyclohexyl-*N*-methylmethaneimine 1, benzyne precursor 2, and ethyl bromodifluoroacetate 3 was carried out in acetonitrile in the presence of fluoride ion, the desired compound 4 was obtained in 22% yield. Furthermore, when the fluoride was changed to tetrabutylammonium difluorotriphenylsilicate (TBAT), the yield was improved to 38%.

Keywords : Fluorine; Benzyne; Halofluoro compounds; Imine; Three-component reaction

有機フッ素化合物は医薬、農薬、機能性材料として活用されており、その多様な合成開発が必要とされている。有機フッ素化合物の合成には、ハロフルオロ化合物が広く用いられてきたが、その多くは置換反応であり、ハロゲン原子を活かしたイオン的挿入反応は少ない。私たちは、イミンを利用し、ベンザインをハロフルオロ化合物へ挿入する反応 [1]の詳細を調査することにした。本発表では、イミン 1、ベンザイン前駆体 2、ハロフルオロ化合物 3 の三成分を用いた反応を報告する。

実際に、1-シクロヘキシル-*N*-メチルメタンイミン 1、ベンザイン前駆体 2 とブロモジフルオロ酢酸エチル 3 を、アセトニトリル中、フッ化セシウム存在下で作用させたところ、目的の化合物 4 が収率 22%で得られた。さらに、活性化剤をテトラブチルアンモニウムジフルオロトリフェニルシリカート（TBAT）に変更したところ、収率は 38%に向上した。



1 2 3 4

1) S. J. Li, Y. Wang, J. K. Xu, D. Xie, S. K. Tian, Z. X. Yu, *Org. Lett*. **2018**, *20*, 4545.

© The Chemical Society of Japan

超原子価ヨウ素触媒を用いる酸化的芳香環 C−N カップリング反応：電解反応への応用

（立命館大）○佐々 裕隆・森 功耀・影山 奈未・菊嶌 孝太郎・土肥 寿文
Hypervalent Iodine Catalyzed Oxidative Aromatic C-N Coupling: Application to Electrocatalysis (*Ritsumeikan University*) ○Hirotaka Sasa, Koyo Mori, Nami Kageyama, Kotaro Kikushima, Toshifumi Dohi

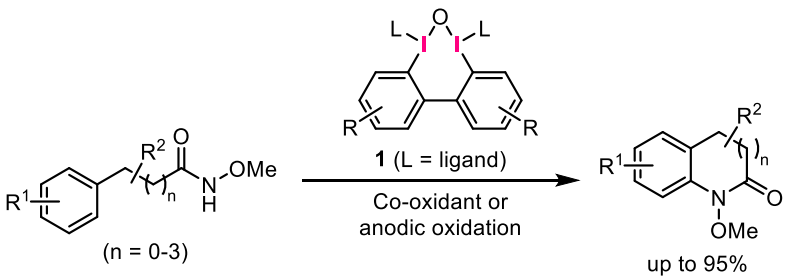
Hypervalent iodine reagents are low toxic and highly safe oxidants showing unique chemical reactivities. Our group previously reported the catalytic utilization of hypervalent iodine(III) reagents for oxidative dearomatization reactions.[1,2] A similar I(III)-catalyzed intramolecular aromatic C-N coupling reaction was reported while it had low turnover number and limited substrate scope.[3] We herein present a hypervalent iodine-catalyzed efficient C-N coupling reaction having broad substrate scope.

Utilizing our μ-oxo-bridged hypervalent iodine catalyst in the presence of an appropriate co-oxidant such as *m*-chloroperoxybenzoic acid, aromatic compounds having amide side chains effectively underwent an oxidative aromatic C-N coupling to provide various kinds of lactams. When an anodic oxidation was applied to the iodine catalysis, the catalytic C-N coupling reaction mediated by an anodically-generated hypervalent iodine species efficiently took place to furnish the desired lactams.

Keywords : Hypervalent iodine catalysis; C-N coupling; electrocatalyst

超原子価ヨウ素反応剤は重金属酸化剤と類似の反応性を示し、毒性が低く、取り扱いやすい反応剤である。当研究室では、アミド側鎖を有するアニソール類に対して超原子価ヨウ素反応剤を触媒的に用いることで脱芳香族化を伴う酸化が進行し、スピロラクタムが効率的に得られることを報告している。[1,2] 類似の反応として、アミド側鎖を有する芳香族化合物の分子内 C−N カップリング反応が報告されているが、触媒回転数と基質範囲に改善の余地を残していた。[3] そこで今回、より効率的で広範な基質に適応できる C−N カップリング反応の開発を目指して検討を行った。

メタクロロ過安息香酸などの適切な酸化剤の存在下、アミド側鎖を有する芳香族化合物に対して当研究室で見出した酸素架橋型の超原子価ヨウ素触媒 **1** を用いたところ、酸化的芳香環 C−N カップリング反応が進行し、種々のラクタム類が効果的に得られた。本反応を電解触媒反応へと応用したところ、適切な電解酸化条件下でヨウ素活性種が発生し、C−N カップリング反応を触媒することが明らかになった。



1) T. Dohi, Y. Kita *et al*. *Chem. Commun*. **2007**, 1244. 2) T. Dohi, Y. Kita *et al*. *Chem. Commun*. **2010**, *46*, 7697. 3) H. Togo *et al*. *Tetrahedron Lett*. **2009**, *50*, 5354.

© The Chemical Society of Japan

ベンゾセレノテトラミソールを経由した塩基・遷移金属フリーでの不斉マイケル付加反応

（日大院生産工応化[1]・日大生産工応化[2]）　○田澤 翔生[1]・市川 隼人[2]

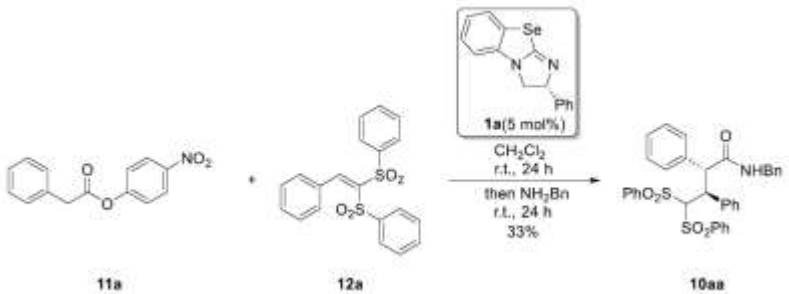
Asymmetric Michael Addition reactions without base and transition-metal using Benzoselenotetramisole ([1]*Department of Applied Molecular Chemistry, Graduate School of Industrial Technology, Nihon University*, [2]*Department of Applied Molecular Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University*) ○Shoki Tazawa[1], Hayato Ichikawa[2]

A metal-free synthesis of benzoselenazole was reported by our group[1]. In addition, benzotetramisoles (BTM) have been widely reported as asymmetric organocatalysts and have been used in various reactions. However, catalytic reactions by isoureas containing selenium have been hardly reported, compared to BTM. In this study, benzoselenotetramisole will be synthesized by our way, which is a metal-free synthesis of benzoselenazole, and applied to asymmetric Michael addition for highly enantioselective synthesis. Asymmetric Michael addition reactions of aryl phenyl acetate (Michael donor), vinyl bis-sulfone (Michael acceptor), and benzylamine (nucleophile) were carried out in the presence of 5 mol% of synthesized benzoselenotetramisole, to obtain the target product in 33% yield. The determination of the enantiomeric excess (ee) of this product is ongoing by HPLC.

Keywords: *Benzoselenotetramisole; Organocatalyst; Asymmetric Michael addition*

当研究室では，金属触媒を使用しないベンゾセレナゾールの合成を報告している[1]。一方，ベンゾテトラミソール（BTM）は，不斉有機分子触媒として様々な反応に利用される。しかし，セレンを含むイソ尿素類縁体による触媒反応の報告は，BTM と比較するとごくわずかである。そこで，当研究室で開発した方法を用いてベンゾセレノテトラミソールを合成し，不斉マイケル付加の触媒として使用し，高エナンチオ選択的な合成を検討する。

マイケルドナーとなるフェニル酢酸アリール（**11a**）とマイケルアクセプターとなるビニルビススルフォン（**12a**），求核種であるベンジルアミンの不斉マイケル付加反応を合成したベンゾセレノテトラミソール（**1a**）5 mol%存在下で行ったところ，目的生成物（**10aa**）が 33%で得られた。今後，HPLC を用いてこの生成物のエナンチオマー過剰率（ee）測定を行う。



1) Ichikawa, H.; Miyashi, N.; Ishigaki, Y.; Mitsuhashi, M. *Heterocycles*, **2020**, *101*, 444.

© The Chemical Society of Japan

Reaction of *N*-Sulfonyl-1,2,3-Triazoles with *β*-Diketones

([1]*Department of Applied Chemistry, Kobe City College of Technology*, [2]*Advanced Course of Applied Chemistry, Kobe City College of Technology*) ○Takuya Koizumi,[1] Yuto Yabuuchi,[2] Yuki Sakai,[1] Taiga Fujimoto, [1] Ryoto Itani,[1] and Kosei Kawamoto[1]

Keywords: *N*-Sulfonyl-1,2,3-Triazole; Imino carbenoid; *β*-Diketone; Rhodium catalyst; Ligand effect

Imino carbenoids **I** derived from *N*-sulfonyl-1,2,3-triazoles **1** can undergo useful tandem reactions, because they have a nucleophilic imino group in addition to an electrophilic carbenoid moiety.[1,2] In the present study, we investigated that Rh(II)-catalyzed reaction of *N*-mesyl-1,2,3-triazoles (**1a**) with cyclic *β*-diketones **2**. Enaminone **3a** was formed as a major product by $Rh_2(piv)_4$-catalyzed reaction of **1a** with **2a**–**c** (Table 1, Entries 2, 3, and 5). On the other hand, 2,3-fused pyrrole **4ac** were obtained in moderate yield by $Rh_2(hex)_4$-catalyzed reaction of **1a** with dimedone (**2c**) (Table 1, Entry 4). In the case of Rh(II)-catalyzed reactions of **1a** with 1,3-cyclopentanedione (**2e**) or 4-phenyl-1,3-cyclohexanedione (**2d**), carbenoid not-participated reaction proceeded to give triazole skeleton-remained product **5ae** and **5'ad**, respectively (Table 1, Entries 6–8).

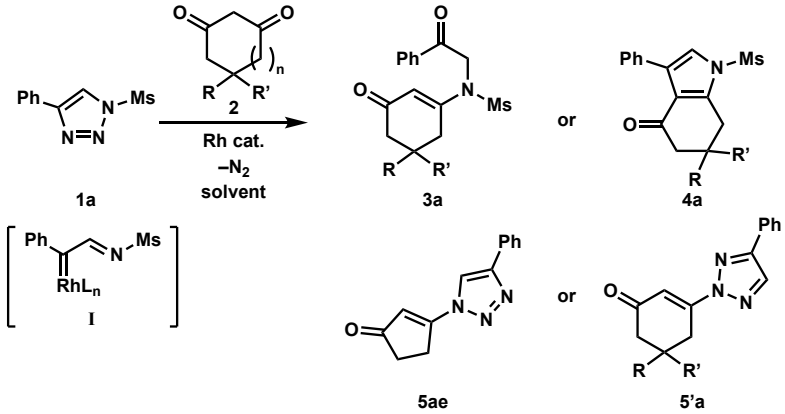


Table 1. Reaction of triazole 1a with cyclic *β*-diketones 2 under various conditions[a]

Entry	2	R	R'	n	Rh cat.	Solvent	Temp.	Yield[b] (%)			
								3a	4a	5a	5'a
1	2a	H	H	1	$Rh_2(hex)_4$	Toluene	100 °C	2[c]	–	–	6
2	2a	H	H	1	$Rh_2(piv)_4$	Toluene	100 °C	42	–	–	–
3	2b	CH_3	H	1	$Rh_2(piv)_4$	Toluene	100 °C	58	–	–	–
4	2c	CH_3	CH_3	1	$Rh_2(hex)_4$	Toluene	100 °C	23	22	–	–
5	2c	CH_3	CH_3	1	$Rh_2(piv)_4$	Toluene	100 °C	29	1	–	–
6	2d	Ph	H	1	$Rh_2(hex)_4$	Toluene	100 °C	–	–	–	26
7	2d	Ph	H	1	$Rh_2(piv)_4$	Tolunene	100 °C	–	–	–	49
8	2e	H	H	0	$Rh_2(piv)_4$	1,2-DCE	reflux	–	–	33	–

[a]Conditions: 1 (1.0 mmol), 2 (3.0 mmol), 4 Å MS (400 mg), and Rh(II) catalyst (2 mol%) were combined in solvent (5 ml) and stirred under an argon atmosphere. [b]Isolated yield.

1) a) Davies, H. M. L.; Alford, J. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *143*, 5151. b) Gevorgyan, V.; Chattopadhyay, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 862. 2) a) Cheng, W.; Tang, Y.; Xu, Z.-F.; Li, C.-Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6168. b) Mi, P.; Yuan, H.; Wang, H.; Liao, P.; Zhang, J.; Bi, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1289.

© The Chemical Society of Japan

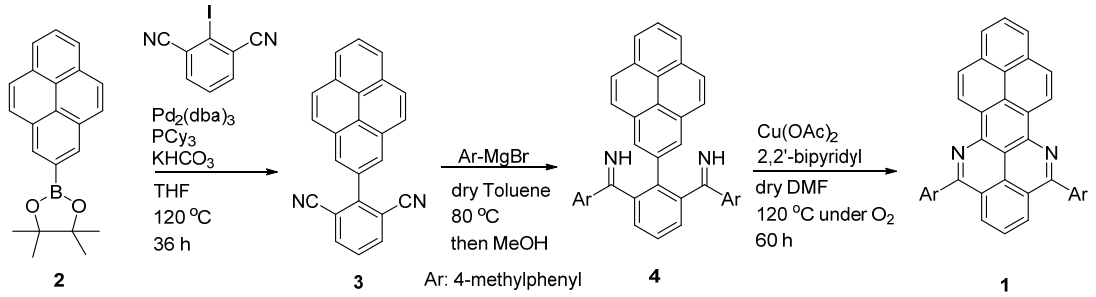
含窒素ペロピレン誘導体の合成と性質

（阪市大院理）○政二康文・大村祐太・舘祥光・小嵜正敏
Syntheses and Properties of Nitrogen-Containing Peropyrene Derivative (*Graduate School of Science, Osaka City University*) ○ Yasufumi Masani, Yuta Omura, Yoshimitsu Tachi, Masatoshi Kozaki

Nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds (NPAC) have attracted considerable attention because the introduction of nitrogen atoms can stabilize frontier orbitals and provide noteworthy properties such as hydrogen bonding, protonation, metal coordination, and quaternization. Recently, we have developed a short-step and high-yield synthetic method for NPAC. In this study, the method was applied to synthesize diazaperopyrene derivatives.

4,14-Di(4-methylphenyl)-5,13-dizazaperopyrene (**1**) was synthesized from pyrene in four steps. The UV-Vis spectrum of **1** in CH_2Cl_2 showed absorptions with maximum absorption wavelengths at 267, 288, 339, 377, 426, 452, and 483 nm. The excitation of a CH_2Cl_2 solution of **1** (λ^{EX} = 483 nm) gave the fluorescence with a maximum wavelength at 506 nm. These results suggested the effective delocalization of π-electrons over the diazaperopyrene skeleton.
Keywords : Pyrene; Polycyclic aromatic compound; Pyridine, Fluorescence

含窒素多環芳香族化合物は、安定なフロンティア軌道や窒素原子導入により付与された化学特性（水素結合、プロトン化、金属配位、四級化）のために注目されている。先に我々はアザピレン類の短段階かつ高収率の合成法を開発した[1]。本研究では開発した方法を応用して、ジアザペロピレン誘導体 **1** を合成したので報告する。



Scheme 1.

市販のボロン酸エステル **2** から鈴木ー宮浦カップリング反応、Grignard 試薬のシアノ基への付加反応、銅触媒を用いた分子内環化反応の 3 段階、収率 22% で **1** を合成した（**Scheme 1**）。紫外可視吸収スペクトルを CH_2Cl_2 中で測定した結果、**1** は振動構造をもつ吸収（λ_{max} = 426, 452, 483 nm）を示した。また、**1** の CH_2Cl_2 溶液を波長 483 nm の光で励起すると 506 nm に極大蛍光波長をもつ蛍光が観測された。これらの結果は、**1** のジアザペロピレン骨格全体にπ電子が非局在化していることを示している。

1) Omura, Y.; Tachi, Y.; Okada K.; Kozaki, M. *J. Org. Chem*. **2019**, *84*, 2032–2038.

© The Chemical Society of Japan

Botryllazine B 誘導体のアルドース還元酵素阻害に関する構造活性相関: 2-ベンゾイル基上の置換基効果

（東邦大理[1]・東邦大複合物性研究セ[2]）○川田 純奈[1]・後藤 勝[1]・齋藤 良太[1,2]

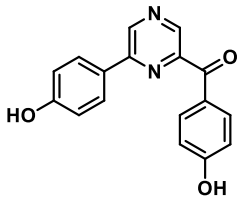
Structure-activity Relationship Study of Botryllazine B Derivatives for Aldose Reductase Inhibition: Effects of Substituents on the 2-Benzoyl Group

([1]*Faculty of Science, Toho University,* [2]*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University*) ○Junna Kawada,[1] Masaru Goto,[1] Ryota Saito[1,2]

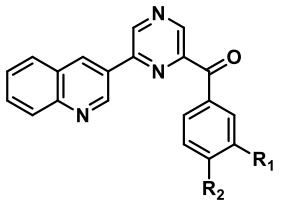
We have developed a series of botryllazine B derivatives as novel aldose reductase inhibitors, among which **1** was proved to exhibit the highest inhibitory activity. For further structure-activity relationship studies, we synthesized **2**–**4**, in which the hydroxyl group in **1** was replaced with fluoro group, a bioisoster of hydroxy group, and **5**, in which two hydroxyl groups in **1** were masked, and evaluated their inhibitory activity against aldose reductase. As a result, **2** exhibited the highest inhibitory activity among the newly synthesized **2**–**5**. However, **2** showed less inhibitory activity than **1**. Docking studies on **1** against aldose reductase showed that the two hydroxyl groups in **1** interacted with the catalytic pocket of the enzyme *via* hydrogen bondings, indicating that the presence of two hydroxyl groups at the 3,4-position on the 2-benzoyl group was important for gaining high inhibitory activity against aldose reductase.

Keywords : Diabetic Complications; Aldose Reductase Inhibitors; Botryllazine B Analogs

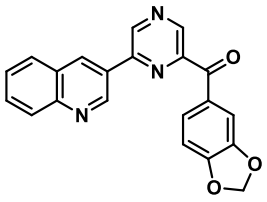
当研究室では、これまで新規アルドース還元酵素阻害剤として botryllazine B の誘導体を開発し、そのなかでも **1** が最も高い阻害活性を有することが分かった。そこで、さらなる構造活性相関研究を展開するために、**1** 中の水酸基部位を水酸基のバイオアイソスターであるフルオロ基に置換した **2**–**4**、さらに **1** 中の 2 つの水酸基をマスクした **5** を合成し、それらのアルドース還元酵素に対する阻害活性評価を行った。その結果、新たに合成した **2**–**5** のうちでは **2** が最も高い阻害活性を有することが分かった。しかし、**1** より優れた阻害活性は示さなかった。**1** についてアルドース還元酵素に対するドッキングスタディを行ったところ、**1** の 2 つの水酸基が酵素の触媒ポケットと水素結合を介して相互作用していることから、水酸基が 2-ベンゾイル基上の 3,4-位に 2 つ存在することが、高い阻害活性発現に重要であることが分かった。



botryllazine B



1: R_1 = R_2 = OH, IC_{50} = 0.75 μM
2: R_1 = OH, R_2 = F, IC_{50} = 1.52 μM
3: R_1 = F,R_2 = OH, IC_{50} = 6.27 μM
4: R_1 = R_2 = F, inhi.26%, 20 μM



5: IC_{50} = inhi.15%, 0.1 mM

© The Chemical Society of Japan

アミノ基をもつビスアゾベンゼン類の合成法

(創価大理工[1]) ○孫 締リン[1], 細川 雄二[1], 伊藤 眞人[1]

Synthesis of Bisazobenzenes having Amino Groups ([1]*Soka University, Faculty of Science and Engineering/Environmental Engineering for symbiosis*) ○Son Cherin,[1] Hosokawa Yuji,[1] Ito Masato[1]

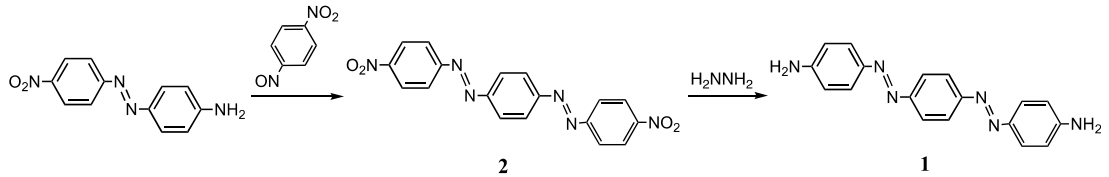
We have been studying the synthesis of bisazobenzenes having various groups.[1)] In order to prepare 1,4-bis(4-aminophenylazo)benzene (**1**), benzene-1,4-diazonium was prepared from 1,4- phenylenediamine by treatment with sodium nitrite. Reaction of the corresponding diazonium ion with aniline resulted in various side products but so far failed to isolate the corresponding coupling product **1**.[2)]

Condensation of the amino group with the nitroso group was examined to afford the azo group. 4-Nitronitrosobenzene was prepared by treatment of nitroaniline with peroxomonosulfate. Condensation of the nitroso compound with 4-(4-nitrophenylazo)aniline afforded 1,4-bis(4-nitrophenylazo)benzene (**2**) in 20% yield. Osmium-catalyzed reduction of **2** with hydrazine[3)] resulted in the successful isolation of the target product **1**, albeit in low yield, with the azo groups preserved.

Keywords : diazo coupling; reduction reaction; aniline; bisazo compounds

我々は各種の置換基をもつビスアゾベンゼン類の合成方法を研究している[1)]。アミノ基をもつ 1,4-ビス(4-アミノフェニルアゾ)ベンゼン(**1**)を合成するために，まず 1,4-フェニレンジアミンに亜硝酸ナトリウムを作用させて対応するビスジアゾニウム塩を調製し，これとアニリンとのカップリング反応を試みた。しかし副生成物が多く，**1** を単離することはできなかった[2)]。

次に，縮合反応によりアゾ基を導入する経路を検討した。ニトロアニリンにペルオキソ一硫酸を作用させて得た 4-ニトロニトロソベンゼンと 4-(4-ニトロフェニルアゾ)アニリンの縮合反応により、1,4-ビス(4-ニトロフェニルアゾ)ベンゼン(**2**)が収率 20%で得られた。ニトロ基の還元には，ヒドラジンを還元剤とする方法[3)] を試みた。**2** にオスミウム触媒下でヒドラジンを作用させたところ、低収率ではあるがアゾ基が保存された目的物 **1** を単離することができた。



2 **1**

1) 内田ら，日化第 93 春季年会 (2013); 宮下ら、日化第 96 回春季年会 (2016).
2) 孫ら、第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021 (2021).
3) Wako Organic Square, No. 27, **2009**, p. 7.

© The Chemical Society of Japan

ローダミンＢエステル化合物を経由するローダミンＢアミド類を高収率で得る簡便な合成法

（東洋大学大学院　理工学研究科応用化学専攻[1]・東洋大学　工業技術研究所[2]）○木村 大之[1]・相川 俊一[2]・吉田 泰彦[1]
Synthetic process of Rhodamine B amides with high yield *via* Rhodamine B ester compound
([1] Graduate school of science and Engineering, Toyo university , [2]Research Institute of Industrial Technology, Toyo university) ○Hiroyuki Kimura,[1] Shunichi Aikawa,[2] Yasuhiko Yoshida[1]

Rhodamine B amides are synthesized by reaction of amines with Rhodamine B modified by $POCl_3$ or $SOCl_2$, which could be applied to chemosensors[1)] and optical probes[2)]. The reported synthetic processes have problem generating a large amount of inorganic acids to treat.

Herein, we suggested a novel synthetic process to obtain Rhodamine B amides with high yield and minimize generating inorganic acid by passing through Rhodamine B ester.

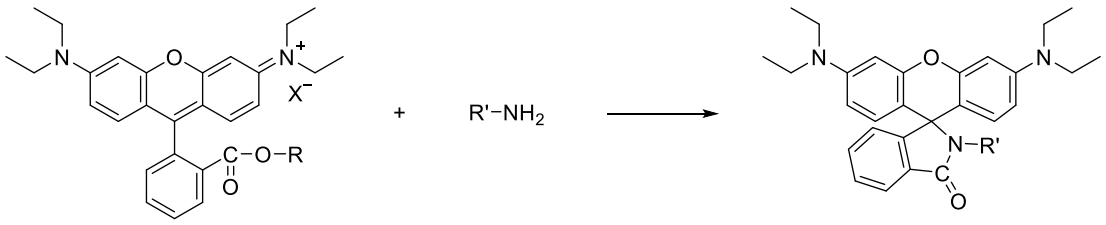
Our sturdy investigated two kinds of reaction to obtain Rhodamine B esters and amides. Rhodamine B was converted to Rhodamine B esters quantitatively. On the other hand, Rhodamine B amides were synthesized with high yield by amidation of Rhodamine B ester and various amines. We will demonstrate the detail results of the esterification and the amidation in our poster session.

Keywords : Rhodamine B; Rhodamine B ester; amidation

ケモセンサなどへ応用可能なローダミンＢアミド類は、ローダミンＢを酸塩化物へ変換後、アミン類との反応によって合成されることが報告されている。しかし、これらの方法では、プロセス内において多量の無機酸の処理が必要となる。

この問題に対し、ローダミンＢアミド類の合成を酸塩化物ではなく、ローダミンＢエステル化合物を経由して行うことで、無機酸の量を最小限に抑えることができると考えられる。本研究では、ローダミン Ｂ エステル化合物の合成やエステル化合物と様々なアミン類を用いたローダミン Ｂ アミド類の合成の検討を行い、ローダミン ＢからローダミンＢアミド類を高収率かつ簡便に得る合成法を構築した。

当日は、エステル化合物やアミド類の合成について詳細な報告をする。



引用文献
1) X. Leng, X. Jia, C. Qiao, W. Xu, C.Ren, Y. Long, B. Yang, *Journal of Molecular Structure*, **1193**, 69-75 (2019).
2) S. Sahana, G. Mishra, S. Sivakumar, P. K. Bharadwaj, *Journal of Potochemistry and Photobiology A; Chem.*, **351**, 42-49 (2018).

© The Chemical Society of Japan

N-Oxide 構造を持つ AIE 色素の合成及び物性評価

（甲南大 FIRST[1]）○喜來　美咲[1]・村嶋　貴之[1]

Synthesized and evaluated physical properties of AIE dyes have *N*-Oxide

([1]*Konan University*) ○Misaki Kirai,[1] Takashi Murashima,[1]

In 2001, a novel fluorescent dye called Aggregation-Induced Emission (AIE) dye was reported. Unlike conventional fluorophore, (AIE dyes) do not exhibit fluorescence in a homogeneous solution, but show strong fluorescence in an aggregated state. According to this interesting property, AIE dyes have been actively studied. Most of AIE dyes are highly hydrophobic, and in aqueous solution, AIE dyes aggregate due to hydrophobic interactions, and background fluorescence may be observed. In this study, we focused on the *N*-Oxide structure, which is one of the water-soluble functional groups, and prepared and evaluated physical properties of tetraphenylethylenes with *N*-Oxide moieties. The fluorescence spectra of these dyes measured in two different mixtures of (glycerol-methanol and THF-water) showed that these dyes exhibited AIE properties and dyes **3** and **4** had improved water solubility.

Keywords : Aggregation-Induced Emission, Pyridine N-Oxide, fluorescent dyes

2001 年に Aggregation-Induced emission（AIE：凝集誘起発光）という現象を示す蛍光色素（AIE 色素）が報告されて以来[1)]、この興味深い性質を利用した研究が盛んに行われている。AIE 色素は、分散状態ではほとんど蛍光を示さず、凝集した場合に蛍光強度が増大する。しかし、AIE 色素は疎水性の高いものが多く、水系溶媒中では疎水性相互作用により色素同士が凝集し、高いバックグラウンド蛍光が観測される可能性がある[2)]。そこで本研究では、水溶性官能基の 1 つである *N*-Oxide 構造に着目し、*N*-Oxide 構造をテトラフェニルエチレン（TPE）に導入した色素を合成することとした（図 1）。

合成した色素①～⑥において 2 種類の混合溶媒（グリセロール-メタノール、THF-水）を用いた蛍光測定を行った結果、これらの色素は AIE 特性を有しており、色素③、④においては水溶性の向上がみられた。

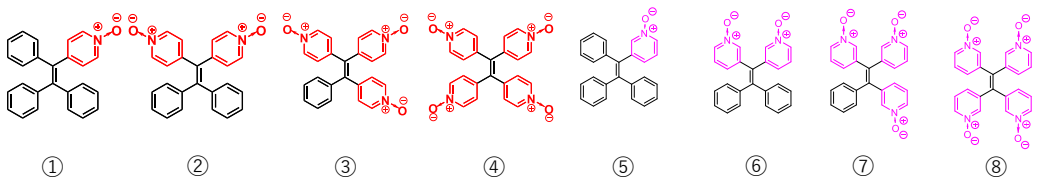


図 1．設計した AIE 色素

1）Ben Zhong Tang et al., *Chem. Commun.*, 2001, 1740–1741
2）K. Kawamura et al., *J. Pharm. Med. Res.*, 2015, 1, 27-30

© The Chemical Society of Japan

サリチル酸あるいは α-アミノ酸誘導体とプロパルギル化合物の分子間環化反応におけるプロパルギル化合物の検討

（東理大理工 [1]）○鈴木 皓大 [1]・佐藤 和哉・荻原 陽平 [1]・坂井 教郎 [1]

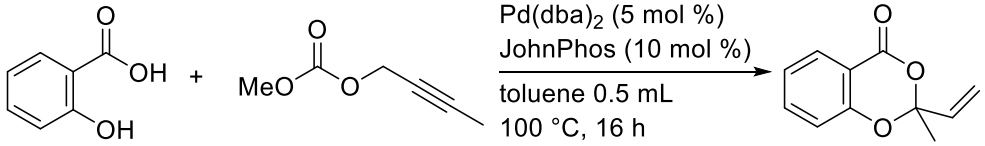
Investigation of Propargylic Compounds in the Intermolecular Cyclization Reaction of Salicylic Acids or α-Amino Acids with Propargylic Compounds ([1] *Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*)○Kodai Suzuki,[1] Kazuya Sato, Yohei Ogiwara,[1] Norio Sakai[1]

Propargylic compounds have been widely used as substrates for heterocyclic synthesis in the presence of transition metal catalysts. In this reaction, propargylic compounds have been usually used as C2 or C3 components of heterocycles but rarely used them as the C1 component. On the other hand, we previously developed palladium-catalyzed intermolecular cyclization reaction between salicylic acid or α-amino acid derivatives and propargylic carbonates. Various nucleophiles such as salicylic acid can be applied to these reactions. However, the suitable substrates of propargylic compounds for these reactions weren't much examined. Therefore, we investigated the substrate scope with respect to propargylic compounds. Salicylic acid and 2-butyn-1-yl methyl carbonate were used, and the reaction was carried out in the presence of $Pd(dba)_2$ (5 mol %) and JohnPhos (10 mol %) in toluene at 100 ˚C for 16 hours, the desired compound was obtained in 73% GC yield.

Keywords : Propargylic Compounds; Salicylic Acids; α-Amino Acids; Intermolecular Cyclization Reaction

プロパルギル化合物は、遷移金属触媒存在下における複素環合成の基質として広く用いられている。複素環合成において、プロパルギル化合物は通常複素環の C2 または C3 成分として用いられているが、C1 成分として用いている場合はほとんど報告されていない。一方、当研究室では、パラジウム触媒によるサリチル酸あるいは α-アミノ酸誘導体と炭酸プロパルギルエステルを基質とした分子間環化反応を見出している [1)]。これらの反応における誘導体検討については、サリチル酸等の求核分子は様々な検討が行われているが、プロパルギル化合物の検討はあまり行われていなかった。そこで我々はこれらの反応におけるプロパルギル化合物の検討を行った。

サリチル酸と 2-ブチン-1-イル メチル炭酸エステルを基質とし、触媒の $Pd(dba)_2$ (5 mol %)と、配位子である JohnPhos (10 mol %)存在下、トルエン溶媒中 100 ˚C、16 時間の条件で反応を行ったところ、目的の化合物が GC 収率 73%で得られた。



1) Sato, K.; Ogiwara, Y.; Sakai, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 1595−1602.

© The Chemical Society of Japan

Iodine-mediated Cyclization of *o*-(Arylethynyl)phenylthiazoles with Substituents on Aryl Ring to Form Thiazoloisoquinolium Salts

(*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Satoshi Kondo, Motohiro Akazome, Shoji Matsumoto

Keywords: Iodine-mediated Cyclization; Ethynylphenylthiazole; Thiazoloisoquinolium Salt; Triiodide

We have reported iodine-mediated cyclization of *o*-(phenylethynyl)phenylthiazole derivatives to form thiazoloisoquinolium salts.[1)] In the case of the thiazole and benzothiazole analogues, the salts with mixture of iodide and triiodide as a counter anion were obtained. Herein we examined the introduction of substituent on the phenyl ring at the end of triple bond.

When we prepared **3a** by Sonogashira coupling, the transformation of thiazole ring to cyano group was observed to give **4** (Scheme 1). When thiazole ring was exchanged into benzothiazole ring, Sonogashira coupling proceeded to give **3b**.

The iodine-mediated cyclization reaction of **3b-e** with methoxy carbonyl and carboxylic acid was examined with 1 mol-equiv. of iodine in $CHC1_3$. During the reaction progress, the precipitate was obtained. As the results, we found that the thiazoloisoquinolium salts with triiodide anion were mainly obtained (Table 1, Entries 1 and 3). It was clear difference of the reaction with **3f** (Entry 5). To prevent the effect of the precipitate formation, we examined the reaction in DMF. The clear solution was kept after the reaction progress. And the majority of triiodide anion was not changed (Entries 2 and 4). Thus, the ratio of counter anion was influenced by the substituents on phenyl ring.

Scheme 1

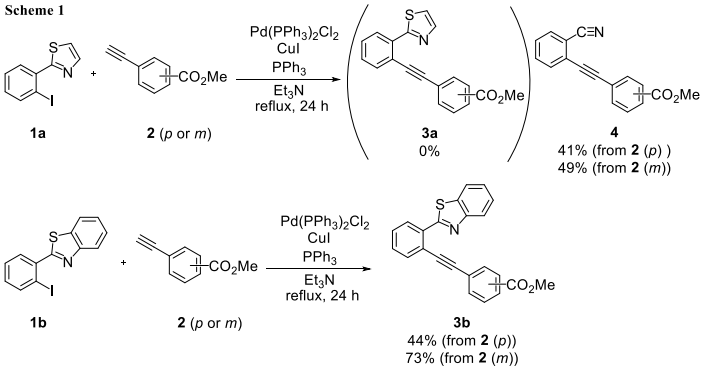
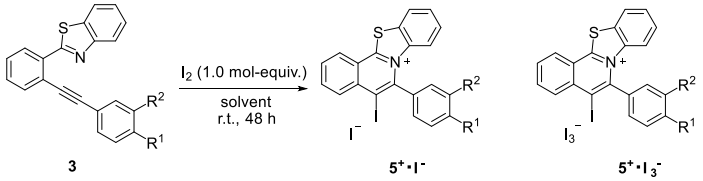


Table 1. Reaction of **3** with I_2



Entry	Substrate	Solvent	% Yield (I^- : I_3^-)[a)]
1	**3b** (R^1 = CO_2Me, R^2 = H)	$CHCl_3$	53 (10 : 90)
2	**3c** (R^1 = CO_2H, R^2 = H)	DMF	49 (22 : 78)
3	**3d** (R^1 = H, R^2 = CO_2Me)	$CHCl_3$	50 (0 : 100)
4	**3e** (R^1 = H, R^2 = CO_2H)	DMF	53 (20 : 80)
5	**3f** (R^1 = H, R^2 = H)	$CHCl_3$	67 (42 : 58)

a) Yield and ratio were determined by the estimation with weight of the precipitate and the elemental analysis.

1) Matsumoto, S.; Sumida, R.; Tan, S. E.; Akazome, M. *Heterocycles*, **2018**, *93*, 755.

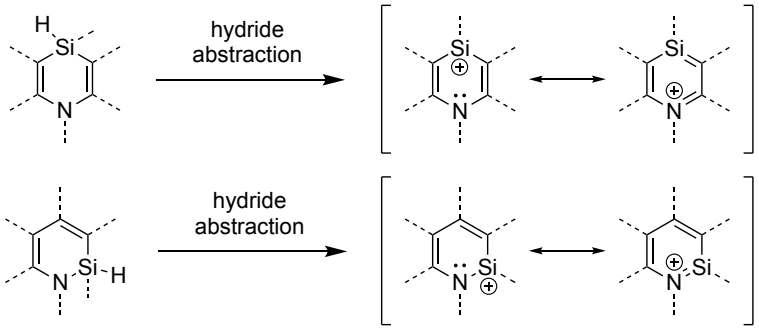
© The Chemical Society of Japan

含ケイ素カチオン性複素芳香環化合物の創製研究

（京都大学化学研究所[1]）楊 奕[1]・水畑 吉行[1]・時任 宣博[1]
Synthetic study of silicon-containing cationic heteroaromatic compounds ([1]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) Yang Yi,[1] Yoshiyuki Mizuhata,[1] Norihiro Tokitoh[1]

Though silapyridinium analogs in which a skeletal carbon atom of pyridine derivatives is replaced by a silicon atom are rather simple Si-containing heterocycles, there have been no reports so far. There are some stable examples as cation-delocalized species having high-period Group 14 element, but all of them are designed as those bearing bulky substituents according to conventional methods. In this study, we investigated the synthesis of those silapyridinium compounds having small and versatile substituents such as alkyl groups to reveal the effectiveness of cation-cation repulsion to suppress the oligomerization of silicon-containing aromatic compounds. In this presentation, we will report the synthesis of six-membered cyclic precursors having silicon and nitrogen atoms as skeletal elements together with the attempted hydride abstraction at the silicon atom of the products.
Keywords : heteroaromatic compound; silicon; pyridinium

ピリジニウム類縁体の骨格炭素をケイ素に置換した分子群は極めて単純な分子群であるが、これまでに報告例はない。類似の電荷非局在化型の高周期 14 族元素カチオン種はいくつか例はあるものの、従来の安定化手法に則ったかさ高い置換基を有するものに限られている。本研究ではカチオン電荷反発による含ケイ素芳香族化合物の多量化の抑制を指向し、アルキル基等小さくかつ汎用的な置換基を有する分子群の創製を目指す。本発表では、シラピリジニウム環の構築を目的として、ケイ素および窒素を環骨格に含む六員環前駆体の合成およびそれらに対するケイ素上のヒドリド引き抜き反応を検討した結果について報告する。



© The Chemical Society of Japan

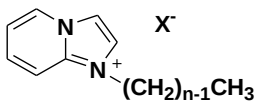
イミダゾピリジン型イオン液体の合成と基礎物性

（近畿大工[1]・大分大理工[2]）○野添 稜[1]・信岡 かおる[2]・北岡 賢[1]

Synthesis and physical properties of imidazopyridine based ionic liquids ([1]*Faculty of Engineering, Kindai University,* [2]*Faculty of Science and Technology, Oita University*) ○Ryo Nozoe[1], Kaoru Nobuoka[2], Satoshi Kitaoka,[1]

In this study, ionic liquids based on imidazopyridine as fluorescent molecule were prepared. A mixture of Imidazo[1,2-a]pyridine and 1-bromoalkane was heated at 60~70℃, [$C_n$impy][Br] was obtained (n=4,6,8,10). [$C_n$impy][NTf_2], [$C_n$impy][BF_4], [$C_n$impy][$N(CN)_2$] were obtained through the subsequent metathesis reaction. The physical properties of these ionic liquids, such as glass transition temperature, melting point and decomposition temperature were investigated.
Keywords : Ionic Liquids, Green Chemistry, Imidazopyridine

本研究では蛍光分子であるイミダゾピリジンをイオン液体化することで、新規液体蛍光材料の開発を目指し研究を展開している。イミダゾ [1,2-a]ピリジンにブロモアルカンを混合し、60~70℃で加熱し、[$C_n$impy][Br]を合成した。更に、$LiNTf_2$、$AgN(CN)_2$、HBF_4 を用いてアニオン交換を行い、[$C_n$impy][X](n=4,6,8,10、X=NTf_2,$N(CN)_2$,BF_4)を合成した(Fig1)。これらのイオン液体の DSC、TG を測定し、ガラス転移温度、融点、分解温度などを評価した。[$C_n$impy][Br](n=4,6,8,10)、[$C_n$impy][NTf_2](n=4,6)、[C_{10}impy][BF_4]は、室温で固体であったのに対して、[$C_n$impy][NTf_2](n=8,10)、[$C_n$impy][$N(CN)_2$](n=4,6,8,10)、[$C_n$impy][BF_4](n=4,6,8)は室温で液体であった。合成したイオン液体の DSC サーモグラムでは、[C_4impy][NTf_2]の融点は 50℃であったのに対し、[C_{10}impy][NTf_2]は 20℃と最も低かった(Table1)。一般的なイオン液体と同様に、長鎖アルキルは分子の対称性を下げ低融点化につながることがわかった。



[$C_n$impy][X]
n=4,6,8,10
X=Br,NTF_2,$N(CN)_2$,BF_4

Fig 1 [$C_n$impy][X]の構造式

Table 1 [$C_n$impy][X]のガラス転移点、融点、結晶化点

X^-	n	T_g/℃	T_m/℃	T_c/℃
Br^-	4	-	115	-
	6	-68	120	-
	8	-	86	-
	10	-72	115	-
NTf_2^-	4	-63	50	-27
	6	-	49	-
	8	-	-	-
	10	-63	20	8
$N(CN)_2^-$	4	-100	-	-
	10	-72	-	-
BF_4^-	10	-	53	-

© The Chemical Society of Japan

C-H セレン化を利用した芳香族ジセレニドの合成

（日大院生産工[1]・日大生産工[2]）・○古家 康明[1]・市川 隼人[2]
Synthesis of Aromatic Diselenides Via C-H Selenation ([1]*Graduate School of Industrial Technology, Nihon University,* [2]*College of Industrial Technology, Nihon University*) ○Yasuaki Furuya[1] Hayato Ichikawa[2]

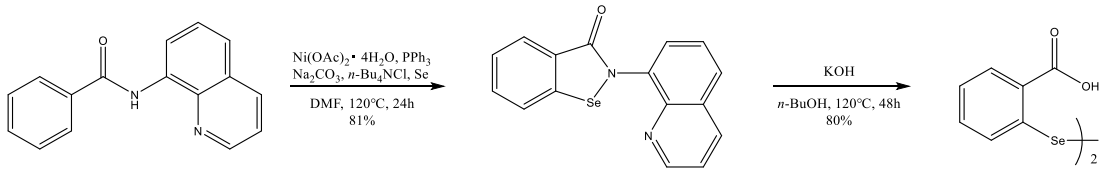
Heterocycles with oxygen or sulfur have attracted attention in a wide range of fields, such as pharmaceuticals, pesticides and various fields because of biological activities. Therefore heterocycles with selenium are expected to have similar effects, but there are fewer reports of selenium-containing heterocycles than oxygen or sulfur containing compounds. In the conventional synthetic route, the presence of a leaving group and a nitro group is required, which limits the number of substituents introduced. In this study, we have synthesized diselenides with various substituents via C-H selenation.

Selenium was introduced into **2a**, which has various substituents, by nickel-catalyzed C-H activation to obtain **3a** in 81% yield. Subsequently, 8-aminoquinoline, as a directing group, was removed by potassium hydroxide to give **1a**, an aromatic diselenide, in 80% yield.

Keywords : C-H activation, aromatic diselenide, organoselenium compounds

酸素や硫黄を含む複素環化合物は生体への活性を示すものが存在するため，医薬，農薬，など幅広く注目を集めている．セレン含有複素環化合物も同様の効果が期待されるが，セレン含有複素環化合物の報告例は前者と比べ少ない．従来の合成経路では脱離基とニトロ基の存在が必要となるため，導入置換基に制限が発生する [1].しかし，本研究では C-H セレン化 [2]を利用することで様々な置換基を持つジセレニドの合成を行った。

2a をニッケル触媒を用いた C-H 活性化によりセレンを導入し，**3a** を 81% で得た。その後水酸化カリウムにより配向基である 8-アミノキノリンを除去し，芳香族ジセレニドのである **1a** を 80% で得た．



2a **3a** **1a**

1) H. Ichikawa, N. Miyashi, Y. Ishigaki and M. Mitsuhashi, *Heterocycles*, 2020, **101**, 444
2) M. Iwasaki, N. Miki, Y. Tsuchiya, K. Nakajima and Y. Nishihara, *Org. Lett*. 2017, **19**, 1092.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

縮環部位に置換基を持つ benzoBODIPY の合成

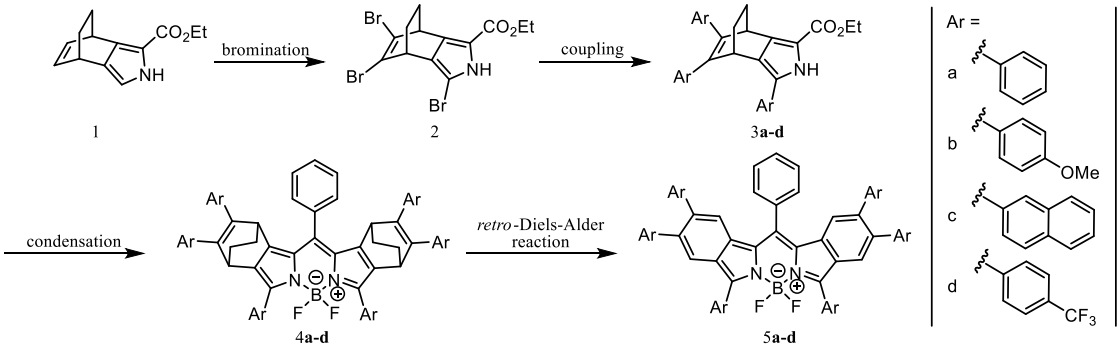
（宇都宮大工）○新垣 拓也・朝比奈 秀侑・六本木 誠・伊藤 智志

Synthesis of benzoBODIPYs with substituents at fused rings *(Faculty of Engineering, Utsunomiya University*) ○Takuya Arakaki, Hideyuki Asahina, Makoto Roppongi, Satoshi Ito

BODIPYs have been attracting attention as functional dyes because they have strong absorption in the range from visible to near infrared region. Chemically modified BODIPY is possible to adjust the solubility and absorption wavelength. However, BODIPYs are difficult to introduce substituents at fused ring. We report here the synthesis of substituted benzoBODIPYs **5** using 2,5,6-tribromo-4,7-dihydro-4,7-ethano-*2H*-isoindole **2** as a starting material.

Keywords : Pyrrole; BODIPY; dye

BODIPY は可視～近赤外領域に強い吸収を持つことから、有用な機能性色素への応用が期待されている。BODIPY を化学修飾することで溶解性や吸収波長の調整が行われてきたが、benzoBODIPY の縮環部位に置換基を導入した報告は多くない。そこで本研究では、原料であるビシクロピロール **1** の α 位を NBS で臭素化後、縮環部位を臭素化することで得られた臭素三置換体 **2** を経由し、アリールボロン酸と鈴木カップリング反応を行った。得られた置換ピロール **3a-d** を二量化し、ビシクロ BODIPY **4a-d** に変換後、*retro* Diels-Alder 反応することで、BenzoBODIPY **5a-d** を得ることに成功した。



Scheme. Synthesis of benzoBODIPYs **5a-d**.

1) Y. Kawamata, S. Ito, M. Furuya, K. Takahashi, K. Namai, S. Hashimoto, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 707.
2) S. Ito, M. Tobata, M. Asakura, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, L. Sakamoto, S-p. Ito, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4141.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

4,5-ジブロモイミダゾールのアミノ化ー分子内 C-H 結合直接アリール化環化による三環式ラダー型複素環化合物の合成と物性

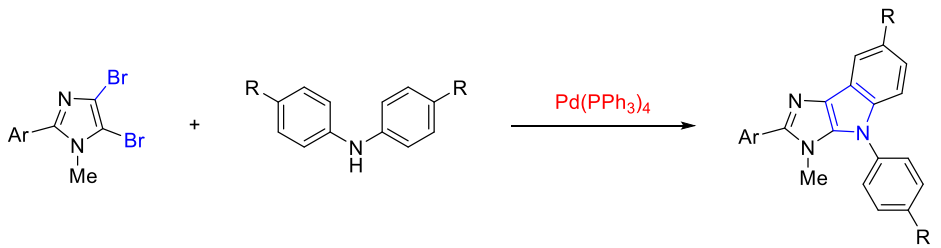
（岐阜大工）○宮本　直暉・飯沼　遥奈・芝原　文利・村井　利昭

Synthesis and properties of tricyclic ladder-type compound: Sequential reaction of Buchwald-Hartwig amination-intermolecular C-H bond direct arylation cyclization reaction of 4,5-dibromoimidazoles (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Naoki Miyamoto, Haruna Iinuma, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

The imidazole skeleton has four possible positions for functionalization, and a variety of function can be achieved by combination of functional groups introduced. To obtain the multi-functionalized compounds, condensation-cyclizations of precursors, which the functional groups introduced, are usually used. Recently, late-stage functionalizations of imidazoles, particularly direct C-H bond functionalizations, attract significant attention to prepare diverse derivatives. In this study, we found that Pd-catalyzed reaction of 4,5-dibromoimidazoles and diarylamines gives fluorescent tricyclic ladder-type compounds via amination-intramolecular direct C-H bond arylation-cyclization reaction. In this presentation, detail of the reaction and photophysical properties of the obtained compounds will be presented.

Keywords : Ring-fused compound; Amination; Direct C-H bond arylation; Fluorescence

イミダゾール骨格は、4 つの置換基を持つことができ、それらの置換パターンにより生理活性、発光特性発現など様々な機能性を持たせることが可能になる。それら多置換体の合成においては、必要な官能基を組み込んだ前駆体を縮合環化させる手法が一般的だが、最近では官能基の後期導入により多様な化合物を合成する手法が注目されている。本研究では、逐次的なクロスカップリングによる多置換イミダゾール合成をめざし、以前我々が開発した 4,5-ジブロモイミダゾールの 2 位の C-H 結合直接アリール化[1]、引き続く第二級アリールアミンとの 5 位選択的アミノ化反応の組み合わせを検討していたところ、アミノ化の後に分子内 C-H 結合直接アリール化反応による環化が進行した蛍光発光性の三環式ラダー型化合物が選択的に生成することが明らかになった。そこで、この反応の最適化および、得られた化合物の光物性について調査したので詳細を報告する。



1) T. Yamauchi, F. Shibahara, T. Murai, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7185.

© The Chemical Society of Japan

光環化反応を利用した縮環部位に置換基を有するπ共役拡張ビシクロピロール誘導体の合成

（宇大院工）○島田 真人・六本木 誠・伊藤 智志

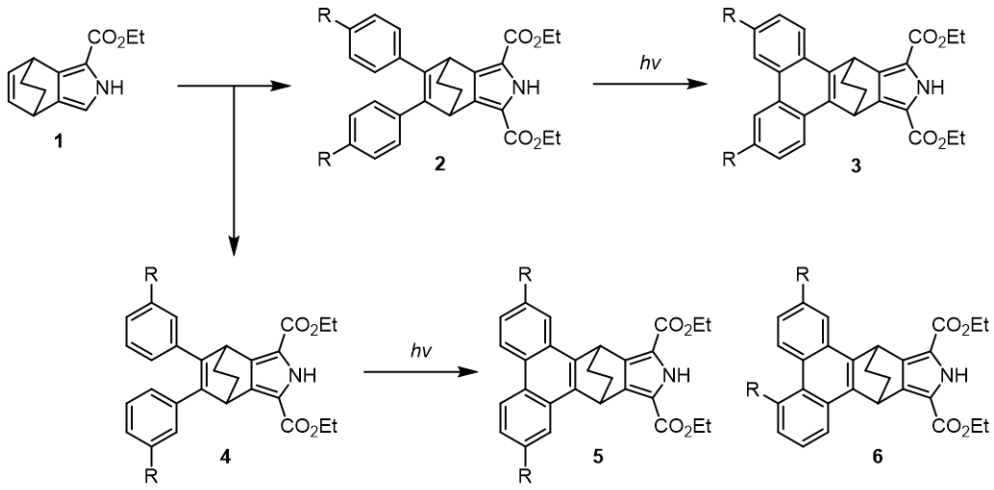
Synthesis of π-extended bicyclopyrroles with substituents at fused rings using photocyclization

(*Graduate School of Engineering, Utsunomiya University*) ○ Masato Shimada, Makoto Roppongi, Satoshi Ito

Highly π-extended aromatic compounds are expected to be applied to organic functional materials such as organic semiconductors. However, such compounds are difficult to synthesize due to their low solubility. In this study, we focused on photocyclization of (*Z*)-stilbene structure. By UV irradiation, 5,6-diarylbicyclopyrroles **2**, **4** were converted to bicyclopyrroles fused with phenanthrene units **3**, **5**, **6** in excellent yields.

Keywords : Photocyclization; pyrrole; (Z)-stilbene

高度にπ共役が拡張した芳香族化合物は、有機半導体などとして有用である。しかし、この種の化合物は、分子間のπ-πスタッキングによる溶解性低下のため、単離、精製が困難な場合が多い。本研究では、ビシクロピロール **1** から合成された 5,6-ジアリールビシクロピロール誘導体 **2** が、 (*Z*)-スチルベン構造を持つことに着目した。ビシクロピロール **2** の光環化反応により、フェナントレン環が縮環した新規ビシクロピロール誘導体 **3** の合成に成功した。また、メタ位に置換基を有する 5,6-ジアリールビシクロピロール誘導体 **4** の光環化反応では対称体 **5**、非対称体 **6** が得られ、置換基の種類により生成比が変化した。得られたビシクロピロール **3**, **5**, **6** は、高度にπ共役が拡張したポルフィリンや BODIPY に変換可能である。



Scheme. Synthesis of photocyclic bicyclopyrroles **3, 5, 6**

1) S. Ito, M. Tobata, M. Asakura, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, L. Sakamoto, S. Ito, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4141.

© The Chemical Society of Japan

イソインドール縮環部位の臭素化法の開発と置換イソインドールの合成

（宇都宮大院工）○眞下 大夢・六本木 誠・佐藤 剛史・伊藤 智志

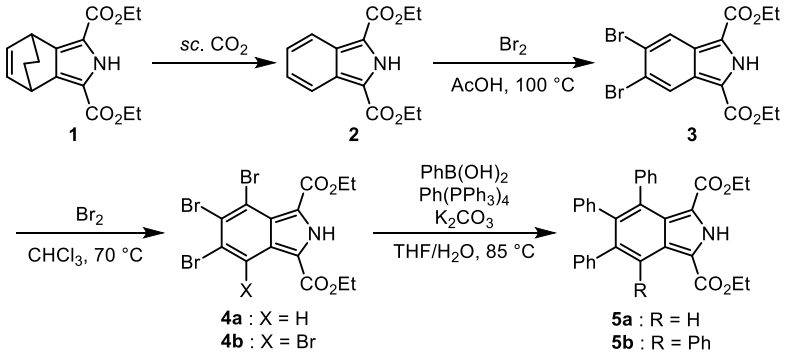
Development of a bromination method for isoindole fused benzene moiety and synthesis of substituted isoindoles (*Graduate School of Engineering, Utsunomiya University*) ○Hiromu Mashimo, Roppongi Makoto, Takafumi Sato, Satoshi Ito

Isoindoles have strong fluorescence and electroluminescent properties. Isoindole units are widely found as a building block for highly π-conjugated systems. However, substituted isoindoles were not prepared from unsubstituted isoindoles due to very unstable compound in air. We report on the efficient synthesis of bromoisoindoles **3,4** using bicyclopyrrole **1** as a starting material. Bromoisoindoles **4** were converted to corresponding phenylisoindoles **5** by the Suzuki coupling reaction with phenylboronic acid in the presence of $Pd(PPh_3)_4$.

Keywords : Isoindole; Bromination

イソインドール類は優れた蛍光特性を示すため、機能性材料への応用が期待されている。当研究室では、ビシクロピロールと超臨界二酸化炭素を利用したイソインドールの合成法を報告している[1)]。本研究ではこの合成法を利用することで、報告例の少ない縮環部位（4,5,6,7位）に置換基を有するイソインドールの合成を行った。

まず、既報により合成したジエステルビシクロピロール **1**[2)]を出発原料とし、超臨界二酸化炭素中で *retro* Deals-Alder 反応させることでジエステルイソインドール **2** を得た。続いて、ジエステルイソインドール **2** の臭素化を酢酸中、臭素の濃度を変化させて反応を試みたところ、5,6-ジブロモイソインドール **3** を得ることができた。続いて、5,6-ジブロモイソインドール **3** の臭素化をクロロホルム中、臭素の濃度を変化させて反応を試みた。その結果、4,5,6-トリブロモイソインドール **4a** と 4,5,6,7-テトラブロモイソインドール **4b** が得られた。得られたブロモイソインドール **4** とフェニルボロン酸を鈴木カップリングさせたところ、該当するフェニルイソインドール **5** が良好な収率で得られた。



Scheme. Synthesis of isoindoles.

1) S. Ito, M. Akaki, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, M. Furuya, M. Tobata, M. Roppongi, T. Sato, N. Itoh, T. Oba, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, *58*, 1338-1342.

2) S. Ito, M. Tobata, M. Asakura, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, L. Sakamoto, S. Ito, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, *58*, 4141-4144.

© The Chemical Society of Japan

ピリジル基をもつベンゾジアゼピン誘導体の合成

（城西大院理 [1]）○金子 遥香 [1]・鈴木 光明 [1]
Synthesis of benzodiazepine derivatives with pyridyl groups ([1]*Graduate School of Science, Josai University*) ○Haruka Kaneko,[1] Mitsuaki Suzuki [1]

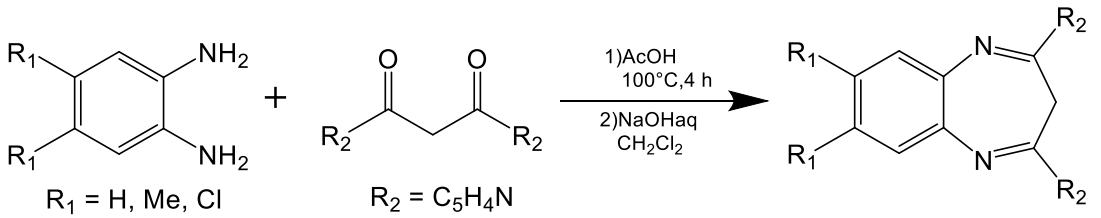
Molecules with a curved π-electron system have unique electronic properties due to the concave surface, which shows an electron deficient properties.[1)] This concave surface is known to act as a host molecule for fullerenes.[2)] We noted that 1,3-propanediones reacts with *o*-phenylenediamines to obtain 3*H*-1,5-benzodiazepines with a curved 7-membered ring structure.[3)] 2,4-Dipyridyl-3*H*-1,5-benzodiazepine was successfully synthesized and its molecular structure was clarified by single-crystal X-ray structure analysis.[4)] In this study, we synthesized 2,4-dipyridyl-3*H*-1,5-benzodiazepine derivatives.

2,4-dipyridyl-3*H*-1,5-benzodiazepine derivatives were obtained by stirring *o*-phenylenediamines and 1,3-propanediones in acetic acid at 100℃ for 4 h and neutralizing the mixed solution by aqueous sodium hydroxide solution. The molecular structure was determined by NMR, mass spectrometry, and elemental analysis.

Keywords：π-conjugated molecules; benzodiazepines; organic crystals

湾曲したπ電子系を有する分子は特異な電子特性を持つことが知られている。[1)]湾曲したπ電子系の凹面は電子欠損の性質を持ち、フラーレンに対してホスト分子として働くことが知られている。[2)] 当研究室では、1,3-プロパンジオンと *o*-フェニレンジアミンとの反応より、湾曲した 7 員環構造を有する 3*H*-1,5-ベンゾジアゼピンが得られることに注目した。[3)]2,4-ジピリジル-3*H*-1,5-ベンゾジアゼピンの合成に成功し、単結晶 X 線構造解析より分子構造を明らかにした。[4)] 本研究では、2,4-ジピリジル-3*H*-1,5-ベンゾジアゼピン誘導体の合成を行った。

2,4-ジピリジル-3*H*-1,5-ベンゾジアゼピン誘導体は、酢酸中 100℃で *o*-フェニレンジアミンと 1,3-プロパンジオンを 4 h 撹拌し、水酸化ナトリウム水溶液で中和することで得られた。分子構造の決定は NMR、質量分析、元素分析で行った。



1) M. Saito, H. Shinokubo, H. Sakurai, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 635. 2) T. Kawase, H. Kurata, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5250. 3) Z.-Y. Ding, F. Chen, J. Qin, Y.-M. He, Q.-H. Fan, *Angew. Chem. Int. ed.* **2012**, *51*, 5706. 4) 金子遥香, 鈴木光明, 富田惇輝, 日本化学会第 101 回春季年会, P02-2pm-07, **2020**.

© The Chemical Society of Japan

連続的 C-H 結合アリール化反応を用いた新規ドナー/アクセプター型分子の合成

（秋田高専[1]・東北大院工[2]）○船木 憲治[1]・大井 秀一[2]

Synthesis of Novel Donor/Acceptor-type Molecules by C-H Bond Multiple Arylation

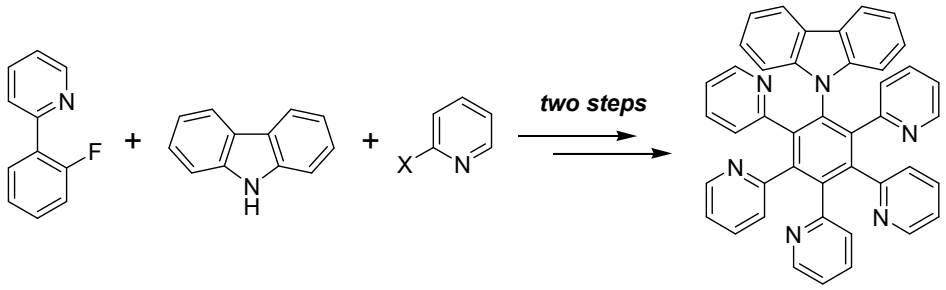
([1]*National Institute of Technology (KOSEN), Akita College,* [2]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*) ○Kenji Funaki,[1] Shuichi Oi[2]

Ru-catalyzed direct C-H bond arylation is a useful reaction to extend biaryl frameworks. In this reaction, it is known that hexaarylbenzenes such as hexa(2-pyridyl)benzene can be synthesized in a single step using 2-halogenated pyridines as reagents. Herein, we report the synthesis of a novel donor/acceptor type bipolar molecule by utilizing the multiple C-H bond arylation reaction. We carried out the synthesis in two steps. First, a carbazolyl group were introduced to 2-(2-fluorophenyl)pyridine by an aromatic nucleophilic substitution reaction. Second, followed by the introduction of four or five pyridyl groups by Ru-catalyzed multiple C-H bond arylation reaction using 2-halogenated pyridines. As a result, *N*-carbazolyl-penta(2-pyridyl)benzene and its analogues were successfully synthesized. This compound would be expected to work as a bipolar molecule having a carbazolyl group as a donor and pyridyl groups as acceptors.

Keywords : HexaArylBenzene; Ruthenium Catalyst; C-H Bond Arylation

Ru 触媒を用いた C-H 結合直接アリール化反応はビアリール骨格を拡張する有用な反応である。この反応においてアリール化剤に 2-ハロゲン化ピリジンを用いた場合，ヘキサ(2-ピリジル)ベンゼンなどのヘキサアリールベンゼンを一段階で容易に合成できることが知られている。本発表では連続的 C-H 結合アリール化反応を活用した新規ドナー/アクセプター型の双極性分子を合成したので報告する。

合成は 2 段階に分けて行った。まず原料である 2-(2-フルオロフェニル)ピリジンに対して芳香族求核置換反応を用いてカルバゾリル基の導入を行った。続いて 2-ハロゲン化ピリジンを用いた Ru 触媒による連続的 C-H 結合アリール化反応により 4 個または 5 個のピリジル基を一挙に導入した。その結果，*N*-カルバゾリル-ペンタ(2-ピリジル)ベンゼンおよびその類縁体の合成に成功した。本化合物はドナー部としてカルバゾリル基, アクセプター部としてピリジル基を同一分子内に持つ双極性分子として働くことが期待される。発表では分光スペクトルについても併せて報告する。



© The Chemical Society of Japan

シリカ被覆マグネタイトを触媒とした二酸化炭素からの2-オキサゾリジノン合成

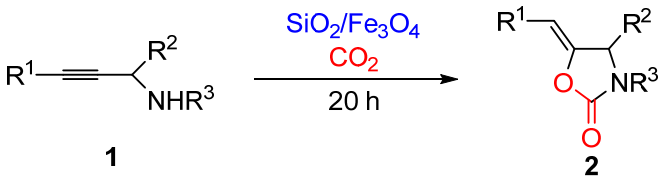
（産総研触媒化学融合研究センター）○藤田 賢一・松尾 英明・崔 準哲
Synthesis of 2-Oxazolidinones from CO_2 Catalyzed by a Silica-Coated Magnetite
(*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, AIST*) ○Ken-ichi Fujita,* Hideaki Matsuo, Jun-Chul Choi

The transformation of environmentally deleterious carbon dioxide (CO_2) into valuable organic molecules has drawn much attention in synthetic organic chemistry in the last two decades, because CO_2 can be used as a nonhazardous, inflammable, and renewable resource. We report herein that a silica-coated magnetite can be used to catalyze the synthesis of 2-oxazolidinones from propargylic amines and CO_2. It is supposed that the conversion of CO_2 promoted by silica-coated magnetite could be catalyzed by a silica moiety. Because this catalyst is magnetic, it could be easily separated from the reaction medium by use of an external magnet without filtration. Moreover, the magnetically collected catalyst could be reused repeatedly without deactivation.

Keywords : *Carbon dioxide; Silica; Magnetite; 2-Oxazolidinone*

二酸化炭素は無毒で豊富に存在するため、近年 C1 ビルディングブロックとして注目されている。今回我々はシリカ被覆マグネタイトを触媒として用いることにより、二酸化炭素加圧下でプロパルギルアミンから 2-オキサゾリジノンが得られることを見出したので報告する。

触媒としてシリカ被覆マグネタイトを用い、表に示した溶媒、二酸化炭素圧、反応温度でプロパルギルアミン **1** のカルボキシル化–環化反応を行ったところ、対応する 2-オキサゾリジノン **2** を得ることができた。本反応はシリカ表面と炭素－炭素三重結合の相互作用により活性化されたと思われる。また反応終了後シリカ被覆マグネタイトは、磁石に引き寄せることにより回収され再利用も可能であり、良好なリサイクル性能が確認された[1]。



1 **2**

R^1	R^2	R^3	Solvent	CO_2 (MPa)	Temp. (°C)	Yield (%)
H	H	Bn	Toluene	2	120	81
H	H	Me	Toluene	3	100	60
H	Me	Bn	*p*-Xylene	3	140	79
4-CNC_6H_4	H	Me	Toluene	3	100	45

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP16010) の結果得られたものである。

1) H. Matsuo, J.-C. Choi, T. Fujitani, K. Fujita *Chem. Pharm. Bull.* **2021**, *69*, 698.

© The Chemical Society of Japan

4-トリフルオロメチル-1,2-ジヒドロベンゾ[*h*]キナゾリン類の合成と異性化反応

（神戸大院工）Anirah Muhammad Shariffudin Teh・若宮 大生・太田 規央・神鳥 安啓・○岡田 悦治

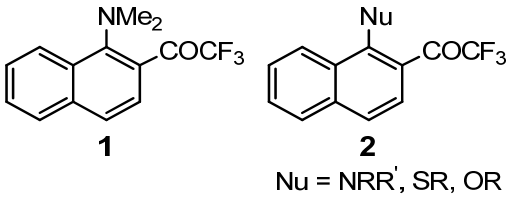
Synthesis and Isomerization Reaction of 4-Trifluoromethyl-1,2-dihydrobenzo-[*h*]quinazolines (*Graduate School of Engineering, Kobe University*) Anirah Muhammad Shariffudin Teh, Daiki Wakamiya, Norio Ota, Yasuhiro Kamitori, ○Etsuji Okada

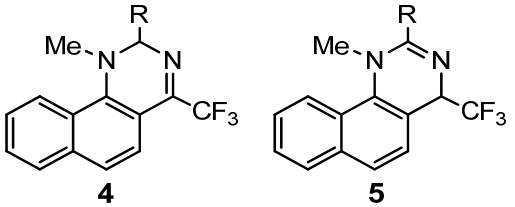
Novel fluorine-containing 1,2-dihydrobenzo[*h*]quinazolines **4** were synthesized in good yields via three components condensation reaction of 1-methylamino-2-trifluoroacetylnaphthalene **3**, aqueous ammonia and various aldehydes. It was found that the isomerization reaction of 1,2-dihydro derivatives **4** occurred easily in the presence of organic bases such as triethylamine and diisopropylethylamine to give the corresponding 1,4-dihidro derivatives **5** in high yields.

Keywords : Isomerization Reaction; 1,2-Dihydrobenzoquinazolines; 1,4-Dihydrobenzo-quinazolines; Trifluoromethyl Group; Three Components Condensation Reaction

含フッ素複素環化合物はフッ素原子を持たない通常の複素環化合物に比べ、その生物活性の増大や、予想外の新たな機能の発現が大いに期待されるため、近年、大きな注目を集めており、その簡便合成法の開発が活発に行われている。一方、我々は、強力な電子求引性基であるトリフルオロアセチル基で活性化されたナフタレン環上（例えば、**1**）のジメチルアミノ基が各種求核試薬（NuH）で容易に置換され、Me_2N-Nu 交換体**2**を収率良く与えることを報告している[1]。今回、本新規 S_NAr 反応生成物の一つである**3**（Nu = MeNH in **2**）を新たな含フッ素合成ブロックとして用いる新規含フッ素1,2-ジヒドロベンゾ[*h*]キナゾリン類**4**の合成とその1,4-ジヒドロ体**5**への異性化反応について報告する。

1とメチルアミンとの N-N 交換反応により容易に合成できる**3**と各種アルデヒド類（RCHO：R = Ph, *p*-Tol, *p*-Anis, *p*-ClC_6H_4, 2-Thienyl, 3-Pyridinyl, *i*-Pr, *s*-Bu, BuEtCH）およびアンモニア水との三成分縮合反応は比較的温和な条件下でクリーンに進行し、目的の 1-メチル-4-トリフルオロメチル-1,2-ジヒドロベンゾ[*h*]キナゾリン類**4**をいずれの場合も良好な収率で与えた。アルデヒドの種類によっては、1,4-ジヒドロベンゾ[*h*]キナゾリン類**5**が少量ではあるが副生した。





R = Ph, *p*-Tol, *p*-Anis, *p*-ClC_6H_4, 2-Thienyl, 3-Pyridinyl, *i*-Pr, *s*-Bu, BuEtCH

メカニズム上、1,4-ジヒドロ体**5**は 1,2-ジヒドロ体**4**の生成過程で副生したとは考え難く、1,2-ジヒドロ体**4**が生成したのち、反応系中の未反応の出発原料（水和体）やアンモニア水が塩基として作用し、異性化反応が起こり副生したと考えられる。そこで、2-アリール-1,2-ジヒドロ体**4**（R = Aryl）をトリエチルアミンの存在下、還流アセトニトリル中で反応させたところ、予想通り、異性化反応がきれいに進行し、1,4-ジヒドロ体**5**に高収率で変換することができた。2-アルキル体**4**（R = Alkyl）の異性化反応は、2-アリール体**4**（R = Aryl）よりかなり起こり難く、同様の条件下では進行しないことも分かった。

1) E. Okada, Y. Otsuki, M. Shinohara, M. Medebielle, Y. Shimizu, H. Takeuchi, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 741.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of Butyrolactone Lignans

(*Graduate School of Systems Engineering, Kindai University*) ○Ayaka Otsuka, Yoshiharu Okada

Keywords: *Matairesinol, Arctigenin, C-H Insertion Reaction, Butyrolactone Lignans, Horner-Wadsworth-Emmons Reaction*

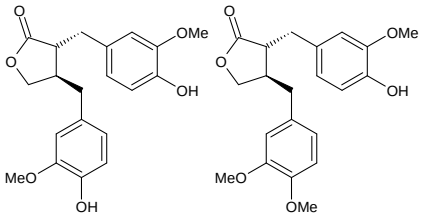
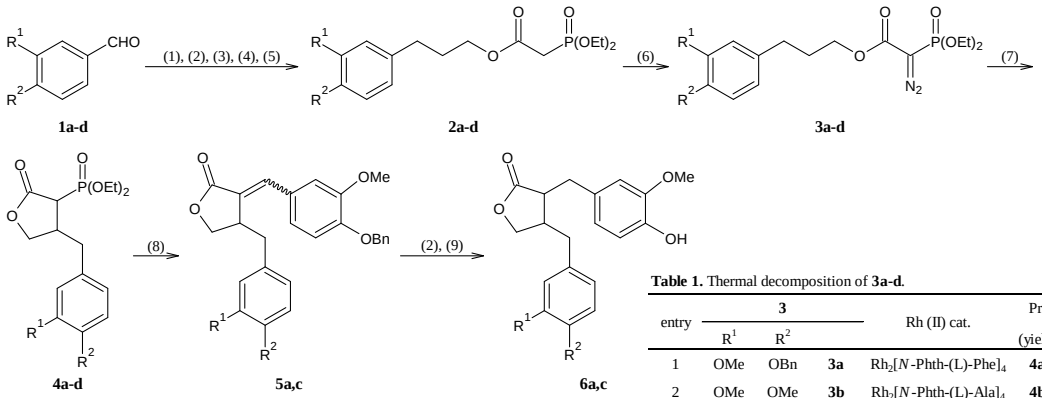


Fig. 1. (-)-Matairesinol and (-)-Arctigenin

Matairesinol and arctigenin (Fig. 1), which were butyrolactone-type lignans, are found in seeds such as flax and sesame, and vegetables such as wheat, pumpkin, and burdock. They have been reported physiological activities such as antioxidant, anticancer, and anti-HIV. Because of their potent anticancer activity against various cancer cell lines such as pancreatic, breast, lung, and bladder cancers, matairesinol and arctigenin were attracted attentions. And they may be expected to apply to anticancer therapy. On the other hand, rhodium (II) catalyzed C-H insertion of α-diazo-β-keto compounds was useful to five-membered ring construction. In this study, we report the convenient synthesis of matairesinol and arctigenin, and their analogues using the C-H insertion reaction as key reaction.

The phosphonoacetates **2a-d** were prepared from benzaldehydes **1a-d** with Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) reaction, hydrogenation, reduction, esterification, and Arbzov reaction in 74-86% yields. Diazo transfer reaction of **2a-d** with *p*-toluenesulfonyl azide gave diazo compounds **3a-d** in 40-54% yields. Thermal decomposition of **3a-d** in the presence of rhodium (II) catalysts gave γ-butyrolactones **4a-d** in 33-38% yields (Table 1). The reaction of **4a,c** with **1a** gave the HWE reaction products **5a,c** in 25-46% yields. Hydrogenation and hydrogenolysis of **5a,c** gave matairesinol **6a** and its analogue **6c** in 7% and 15% yields, respectively (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of **6.**
Reagents and conditions: (1) NaH, $(EtO)_2P(O)CH_2CO_2Et$, THF, r.t.; (2) PtO_2, H_2, benzene, r.t.; (3) $LiAlH_4$, THF, reflux; (4) $ClCH_2COCl$, Et_3N, CH_2Cl_2, r.t.; (5) $(EtO)_2P$, 150 °C; (6) NaH, $TosN_3$, THF, r.t.; (7) Rh(II) cat., solv., Temp.; (8) Base, **1a**, THF, r.t.; (9) Pd/C, H_2, EtOH, reflux

Table 1. Thermal decomposition of **3a-d**.

entry	3			Rh (II) cat.	Product (yield, %)[1)]
	R^1	R^2			
1	OMe	OBn	**3a**	$Rh_2[N\text{-Phth-(L)-Phe}]_4$	**4a** (38)
2	OMe	OMe	**3b**	$Rh_2[N\text{-Phth-(L)-Ala}]_4$	**4b** (36)
3	OBn	OMe	**3c**	$Rh_2[N\text{-Phth-(L)-Ala}]_4$	**4c** (35)
4	OBn	OBn	**3d**	$Rh_2[N\text{-Phth-(L)-Ala}]_4$	**4d** (33)

1) Isolated yield.

© The Chemical Society of Japan

強Brønsted酸を用いた*o*-アルキニルフェニル基を持つグアニジンの環化反応による含窒素複素環化合物の合成

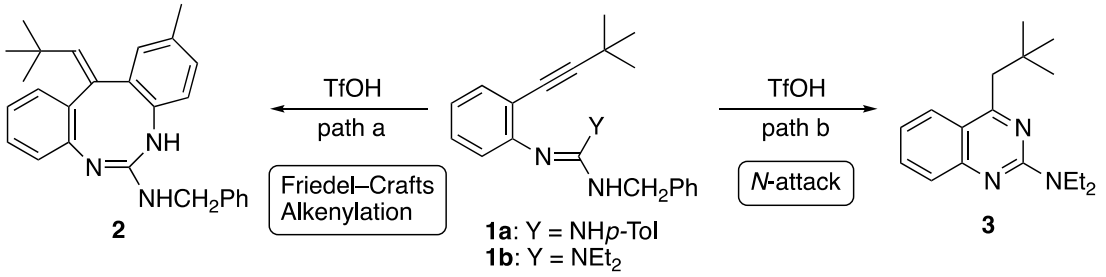
(阿南高専化[1]・北医療大薬[2]・長岡技大院工[3]) ○谷 綾乃[1]・坪郷 哲[2]・戸田 智之[3]・大谷 卓[1]

Synthesis of Nitrogen-containing Heterocycles by Strong Brønsted Acid-promoted Cyclization of Guanidines Bearing *N*-(*o*-Alkynylphenyl) Group ([1]*Course of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Anan College,* [2]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Health Sciences University of Hokkaido,* [3]*Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology*) ○ Ayano Tani,[1] Tetsu Tsubogo,[2] Tomoyuki Toda,[3] Takashi Otani[1]

The synthesis of nitrogen-containing heterocycles has attracted much attention because they are a crucial core of pharmaceuticals and functional materials. We have already succeeded in the synthesis of a dibenzofused seven- to nine-membered ring *via* strong Brønsted acid-promoted intramolecular Friedel-Crafts (F.C.) type alkenylation of amidines bearing an alkynylphenyl group. Therefore, we attempted to extend this method to the cyclization of guanidines **1** for the construction of medium-sized polyazacycles carrying an amino group. Treatment of guanidine **1a** bearing *p*-tolyl group with trifluoromethanesulfonic acid (TfOH) produced dibenzodiazocine **2** *via* F.C. alkenylation (path a). Meanwhile, the reaction of diethylamino-substituted guanidine **1b** proceeded in a 6-*exo-dig* manner to deliver 2-aminoquinazoline **3** with cleavage of the benzyl group (path b).

Keywords：Guanidine; Strong Brønsted Acid; Cyclization; Quinazoline; Diazocine

含窒素複素環化合物は、医薬品などの生理活性物質の母核や機能性物質の部分構造として重要な役割を果たしており、それらの新しい合成法の開発は産学を問わず活発に行われている。当研究グループでは、アルキニルフェニル基を有するアミジンに強Brønsted 酸を作用させると Friedel–Crafts 型アルケニル化反応が進行し、ジベンゾ縮環した 7-9 員環の含窒素化合物が生成することを見出している。そこで本研究では、アミノ基を持つ中員環化合物の合成を目指して、グアニジン化合物 **1** の環化反応を検討した。アリール基を有するグアニジン **1a** にトリフルオロメタンスルホン酸(TfOH)を作用すると F.C.型アルケニル化反応が進行しジベンゾジアゾシン誘導体 **2** が生成した(path a)が、ジエチルアミノ基を有するグアニジン **1b** の反応では 6-*exo*-*dig* 環化と脱ベンジル化が進行し 2-アミノキナゾリン誘導体 **3** が生成した(path b)。



© The Chemical Society of Japan

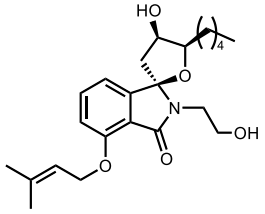
抗マラリア活性 Spirocollequin 類の全合成研究

（静岡大工）仙石 哲也・○市川 景太・小田 有紗・依田 秀実
Synthetic studies on antimalarial alkaloids, Spirocollequins A and B (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) Tetsuya Sengoku, ○Keita Ichikawa, Arisa Oda, Hidemi Yoda

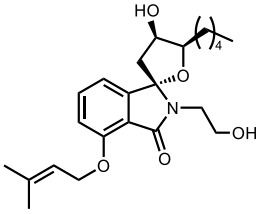
Spirocollequins A and B are novel antimalarial alkaloids isolated from an endophytic fungus *Colletotrichum boninense* AM-12-2 in 2021. In the present study, we report the synthetic studies of these compounds starting from 3-hydroxyphthalic anhydride. Allylation of the imide derivative prepared from 3-hydroxyphthalic anhydride and ethanolamine gave the corresponding hydroxylactam intermediate, whose carbon chain was extended by cross-metathesis with 1-heptene. Dihydroxylation of the resulting *E*-alkene with OsO_4 followed by acidic treatment furnished the desired spirocyclic lactam compounds.

Keywords : Total Synthesis; Antimalarial; Cross-metathesis; Dihydroxylation; Spirocyclization

ごく最近、内生菌 *Colletotrichum boninense* AM-12-2 から単離された Spirocollequin A および B は、抗マラリア活性を示す新規なスピロ型イソインドリノンアルカロイドである[1]。本研究では、3-ヒドロキシフタル酸無水物を原料とする両化合物の合成を検討した。

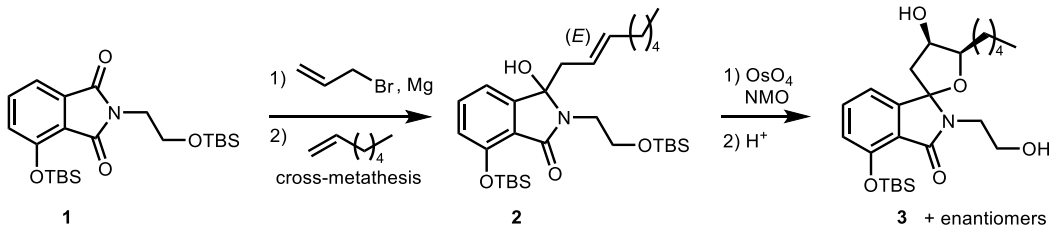


Spirocollequin A



Spirocollequin B

はじめに、3-ヒドロキシフタル酸無水物とエタノールアミンからフタルイミド誘導体へと導き、2 つの水酸基を TBS 基で保護することで **1** を得た。これに対し Barbier 反応によるアリル化を行うことで、ヒドロキシラクタム体を得た。さらに、生成物の末端アルケンをクロスメタセシス反応により増炭し、(*E*)-アルケン **2** へと誘導した。続いて、四酸化オスミウムを用いたジヒドロキシ化を行い、得られた混合物を酸処理したところ、スピロ環化反応と第一級アルコール上の TBS 基の脱保護が同時に進行し、天然物と同様のスピロ型イソインドリノン構造を有する **3** をジアステレオマー混合物として与えた。



1 **2** **3** + enantiomers

1) Ariefta, N. R.; Koseki, T.; Nishikawa, Y.; Shiono, Y., *Tetrahedron Lett.* **2021**, *64,* 152736.

© The Chemical Society of Japan

[P2-1am] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

Wed. Mar 23, 2022 9:40 AM - 11:10 AM P2 (Online Meeting)

[P2-1am-01] Enantioselective Synthesis of Benzothiazolines from Acyclic Ketones using Chiral Imidazoline-Phosphoric Acid Catalysts

○Yuka Iizuka[1], Kazuki Ogura[1], Tatsumi Wada, Shuuichi Nakamura[1] （1. Nagoya Institute of Technology ）

[P2-1am-02] Synthesis of Phosphine Sulfides using Thiocyanate Salts as Sulfur Sources

Shunsuke Sueki[1,2], Minori Nakamura[1], Naoyuki Machida[1], Azumi Watanabe[1], ○Masahiro Anada[1,2] （1. Faculty of Pharmacy, Musashino University, 2. Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University）

[P2-1am-03] Synthetic Studies on a 2,3-Digerma-1,4-dihydronaphthalene Derivative

○Miwako Kawai[1], Takahiro Sasamori[2,3] （1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba）

[P2-1am-04] Synthesis and Property of 1,7-Dihydroselenolo[3,4-*b*:3’,4’-*d*]selenophene Fused with a Dibenzobarrelene Skeleton

○Ayako Ozawa[1], Norio Nakata[1], Akihiko Ishii[1] （1. Saitama University）

[P2-1am-05] Synthetic Studies on a [2]Ferrocenophane Derivative Bridged by a Disilene Moiety

○Suzuka Ishibashi[1], Takahiro Sasamori[2,3] （1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba）

[P2-1am-06] Attempted Synthesis of a Bis(ferrocenyl)silylene Bearing Phosphine Moieties as Intramolecular Donors

○Hiromu Ueno[1], Takahiro Sasamori[2,3] （1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba）

[P2-1am-07] Attempted synthesis of Phosphine-Alane Derivatives Bridged by a Biphenyl Moiety

○Takanori Iwasaki[1], Takahiro Sasamori[2,3] （1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba）

[P2-1am-08] Synthesis of a 1,6,2,5-Dioxadisilocine Derivative

○Narumi Ito[1], Takahiro Sasamori[3,4], Shinobu Aoyagi[2] （1. School of Biology and Integrated Sciences, Univ. of Nagoya City, 2. Graduate School of Science, 3. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 4. TREMS, Univ. of Tsukuba）

[P2-1am-09] Synthesis of Styrene Carbonate from Styrene Glycol and CO_2 Using Ni(II) Catalysts and 2-Cyanopyridine

○Masatoshi Mihara[1], Kouta Satake[2], Kengo Hyodo[2], Shuichi Nakao[1], Takeo Nakai[1], Takatoshi Ito[1] （1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2.

©The Chemical Society of Japan

Faculty of Science and Engineering, Kindai University)

[P2-1am-10] MS 4A-Promoted Aqueous Phospho-Aldol-Brook Rearrangement Reaction of Isatins

○Fan Liu[1], Wei Han[1], Takeshi Oriyama[1] (1. Ibaraki University)

[P2-1am-11] Synthesis and Properties of a New Crystal Structure of Hexaazatrinaphtylene

○Takahiro Oshima[1], Kazuma Sera[2], Akiyuki Nakano[1], Kan Wakamatsu[1,2], Kiyoshi Fujisawa[3], Yoichi Tanabe[1,2], Hideyuki Higashimura[1,2] (1. Grad. Sch. of Sci., Okayama Univ. of Sci. , 2. Fac. of Sci., Okayama Univ. of Sci., 3. Col. of Sci., Ibaraki Univ.)

[P2-1am-12] Attempted Synthesis of a 1,2-Dihydro-1,2-azasiline Derivative.

○Ryo Hatsumi[1], Shogo MORISAKO[2,3], Takahiro SASAMORI[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure Applied Sciences, Univ. of Tsukuba. , 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P2-1am-13] Synthesis and Structures of Unsaturated Phosphorus Compounds with Bulky Rind Groups

○Takeo Suzuki[1], Tomohiro Obayashi[1], Akio Koya[1], Kanta Ito[1], Daisuke Hashizume[2], Tsukasa Matsuo[1] (1. Kindai Univ., 2. RIKEN)

[P2-1am-14] Syntheses and properties of polycyclic compounds with phenothiazine and diazapyrene skeletons

○Masatoshi Kozaki[1], Keito Matsumoto[1], Yoshimitsu Tachi[1] (1. Osaka City University)

[P2-1am-15] Luminescent properties of ethynylanthracene derivatives and their co-crystallization with fluorinated aromatic compounds

○Reo Ichisugi[1], Hori Akiko[1] (1. The Univ. of Shibaura Institute of Technology)

[P2-1am-16] Synthesis and Structure of Sulfines by Oxidation of Seleno-dithiocarbonic and -thiocarbamic Acid Esters

○Ryoya Amano[1], Sho Yokozeki[1], Osamu Niyomura[1] (1. Chubu Unibersity)

[P2-1am-17] Design and Synthesis of a Novel Terphenyl-type Steric Protecting Group and Its Introduction to Halogermylene

○Taiki Nakanishi[1], Mariko YUKIMOTO[1], Norihiro TOKITOH[1] (1. Kyoto University Institute for Chemical Research)

[P2-1am-18] Synthesis of a Bidentate Ligand with a Diphosphene and Its Complexation

○Amika Ido[1], Shingo Takechi[1], Akihiro Tsurusaki[1], Ken Kamikawa[1] (1. Osaka Prefecture University)

[P2-1am-19] Development of catalytic enantioselective amide allylation of oxime derivatives in water

Tetsuya SENGOKU[1], Wataru ANZE[1], ○Mizutani Yuta[1], Hidemi YODA[1] (1. Shizuoka University, Faculty of Engineering)

[P2-1am-20] A heavy-metal-free desulfonylative Giese-type reaction of benzothiazole sulfones under visible-light conditions

Tetsuya SENGOKU[1], Daichi OGAWA[1], ○haruka iwama[1], Takuma SHIMOTORI[1], Hidemi YODA[1] (1. Shizuoka University, Faculty of Engineering)

[P2-1am-21] Synthesis and Properties of Luminescent Thiazoles Having a Carbon-containing Substituents at the 5-position

○Ayaka Sumida[1], Nozomi Tanaka[1], Toshiaki Murai[1] (1. Gifu Univ.)

©The Chemical Society of Japan

[P2-1am-22] Development of synthetic methods for *P*-stereogenic organophosphorus compounds having some alkoxides

○Yurika Inoue[1], Chikako Endo[1], Toshiaki Murai[1] （1. Gifu Univ.）

[P2-1am-23] Development of Lipophilic Carborane Anion towards the Utilization of Highly Reactive Cation

○Mahiro Hoshino[1], Mutumi Kimura[1,2], Masanobu Uchiyama[2,3], Yu Kitazawa[2] （1. Graduate School of Textile Science and Technology, The Univ. of Shinshu , 2. RISM, 3. Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The Univ. of Tokyo）

[P2-1am-24] Reactions of Type B mesoionic tetrazolium derivatives with hydrazine hydrate

○Harusuke Takeuchi[1], Mirai Nakata[2], Tsunehisa Hirashita[2] （1. Nagoya Inst. of Tech., 2. G., Nagoya Inst. of Tech.）

[P2-1am-25] Aerobic oxidation of phosphines to phosphine oxides promoted by cofactor flavin derivatives

○Ruiqi Zhu[1], Ziying Jin[1], Kana Yamamoto[1] （1. Waseda University）

[P2-1am-26] Aerobic oxygenation of phosphites by cofactor Flavin derivatives

○Masahiro Kobayashi[1], Eika Suruga[1], Haruno Tajima[1], Kana Yamamoto[1] （1. Waseda University）

©The Chemical Society of Japan

鎖状ケトンを用いた光学活性ビスイミダゾリン-リン酸触媒によるキラルベンゾチアゾリジンの合成

（名工大工・中村研）○飯塚 夕夏・和田 龍実・小倉 和樹・中村 修一

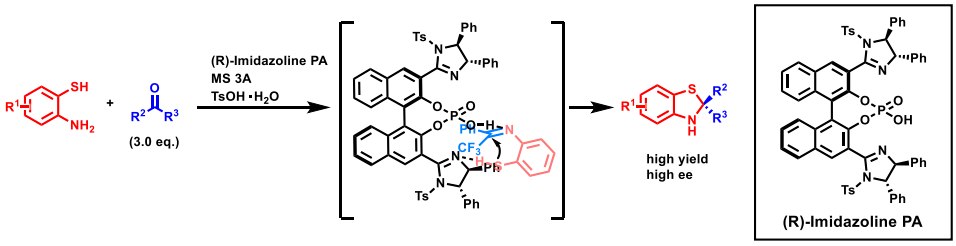
Enantioselective Synthesis of Benzothiazolines from acyclic ketones using Chiral Imidazoline-Phosphoric Acid Catalysts ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology University*) ○Yuka Iizuka, Tatsumi Wada, Kazuki Ogura, Shuichi Nakamura

Chiral cyclic *N*,*S*-acetals are the important structural motif for pharmaceutical and biologically active compounds. One of the most efficient methods for the preparation of *N*,*S*-acetals is the addition of thiols to imines. Therefore, there are many papers for the enantioselective reaction of imines with thiols. However, there are only a few reports on the enantioselective synthesis of cyclic *N*,*S*-acetals and these previous works have limitation on multi-step synthesis and using cyclic ketones. On the other hand, we recently developed an enantioselective reaction of intramolecular *N*,*N*-acetal formation with ketoesters by using chiral imidazoline phosphoric acid catalyst. Herein, we developed a direct synthesis of chiral thiazolidines with acyclic ketones. As a result of investigations, the desired product was obtained in high yield with high enantioselectivity by using chiral imidazoline phosphoric acid catalyst. Under the optimized conditions, various chiral thiazolidines compounds were obtained in high yields and enantioselectivities.

Keywords : Chiral thiazolidine; Chiral imidazoline phosphoric acid catalyst; Acyclic ketone

キラルな環状 *N*,*S*-アセタール構造は多くの医薬品や生物活性物質に含まれているため、有用な部分骨格である。*N*,*S*-アセタールの合成法としては、イミンへのチオール付加が挙げられ、不斉合成例は多く報告されている。しかし、環状 *N*,*S*-アセタールであるチアゾリジンの不斉合成報告例は少なく、多段階合成を必要とする点や、環状ケトンでの適用に限られ、構造が限定的となる点も課題として残っている。

一方当研究室では、ビスイミダゾリン-リン酸触媒を用いた環状アミナールの不斉合成法を報告しており [1)]、本手法をもとに今回、鎖状ケトンを用いて直截的にキラルチアゾリジンを合成する手法の開発に着手した。その結果、ビスイミダゾリン-リン酸触媒により、目的物を高収率・高エナンチオ選択的に得ることに成功した。また、最適条件下にて様々なケトンを用いて検討した結果、広い基質一般性を示した。



1) S. Nakamura, T. Wada, T. Takehara, T. Suzuki, *Adv. Synth. Catal.*, **2020**, *362*, 5374.

© The Chemical Society of Japan

チオシアン酸塩を硫黄源とするホスフィンスルフィド合成法

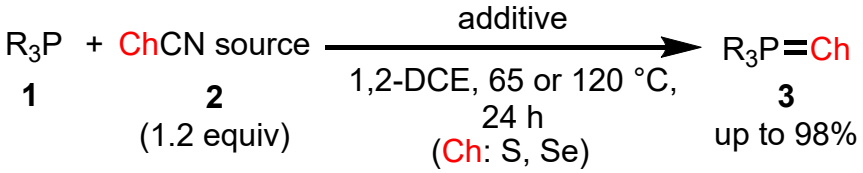
（武蔵野大薬[1]・武蔵野大薬学研究所[2]）末木 俊輔[1,2]・中村 実里[1]・町田 直之[1]・渡辺 あづみ[1]・○穴田 仁洋[1,2]

Synthesis of Phosphine Sulfides using Thiocyanate Salts as Sulfur Sources ([1]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*, [2]*Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*) Shunsuke Sueki,[1,2] Minori Nakamura,[1] Naoyuki Machida,[1] Azumi Watanabe,[1] ○Masahiro Anada[1,2]

Phosphine sulfides are useful compounds and use such as organocatalysts and ligands for organometallic compounds. Conventional preparation of phosphine sulfides often requires excess amount of elemental sulfur, however we focus on the development of new preparation of phosphine sulfides using thiocyanate salts as a sulfur source. We found that the reaction of phosphine **1** with thiocyanate salts **2** in 1,2-dichloroethane at 120 °C gave phosphine sulfide **3** in good yield. This method exhibits wide substrate scope with good functional group tolerance. Additionally, the reaction of phosphine **1** with selenocyanate salt instead of thiocyanate salt took place to afford corresponding phosphine selenide in good yield. For the elucidation of the reaction mechanism, several control experiments were also carried out.

Keywords : Phosphine; Phosphine Sulfide; Thiocyanate Salts; Phosphorus; Sulfur

5 価のリン化合物であるホスフィンスルフィドは、有機触媒や錯体配位子として利用される有用な化合物である。今回我々は、ホスフィンに対し過剰量の単体硫黄による処理が必要な従来法に代わるホスフィンスルフィド合成法として、チオシアン酸塩を硫黄源とするホスフィンのスルフィド化を試みることとした。1,2-ジクロロエタン中 120 ℃にてホスフィン **1** と種々のチオシアン酸塩 **2** を反応させたところ、ホスフィンスルフィド **3** が高収率で得られることを見出した。本法は種々のホスフィンが基質として適用可能であり、対応するホスフィンスルフィドを良好な収率で得ることができた。また本法はチオシアン酸塩の代わりにセレノシアン酸塩を用いることでホスフィンセレニド合成法への展開も可能であった。本発表では、その詳細な基質一般性と反応機構解明に向けた検証実験も含めて報告する。



© The Chemical Society of Japan

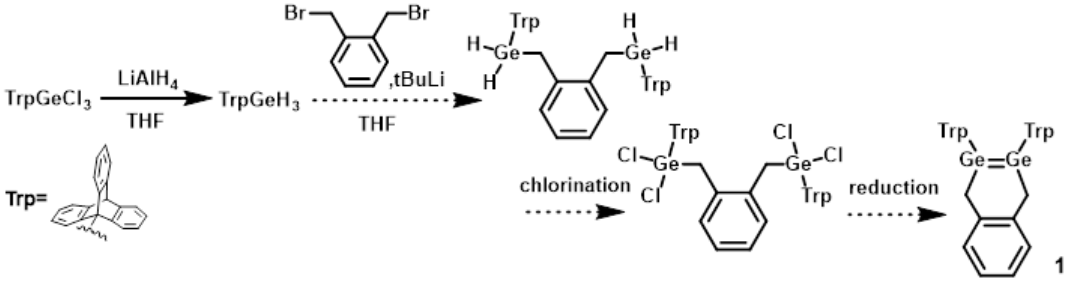
2,3-ジゲルマ-1,4-ジヒドロナフタレン誘導体の合成検討

（筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]）○川井 美羽子[1]・笹森 貴裕[2,3]

Synthetic Studies on a 2,3-Digerma-1,4-dihydronaphthalene Derivative ([1]*School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba*, [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba*, [3]*TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Miwako Kawai,[1] Takahiro Sasamori[2,3]

A digermene, which is a double-bond compound between germanium atoms, has a longer π-bond along with the narrower π-π* gap relative to those of alkenes. A digermene is a unique class of compounds from viewpoints of their extremely high reactivity, structures, and properties. A variety of digermenes with bulky substituents have been synthesized and isolated as stable compounds so far. In particular, the stable 1,2-digermabenzene, which exhibits both of the high reactivity as a digermene and the considerable stability as an aromatic compound, has been reported to work as a reagent for small molecule activations.[1] Conversely, there are still a few examples of catalysts using main group elements. We will report here the attempted synthesis of a 2,3-digerma-1,4-dihydronaphthalene derivative, with the rigid Z-conformation of the Ge=Ge unit, as an appropriate precursor for the corresponding digermanaphthalene.
Keywords : Digermene; 2,3-Digerma-1,4-dihydronaphthalene; Germanium; Heavier Group 14 Elements; Steric Protection

高周期 14 族元素であるゲルマニウム間の二重結合化合物であるジゲルメンは、アルケンより長い結合長を有することから比較的にそのπ準位は高く、π*準位は低い。ジゲルメンは、電子授受が起こりやすく、極めて反応性が高い特異な化合物として、その構造や性質について興味が持たれている。これまでかさ高い置換基をゲルマニウム上に導入した種々のジゲルメンが安定な化合物として合成・単離されている。中でもジゲルメンの高い反応性と芳香族の安定性を併せもった 1,2-ジゲルマベンゼンは小分子変換反応試剤として機能することが報告されており[1]、依然として例の少ない典型元素触媒といえる。今回我々は、ジゲルメンの立体構造が Z に固定された 2,3-ジゲルマ-1,4-ジヒドロナフタレン(**1**)誘導体の合成について検討を行った。化合物 **1** は対応するジゲルマナフタレンのよい前駆体となりうることが期待される。



1) (a) T. Sugahara, J.-D. Guo, T. Sasamori, Y. Karatsu, Y. Furukawa, A. Espinosa Ferao, S. Nagase, and N. Tokitoh, *Bull.Chem.Soc.Jpn*. **2016**, *89*, 1375-1384. (b) T. Sugahara, J.-D. Guo, T. Sasamori, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3499-3503. (c) T. Sasamori, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 6507-6517.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

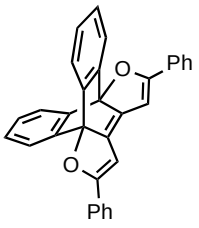
ジベンゾバレレン骨格と融合した 1,7−ジヒドロジセレノロ[3,4−*b*:3',4'−*d*]セレノフェンの合成と性質

(埼玉大理[1]・埼玉大院理工[2]) ○小澤 彩子[1]・中田 憲男[2]・石井 昭彦[2]
Synthesis and Property of 1,7-Dihydrodiselenolo[3,4-*b*:3',4'-*d*]selenophene Fused with a Dibenzobarrelene Skeleton ([1]*Faculty of Science and* [2]*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University.*) ○Ayako Ozawa,[1] Norio Nakata,[2] and Akihiko Ishii[2]

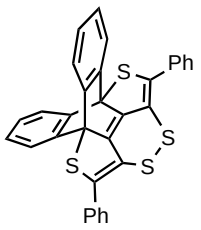
We are studying the synthesis, reactivity, and optical property of a series of 1,3,5-hexatriene derivatives that fuse with a dibenzobarrelene skeleton through the central double bond and heteroatoms at the terminal positions. We have already reported the synthesis and property of oxygen (**1**) and sulfur (**2**) derivatives. Herein we report the synthesis and property of their heavier congener, selenium-containing 1,3,5-hexatriene derivative **4**. The reaction of dilithium salt, prepared from dibromide **3**, with elemental selenium produced **4** (53%), the structure of which was assigned by MS and NMR spectroscopies.

Keywords : Dibenzobarrelene; Diselenoloselenophene; Optical property

我々は、ジベンゾバレレン骨格と融合した一連の 1,3,5–ヘキサトリエン誘導体の合成、反応性、光物性に関する研究を行っており、これまでに、2 つの酸素原子を含む化合物 **1**[1)]やジスルフィド結合を有する硫黄誘導体 **2**[2)]の合成と性質を報告している。本研究では、セレンを有するヘキサトリエン誘導体 **4** の合成と性質について報告する。

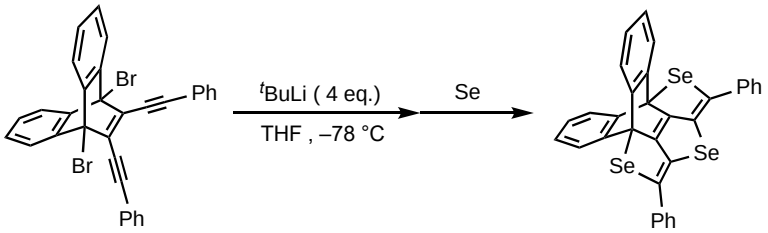


1



2

ジブロモ体 **3** に 4 モル当量の ^{t}BuLi を THF 中、–78 °C で作用させて調製したジリチオ体と単体セレンとの反応により、セレン誘導体 **4** が赤橙色結晶として得られた (収率 53 %)。**4** のマススペクトルでは *m*/*z* 642 に分子イオンピーク ($[C_{32}H_{18}{}^{80}Se_3]^+$) が確認され、^{77}Se NMR では、2 本のシグナルがδ558 および 628 に積分比 2 : 1 で観測された。また、**4** の ^{13}C NMR ではヘキサトリエン部位の 3,4 位炭素に帰属されるシグナルがδ163 に観測され、これは 2,5 位炭素に帰属されるシグナル (δ126) よりも大きく低磁場に観測された。本発表では、**4** の光物性も併せて報告する。



3 **4** (53%)

1) 岩井千馬, 中田憲男, 石井昭彦, 第 31 回基礎有機化学討論会 (2021), 1P112.
2) 熊田 将, 庄司真由, 中田憲男, 石井昭彦, 第 48 回有機典型元素化学討論会 (2021), OB-26.

© The Chemical Society of Japan

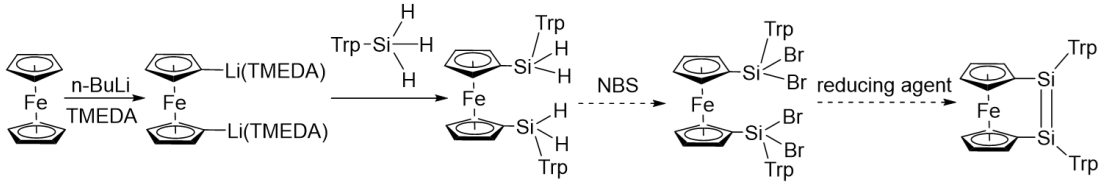
かさ高い置換基を有するジシレン架橋[2]フェロセノファン誘導体の合成検討

(筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3])○石橋 涼香[1]・笹森 貴裕[2,3]
Synthetic Studies on a [2]Ferrocenophane Derivative Bridged by a Disilene Moiety ([1]*School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba,* [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba,* [3]*TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Suzuka Ishibashi,[1] Takahiro Sasamori[2,3]

A [2]ferrocenophane bridged by a π-electron system is expected to have unique properties due to the interaction between the iron atom and the π-electron system. In this study, we will report the attempted synthesis of a novel [2]ferrocenophane derivative with a π-bond between silicon atoms (disilene) as the bridging unit. For kinetic stabilization of the disilene unit, a 9-triptycyl group was introduced on the silicon atoms. Here, the 1,1'-dihydrosilyl ferrocene derivative was successfully synthesized.
Keywords : [2]Ferrocenophane; Ferrocene; Disilene; Silicon; Steric Protection

これまで知られている重要な小分子変換反応の触媒としては、パラジウムやロジウムなどの遷移金属元素が用いられることが多い。一方、毒性の低いケイ素やアルミニウムなど、地球上に豊富に存在する典型元素を用いた小分子変換触媒の開発は重要であり、精力的に研究されており、特に小分子活性化に有効な化学種として、高周期典型元素の低配位化学種が注目されている。ケイ素やゲルマニウムなど高周期 14 族原子同士の二重結合は結合距離が長く、容易に開裂し対応する二価化学種が生じることが知られている。二価のケイ素やゲルマニウム（シリレンおよびゲルミレン）は孤立電子対と空軌道を持つ化学種であり、小分子を活性化することができるほど高い活性をもつものと考えられる。また、π電子系で架橋された[2]フェロセノファンは、鉄原子とπ電子系の相互作用により、特異な性質が期待される化合物である。今回我々は、斬新な小分子活性化試剤を開拓する目的で、架橋ユニットとしてケイ素間π結合（ジシレン）をもつ、新規な[2]フェロセノファン誘導体の合成検討を行った。

容易に多量化が進行するジシレンユニットの速度論的安定化のために、ケイ素上に9-トリプチシル(Trp)基を導入し、1,1'-ジヒドロシリルフェロセン誘導体の合成に成功した。これをハロゲン化し、還元することによって、対応する[2]フェロセノファン誘導体の合成を検討したので併せて報告する。



© The Chemical Society of Japan

分子内にリン配位部位を有するビス（フェロセニル）シリレンの合成検討

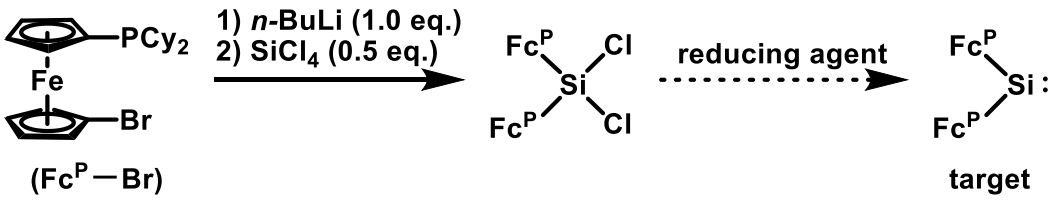
（筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]）○上野 弘夢[1]・笹森 貴裕[2,3]
Attempted Synthesis of a Bis(ferrocenyl)silylene Bearing Phosphine Moieties as Intramolecular Donors ([1]*School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba*, [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba* [3]) ○Hiromu Ueno,[1] Takahiro Sasamori[2,3]

Silylenes, divalent silicon species, are known to be highly reactive towards small molecules, and thus they are expected to be candidates as a small-molecule-activating reagent due to its extremely high electrophilicity. Conversely, the synthesis and isolation of a silylene should be very difficult due to their high reactivity, and it requires steric protection and/or coordination-stabilization by donor molecules to isolate monomeric silylene derivatives. In this study, we have attempted the synthesis of bis(ferrocenyl)silylenes, bearing ferrocenyl groups with a bulky intramolecularly coordinating phosphine moiety on the central silicon atom of the silylene.

Keywords : Silylene; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)silylene; Phposphine; Intramolecular coordination

パラジウムなどの遷移金属元素は小分子変換反応の触媒として適した元素であるが、希少性や毒性に問題があるため、豊富で低毒性な典型元素を用いた小分子変換反応触媒の開発が望まれている。触媒として機能する分子設計の要件として、(i)小分子の結合を切断し、活性化できるだけの高い反応性、および(ii)小分子を変換した後にもとの触媒を再生し、系中で安定に存在することができる高い安定性、という相反する両面の性質を併せ持つ必要がある。豊富元素であるケイ素に注目すると、二価二配位のケイ素化学種であるシリレンは、空の p 軌道による高い求電子性を有し、小分子活性化試剤として期待されている化学種である。一方、その高い反応性のため合成・単離は極めて困難であり、シリレンの合成・単離には立体保護による速度論的安定化あるいはドナー分子の配位による熱力学的安定化が必要である。

今回我々は、分子内にかさ高いホスフィン配位部位を有するフェロセニル基を四塩化ケイ素に 2 つ導入し、ビス（フェロセニル）ジクロロシランを合成した。また、得られたジクロロシランに対し、還元剤を作用させることにより、目的とするビス（フェロセニル）シリレンの合成を検討したので報告する。



© The Chemical Society of Japan

ビフェニル架橋ホスフィンアラン誘導体の合成検討

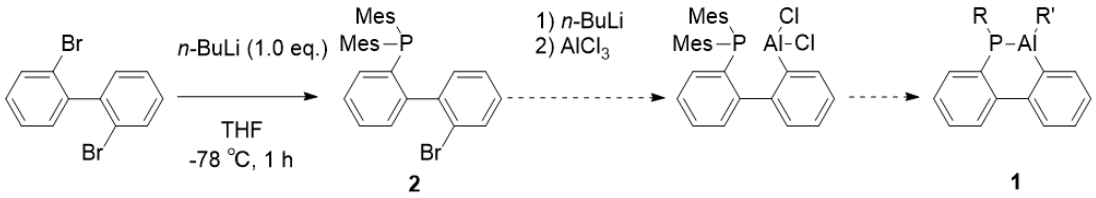
(筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]) ○岩崎貴紀[1]・笹森貴裕[2,3]

Attempted synthesis of Phosphine-Alane Derivatives Bridged by a Biphenyl Moiety (*School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Takanori Iwasaki, Takahiro Sasamori

The complex of trivalent tricoordinate phosphine and tricoordinate aluminum compound should be interesting species as a donor-acceptor complex which is expected to be small molecule activatable FLP.[1)] In this study, we will report the attempted synthesis of biphenyl-bridged phosphinealanes with intramolecular flexible phosphorus-aluminum coordination sites in the molecule. Lithiation of 2,2'-dibromobiphenyl with *n*-BuLi in THF at -78°C followed by the addition of Mes_2PCl (Mes = mesityl) afforded the corresponding bromobiphenylphosphine derivative in 33% isolated yield. We also report the attempted introduction of aluminum moiety onto the sterically demanding bromobiphenylphosphine.
Keywords : Phosphinealane; FLP; Biphenyl; Phosphine; Aluminum

三価三配位ホスフィンと三配位アルミニウム化合物の錯体は、小分子活性化可能な FLP として期待されるドナー・アクセプター錯体である[1)]。今回我々は、分子内にフレキシブルなリンーアルミニウム配位部位を持つ FLP として、ビフェニル架橋ホスフィンアラン **1** を設計し、その合成について検討を行った。

2,2'-ジブロモビフェニルを THF 中、–78 ℃で *n*-BuLi によってリチオ化した後 Mes_2PCl（Mes = mesityl）と反応させたところ、対応するブロモビフェニル誘導体 **2** が 33%の収率で得られた。また、得られたブロモビフェニル誘導体 **2** のリチオ化およびアルミニウム部位の導入について検討を行ったので、併せて報告する。



1) a) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 20002.(b) T. Yanagisawa, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 11273.

© The Chemical Society of Japan

1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の合成

（名市大総合生命理[1]・名市大院理[2]・筑波大数理物質[3]・TREMS[4]）○伊藤 成海[1]・青柳 忍[2]・笹森 貴裕[3,4]

Synthesis of a 1,6,2,5-Dioxadisilocine Derivative ([1] *School of Biology and Integrated Sciences, Univ. of Nagoya City,* [2] *Graduate School of Science, Univ. of Nagoya City,* [3] *Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba,* [4] *TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Narumi Ito,[1] Shinobu Aoyagi,[2] Takahiro Sasamori[3,4]

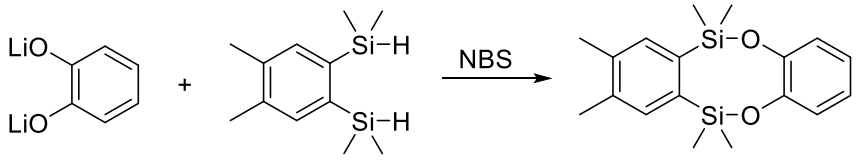
A 1,6,2,5-dioxadisilosine derivative with an eight-membered ring system of C, O, and Si atoms is utilized as a 1,2-diol synthon such as a sugar with the silyl-protection at the 1,2-positions. They can be facilely deprotected using hydrogen fluoride, eventhough these can survive under basic conditions. However, due to the difficulty in preparing the skeleton, there are a few examples of stable 1,6,2,5-dioxadisilosine derivative as the 2,3-doubly protected L-glucose thioether derivative[1)] and compounds with 1,2-vinylenedioxy groups.[2)]

We will present here the synthesis of the stable 1,6,2,5-dioxadisilosine derivative composed of 4,5-bis(dimethylsilyl)-1,2-xylene and a catechol.

Keywords : 1,6,2,5-Dioxadisilocine; Silicon; Electrophile; catechol; Silylation

C, O, Si で形成される 8 員環化合物である 1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体は、例えば糖類など 1,2-ジオールが剛直に保護された化合物として有用であると考えられる。塩基性条件下では比較的安定である一方で、フッ化水素酸を用いることで容易に脱保護が可能である。しかし、その 8 員環骨格の形成は比較的困難であり、我々の知る限り、報告されている 1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体は 2,3-二重保護された L-グルコースチオエーテル誘導体と 1,2-ビニレンジオキシ基を有する化合物のみである[1,2)]。

今回我々は、安定な 1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の合成法を確立することを目的として研究を開始し、4,5-ビス（ジメチルシリル）-1,2-キシレンとカテコールを縮合した、新たな 1,6,2,5-ジオキサジシロシン誘導体の合成に成功したので報告する。



1) H. Wehlan, M. Dauber, M. T. M.Fernaud, J. Schuppan, S. Keiper, R. Mahrwald, M.-E. J. Garcia, U. Koert, *Chem. Eur. J.* **2006,** *12,* 7378 – 7397.

2) Y. Kang, S. O. Kang, and J. Ko, *Organometallics* **2000,** *19,* 1216–1224.

© The Chemical Society of Japan

ニッケル(II)触媒と 2-シアノピリジンを用いるスチレングリコールと二酸化炭素からのスチレンカーボネートの合成

(大阪技術研[1]・近畿大理工[2]) ○三原　正稔[1]・佐竹　亨太[2]・兵藤　憲吾[2]・中尾　秀一[1]・中井　猛夫[1]・伊藤　貴敏[1]

Synthesis of Styrene Carbonate from Styrene Glycol and CO_2 Using Ni(II) Catalysts and 2-Cyanopyridine ([1]*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*, [2]*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Masatoshi Mihara,[1] Kouta Satake,[2] Kengo Hyodo,[2] Shuichi Nakao,[1] Takeo Nakai,[1] Takatoshi Ito[1]

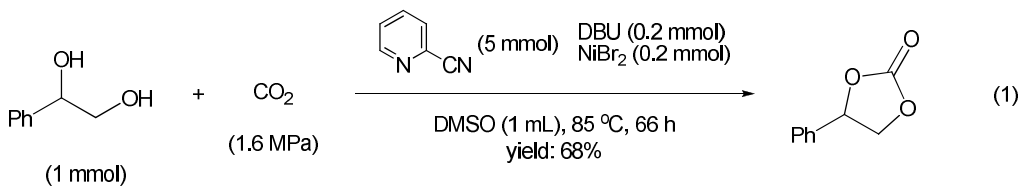
An efficient transformation of carbon dioxide into valuable chemicals is important from the viewpoint of greener and more sustainable industry. Among them, direct carboxylation of diols with CO_2 is regarded as one of the most useful methods because this reaction gives only water as a byproduct. Herein, synthesis of styrene carbonate from styrene glycol and CO_2 was examined by using metal halides and organic bases in the presence of nitriles.

As the result, it was found that the use of nickel bromide and DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene) in the presence of 2-cyanopyridine brought about the desired carboxylation reaction (eq 1). Although a useful method for the synthesis of styrene carbonate using 2-cyanopyridine and cerium oxide has already been reported,[1] the present method proceeds under milder conditions.

Keywords : Carbon Dioxide; Carbonates; Diols

二酸化炭素を付加価値の高い化学品へ効率よく変換することは、環境に配慮した持続可能な産業の観点から重要である。なかでも、二酸化炭素によるジオールの直接カルボキシル化は、水だけを副生することから、最も有用な方法の一つとしてみなされる。ここでは、金属ハロゲン化物と有機塩基をニトリル存在下で用いることにより、スチレングリコールと二酸化炭素からスチレンカーボネートを合成することを検討した。

種々検討した結果、2-シアノピリジン存在下、臭化ニッケルと DBU (1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene)を用いることにより、目的のカルボキシル化反応が進行することが明らかになった (式 1)。2-シアノピリジンと酸化セリウムを用いる、スチレンカーボネートの有用な合成法が既に報告されているが[1)]、本法はより温和な条件で進行する。



(1)

1) Honda, M.; Tamura, M.; Nakao, K.; Suzuki, K.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1893.

© The Chemical Society of Japan

MS 4A-Promoted Aqueous Phospho-Aldol-Brook Rearrangement Reaction of Isatins

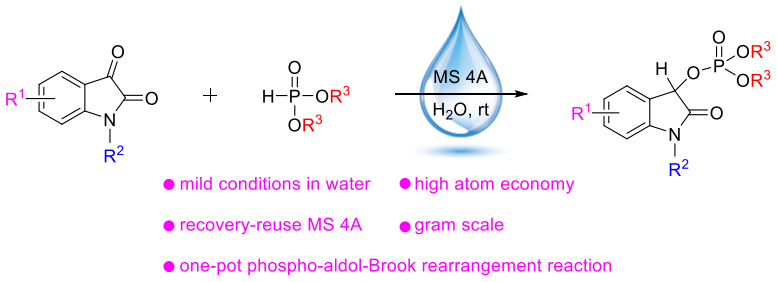
(*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*) ○Fan Liu, Wei Han, Takeshi Oriyama

Keywords: Aqueous; Molecular Sieves; Isatins; Phospho-Aldol-Brook Rearrangement Reaction

α-Hydroxyphosphonate derivatives have garnered significant attention for their diverse biological activities such as anticancer, antifungal, antibacterial, anti-inflammatory, and antiviral activities. In addition, several studies have reported that α-oxindole-phosphonates could be obtained from α-hydroxyphosphates via the Brook rearrangement reaction in the presence of specific bases. Furthermore, α-oxindole-phosphonates are also useful synthetic intermediates of α-substituted phosphonyl compounds.

Thus, to date, many protocols have been developed for the hydrophosphonation of isatins, but were limited to the use of metal catalysts[1a] or strong bases,[1b] toxic solvents,[1c] heating,[1d] and sonication conditions.[1e] On the other hand, from the perspective of green chemistry, it is considerable to use water rather than organic solvents. However, to the best of our knowledge, there is only one protocol of the hydrophosphonation of isatins in water using β-CD with heating pretreatment that has been reported.[2] Therefore, the hydrophosphonation of isatin with a simpler experimental operation in water is highly desired.

Herein, we present an efficient, simple, environment-friendly, and low-cost protocol for the hydrophosphonation of isatins using inexpensive and non-toxic MS 4A as a recyclable additive in water. Gram-scale recovery/reuse experiments indicated that large-scale synthesis is possible and that MS 4A can be used as a recyclable additive. This protocol can also be used for the reaction of isatin with acetone or acetophenone.[3]



1) a) T. Deng, H. Wang, C. Cai, *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, *12*, 5843. b) W. Fang, G. Liu, X. Huang, J. Jia, X. Wang, *Chin. J. Org. Chem.*, **2014**, *34*, 1177. c) A. Kondoh, A. Takei, M. Terada, *Synlett*, **2016**, *27*, 1848. d) X. J. Yang, *Appl. Organomet. Chem.*, **2014**, *28*, 471. e) K. U. M. Rao, G. D. Reddy, C.-M. Chung, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2013**, *188*, 1104. 2) J. Shankar, K. Karnakar, B. Srinivas, Y. V. D. Nageswar, *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 3938. 3) F. Liu, W. Han, T. Oriyama, *Heterocycles*, **2022**, *104*, 159.

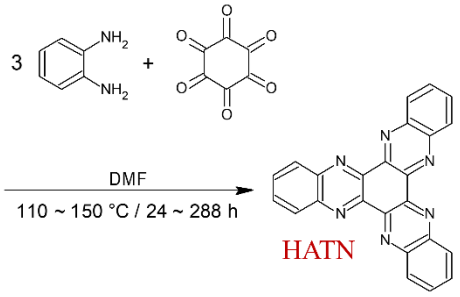
© The Chemical Society of Japan

ヘキサアザトリナフチレンの新規結晶構造の合成と物性

（岡山理大院理[1]・岡山理大理[2]・茨城大理[3]）○大島 貴宏[1]・世良 一真[2]・中野 晟志[1]・若松 寛[1,2]・藤澤 清史[3]・田邉 洋一[1,2]・東村 秀之[1,2]
Synthesis and Properties of a New Crystal Structure of Hexaazatrinaphtylene ([1]*Graduate School of Science, Okayama University of Science*, [2]*Faculty of Science, Okayama University of Science,* [3]*College of Science, Ibaraki University*) ○Takahiro Oshima,[1] Kazuma Sera,[2] Akiyuki Nakano,[1] Kan Wakamatsu,[1,2] Kiyoshi Fujisawa,[3] Yoichi Tanabe,[1,2] Hideyuki Higashimura[1,2]

Recently, hexaazatrinaphthylene (HATN) has been applied to organic cathode materials[1)] and multinuclear ligand framework.[2)] As the crystal structure of HATN, only the light yellow structure containing a crystal solvent (HATN-Y) was reported so far. In this work, we somewhat changed the synthetic conditions, and hence obtained a new crystal structure with dark blue color including no solvents at all (HATN-B). Although HATN-Y had an absorption wavelength up to ~600 nm, it was surprising that HATN-B possessed a wide range of absorption wavelength up to near infrared region of ~1400 nm. We will report the detailed results of synthesis, analysis, and calculation of HATN-B.
Keywords : Hexaazatrinaphtylene; Crystale strucure; Crystal solvent; Near infrared absorption

近年，ヘキサアザトリナフチレン(HATN)は，多電子を受容可能な有機正極材料[1)]や酸素還元に有利な多核金属錯体の中心骨格[2)]などに用いられている．HATNの結晶構造としては，これまで結晶溶媒を含む淡黄色構造(HATN-Y)のみが報告されていた[1)]．今回，合成条件を少し変更しただけで，結晶溶媒を全く含まない新規の濃青色構造(HATN-B)が得られた．HATN-Yでは約600 nmまでしか吸収を持たなかったが，HATN-Bは驚くべきことに約1400 nmと近赤外領域まで，幅広い吸収を持つことを見出した．本発表では，HATN-Bの合成条件検討や分析・計算の結果を詳細に報告する．



Scheme 1　HATN合成スキーム

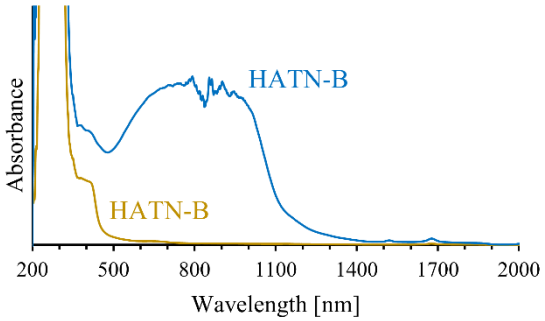


Fig.1　各生成物の反射UV-Visスペクトル

1) C. Peng, G.-H. Ning, J. Su, G. Zhong, W. Tang, B. Tian, C. Su, D. Yu, L. Zu, J. Yang, M.-F. Ng, Y.-S. Hu, Y. Yang, M. Armand, and K. P. Loh, *Nature Eng.*, **2017**, *2*, 17074.
2) R. Liu, C. von Malotki, L. Arnold, N. Koshino, H. Higashimura, M. Baumgarten, and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10372.

© The Chemical Society of Japan

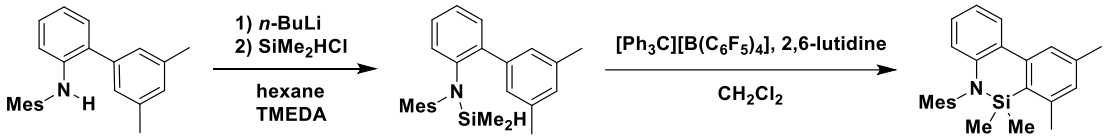
1,2-ジヒドロ-1,2-アザシリン誘導体の合成検討

(筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]) ○初見諒[1]・森迫祥吾[2,3]・笹森貴裕[2,3]
Attempted Synthesis of a 1,2-Dihydro-1,2-azasiline Derivative ([1]*School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba*, [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba*, [3]*TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Ryo Hatsumi,[1] Shogo Morisako,[2,3] Takahiro Sasamori[2,3]

π-Conjugated dihydroazasiline derivatives are expected to be candidates for a building block of optoelectronic materials due to the electron-donating property of N atom and the low-lying Si-C antibonding σ* orbital. In this study, we will report the attempted synthesis of the π-extended 1,2-dihydro-1,2-azasiline derivative. The Friedel-Crafts type cyclization of the precursor of aminosilane **2** has been examined in order to establish the transition-metal-free synthetic methodology.

Keywords：Dihydroazasiline; Friedel–Crafts reaction; Cyclization; Silicon; π-Conjugation

ジヒドロアザシリン部位を組み込んだπ共役系化合物は，窒素の電子供与性とエネルギー準位の低い Si–C 反結合性 σ*軌道をもち，光機能材料への応用が期待されている。例えば，比較的合成容易な 1,4-ジヒドロ-1,4-アザシリン誘導体は近赤外蛍光色素[1)]や熱活性化遅延蛍光材料[2)]への応用が報告されている。一方で，1,2-ジヒドロ-1,2-アザシリン部位をもつ π 共役系化合物の研究例は少なく，合成方法も限られている[3)]。本研究では，アミノ基とシリル基が隣接する π 拡張型 1,2-ジヒドロ-1,2-アザシリン誘導体の簡便かつ穏和な合成法の確立に取り組んだ。具体的には，アミノシラン **2** の Friedel–Crafts 型環化反応による化合物 **3** の合成を検討したので報告する。



1 **2** **3**

1) A. Choi, S. C. Miller, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4482. 2) J. W. Sun, J. Y. Baek, K.-H. Kim, C.-K. Moon, J.-H. Lee, S.-K. Kwon, Y.-H. Kim, J.-J. Kim, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6675. 3) a) J. M. Gaidis, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5699. b) C. Huang, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10844.

© The Chemical Society of Japan

かさ高い Rind 基を有するリン不飽和化合物の合成と構造

（近畿大理工[1]・理研 CEMS[2]）○鈴木 健央[1]・大林 智洋[1]・小屋 皓雄[1]・伊藤 貫汰[1]・橋爪 大輔[2]・松尾 司[1]

Synthesis and Structures of Unsaturated Phosphorus Compounds with Bulky Rind Groups

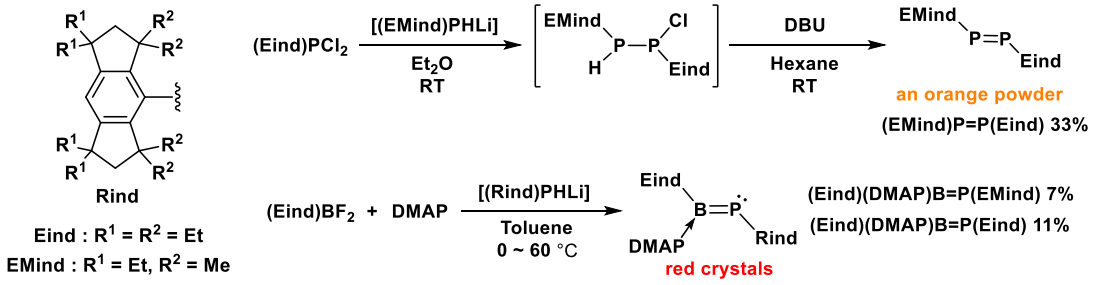
([1]*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*, [2]*RIKEN Center for Emergent Matter Science*) ○Takeo Suzuki,[1] Tomohiro Obayashi,[1] Akio Koya,[1] Kanta Ito,[1] Daisuke Hashizume,[2] Tsukasa Matsuo[1]

We are studying the chemistry of unsaturated compounds of main group elements using the fused-ring bulky Rind groups (Rind = 1,1,3,3,5,5,7,7-octa-R-substituted *s*-hydrindacen-4-yl). Previously, we reported the synthesis, molecular structures, and reactivity of unsaturated phosphorus compounds such as diphosphenes, (Rind)P=P(Rind), and phosphasilenes, (Rind)(Ar)Si=P(Rind). Here we report the synthesis of some new Rind-based unsaturated phosphorus compounds such as an asymmetric diphosphene, (EMind)P=P(Eind), and phosphaborenes, (Eind)(DMAP)B=P(Rind), whose structures have been confirmed by X-ray crystallography. We are now investigating the reactivity of these unsaturated phosphorus compounds.

Keywords: Phosphorus; Boron; Diphosphenes; Phosphaborenes; Fused Ring Steric Protecting Groups

我々は、縮環型立体保護基 (Rind 基) を用いて様々な典型元素不飽和化合物を合成し、その分子構造や反応性について研究を行ってきた。これまでに Rind 基を有するジホスフェン[1)] やホスファシレン[2)] などのリン不飽和化合物について報告してきた。

今回、かさ高さの異なる Rind 基が置換した非対称ジホスフェン (EMind)P=P(Eind) や Rind 基とルイス塩基である DMAP によって安定化したホウ素ーリン二重結合化学種「ホスファボレン」(Eind)(DMAP)B=P(Rind) を合成し、分子構造を X 線結晶構造解析により明らかにしたので報告する。



1) B. Li, S. Tsujimoto, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Heteroat. Chem*. **2014**, *612*, 25.
2) T. Matsuo, B. Li, K. Tamao, *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 1104.

© The Chemical Society of Japan

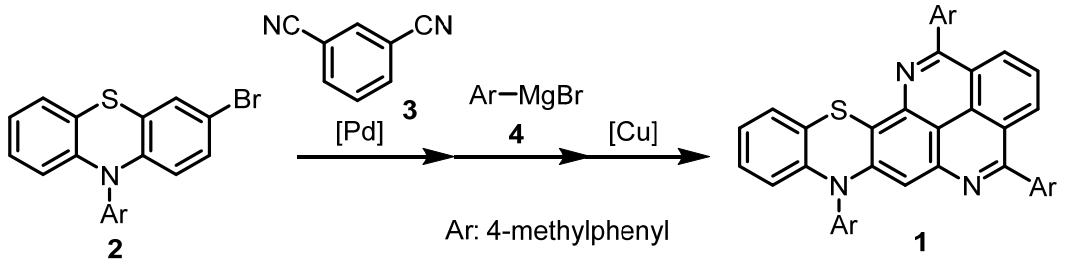
フェノチアジンおよびジアザピレン骨格を有する縮合多環化合物の合成と性質

（阪市大院理）○小嵜 正敏・松本 圭登・舘 祥光
Syntheses and Properties of Polycyclic Compounds with Phenothiazine and Diazapyrene Skeletons (*Graduate School of Science, Osaka City University*) ○Masatoshi Kozaki, Keito Matsumoto, Yoshimitsu Tachi

Polycyclic aromatic compound **1** composed of diazapyrene and phenothiazine skeletons was synthesized from 3-bromo-10-tolyl-phenothiazine and isophthalonitrile in three steps that include palladium-catalyzed direct C–H arylation, nucleophilic addition of Grignard reagents to cyano groups, and copper-catalyzed oxidative C-N bond formation. Compound **1** in CH_2Cl_2 showed a characteristic broad absorption band with maximum wavelength at 522 nm due to the intramolecular charge transfer. Excitation of compound **1** in CH_2Cl_2 at 361 nm results in the fluorescence with maximum wavelength at 505 nm. Cyclic voltammogram of **1** showed a reversible oxidation wave at half-wave potential of 0.11V vs Fc/Fc^+ and irreversible reduction wave at peak potential of −1.64 V. DFT calculations of **1** suggested that the HOMO and LUMO are mainly localized on the phenothiazine and diazapyrene skeletons, respectively.
Keywords : Phenothiazine; Azapyrene; Fused ring systems; Charge-transfer; Fluorescence

分極型縮合多環化合物には電荷分離、長波長吸収・発光、誘電特性などの性質が期待できる。本研究ではフェノチアジンおよびジアザピレン骨格をそれぞれ電子豊富、電子不足部位として注目し、二つの骨格から構成される縮合多環化合物 **1** を合成しその性質を評価したので報告する。

フェノチアジン **2** とイソフタロニトリル（**3**）のカップリング反応により得られた生成物を過剰のグリニャール試薬 **4** と反応させた後、酸素雰囲気下で酢酸銅と加熱することで **1** を得た[1)]。化合物 **1** の CH_2Cl_2 溶液の吸収スペクトルは分子内電荷移動に起因するブロードな吸収（極大波長 522 nm）を示した。化合物 **1** の CH_2Cl_2 溶液を波長 361 nm の光で励起すると極大波長 505 nm の蛍光が観測された。化合物 **1** は CH_2Cl_2 中で 0.11V vs Fc/Fc^+ に可逆な酸化波を −1.64 V (peak potential) に不可逆な還元波を示した。DFT 計算より HOMO、LUMO がそれぞれフェノチアジン骨格、ジアザピレン骨格に分布していることが分かった。



1) Synthesis and Properties of Nitrogen-Containing Pyrenes, Yuta Omura, Yoshimitsu Tachi, Keiji Okada, and Masatoshi Kozaki *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2032-2038.

© The Chemical Society of Japan

エチニルアントラセン誘導体の発光特性とフッ素化芳香環との共結晶化

（芝浦工大院理工）○一杉 礼央・堀 顕子
Luminescent properties of ethynylanthracene derivatives and their co-crystallization with fluorinated aromatic compounds (*Graduate School of Engineering and Schience, Shibaura Institute of Technology*) ○Reo Ichisugi, Akiko Hori

Ethynylanthracene is a blue-emitting substituent that has recently been developed into a variety of light-emitting materials[1]. In this study, we have investigated the luminescent properties and substituent effects of pyridine and bipyridine derivatives, proton and metal acceptor with ethynylanthracene. The compounds **1-4** were synthesized using the common Sonogashira coupling reaction and identified by NMR studies. The maximum emission wavelengths in $CHCl_3$ solutions were 457-495 nm, and the emission quantum yields were high (62-71% for each). The compounds **1-4** were co-crystallized with fluorinated aromatic compounds, *e.g.*, hexafluorobenzene and octafluoronaphthalene, and the co-crystal structures show the strong intermolecular interactions between them, revealed by crystallographic studies.
Keywords : organic cystals, co-crystal, heteroaromatic ring

エチニルアントラセンは青色発光を示す化合物であり、近年様々な発光材料へ展開が期待されている[1]。本研究ではエチニルアントラセンに対して、プロトン及び金属受容体であるピリジン及びビピリジンを導入した化合物 **1-4**（図 1）の発光特性と置換基効果の調査を行った。**1-4** の合成は一般的な薗頭カップリングを用い、同定は各種 NMR により行った。また、それぞれの $CHCl_3$ 溶液における発光極大波長は 457-495 nm であり、各々Φ = 62-71%と高い発光量子収率を示すことがわかった。さらに化合物と強い相互作用が期待できるフッ素化芳香族化合物であるヘキサフルオロベンゼン及びオクタフルオロナフタレンを用いて共結晶化を行ったところ、**1**•$C_{10}F_8$ 及び **3**•C_6F_6（図 2）が得られることを単結晶 X 線構造解析により明らかにした。

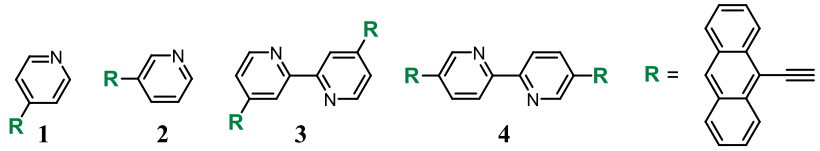


図 1 ピリジン及びビピリジンを導入したエチニルアントラセン誘導体

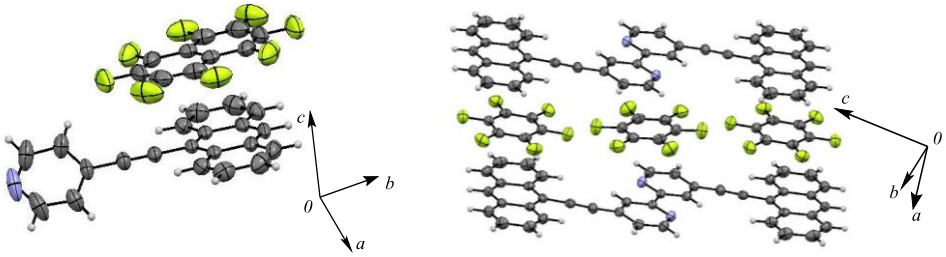


図 2 結晶構造 **1**•$C_{10}F_8$（左図）及び **3**•C_6F_6（右図）

1) S. S. Babu, *et. al.*, *Nature Communications*, **2013**, 1969(4), 1-8.

© The Chemical Society of Japan

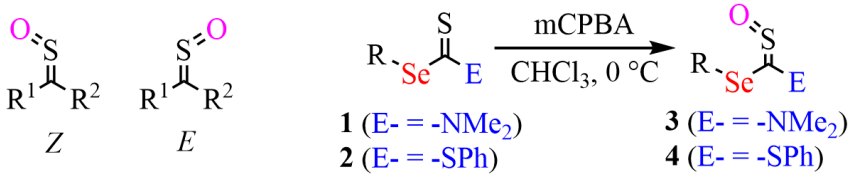
セレノ−ジチオ炭酸および−チオカルバミン酸エステルの酸化によるスルフィンの合成と構造

（中部大工）○天野 稜也・横関 翔・饒村 修
Synthesis of Sulfines by Oxidation of Seleno-dithiocarbonic and -thiocarbamic Acid Esters and Their Structure (*Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chubu University*)
○Ryoya Amano, Sho Yokozeki, Osamu Niyomura

Sulfines are generally obtained by oxidation of thiocarbonyl compounds, and it is known that there are *E*/*Z* isomers depending on the stereochemistry of the oxygen. However, there are very few reports on synthesis and structure of sulfines obtained from thiocarbonyl compounds with Se atom. In this study, we investigated the synthesis of sulfines (**3**, **4**) by oxidation of various seleno-dithiocarbonates and -thiocarbamates (**1**, **2**), and compared the structures by NMR and X-ray structural analysis. Oxidation of the esters **1** and **2** bearing various aryl groups with mCPBA afforded the corresponding sulfines **3** and **4**. X-ray analysis confirmed that the sulfine **3** (R=imidazo[1,5-*a*]pyridyl) is *E*-form and the sulfine **4** is *Z*-form. Theoretical calculation showed that the *E* isomer of the sulfine **3** is stabilized by C–H···O intramolecular interaction between methyl hydrogen and sulfine oxygen. In the case of the sulfine **4**, *Z* isomer is stabilized by the C–Se···O interaction.
Keywords : selenodithiocarbonates; selenothiocarbamates; sulfine; intramolecular interaction; E/Z isomer

スルフィンは一般的にチオカルボニル基を有する化合物の酸化により得られ、酸素の立体によって *E*/*Z* 異性体が存在することが知られている。しかし、Se が隣接したチオカルボニル化合物から得られるスルフィンの合成例は非常に少なく、その構造に関してほとんど検討がなされていない。本研究では、種々のセレノ-ジチオ炭酸および-チオカルバミン酸エステル (**1**, **2**) の酸化によるスルフィン (**3**, **4**) の合成を検討し、NMR、X 線構造解析などから分子構造の違いを比較検討した。

種々のアリール基を有するエステル **1** および **2** を mCPBA で酸化することで対応するスルフィン **3** および **4** が黄~橙色の固体または油状物質として得られた。X 線構造解析に成功したスルフィン **3**（R : イミダゾ[1,5-*a*]ピリジル基）は *E* 体、一方スルフィン **4** は *Z* 体であることが確認された。また、スルフィンの *E*/*Z* 異性体の構造最適化を行い、安定性と軌道相互作用による安定化効果を比較検討した。その結果、スルフィン **3** の *E* 体では、メチル水素とスルフィン酸素間の C–H···O 分子内相互作用による安定化が見られた。一方スルフィン **4** では、C–Se···O 分子内相互作用により *Z* 体が安定化されていると考えられた。



© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

新規ターフェニル型立体保護基の設計・合成とハロゲルミレンへの導入

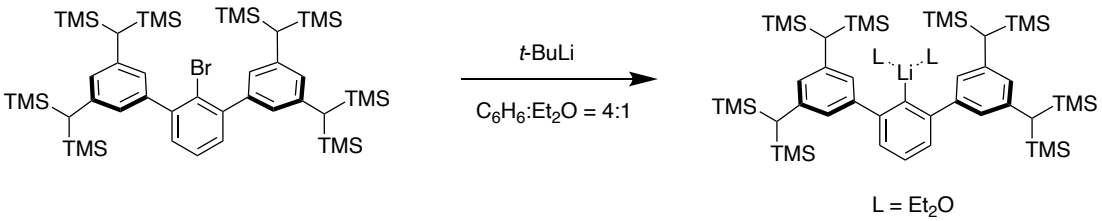
（京大化研）○中西 泰己・行本 万里子・時任 宣博

Design and Synthesis of a Novel Terphenyl-type Steric Protecting Group and Its Introduction to Halogermylene (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○ Taiki Nakanishi, Mariko Yukimoto, Norihiro Tokitoh

Heavy carbonyl compounds have been successfully synthesized and isolated by taking advantage of kinetic stabilization and their unique structures and properties have been investigated. However, reactive species that need to be protected with a monodentate bulky substituent, such as heavy acid halides, have not been synthesized except in a few cases afforded by thermodynamic stabilization. Therefore, the development of a more effective steric protection group is required. We have designed and synthesized a novel bulky substituent based on the terphenyl skeleton for utilizing it to the stabilization of highly reactive species. When the aryl bromide having the newly developed bulky terphenyl substituent was reacted with *t*-BuLi in a mixed solvent of benzene and diethyl ether, the generation of the corresponding lithiated compound was confirmed by ^{1}H-NMR. The reaction of the lithiated substituent with a dihalobromogermylene dioxane complex will also be discussed.

Keywords : Highly Reactive Species; Steric Protection; Germylene; X-Ray Crystallographic Analysis

重いカルボニル化合物類は速度論的安定化を用いることにより合成・単離され、その特異な構造や性質が調べられている。しかし、対応する重い酸ハロゲン化物などの単座のかさ高い置換基のみで立体保護を行う必要のある高反応性化学種は、NHCの配位などによる熱力学的安定化を伴う報告のみにとどまっており、より高い保護能の置換基の開発が求められている。本研究では、単座置換基での速度論的安定化が必要な化学種への利用を志向して新たにターフェニル基を基盤としたかさ高い置換基を設計・合成した。得られた新規置換基をベンゼン・ジエチルエーテル混合溶媒中で*t*-BuLiと反応させると、置換基のリチオ化反応が定量的に進行していることが^{1}H-NMRにより確認された。置換基のハロゲルミレン化についても併せて報告する。



© The Chemical Society of Japan

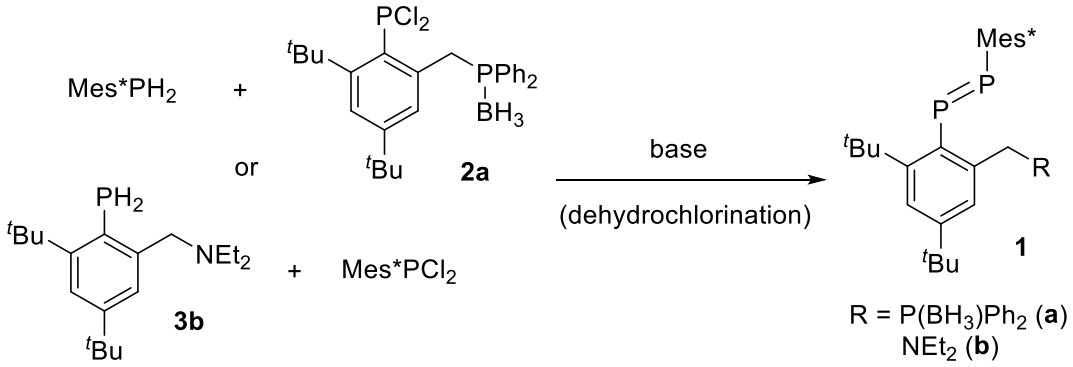
ジホスフェン含有二座配位子の合成と錯形成

（阪府大院理）○井戸 愛美香・武智 紳吾・津留崎 陽大・神川 憲
Synthesis of a Bidentate Ligand with a Diphosphene and Its Complexation (*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) ○Amika Ido, Shingo Takechi, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa

Diphosphene with a P=P double-bond has a strong π-electron-accepting character derived from a low-lying LUMO level. We previously reported the synthesis of gold(I) complex of 1,1'-binaphthyldiphosphene[1] and palladium(II) complexes of ethylene-tethered bis(binaphthyldiphosphene).[2] We present herein the synthesis of diphosphene **1** bearing an additional phosphine-borane (**a**) or diethylamine (**b**) moiety as new bidentate ligands. Diphosphenes **1** were synthesized by the dehydrochlorination of arylphosphine and aryldichlorophosphine. The complexation of diphosphenes **1** will also be described.
Keywords : Diphosphene; Phosphineborane; Diethylamine; Bidentate Ligand; Complexation

リン–リン二重結合を有するジホスフェンは、非常に低い LUMO に由来した高い電子受容性を有するため、遷移金属触媒反応の配位子への利用が期待されている。これまでに我々は、ビナフチル置換ジホスフェン－金(I)錯体[1]およびエチレン架橋ビス(ビナフチルジホスフェン)パラジウム(II)錯体[2]の合成に成功している。今回、異なる配位空間の構築を目指して、ホスフィンボラン(**a**)およびジエチルアミノ(**b**)を有するジホスフェン含有二座配位子 **1a**,**b** の合成を検討した。

ジクロロホスフィン **2a** と Mes^*PH_2 およびジヒドロホスフィン **3b** と Mes^*PCl_2 に対して、塩基を用いた脱塩化水素反応を適用することにより、対応するジホスフェン **1a**,**b** を合成した。ジホスフェン **1a,b** の ^{31}P NMR 化学シフト値はそれぞれ、δ_P = 531.3, 483.1 (d, J_{PP} = 578 Hz)およびδ_P = 404.7, 258.1 (d, J_{PP} = 530 Hz)であった。ジホスフェン **1b** における大きな化学シフト値の変化は、ジエチルアミノ基とリン原子との分子内相互作用によるものと考えられる。得られたジホスフェン **1** を用いた錯形成反応についてもあわせて発表する。



1) A. Tsurusaki, R. Ura, K. Kamikawa, *Organometallics,* **2020***, 39,* 87-92.
2) R. Ura, A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *Dalton Trans., accepted.*

© The Chemical Society of Japan

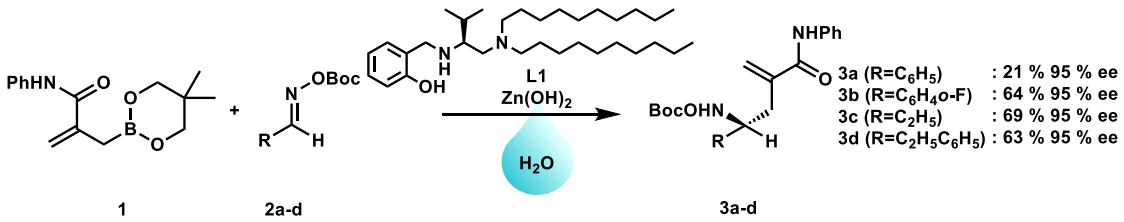
水を溶媒とするアルキル及び芳香族アルドオキシム誘導体への不斉アミドアリル化反応

（静岡大工）仙石哲也・安瀬航・○水谷優太・依田秀実
Development of catalytic enantioselective amide allylation of oxime derivatives in water (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) Tetsuya Sengoku, Wataru Anze, ○ Yuta Mizutani, Hidemi Yoda

We have recently established zinc hydroxide-catalyzed asymmetric allylation of acetophenones with amido-functionalized allylboronate in water. In the present study, we investigated the relevant allylation of aldoxime derivatives in water. The desired allylation of *O*-Boc oximes bearing not only aromatic substituents but also aliphatic ones proceeded with high enantioselectivities in the presence of catalytic amounts of zinc hydroxide and chiral aminophenol, affording the corresponding homoallylic hydroxylamine derivatives.
Keywords : Oxime Derivative; β-Amide Allyl Boronate; Catalytic Enantioselective Reaction; Chiral Aminophenol

これまでに当研究室では、*β*–アリルボロン酸エステル **1** を合成し、これが水中でも安定に存在する高い化学的安定性を示すことを確認した。最近では、本化合物が触媒量の水酸化亜鉛およびキラルアミノフェノール **L1** 存在下、アセトフェノン誘導体に対し、高収率・高立体選択的に付加することを明らかとしている [1]。一方、**1** を用いた水溶媒中でのイミン誘導体においては、同様の反応条件下で良好なエナンチオ選択性を示すにもかかわらず、収率は中程度に留まった [2]。そこで本研究では、収率の改善を目的に水中での不斉アミドアリル化反応のアルドオキシム誘導体への適用を検討した。

酸素原子上に *tert*-ブトキシカルボニル (Boc) 基を導入したアルドオキシム誘導体に対して検討を行った。芳香族アルドオキシム誘導体 **2a** を用いた場合低収率ながら高い立体選択性 (21 %, 94 % ee) にて反応が進行した。この反応はオルト位をハロゲンにて置換した際に大幅に収率が向上し、特にフッ素原子を導入した場合、64 % にて **3b** を与えた (95 % ee)。また、脂肪族アルドオキシム誘導体についても本反応は良好に進行し、**2c** 及び **2d** から、**3c** 及び **3d** をそれぞれ 67 %, 95 % ee、63 %, 95 % ee で得ることができた。尚、絶対配置については単結晶構造解析に基づいた。



1) T. Sengoku, R. Maegawa, H. Imamura, M. Wada, and H. Yoda, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2397-2418.
2) 仙石哲也, 和田光生, 安瀬航, 依田秀実, 日本化学会第 101 春季年会, P03-2pm-04.

© The Chemical Society of Japan

可視光照射によるスルホン脱離を鍵とする重金属フリーな Giese 型反応

(静岡大工)仙石 哲也・小川 大智・○岩間 春香・霜鳥 拓磨・依田 秀実
A heavy-metal-free desulfonylative Giese-type reaction of benzothiazole sulfones under visible-light conditions (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) Tetsuya Sengoku, Daichi Ogawa, ○Haruka Iwama, Takuma Shimotori, Hidemi Yoda

A heavy-metal-free desulfonylative Giese-type reaction under blue light irradiation has been developed. Reactions of benzylic or alkyl benzothiazole sulfones with acrylates successfully underwent in the presence of Hantzsch ester and K_2CO_3 to afford desulfonylative 1,4-addition products. Mechanistic investigations support the novel process of carbon radical generation from benzothiazole sulfones which is initiated by the photoexcited base-Hantzsch ester complex.

Keywords : *Giese-type reaction, Blue LEDs, Heavy-Metal-free, Hantzsch ester*

本研究では、ベンゾチアゾールスルホンの脱離を伴う重金属フリーな Giese 型反応の開発を行った。Hantzsch エステルと炭酸カリウム共存下、ベンゾチアゾールスルホン誘導体 **1** とアクリル酸 *tert*-ブチルの混合溶液に青色 LED を照射したところ、スルホニル基の脱離を伴った付加体 **2** が得られた。本付加反応は、他の電子求引性基に共役したアルケンおよびアルキン誘導体に対しても進行し、**3** や **4** を中程度の収率にて与えた。さらに、本反応は暗所下や TEMPO を添加した場合においては進行せず、各種反応剤の混合溶液の吸収スペクトルにおいては、Hantzsch エステル（HEH）と炭酸カリウムの混合溶液のみが 460 nm 付近に吸収帯を与えた (Figure 1)。これらのことから、本反応における炭素ラジカル発生は、塩基とジヒドロピリジン誘導体からなる複合体の可視光吸収によるものであることが示唆された [1]。

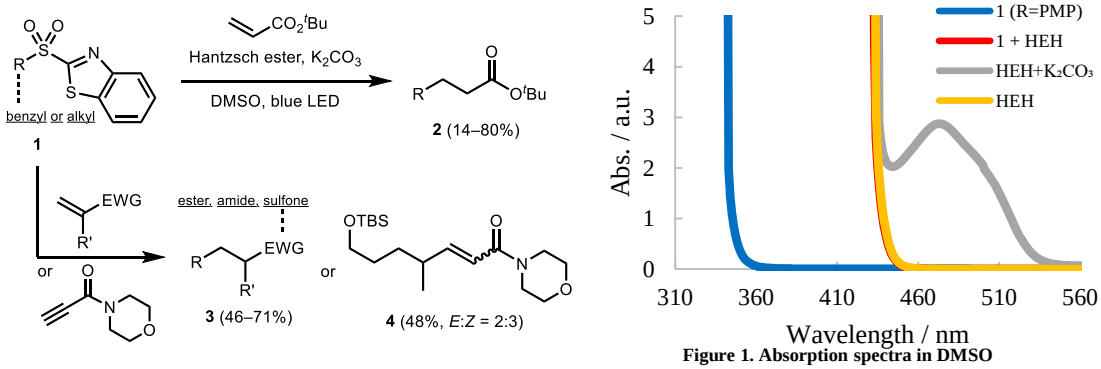


Figure 1. Absorption spectra in DMSO

1) Sengoku, T.; Ogawa, D.; Iwama, H.; Inuzuka, T.; Yoda, H. *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 9858-9861.

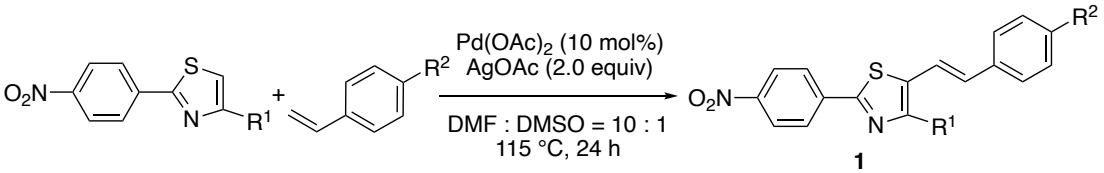
© The Chemical Society of Japan

5 位に炭素置換基を有する発光性チアゾール誘導体の合成と性状

（岐阜大工）○隅田 彩佳・田中 望美・村井 利昭
Synthesis and Properties of Luminescent Thiazoles Having a Carbon-containing Substituents at the 5-Posiion (*Faculty of Engineering, Gifu University*)○Ayaka Sumida, Nozomi Tanaka, Toshiaki Murai

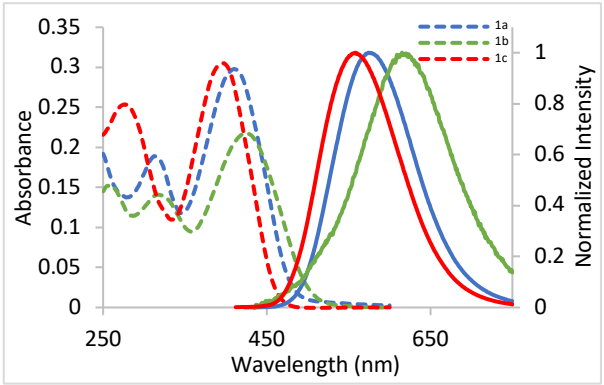
We have synthesized 5-aminothiazoles by using a palladium catalyst from commercially available 4-methylthiazole. In particular, 5-aminothiazoles, having electron donating site at the 5-position of the thiazole, undergo charge transfer to exhibit luminescence, and the emission color can be tuned by a substituent. In this study, luminescent thiazoles having an electron-donating and withdrawing groups at the 2-position and carbon-containing substituents at the 5-position were developed. Among them, the thiazoles with an alkenyl group show a large Stokes shift. In the presentation, the details of synthesis and properties of these compounds will be presented.
Keywords : thiazoles, alkenyl group, Stokes shift

近年われわれは、安価で入手可能な 4-メチルチアゾールからパラジウム触媒を用いた 5-アミノチアゾールの合成法を確立した [1]。特にチアゾール環 5 位に電子供与性部位を持つ 5-アミノチアゾールは、分子内の電荷移動による、励起発光が観測されることや、置換基によって発光色が調整可能であることが示された。そこで本研究では、5 位にアルケニル基を有するチアゾールを式 1 に従って合成し、チアゾール環 2 位に電子供与性あるいは求引性置換基を有する発光性チアゾールを合成した。その結果、アルケニル基を有する誘導体は大きな Stokes shift を示した。発表では 2 位および 5s 位置換基の発光特性に及ぼす効果について述べる。



1
1a R^1 = Me, R^2 = OMe　**1b** R^1 = Me, R^2 = H
1c R^1 = H, R^2 = H

compound	yield of **1**	λabs (nm) logε	λem (nm) Φ_F	Stokes shifts (nm) [cm^{-1}]
1a	100%	425 4.34	615 0.07	190 7269
1b	44%	410 4.47	576 0.66	166 7029
1c	22%	397 4.48	558 0.49	161 7278



1) T. Murai, K. Yamaguchi, T. Hayano, T. Maruyama, K. Kawai, H. Kawakami, A.Yashita *Organometallics*, **2017**, *36*, 2522.

© The Chemical Society of Japan

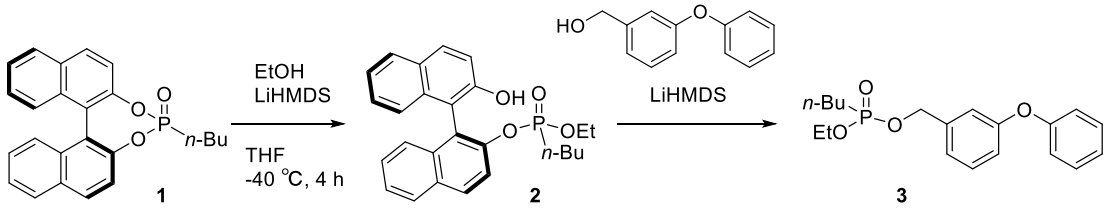
リン原子上にアルコキシドを有する *P*-キラル有機リン化合物の合成反応の開発

（岐阜大工）○井上 裕里加・遠藤 睦子・村井 利昭
Development of synthetic methods for *P*-stereogenic organophosphorus compounds having some alkoxides (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Yurika Inoue, Chikako Endo, Toshiaki Murai

P-stereogenic tetracoordinate pentavalent organophosphorus compounds are used as pharmaceuticals and pesticides. New synthetic methods for them have been well developed, but most reactions lead to optically active phosphine oxides. We have disclosed that the substitution reaction of phosphonate esters having an optically active binaphthyl group proceeded via the transfer of the axial chirality of binaphthyl group to the central chirality on the phosphorus atom to give *P*-stereogenic phosphonate esters. In this work, we aimed at the stereoselective synthesis of *P*-stereogenic optically active phosphonate esters having multiple alkoxides by utilizing this chirality transfer reaction. First, the phosphonate ester **1** was reacted with EtOLi generated from EtOH and LiHMDS. As a result, compound **2** was obtained in 94% yield with a diastereomer ratio of 84 : 16 through the chirality transfer. Furthermore, a substitution reaction on this phosphorus atom was also performed.
Keywords : P-stereogenic; Phosphonate; Chirality transfer;

リン原子上がキラルな四配位五価有機リン化合物は、医薬品や農薬として利用されている。その新しい合成法が多く開発されているが、ほとんどが光学活性ホスフィンオキシドを導く反応である。近年われわれは、光学活性なビナフチル基を有するホスホン酸エステルのリン原子上の置換反応が、ビナフチル基の軸性キラリティーがリン原子上の中心性キラリティーへ転写反応を伴って進行する [1]ことを明らかにした。そこで本研究では、このキラリティー転写反応を利用し、複数のアルコキシドを有する*P*-キラル光学活性ホスホン酸エステルの立体選択的な合成を目指した。

まず始めに、ホスホン酸エステル **1** に対して、EtOH と LiHMDS から発生させた EtOLi を反応させた。その結果、キラリティー転写反応を経て化合物 **2** を収率 94%ジアステレオマー比 84 : 16 で得た。さらにこのリン原子上での置換反応も行った。



1) Maekawa, Y.; Kuwabara, K.; Sugiyama, A; Iwata, K.; Maruyama, T; Murai, T. *Chem.Lett.* **2017**, *46*, 1068-1071

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

高活性カチオンの生成を志向した脂溶化カルボランアニオンの開発

(信大繊維[1]・信大 RISM[2]・東大院薬[3]) ○星野 真尋[1]・木村 睦[1,2]・内山 真伸[2,3]・北沢 裕[2]

Development of Lipophilic Carborane Anion towards the Utilization of Highly Reactive Cation

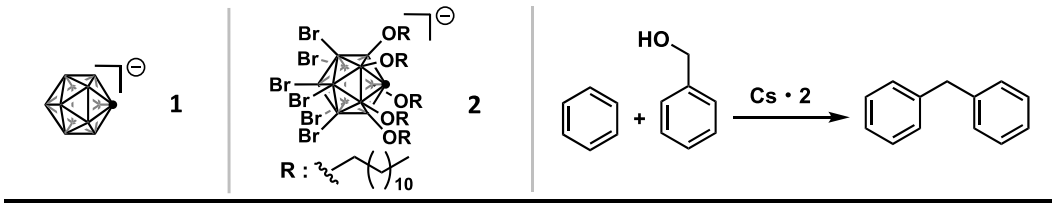
([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,* [2]*Research Initiative for Supra-Materials,* [3]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo*) ○Mahiro Hoshino,[1] Mutsumi Kimura,[1,2] Masanobu Uchiyama,[2,3] Yu Kitazawa[2]

Carborane anion ($CB_{11}H_{12}^-$) is a mono-anionic boron cluster. Due to its low basicity and nucleophilicity, it has been reported to generate highly reactive cations which are used in catalysts and ionic conduction materials. Considering that reactivity of cations is attenuated in polar solvents, reactions in non-polar solvents would prefer. However, metal salts of carborane anion are hardly soluble in non-polar solvents. In this work, we have developed a new method for introducing long-chain hydrocarbons on carborane anion. Metal cations with hydrocarbon-substituted $CB_{11}H_{12}^-$ showed higher reactivities for several reactions due to its high solubility in non-polar solvents.

Keywords : Boron Cluster, Lipophilic

カルボランアニオン ($[CB_{11}H_{12}^-]$, **1)** は低い塩基性・求核性で特徴づけられるアニオン種で活性の高い”裸のカチオン”を発生できるため、Lewis 酸触媒としての応用が期待されている[1)]。一方で、溶解性が乏しいため極性溶媒の使用が必要なことが多く、溶媒和によりカチオンの Lewis 酸性の低下が課題となっている。そこで本研究では、低極性溶媒への溶解性向上を目指し、エーテル結合を利用した長鎖炭化水素基の新規導入法の開発・機能評価に取り組んだ。

種々検討の結果、**1** へ多様な長鎖炭化水素基が導入できることを明らかにした。そのうちドデシル化体 **2** は低極性溶媒に対して高い溶解性を有することが判明し、各種金属カチオン種への対カチオン交換も可能であった。低極性溶媒中において **2** のセシウム塩から生成される Cs^+ が、転位反応や芳香族求電子置換反応に対して触媒として作用することが明らかになった。さらに分光学的手法も組み合わせることで、低極性溶媒中において活性の高いカチオン種が生成することを見出したので、合成法と併せて詳細を報告する。



1) M. Lavallo *et al. Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8262.

© The Chemical Society of Japan

Type B テトラゾリウム型メソイオン化合物誘導体とヒドラジン水和物との反応

（名工大[1]・名工大院工[2]）○竹内 陽理[1]・中田 未来[2]・平下 恒久[2]

Reaction of Type B mesoionic tetrazolium derivatives with hydrazine hydrate. ([1]*Nagoya Institute of Technology,* [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*)
○Harusuke Takeuchi,[1] Mirai Nakata, [2] Tsunehisa Hirashita[2]

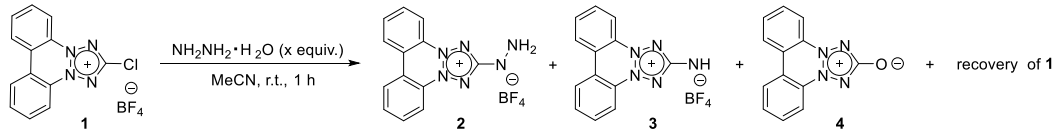
2,3-Diphenyltetrazolium mesoionic compounds are classified as a type B mesoionic system, and 2-chloro-benzo[*c*]tetrazolo[2,3-*a*]cinnolinium tetrafluoroborate (**1**) was derived from 2,3-diphenyltetrazolium-5-olate through chlorination and photocyclization. Cinnolinium **1** was reacted with hydrazine hydrate (2 equiv.) to afford the corresponding hydrazino cinnolinium **2** in 75 % yield, while using an excessive amount of hydrazine hydrate gave amide cinnolinium **3** in 59 % yield. Exposure of **2** with hydrazine hydrate (30 equiv.) in room temperature also gave **3** in 18 % yield.

Keywords : Mesoionic Compounds

2,3-ジフェニルテトラゾリウム型メソイオンは Type B に分類されるメソイオン化合物であり、2-クロロ-ベンゾ[*c*]テトラゾロ[2,3-*a*]シンノリニウムテトラフルオロボレート (**1**) は 2,3-ジフェニルテトラゾリウムオレートをクロロ化し、光環化反応することで合成される[1)]。

今回，２,３位のフェニル基を架橋した 2-クロロ-ベンゾ[*c*]テトラゾロ[2,3-*a*]シンノリニウムテトラフルオロボレート (**1**) とヒドラジン水和物との反応について検討した。**1** とヒドラジン水和物を室温で反応させたところ，ヒドラジノ誘導体 **2** が生成した (entries 1 and 2)。またヒドラジン水和物を過剰に加えるにつれ，少量のオレート **4** とともにアミド誘導体 **3** が生成した (entries 3–6)。また **2** と 30 当量のヒドラジン水和物を室温で反応させるとアミド誘導体 **3** が 18%で得られた。

Table 1. The reaction of **1** with hydrazine hydrate.[a]



Entry	x (equiv.)	NMR yield (%)			
		2	**3**	**4**	Recovery of **1**
1	1	50	0	0	20
2[b]	2	75[c]	0	0	0
3	2	82	8	0	0
4	3	53	16	4	0
5	5	53	34	7	0
6	10	0	59	6	0

[a] Standard reaction conditions: **1** (0.1 mmol), MeCN (1 mL), air, 1 h. [b] In MeCN (8 mL).
[c] Isolated yield.

1) M. Nakata, T. Hirashita, 8th CSJ Chemistry Festa, **2018**, P8-036

© The Chemical Society of Japan

Aerobic oxidation of phosphines to phosphine oxides promoted by cofactor flavin derivatives

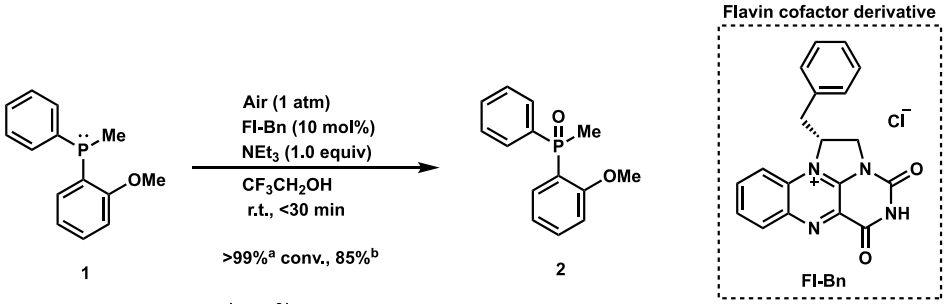
(*Department of Chemistry and Biochemistry, Global Center for Science and Engineering, School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Rui-Qi Zhu, Zi-Ying Jin, Kana Yamamoto

Keywords: *Organocatalyst; Biomimetic catalyst; Flavin coenzyme; Green Chemistry; Aerobic oxidation*

Phosphine oxides have played multiple roles in organic chemistry, as ligands in metal catalysts, as reagents, as modifiers of pharmaceuticals, and as supramolecules. The simplest methods to obtain these compounds are by direct oxygenation of phosphines. Numerous methods and oxidants have been developed for this purpose, however, not many of them are catalytic, and with a broad substrate applicability.

We have been interested in use of cofactor flavin derivatives to promote oxidative transformations, and have found that phosphorous compounds can be smoothly oxidized under air in the presence of these catalysts.[1,2] Under the optimized conditions, phosphine **1** was smoothly oxidized to it oxide in the presence of flavin derivative **Fl-Bn** (02 equiv) in acetonitrile under air after 24h. However, the reaction was case sensitive and its mechanism was unclear. Herein, we present new findings of the reaction that enable much faster and reliable results.

After further screening of solvents and additives, we found that alcoholic solvents, in particular use of trifluoroethanol promoted the reaction to completion within half an hour under otherwise identical conditions. The reaction completed even with 1 mol% of the catalyst in 24 h. In addition, we found a new role of amine additive, which may be acting as radical inhibitor, suppressing side reactions. Our mechanistic investigation and the working mechanism, as well as more comprehensive studies on substrate scope and limitation will also be disclosed in this poster.



[a] Conversion determined by ^{1}H- & ^{31}P-NMR
[b] Isolated yield

1) ○Eika Surga, Ziying Jin, Masahiro Kobayashi, Kana Yamamoto, 101th *JCS* meeting, 2021 (online).
2) ○ Ziying Jin, Kana Yamamoto, 101th JCS meeting, 2021 (online).

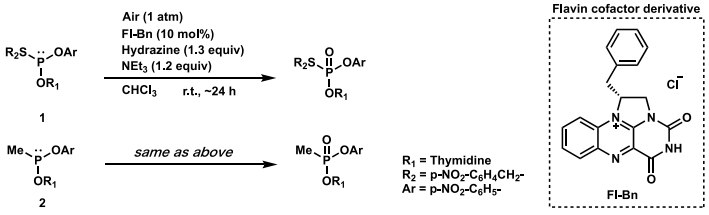
© The Chemical Society of Japan

補酵素フラビン誘導体を触媒とする亜リン酸エステルの酸化反応

（早稲田先進理工）○小林将大・駿河映花・田島春留乃・山本佳奈
Aerobic oxygenation of phosphites by cofactor Flavin derivatives (*Sch. Adv. Sci. Eng., Waseda University*) ○Masahiro Kobayashi, Eika Suruga, Haruno Tajima, Kana Yamamoto

Phosphates have been widely seen in the realm of biochemistry, mediating signal transduction, or being used within nucleotide framework, and phosphonates have been used as their surrogates in biochemical studies. We have recently developed an aerobic oxygenation of phosphines by flavin cofactor derivatives,[1, 2] and came to interest in its application to phosphites and phosphonites, with an ultimate goal of its use in modified nucleotide synthesis. Toward this goal, we initiated a study on oxygenation of phosphite esters. Thiophosphite **1** and phosphonite **2** as well as their precursors were chosen as substrates, and their aerobic oxygenation under previously optimized reaction conditions were investigated. Most recent results as well as prospects of this research will be presented.
Keywords：Organocatalyst; Biomimetic catalyst; Flavin coenzyme; Green Chemistry; Aerobic oxidation

リン酸エステルはシグナル伝達やヌクレオチド骨格などの生化学の多くの領域で見られ、また亜リン酸エステルはその類似体として生化学研究に活用されている。一方、当研究室では、補酵素フラビン誘導体を用いた低環境負荷型の酸化反応を手がけているが、近年ホスフィンの空気酸化を開発した[1,2]。そこで、この酸化反応の亜リン酸や亜ホスホン酸へ適用を検討することとした。最終的には修飾ヌクレオチド合成への応用を目指している。先ずチオ亜リン酸エステル **1** およびアルキル亜リン酸エステル **2** を合成し、**1** と **2** 及びそれらの前駆体を基質として、先に最適化した反応条件での空気酸化を検討した。本研究発表では、最新の研究成果と今後の展望について報告する。



1) ○Eika Surga, Ziying Jin, Masahiro Kobayashi, Kana Yamamoto, 101th *JCS* meeting, 2021 (online).

2) ○Ziying Jin, Kana Yamamoto, 101th JCS meeting, 2021 (online).

© The Chemical Society of Japan

[P2-1pm] 17. Biofunctional Chemistry, Biotechnology

Wed. Mar 23, 2022 1:20 PM - 2:50 PM P2 (Online Meeting)

[P2-1pm-01] Elucidation of catalytic mechanisms of iodothyronine deiodinase by utilizing dipeptide-conjugated cyclic diselenide compounds modeled on the enzyme active center

○Haruka Toba[1], Nozomi Yamamoto[1], Rumi Mikami[1], Mio Ito[1], Kenta Arai[1] (1. Tokai University)

[P2-1pm-02] Enzymatic hydrolysis of 1,2-diol monotosylate derivatives bearing a isopropenyl structure

○Yoshihito Takahashi[1], Kazuki Kani[1], Ren Numaguchi[1], Shoya Furukawa[1], Kaho Yoshino[1], Kazutsugu Matsumoto[1] (1. Meisei University)

[P2-1pm-03] Immobilizing agents of tannase effective for galloylation of alcohols

○Renshiro Otaka[1], Yuki Hatayama[1], Hideo Kojima[1] (1. Osaka Prefecture University)

[P2-1pm-04] Reduction of α-keto esters using *Pisum sativum* sprouts

○Ko Azuma[1], Hideo Kojima[1] (1. Osaka Prefecture University)

[P2-1pm-05] Lipase-catalyzed alkoxycarbonylation of alcohols

○Yuki Hatayama[1], Yuto Yamamoto[1], Hideo Kojima[1] (1. Osaka Prefecture University)

[P2-1pm-06] Asymmetric reduction of ketones using aquatic plant *Cabomba caroliniana*

○Jina Yoshida[1], Maya Saito[1], Hideo Kojima[1] (1. Osaka Prefecture University)

[P2-1pm-07] Development of microfluidic paper-based analytical device for several amino acids

○Akari Kawamura[1], Akimitsu Kugimiya[1] (1. Hiroshima City University)

[P2-1pm-08] Control of the enantioselectivity of asymmetric reduction of fluorine-containing ketones using cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803

○Itsuku Makigawa[1], Satsuki Fukui[1], Hideo Kojima[1], Satomi Takeda[1], Rio Yamanaka[2] (1. Osaka Prefecture University, 2. Himeji Dokkyo University)

[P2-1pm-09] Enzyme Engineering of Alcohol Dehydrogenase from *Geotrichum candidum* NBRC 4597 (*Gc*APRD) with enhanced activity and enantioselectivity

○Zhongyao Tang[1], Yuuki Takagi[1], Shusuke Ohshima[1], Kotchakorn T. Sriwong[1], Afifa Ayu Koesoema[2], Tomoko Matsuda[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Okayama University)

[P2-1pm-10] Synthesis of Pd(II) and Au(I) Metallocofactors Containing a Steroid Substructure and Construction of Artificial Metalloenzymes using a Sterol-related Protein as a Scaffold

○Haruka Nishiwaki[1], Shunsuke Kato[1], Takashi Hayashi[1] (1. Osaka University)

[P2-1pm-11] Pressurized Carbon Dioxide and its Role in Peracid Formation for Chemoenzymatic Epoxidation of Styrene using Immobilized *Candida antarctica* Lipase B

○Fahmi Ihza Alghiffary[1], Ryudai Uike, Kazuki Hayashi[1], Tomoko Matsuda[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

©The Chemical Society of Japan

[P2-1pm-12] Introduction Effects of Benzimidazole as Pseudo Purine Base into Nucleoside Structure with Nucleoside Metabolic Enzyme PyNP
○Riki Matsusaka[1] （1. The Univ. of Shibaura Institute of Technology）

[P2-1pm-13] Development of a cDNA display method for discovery of substrate peptide sequences for E3 ligases
○Keonhwa Ryu[1], Takuya Terai[1], Robert E. Campbell[1] （1. The University of Tokyo）

[P2-1pm-14] Construction of chymotrypsin with sugar recognition sites by chemical modification using a benzoxaborole derivative
○Yuki Fujimoto[1], Yuki Fukawa[1], Shigeki Suzuki[1], Hirofumi Kuroda[2], Hiroshi Oyama[3], Shin Ono[1] （1. Kanazawa Inst. of Tech., 2. Ishikawa Natl. Col. of Tech., 3. Setsunan Univ.）

[P2-1pm-15] Development of a chemi-genetic fluorescent indicator for imaging of intracellular sodium ion concentration
○Shiori Takeuchi[1], Wenchao Zhu[1], Takuya Terai[1], Robert E. Campbell[1] （1. University of Tokyo）

[P2-1pm-16] Synthesis and Intracellular Delivery of Nano-Sized Ribbon-Shaped Gold Crystals Using Nuclear Localization Signal-Tethering Peptide as A Template
○Kazutoshi Ishida[1], Takahito Imai[1], Masayuki Yamasaki[2], Kin-ya Tomizaki[1] （1. Department of Materials Chemistory, Ryukoku University, 2. Department of Food Sciences and Human Nutrition, Ryukoku University）

[P2-1pm-17] Synthesis and Titanium Surface Modification of A Collagen Model Peptide for Enhanced Titanium-Cell Adhesion
○Shun Tanaka[1], Yoshifumi Aoi[1], Kin-ya Tomizaki[1] （1. Ryukoku University）

[P2-1pm-18] Structural Stability of Collagen Model Peptides with a Carboxy Group and Formation of Calcium Phosphate
○Naoki Takemura[1], Kin-ya Tomizaki[1] （1. Ryukoku University,Faculty of Advanced Science and Technology）

[P2-1pm-19] Surface modification of nanoprodrugs by coating apolipoprotein(apo A-1) to improve dispersion stability
○Wei Cheng[1], Hiroki Nakatuji[2], Yoshitaka Koseki[1], Anh Thi Ngoc DAO[1], Ryuju Suzuki[1], Tatsuya Murakami[3], Hitoshi Kasai[1] （1. IMRM, Tohoku Univ., 2. Genesis Research Institute, 3. Toyama Prefectural Univ.）

[P2-1pm-20] Development of a fluorescent chemi-genetic biosensor for carbon dioxide using piperazine as a sensing moiety
○Takumi Yanagimachi[1], Kelvin Tsao[1], Wenchao Zhu[1], Takuya Terai[1], Robert E. Campbell[1] （1. School of Science, The University of Tokyo）

[P2-1pm-21] Synthesis of DNA-peptide complex for intracellular gene delivery
○Rika Fujisawa[1], Masayuki YAMASAKI[2], Kin-ya TOMIZAKI[1] （1. Faculty of Advanced Science and Technology Ryukoku university, 2. Faculty of Agriculture Ryukoku university）

[P2-1pm-22] Role of the catalytic phosphate ion in threonine synthase as revealed by molecular dynamic simulation
Yasuhiro Machida[1], Takeshi Murakawa[1], ○Hideyuki Hayashi[1] （1. Osaka Medical and Pharmaceutical University）

[P2-1pm-23] Structural Analysis of Dynactin p150^{Glued} and microtubule complex
○Yu Michimoto[1], Shiho Yanagi[1], Akiyuki Toda[1], Hideaki Tanaka[1], Akihiro Kawamoto[1], Genji

©The Chemical Society of Japan

Kurisu[1] (1. The Osaka University)

[P2-1pm-24] Cytotoxicity of Peptides Conjugated with a Mitochondria Targeting Signal Peptide and a Drug Carrier Peptide

○Katsuya KISHINE[1], Takahito IMAI[1], Masayuki YAMASAKI[1], Kin-ya TOMIZAKI[1] (1. Ryukoku University)

[P2-1pm-25] Co-encapsulation of proteins and ligands within a self-assembled cage for the structural analysis of weak interactions

○Miri Tadokoro[1], Takahiro Nakama[1], Makoto Fujita[1] (1. The University of Tokyo)

[P2-1pm-26] Structural analysis of an electron bifurcating [FeFe] hydrogenase

○Hideaki Ogata[1], Chris Furlan[2], Nipa Chongdar[3], Pooja Gupta[2], Wolfgang Lubitz[3], James N Blaza[2], James A Birrell[3] (1. NAIST, 2. The Univ. of York, 3. MPI for CEC)

[P2-1pm-27] Isolation of Sam68NB as Droplet Organelle in Cancer Cell using Advanced-Laser Micro Dissection System

○Kai Mizuguchi[1] (1. Shibaura Institute of Technology)

[P2-1pm-28] Synthesis of unsaturated uronate or sulfated glucuronate derivatives with inhibitory activity against Japanese encephalitis virus infection

○Kota Sato[1], Reo Kondo[1], Fuzuki Shimizu[1], Kazuya Hidari[2], Manabu Nemoto[3], Takashi Yamanaka[3], Hirofumi Nakano[1] (1. Aichi University of Education, 2. Junior College Division, University of Aizu, 3. Equine Research Institute, Japan Racing Association)

[P2-1pm-29] Photoresponsive Membrane Deformation for Highly Efficient Encapsulation of Huge Biomacromolecules and Its Application to *in vivo* Phage Display Method

○Noriyuki Uchida[1], Yunosuke Ryu[1], MATSUBARA Teruhiko[2], SATO Toshinori[2], ANRAKU Yasutaka[3], Takahiro Muraoka[1,4] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. Keio University, 3. The University of Tokyo, 4. KISTEC)

[P2-1pm-30] Interaction of the transmembrane domain of p24 protein and phospholipids elucidated by solid state ^{31}P NMR

○Hiroki Akaiwa[1], Yuichi Umegawa[1], Michio Murata[1] (1. Graduate school of science, Osaka university)

[P2-1pm-31] Sn-1 and sn-2 specific conformation and orientation of phospholipid chains based on solid-state NMR of ^{2}H-^{13}C double labeled acyl segments

○Nobuki Saito[1], Yuichi Umegawa[1], Wataru Shinoda[2], Michio Murata[1] (1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University)

[P2-1pm-32] Synthesis and evaluation of novel fluorescent probes for characterizing the effects of very long-chain fatty acids on lipid bilayers

○Shiho Fukunaga[1], Yuichi Umegawa[1], Michio Murata[1] (1. Graduate School of Science, Osaka University,)

[P2-1pm-33] Synthesis of molecular probes to trace reactions of phosphatidyl-β-D-glucoside biosynthesis

○Rina Ueshima[1], Nahoko Toda[1], Peter Greimel[3], Takashi Kikuma[2], Yoichi Takeda[2] (1. Grad. Sch. of Life Sci, Ritsumeikan University, 2. College of Life Sci., Ritsumeikan University, 3. RIKEN)

©The Chemical Society of Japan

[P2-1pm-34] Liposomes containing pH-responsive malachite green for killing cancer cells

Nanai Yoshida[1], Keita Hayashi[1], Tomoyuki Iwasaki[2], ○Ryoko M. Uda[1] （1. National Institute of Technology, Nara College, 2. Division of Advanced Research Support Center, Ehime University）

[P2-1pm-35] Dynamic behavior of phosphatidylethanolamine as an inner leaflet lipid in biological model membranes

○NAOYA NISHI[1], Tomokazu Yasuda[1], Shinya Hanashima[1], Michio Murata[1] （1. The University of Osaka）

[P2-1pm-36] Synthesis of CF_3-attached lactosylceramide probe for ^{19}F solid-state NMR to investigate interactions with glycans on lipid bilayers

○Won Je Kang[1], Murata Michio [1], Shinya Hanashima [1] （1. Osaka University Graduate School of Science, Chemistry ）

[P2-1pm-38] High Pressure Effects on Synthetic Bilayers
-Synthesis and application of probe molecules for pressure effects-

○Hayahito Matsuura[1], Kaoru Nobuoka[2], Yasushi Ohga[2], Yuichi Ishikawa[2] （1. Grad. Sch. Eng., Oita Univ., 2. Faculty of Oita Univ. ）

[P2-1pm-39] Synthesis and Aggregation Properties of Novel Single-chain Synthetic Bilayers with Flexible Alkyl Hydrophobic Chains for High Pressure Environments

○Shogo Hatae[1], Kaoru Nobuoka[2], Yuichi Ishikawa[2] （1. Grad. Sch. Eng., Oita Univ., 2. Faculty of Oita Univ.）

[P2-1pm-40] Modification of fluorescent molecules to cytoskeletal proteins of RBC and control of energy transfer reaction

○Masashi Kawamoto[1], Haruka Hiroe[1], Tomomi Koshiyama[1] （1. Ritsumeikan University）

[P2-1pm-41] Physicochemical influences of drugs against lipid bilayer membranes determined by the observed inhibitory activity to lipid peroxidation

○Yusuke Horizumi[1], Miwa Takatsuka[1], Yuta Otsuka[1], Satoru Goto[1] （1. Tokyo University of Science）

[P2-1pm-42] Cell cryopreservation with fragment peptides from anti-freezing proteins

○Yota Imahori[1], Kazuya Matsuo[1], Tomonori Waku[1], Akio Kobori[1] （1. Kyoto Inst. Technol.）

[P2-1pm-43] Bioimaging and biosensing using fluorescent nanodiamond

○Shingo Sotoma[1], Yoshie Harada[1], Huan-cheng Chang[2] （1. Osaka univ., 2. Academia Sinica）

[P2-1pm-44] Effect of microbubbles on hair

○Sotaro Sato[1], Hiroki Hotta[1,2], Yoshio Tsujino[2], Ryuichi Tanimura[3], Ryohei kurauchi[3], Kazuo Takeuchi[3], Nami Kanaoka[4], Takahiro Yamamoto[4] （1. Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University , 2. Graduate School of Science, Technology and Innovation, Kobe University, 3. NITTOSEIKO CO., LTD., 4. advanced pharma japan Inc.）

[P2-1pm-45] Temperature Effect on the Control of Collagen Triple Helix Formation by Photo-isomerization of Azobenzene

○Tetsuya Narimatsu[1], Daisuke Sato[1], Tamaki Kato[1] （1. Grad. Sch. Life Sci. Sys. Eng., KIT）

[P2-1pm-46] Synthesis of Nuclear Localization Signal Peptides for Enhancement of Boron Release in Intracellular Reducing Environments and Membrane

©The Chemical Society of Japan

Permeability

○Takahiro Kayashita[1], Kinya Tomizaki[1] （1. The Univ. of Ryukoku）

[P2-1pm-47] Development of New Hair Straightening Agents Using Organic Acid-Amine Complexes

○Hinako Tabuchi[1], Sotaro Sato[2], Hiroki Hotta[2,3], Yoshio Tsujino[3], Yoshitomo Ikuta[4], Yoshinobu Tanaka[5] （1. Faculty of Maritime science, Kobe University, 2. Graduate School of Maritime science, Kobe University, 3. Graduate School of Science, Technology and Innovation, Kobe University, 4. Oriental Chemical Co.,Ltd., 5. B.Products Taco）

[P2-1pm-48] Cytoplasmic delivery of anitgenic peptides by using intracellular environment-responsive peptide nanofibers

○Masaya Yamamoto[1], Kazuya Matsuo[1], Tomonori Waku[1], Akio Kobori[1] （1. Kyoto Inst. Technol.）

[P2-1pm-49] Theoretical analysis for the geometrical and electronic structures of the active center of high-potential iron-sulfur protein

○Ayaka Sato[1], Yuta Hori[2], Yasuteru Shigeta[2] （1. College of Physics,School of Science and Engineering,University of Tsukuba, 2. Center for Computational Sciences,University of Tsukuba）

©The Chemical Society of Japan

ヨードチロニン脱ヨウ素化酵素の活性中心をモデルとしたジペプチド接合型環状ジセレニド化合物による触媒作用機序の解明

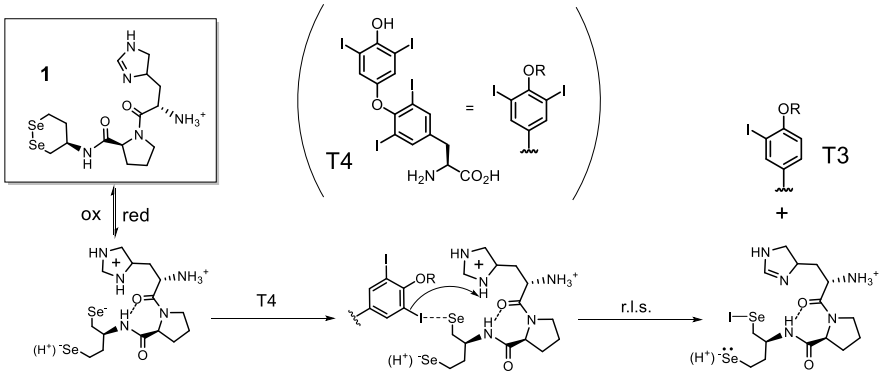
（1.東海大学）○戸羽 遥楽[1]・山本 望史[1]・三神 瑠美[1]・伊藤 舞桜[1]・荒井 堅太[1]

Elucidation of catalytic mechanisms of iodothyronine deiodinase by utilizing dipeptide-conjugated cyclic diselenide compounds modeled on the enzyme active center ([1]*Tokai University*) ○Haruka Toba,[1] Nozomi Yamamoto,[1] Rumi Mikami,[1] Mio Ito,[1] Kenta Arai,[1]

Iodothyronine deiodinase (ID) has selenocysteine as its active center and catalyzes the deiodination of thyroxine (T4), a thyroid hormone. In this study, in order to clarify the catalytic mechanism of ID, six-membered ring diselenides conjugated with a basic amino acid were synthesized as a model compound of ID active site. In the catalytic deiodination of T4 using the model compounds, compound **1** with a Pro-His dipeptide effectively catalyzed the deiodination of T4. Structural and kinetic analyses indicated that the rate-limiting step in the conversion of the selenyl iodide (Se–I) key intermediate to T3 is smoothly facilitated by proton donation from the imidazole ring, which approaches the Se–I bond owing to γ-turn formation in the peptide backbone (Scheme 1). The function of the His residue in the vicinity of Sec active center in T4 was experimentally elucidated for the first time.

Keywords : Catalytic cycle; Deiodinase; Selenium; Thyroxine; Enzyme model

ヨードチロニン脱ヨウ素化酵素（ID）は活性中心にセレノシステイン（Sec）を有し、甲状腺ホルモンであるチロキシン（T4）の脱ヨウ素化反応を触媒する。本研究では、ID の触媒作用機序を明らかにするため、塩基性アミノ酸を接合した 6 員環ジセレニドを ID 活性中心のモデル化合物として合成した。モデル化合物を用いた T4 の触媒的脱ヨウ素化反応において、Pro-His ジペプチドを接合した化合物（**1**）が効果的に T4 の脱ヨウ素化を触媒した。構造解析および反応速度論解析の結果、ヨウ化セレニル（Se–I）鍵中間体から T3 へ変換される律速段階が、ペプチド主鎖の γ-turn 形成によって Se–I 結合に接近するイミダゾール環からのプロトン供与によってスムーズに促進されていることが示唆された（Scheme 1）。T4 の Sec 残基近傍に存在する His 残基の機能を実験的に初めて解明した。



Scheme 1. Proposed mechanism of deiodination of T4.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

イソプロペニル構造を有する 1，2–ジオールモノトシラート誘導体の酵素加水分解

（明星大理工）髙橋 啓仁・可児 和輝・沼口 廉・古川 翔也・吉野 果歩・松本 一嗣

Enzymatic Hydrolysis of 1,2-Diol Monotosylate Derivatives Bearing a Isopropenyl Structure

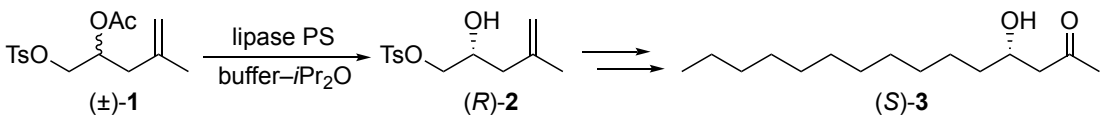
(*Faculty of Science and Engineering, Meisei University*) ○Yoshihito Takahashi, Kazuki Kani, Ren Numaguchi, Shoya Furukawa, Kaho Yoshino, Kazutsugu Matsumoto

We have already established the enzymatic hydrolysis of various acetates of 1,2-diol monotosylates to give many optically pure compounds. Herein, we studied the enzymatic reaction of a substrate bearing a isopropenyl structure at the terminus. As expected, the reaction was very slow because the reaction was hampered by a steric hindrance of the branched construction near the ester part. Although much amount of lipase PS was necessary for the reaction, the reaction proceeded with a high enantioselectivity to afford the corresponding optically active compounds. We also succeeded the synthesis of pure (*S*)-Lobophorone C derived from the obtained (*R*)-alcohol as a chiral synthon in short steps.

Keywords : 1,2-Diol Monotosylate; Enzymatic Hydrolysis; Isopropenyl Structure; Methyl Ketones; Polyketides

当研究室では既に、1,2–ジオールモノトシラートのアセチル体を酵素加水分解して、様々な光学活性体を誘導することに成功している[1]。本研究では、末端に二重結合を有するイソプロペニル構造を含む化合物に注目し、より応用性の高いキラルシントンを誘導する手法の検討を行った。

具体的には、化合物(±)-**1** を用いた反応を標的とした。化合物 **1** ではエステル部位近傍の分岐が立体障害となり、反応性への影響に興味が持たれた。従来同様、0.1 M phosphate buffer（pH 6.5）と iPr$_2$O の混合溶媒中、酵素 lipase PS を用いて 30 ºC で 48 時間反応を実施したところ、予想通り、直鎖置換基の基質と比べるとが極めて反応が遅いことがわかった[2]。そこで、酵素量の検討を行ったところ、基質 0.20 mmol に対して 300 mg の lipase PS を用いた場合に、反応変換率は 0.51 に達し、光学活性な(*S*)-**1**（40 %, 99.8% ee）と (*R*)-**2**（49 %, 94% ee）を得ることができた（*E* 値=221）。得られた化合物(*R*)-**2** をアルキル化した後、続く Lemieux–Johnson 酸化により、褐藻由来天然物である(*S*)-Lobophorone C (**3**)を短行程で合成することに成功した。



1) Y. Shimada, H. Sato, S. Minowa, K. Matsumoto, *Synlett*, **2008**, 367-370.
2) K. Matsumoto, K. Oohana, M. Hashimoto, K. Usuda, T. Shimoda, H. Ohshima, Y. Suzuki, T. Togawa, *Tetrahedron*, **2018**, 3981-3988.

© The Chemical Society of Japan

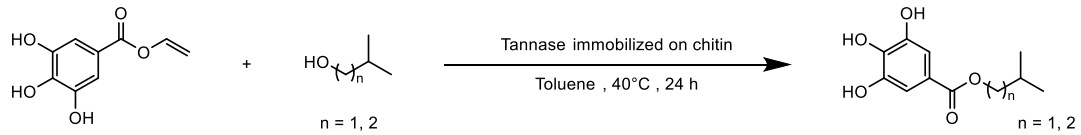
Immobilized Agents of Tannase Effective for Galloylation of Alcohols

(*[1]College of Life, Environment, and Advanced Sciences, Osaka Prefecture University, [2]Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) ○ Renshiro Otaka,[1] Yuki Hatayama,[2] Hideo Kojima[2]

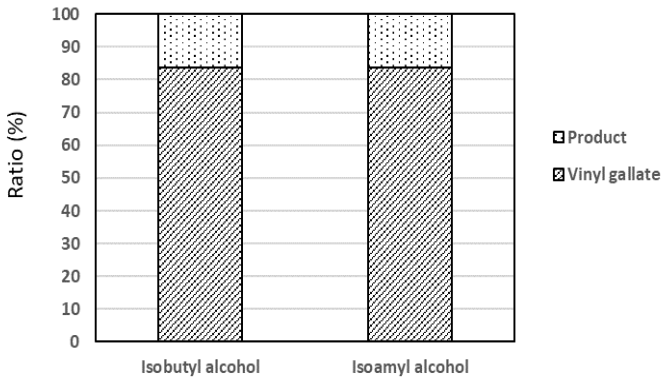
Keywords: Tannase; Immobilizing Agent; Galloylation

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 alcohols in organic solvent using immobilized tannase. Gallic acid esters are useful as antioxidants. Now, we will report that galloylation of alcohols with galloyl donors in the presence of tannase immobilized on chitin or chitosan proceeded to afford the corresponding gallic acid esters.

Thus, the reaction of isobutyl alcohol and isoamyl alcohol with vinyl gallate in the presence tannase, which was immobilized on chitin, in toluene for 24 h at 40°C (Scheme 1). The results are shown below.



Scheme 1



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.

© The Chemical Society of Japan

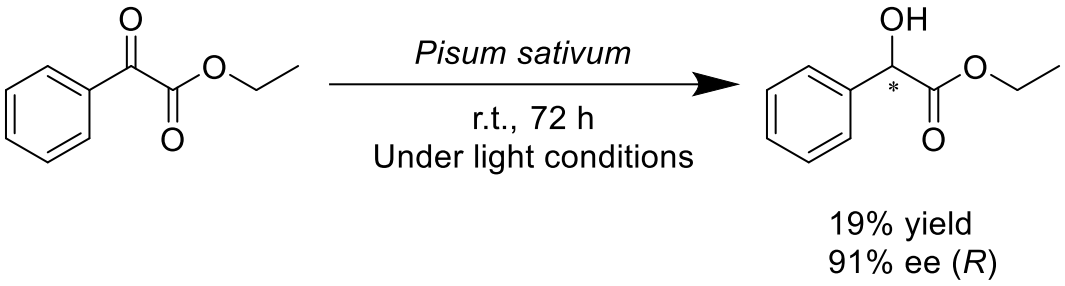
Reduction of α-Keto Esters Using *Pisum Sativum* Sprouts

(*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) ○Ko Azuma, Hideo Kojima
Keywords: *Pisum Sativum* Sprouts; α-Keto Esters; 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 α-keto esters using *Pisum sativum* sprouts under illumination of light.

Sprouted plant, *Pisum sativum*, (2 g) was added to the solution (5 mL) of α-keto esters (0.65 mg/mL) in H_2O. The reaction was carried out at room temperature under dark or illumination (fluorescent light, 110 μmol photons m^{-2} s^{-1}) conditions for 24–72 hours. After extraction with diethyl ether, the resulting solution was analyzed by gas chromatography.

For example, ethyl benzoylformate was converted into ethyl mandelate in 30% yield and 67% ee (*R*) under dark conditions. Under light conditions, we found that the ee value increased to 91%. 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.

© The Chemical Society of Japan

Lipase-Catalyzed Alkoxycarbonylation of Alcohols

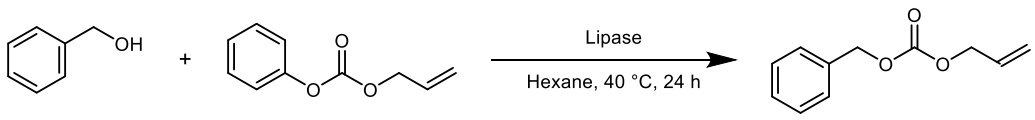
([1]*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University,* [2]*College of Life, Environment, and Advanced Sciences, Osaka Prefecture University)* ○Yuki Hatayama,[1] Yuto Yamamoto,[2] Hideo Kojima[1]

Keywords: Lipase; Alcohols; Alkoxycarbonylation

Protection of functional groups are very important in multistep organic synthesis. The alkoxycarbonyl 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.

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 Boc_2O.[1] In this research, we have investigated the scope of lipase-catalyzed alkoxycarbonylation of alcohols.

We explored the use of various reagents for alkoxycarbonylation of alcohols. For example, the reaction of benzyl alcohol with allyl phenyl carbonate was carried out in the presence of lipases such as *Aspergillus niger* lipase, *Pseudomonas fluorescens* lipase, *Candida rugosa* lipase, and *Burkholderia cepacia* lipase in hexane at 40 °C for 24 h (Scheme 1). From these results, we confirmed that *Pseudomonas fluorescens* lipase, *Candida rugosa* lipase, and *Burkholderia cepacia* lipase were suitable catalysts for the allyloxycarbonylation of benzyl alcohol (Table 1, entries 3–5).



Scheme 1.

Table 1. Reaction of benzyl alcohol with allyl phenyl carbonate in the presence of lipase.

Entry	Lipase	Yield (%)[a]
1	No lipase	-
2	*Aspergillus niger* lipase	6
3	*Pseudomonas fluorescens* lipase	95
4	*Candida rugosa* lipase	99
5	*Burkholderia cepacia* lipase	99

a) Determined by gas chromatography.

1) N. Kishi, H. Kojima, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 9570-9572.

© The Chemical Society of Japan

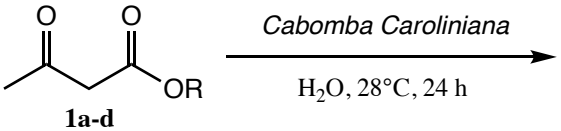
Asymmetric Reduction of Ketones Using Aquatic Plant *Cabomba Caroliniana*

([1]*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*, [2]*College of Life, Environment, and Advanced Sciences, Osaka Prefecture University*) ○Jina Yoshida,[1]Maya Saito,[2] Hideo Kojima[1]

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 *C. caroliniana*.[2] We investigated the asymmetric ketone reduction using *C. caroliniana* as a biocatalyst.

Aquatic plant, *C. caroliniana*, (200 mg) was added to the solution (5 mL) of ketone (0.5 mmol) in H_2O. The reactions of *tert*-butyl 3-oxobutanoate (**1a**), pentan-3-yl 3-oxobutanoate (**1b**), isopropyl 3-oxobutanoate (**1c**), and ethyl 3-oxobutanoate (**1d**) using *C. caroliniana* as a whole cell biocatalyst were carried out at 28°C under illumination (fluorescent light, 1×10^2 μmol m^{-2} s^{-1}) for 24 hours.



1a-d **2a-d**

a: R = $C(CH_3)_3$
b: R = $CH(CH_2CH_3)_2$
c: R = $CH(CH_3)_2$
d: R = CH_2CH_3

	Conv. (%)	ee (%), *S*
a	67	92
b	100	>99
c	91	98
d	56	>99

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, *Acuatic Botany* **2017**, *140*, 69. b) W. Huang, H. Shao, S. Zhou, Q. Zhou, W. Li, W. Xing, *Ecotoxicol. Environ. Safety* **2017**, *144*, 88.

© The Chemical Society of Japan

複数のアミノ酸を同時分析可能なペーパーデバイスの開発

（広島市大院情報）〇河村 星・釘宮 章光
Development of microfluidic paper-based analytical device for several amino acids (*Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University*) 〇Akari Kawamura, Akimitsu Kugimiya

Balances of 20 kinds of free amino acids concentration in blood serum of healthy person is kept constant, but that of invalid person is changed in disease states, such as cancers, hepatic diseases and diabetes. Therefore, the multiple disease states could be evaluated by measuring the concentrations of 20 kinds of amino acids.

We have reported the method of measuring the concentration of each amino acid using aminoacyl-tRNA synthetase (aaRS) as the molecular recognition element [1]. In this study, the enzymatic reaction conditions for the detection of amino acid, histidine, was investigated.

Each reaction solution containing 100 μM histidine, 45.9 μM histidine-binding aaRS, 0–40 mM adenosine triphosphate (ATP), and 0–100 mM magnesium chloride ($MgCl_2$) in 200 mM Tris-HCl buffer solution (pH 8.0) was heated at 80 °C and colorimetric detection at 800 nm was performed based on the molybdenum blue reaction subsequently. As a result, histidine was measured highly sensitively at the concentrations of 40 mM ATP and 50 mM $MgCl_2$ (Fig. 1). By using these conditions, from 1 to 150 μM histidine could be measured selectively.

Keywords : Amino acids; Biosensor; Aminoacyl-tRNA synthetase

健康な人の血液中のアミノ酸濃度バランスは一定に保たれているが、各種がんや肝臓病などの病態によってそのバランスが変動するため、20 種類のアミノ酸濃度を計測することにより複数の病気の同時診断が可能である。

我々は、アミノアシル tRNA 合成酵素 (aaRS)の分子認識能を用いて 20 種類のアミノ酸濃度を選択的に計測する方法の開発を行っている [1]。本研究では、アミノ酸の一種であるヒスチジンについて高感度かつ選択的に計測できる条件を検討した。

100 μM ヒスチジン、45.9 μM ヒスチジン結合性 aaRS の HisRS、アデノシン三リン酸 (ATP)、塩化マグネシウム ($MgCl_2$)を含む 200 mM Tris-HCl 緩衝液 (pH 8.0)を反応溶液とし、ATP と $MgCl_2$ の濃度を 70 通りの組み合わせで加え、呈色液を加えて 800 nm の吸光度を計測することで結合能の評価を行った結果、40 mM ATP、50 mM $MgCl_2$ を添加した時に高い応答性を示し（図 1）、1~150 μM のヒスチジンが選択的に定量可能であることを示した。

[1] Akimitsu Kugimiya, *Precision Medicine*, **4**, 55-59 (2021).

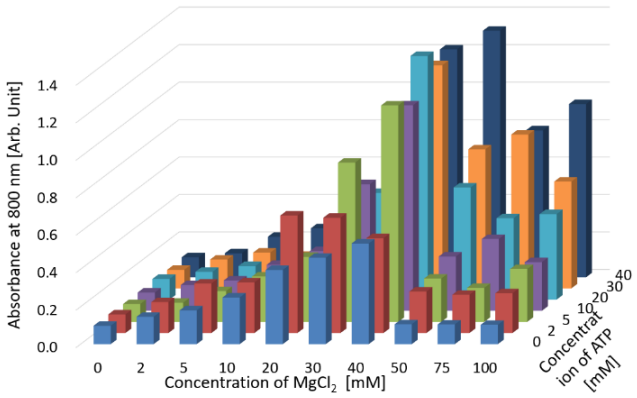


図 1 HisRS 反応における ATP と$MgCl_2$の添加量の検討

© The Chemical Society of Japan

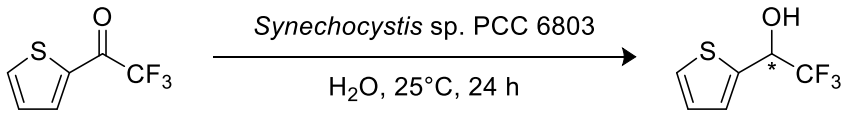
Control of the Enantioselectivity on Asymmetric Reduction of Fluorine-containing Ketones Using Cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803

([1]*College of Life, Environment, and Advanced Sciences, Osaka Prefecture University,* [2]*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University,* [3]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Himeji Dokkyo University*) ○Itsuku Makigawa,[1] Satsuki Fukui,[1] Hideo Kojima,[2] Satomi Takeda,[2] Rio Yamanaka[3]

Keywords: Cyanobacterium; Enantioselectivity; Asymmetric Reduction; Fluorine-containing Ketones

Optically active fluorine-containing alcohols are useful chiral building blocks for preparing pharmaceuticals and agrochemicals. The asymmetric reduction of prochiral ketones is one of the most important reactions for obtaining optically active alcohols. We have been studying the asymmetric reduction of prochiral ketones using cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 as a whole-cell biocatalyst.[1] In this study, we have investigated the factors for controlling the stereoselectivity on the asymmetric reduction of fluorine-containing ketones using *Synechocystis* sp. PCC 6803.

Wild type strain of cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 was grown in BG-11 medium under illumination (fluorescent light, 20 μmol m^{-2} s^{-1}) at 25°C on a rotary shaker. After 10 days, the solution of a fluorine-containing ketone in DMSO was added to the cell suspension containing cyanobacterium strain ($Abs_{680-750}$ 0.33) in BG-11 medium. The reaction was carried out at 25°C under illumination of red (660 nm) LED light (10 μmol m^{-2} s^{-1}) or under dark conditions for 24 hours. We found that in the reaction of 2-(trifluoroacetyl)thiophene (**1**), the enantiomeric excess (ee) of the corresponding alcohol **2** changed with increasing the substrate concentration (Scheme 1). For example, the ee value of **2** was 41% (*S*) at 0.01 mg/mL, while it was 84% (*R*) at 2 mg/mL under illumination conditions.



1 **2**

Scheme 1

1) a) S. Tanaka, H. Kojima, S. Takeda, R. Yamanaka, T. Takemura, *Tetrahedron Lett.*, **2021**, *77*, 153249. b) S. Tanaka, H. Kojima, S. Takeda, R. Yamanaka, T. Takemura, *Tetrahedron Lett.*, **2020**, *61*, 151973.

© The Chemical Society of Japan

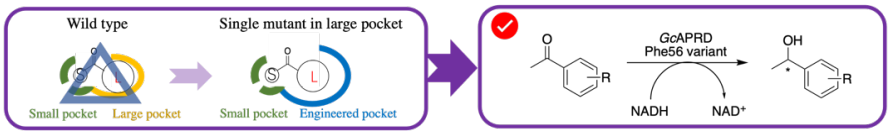
Enzyme Engineering of Alcohol Dehydrogenase from *Geotrichum candidum* NBRC 4597 (*Gc*APRD) with enhanced activity and enantioselectivity

([1]Department of Life Science and Technology, School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, [2]Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University)
○Zhongyao Tang[1], Yuuki Takagi[1], Shusuke Ohshima[1], Kotchakorn T. Sriwong[1], Afifa Ayu Koesoema[2], Tomoko Matsuda[1]

Keywords: Asymmetric Reduction; Acetophenone Derivatives; Enantiopure Alcohols; Site-directed Mutagenesis; Pharmaceutical Intermediates

The alcohol dehydrogenases (ADHs)-catalyzed asymmetric reduction of ketones to produce enantiopure alcohols is beneficial for pharmaceutical applications. An ADH from *Geotrichum candidum* NBRC 4597 (*G. candidum* acetophenone reductase, *Gc*APRD) has been reported as a novel enzyme that can reduce prochiral ketones following Prelog's rule to their corresponding (*S*)-alcohols.[1,2] The previous study demonstrated that the substrate specificity and enantioselectivity of *Gc*APRD could be enhanced and changed by mutating a bulky residue, Trp288, in the small binding pocket to a smaller one *via* site-directed mutagenesis.[3] Two mutants, Trp288Ala and Trp288Val, showed very promising results.

Despite this research, the *Gc*APRD-catalyzed reduction of the "bulky-bulky" ketones, owning both bulky substituents to the carbonyl carbon, is still limited. To overcome this limitation, double mutation in both small and large binding pocket is necessary. To construct the best double mutants, it is necessary to find the best single mutant in the large binding pocket. Site-directed mutagenesis was performed at Phe56, which locates at the entrance of the large binding pocket. It is noteworthy that Phe56 mutants, such as Phe56Val and Phe56Ile, can maintain the activity on acetophenone reduction and show the increased relative activity on halogenated acetophenone derivatives reduction compared with the wild type.



1) Nakata Y, Fukae T, Kanamori R, *et al*. *Applied microbiology and biotechnology*, **2010**, *86*, 625.
2) Yamamoto T, Nakata Y, Cao C, *et al*. *Applied microbiology and biotechnology*, **2013**, *97*, 10413.
3) Koesoema A A, Standley D M, Ohshima S, *et al*. *Tetrahedron Letters*, **2020**, *61*, 151820.

© The Chemical Society of Japan

ステロイド骨格を含む Pd(II)および Au(I)金属補因子の合成とステロール代謝タンパク質を反応場とした人工金属酵素の創成

（阪大院工）○西脇 春香・加藤 俊介・林 高史

Synthesis of Pd(II) and Au(I) Metallocofactors Containing a Steroid Substructure and Construction of Artificial Metalloenzymes Using a Sterol-related Protein as a Scaffold

(*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Haruka Nishiwaki, Shunsuke Kato, Takashi Hayashi

Artificial Metalloenzyme (ArM) is a new class of biocatalysts which combines a synthetic metal cofactor within its protein scaffold. Over the last two decades, a number of ArMs have been developed for various abiotic chemical transformations.[1] In this study, we focus on steroid-related enzymes as a scaffold for the construction of ArMs. These enzymes possess a robust substrate-binding site within its active site, which specifically recognizes the steroid substructure (Fig. 1). Based on this knowledge, a series of metal-NHC complexes with a steroid substructure were synthesized (M = Pd or Au). By utilizing the specific interaction between the steroid and the substrate-binding site of the enzyme, these organometallic species were expected to be installed into the original active site of the natural enzyme. Along this concept, we constructed the ArM having the Pd- or Au-NHC complex as a cofactor and investigated its catalytic reactivity toward the hydroarylation reaction of alkynes.

Keywords : Artificial metalloenzyme, N-heterocyclic carbene, Palladium, Steroid

非天然の遷移金属錯体を補因子として、タンパク質反応場に導入した「人工金属酵素」の開発が、近年注目を集めている[1]。本研究では、人工金属酵素の新たな研究展開として、ステロイド代謝酵素をタンパク質反応場として用いた人工金属酵素の開発に着手した。ステロイド代謝酵素は、基質であるステロイドを正確に認識し、補捉する精巧なタンパク質反応場を有し、高難度な物質変換を実現している。本研究では、このようなステロイド代謝酵素独自のタンパク質反応場を非天然の触媒反応系へと活用するべく、ステロイド骨格有する金属 NHC 錯体（M＝Pd or Au）を合成した（Fig. 1）。そして、合成した金属 NHC 錯体を、3-Ketosteroid-Δ1-dehydrogenase（KstD）等のステロイド代謝酵素の活性中心へと導入することで、Pd および Au を活性中心に有する人工金属酵素を調製した。さらに、調製した人工金属酵素を用いて、アルキンのヒドロアリール化反応を検討し、その触媒活性を評価したので報告する。

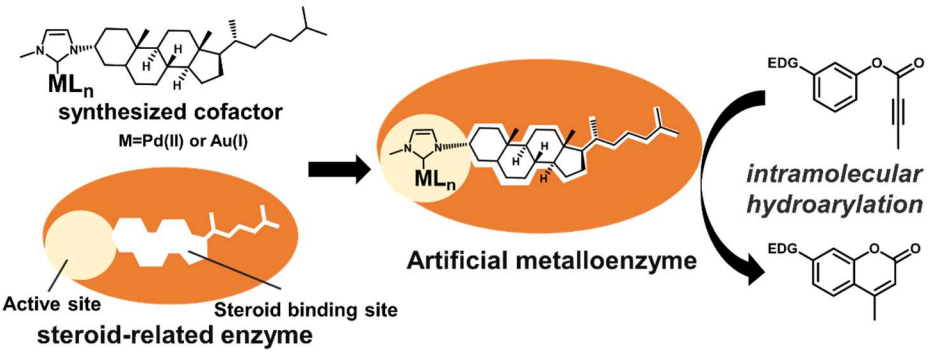


Fig. 1. Construction of steroid-related ArM and its target reaction

1) F. Schwizer, Y. Okamoto, T. Heinisch, Y. Gu, M. M. Pellizzoni, V. Lebrun, R. Reuter, V. Kö hler, J. C. Lewis, and T. R. Ward., *Chem. Rev.* 2018, *118*, 142–231

© The Chemical Society of Japan

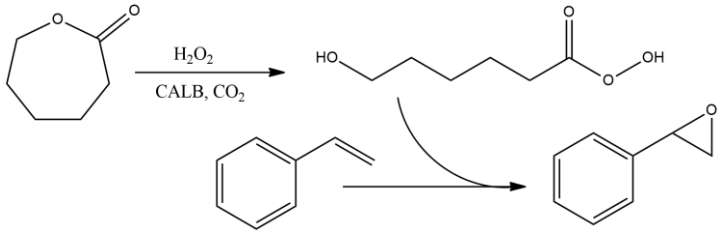
Pressurized Carbon Dioxide and its Role in Peracid Formation for Chemoenzymatic Epoxidation of Styrene using Immobilized *Candida antarctica* Lipase B

([1]*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa, 226-8501, Japan*) ○Fahmi Ihza Alghiffary,[1] Ryudai Uike, Kazuki Hayashi,[1] Tomoko Matsuda[1]

Keywords: *Candida antarctica* Lipase B; Epoxidation; Peracid; Carbon Dioxide

The current most viable method of epoxide synthesis is demonstrated by the Prilezhaev reaction. In that reaction, peracids are essential in the formation of epoxides from alkenes. However, conventional methods of epoxide synthesis involve the use of highly reactive and dangerous peracids such as *m*CPBA. An alternative method of performing the reaction is by *in situ* preparation of peracids derived from other compounds. Epoxides being one of the highly flexible functional groups in industry and research, drive the search for a more sustainable way of preparing peracids[1]. From another perspective, enzymes have attracted the attention of organic chemists in catalyzing otherwise difficult reactions. Besides an enzyme's ability to perform selective reactions, it is also an environmentally friendlier alternative to preform organic reactions. For example, a lipase isolated from a yeast *Candida antarctica*, specifically CALB, have shown great feasibility in many reactions. CALB has also demonstrated a unique promiscuity in which it can catalyze perhydrolysis when H_2O_2 is present in the reaction system[2]. This promiscuity enables an *in situ* preparation of peracids to react with alkenes and form epoxides.

In a previous research, carbon dioxide gas was used to expand the solvent in which this reaction occurs, thereby enabling the same or better results with less amount of solvent[3]. Epoxidation of styrene using ε-caprolactone as the peracid donor using CALB and H_2O_2 has been done and resulted in 99% yield in only 1 hour. On the other hand, results show that CO_2 does not only play a role in the expansion of the solvent, but also play an important role in peracid formation by dissolving into carbonic acid and reacting with H_2O_2 to form peroxycarbonate.



1) R. N. Re, J. C. Proessdorf, J. J. La Clair, M. Subileau, M. D. Burkart, *Org. Biomol. Chem*. **2019**, *17*, 9418. 2) F. Björkling, S. E. Godtfredsen, O. Kirk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1990**, *19*, 1301. 3) H. N. Hoang, Y. Nagashima, S. Mori, H. Kagechika, T. Matsuda, *Tetrahedron*. **2017**, *73*, 2984.

© The Chemical Society of Japan

核酸代謝酵素 PyNP によるヌクレオシドへのプリン類似体ベンゾイミダゾール化合物の導入

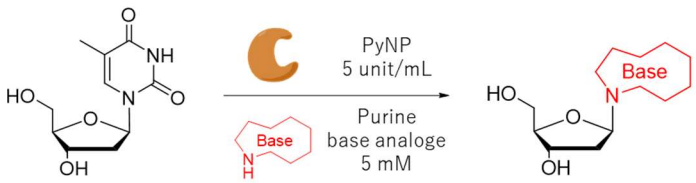
（芝浦工大院理工 [1]）○松坂理希・林田拓巳・幡野明彦

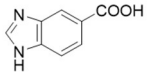
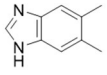
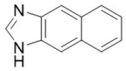
Introduction Effects of Benzimidazole as Pseudo Purine Base into Nucleoside Structure with Nucleoside Metabolic Enzyme PyNP (*Graduate School of Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology University*) Akihiko Hatano, ○Riki Matsusaka, Takumi Hayashida

With bioactivity, unnatural nucleoside is used as an antiviral agent and anticancer. However, organic synthesis of the unnatural nucleoside tends to be lower yields. Our laboratory has been considering a way to efficiently synthesize unnatural nucleosides based on a nucleic-acid metabolism enzyme. This study considered introducing various modified benzimidazole compounds, into the nucleoside structure.

Keywords : Pyrimidine nucleoside phosphorylase; Nucleoside Metabolic Enzyme; Unnatural nucleoside

非天然ヌクレオシドは、抗ウイルス剤や抗がん剤として広く使用されている。 しかし、非天然ヌクレオシドの合成は、多段階であり立体選択的な合成を伴うため、収率が低くなる。当研究室では、核酸代謝酵素を用いて非天然ヌクレオシドを効率的に合成する方法を検討してきた。本研究では、ピリミジンヌクレオシドホスホリラーゼ(PyNP)を用いて，本来は基質としては好ましくないと考えられるプリン塩基の基質特異性について検討した。その結果，様々な修飾ベンズイミダゾール化合物をヌクレオシド構造に導入することができたので報告する。



No.	Base	Conv.(Max)
1		69 %
2		100 %
3		99 %

© The Chemical Society of Japan

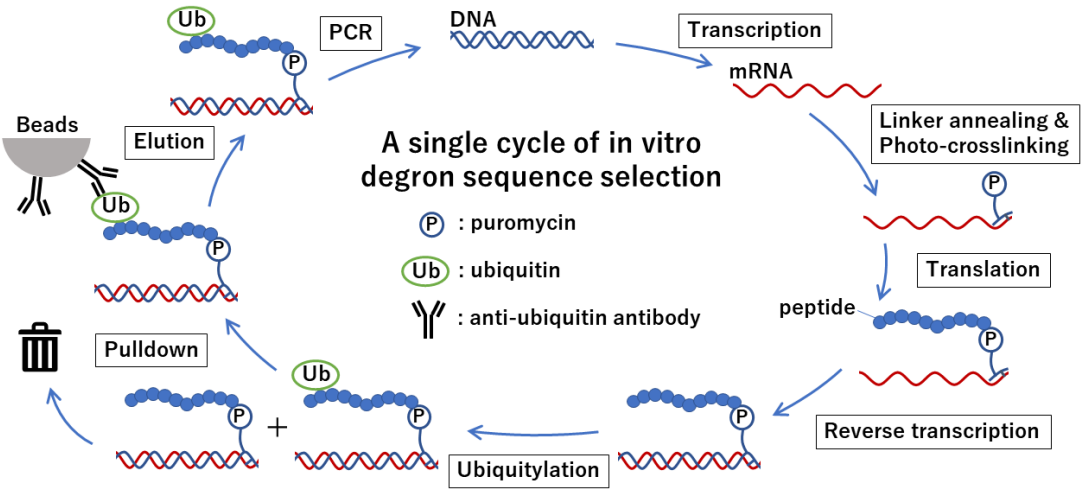
Development of a cDNA display method for discovery of substrate peptide sequences for E3 ligases

([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo;* [2]*Depertment of Chemistry, University of Alberta*) ○Keonhwa Ryu,[1] Takuya Terai,[1] Robert E. Campbell[1,2]

Keywords: cDNA display method, E3 ligase, degron, in vitro screening, substrate recognition

The cDNA display method is a technology to form covalent conjugates of peptides and their corresponding cDNA sequences.[1] In this technology, a special DNA linker containing puromycin is used to achieve covalent connection between a peptide and its cDNA. Randomized DNA libraries with molecular diversity on the order of $10^{13\text{-}14}$ can be converted to their corresponding peptide-cDNA conjugates in vitro and the obtained libraries can be used for in vitro binding-based screenings.[2]

Cells utilize ubiquitin as a posttranslational protein modifier to conduct various signals such as protein degradation signal via the proteasome system. E3 ubiquitin ligases recognize their specific substrate polypeptides, called degrons, and catalyze their ubiquitylation. More than 600 E3 ligases have been discovered but few of them are well characterized.[3] In this study, we aimed to construct a screening system which can identify the substrate peptide sequence of a target E3 from a randomized peptide-cDNA library. We are using the MDM2 E3 ligase, and its substrate, p53, as a model system. Briefly, the cDNA displayed substrate library is subjected to MDM2-catalyzed ubiquitylation. Then, ubiquitylated display molecules are pulled down with an anti-ubiquitin antibody (Figure). After several rounds of selection, the amplified substrate sequences are read out by the next-generation sequencing. So far, we have successfully validated the peptide-cDNA conjugate construction using the degron of p53 and we confirmed that the degron was properly ubiquitylation by MDM2.



[1] Y. Mochizuki, et al. *J. Biotechnol.* **2015**, *212*, 174-180.; J. Yamaguchi, et al. *Nucleic Acids Res.* **2009**, *37*(16), e108. [2] H. Anzai, et al. *ACS Med. Chem. Lett.* **2021**, *12*(9), 1427–1434.; T. Terai, et al. *ACS Omega* **2019**, *4*, 7378-7384. [3] M. Iconomou, et al. *Biochem. J.* **2016**, *473*, 4083-4101.

© The Chemical Society of Japan

ベンゾオキサボロール誘導体を用いた化学修飾による糖認識サイトを持つキモトリプシンの構築

（金沢工大[1]・石川高専[2]・摂南大[3]）○藤本 雄樹[1]・布川 雄貴[1]・鈴木 茂樹[1]・畔田 博文[2]・尾山 廣[3]・小野 慎[1]
([1]Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology, [2]Ishikawa National College of Technology, [3]Faculty of Science and Engineering, Setsunan University) ○Yuki Fujimoto,[1] Shigeki Suzuki,[1] Yuki Fukawa,[1] Hirofumi Kuroda,[2] Hiroshi Oyama,[3] Shin Ono,[1]

Benzoxaborole (Bob) has the property of selectively recognizing and binding cis diols such as galactose and mannose. At this conference last year, we reported a method for selectively introducing Bob into Lys175 near the active site of chymotrypsin using a peptide derivative of diphenylphosphonate. In this work, using a Bob derivative, chemical modification was performed to randomly introduce Bob into the Lys side chain existing on the surface of chymotrypsin. We will report the effect of the sugar recognition site on the obtained Bob-modified chymotrypsin by analyzing the Bob introduction site and examining the enzymatic chemical properties

Keywords : Benzoxaborole; Chymotrypsin; Phosphonate derivatives; Sugar recognizable function

当研究室では、ジフェニルホスホネート阻害剤を用いて、キモトリプシン (Csin) の活性部位周辺に存在する Lys175 へ部位選択的に化学修飾する方法を確立した[1,2]。この方法を用いて Lys175 へ機能性分子を導入して、キモトリプシンに新たな機能を付与することを試みている。

ベンゾキサボロール (benzoxaborole, Bob) は、ガラクトースやマンノースなどのシスジオールを選択的に認識して結合する特性を持っている。 昨年、ジフェニルホスホネートのペプチド誘導体 [Bob-NH-Glt-Glu(NHS)-Ala-Ala-(*RS*)-Phe^{P}(OPh)$_2$]を使用して、キモトリプシンの活性部位近くに存在する Lys175 に Bob が選択的に導入された Bob-Csin 複合体 (BobMCsin)を構築できることを報告した。そこで今回、BobMCsin に対する比較対象として、キモトリプシンの Lys 残基にランダムに Bob 誘導体が結合したランダム Bob (Bob^{r}MCsin,) を構築して、その酵素化学的性質や糖鎖との結合の様子などを比較検討することにした。ランダムな Bob の修飾には、Bob のアミノ誘導体をグルタリル化した後、N-ヒドロキシサクシンイミド活性エステルに導いた Bob 修飾分子 (Bob-NH-Glt-NHS) を用いた。Bob^{r}MCsin を調製するため、種々の反応条件や精製方法を検討し、さらに得られた Bob^{r}MCsin の酵素化学的性質を調べ、糖認識部位導入の影響を評価する。

1) S. Ono, J. Murai, T. Nakai, H. Kuroda, T, Yoshimura, H. Oyama, M. Umezaki, Chem.Lett, 42, 860-862 (2013)
2) S. Ono, T. Nakai, H. Kuroda, R. Miyataka, Y. Horino, H. Abe, M. Umezaki, H. Oyama, Biopolymer(PeptSci), 106, 521-530 (2016)

© The Chemical Society of Japan

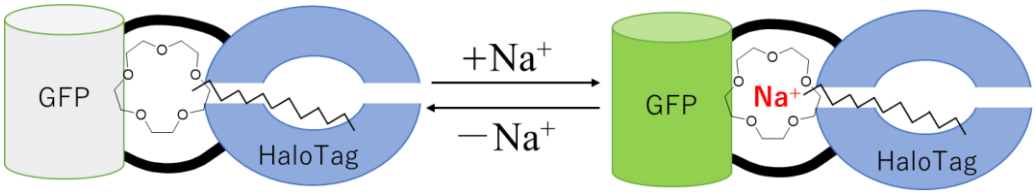
Development of a chemi-genetic fluorescent indicator for imaging of intracellular sodium ion concentration

([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo,* [2]*Department of Chemistry, The University of Alberta*) ○Shiori Takeuchi,[1] Wenchao Zhu,[1] Takuya Terai,[1] Robert E. Campbell[1,2]
Keywords: *Fluorescent Protein; HaloTag; Crown Ether; Sodium Ion*

Sodium ion concentration gradients inside and outside of cells play important roles in living organisms. Therefore the development of highly sensitive and non-invasive fluorescent Na^+ indicators is essential for understanding those biological phenomena. The most widely used intracellular sodium indicator now is SBFI, which was developed in the 1980s, and has the limitations of short excitation wavelength, low brightness, and cytotoxicity.[1] Recently, hybrids of polypeptides and synthetic molecules, called chemi-genetic molecules, are attracting attention as a new scaffold of fluorescent indicators.[2] However, there is no report of chemi-genetic indicators for Na^+.

In this study, we aim to develop a new fluorescent chemi-genetic indicator by combining green fluorescent protein (GFP) with a synthetic sodium chelator via HaloTag (a self-labeling protein reactive towards chloroalkanes).[3] By using GFP as a fluorescent moiety, we expect that the problems of excitation wavelength, quantum yield, and toxicity can be overcome. The structure of the indicator is as follows: a circular permutated GFP is inserted into the HaloTag protein, and a chloroalkane attached to a sodium-chelator (crown ether) is used to label the protein. When the sodium ion binds to the chelator, we expect it changes the chromophore environment of GFP and causes a fluorescence change (see Figure). We first synthesized a ligand by combining an amino crown ether and a chloroalkane terminated with a carboxylic acid. We then introduced random mutations into the HaloTag-GFP protein and measured their fluorescence response to Na^+ after incubation with the ligand. By repeating this cycle several times, we obtained an optimized protein that shows 30% fluorescence change to 100 mM [Na^+].

In future work, we will further improve the sensor performance by synthesizing a new organic molecule with higher affinity to Na^+ and also optimizing the protein by directed evolution, to develop an indicator suitable for intracellular Na^+ concentration (about 15 mM).



1) Minta, A, *The Journal of Biological Chemistry*, **1989**, *264*, 19449-10457. 2) a) Taguchi, R, *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2018**, *265*, 575-581. b) Deo, C, *Nature Chemical Biology*. **2021**, *17(6),* 718-723. 3)Los, G, *ACS Chemical Biology*. **2008**, *3(6)*, 373-382.

© The Chemical Society of Japan

核移行シグナルを修飾したペプチドを鋳型とするナノサイズのリボン型金結晶の合成と細胞内送達

（龍谷大学先端理工学部[1]・龍谷大学農学部[2]）○石田憲稔[1]・今井崇人[1]・山﨑正幸[2]・富﨑欣也[1]

Synthesis and Intracellular Delivery of Nano-Sized Ribbon-Shaped Gold Crystals Using Nuclear Localization Signal-Tethering Peptide as A Template ([1]*Department of Materials Chemistry,* [2]*Department of Food Sciences and Human Nutrition, Ryukoku University*) ○ Kazutoshi Ishida[1], Takahito Imai[1], Masayuki Yamasaki[2], Kin-ya Tomizaki[1]

The use of gold nanocrystals is promised to be a new treatment method in medical field because of their unique photothermal effect that involves absorption of near-infrared light and conversion of it into heat. So far, we have successfully synthesized ribbon-like gold nanocrystals inside a Cap-p peptide self-assembly. Therefore, we designed NLS-p that comprised of a sequence of nuclear localization signal (delived from SV40 T antigen) at the N-terminus of Cap-p to deliver gold nanocrystals with cells (Fig .1).

With increasing NLS-p contents, reduction at goldions by peptides was inhibited probably due to strongly cationic sequence of NLS-p binding to gold ions. Gold nanoribbons with 500 nm to length were synthesized with 1% NLS-p/Cap-p. Next, we attempted to synthesize gold nanocrystal inside HeLa cells and found that gold nanocrystals were distributed to mainly cell surface and partialy cytoplasm (Fig .2).

This work was supported in part by JSPS KAKENHI grant (no.jp20K05713).
Keywords ： Peptide; Drug Delivery System; Goldnanoribbon

金ナノ結晶は近赤外光を吸収し熱へ変換する特有のフォトサーマル効果の性質をもつことから、医療分野における新たな治療法として期待されている。本研究室では、自己集合化能を有する Cap-p ペプチドを用いることで試験管内でのリボン状の金ナノ結晶の合成に成功している[1)]。そこで本研究では、金ナノリボンの細胞内合成を指向し、Cap-p と SV40T 抗原由来の核移行シグナル NLS (Nucleus Localization Signal) を Cap-p の N 末端に修飾した NLS-p を集合体の鋳型として用いた (Fig. 1)。

Cap-p に対する NLS-p の割合を増加させたところ、NLS のカチオンによって金イオンの還元が阻害された。NLS-p を Cap-p に対し 1%の割合で混合したところ、500 nm 長の金ナノリボンが合成された。この反応をヒト子宮頸がん由来の HeLa 細胞存在下で行ったところ、細胞の表面への堆積と一部細胞質への取り込みが見られた (Fig .2)。

本研究の一部は、科研費 (基盤 C : 20K05713) の支援により実施された。

(a) Cap-p : Ac-AIAKA2NafKIA-NH_2

(b) NLS-p : Ac-PKKKRKVGGGAIAKA2NafKIA-NH_2

Fig. 1 Peptide sequence (2-Naf : 2-Naphtylalanine) (a) Cap-p (b) NLS-p

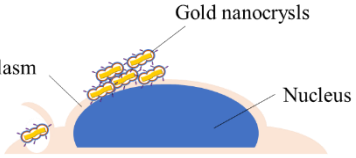


Fig. 2 Cell Localization Evaluation

1) K.-Y. Tomizaki, et. aL. *Langmuir* **2014**, *30*, 846−856.

© The Chemical Society of Japan

チタン-細胞間接着強化を指向したコラーゲンモデルペプチドの合成とチタン表面修飾

（龍谷大先端理工）○田中　駿・青井　芳史・富﨑　欣也

Synthesis and Titanium Surface Modification of A Collagen Model Peptide for Enhanced Titanium-Cell Adhesion (*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*)

○Shun Tanaka, Yoshifumi Aoi, Kin-ya Tomizaki

In recent years, the demand for implant therapy has increased due to the aging of the world population, and titanium has been recognized as a material for implants because of its high corrosion resistance and biocompatibility. However, the use of untreated titanium causes the risk of bacterial infection due to poor initial cell adhesion onto titanium surface. In this study, we designed and synthesized a collagen model peptide CMP-8 (Fig.1) with two different sequences of a titanium surface recognition sequence (HKH) [1] and a cell adhesion sequence (GFOGER) [2] into typical collagen sequence, which specifically binds to titanium and cell surface integrins, respectively. We also determined the secondary structure of CMP-8 and attempted modification of titanium surface with CMP-8.

Keywords : peptide; collagen; titanium

近年、世界的な高齢化によりインプラント療法の需要が増加しており、耐腐食性および生体適合性の観点から、インプラントの材料としてチタンが利用されている。しかし、未処理のチタンでは、初期細胞接着量が少ないことによる細菌感染のリスクが課題として挙げられる。そこで本研究では、チタンと特異的に結合するチタン表面認識配列 (HKH) [1] と、細胞表面のインテグリンと特異的に結合する細胞接着配列 (GFOGER) [2] の二種の配列を典型的なコラーゲン配列に組み込んだコラーゲンペプチド CMP-8 (Fig.1) を設計・合成し、水溶液中における二次構造評価及びチタン表面修飾を試みた。

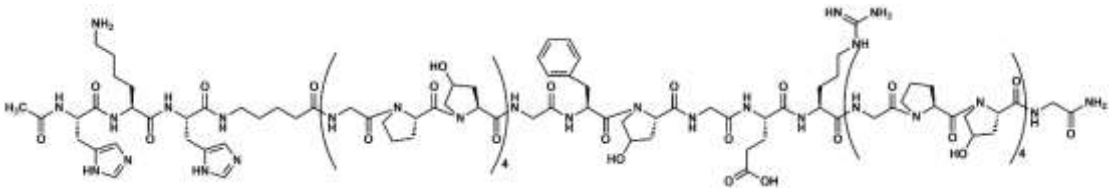


Fig.1. CMP-8 の構造

1) Kooh, X. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131* (31), pp 10992–10997.
2) Khew S. T. and Tong Y. W. *Biomacromolecules* **2007,** *8*, 3153-3161

© The Chemical Society of Japan

カルボキシ基を有するコラーゲンモデルペプチドの構造安定性とリン酸カルシウムの形成

（龍谷大先端理工）○竹村直記・富﨑欣也

Structural Stability of Collagen Model Peptides with Carboxy Groups and Formation of Calcium Phosphate (*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*) ○ Naoki Takemura, Kin-ya Tomizaki

Recently, hydroxyapatite (HA) has been used as a material for artificial bone. However, HA is known to take a long time for autologous bone replacement. Therefore, we hypothesized that coating HA with collagen, an organic material, would promote bone growth. However, there are many issues that need to be resolved, such as difficulties in controlling functions of natural collagen, risks of zoonotic diseases for terrestrial organisms, and low denaturation temperature for aquatic organisms. Therefore, we focused on synthesis of a collagen model peptide (CMP) to solve these problems. We also attempted to control the growth of HA by CMP with a negatively-charged amino acid residue. In this study, CMP with a carboxy group was synthesized to develop calcium ion responsive assembly. In addition, a control peptide without a carboxy group was also synthesized. The secondary structures of them were evaluated by CD spectroscopy and morphological observations were also carried out using AFM and SEM in the presence of calcium ions and in artificial body fluids.

Keywords : Peptide; Collagen; Calcium Phosphate

近年、ヒドロキシアパタイト（HA）を人工骨の材料として利用する試みが推進されている。しかし、HA は自家骨置換に長時間を要することが知られている。そこで、有機物であるコラーゲンを用いて HA を被覆することによって骨の成長が促進されると考えられる。しかし、天然のコラーゲン利用では一般的に機能制御が困難であること、陸生生物由来の人獣共通感染症のリスク低減や水生生物由来の低い変性温度の改善など解決すべき課題は多い。そこで、コラーゲンモデルペプチド（CMP）を合成し、これらの課題を解決しようと考えた。具体的には、CMP は機能制御が容易であることから負の電荷をもたせて HA の成長を制御することを試みた。本研究では、カルシウムイオンに応答することを期待して配列中にカルボキシ基を有する CMP および対照ペプチドとしてカルボキシ基をもたない CMP の合成を行った。CD スペクトル測定によって二次構造評価を行い、AFM および SEM を用いてカルシウムイオン存在下ならびに人工体液中における生成物の形態観察を行った。

© The Chemical Society of Japan

アポリポタンパク質 (apo A-1)を用いたプロドラッグナノ粒子の表面修飾による分散安定性の向上

(東北大多元研[1]・コンポン研究所[2]・富山県大[3]) ○程 偉[1]・中辻 博貴[2]・小関 良卓[1]・Anh DAO[1]・鈴木 龍樹[1]・村上 達也[3]・笠井 均[1]

Surface modification of nanoprodrugs by coating apolipoprotein (apo A-1) to improve dispersion stability (*IMRM, Tohoku Univ.*[1], *Genesis Research Institute*[2], *Toyama Prefectural Univ.*[3]) ○Wei Cheng[1], Hirotaka Nakatsuji[2], Yoshitaka Koseki[1], Anh Thi Ngoc DAO[1], Ryuju Suzuki[1], Tatsuya Murakami[3], Hitoshi Kasai[1]

Nanoparticle-based drug delivery systems (DDSs) were actively researched because of their superior blood retention and cancer accumulation properties. Our laboratory has reported carrier-free prodrug nanoparticles (NPDs) prepared exclusively from anticancer drugs, including SN-38, by the reprecipitation method. They can avoid side effects of the drug carriers and have high drug loading rates compared to conventional nanodrugs. However, they need precise control of their hydrolysis rate and dispersion stability in physiological conditions. It is reported that Apolipoprotein A-1 (apoA-1), a component of high-density lipoprotein which is a kind of nanoparticles in the human body, can enhance the dispersion stability of nanoparticles in physiological conditions via surface modification[1]. In this study, we evaluated the stability of surface modificated NPDs (SN38) with apo A-1. As a result, the NPDs modificated with apo A-I showed higher dispersion stability than the NPDs without modification after 1 week.

Keywords: nanoparticle; nanoprodrug; apolipoprotein

ナノ粒子を用いたドラッグデリバリーシステム（DDS）は、血中滞留性やがん集積性に優れるという利点がある。当研究室では、再沈法により抗がん剤のみからナノ粒子を作製することで、ドラッグキャリアを必要とせず、また高い薬物担持率を持つプロドラッグナノ粒子（NPDs）を報告している。しかし、未だ生体内での加水分解安定性や分散安定性の制御に課題がある。生体内にナノ粒子として存在する高密度リポタンパク質の成分であるアポリポタンパク質（apo A-1）はナノ粒子表面を修飾することで安定性を向上できることが報告されている[1]。本研究では、再沈法で作製した抗がん剤 SN-38 の NPDs を apo A-1 で表面修飾することで、ナノ粒子の分散安定性への寄与を評価した。その結果、ナノ粒子が 1 週間後も分散安定性を保つことを確認した。

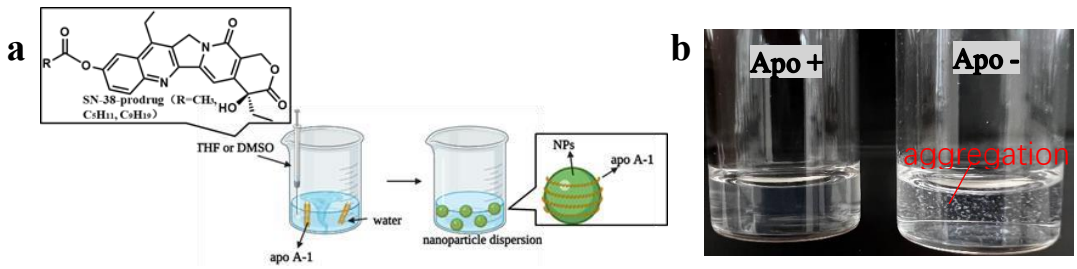


Fig. 1 a) Schematic illustration of coating NPDs by apo A-1; b) Photo images of water dispersed SN-38-C_6 NPs

1) Mesoscopic Metal Nanoparticles Doubly Functionalized with Natural and Engineered Lipidic Dispersants for Therapeutic, Tatsuya Murakami, Hirotaka Nakatsuji,et al., *ACS Nano,* **2014**, 7370.

© The Chemical Society of Japan

ピペラジン誘導体と HaloTag-緑色蛍光タンパク質(GFP)融合タンパク質を用いた二酸化炭素検出蛍光バイオセンサーの開発

（東大院理[1]・Alberta 大院理[2]）○柳町 拓海[1]・Kelvin Tsao[1]・Wenchao Zhu[1]・寺井 琢也[1]・Robert E. Campbell[1,2]

Development of a fluorescent chemi-genetic biosensor for carbon dioxide using piperazine as a sensing moiety

([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo,* [2]*Graduate School of Science, University of Alberta*) ○Takumi Yanagimachi[1], Kelvin Tsao[1], Wenchao Zhu[1], Takuya Terai[1], Robert E. Campbell[1,2]

Many organisms have been observed to concentrate, sense, and use carbon dioxide (CO_2), which is a prevalent atmospheric gas molecule of increasing importance in today's climate. One chemically-reasonable mechanism by which biological systems may sense and interact with CO_2 is via carboxylation of lysine amine acid residues as a form of post translational covalent protein modification[1]. Therefore, a tool to visualize CO_2 in cells would be beneficial. Here, we report progress towards a chemi-genetic fluorescent CO_2 sensor based on a combination of green fluorescent protein (GFP), HaloTag[2], and a piperazine that is known to reversibly bind to CO_2 covalently[3]. HaloTag anchors the CO_2-capturing piperazine near the GFP chromophore to induce a CO_2-dependent fluorescence change (Figure 1). So far, we have identified variants that exhibit only modest fluorescence responses when incubated with CO_2/HCO_3^-, but ^{13}C NMR analysis has confirmed that the piperazine ligand does indeed bind to $^{13}CO_2$ upon incubation with $NaH^{13}CO_3$. Accordingly, further efforts will be directed towards improving the CO_2-dependent response of the sensor prototype using protein engineering.

Keywords: Chemi-genetic Biosensor; Fluorescence; Proteins; Carbon Dioxide

二酸化炭素(CO_2)は生物学的に重要な分子であり、最近の研究ではタンパク質への翻訳後修飾によりシグナル伝達にも関与することが示唆されている[1]。そのため CO_2 を標的とした細胞イメージング用の蛍光センサーは生物学的に有用である一方で、そのようなセンサーの開発は未だに達成されていない。本研究では、緑光蛍光タンパク質(GFP)を導入した HaloTag(クロロアルカンを持つリガンドと共有結合する改変酵素タグ[2])と、CO_2 と可逆的に共有結合することが知られているピペラジン[3]を導入した HaloTag リガンドとを組み合わせた化学遺伝子(Chemi-genetic)センサーの開発を目指している(Figure 1)。これまでに、変化の程度は小さいながらもリガンド依存的に CO_2/HCO_3^-存在下で蛍光上昇を示す変異体を同定した。また、ピペラジン誘導体リガンドを $NaH^{13}CO_3$ 溶液下で反応させることで、^{13}C NMR によりリガンドが CO_2 に対する結合性を持つことを確認した。現在は、タンパク質の改変による CO_2 応答性の改善を目指して研究を進めている。

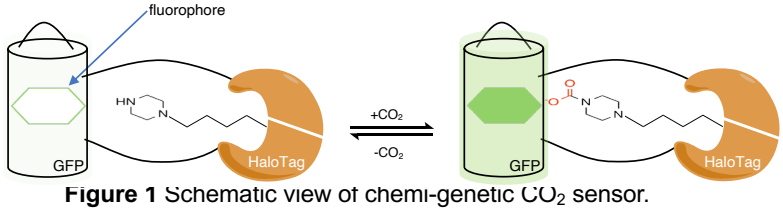


Figure 1 Schematic view of chemi-genetic CO_2 sensor.

1) Chen, Y *et al*. *Science.* **2000**, *289* (5479), 625–628.
2) Los, G. V *et al*. *ACS Chem. Biol.* **2008**, *3* (6), 373–382.
3) Bishnoi, S *et al*. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, *55* (22), 5531–5543.

© The Chemical Society of Japan

細胞内遺伝子送達を指向したDNA-ペプチド複合体の合成

(龍谷大先端理工[1]・龍谷大農[2])
○藤澤 梨花[1]、山﨑 正幸[2]、富﨑 欣也[1]

Synthesis of DNA-peptide complex for intracellular gene delivery

(Department of Materials Chemistry, Ryukoku University[1], Department of Food Science and Human Nutrition, Ryukoku University[2])
○FUJISAWA Rika[1], YAMASAKI Masayuki[2], TOMIZAKI Kin-ya[1]

Drugs are foreign substances to biological systems, causing severe side effects and rapid degradation / absorption by the body. Therefore, drug delivery systems (DDS), which enable the control of drug accommodation and distribution processes in order to improve the efficacy and safety of drugs, have been attracting attention. Particularly, gene therapy is used to repair and correct DNA defects of abnormal genes in cancer cells and induce suicide (apoptosis).

In this study, we focused on a self-assembling peptide (Cap-p) that forms disc-like aggregates and designed and synthesized three different signal peptides, a nuclear transfer signal peptide (NLS-p), a membrane-permeable octaarginine peptide (R8-p), and an HIV-1-derived TAT sequence peptide (TAT-p) were joined to the N-terminus of Cap-p, respectively. As a model for nucleic acid medicine, we prepared peptide and double-stranded DNA (dsDNA) complexes and examined their potential in intracellular delivery of nucleic acids.

Keywords :Peptide ; Drug Delivery ; Self-Assembly ; Nucleic Acid

薬物は生体システムによって異物であることから、副作用を引き起こしたり、生体内で速やかに分解・吸収される。そこで、薬物の効能をより安全に効率的に発揮させるために薬物投与過程の制御を可能にしたドラッグデリバリーシステム (DDS) が注目を集めている。特に、遺伝子治療ではガン細胞等が有する異常な遺伝子の欠陥を修復・修正することや自死 (アポトーシス) を誘導する治療法として期待されている。

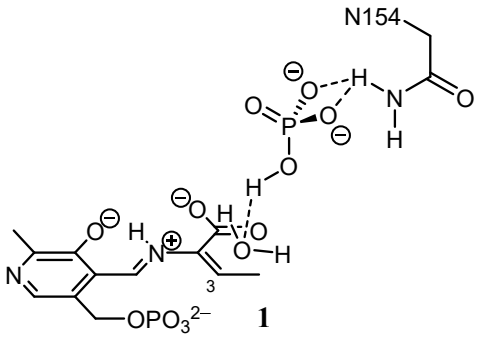
本研究では、ディスク型集合体を形成するペプチド (Cap-p) の自己集合化能に着目し、Cap-pのN末端に細胞核移行性を有する核移行シグナルペプチド (NLS-p)、膜透過性を有するオクタアルギニンペプチド (R8-p) およびHIV-1由来のTAT配列ペプチド (TAT-p) をそれぞれ連結した3つのペプチドを設計・合成した。そして、核酸医薬モデルとして、それらペプチドと二本鎖DNA (dsDNA) を複合化し、核酸の細胞内送達の評価を行った。

© The Chemical Society of Japan

Role of the catalytic phosphate ion in threonine synthase as revealed by molecular dynamic simulation

([1]*Departments of Chemistry*[1] *and Biochemistry*[2]*, Osaka Medical and Pharmaceutical University*)
Yasuhiro Machida[1], Takeshi Murakawa[2], ○Hideyuki Hayashi[1]
Keywords: product-assisted catalysis, phosphate ion, threonine synthase, pyridoxal 5′-phosphate, molecular dynamics

Threonine synthase, a pyridoxal 5′-phosphate-dependent enzyme, undergoes product-assisted catalysis, in which the phosphate ion released from the substrate *O*-phosphohomoserine remains at the active site and acts as a catalyst in the subsequent reaction steps[1)]. The phosphate ion directs a water molecule to attack the (*E*)-2-aminobut-2-enoate–coenzyme intermediate (**1**) to form the L-threonine–coenzyme intermediate[2)3)]. Without the phosphate ion, (*E*)-2-aminobut-2-enoate is released from **1** and hydrolyzed to 2-oxobutanoate as a side reaction. Thus, the phosphate ion is crucial for the reaction specificity of this enzyme. The phosphate ion is held by T88, N154, S155, R160, and N188, through hydrogen bonds and ionic interactions. In order to know the role of these residues, mutant enzymes in which these residues were replaced by Ala were investigated for their catalytic abilities and X-ray structures. R160A showed complete absence of the catalytic ability and distorted orientation of the phosphate ion, indicating the crucial role of this residue for the proper positioning of the phosphate ion. N154A, on the other hand, maintained the position and orientation of the phosphate ion essentially identical to the wild-type and other mutant enzymes, but its reaction specificity was reduced to 50%, that is, the enzyme catalyzed non-specifically the normal and side reactions. As the static structure was unable to explain the peculiar catalytic feature of N194A, we performed molecular dynamic simulations on the reaction intermediate **1** in the wild-type and mutant enzymes. The results showed that N194 makes hydrogen bonds to the two O atoms of the phosphate ion, thereby enabling the phosphate ion to position the nucleophile water molecule near C3 of **1** (Figure). In this way, we can see that the dynamic orientation of the phosphate ion, supported by N194, is important for the product-assisted catalysis.



1

1) Murakawa, T., Machida, Y., and Hayashi, H. (2011) *J. Biol. Chem.* **286**, 2774
2) Shoji, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4525
3) Ujiie, Y., et al. *J. Phys. Chem. B.* **121**, 5536

© The Chemical Society of Japan

ダイナクチン p150^{Glued} と微小管との複合体に関する構造研究

蛋白研-蛋白質結晶学研究室　　道本　優

【緒言】ヒトをはじめとした地球上の生命体では細胞内外で様々な蛋白質が協調的に、そして正常に機能を発現することでその生命活動を維持している。真核細胞内には協調性を示す蛋白質として、ダイニンという ATP 駆動型モーター蛋白質と細胞骨格を形成する蛋白質超分子ポリマーである微小管が存在している。ダイニンは細胞内でエンドソームやミトコンドリアをはじめとした様々な輸送荷物を引き連れ微小管上に結合し、細胞膜側から細胞質方向へ一方向に物質輸送を行う。このダイニンは単体でこの物質輸送を達成しているのではなく、多くの調節因子による助けを受け正常に機能を発現することが知られている。その調節因子の中でも大きな役割を果たすダイナクチンという超分子複合体が存在する。ダイナクチンは複数のアクチン関連蛋白質と付随する蛋白質で構成される本体と、コイルドコイルや付随するサブドメインから構成される腕のような構造を持つ p150^{Glued} ドメインから成立している[1]。ダイナクチンがダイニンと結合した後に p150^{Glued} の先端に位置する CAP-Gly サブドメインが微小管と結合することにより、ダイナクチンがダイニンを微小管にリクルートすると考えられている。そしてこの過程がダイニンの正常な機能の発現に重要な役割を果たしていると考えられている。しかし、現在この仮説は断片的な構造情報からの推察に留まっており、p150^{Glued} と微小管との結合によりどのような構造変化を起こすかについて詳細は十分に理解されていない[2]。

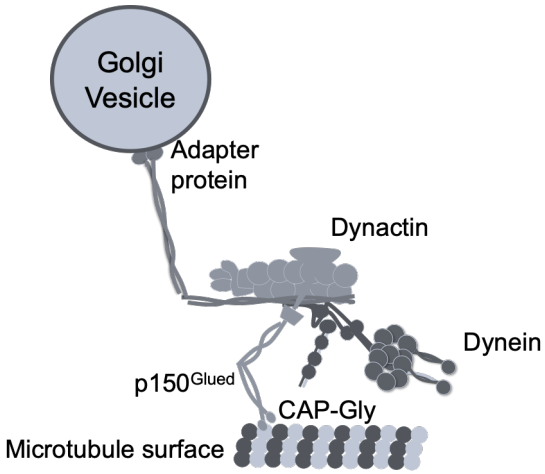


図 1. 微小管とダイニン及び調節因子の複合状態の模式図

【結果と考察】本研究では構造解析実験、解離定数測定に先立ち、まず CAP-Gly と微小管モノマーTubulin について精製条件の検討を行い安定的な精製を実現した。得られた CAP-Gly 及び微小管の相互作用を定量的に議論するため、Tubulin を単体状態で固定化する Tubulin-DARPin 複合体を作成し、解離定数測定により CAP-Gly の機能評価を行った。更に Taxol 添加により重合状態で安定化した微小管と CAP-Gly を混合することで溶液中において安定な複合体を調製し、電子顕微鏡グリッドを作成して Titan Krios 300kV クライオ電子顕微鏡により画像データセットを取得した。これらの画像データから単粒子解析を行い、密度マップから微小管単体と複合体の立体構造を解析した。両者の比較から構造学的な構造機能相関について議論した。

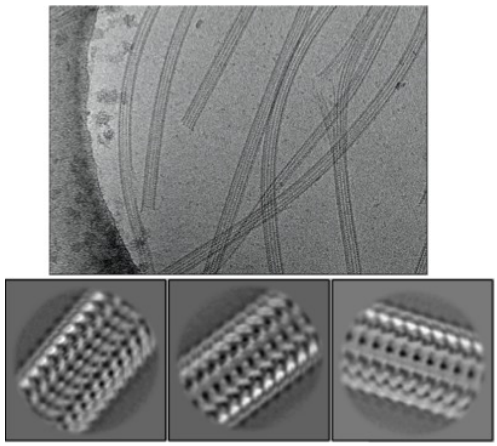


図 2 CAP-Gly-MT のクライオ電子顕微鏡写真(上)と 2D-class 平均イメージ図(下)

【参考文献】(1) Carter, A. P. *et al.*, *The EMBO J.*, 40, e106164 (2021). (2) Polenova, T. *et al.*, *Biophysical J.*, *117*, 938-949 (2019).

© The Chemical Society of Japan

ミトコンドリア局在シグナル含有ペプチドの細胞毒性評価

（龍谷大先端理工[1],龍谷大農[2]）○岸根克弥[1]、今井崇人[1]、山﨑正幸[2]、富﨑欣也[1]

Cytotoxicity of Peptides Conjugated with a Mitochondria Targeting Signal Peptide and a Drug Carrier Peptide

(Department of Materials Chemistry, Ryukoku University[1], Department of Food Science and Human Nutrition, Ryukoku University[2]) ○KISHINE Katsuya[1], IMAI Takahito[1], YAMASAKI, Masayuki[2], TOMIZAKI, Kin-ya[1]

Drug Delivery System (DDS) is promised to apply to gene therapy by improving main effects and reducing side effects by optimizing release, absorption, and distribution of drugs. In recent years, DDS targeting mitochondria to overcome multiple drug resistance of cancer cells is gathering great attentions. Mitochondria localization signal peptide (MTS) derived from the N-terminal sequence of aldehyde dehydrogenase (ALDH) was conjugated with a drug carrier peptide for mitochondoria targeted drug delivery. In this study, we synthesized MTS-conjugated drug carriers and examined their cytotoxicity.

Keywords : Peptide; Mitochondoria

生体システムにとって異物である薬物は、体内で吸収・分解されたり、副作用を引き起こしたりする。そこで、必要最低限の薬物を、必要な場所に必要な時に到達させるドラッグデリバリーシステム（DDS）技術が注目を浴びている。DDS は、放出制御・吸収改善・標的指向化といった薬物投与の最適化により効果の増強や副作用の軽減につながる。近年、ミトコンドリア標的化により薬物耐性を克服することを目的としたドラッグデリバリーシステムの構築が注目を浴びている。本研究では、ミトコンドリア局在シグナル(MTS)であることが知られているアルデヒド脱水素酵素(ALDH)の N 末端配列(MTS)と親水性と疎水性を交互に配置した薬剤キャリアペプチド(Cap-p)を連結した新規キャリアペプチドを設計・合成し、ミトコンドリアへの物質送達を指向したキャリアペプチドの細胞毒性評価を行った。

© The Chemical Society of Japan

弱い相互作用の解析を目指したタンパク質とリガンド分子の自己集合球状錯体への共包接

（東大院工[1]・分子研[2]）○田所 美璃[1]・中間 貴寛[1]・藤田 誠[1,2]

Co-encapsulation of proteins and ligands within a self-assembled cage for the structural analysis of weak interactions ([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo,* [2]*Institute for Molecular Science*) ○Miri Tadokoro[1], Takahiro Nakama[1], Makoto Fujita[1,2]

Ligands that weakly bind to proteins play a crucial role in a living system, but the structural analysis for the weak transient interactions has not yet developed. We have encapsulated a protein in an $M_{12}L_{24}$ spherical complex that self-assembles from Pd^{2+} ions and bis(pyridine) ligands and examined the activity control and structure analysis of the encapsulated protein.[1,2)] In this study, we investigated a method to co-encapsulate proteins and ligands within an $M_{12}L_{24}$ complex aiming to analyze the weak interactions (Fig. 1). We expected that the encapsulation would induce a weak protein–ligand interaction, thus affording the structure information. We focused on protein–sugar interactions and synthesized bis(pyridine) ligands conjugated with a sugar chain (e.g. ligand **2**) by reductive amination. A protein and sugar were encapsulated in the cage through the condensation of a protein with ligand **1**[2)] and the subsequent self-assembly with Pd^{2+} ions and a sugar-bearing ligand. The co-encapsulation was analyzed by measuring the diffusion coefficients of the $M_{12}L_{24}$, protein, and sugar with ^{1}H DOSY NMR.

Keywords: protein encapsulation; ligand; self-assembly; weak interaction; protein structure analysis

リガンド分子は、タンパク質に過渡的に弱く結合するものも生体内で重要な役割を果たすが、その弱い相互作用を構造的に解明する手段は未開拓である。当研究室では、配位子と Pd^{2+}イオンの自己集合で形成する $M_{12}L_{24}$ 球状錯体にタンパク質を包接し、タンパク質の性質制御・構造解析を試みてきた[1,2)]。本研究では、弱いタンパク質―リガンド相互作用の解析を目指し、$M_{12}L_{24}$ 錯体にタンパク質とリガンドを共包接する手法を検討した(Fig. 1)。錯体内に閉じ込めて弱い相互作用を誘起することで、その構造情報が得られると期待した。タンパク質―糖相互作用に着目し、配位子 **2** をはじめ、還元的アミノ化により糖鎖を縮合した配位子を合成した。配位子 **1** とタンパク質を縮合し[2)]、糖鎖接合配位子、Pd^{2+}と共に $M_{12}L_{24}$ 錯体を構築することで共包接を試みた。^{1}H DOSY NMR で球状錯体、タンパク質、糖鎖の拡散係数を算出し共包接を評価した。

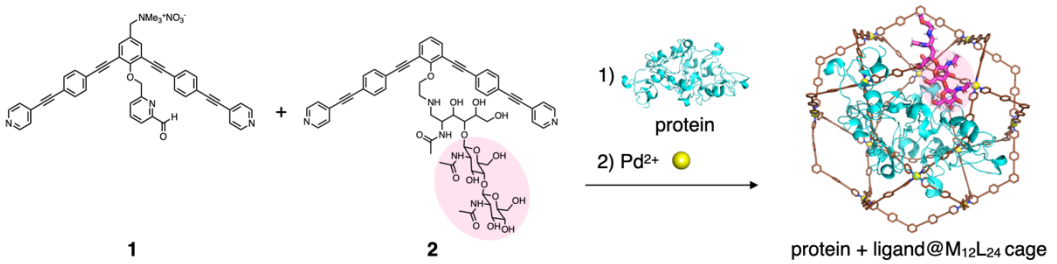


Fig. 1 Co-encapsulation of a protein and a sugar ligand into an $M_{12}L_{24}$ spherical complex.

1) D. Fujita *et al.*, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1093. 2) D. Fujita *et al.*, *Chem* **2021**, *7*, 2672–2683.

© The Chemical Society of Japan

[FeFe]ヒドロゲナーゼの電子伝達経路の構造学的研究

(奈良先端大[1]・ヨーク大[2]・マックスプランク研[3]) ○緒方 英明[1]・Chris Furlan[2]・Nipa Chongdar[3]・Pooja Gupta[2]・Wolfgang Lubitz[3]・James N Blaza[2]・James A Birrell[3]

Structural analysis of an electron bifurcating [FeFe] hydrogenase ([1]*Nara Institute of Science and Technology*, [2]*The University of York*, [3]*Max Planck Institute for Chemical Energy Conversion*) ○Hideaki Ogata,[1] Chris Furlan,[2] Nipa Chongdar,[3] Pooja Gupta,[2] Wolfgang Lubitz,[3] James N Blaza,[2] James A Birrell[3]

Hydrogenases are metalloenzyme and catalyze the reversible proton reduction. These enzymes are divided into three groups depending on the metal composition of the active site, [NiFe], [FeFe] and [Fe] hydrogenases. Furthermore, [FeFe] hydrogenases are classified into three subgroups, (1) prototypical (catalytic) and electron-bifurcating type, (2) ancestral, and (3) sensory type. We have cloned the electron-bifurcating [FeFe] hydrogenase from hyperthermophilic bacterium *Thermotoga maritima* and overexpressed it in *Escherichia coli*. An electron-bifurcating [FeFe] hydrogenase is composed of three subunits, containing the diiron active site and the Fe-S clusters. The active site of the enzyme was artificially reconstituted with the diiron synthetic precursor. The artificially maturated [FeFe] hydrogenase showed the catalytic activity comparable to the wild type enzyme. We characterized the several oxidation states of the active site of the enzyme by FT-IR spectroscopy and EPR spectroscopy[1]. We determined the cryo-electron microscopy structure and revealed the novel electron transfer pathways.

Keywords : Hydrogenase; Cryo-electron microscopy; Metalloenzyme; Electron transfer

[FeFe]ヒドロゲナーゼは、分子状水素を合成または分解する反応を触媒する金属酵素である。この[FeFe]ヒドロゲナーゼは、3 つのグループに分類される : 1)　触媒型と電子伝達分岐型、2) 祖先型と 3) センサー型。本研究では超好熱菌 *Thermotoga maritima* 由来の“電子伝達分岐型[FeFe]ヒドロゲナーゼ”（HydABC）の反応機構を明らかにするために立体構造の決定を行った。電子伝達分岐型[FeFe]ヒドロゲナーゼは、H クラスターと呼ばれる二核鉄錯体活性中心や鉄硫黄クラスターを持つ 3 つのサブユニットから構成される。電気化学的赤外分光法により活性中心は 2 つの酸化還元状態を取ることが分かった[1]。もっとも酸化された状態では、活性中心は Fe(I)Fe(II)と 2 価の鉄硫黄クラスターであった。この状態から 1 電子還元されると 2 核鉄錯体が還元され、鉄硫黄クラスターは 2 価のままであることが分かった。クライオ電子顕微鏡法によって電子伝達分岐型[FeFe]ヒドロゲナーゼの立体構造を決定した結果、4 プロトマーで構成される複合体の複雑な電子伝達経路が明らかとなった。

1) Spectroscopic and biochemical insight into an electron bifurcating [FeFe] hydrogenase. N. Chongdar, K. Pawlak, O. Rüdiger, E. J. Reijerse, P. Rodríguez-Maciá, W. Lubitz, J. A. Birrell, H. Ogata, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2020**, *25*, 135.

© The Chemical Society of Japan

・レーザーマイクロダイセクション装置によるがん細胞特異的に見られる核内封入体構成成分としての液滴オルガネラの単離

(芝浦工大院理工[1]・セントラル硝子株式会社 湘南研究センター[2]) ○水口 海[1]・幡野 明彦[1]・八谷 如美[2]

Isolation of Droplet Organelle as Components of Nuclear Inclusion Bodies in Cancer Cell using Advanced-Laser Micro Dissection System ([1] Graduate School of Materials Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology, [2] Central Glass Co., Ltd. Shonan Research Center) ○Kai Mizuguchi,[1] Akihiko Hatano,[1] Naomi Hachiya[2]

Nuclear Body (NB) of the nuclear components of mammalian cells is composed of a droplet structure containing proteins and RNA. Sam68 (SNB) exists as NB which is observed around the nucleus region, however it was very difficult to isolate and identify. Because the SNB of the droplet organelle without a membrane is very unstable. The purpose of this study is to isolate SNB using an Advanced Laser Micro Dissection (ALMD) system which Sam68-Venus-Stable/HeLa stable expression cell line uses which device can surgically cut the cells and extract with SNB in the cell by specific glass capillary, and then we try to identify the components of SNB. *Keywords : Sam68-Venus-Stable/HeLa; Sam68 (SNB); Advanced Laser Micro Dissection (ALMD) system; glass capillary,*

哺乳類の核の構成成分である Nuclear Body (NB)は，蛋白質と RNA を含む液滴構造を有している。核周辺領域にて観察される NB として Sam68NB (SNB)が存在するが，膜のない液滴オルガネラの SNB は不安定なため単離同定が困難であった。本研究は，SNB を常時安定発現している Sam68-Venus-Stable/HeLa 細胞株を材料に，改良型レーザーマイクロダイセクション (ALMD)装置にて SNB を外科的に単離し，ガラスキャピラリーにて回収して構成成分を同定することを目的とした。

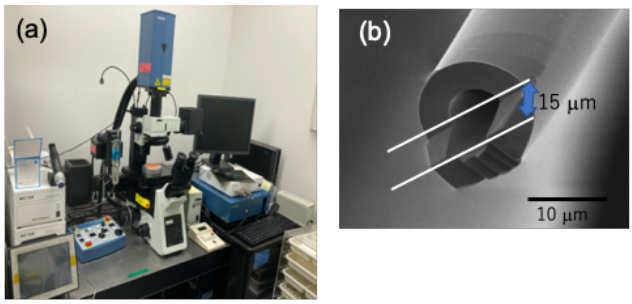


Fig (a) The Advanced Laser microDissecion device with Epi-illumination fluorescence microscope and Laser system
Fig (b) The Glass capillary was processed by SEM

© The Chemical Society of Japan

日本脳炎ウイルスに対する感染阻害剤効果を持つ不飽和ウロン酸誘導体あるいは硫酸化グルクロン酸誘導体の合成

(愛知教育大学[1]・会津大学短期大学部[2]・JRA 競走馬総合研究所[3]) ○佐藤 康太[1]・近藤 嶺皇[1]・清水 風月[1]・左 一八[2]・根本 学[3]・山中 隆史[3]・中野 博文[1]

Synthesis of unsaturated uronate or sulfated glucuronate derivatives with inhibitory activity against Japanese encephalitis virus infection ([1]*Aichi University of Education,* [2]*Junior College Division, University of Aizu,* [3]*Equine Research Institute, Japan Racing Association)* ○Kota Sato,[1] Reo Kondo,[1] Fuzuki Shimizu,[1] Kazuya Hidari,[2] Manabu Nemoto,[3] Takashi Yamanaka,[3] Hirofumi Nakano[1]

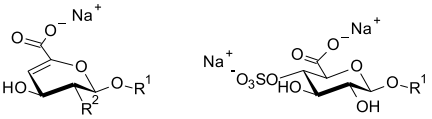
Japanese encephalitis virus (JEV) is a member of the genus *Flaviviridae* and has been reported to be infected in Asian countries and the Oceania region. To date, no specific treatment has been developed, and vaccination is the most effective prevention method. Artificial low-molecular-weight sugar derivatives having thermal stability and effective JEV infection inhibitory effect can be expected to greatly contribute to a the control of infectious diseases in such the areas.

Chondroitin sulfate E is known to have an infection inhibitory activity against JEV. In our laboratory, we had been focused on the *N*-acetylgalactosamine unit and reported that 4,6-disulfuric acid has the inhibitory activity. In this study, we focused on the glucuronic acid unit, and investigated efficient synthetic methods and the inhibitory activity for uronate derivatives that had a double bond between the C-4,5 positions having -OH or -NHAc group at the C-2 position, or for 4-sulfated glucuronate derivatives.

Keywords : Japanese encephalitis virus; Uronate; Inhibitor

日本脳炎ウイルス（JEV）は、フラビウイルス属の一種であり、アジア諸国やオセアニア地域において感染が報告されている。現在までに特異的な治療法は開発されておらず、ワクチンの接種による予防が最も効果的な方法となっている。安定かつ有効な JEV 感染阻害効果を有する人工低分子糖誘導体は、このような地域における感染症の制圧に大きく寄与することが期待できる。

コンドロイチン硫酸Ｅは JEV に対し感染阻害効果を示すことが知られている。当研究室では *N*-アセチルガラクトサミン部に注目し、4,6-二硫酸が感染阻害効果を持つことを報告した [1)]。本研究ではグルクロン酸部に注目し、C-4,5 位間に二重結合をもち、C-2 位に-OH 基をもつウロン酸誘導体や-NHAc 基をもつウロン酸誘導体 **1**、あるいは 4 位に硫酸基を持つグルクロン酸誘導体 **2** の合成法の確立と阻害効果についての検討を行った。



1 (R^2 = OH, NHAc)　　2

1) Sakuragi, M.; Suzuki, R.; Hidari, K. I. P. J.; Yamanaka, T.; Nakano, H. *Pure and Appl. Chem.* **2017**, *89,* 1251.

© The Chemical Society of Japan

巨大生体高分子の高効率封入を可能にする光応答性膜変形技術と *in vivo* ファージディスプレイ法への応用

（東農工大院工[1]、慶大理工[2]、東大院工[3]、KISTEC[4]）○内田紀之[1]・笠勇之助[1]・松原輝彦[2]・佐藤智典[2]・安楽泰孝[3]・村岡貴博[1,4]

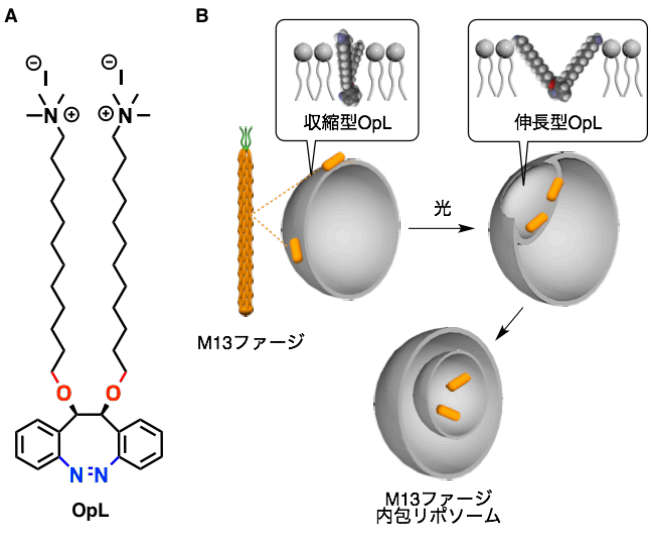
Photoresponsive Membrane Deformation for Highly Efficient Encapsulation of Huge Biomacromolecules and Its Application to *in vivo* Phage Display Method

([1]*Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2]*Keio University*, [3]*The University of Tokyo*, [4]*KISTEC*)
○ Noriyuki Uchida[1], Ryu Yunosuke[1], Matsubara Teruhiko[2], Sato Toshinori[2], Anraku Yasutaka[3], Muraoka Takahiro[1,4]

Endocytosis is a membrane deformation phenomenon that allows the direct uptake of solutions containing macromolecules. In this study, we designed a light-responsive membrane stretching molecular machine and found that an endocytosis of phospholipid vesicles containing the molecular machine, was induced. Furthermore, we successfully incorporated micro-meter scale M13 bacteriophage into the vesicles by the endocytosis by which *in vivo* stability of M13 phage in blood vessels was improved.

Keywords: Phospholipid Bilayers; Photoresponsiveness; Molecular Machine; Phage Display; Endocytosis

エンドサイトーシスに代表されるベシクルの内部への分裂はマイクロスケールの生体高分子を含む溶液を直接取り込むことが可能な膜変形現象である。しかしながら、これまで膜変形における物理的な制約から、人工的に実現するのが困難とされてきた。最近、演者は可視光照射によって構造が直線状から扇状へと変化する、アゾベンゼン骨格を有する光応答性分子機械（OpL:図 A）の合成に成功した。さらに、OpL を導入した DOPC ベシクル（DOPC/OpL ベシクル）に対して可視光を照射したところ、リン脂質ベシクルのエンドサイトーシスが起こること見出した[1)]。この人工エンドサイトーシスを利用することで、マイクロスケールのバクテリオファージをベシクル内に取り込み、保護することで、*in vivo* における血中内での安定性を向上させることができる（図 B）。本講演ではこのエンドサイトーシス様の分裂を起こすベシクルの材料設計、および応用の詳細に関して報告する。



1）特願 2021-077870

© The Chemical Society of Japan

固体 ^{31}P NMR 測定を用いた p24 タンパク質膜貫通ドメインとリン脂質の相互作用の解析

（阪大院理）○赤岩大樹・梅川雄一・村田道雄

Interaction of the transmembrane domain of p24 protein and phospholipids elucidated by solid state ^{31}P NMR (*Graduate School of science, Osaka University*) ○Hiroki Akaiwa, Yuichi Umegawa, Michio Murata

A single pass membrane protein, p24, is known to dimerize depending on lipid composition. To elucidate the interaction between the transmembrane domain of p24 (p24TMD) and lipid molecules in a phase-separated system, we prepared mixed lipid membranes using anionic DMPG, as a high-affinity lipid and charge neutral DOPC as a low-affinity lipid, and evaluated the lipid mobility in the presence or absence of p24TMD using solid state NMR. As a result, a large change in the T_2 relaxation time of DMPG was observed, suggesting that DMPG interacts more strongly with p24TMD than with DOPC. *Keywords : solid state NMR; phospholipid; biological membranes; transmembrane domains*

相分離系のリン脂質は膜タンパク質の膜貫通ドメイン（TMD）と相互作用することで、膜タンパク質の機能発現を制御することが報告されている。しかし、相分離系でのリン脂質と TMD の相互作用機構は明らかになっていない。そこで本研究では、p24 タンパク質の TMD(p24TMD)(図 1-A)を用いて脂質分子との相互作用解析を検討した。正の表面電荷を持つ p24TMD と静電相互作用によって強く相互作用すると考えらえる酸性飽和リン脂質の 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphorylglycerol(DMPG) (図.1-B)を用い、また相分離系を作るために不飽和リン脂質の 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocoline(DOPC) (図 1-C)を混合して脂質二重膜を調製した。リン脂質頭部の運動性を反映する ^{31}P 化学シフト異方性(CSA)と緩和時間（T_2）を ^{31}P NMR 測定から求め、p24TMD の有無による違いを調べた。

その結果、^{31}P CSA の変化はほとんど観測されなかった一方で、T_2 には大きな変化が表れた。T_2 の変化から DOPC は、DMPG よりも p24TMD と強く相互作用していることが示唆された。

A NSRVVLWSFFEALVLVAMTLGQIYYLKRFFEVRR

B C

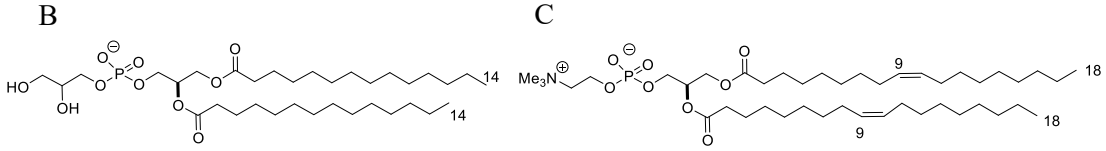


図 1 (A) p24TMD アミノ酸配列,下線部は膜貫通領域
(B) (C) DMPG と DOPC の化学構造

© The Chemical Society of Japan

^{2}H-^{13}C 二重標識体を用いた固体 NMR による飽和リン脂質 *sn*-1、*sn*-2 アシル鎖の配座配向解析

○齋藤宣樹[1]・梅川雄一[1]・篠田渉[2]・村田道雄[1]（1 阪大院理、2 岡山大基礎研）

Sn-1 and *sn*-2 specific conformation and orientation of phospholipid chains based on solid-state NMR of ^{2}H-^{13}C double labeled acyl segments

Nobuki Saito[1], Yuichi Umegawa[1], Wataru Shinoda[2] Michio Murata[1]
(1 *Graduate School of Science, Osaka University,* 2 *Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University*)

Phospholipids are the major component of cell membranes, and their acyl chains play an important role in the physical properties of the membranes. Although model membrane systems have extensively been investigated so far, the detailed molecular behavior of its hydrocarbon chains involved in raft formation remains unclear. In particular, the orientation of the two acyl chains at the *sn*-1 and *sn*-2 positions has not been proven experimentally. In order to evaluate the difference in conformation and orientation between these acyl chains of DPPC, we synthesized the isotope-labeled lipids in which the acyl chains are site-selectively labeled with deuterium and carbon-13. Based on the solid-state NMR of hydrated lipid bilayers, the differences in the orientation and conformation of the *sn*-1 and *sn*-2 acyl chains are to be elucidated.

リン脂質は細胞膜の主要な脂質成分であり、そのアシル鎖は膜の物性に大きく関わっている。細胞膜におけるリン脂質の動的挙動解析は、主に重水素固体 NMR 測定(^{2}H NMR)によって行われてきた。しかし多くの場合、^{2}H NMR により得られる四極子分裂幅の解析は、アシル鎖が膜に垂直方向の平均配向をとることを前提に、標識位置の運動性が議論されており、実際に標識位置のおけるアシル鎖の配向を求めた例はほとんどない。特にリン脂質が有する二つのアシル鎖(*sn*-1 位と *sn*-2 位)の配座配向の違いについては、分子動力学シミュレーションで示唆されているものの実験的には未だ証明されていない。そこで本研究ではモデル脂質として用いられることの多い飽和リン脂質である DPPC(図 1)のアシル鎖の配座・配向について、*sn*-1 位と *sn*-2 位の違いを評価することとした。二つのアシル鎖において配座配向の違いが大きいことが示唆されている 9 位、10 位及び 11 位について重水素および炭素 13 で位置選択的に標識した 10'-^{13}C-9'-d_1-DPPC、10"-^{13}C-9"-d_1-DPPC、11'-^{13}C-10'-d_1-DPPC、11"-^{13}C-10"-d_1-DPPC の 4 種類の同位体標識 DPPC を合成した。発表では、これらの標識体を含む水和脂質二重膜の固体 NMR 測定結果について述べる。

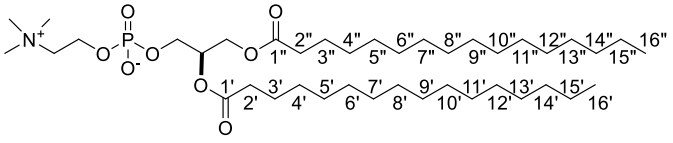


図 1 DPPC の構造

© The Chemical Society of Japan

極長鎖脂肪酸が脂質二重膜へ与える影響の解析を目指した新規蛍光プローブの合成と評価

(阪大院理)○福永 志穂、梅川 雄一、村田 道雄
Synthesis and evaluation of novel fluorescent probes for characterizing the effects of very long-chain fatty acids on lipid bilayers (Graduate School of Science, Osaka University,) ○Shiho Fukunaga, Yuichi Umegawa, Michio Murata

Very long chain fatty acids (VLCFAs) may play an important role in intracellular interactions between the outer and inner leaflets and signal transduction mechanisms, which is not seen in general C_{16} and C_{18} free fatty acids. This unique function of VLCFAs is thought to be due to their characteristic physiological functions. Therefore, the purpose of this study is to characterize the effect of VLCFAs on the lipid bilayer membrane by fluorescence measurements. Inspired by *trans*-parinaric acid, we synthesized a novel fluorescent probe by introducing a conjugated tetraene at the terminus of C_{24}-fatty acid (lignoceric acid).

Keywords : Very Long Chain Fatty Acids (VLCFA), Fluorescence-labeled lipids, biomembrane properties

極長鎖脂肪酸(VLCFA)は細胞内での内葉外葉間の相互作用において重要な役割を果たすと考えられており、一般的な炭素長の遊離脂肪酸にはない特徴的な生物機能を有すると言われている。そこで本研究では VLCFA が脂質二重膜に与える影響を蛍光測定によって解明することを目的とした。極長鎖脂肪酸は特殊な構造を取ると言われており、その影響は脂質二重膜の中央付近に大きく出ると考えられる。そこで脂質二重膜の中央付近の流動性を感知できると予測される炭素鎖の長い新規蛍光プローブを開発し、蛍光異方性測定と蛍光寿命測定を行うことにした。今回は *trans*-パリナリン酸に着想を得て飽和 C_{24} 脂肪酸(リグノセリン酸)の末端に共役テトラエンを導入した化合物 1 の合成を行った(図 1)。

分子特性が似ている化合物 2,4 の分離が困難であったが、最終反応終了後に溶解度の差を利用した再結晶により分離し、新規蛍光プローブである新規化合物 1 の合成を達成した。

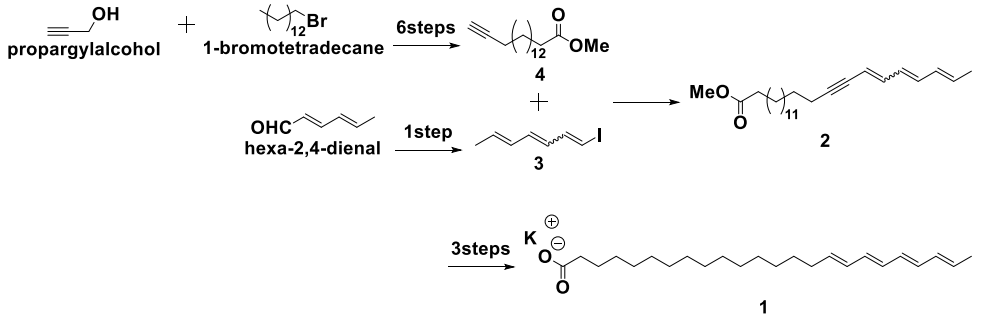


図 1 新規蛍光プローブの合成スキーム

© The Chemical Society of Japan

Phosphatidyl-β-D-glucoside の生合成反応を追跡可能な分子プローブの合成

（立命館院生命科学[1]・理研[2]・立命館生命科学[3]）○上嶋 里菜[1]・戸田 奈穂子[1]・Peter Greimel[2]・菊間 隆志[3]・武田 陽一[3]

Synthesis of Molecular Probes to Trace Reactions of Phosphatidyl-β-D-glucoside Biosynthesis

([1]*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*, [2]*RIKEN,* [3]*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Rina Ueshima,[1] Nahoko Toda,[1] Peter Greimel,[2] Takashi Kikuma,[3] Yoichi Takeda[3]

Phosphatidyl-β-D-glucoside (PtdGlc) is a unique glycerophospholipid bearing a glucose as its polar headgroup and is thought to be a precursor of *lyso*-phosphatidyl-β-D-glucoside which is a novel axion guidance molecule[1)]. However, to date, the PtdGlc biosynthetic mechanism is not fully understood. In this study, to trace the biosynthetic reaction of PtdGlc, we synthesized azido group-bearing molecular probes capable of introducing fluorophores as detection tags for the synthesized PtdGlc via alkyne-azide cycloaddition. These probes were synthesized from solketal as a starting material and 10-azidodecanoic acid obtained from 10-bromodecanoic acid through azide substitution as a lipid bearing azide termini, yielding the desired clickable molecular probes. Furthermore, we verified whether the synthesized molecular probe worked as the substrate for phosphatidylinositol synthase.

Keywords : Phosphatidyl-β-D-glucoside; Glycerophospholipid; Glucose; Molecular probe; Click chemistry

Phosphatidyl-β-D-glucoside (PtdGlc) は、グリセロリン脂質の headgroup にグルコースを持つ脂質であり、近年発見された軸索誘導分子 *lyso*-phosphatidyl-β-D-glucoside (LysoPtdGlc)[1)] の前駆体であると考えられている。しかし、PtdGlc の詳細な生合成機構は明らかにされていないため、神経回路の形成に重要な LysoPtdGlc の生合成経路の分子機構は不明なままである。そこで、LysoPtdGlc 生合成メカニズムの全貌を理解することを目指し、本研究では、PtdGlc の生合成反応を簡便に追跡可能な分子プローブを種々合成した。分子プローブは、クリック反応により蛍光分子を導入可能な設計にした。

ソルケタールを出発原料とし、グリセロールのヒドロキシ基に対して 10-アジドデカン酸およびミリスチン酸が縮合したジアシルグリセロール (プローブ 1) を得た。さらに、プローブ 1 にリン酸基を導入し、アジド基を有するホスファチジン酸 (プローブ 2)、プローブ 2 にシチジン一リン酸 (CMP) を導入し、アジド基を有する CMP-ホスファチジン酸 (プローブ 3) を合成した。また、得られた CMP-ホスファチジン酸が基質となりうるかについて、既知の酵素反応であるホスファチジルイノシトールシンターゼを用いて検証した。

1) A.T. Guy *et al.*, *Science* **349**, 974-977 (2015).

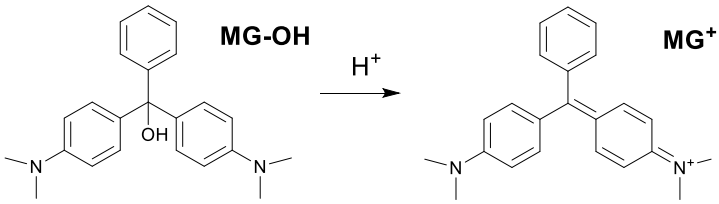
© The Chemical Society of Japan

がん細胞を殺傷する pH 応答性マラカイトグリーン含有リポソーム

（奈良高専物質工[1]・愛媛大学術支援センター[2]）吉田　七唯[1]・林　啓太[1]・岩﨑　智之[2]・○宇田　亮子[1]
Liposomes containing pH-responsive malachite green for killing cancer cells ([1]Department of Chemical Engineering, National Inst. of Tech., Nara College, [2]ADRES, Ehime University) Nanai Yoshida,[1] Keita Hayashi,[1] Tomoyuki Iwasaki,[2] ○Ryoko Uda[1]

Malachite green is pH-sensitive to be cationic and neutral forms. The cationic form is cytotoxic to mammalian cells while neutral form exhibited low cytotoxicity. In this work, we prepared liposomes containing neutral and lipophilic malachite green and investigated the cytotoxicity of the liposomes. Neutral malachite green becomes cationic under acidic conditions of cancer cell and then it will be hydrophilic to be released from the liposome membrane for killing cancer cells. The cytotoxicity of the liposomes containing neutral malachite green has been evaluated using an MTT assay. Confocal fluorescence microscopic observations revealed that ionized malachite green is transported into nuclei.
Keywords : Cancer cell; Liposome; pH; Malachite green

マラカイトグリーンは pH 環境によってカチオン体または中性体に変化する（Scheme）。またカチオン体は中性体に比べて高い細胞毒性を有することが知られている。そこで本研究では、中性体で脂溶性の MG-OH をリポソーム膜に含有させたものを調整し、がん細胞へ添加して細胞生存率を調べた。がん細胞の低 pH 環境下で MG-OH は MG^+となり、MG^+は水溶性であるためリポソーム膜から放出され、がん細胞の殺傷が可能となる。MTT 試験の結果から、MG-OH 含有リポソームの細胞毒性は、MG^+を単独で添加した場合とほぼ同じであることが分かった。またがん細胞に導入されたリポソーム膜中の MG-OH は MG^+へとイオン化しており、この MG^+は最終的に核まで到達していることが共焦点レーザー顕微鏡観察の結果から明らかとなった。



Scheme Ionization of malachite green leuco carbinol base (MG-OH) induced by acidic conditions.

© The Chemical Society of Japan

生体モデル膜における内葉脂質フォスファチジルエタノールアミンの動的挙動解析

(阪大院理 [1]) ○西 直也 [1]・安田 智一 [1]・花島 慎弥 [1]・村田 道雄 [1]

Dynamic behavior of phosphatidylethanolamine as an inner leaflet lipid in biological model membranes ([1]*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Naoya Nishi,[1] Tomokazu Yasuda,[1] Shinya Hanashima,[1] Michio Murata[1]

Phosphatidylethanolamine (PE), a type of inner-leaflet lipids, is involved in cellular processes such as membrane fusion. In order to clarify the dynamic behavior of PE in the biomimetic environments, we established a method for preparing asymmetric membranes bearing unsaturated PE (DOPE)/cholesterol (Cho) in the inner leaflet and sphingomyelin (PSM)/Cho in the outer leaflet. In this preparation, Cho was subsequently introduced into the asymmetric membrane after the exchange of phospholipids between vesicles by cyclodextrin (MβCD). As a result, we succeeded in suppressing the contamination of donor vesicles and obtaining purer asymmetric membrane. Moreover, we estimated the distribution ratio of DOPE using an aminophospholipid derivatization method with TNBS reagent, and that of PSM from the peak intensity ratio detected by solid-state NMR using shift reagents. These results enabled us to evaluate the asymmetry of the prepared membrane.

Keywords : Phosphatidylethanolamine, asymmetric membrane, interleaflet distribution of lipids, solid-state NMR

フォスファチジルエタノールアミン (PE) は生体膜の内葉と外葉に非対称に分布することで膜融合や細胞質分裂などの重要な生理機能を果たしている。その分子基盤を明らかにするには、PE を含む脂質二重膜の膜物性を正確に理解することが必要である。

本研究では、より生体膜に近い環境で PE の動的挙動を詳細に調べるために、DOPE とコレステロール (Cho) を内葉に、スフィンゴミエリン (PSM) と Cho を外葉に配置した非対称モデル膜の調製法の確立を目指した。この調製法において、メチル-α-シクロデキストリン (MαCD) よりも高い包接機能を有するメチル-β-シクロデキストリン (MβCD) を用いてリン脂質交換を行い、Cho を後から非対称モデル膜に導入した。この操作によって遠心分離能率が向上し、ドナー脂質膜のコンタミネーションが抑えられ、より純度の高い非対称膜を得ることに成功した。また、調製したモデル膜の内外葉の非対称性を確かめるために、2,4,6-trinitrobenzene sulfonic acid (TNBS) 試薬によるアミノリン脂質誘導体化法やシフト試薬を用いた固体 NMR を用いて DOPE と PSM の分配比を算出した。これらの分析によって、調製したモデル膜表裏間の非対称性に関する知見を得ることができた。

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of CF_3-attached lactosylceramide probe for ^{19}F solid state NMR in order to investigate receptor interactions on lipid bilayers

(*Graduate School of Science, Osaka University*) ○ Won Je Kang, Shinya Hanashima, Michio Murata

Keywords: ^{19}F solid state NMR; Lactosylceramide; ß-glucan

Lactosylceramide (LacCer) has its specialized role in the immune system when it binds to β-glucan, mannan, and other glycans from pathogenic and fungi. We previously reported that potent LacCer-LacCer interaction stabilizes nano-scale LacCer domains in bilayer membranes, which may be involved in the glycan recognitions[1]. However, the specific binding arrangement of LacCer with ß-glucan is unknown. We aim to synthesize the CF_3-attached LacCer probe **1** for ^{19}F solid state NMR measurements in the presence of ß-glucan. ^{19}F solid state NMR spectra will answer the specific binding of LacCer with ß-glucan and its conformation change; e.g., ^{19}F chemical shift anisotropy and CF_3 dipolar interactions will be diagnostic of glucan binding to the LacCer domains in the bilayer membranes. We currently develop the synthetic route for CF_3-galactose, a key intermediate to synthesize CF_3 attached lactosylceramide.

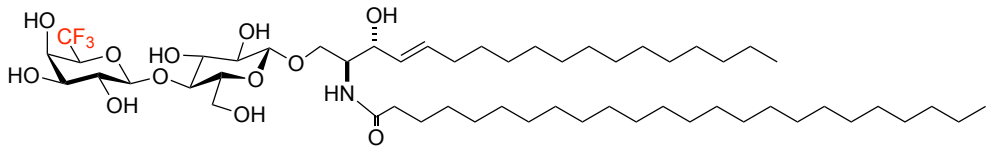


Fig. 1 Structure of CF_3-attached LacCer **1** (galactose residue)

1) S. Hanashima, R. Ikeda, Y. Matsubara, T. Yasuda, H. Tsuchikawa, P. J. Slotte, M. Murata, submitted.

© The Chemical Society of Japan

合成二分子膜に与える高圧効果
-圧力効果用のプローブ分子の合成とその活用-

（[1]大分大院工、[2]大分大理工）○松浦　颯士[1]、信岡　かおる[2]、大賀　恭[2]、石川　雄一[2]

High Pressure Effects on Synthetic Bilayers-Synthesis and application of probe molecules for pressure effects-(1. Grad. Sch. Eng., Oita Univ., 2. Faculty of Oita Univ.)○Hayahito Matsuura1, Kaoru Nobuoka2, Yasushi Ohga2, Yuichi Ishikawa2

We have attempted to evaluate the pressure effect on the synthetic bilayer 2C12GluC11N+ by means of a kinetic approach using the ring-opening and ring-closing reactions of chromenes as a probe. The gel-liquid crystal phase transition temperature of the aqueous bilayer increases with increasing pressure. In order to control spatial distribution of the chromene in the bilayer, we synthesized a new chromene derivative with alkyl long chains. Herein, we are going to report the pressure effect on the new chromene incorporated into the aqueous bilayer.
Keywords：Synthetic Bilayers, High Pressure Effect

二分子膜の流動性に与える加圧効果は、深海生物の細胞膜特性の解明や、機能性分子の配向制御に応用できる。高圧下の二分子膜に対する研究は、単純リン脂質に対するものはいくつか存在するが、合成二分子膜に対するものは全く存在しない。

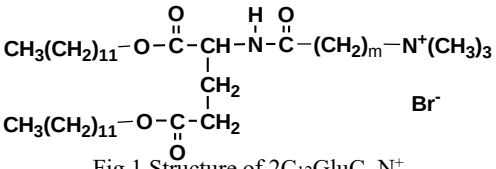


Fig.1 Structure of $2C_{12}GluC_mN^+$

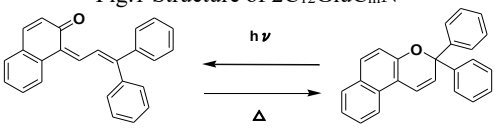


Fig.2 Photoinduced ring opening / thermal cyclization reaction of chromene

我々は合成二分子膜 $2C_{12}GluC_{11}N^+$に対する圧力効果を、クロメンの開環・閉環反応を用いた速度論的手法から評価を試み、この二分子膜のゲル液晶相転移温度が加圧により上昇するという結果を得た。さらに二分子膜内のクロメンの位置を制御するため、アルキル長鎖を導入した新規クロメン誘導体を合成し、この合成二分子膜にとりこませ、水分散液中での二分子膜の会合状態を速度論的手法から評価したため、これを報告する。

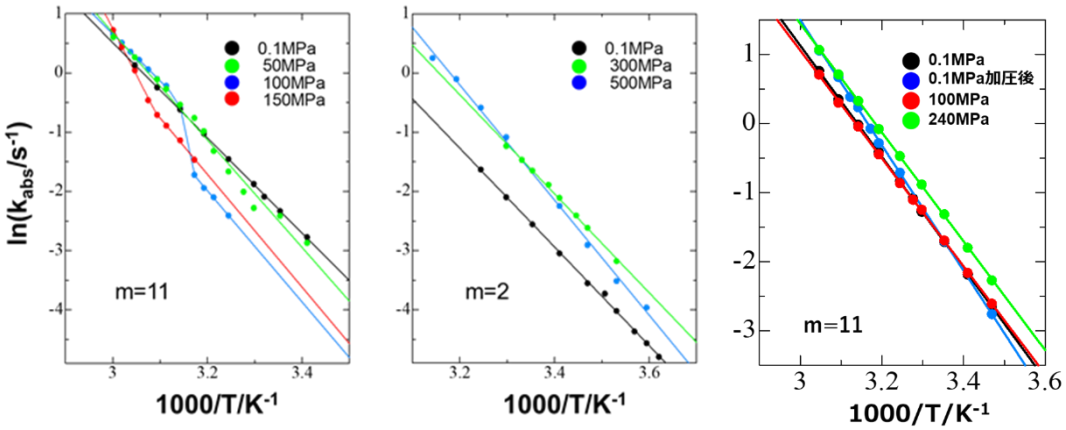


Fig.3 Ring-Closing Reactions of Unsubstituted Chromene and a Novel Alkylated Chromene Derivative in $2C_{12}GluC_mN^+$ assembly Arrhenius plot

© The Chemical Society of Japan

・高圧環境を意識した柔軟なアルキル疎水鎖を持つ新規一本鎖型合成二分子膜の合成と会合特性

(大分大院工[1]・大分大理工[2])・○波多江 省伍[1]・信岡かおる[2]・石川雄一[2]

Synthesis and Aggregation Properties of Novel Single-chain Synthetic Bilayers with Flexible Alkyl Hydrophobic Chains for High Pressure Environments

(*[1]Graduate School of Engineering, Oita University, [2]Faculty of Oita University*) ○Shogo Hatae[1], Kaoru Nobuoka[2], Yuichi Ishikawa[2]

We have been studying the relationship between high pressure and fluidity of bilayer membrane. Herein, we prepared two type of a single chain bilayer-forming amphiphiles (1) a normal hydrophobic alkyl chain and (2) hydrophobic alkyl chain with a set of ether unit. The laten showed more fluid than the former. We are going to report its peculiar fluorescence property of the synthesized amphiphile in aqueous dispersion.

Keywords : Synthetic bilayer membrane, fluidity

超高圧が合成二分子膜、特に流動性に与える効果を検討している。これまで、疎水鎖にはノルマルアルキル鎖、枝分かれしたアルキル鎖を導入し、高圧と二分子膜の会合特性関係を評価した。枝分かれしたアルキル鎖の存在は水分散液中で自己組織化した際、分子パッキングを乱し、高い流動性が得られた。そこで、本研究では新たに膜の流動性を向上するためアルキル疎水鎖として、エーテル基を導入した二分子膜を合成した。（図１）会合特性はノルマル鎖に比べて流動性の向上が見られた。また、水中で自己組織化した際に、わずかではあるが蛍光特性を観測した。

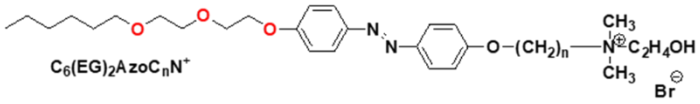


Fig.1.New azobenzene amphiphile $C_6(EG)_2AzoC_nN^+$ (n=5 and 10)

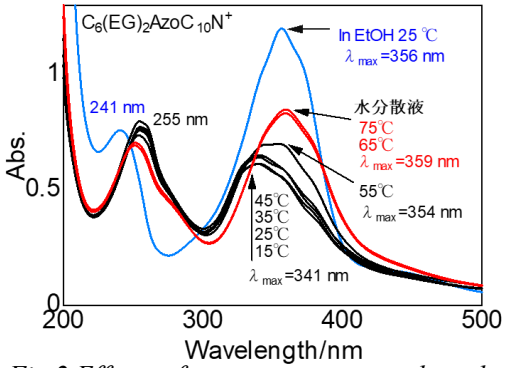


Fig.2.Effect of temperature on the absorption spectra of $C_6(EG)_2AzoC_{10}N^+$ [$C_6(EG)_2AzoC_{10}N^+$]= 5×10^{-5}M, cell length=1 cm, ultra pure water

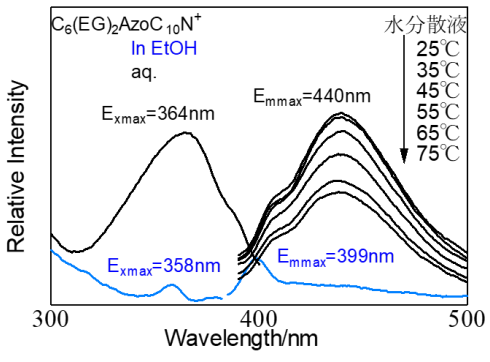


Fig.3.Fluorescence spectra of $C_6(EG)_2AzoC_{10}N^+$ [$C_6(EG)_2AzoC_{10}N^+$]= 5×10^{-5} M, cell length=1 cm, ultra pure water

© The Chemical Society of Japan

赤血球の細胞骨格蛋白質への蛍光分子修飾とエネルギー移動反応制御

（立命館大生命科学）○川本将司・廣江永・越山友美
Modification of Fluorescent Molecules to Cytoskeletal Proteins of RBC and Control of Energy Transfer Reaction (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Kawamoto Masashi, Haruka Hiroe, Tomomi Koshiyama

In nature, efficient energy transfer reactions are achieved by controlling the intramolecular distance and orientation of donor and acceptor molecules. In this study, we attempted to control the energy transfer reaction associated with membrane deformation by using cytoskeletal proteins of red blood cells (RBC). We modified the donor and acceptor fluorescent molecules to the cytoskeletal protein of ghost RBC (gRBC) prepared by RBC hemolysis. We confirmed that the energy transfer efficiency is controlled by the modification amount of fluorescent molecules, and that the energy transfer efficiency is improved by reducing the particle size of gRBC as the osmotic pressure increases.
Keywords : Energy Transfer Reaction; Cytoskeleton Protein; Red Blood Cell

天然のエネルギー移動反応では、ドナー分子とアクセプター分子の分子間距離や配向を制御することで高効率な反応を達成している。天然の系に着想を得て、DNA や蛋白質などの生体分子の構造を利用したエネルギー移動反応が多数報告されているものの、外部刺激に応答したエネルギー効率の制御は未だ困難である。そこで本研究では、赤血球の細胞骨格蛋白質を利用することで、膜変形に伴うエネルギー移動反応制御に取り組んだ。赤血球から溶血操作によりヘモグロビン等の内容物を取り除いたゴースト赤血球 (gRBC) は、脂質二分子膜とそれを裏打ちするメッシュ状の細胞骨格蛋白質群（スペクトリン、Band 3 など）から成る膜構造を有する（図 1)。細胞骨格蛋白質のリシン残基にドナー分子である 7-ヒドロキシクマリン、システイン残基にアクセプター分子であるフルオロセインを選択的に化学修飾し、蛍光分子の修飾量によりエネルギー移動効率を制御できることを確認した。さらに、浸透圧を増加させるとエネルギー移動効率が向上した。浸透圧下におけるスペクトル測定等から、浸透圧増加に伴い gRBC の粒子径が小さくなることで蛍光分子間距離が短くなり、その結果 エネルギー移動効率が向上したことが示唆された。

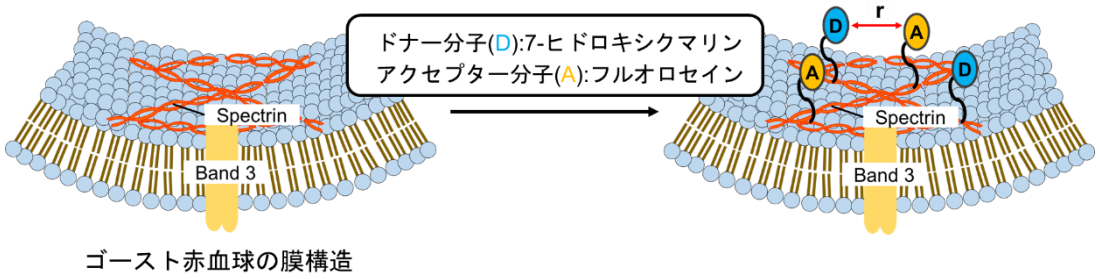


図 1 gRBC の細胞骨格蛋白質へのドナー分子とアクセプター分子の化学修飾

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

抗酸化物質による脂質過酸化の抑制効果に及ぼす局所麻酔薬が脂質二分子膜に与える影響

（東理大薬 [1]）○堀住 祐介・高塚 美和・大塚 裕太・後藤 了

Physicochemical influences of drugs against lipid bilayer membranes determined by the observed inhibitory activity to lipid peroxidation (*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science*,) ○Yusuke Horizumi, Miwa Takatsuka, Yuta Otsuka, Satoru Goto

Antibiotics and other drugs would cause side effects by changing the physical properties of biological membranes. In this study, we investigated the mode of action in terms of the effect of drugs on the lipid peroxidation inhibition induced by the antioxidant Trolox (TRO) in multilamellar liposomes. Local anesthetics, Dibucaine (DIB, log *P* = 4.20) and Lidocaine (LID, log *P* = 2.20), were applied as the model drugs that affect the lipid membranes.

Both LID and DIB decreased IC_{50}^{TRO} for the TRO inhibition of lipid peroxidation in a concentration-dependent manner, whereas TRO hardly decreased IC_{50}^{LID} or IC_{50}^{DIB} for the inhibitions by LID and DIB, respectively. These results suggested that LID and DIB inhibited lipid peroxidation in the membranes and made TRO easy to move from the solution to the lipid membranes.

Keywords : Lipid peroxidation; Liposomes; Local anesthetics; Antioxidants; Lipid membrane

抗生物質などの薬物は，生体膜の物理的な性質を変化させることで，副作用を発現させることが報告されている．本研究では，多重膜リポソームに対して，抗酸化物質トロロックス (TRO) による脂質過酸化抑制効果への薬物の影響を観察することで，脂質膜に対する作用様式を検討した．今回は脂質膜に影響を与えるモデル薬物として局所麻酔薬 (LA) であるジブカイン (DIB，log *P* = 4.20) やリドカイン (LID，log *P* = 2.20) を使用した．脂質過酸化反応は，ダルベッコ-リン酸緩衝化塩溶液 (pH 7.5) で懸濁させたリポソームに各試薬の 10% EtOH 溶液を加えて行った．脂質過酸化の定量には，TBARS 法を用いた．

LID および DIB ともに濃度依存的に TRO による脂質過酸化の抑制幅を減少させ，DIB の方がより低濃度で減少させた．また LID，DIB ともに IC_{50}^{TRO} を減少させたが，TRO は IC_{50}^{LID} および IC_{50}^{DIB} をほとんど減少させなかった．以上の結果より，LA は脂質膜内で脂質過酸化を抑制し，TRO を溶液中だけから脂質膜内に移行させることが示唆された．

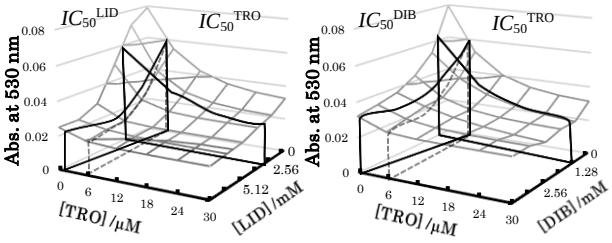


Fig. カーブフィッティングした LA および TRO 各濃度における脂質過酸化の強度の 3D マトリックス

© The Chemical Society of Japan

断片不凍ペプチドの細胞凍結保護剤としての機能評価

(京工繊大) ○今堀 陽太 ・ 松尾 和哉 ・ 和久 友則 ・ 小堀 哲生

Cell Cryopreservation with Fragment Peptides from Anti-freezing Proteins (*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○ Yota Imahori, Kazuya Matsuo, Tomonori Waku, Akio Kobori

Cryopreservation is a basic technique to achieve long-term storage of cells. However, growth and recrystallization of ice crystals during freezing-thawing process induce cell death. To inhibit the damage, cryoprotectants are needed. Anti-freezing protein (AFP) obtained by creatures in cold regions has ice growth inhibition activity, and thus is expected to be a candidate of cryoprotectants. However, full length AFP is likely to be denaturation due to its high hydrophobicity, leading to the loss of its function. Herein, we investigate the cryoprotectant activity of the short fragments from AFP.

Keywords : Anti-freezing protein; Cell; Peptide; Cryopreservation

凍結保存は細胞を長期保存するための基礎的な技術である。しかし、凍結・解凍過程において、氷の成長や再結晶により傷害が生じ、細胞死が誘導される。そのためこれを抑制する凍結保護剤が用いられている。低温環境下で生息する生物から得られる不凍タンパク質 (AFP) は氷成長抑制の性質をもつことから細胞凍結保護に有用であると期待されている。しかし、疎水性残基に富んだタンパク質のため変性による機能損失が懸念される。これまでに我々は冬ガレイ由来である Type I AFP の N 末端から 12 残基の断片不凍ペプチド **(Table 1)** が、全長の Type I AFP と同様に氷成長を抑制することを報告している [1]。本研究は、Type I AFP 由来の断片不凍ペプチドの細胞凍結保護活性の評価を目的とする。具体的には、断片不凍ペプチドを添加した 10% DMSO 含有培地中で細胞を凍結させたのち、解凍直後の細胞生存率を調査した。その結果、断片不凍ペプチドを添加することで非添加時と比較して細胞生存率の向上が示され、細胞凍結保護活性を有することが示唆された。

Table 1. Amino acid sequences of Type I AFP and AFP fragment

Abbreviation	Amino Acid Sequence
Type 1 AFP	DTASDAAAAAALTAANAKAAAELTAANAAAAAATAR
AFP fragment	DTASDAAAAAAL

1) Y. Hagiwara, *et al., PLoS ONE,* **2016**, 11, e0154782.

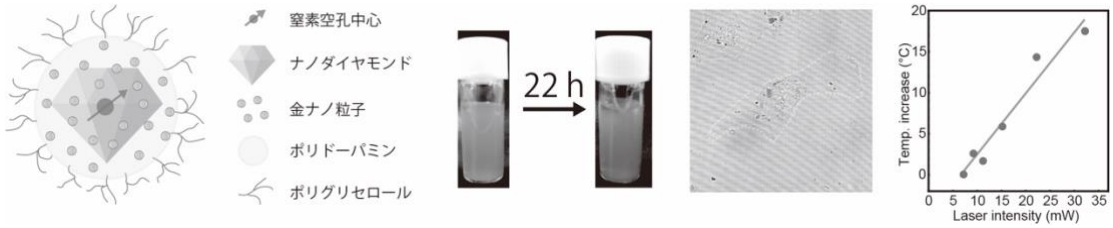
© The Chemical Society of Japan

ダイヤモンドナノ粒子による細胞イメージング・センシング

（阪大蛋白研[1]，中研院原分所[2]）○外間進悟[1]・原田慶恵[1]・Huan-Cheng Chang[2]
Bioimaging and biosensing using fluorescent nanodiamond ([1]*Institute for Protein Research, Osaka University,* [2]*IAMS, Academia Sinica*) ○Shingo Sotoma,[1] Yoshie Harada,[1], Huan-Cheng Chang[2]

Fluorescent nanodiamonds (FNDs) are attracting attention as nanosensors that can quantitatively measure temperature, electric and magnetic fields in nanometric regions inside cells, because the quantum state of electron spins inside FNDs can be detected with high sensitivity at room temperature. In recent years, we have been studying to clarify the importance of temperature in cells and the mechanisms by which cells sense temperature and control cellular functions. For this purpose, we have developed an integrated nano-heater/thermometer capable of precisely heating inside single cells at nanoscale. In this poster presentation, we will present our recent progress on the synthesis of FND－gold nanoparticle －polymer composites and their application to intracellular nanothermometry.
Keywords : Nanodiamond; Temperature; Polymer; Cell; Imaging

蛍光性ナノダイヤモンド(FND: Fluorescent nanodiamond)内部に存在する電子スピンの量子状態は常温で高感度に検出可能であることから、細胞内のナノ領域に生じる温度、電場、磁場などを定量的に計測可能なナノセンサーとして注目されている[1,2]。近年我々は、細胞における温度の重要性や、細胞が温度を感知し細胞の機能を制御する仕組みを明らかにするために研究を進めてきた。このような研究に取り組むために、細胞内ナノ領域の局所を精密に加熱可能な一体型ナノヒーター/温度計の開発に取り組んできた。本ポスター発表では、FND－金ナノ粒子－ポリマーコンポジットの合成と細胞計測応用に関する研究成果を発表する[3]。



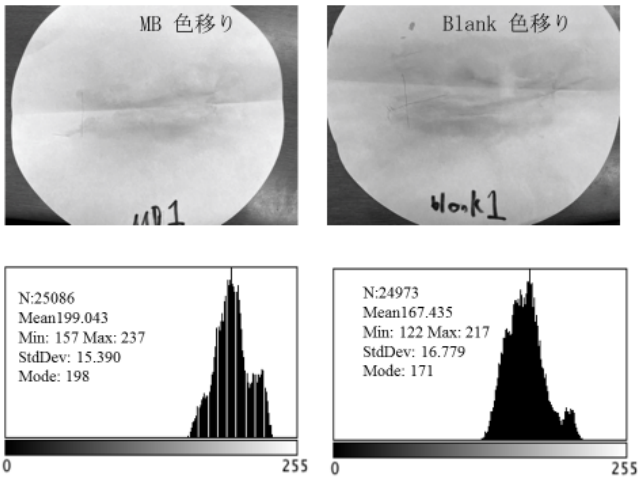
1) S. Sotoma, F.J. Hsieh, H.C. Chang, Diamond Nanothermometry, *J. Chin. Chem. Soc.*, 65, 1136, **2018**.
2) S. Sotoma, C. Epperla, H.C. Chang, Biohybrid fluorescent nanodiamonds as dual‐contrast markers for light and electron microscopies, *ChemNanoMat*, 4,15, **2018**.
3) S. Sotoma, Yoshie Harada, Composite Quantum Sensors Based on Fluorescent Nanodiamonds for Intracellular Controlled Heating in Living Cells, *ACS Appl. Nano. Mater.*, 4, 3936, **2021**.

© The Chemical Society of Japan

毛髪に対するマイクロバブルの効果

(神戸大院海事[1]・神戸大院イノベ[2]・日東精工株式会社[3]・アドファーマ株式会社[4])
○佐藤聡太郎[1]・堀田弘樹[12]・辻野義雄[2]・谷村竜一[3]・倉内亮平[3]・竹内一雄[3]・金岡奈美[4]・山本崇裕[4]
Effect of microbubbles on hair ([1]*Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University,*[2] *Graduate School of Science, Technology and Innovation, Kobe University,* [3]*NITTOSEIKO CO., LTD.,* [4]*advanced pharma japan Inc.*) ○Sotaro Sato[1], Hiroki Hotta[1,2], Yoshio Tsujino[2], Ryoichi Tanimura[3], Ryohei Kurauchi[3], Kazuo Takeuchi[3], Nami Kanaoka[4], Takayasu Yamamoto[4]

Microbubbles (MB) are bubbles with a diameter of several tens to 100 μm. MB is much smaller than the bubbles found in our daily life, and has interesting characteristics that are expected to be applied in various fields of engineering, medicine, and the environment. One of the interesting characteristics of MB is the cleaning ability. MB has been shown to be effective in removing lard oil from the inner wall of an acrylic tube[1)]. In this study, we applied MB to hair cleansing. Hair samples were dyed with *p*-phenylenediamine, an oxidative dye, and then washed with either normal water or water containing MB, and placed on filter paper. The cleaning ability was evaluated by comparing the color transfer to the filter paper. The samples washed with MB showed less color transfer. At the presentation, we will explain the application of MB to hair in more detail.
Keywords：microbubbles



マイクロバブル(以下 MB)とは直径数十～百 μm の気泡を指す。MB は普段の生活においてみられる一般的な気泡に比べて非常に小さく、工学・医療・環境など様々な分野に応用が期待される興味深い特性を持っている。MB の特徴の一つとして、洗浄能力がある。これまでにアクリル製の円管内壁に付着したラード油の除去[1)]などにおいて効果があることが知られている。本実験では MB の毛髪への応用を目指し研究を行った。毛髪を酸化染料である *p*-フェニレンジアミンを用いて染色、その後通常の水または MB を含んだ水で洗浄した毛髪サンプルを濾紙上に置いた（図）。濾紙への色移りを画像解析したところ、MB で洗浄したサンプルは色移りが少なかった。MB による洗浄で未反応物が効率よく除去できたことが示された。発表では毛束への浸透性などの特性評価についても説明する。

1) 阿久澤博之，天谷賢児，舩津賢人，高草木文雄，田部井勝稲，野田佳久；マイクロバブル流による円管内壁の洗浄効果に関する研究，混相流，24, 454-461(2010).

© The Chemical Society of Japan

アゾベンゼンによるコラーゲントリプルヘリックス制御の温度依存性

(九工大院生命体) ○成松 哲也・佐藤 大輔・加藤 珠樹
Temperature Effect on the Control of Collagen Triple Helix Formation by Photo-isomerization of Azobenzene (*Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology*) ○Tetsuya Narimatsu, Daisuke Sato, Tamaki Kato

Collagen accounts for about 30% of the total protein in humans, and it is mainly composed of animal connective tissue in fibrous and reticulated forms. In addition, collagen is known to form a triple-helix structure, and when the structure is disrupted by heat, the viscosity and other properties change. In order to reversibly control the collagen triple helix, previous studies have used azobenzene to make collagen model peptides photo-responsive, and have shown that photoisomerization of azobenzene disrupts the triple helix structure of collagen.

In this study, the temperature effect of photoisomerization by the azobenzene moiety was investigated using a photo-responsive collagen model peptide consisting of azobenzene and collagen model peptide. The photoisomerization was temperature dependent, suggesting that the photoisomerization of azobenzene is prevented due to interactions related to the formation of the triple-helix structure of collagen.
Keywords : collagen; photo-isomerization; azobenzene; solid-phase synthesis

コラーゲンはヒトの全タンパク質の約30%を占め、繊維状や網目状などの形態で主に動物の結合組織を構成している。さらにコラーゲンはトリプルヘリックス構造を形成することが知られているが、熱によってこの構造が崩れると粘度等の性質が変化する。先行研究ではコラーゲントリプルヘリックスの可逆的な制御を目的とし、アゾベンゼンを用いてコラーゲンモデルペプチドに光応答性を持たせることで、アゾベンゼンの光異性化がコラーゲンのトリプルヘリックス構造を崩すことが示されている。

本研究ではアゾベンゼンとコラーゲンモデルペプチドから成る光応答性コラーゲンモデルペプチドを用いて、アゾベンゼン部分による光異性化の温度影響を調べた。この光異性化には温度依存性があり、コラーゲンのトリプルヘリックス構造形成に係る相互作用によりアゾベンゼンの光異性化が阻害されることが示唆された。

© The Chemical Society of Japan

細胞膜透過能ならびに細胞内還元環境における ホウ素放出機能向上を指向した核移行シグナルペプチドの合成

（龍谷大先端理工）○栢下　昂大・富﨑　欣也

Synthesis of Nuclear Transfer Signal Peptides for Improving Boron Release Function in Intracellular Reducing Environment

(*Department of Materials Chemistry*, *Ryukoku University*)
○Takahiro KAYASHITA, Kin-ya TOMIZAKI

In recent years, various cancer treatment methods have been established. However, it is an urgent need to develop cancer treatment methods suitable for each different type of cancer. Currently, boron neutron capture therapy (BNCT) is attracting attention as a treatment of cancer near body surface. This therapy utilizes the energy of the fission reaction produced by irradiating thermal neutrons to boron to destroy tumor cells. Therefore, methods to efficiently deliver boron into tumor cells are being actively studied.

In this study, we attempted to prepare peptide-boron nitride (BN) complex where BN is selected as a boron source to improve the boron delivery efficiency. First, we designed a peptide consisting of a nuclear localization signal peptide (NLS) derived from the SV40 T antigen which serves as a marker for transporting proteins to cell nucleus linked to the N-terminus of Cap-p, a carrier-forming peptide. A cationic functional group was then attached to the peptide via a disulfide bond to facilitate boron release under reductive environment inside cell. The peptide was synthesized by Fmoc solid phase synthetic method and characterized the complex formation of peptide and BN.

Keywords : peptide, *boron, Boron Neutron Capture Therapy*

近年、様々なガン治療法が確立されるなかで、ガンの種類に応じた治療法の開発が急務となっている。現在、体表面付近のガンの治療法として、ホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) が注目されている。この治療法はホウ素に熱中性子線を照射することによって生じる核分裂反応のエネルギーを利用し、腫瘍細胞を破壊するといったものであり、細胞内にホウ素を効率よく送達する方法が肝心となる。

本研究では、生体内へのホウ素の送達剤の開発を目的として、様々な機能を付与できるペプチドとホウ素源である窒化ホウ素 (BN) との複合体の構築を行った。まず、SV40 T 抗原由来の核移行シグナルペプチド (NLS) をキャリア形成ペプチドである Cap-p の N 末端に連結したペプチドを設計した。次いで、細胞内還元環境においてホウ素放出を容易とするため、カチオン性官能基をジスルフィド結合を介してペプチドに連結した。このペプチドを Fmoc 固相合成し、BN との複合体形成について評価した。

© The Chemical Society of Japan

有機酸–アミン複合体を用いた新規縮毛矯正剤の開発

（神戸大海事科学部[1]・神戸大院海事科学[2]・神戸大院科学技術イノベーション[3]・オリエンタルケミカル（株）[4]・B. Products Taco[5]）○田渕日奈子[1]・佐藤聡太郎[2]・堀田弘樹[2,3]・辻野義雄[3]・生田義倫[4]・田中良宣[5]
Development of New Hair Straightening Agents Using Organic Acid-Amine Complexes ([1]*Faculty of Maritime Science, Kobe University,*[2]*Graduate School of Maritime science, Kobe University, Graduate School of Science,* [3]*Technology and Innovation, Kobe University,* [4]*Oriental Chemical Co.,Ltd.,* [5]*B.Products Taco*) ○Hinako Tabuchi, Sotaro Sato, Hiroki Hotta, Yoshio Tsujino, Yoshitomo Ikuta, Yoshinobu Tanaka

Many people have problems with their hair, such as frizzy hair found in Africans, and wavy hair due to aging. In order to straighten such hair and to take care of hair aging, we have discovered a new functional composite with high practicality, which is composed from cysteamine and fumaric acid (CF), and developed a hair straightening technology using this composite. In this study, we analyzed CF using HPLC. As a result, the effective ingredient was found to be 2-(2-Aminoethylthio)succinic acid. In addition, the hair straightener with 10% thioglycolic acid as the first agent and 2% hydrogen peroxide as the second agent was used as a blank, and the comparison was made by straightening African human hair with the blank and the addition of 0.5% CF (Fig. 1). As a result, it was confirmed that the hair became more straight compared to the blank experiment. In addition, when the hair was observed under a microscope before and after treatment with CF, it was confirmed that the twists were removed. The evaluation of physical properties such as tensile strength will be reported as well.
Keywords: Hair Science; Hair straightening; Fumaric acid; Cysteamine; LC -MS

アフリカ人に多く見られる縮れ毛や、加齢（エイジング）に伴うくせやうねりなど髪の毛に悩みを抱える人は多い。このような毛髪を矯正するため、また毛髪のエイジングをケアするため我々はシステアミンとフマル酸を原料とする実用性の高い新規機能性成分（CF）を発見し、その成分を用いた縮毛矯正技術を開発した。本研究では、HPLC を用いて CF の分析を行った。その結果、有効な成分として 2-(2-アミノエチルチオ)コハク酸が含まれることが分かった。また、1 剤に 10%のチオグリコール酸、２剤に 2%の過酸化水素を用いた縮毛矯正剤をブランクとして、ブランクと 0.5%の CF を加えたものでアフリカ人毛を処理して比較を行った（Fig. 1）。その結果、ブランクに比べてよりストレートになる様子が確認できた。さらに、CF で処理する前後の顕微鏡観察から、ねじれがとれる様子が確認できた。引張強度などの物理的特性の評価も合わせて報告する。

Fig. 1 Comparison of (a) blank and (b) CF for hair straightening

© The Chemical Society of Japan

細胞内環境応答性ペプチドナノファイバーによる抗原ペプチドの細胞内デリバリー

（京工繊大[1]）○山本 真也[1]・松尾 和哉[1]・和久 友則[1]・小堀 哲生[1]
Cytoplasmic delivery of antigenic peptide by using intracellular environment-responsive peptide nanofibers. ([1]*Department of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*, [2]*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Masaya Yamamoto[1], Kazuya Matsuo[2], Tomonori Waku[2], Akio Kobori[2]

Peptide-based cancer vaccines have attracted considerable attention as the next generation of prophylactic and remedial immunotherapy. However, when administered alone, antigenic peptides tend to be weak immunogens due to their low ability to enter cells as well as their high susceptibility to enzymatic degradation. Therefore, cytoplasmic delivery of antigenic peptides using nanoparticulate systems has been required for the effective cancer immunotherapy.

In this study, we aim to develop intracellular environment-responsive peptide nanofibers for efficient immune induction. We synthesized histidine-introduced β-sheet peptides conjugating to antigenic peptides (Hisβ) and characterized their association behavior by transmission electron microscopy (TEM). Hisβ peptides successfully formed nanofibers at pH 7.4. When lowered to pH 5.5, the amount of nanofibers observed by TEM significantly decreased. These results suggested that Hisβ nanofibers were responsive to weakly-acidic pH and disassembled to monomers.

Keywords : Drug Delivery; Immunity; Peptide; Cell; Self-assembly

従来のがん治療法と比較して副作用が少ないことから、ペプチドワクチン療法に注目が集まっている。ペプチドワクチン療法では、主要組織適合遺伝子複合体 (MHC) class I 分子を介した抗原提示により、がん細胞特異的な細胞傷害性 T 細胞を活性化することが重要である。しかし、抗原ペプチド単体を単独で投与した場合には、MHC class II 分子を介してヘルパーT 細胞に抗原提示されるため、MHC class I 分子を介した抗原提示効率は極めて低い。

我々は、自己組織化βシートペプチドナノファイバーをキャリアに用いた抗原デリバリーシステムの開発に取り組んでいる。本研究は、樹状細胞による MHC class I 分子を介した抗原提示を効率化することをねらいとして、細胞内の弱酸性環境と還元環境に応答するβシートペプチドナノファイバーを開発することを目的とする。具体的には、ヒスチジンを導入したβシートペプチドに抗原配列とオリゴエチレングリコールを付加したペプチド (Hisβ) を合成し、その会合体形成を透過型電子顕微鏡により評価した。その結果、pH 7.4 においては線維状の会合体が確認されたが、pH 5.5 においては会合体の量が顕著に減少することが分かった。以上より、Hisβが形成するナノファイバーは、弱酸性 pH に応答してモノマーへと解離することが示唆された。当日は Hisβペプチドナノファイバーと樹状細胞との相互作用についても報告する予定である。

© The Chemical Society of Japan

高電位鉄硫黄タンパク質の活性中心の構造と電子状態についての理論的解析

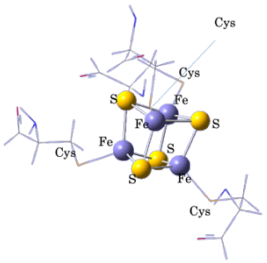
（筑波大理工学群物理学類[1]・筑波大学計算科学研究センター[2]）○佐藤 綾香[1]・堀 優太[2]・重田 育照[2]
Theoretical analysis for the geometrical and electronic structures of the active center of high-potential iron-sulfur protein ([1]*College of Physics, School of Science and Engineering, University of Tsukuba*, [2]*Center for Computational Sciences, University of Tsukuba*) ○Ayaka Sato,[1] Yuta Hori,[2] Yasuteru Shigeta[2]

High-potential iron-sulfur protein (HiPIP) is an electron-transport protein working in the photosynthetic electron-transfer chain. HiPIP has a cubane-type iron-sulfur cluster of [4Fe4S] in the active center as well as ferredoxin (Fd), but the redox potential in HiPIP is much higher than that in Fd because of the differerence in surrouding protein environment around [4Fe4S].[1] In addition, the fine structure of HiPIP has be obtained by an ultra-high resolution X-ray analysis recently.[2] In this study, we performed density functional theory calculations for the geometrical and electronic structures around [4Fe4S] in HiPIP by changing the calculation models around [4Fe4S] and taking into account the influence of the surrouding protein environment.

A spin configuration of the singlet state was determined to be the most stable electronic state by from the calculation of among all 32 possible spin configurations for the oxidized type (3Fe(III)Fe(II)) of HiPIP. From the results of the oxidized type, the most stable electronic state of the reduced type (2Fe(III)2Fe(II)) was also predicted to be a spin configuration of the doublet state.

Keywords：Quantum chemical calculations; Iron-sulfur protein

高電位鉄硫黄タンパク質（HiPIP）は、光合成電子伝達系で働く電子運搬タンパク質である。HiPIP はフェレドキシン（Fd）と同様に活性中心に[4Fe4S]のキュバン型の鉄硫黄クラスターを持つが、Fd に比べて極めて酸化還元電位が高い。この原因として、鉄硫黄クラスター周りの構造が要因である可能性が指摘されている[1)]。また、近年の超高分解能の X 線構造解析により HiPIP の微細構造が明らかになった[2)]。本研究では、HiPIP の鉄硫黄クラスター周りの構造環境に注目し、周辺のアミノ酸からの影響を考慮したクラスターモデルの電子状態を密度汎関数法により計算し、安定構造と電子状態について考察した。



計算により、HiPIP の酸化型(3Fe(III)Fe(II))について、考え得る 32 通りの全てのスピン配置の中から、1 重項状態に対応するスピン配置が最安定な電子状態であることがわかった。また、酸化型の結果から還元型(2Fe(III)2Fe(II))の最安定な電子状態は 2 重項状態に対応するスピン配置であると予測できた。

1) Shuqiang Niu, Toshiko Ichiye, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *16, 5724*.
2) Yu Hirano, Kazuki Takeda, Kunio Miki, *Nature.* **2016**, *534, 281*.

© The Chemical Society of Japan

[P1-1pm] 17. Biofunctional Chemistry, Biotechnology

Wed. Mar 23, 2022 1:20 PM - 2:50 PM P1 (Online Meeting)

[P1-1pm-01] Synthesis of tripodal quinone-cyanine fluorescent dyes having membrane-permeable functional group

○Yuto Otani[1], Takashi Sakamoto[1] (1. Grad. School of Syst. Eng., Wakayama Univ.)

[P1-1pm-02] Synthesis of a water-soluble strapped porphyrin with a thiolate ligands

○Kosuke Sugiyama[1], Qiyue Mao[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P1-1pm-03] Synthesis and characterization of a water-soluble hetero-substituted iron porphyrin/methylated cyclodextrin supramolecular complex

○Yuki Ishigaki[1], Qiyue Mao[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P1-1pm-04] Diffusion-ordered Multiple-resonance NMR in Application to Molecular Size Analysis of Zwitterionic Polymers in Complex Biosystems

○Jun-ichi Murata[1], Risa Kishida[1], Taiki Kouno[1], Yoshihiro Uto[1], Hisatsugu Yamada[1] (1. Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University)

[P1-1pm-05] Design and synthesis of novel motilin ligand tripeptides containing unnatural tryptophan derivatives.

○Hina Shibamoto[1], Aoi Sanada[2], Shinya Nishimoto[2], Atsuhito Kuboki[1,2], Masayuki Haramura[1,2] (1. Grad.Sch.Sci., Okayama Univ. of Sci., 2. Okayama Univ. of Sci.)

[P1-1pm-06] Synthesis of a water-soluble strapped porphyrin with a polar cavity for construction of a water-soluble myoglobin model complex

○Nanako Kawai[1], Fumiya Kitaguchi[1], Qiyue Mao[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P1-1pm-07] Development of novel pterin-type fluorescent solvatochromic probes

○Saki Kanda[1], Toshiki Muroi[1], Yasushi Kawai[1] (1. Nagahama Institute of Bio-Science and Technology)

[P1-1pm-08] Identification of small oraganic conpounds that prolong a lifespan in *C. elegans*

○Kousuke Tsuji[1], Syosei Simohsako[1], Ayato Satoh[2], Toyoji Yosiga[1], Yosinori Kawazoe[1] (1. Saga University, 2. Nagoya University)

[P1-1pm-09] Development of fluorogenic probes for *E. coli* dihydrofolate reductase (eDHFR) tag

○Shun Ito[1], Keita Tsutsui[2], Suzuki Sachio[2], Tsukiji Shinya[1,2] (1. Fac. of Eng., Nagoya Inst. of Tech, 2. Grad. Sch. of Eng., Nagoya Inst. of Tech)

[P1-1pm-10] Novel Grb2 Inhibitors Containing azaBPA

○Oshino Yudai[1], Roppongi Makoto[2], Tamesue Shingo[1], Oba Toru[1] (1. Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University,, 2. Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Innovation Support, Utsunomiya University)

[P1-1pm-11] An experimental model of carbon monoxide/hydrogen cyanide simultaneous poisoning and its antidote for the poisoning.

○Hiroka Yamashita[1], Kohei Kawata[1], Qiyue Mao[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

©The Chemical Society of Japan

[P1-1pm-12] Immobilization and photochemical properties of chlorophyll derivatives on magnetic beads

○Yoshitaka Saga[1], Isamu Okumura[1] （1. Kindai Univ.）

[P1-1pm-13] Application of pterin derivatives to fluorescent probes

○Natsumi Kimura[1], Yasushi Kawai[1] （1. Nagahama Institute of Bio-Science and Technology）

[P1-1pm-14] Towards the development of single fluorescent protein-based biosensors for sugar phosphates

○Karl Matthew Lin[1], Fu Chai[1], Yusuke Nasu[1], Takuya Terai[1], Robert Earl Campbell[1,2] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 2. Department of Chemistry, University of Alberta）

[P1-1pm-15] Fluorescence response of tripodal quinone cyanine fluorescent dyes having various banzothiazolium cation derivative toward nucleic acids

○Yuka Muraoka[1], Takashi Sakamoto[1] （1. Grad. School of Syst. Eng., Wakayama Univ.）

[P1-1pm-16] Synthesis and photophysical properties of novel acyclic ESF nucleoside

○Yurino Oku[1], Natsuki Abiko[1], Yoshio Saito[1] （1. The Univ. of Engineering, Nihon）

[P1-1pm-17] Optical properties of chlorophyll derivatives possessing oligooxyethylene chains at the 3- and 17-positions

○Aoi Kosaka[1], Ryota Tsuji[1], Tomohiro Miyatake[1] （1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.）

[P1-1pm-18] Synthesis of voltage-sensitive fluorescent probes with a quinoline-containing molecular wire

○Haruka Kawarada[1], Makoto Roppongi[2], Tamesue Singo[1], Toru Oba[1] （1. Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, 2. Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Support, Utsunomiya University）

[P1-1pm-20] Synthesis of peptidomimetics containing azaBPA

○Hiroto Oikawa[1], Makoto Roppongi[2], Shingo Tamesue[1], Toru Oba[1] （1. Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, 2. Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Innovation Support, Utsunomiya University）

[P1-1pm-21] Development of novel fluorescent DNA probes containing bis-pyrene unit for target DNA detection

○Saika Kobayashi[1], Masaki Yanagi[1], Katuhiko Matumoto[2], Yosio Saito[1] （1. The Univ. of Engineering Nihon, 2. RIKEN）

[P1-1pm-22] Synthesis of phenazine derivatives as environment responsive fluorescent probes

○Takumi Chiba[1], Makoto Roppongi[2], Shingo Tamesue[1], Toru Oba[1] （1. Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Regional Development and Creativity, Univ. of Utsunomiya, 2. Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Innovation Support, Univ. of Utsunomiya ）

[P1-1pm-23] Design of novel environmentally sensitive fluorescence nucleosides possessing 7-deaza-2,8-diaza skeleton

○Takumi Tsukada[1], Subaru Kakegawa[1], Takumi Yamauchi[1], Yoshio Saito[1] （1. The Univ. of

©The Chemical Society of Japan

Engineering Nihon）

[P1-1pm-25] A novel quantitative PCR method discrminating a single nucleotide mutation of KRAS gene

○Masayuki Fujii[1], Ryosuke Fujita[1], Maika Sonokawa[1], Masaaki Hisano[1] （1. Kindai Univ.）

[P1-1pm-26] A novel probe for detecting two mutations on one RNA

○Myat Thu[1], Kazunori Watanabe[1], Hajime Shigeto[2], Shohei Yamamura[2], Takashi Ohtsuki[1] （1. Okayama University, 2. Health and Medical Research Institute, AIST）

[P1-1pm-27] Reactivity of ribose site-modified nucleosides with pyrimidine nucleoside phosphorylase

○Ryu Mayumi[1] （1. Shibaura Institute of technology）

[P1-1pm-28] Development of ultrafast RNA photo-cross-linkabe oligodeoxynucleotides probe toward for quantitative RNA detection

○Issei Shinozaki[1], Kenzo Fujimoto[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-29] Development of photo-cross-linkable oligodeoxynucleotides probe toward for construction of photo-induced double duplex invasion DNA

○Ami Shimabara[1], Ayumu Hirano[1], Yasuha Watanabe[1], Kenzo Fujimoto[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-30] Polymerase incorporation of consecutive ethenoadenosine nucleotides toward the construction of metallo-DNA supramolecules

○Masahiro WAKANO[1], Silpa Chandran Rajasree[1], Yuusuke TAKEZAWA[1], Mitsuhiko SHIONOYA[1] （1. Grad. School of Science, The Univ. of Tokyo）

[P1-1pm-31] Development of DNA and RNA photo-cross-linker having 19F-NMR responsibility toward for nucleic acids analysis

○Hiroki Naito[1], Kenzo Fujimoto[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-32] Development of photoresponsive oligodeoxunucleotides toward for photochemical RNA editting in cell

○Ryusei Tada[1], Fujimoto Kenzo[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-33] Evaluation of sequence specificity in photo-cross-linkable RNA FISH probe containing 3-cyanovinylcarbazole

○Yasuyuki Narita[1], Fujimoto Kenzo[1] （1. School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-34] Quantitative evaluation of DNA double-strand breaks induced by reactive oxygen through single molecule observation : protective effect of a natural polyphenol, chlorogenic acid

○Haruto Ogawa[1], Takashi Nishio[1], Yuko Yoshikawa[1], Kenichi Yoshikawa[1], Koichiro Sadakane[1], Takahiro Kenmotsu[1] （1. Doshisha University）

[P1-1pm-35] Synthesis and cross-link properties of 2-amino-6-vinyl-7-deazapurine-deoxyriboside for anti-miRNA therapy

○Nadya Syahla Soemawisastra[1,2], Hidenori Okamura[1,2], Fumi Nagatsugi[1,2] （1. IMRAM, Tohoku Univ., 2. Grad. Sch. Sci., Tohoku Univ.）

[P1-1pm-36] Photon upconversion of diphenylanthracene assembly constructed using DNA as templates

©The Chemical Society of Japan

○Ken Nishioka[1], Kango Oku[1], Mitsunobu Nakamura[1], Tadao Takada[1] （1. University of Hyogo）

[P1-1pm-37] Cu(II)-mediated stabilization of DNA duplexes having different numbers of 1,N^6-ethenoadenine lesions as metal binding sites

○Silpa Chandran Rajasree[1], Yusuke Takezawa[1], Mitsuhiko Shionoya[1] （1. The University of Tokyo, Graduate School of Science）

[P1-1pm-38] Electrochemical aptamer-based sensors monitoring photocurrent signal

○Takuya Yuri[1], Mitsunobu NAKAMURA[1], Tadao TAKADA[1] （1. Univ. of Hyogo）

[P1-1pm-39] DNA-based photoelectrochemical biosensors utilizing hybridization chain reaction

○Aki Tanaka[1], Kanae Nakatsuka[1], Mitsunobu Nakamura[1], Tadao Takada[1] （1. Univ. of Hyogo）

[P1-1pm-40] Creation of new fluorescent indicator based on large-scale information on RNA binding

○Ryohei Iwata[1,2], Kazumitsu Onizuka[1,2], Ryosuke Nagasawa[1,2], Hirotaka Murase[2], Fumi Nagatsugi[1,2] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University）

[P1-1pm-41] Development of novel OFF-ON type alkylating reagents

○Yutong Chen[1], Kazumitsu Onizuka[1], Pingyun Lan[1], Fumi Nagatsugi[1] （1. Tohoku University）

[P1-1pm-42] Study of the synthesis of thymidine derivative whose base and the 5´ position are linked through sulfonamide backbone.

Takayuki Kanagawa[1], ○Shigetoshi Tachibana[1], Rie Ohnishi[1], Yoshiaki Masaki[1], Kohji Seio[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

[P1-1pm-43] Comparative Photo Sensitivity of Psoralen Derivatives

○Al Amin[1], Oyoshi Takanori[1], Kazuhisa Fujimoto[2] （1. Shizuoka University, 2. Kyushu Sangyo University）

[P1-1pm-44] Single molecule measurement of DNA aptamer using a DNA sequencer

○Kiyohiko Kawai[1], Mamoru Fujitsuka[1] （1. Osaka Univ.）

[P1-1pm-45] Selection of malachite green-binding DNA aptamers and their fluorescence properties

○MIYUKI TAMURA[1], Hujita Hiroto[1], Masayasu Kuwahara[1] （1. Graduate School of Integrated Basic Science, Nihon University）

[P1-1pm-46] Synthesis and Purification of 2'-*O*-Methyl RNA Containing Amide-linked RNA Modified with Pyrene at the 2'-Position

○Reiko Iwase[1], Gaku Nakajima[1], Miki Ando[1], Miki Hayakawa[1], Masatoshi Kadomatsu[1], Misaki Hashimoto[1], Kenji Ueda[1], Hideyuki Takahashi[1] （1. Teikyo University of Science）

[P1-1pm-47] Development of alkoxytrityl type protecting group with terminal alkyne

○Taichi Yagata[1], Yoshiaki Masaki[1], Kohji Seio[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

[P1-1pm-48] Translational inhibition of mRNA with a point mutation by photoresponsive α-haloaldehyde-conjugated oligonucleotides

○Kentaro Kobata[1], Soichi Tatsumi[1], Kazuya Matsuo[1], Tomonori Waku[1], Akio Kobori[1] （1. Kyoto Institute of Technology）

©The Chemical Society of Japan

[P1-1pm-49] Synthesis of chemical modified mRNA and the examination of its membrane permeability and translation activity

○Satomi Sugiyama[1], Haruka Hiraoka[1], Yuko Nakashima[1], Naoko Abe[1], Li Zhenmin[1], Shunichi Kato[1], Yuki Yoshida[1], Mikiya Kase[1], Hiroshi Abe[1,2,3] (1. The Univ. of Nagoya, 2. Japan Science and Technology Agency (JST), 3. Institute for Glyco-core Research (iGCORE))

[P1-1pm-50] Constructing a ribosome library with random mutations in peptidyl transferase center and screening ribosome sequences to incorporate non-canonical amino acids.

○Daiki Kanayama[1], Takayuki Katoh[1], Naohiro Terasaka[1], Hiroaki Suga[1] (1. The University of Tokyo)

©The Chemical Society of Japan

膜透過性官能基を導入した三脚型キノン-シアニン蛍光色素の合成

（和大院シス工）○大谷 悠人・坂本 隆
Synthesis of tripodal quinone-cyanine fluorescent dyes having membrane-permeable functional group (*Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University*)
○Yuto Otani, Takashi Sakamo

Life phenomena are precisely controlled by the action of nucleic acids in cells. Among them, G-quadruplex DNAs are closely related to the generation and prolifertion of cancer cells, so observation of the structural dynamics of double-stranded DNA to G-quadruplex DNAs is one of the important approaches for reveal functions of DNAs in cells. We recently developed a tripodal quinone-cyanine fluorescent dye, QCy(MeBT)$_3$, which shows different wavelength fluorescence “switch-on” responses to double-stranded and G-quadruplex nucleic acids. This unique fluorescence properties might largely contribute to visualize the structural dynamics of DNAs in cells. Although QCy(MeBT)$_3$ can visualize dsDNA and G4 DNA in living cells individually, the low membrane permeability is still problematic issue. In this study, to overcome this problem, QCy(MeBT)$_3$ derivative having membrane-permeable functional group (MPG) were synthesized. As MPGs, we adopted pyrene and benzopentasulfide that enhances drastically the membrane permeability of various molecules. Synthesis and properties of the QCy(MeBT)$_3$ derivatives will be discussed.
Keywords : Fluorescent probe, Fluorescence switch-on, Membrane-permeable functional group, G-quadruplex DNA, Double-stranded DNA

生命現象は細胞内の核酸の働きによって緻密に制御されている。中でも四重鎖 DNA は癌の発生・増殖に密接な関係があると目されることから、二重鎖 DNA が四重鎖 DNA に変化するダイナミクス観察は、DNA の働きを明らかにする上で重要なアプローチの一つである。最近我々が開発した三脚型キノン−シアニン蛍光色素である QCy(MeBT)$_3$ は、二重鎖および四重鎖核酸に対して、異なる波長の蛍光スイッチオン応答を示すユニークな核酸イメージングプローブであり、細胞内における DNA 構造変化をイメージングできる優れた蛍光プローブである。しかし、正電荷を帯びた QCy(MeBT)$_3$ は膜透過性が低く、細胞導入量にはばらつきがあるという問題があった。そこで本研究では QCy(MeBT)$_3$ の細胞膜透過性の向上を目的とし、膜透過性官能基を導入した QCy(MeBT)$_3$ 誘導体の合成を試みた。具体的には、ベンゾペンタスルフィド[1]やピレン等の膜透過性官能基に着目し、ベンゾチアゾールの３位の N への導入を試みた。発表では、これらの合成方法、および合成した QCy(MeBT)$_3$ 誘導体の性質について議論する。

1)Y. Cheng et al., *Angew. Chem. Int. Ed*., 2019, **58**, 9522-9526.

© The Chemical Society of Japan

チオラート配位子をもつ水溶性ストラップポルフィリンの合成に関する研究

（同志社大理工[1]）○椙山　皓介[1]・毛　斉悦[1]・北岸　宏亮[1]

Synthesis of a water-soluble strapped porphyrin with a thiolate ligands ([1]*Faculty of Science and Engineering, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University*) Kosuke Sugiyama,[1] Qiyue Mao,[1] Hiroaki Kitagishi[1]

Cytochrome P450 possesses a heme active site coordinated by a thiolate axial ligand. Synthesis of a stable cytochrome P450 model compound having a thiolate axial ligand has been generally difficult and there is no successful approach to construct a biomimetic cytochrome P450 model in water. In this study, we have tried to synthesize a water-soluble strapped tetraphenyl porphyrin having a thiolate axial ligand for constructing a cytochrome P450 model compound in water.
Keywords : Cytochrome P450 model; Porphyrin; *Cyclodextrin*; *Supramolecular complex*; *Biomimetics chemistry*

シトクロム P450 はヘムにチオラート配位子を持つ特徴的な活性中心構造を有する[1]。この配位構造を模倣することは一般的に困難であり、特に水中でモデル化合物を合成した例はない。本研究では水溶性シトクロム P450 モデルを構築するため、チオラート配位子を有するストラップ構造をもつ水溶性テトラフェニルポルフィリン (SH-Por) (Figure)を設計し、その合成を試みた。リンカーの中心部分をアセタール基で保護した後、ジピロメタンを反応させてストラップポルフィリンを合成した。その後、ストラップ中心のヒドロキシ基をブロモ化し、プロパンスルトンを反応させることで、末端にスルホ基を持つ水溶性ポルフィリンを合成する。中心に鉄を配位させてから、チオ尿素と反応することで、チオール基を導入する計画である。現在、ポルフィリンにチオラート配位子を導入するために、ストラップ部分(**1**)の合成を検討している。

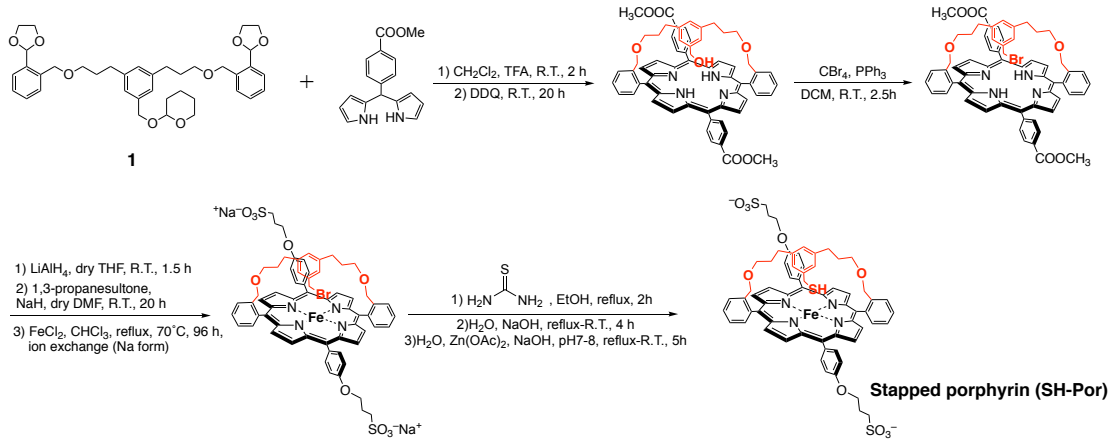


Figure. Synthesis of strapped porphyrin (SH-Por).

1) F. Tani; M. Matsu-ura; S. Nakayama; Y. Naruta, *Coord. Chem. Rev* . **2002**, *226*, 219-226.

© The Chemical Society of Japan

ヘテロな置換基を有する水溶性鉄ポルフィリン/メチル化シクロデキストリン超分子錯体の構築とその物性評価

（同志社大院理工）○石垣 友暉・毛 斉悦・北岸 宏亮
Synthesis and characterization of a water-soluble hetero-substituted iron porphyrin/methylated cyclodextrin supramolecular complex (*Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Yuki Ishigaki, Qiyue Mao, Hiroaki Kitagishi

5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin forms extremely stable inclusion complexes with per-*O*-methylated β-cyclodextrin derivatives in water. We have developed a functional myoglobin model complex in water using these complexes. In this study, to investigate the effect of the electronic state of the porphyrin ring, we synthesized water-soluble tetraphenylporphyrin iron (III) complex having an amino and three sulfonate groups at the 4-positions of the meso-phenyl substituents. It forms a supramolecular complex with a per-*O*-methylated β-cyclodextrin in water. Spectral characterization of this supramolecular complex was carried out in water.

Keywords : Porphyrin; Cyclodextrin; Supramolecular complex; Electronic state; Biomimetic chemistry

FeTPPS とメチル化シクロデキストリン(TMe-β-CD)は水中で包接錯体を形成する。当研究室ではこの系を用いてミオグロビンの機能を人工的に模倣したモデル錯体を開発した[1]。これまで主に FeTPPS のみを用いていたが、ポルフィリン環の電子状態の変化が機能に与える影響については検討されてなかった。本研究では、ポルフィリンの側鎖フェニル基の 4 位に電子供与基であるアミノ基を導入したポルフィリン類 (Figure)を合成し、水中で TMe-β-CD により構築される超分子錯体の物性評価を試みた。

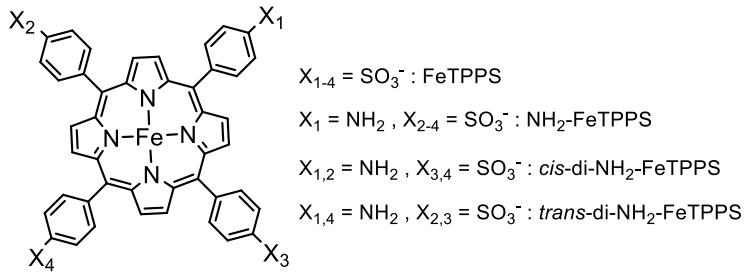


Figure. Synthesis of water-soluble porphyrins having heteroatomic substituents.

NH_2-FeTPPS は水中で FeTPPS と同様に TMe-β-CD と安定な 1:2 包接錯体を形成することが滴定実験により判明した。水中における中心鉄(III)の軸配位挙動を調べるために pH 滴定を行った。TMe-β-CD 非存在下における NH_2-FeTPPS のアクア配位子の酸解離定数(pK_a)は 5.2 と求まった。FeTPPS の pK_a 6.6 より小さいことから、アルカリ性溶液中で形成する μ-オキソダイマー会合体がアミノ基の導入により安定化されることが分かった。TMe-β-CD 存在下では、NH_2-FeTPPS のアクア配位子の pK_a は 4.4 となり、FeTPPS/TMe-β-CD 錯体(pK_a 4.3)と同程度の値となった。従って、アミノ基の影響は TMe-β-CD の包接によって大きく変化することが示された。現在、*cis*-di-NH_2-FeTPPS と *trans*-di-NH_2-FeTPPS の物性について検討している。

1) Kitagishi, H. and Kano, K., *Chem. Commun.,* **2021,** *57,* 148-173.

© The Chemical Society of Japan

多重共鳴拡散 NMR を利用した双性イオンポリマーの生体内分子サイズ解析

（徳島大院社会産業理工）○村田 淳一・岸田 理沙・神埜 大軌・宇都 義浩・山田 久嗣

Diffusion-ordered Multiple-resonance NMR in Application to Molecular Size Analysis of Zwitterionic Polymers in Complex Biosystems

(*Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University*)
○Jun-ichi Murata, Risa Kishida, Taiki Kouno, Yoshihiro Uto, Hisatsugu Yamada

The size-control (*ca.* 10–100 nm) of a polymeric nanoprobe is essential for molecular imaging and drug delivery system in terms of its biodistribution, tissue penetration and retention, and *in vivo* tumor targeting. However, there is limited understanding how the size of polymeric nanoprobes dramatically changes in a biological system and correlates with their *in vitro* and *in vivo* performance, in particular the tumor accumulation of a nanoprobe. In addition, it is almost impossibly difficult to selectively monitor the particle size of nanoprobes in multimolecular complex biosystems. In this study, we focused on the applicability of multiple resonance (heteronuclear-correlation) diffusion NMR to characterize the particle size of a polymeric nanoprobe in a living system and paid particular attention to a ^{13}C-labeled zwitterionic polymer probe. Here, we succeeded in developing ^{13}C-labeled polymethacrylate having ammonium−carboxylate pendants (PMCB, carboxybetaine polymer). PMCB formed non−aggregated nanoparticles similar to phosphorylcholine polymer (PMPC). We also report the results of the multiple resonance diffusion NMR of these polymers in a fetal bovine serum solution as a bio-complex model.

Keywords : Biocompatible polymer; Zwitterionic polymer; Multiple-resonance NMR; Diffusion-ordered NMR; Drug delivery system

生体内でポリマープローブの粒子径（*ca.* 10–100 nm）を適切に制御することは、腫瘍ターゲッティングおよび薬物送達における共通の重要な課題である。我々は、安定同位元素でラベルした分子プローブを選択的に検出可能な「多重共鳴 NMR 法」と分子の拡散運動を観測する「拡散 NMR 法」を融合した「多重共鳴拡散 NMR 法」に着目し、生体夾雑下におけるポリマープローブの粒子径を解析する新手法の開発に挑戦している。

我々は既に、重水中での多重共鳴拡散 NMR（DOSY-HSQC）法の確立に成功し、腫瘍集積性と選択性が極めて高い ^{13}C ラベル化ホスホリルコリンポリマー（^{13}C-PMPC）[1]自身の拡散係数（$D_{polymer}$）と Stokes-Einstein の式から ^{13}C-PMPC の粒子径を選択的に解析できることを明らかにした。本研究では、ホスホリルコリン基の替わりに側鎖にアンモニウムカルボキシレート基を有する ^{13}C-ラベル化双性イオンポリマー（^{13}C-PMCB）を新規に合成し、DOSY-HSQC 測定を用いて詳細な物性検討を行った。

1) Yamada, H.; Hasegawa, Y.; Kimura, Y.; Aoyama, Y.; Kondo, T. *et al. J. Am. Chem. Soc*. **2015**, *137,* 799–806.

© The Chemical Society of Japan

非天然型トリプトファン誘導体をもつ新規モチリンリガンドトリペプチドの設計と合成

(岡山理大院理[1]・岡山理大理[2]) ○芝本　妃奈[1]・真田 葵結[2]・西本 真也[2]・窪木　厚人[1,2]・原村　昌幸[1,2]

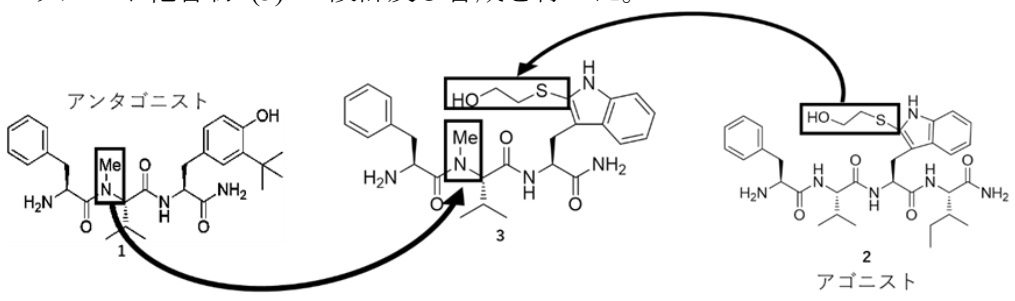
Design and synthesis of novel motilin ligand tripeptides containing unnatural tryptophan derivatives.

([1]Graduate School of Science, Okayama University of Science, [2]Department of Biochemistry, Okayama University of Science.) ○Hina Shibamoto[1], Aoi Sanada[2], Shinya Nishimoto[2], Atsuhito Kuboki[1,2], Masayuki Haramura[1,2]

Motilin is a 22-amino acid peptide hormone that activates gastrointestinal motility *via* motilin receptors. In recent years, participation of motilin in insulin secretion in the pancreas and hormonal role in the central nervous system have been suggested, but the molecular mechanism has not been studied yet. As a pure motilin antagonist, tripeptide **1** containing t-butyl tyrosine and N-methylated valine has been reported. The tetrapeptide **2** using an unnatural tryptophan derivative has been reported as a motilin agonist, but its activity is not sufficient as a chemical probe for chemical biology approach. In order to obtain the motilin agonist which is useable in chemical biology research of motilin, we designed and synthesized tripeptides **3** as a motilin receptor ligand possessing unnatural tryptophan derivatives.

Keywords : Motilin; Tripeptide; Agonist; Chemical Biology

モチリンは、腸部平滑筋から単離された 22 アミノ酸からなるポリペプチドホルモンで、モチリン受容体を介して胃腸管の蠕動運動を活性化する。近年、膵臓でのインスリン分泌や、中枢神経へのホルモン作用も示唆されているが、その分子機構は未だ明らかではない。モチリンアンタゴニストとして、^{t}Bu 化 Tyr、N-Me 化、Val の非天然型アミノ酸を用いたトリペプチド **(1)** が報告されている。アゴニストとしては、インドール環の 2 位をスルフィド修飾した非天然型 Trp 誘導体を用いたテトラペプチド **(2)** の収縮活性が報告されているものの、その活性は十分ではない。そこで本研究では、アゴニストとしてより強い活性をもつモチリン受容体リガンド化合物を得てケミカルバイオロジー研究に利用することを目的に、**1** および **2** の構造を参考にしてモチリンリガンド化合物 **(3)** の設計及び合成を行った。



1) The motilin antagonist **1** has been reported. N. Taka, *et al. Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, *19*, 3426-3429.
2) The motilin agonist **2** has been reported. M. Haramura, *et al. Bioorg Med Chem.*, **2002**, *10*, 1805-1811.

© The Chemical Society of Japan

極性空間を有する水溶性ストラップポルフィリンの合成とそれを用いたミオグロビンモデルの構築

（同志社大理工[1]）○河合 菜々子[1]・北口 文都[1]・毛 斉悦[1]・北岸 宏亮[1]

Synthesis of a water-soluble strapped porphyrin with a polar cavity for construction of a water-soluble myoglobin model complex ([1]*Faculty of Science and Engineering, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University*) ○Nanako Kawai,[1] Fumiya Kitaguchi,[1] Qiyue Mao,[1] Hiroaki Kitagishi[1]

We synthesized a water-soluble strapped porphyrin having an tetraethylene glycol chain as the strap linked between the *ortho* positions of the meso-phenyl groups. The polar cavity around the center of the strapped porphyrin mimics the active center of heme proteins such as myoglobin. In this study, we established the synthetic method for the water-soluble strapped porphyrin. In addition, we used a per-*O*-methylated cyclodextrin dimer that includes the strapped porphyrin to construct a myoglobin model compound in water.

Keywords : heme protein model; strapped porphyrin; cyclodextrin; supramolecular complex; biomimetic chemistry

ストラップポルフィリンの中心部分に形成された極性空間はミオグロビン(Mb)などのヘムタンパク質の活性中心と類似することから、数多くのストラップポルフィリンが合成された [1)]。本研究では、Mb の遠位側にある極性環境を模倣するために、メソフェニル置換基のオルト位にテトラエチレングリコール構造をストラップ状に連結した水溶性ポルフィリン(Figure 1)を合成した。Mb の疎水場であるグロビンタンパク質および近位配位子を当研究室で開発したピリジンリンカーを有するメチル化シクロデキストリン二量体(Py3CD) (Figure 1) [2)]により模倣した。ストラップポルフィリン(**1**)と Py3CD の包接挙動について、Uv-vis スペクトル滴定より確認したところ、安定な 1:1 包接錯体を形成することが明らかとなった。現在、モデル錯体 **1/Py3CD** の水中における酸素および一酸化炭素の結合パラメーター測定を行ない、今回設計した遠位ストラップの機能について評価しており、その結果についても報告する。

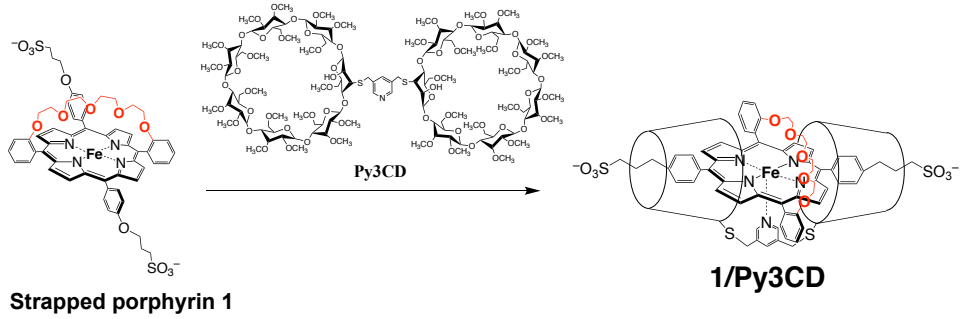


Figure1. Inclusion complex formation of strapped porphyrin **1** with Py3CD in aqueous solution.

1) J. P. Collman; R. Boulatov; C. J. Sunderland; L. Fu, *Chem. Rev*. **2004**, *104*, 561–588.
2) H. Kitagishi; K. Kano, *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 148–173.

© The Chemical Society of Japan

新規プテリン型蛍光ソルバトクロミックプローブの開発

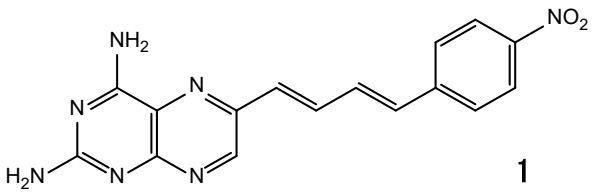
（長浜バイオ大バイオサイエンス）○神田紗樹・室井敏輝・河合靖

Development of novel pterin-type fluorescent solvatochromic probes (*Faculty of Bioscience, Nagahama Institute of Bio-Science and Technology*)○Saki Kanda, Toshiki Muroi, Yasushi Kawai

Pterin is known as a natural fluorescent molecule. We have synthesized a benzene conjugated diaminopteridine derivative **1** and evaluated its optical properties. As a result of fluorescence measurements in various organic solvents with different polarities, the difference in fluorescence wavelength between THF, the longest wavelength, and water, the shortest wavelength, was 93 nm. We have found that **1** is a useful fluorescent solvatochromic molecules whose fluorescence maximum wavelength changes greatly depending on the polarity of the solvent. In addition, two different emission behaviors, a ratiometric short wavelength shift and a turn-on response, were observed depending on the solvent polarity and the acidity. Fluorescent solvatochromic probes are expected to be applied as biological imaging probes. The synthesis of these ptrerin-type fluorescent probes and their fluorescence properties will be reported.

Keywords : fluorescent probe; pterin; solvatochromic molecule; fluorescence imaging

プテリンは天然の蛍光分子として知られている。我々はジアミノプテリジンにベンゼン環を共役系で結合させた化合物 **1** を合成し、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、蛍光波長が最も長波長の THF と最も短波長の純水の差 Δλ は 93 nm となり、化合物 **1** は、溶媒の極性変化に伴い蛍光波長が大きく変化する、蛍光ソルバトクロミック分子であることを見出した。また、溶媒の極性の変化と溶液の酸性度に応じて、レシオメトリックな短波長シフトとターンオン応答の二つの異なる発光挙動が見られた。蛍光ソルバトクロミックプローブは生体イメージングプローブとしての応用が期待できる。本講演では新規プテリン型蛍光プローブの合成とその蛍光特性について報告する。



1

© The Chemical Society of Japan

線虫を用いた寿命を延長する化合物の探索

（佐賀大学[1]・名古屋大学[2]）○辻 航祐[1]・下大迫 翔世[1]・佐藤 綾人[2]・吉賀 豊司[1]・川添 嘉徳[1]

Identification of small organic compounds that prolong a lifespan in *C.elegans*

([1]*Saga University*, [2]*Nagoya University*)○Kousuke Tsuji[1], Syosei Simohsako[1], Ayato Satoh[2], Toyoji Yosiga[1], Yosinori Kawazoe[1]

Lifespan research is important not only for elucidating the mechanisms of aging, but also for realizing the extension of healthy life span in a super-aging society. In this study, we screened small molecule compounds using *C.elegans* in order to provide easy-to-operate small molecular compounds as a tool to study aging and life span. As a result, out of 880 compounds with known pharmacological effects, we identified 7 compounds that showed strong prolongation of lifespan. Among them, several adrenaline receptor related compounds were examined in detail, and Naphazoline, an adrenaline-α1 receptor agonist, and Dexmedetomidine and Guanfacine, an adrenaline-α2 receptor agonist, showed lifespan prolongation effects. Since *C. elegans* does not have adrenaline, it is expected that there are specific receptors that bind to the common structure of these compounds. In the future, we plan to analyze the mechanism of action by gene expression analysis and identification of binding proteins.

Keywords : Lifespan; C.elegans; Screening; Adrenaline

寿命研究は老化のメカニズムを解明するだけでなく、超高齢化社会における健康寿命の延長を実現するためにも重要である。本研究では、操作が簡便な小分子化合物を老化や寿命を研究するツールとして提供するために、線虫を用いてスクリーニングを行った。その結果、薬理作用が判明している化合物 880 個の内、強い寿命延長効果を示す化合物を 7 個同定した。その中に、アドレナリン関連薬が複数含まれていたため、それらの化合物について詳細に調べたところ、アドレナリン α1 受容体作動薬である Naphazoline, アドレナリン α2 受容体作動薬の Dexmedetomidine, Guanfacine が寿命延長効果を示した。線虫はアドレナリンを持たないことから、これらの化合物が持つ共通する構造と特異的な受容体の存在が予想される。今後、遺伝子発現解析や結合タンパク質の同定など作用機構の解析を行う予定である。

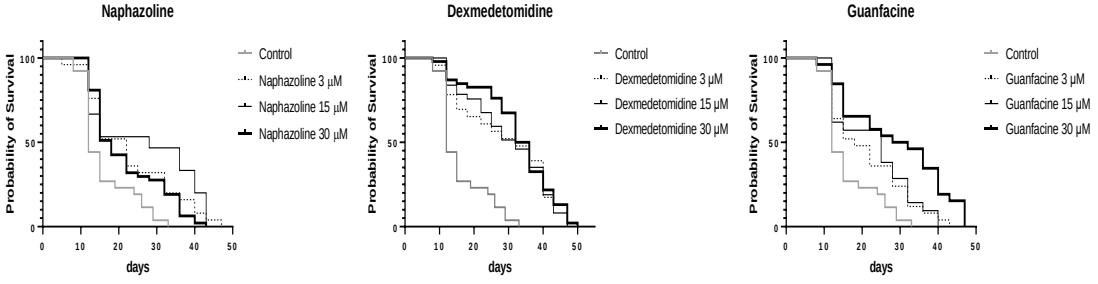


Fig.1 Survival probability of *C. elegans* after compounds administration.

© The Chemical Society of Japan

大腸菌ジヒドロ葉酸還元酵素タグに対する発蛍光プローブの開発

（名工大工[1]・名工大院工[2]）○伊東 駿[1]・筒井 啓太[2]・鈴木 祥央[2]・簗地 真也[1,2]
Development of fluorogenic probes for *E. coli* dihydrofolate reductase (eDHFR) tag ([1] *Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology*, [2] *Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Shun Ito,[1] Keita Tsutsui,[1] Sachio Suzuki,[1] Shinya Tsukiji[1,2]

Protein labeling using a protein tag and a tag-specific small-molecule fluorescent probe is a powerful tool for visualizing protein localization and dynamics in living cells. To date, various protein tags have been reported, which include SNAP-tag, HaloTag, and *E. coli* dihydrofolate reductase (eDHFR). However, most of fluorescent probes developed so far suffer from low-to-moderate membrane permeability and non-specific labeling in cells, necessitating a washing procedure. To overcome these problems, novel fluorogenic probes based on JaneliaFluor526 and MaP dyes have been recently developed for SNAP-tag and HaloTag labeling. These probes have high membrane permeability and enable wash-free imaging of SNAP-tag/HaloTag-fusion proteins with high S/N ratios. However, the development of small-molecule fluorescent probes suitable for the eDHFR tag has remained challenging. In this poster, we will report new fluorogenic probes for the eDHFR tag and their photophysical and labeling properties.
Keywords *: fluorescence imaging; protein tag; fluorogenic probe; E. coli dihydrofolate reductase; trimethoprim*

細胞内におけるタンパク質の局在や動態の解析において、タンパク質タグと小分子蛍光プローブのペアを用いたタンパク質蛍光標識技術は極めて重要なツールである。これまでに動物細胞直交性の高いタンパク質タグとして、SNAP-tag[1)]や HaloTag[2)]に代表される共有結合型タグや、大腸菌ジヒドロ葉酸還元酵素（eDHFR）[3)]のような非共有結合型タグが報告されている。一方、これまでに開発されてきた小分子蛍光プローブは、膜透過性が低〜中程度であり、細胞内で非特異的な標識を示す傾向があるため、タンパク質標識の際は比較的高濃度の蛍光プローブでの処理と洗浄操作が必要であった。そこで近年、これらの問題点を克服する新たなアプローチとして、分子内スピロ環化平衡を調節した JaneliaFluor526[4)]や MaP シリーズ[5)]を蛍光母核とする蛍光プローブが開発された。特に、SNAP-tag と HaloTag 用に設計されたこれらの蛍光プローブは、膜透過性に優れ、タンパク質タグに結合することで蛍光強度が増大する発蛍光性を有する（タンパク質タグに結合していない状態ではほとんど光らない）。そのため、低濃度処理かつ洗浄操作を行わずとも、標的タンパク質を高い S/N 比で特異的に可視化することができる。一方、eDHFR に代表される非共有結合型タンパク質タグもタンパク質蛍光標識のためのツールとして大変有用であるが、eDHFR タグを低濃度・洗浄操作なしで高輝度に標識できる発蛍光プローブの開発は遅れている。

そこで本研究では、eDHFR タグの蛍光標識のための新規発蛍光プローブの開発を目指した。そのための基本戦略として、eDHFR のリガンドであるトリメトプリム（TMP）にさまざまな構造のリンカーを介して MaP や JaneliaFluor 色素を連結した蛍光プローブを複数設計・合成した。本発表では、蛍光プローブ群の分子設計・合成、in vitro での吸収・蛍光・発蛍光特性、ならびに細胞膜透過性や細胞内での蛍光標識特性などについて詳細を報告する。

1) A. Keppler et al., *Nat. Biotechnol* **2003**, 21, 86–89. 2) G. V. Los et al., *ACS Chem. Biol.* **2008**, 3, 373–382. 3) L. W Miller et al., *Nat. Methods* **2005**, 2, 255–257. 4) Q. Zheng et al., *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1602–1613. 5) L. Wang et al., *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 165–172.

© The Chemical Society of Japan

azaBPA を含む新規な Grb2 阻害剤の開発

（宇都宮大学大学院 物質環境化学プログラム [1]・宇都宮大学 先端計測分析部門 [2]）○押野 優大 [1]・六本木 誠 [2]・為末 真吾 [1]・大庭 亨 [1]
Novel Grb2 Inhibitors Containing azaBPA ([1]*Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University,* [2] *Center for Industry-University Innovation Support, Utsunomiya University*) ○Yudai Oshino,[1] Makoto Roppongi,[2] Shingo Tamesue,[1] Toru Oba [1]

We have recentry developed novel aza-amino acid (azaBPA) that mimicked *p*-bronophenylalanine (BPA) by repracing α-C atom with N atom[1)]. Boron atom has substantial neutron absorptivity, and boronic acid selectively interacts with hydroxy groups of amino acid residues and saccharides. Azapeptides tend to have β-turn structures that are thought to be important in protein-protein interactions. These characteristics strongly suggest that azapeptides containing azaBPA can function as promising bio-active agents. The SH2 ligand peptide of Grb2 protein has a β-turn structure. Together with the structural similarity between azaBPA and phosphotyrosine, this peptide would be a good proof of principle for appriction of azaBPA. We examined synthesis and structural characteristics of azaBPA-containing azapeptides mimicking Grb2-SH2 ligand peptide. A 5-mer peptide, c.f. Gly-azaBPA-Val-Asn-Val, was synthesized by coupling a tripeptide Gly-azaBPA-Val and a dipeptide Asn-Val prepared in liquid phase and solid phases, respectively. Properties of these azapeptides will also be presented.

Keywords : Azapeptide; Grb2; SH2; Inhibitor; Solid-phase Synthesis

我々は *p*-bronophenylalanine (BPA) のα位の炭素原子を窒素原子に置換した azaBPA (**Figure 1**) を初めて合成した [1)]。ボロン酸には中性子の吸収特性やヒドロキシ基との特異的相互作用を期待でき、アザペプチドにはβ-ターン構造を取りやすい特徴がある。したがって、azaBPA を含むアザペプチドには種々の生理活性を期待できる。Grb2 の SH2 リガンドペプチドはβ-ターン構造を取ると考えられている。また、azaBPA は、リン酸化チロシンと分子構造が類似している。そこで本研究では、azaBPA を含むアザペプチドの応用を最終目標として、Grb2 の SH2 リガンドを模倣した、azaBPA を含むアザペプチドの合成と物性測定を目的とした。azaBPA を含むトリペプチドを液相法で合成した後、これを固相上で合成したジペプチドにカップリングさせることによって目的化合物（Gly-azaBPA-Val-Asn-Val）を合成した。

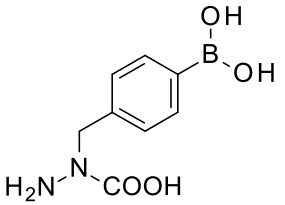


Figure 1. azaBPA の構造.

1) Synthesis of boronophenylalanine-like aza-amino acids for boron-containing azapeptide precursors. Kota Miyata, Narita Airi, Fujisawa Ryota, Roppongi Makoto Ito Satoshi, Shingo Tamesue, Oba Toru, *Tetrahedron Letters.* **2020**, *61*,152585.

© The Chemical Society of Japan

一酸化炭素/シアン同時中毒モデルの作成とその解毒剤の開発

（同志社大理工）○山下 博香・河田 光平・毛 斉悦・北岸 宏亮
An experimental model of carbon monoxide/hydrogen cyanide simultaneous poisoning and its antidote for the poisoning (*Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Hiroka Yamashita, Kohei Kawata, Qiyue Mao, Hiroaki Kitagishi

Carbon monoxide (CO) and hydrogen cyanide (HCN) are dangerous gaseous compounds contained in the fire fumes and show lethal toxicity when exposed at the same time even in low concentrations. Several antidotal therapies have been developed for CO and HCN poisonings. However, the antidotal therapies for each gas could not be applied at the same time. To date, there is no specific antidote to detoxify CO and HCN simultaneously. In this study, we established a CO/HCN poisoning mouse model to evaluate the CO/HCN toxicity. Furthermore, we administered the artificial heme protein model complexes developed in our laboratory to the mouse to examine the detoxification effect.
Keywords : Antidote; Carbon monoxide poisoning; Hydrogen cyanide poisoning; Artificial heme protein model complex; Animal experiment

一酸化炭素(CO)とシアン化水素(HCN)はそれぞれ高い毒性を示すガス分子として知られている。これら 2 種のガスは火災で発する毒ガス成分の中で最も危険である。動物実験を用いて CO もしくは HCN の毒性はそれぞれ調べられている [1]が、動物に CO および HCN を同時に投与する例がほとんどない。本研究では、マウスに CO ガス、シアン化ナトリウム(NaCN)、または CO と NaCN を同時に投与した後のマウスの生存率および行動回復率を評価した(Figure 1)。CO、NaCN をそれぞれ単独に投与した後マウスの生存率がほぼ 100%に対して、CO と NaCN を同時に投与すると、その生存率は著しく低下したことがわかった。これは、CO および HCN はいずれも生体内ヘムに結合して毒性を発揮するガスであり、同時に吸入すると相加的に作用して低濃度でも致命的毒性を示すためである。さらに今回確立した CO/HCN 同時中毒モデルを用いて、当研究室で開発した CO/HCN 中毒解毒剤の解毒効果も評価したので、報告する。

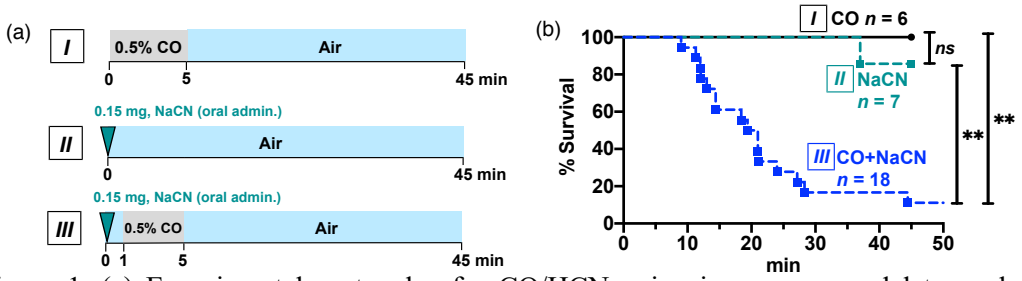


Figure 1. (a) Experimental protocols of a CO/HCN poisoning mouse model to evaluate the CO/HCN toxicity. (b) Kaplan-Meier survival curves of mice exposed to either 0.5% CO (n = 6) for 5 min, 0.15 mg NaCN (n = 7), or a combination of 0.5% CO and 0.15 mg NaCN (n = 18).

1) Cooper, C. E.; Brown, G. C. *J. Bioenerg. Biomembr.*, **2008**, *40*, 533–539.

© The Chemical Society of Japan

クロロフィル誘導体の磁気ビーズへの固定化と光化学特性

（近畿大理工）○佐賀 佳央・奥村 勇

Immobilization and Photochemical Properties of Chlorophyll Derivatives on Magnetic Beads

(*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Yoshitaka Saga, Isamu Okumura

Chlorophylls, which are major photosynthetic pigments, have intense absorption bands in the visible light region. Owing to the spectral properties, chlorophylls have attracted attentions as lead compounds of photofunctional pigments in the research fields of photoconversion materials, photocatalysts, photodynamic therapy, and bioimaging.[1] The spectral properties of chlorophyll derivatives can be tuned by their tetrapyrrole skeletons, central metals, and peripheral substituents. These points are favorable for applications of chlorophyll derivatives to photofunctional materials. We report here immobilization of chlorophyll derivatives, which are prepared from naturally occurring chlorophyll *a*,[2] on magnetic beads and characterize their photochemical properties to develop visible-light-responsive photofunctional materials that can be recycled.

Keywords : Photosynthesis; Chlorophyll; Photofunctional material

クロロフィルは光合成の主要色素であり、可視光領域に強い吸収帯を有する。そのため、クロロフィル類は、光エネルギー変換材料や光線力学療法、バイオイメージングなどに用いるための光機能性色素の良いリード化合物として期待されている[1]。また、クロロフィル類のスペクトル特性がテトラピロール環骨格構造や環中心に存在する金属、環に連結した置換基によって調整可能である点も、クロロフィルを原料とした光機能性色素の開発に資する。そこで、クロロフィル誘導体を回収・再利用が可能な可視光応答型光機能性材料に利用することを指向して、クロロフィル誘導体を磁気ビーズへ固定化し、その光化学特性を調べた。

シアノバクテリアから単離したクロロフィル *a* を原料として、中心マグネシウムと 13[2] 位のメトキシカルボニル基を除去したピロフェオフォルバイド *a* を合成し[2]、その 17 位に存在するカルボキシ基をスクシンイミド化した。また、テトラピロール環中心にパラジウムを挿入した誘導体や 3 位置換基をホルミル基に改変した誘導体も合成した。これらのクロロフィル誘導体を、表面にアミノ基を有する磁気ビーズと反応させることで、磁気ビーズへの固定化を行った。得られた磁気ビーズのスペクトル特性や可視光励起による一重項酸素発生効率を調べた。また、一重項酸素発生効率の測定後にクロロフィル誘導体固定化磁気ビーズを回収し、再測定を繰り返すことで、これらの磁気ビーズの再利用に関して検討した。

1) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595; X.-F. Wang, H. Tamiaki *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 94; E. S. Nyman, P. H. Hynninen *J. Photochem. Photobiol. B* **2004**, *73*, 1.
2) Y. Saga, H. Tamiaki *J. Photochem. Photobiol. B* **2004**, *73*, 29.

© The Chemical Society of Japan

プテリン誘導体の蛍光プローブへの応用

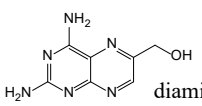
(長浜バイオ大バイオサイエンス)○木村 なつみ・河合　靖

Application of pterin derivatives to fluorescent probes (*Faculty of Bioscience*, *Nagahama Institute of Bio-Science and Technology*)○Kimura Natsumi, Kawai Yasushi

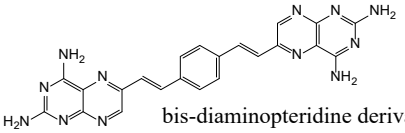
Although pterin is known as a natural fluorescent molecule, no application as a fluorophore has been reported. This is due to its short excitation/fluorescence wavelength and lower molar extinction coefficient/fluorescence quantum yield. Benzene conjugated bis-diaminopteridine derivatives are thought to overcome these disadvantages. We have synthesized several conjugation-extended pterin derivatives and found that they are expected to be applied as biological imaging probes. Pterin shows weak florescence around 460 nm in water and tend to be quenched in organic solvents. On the other hand, the conjugation-extended pterin derivatives are quenched in hydrophobic organic solvents and water, but they show strong fluorescence around 500 nm in aprotic polar solvents such as DMSO and DMAC. These fluorescent properties thought to be useful as fluorescent probes for biomolecule detection. The synthesis of these novel pterin-type fluorescent probes and their fluorescence properties will be reported.

Keywords : Fluorescent Probe; Pterin; Fluorescence Imaging

プテリンは天然の蛍光分子として知られているが、蛍光プローブのフルオロフォアとしての応用例は無い。これは短い励起・蛍光波長と低いモル吸光係数、蛍光量子収率が原因と考えられる。我々は二つのジアミノプテリジンをベンゼン環を含む共役系で結合させた化合物がこれらの短所を解決すると考え、幾つかの共役拡張型のプテリン誘導体を新規に合成し、これらがイメージングに応用可能な分子であることを見出した。プテリンは水中で蛍光波長約 460nm の弱い蛍光を発するが、有機溶媒中では消光する傾向にある。一方、今回合成した共役拡張型のプテリン誘導体は疎水性有機溶媒中や水中では消光するが、DMSO や DMAC などの非プロトン性極性有機溶媒中では約 500nm の蛍光波長で強い蛍光を発する。これらの蛍光特性は生体分子検出蛍光プローブとして有用であると考えられる。本講演では新規ビスプテリン型蛍光プローブの合成とその蛍光特性について報告する。



diaminopteridine



bis-diaminopteridine derivative

© The Chemical Society of Japan

糖リン酸の単一蛍光タンパク質ベースバイオセンサーの開発へ

（東大院理[1]・アルバータ大化学[2]）
○ 林 嘉瑞[1]・柴 富[1]・那須 雄介[1]・寺井 琢也[1]・Robert E. Campbell[1,2]

Towards the development of single fluorescent protein-based biosensors for sugar phosphates

([1] Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo,
[2] Department of Chemistry, University of Alberta)
○ Karl Matthew Lin[1], Fu Chai[1], Yusuke Nasu[1], Takuya Terai[1], Robert E. Campbell[1,2]

Sugar phosphates (SPs) are the cornerstone of metabolic pathways such as glycolysis and the pentose phosphate pathway (PPP)[1,2]. For example, glucose-6-phosphate (G6P) is a precursor to other SPs, including glycerol-3-phosphate (G3P), which are used to produce metabolites (e.g. lactate), energy carriers (e.g. ATP), and lipids (e.g. phospholipids). Importantly, recent studies have reported that sugar metabolism is dysregulated in certain neurodegenerative diseases[3] and cancer development[4]. While biosensors for sugars and metabolites, namely glucose and lactate, have been constructed[5], no biosensors targeting SPs exist. The development of SP biosensors would aid in interrogating sugar metabolism at a finer level.

Here, we focus on engineering single fluorescent protein (FP)-based biosensor prototypes for SPs by employing a transposon-mediated approach[6] for library construction. Briefly, a transposon is inserted into a gene encoding an SP binding protein at random sites and subsequently replaced with an FP. This process generates a library of biosensors which is narrowed down to select candidates using high-throughput screening methods. Currently, our work focuses on the development of a G6P biosensor and G3P biosensor based on G6P-binding protein afuA[7] and G3P-binding protein ugpB[8], respectively. Ultimately, we envision the application of our biosensors in neurodegenerative disease research.

Keywords : single fluorescent protein-based biosensor, transposon-mediated approach, sugar phosphate biosensor

糖リン酸は解糖系などの代謝過程の根幹をなす分子である[1,2]。例を挙げるとグルコース 6 リン酸（G6P）は他の糖リン酸の前駆体であり、乳酸等の代謝物や ATP 等のエネルギー担体の生成のために用いられる。先行研究で糖代謝が神経変性疾患[3]とがん発生[4]で異常に調節されることが示されているが、現在までに糖リン酸を標的としたバイオセンサーの報告はない[5]。そこで本研究では、糖リン酸の単一蛍光タンパク質ベースバイオセンサーの開発を目指した。具体的には、トランスポゾンを用いた方法[6]によって蛍光タンパク質をランダムに糖リン酸結合タンパク質[7,8]中に挿入したライブラリを作製し、ハイスループットな蛍光評価によって有望な分子を選抜中である。将来的には、神経変性疾患の研究への応用も視野に入れている。

1) Lunt, S.Y.; Vander Heiden, M.G. *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* **2011**, *27* (1), 441–464. 2) Stincone, A. and coworkers. *Biol. Rev.* **2015**, *90* (3), 927–963. 3) Tu, D. and coworkers. *J. Neuroinflamm.* **2019**, *16* (1), 255. 4) Jiang, P. and coworkers. *Protein Cell* **2014**, *5* (8), 592–602. 5) Zhang, Z. and coworkers. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2020**, *13* (1), 293–314. 6) Nadler, D.C. and coworkers. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 12266. 7) Sit, B. and coworkers. *PLoS Pathog.* **2015**, *11* (8), e1005107. 8) Wuttge, S. and coworkers. *Mol. Microbiol.* **2012**, *86* (4), 908–920.

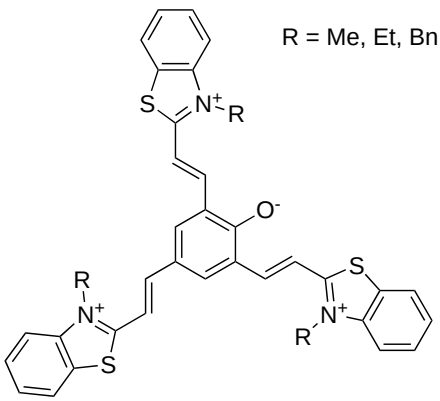
© The Chemical Society of Japan

種々のベンゾチアゾリウムカチオン誘導体を含む３脚型キノン-シアニン蛍光色素の核酸に対する蛍光応答

（和大院シス工）○村岡 優香・坂本 隆
Fluorescence responses of tripodal quinone-cyanine fluorescent dyes having various banzothiazolium cation derivative toward nucleic acids (*Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University*) ○Yuka Muraoka, Takashi Sakamoto

A tripodal quinone cyanine dye having three *N*-methylbenzothiazolium cations, QCy(MeBT)$_3$, is an unique fluorescent probe that can visualize dsDNAs and G4 DNAs with the different fluorescence colors. In this study, to reveal the relationship between the structure and function of QCy(MeBT)$_3$, we synthesized QCy(MeBT)$_3$ derivatives having various functional group at the N3 position of three benzothiazolium cations, QCy(RBT)$_3$ (R = ethyl, benzyl). Fluorescence responses of these modified probes toward dsDNAs were suppressed compared to original QCy(MeBT)$_3$, suggesting that the structure around N3 position is contribute largely to the interaction between QCy(MeBT)$_3$ and dsDNAs. In the case of the addition of G4 DNA, the large red shift of the fluorescence ($\Delta\lambda$ ~70 nm) compared with QCy(MeBT)$_3$ was observed in the case of QCy(BnBT)$_3$, indicating that fluorescence color can be controlled by the modification of N3 position with arylmethylene group.
Keywords: Tripodal quinone-cyanine fluorescent dyes; G4 DNA; Switch-on response; Benzothiazolium cation derivatives

３つの N-メチルベンゾチアゾリウムカチオンを持つ３脚型キノンシアニン色素（QCy(MeBT)$_3$）は、異なる蛍光色で dsDNA と G4 DNA とを同時にイメージングできるユニークな蛍光プローブである。本研究では、この QCy(MeBT)$_3$ の構造と機能の相関を明らかにするため、ベンゾチアゾリウムカチオンの N３位に種々の官能基を導入した QCy(MeBT)$_3$ の誘導体を合成した。これらの蛍光色素の dsDNA と G4 DNA に対する蛍光応答を評価した結果、比較的立体障害の大きな官能基を導入した場合に、dsDNA に対する蛍光応答の低下が見られた。このことから、ベンゾチアゾリウムカチオンの N３位近傍の化学構造が、dsDNA との結合に大きく関わることが示唆された。また、QCy(MeBT)$_3$ のメチル基をベンジル基に置換した QCy(BnBT)$_3$ では、G4 DNA 添加時に 770 nm 付近にピークトップを持つ蛍光が顕著に増加し、QCy(MeBT)$_3$ の蛍光応答に比べて大幅なレッドシフト（$\Delta\lambda$ ~70 nm）が観測された。



© The Chemical Society of Japan

フレキシブル糖部位を有する新規環境感応型蛍光ヌクレオシドの合成と光学特性

（日大工）○奥 友里乃・安彦 夏希・齋藤 義雄

Synthesis and photophysical properties of a novel acyclic ESF nucleoside

(*Graduate School of Engineering, Nihon University*)
○Yurino Oku, Natsuki Abiko, Yoshio Saito

Various base-modified environmentally sensitive fluorescent (ESF) nucleosides have been synthesized and used for the detection of target DNA sequences. In this study, we have developed a novel acyclic ESF nucleoside and investigated its photophysical properties.
Keywords : fluorescent nucleoside, DNA

我々の研究室では、DNA 周辺の極性や粘性などの微細な環境変化に伴って、蛍光強度や波長を変化させる環境感応型蛍光ヌクレオシド(ESF ヌクレオシド)の開発を行っており、これらを DNA 鎖に導入しプローブとして用いることで、標的 DNA の検出や一塩基変異を識別することに成功している。最近では 8-アザ-3,7-ジデアザ-2′-デオキシアデノシンの C3 位に 2-ナフトニトリルを導入した **^{2c37z}A** を報告しており [1)] 、これを含む DNA プローブを用いることで標的 DNA 中のチミン塩基を蛍光波長の変化で検出することに成功している。新規 ESF ヌクレオシドである **^{2c37z}A** は、高い識別能を示したが、より高感度で検出することができるプローブの開発が求められている。そこで糖部位がフレキシブルな構造となっている ESF ヌクレオシドを新たに開発することにした。ヌクレオシドの糖部位をフレキシブルな構造にすることで、微細な環境・構造変化に応じて、より適した構造をとれるようになり、従来の構造より環境の応答性に優れた高感度な ESF ヌクレオシドが得られると考えた。本発表では、新規 ESF ヌクレオシド **1** の合成と光学特性について報告する **(Fig. 1)** 。

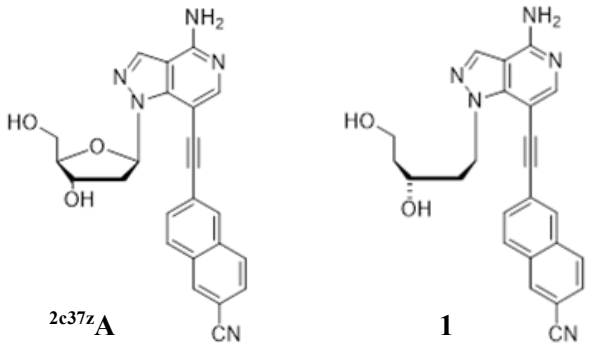


Fig. 1 The sutructure of ESF nucleosides.

1) S. Koboku, *et al.*, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151841.

© The Chemical Society of Japan

3 位および 17 位にオリゴオキシエチレン鎖を有するクロロフィル誘導体の物性

（龍谷大先端理工）○小坂 葵・辻 涼太・宮武 智弘

Optical properties of chlorophyll derivatives possessing oligooxyethylene chains at the 3- and 17-positions

(*Faculty of Advanced Science and Technology Ryukoku Univ.*) ○Aoi Kosaka, Ryota Tsuji, Tomohiro Miyatake

Chlorophyll pigments have specific optical properties when the π-conjugated molecules self-aggregated to exhibit pigment–pigment interaction. Naturally occurring chlorophylls have a single alkyl chain at the 17-position and the hydrophobic group would contribute to form complexes with proteins *in vivo*. Here we prepared chlorophyll derivatives possessing hydrophilic oligooxyethylene chains at the 3- and 17-position, and their optical properties as well as self-aggregation properties were examined.

Keywords: Chlorophyll; Photosynthesis; Supramolecular Chemistry

クロロフィル類はその π 共役系に結合した置換基の構造や、分子集合体の形成によってその物性が大きく変化し、また天然クロロフィル類は 17 位のエステル結合を介して長鎖アルキル基を持ち、これがタンパク質との複合化にも寄与している。本研究では、クロロフィルの 3 位にエステル部位を導入した誘導体分子を合成し、3 位と 17 位のそれぞれに親水性のオリゴオキシエチレン鎖を導入し、その分子集合体を含む物性について検討した。

まず、3 位および 17 位にテトラオキシエチレン鎖を持つクロロフィル誘導体をクロロフィル-*a* を原料として合成した（図 1）。このクロロフィル誘導体はメタノール中で単量体に由来する吸収帯（412 nm, 682 nm）を示したのに対し、1%メタノール/水中では 380 nm と 692 nm へと吸収帯がシフトし、この両親媒性クロロフィル分子は水を多く含む溶媒中で自己会合し、色素間相互作用を発現していることがわかった。

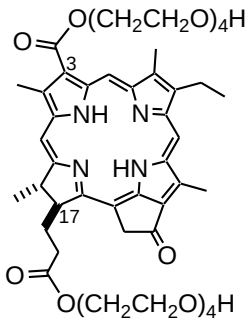


図 1. 両親媒性クロロフィル誘導体の構造

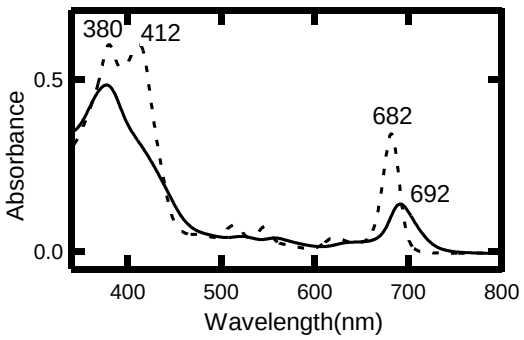


図 2. 両親媒性クロロフィル誘導体の可視吸収スペクトル（実線: 1%メタノール/水中, 破線: メタノール中）

© The Chemical Society of Japan

キノリン型分子ワイヤーの電位応答性とその蛍光プローブへの応用

(宇都宮大学大学院 物質環境化学プログラム [1]・宇都宮大学 産業イノベーション支援センター 先端計測分析部門 [2]) ○河原田悠 [1]・六本木 誠 [2]・為末慎吾 [1]・大庭 亨 [1]

Synthesis of voltage-sensitive fluorescent probes with a quinoline-containing molecular wire

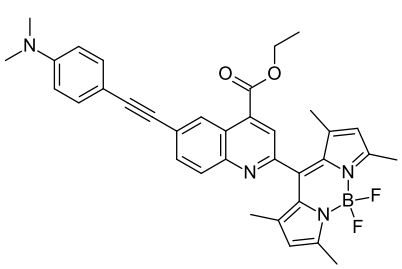
([1] *Department of Material and Environmental Chemistry, Utsunomiya University Graduate School*, [2] *Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Support, Utsunomiya University*) ○Haruka Kawarada[1], Makoto Roppongi[2], Tamesue Singo[1], Toru Oba[1]

Voltage-sensitive dyes (VSDs) are useful tools to reveal the activity of live neural tissues. VSDs with higher voltage-sensitivity and higher time-resolution have been required for better imaging. In view that intramolecular charge transfer of the dye has a crucial role for higher voltage-sensitivity, we have studied synthesis and properties of push-pull type molecular wires. Here we report the synthesis of novel dyes combining some fluorogenic cores with a molecular wire composed of quinoline, dimethylaminophenyl, and ethynyl moieties. A quinoline derivative possessing a methyl, ethoxycarbonyl, and bromo moieties at 2, 4, and 6 positions, respectively, was obtained from 5-bromoisatin and acetone. The methyl group was oxidized to a formyl group, followed by condensation with 2,4-dimethylpyrrole. Thus, obtained dipyrromethene was reacted with BF_3 to afford a quinolyl bodipy. Then this precursor was subjected to Sonogashira cross-coupling reaction to give the desired compound **1** in 7% yield. The dye **1** showed the absorption and fluorescence peaks at 520 and 545 nm in $CHCl_3$, respectively.

Keywords :fluorescent probe, voltage sensitivity, solvatochromism, quinoline, environment sensitive

脳の高次機能の解明のために、多数の神経細胞の活動を同時に、高い感度と高い時間分解能で測定できる膜電位感受性色素 (VSD) の開発が求められている。VSD の開発では、特に電位検出部の分子内電荷移動特性が鍵である。我々は、キノリンとジメチルアミノフェニル基を三重結合でつないだ分子ワイヤーが、電位検出部として良好な性質を持つことを明らかにしてきた。本研究では、この分子ワイヤーを種々の蛍光発色団と組み合わせた新規な VSD の合成を目的とした。

5-ブロモイサチンとアセトンから、2-メチル-4-エトキシカルボニル-6-ブロモキノリンを合成した。2 位のメチル基をホルミル基に変換した後、2,4-ジメチルピロールと三フッ化ホウ素に順次反応させ、Bodipy 骨格を構築した。最後に、*N,N*-ジメチルアミノフェニルアセチレンとの薗頭･萩原クロスカップリングを行い、化合物 **1** を合成した（収率 7%）。この化合物はクロロホルム中で 510 nm に吸収極大を、545 nm に蛍光極大を示した。



1

© The Chemical Society of Japan

azaBPA を含むペプチドミメティクスの合成

（宇都宮大学大学院物質環境化学プログラム [1]・宇都宮大学　産業イノベーション支援センター　先端計測分析部門 [2]）○及川 大翔 [1]・六本木 誠 [2]・為末 真吾 [1]・大庭 亨 [1]

Synthesis of peptidomimetics containing azaBPA

([1]Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, [2]Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Innovation Support, Utsunomiya University) ○Hiroto Oikawa[1], Makoto Roppongi[2], Shingo Tamesue[1], Toru Oba[1]

Increasing attention has been paid for organoboron compounds not only as synthetic intermediates but also as new types of bio-active agents. A phenylalanine mimetic boronic acid, *p*-bronophenylalanine (BPA), for boron neutron capture therapy, a peptidomimetic anti-tumor drug, bortezomib and ixazomib, and some other boronic acids are approved. It is expected that further exploration of the boron-containing amino acid mimetics and peptidomimetics opens discovery of safe, bio-active compounds with protease resistance.

We have been recently developed an aza-amino acid (azaBPA) in which the α-C atom of BPA was replaced with N atom. Herein we report the synthesis of novel analogs and derivatives of azaBPA. The *N*-termini of peptides prepared on solid-phase were activated with di(*N*-succinimidyl)carbonate, followed by condensation with a benzophenone hydrazone possessing a protected dihydroxyborylbenzyl moiety. After deprotection of the *N*-termini, the peptides were elongated at the *N*-termini with Fmoc-amino acids to afford 4 new azapeptides including Gly-azaBPA-Ser-Leu-Leu. We also developed rigid azaBPA analogs and examine their derivatization to boron-containing peptidomimetics.

Keywords : SH2 domain; Solid phase synthesis; Inhibitor; azapeptide; mimetics

有機ホウ素化合物は有機合成中間体としてだけでなく、創薬分野においても注目されている化合物である。例えば、*p*-bronophenylalanine (BPA)はホウ素中性子捕捉療法に用いられる含ホウ素アミノ酸類縁体であり、ボロン酸を含むボルテゾミブは多発性骨髄腫の治療に用いられるペプチドミメティクスである。したがって、有機ホウ素化合物の中でもとりわけホウ素を含むアミノ酸類縁体や、それを含むペプチドミメティクスは、プロテアーゼ耐性を持つ新たな生理活性物質としてより広範な開発が待たれる化合物群である。

我々は最近、*p*-bronophenylalanine (BPA)のα位を窒素原子で置換したアザアミノ酸（azaBPA）を初めて合成した [1]。そこで本研究では、azaBPA の類縁体や、それらを含むペプチドミメティクスの合成を目的とした。固相上で合成したトリペプチドの N 末端を di(*N*-succinimidyl)carbonate で活性化させ、ヒドラジン誘導体を縮合させた。アミノ基を脱保護した後、Fmoc アミノ酸を縮合させた。この方法で、Gly-azaBPA-Ser-Leu-Leu など 4 種類のアザペプチドを固相上で合成できた。さらに、α位を環構造で固定した新規な azaBPA 類縁体を合成し、そのペプチド化を検討している。

1)Synthesis of boronophenylalanine-like aza-amino acids for boron-containing azapeptide precursors. K. Miyata et al. *Tetrahedron Letters*. **2020**. *61*. 152585.

© The Chemical Society of Japan

ビスピレンユニットを含む新規 DNA プローブの開発

（日大工[1]・理化学研究所[2]）○小林 彩夏[1]・柳 昌樹[1]・松本 桂彦[2]・齋藤 義雄[1]

Development of novel fluorescent DNA probes containing bis-pyrene unit for target DNA detection

(*[1]The Univ. of Engineering Nihon, [2]RIKEN*) ○Saika Kobayashi[1], Masaki Yanagi[1], Katsuhiko Matsumoto[2], Yoshio Saito[1]

A novel fluorescent nucleoside containing bis-pyrene unit (**^{2py37z}A**) have been developed and its photophysical properties was investigated. The newly synthesized fluorescent nucleoside was introduced into DNA probes and their photophysical properties were also investigated.

Keywords : Fluorescent nucleoside; DNA

極性、pH、粘性などの周辺の微細環境の変化に応じて蛍光スペクトルを大きく変化させる蛍光ヌクレオシドを開発すれば、標的 DNA や RNA の検出のみならず、遺伝子配列中の特定の一塩基変異などの微細な構造変化を検出できると考えられ、遺伝子診断や核酸の微細構造解析のためのツールとして非常に有用である。我々の研究室ではこれまでに、周辺環境変化に呼応して蛍光波長や強度を大きく変化させる様々なデアザプリンヌクレオシドの開発に取り組んできた。本発表では、C3 位と C7 位に同時にピレンを導入した修飾した 8-アザ-3,7-ジデアザ-2'-デオキシアデノシン誘導体（**^{2py37z}A**）を合成し、それを含む新しい DNA プローブを開発したのでその報告を行う。

合成により得られた新規8−アザ−3, 7−ジデアザ−2'−デオキシアデノシン誘導体（**^{2py37z}A**）の光学特性を各種溶媒中で測定したところ、溶媒の極性変化に応じてスペクトルが変化する環境感応型蛍光核酸が得られたことがわかった（**Figure 1**）。

次に、**^{2py37z}A**をODN 鎖に導入してプローブを作成し、標的DNAの検出が可能であるか評価した結果、蛍光波長の違いから標的DNA鎖を識別できることが分かった。本発表では、それらの詳細について報告する予定である。

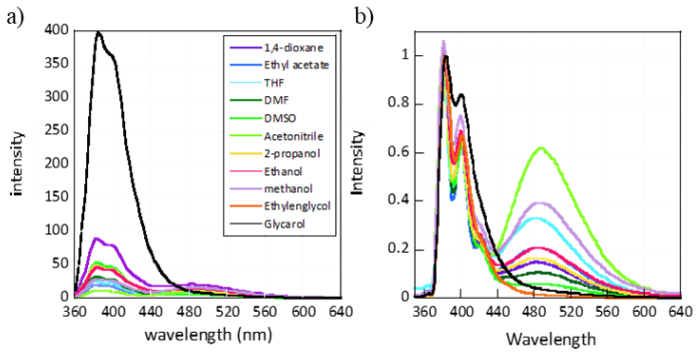


Figure 1. (a) Fluorescence of **^{2py37z}A** in various solvents of different polarities; (b) normalized fluorescence spectra of **^{2py37z}A**

© The Chemical Society of Japan

環境応答性プローブへの応用を目指した新規フェナジン類の合成

（宇都宮大学　地域創生科学研究科　物質環境化学プログラム[1]・宇都宮大学　産業イノベーション支援センター　先端計測分析部門[2]）○千葉 拓海[1]・六本木 誠[2]・為末 真吾[1]・大庭 亨[1]

Synthesis of phenazine derivatives as environment responsive fluorescent probes

([1]*Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Regional Development and Creativity, Univ. of Utsunomiya,* [2]*Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Innovation Support, Univ. of Utsunomiya*) ○ Takumi Chiba,[1] Makoto Roppongi,[2] Shingo Tamesue,[1] Toru Oba,[1]

Phenazines and related polynuclear heterocycles have been attracted much attention for materials of organic light emitting devices, carbon nano dots, and bio-active compounds. This class of compounds will equip various electronic properties by enhancement of π-conjugated systems, introduction of functional groups, and redox reactions. We have studied development of novel push-pull type, voltage-sensitive fluorophores by phenazines and their analogs.

4-Nitro-1,2-phenylenediamine and 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone were refluxed in ethanol for 8h to give 7-nitro-2,3-dihydroxyphenazine in 89% yield. Coordination of this compound to boric acid afforded a borate complex (8%). The complex showed the fluorescence peaks at 530 nm in 1-hexanol and 590 nm in 2-propanol, respectively. The solvatochromic behavior was different from that of the diol precursor. *p*-Phenylenediamine was oxidatively coupled to give a series of polycyclic compounds by reaction with sodium persulfate in 6% hydrochloric acid. Properties of these compounds will be presented.

Keywords : phenazine; carbon nanodots; voltage sensitivity; fluorescent probe; organic LED

フェナジンなどの多核複素環骨格は、有機 LED 用色素やカーボンナノドットなどの基本構造として注目されている。π 共役の拡張や、強い電子ドナー性を持つ官能基の導入、一電子酸化したアゾニウムへの変換によって、さらに多彩な電子的性質を持つと期待される。本研究では電位応答性を示す蛍光プローブへの応用を目標として、多核複素環を持つドナー・アクセプター型蛍光色素の合成を検討している。

4-ニトロ-1,2-フェニレンジアミンと 2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノンをエタノール中で８時間還流することにより、7-ニトロ-2,3-ジヒドロキシフェナジンを得た（89%）。この化合物のホウ酸錯体を合成した（8%）。この錯体は 1-ヘキサノール中で 530 nm に、2-プロパノール中では 590 nm に蛍光ピークを与え、錯体形成前とは異なるソルバトクロミズムを示した。さらに、*p*-フェニレンジアミンを 6 wt%塩酸に溶解させ、過硫酸ナトリウムを加えて反応させることにより、一連の酸化的縮合体を得た。これらの化合物の誘導体化や分光学的性質についても報告する予定である。

© The Chemical Society of Japan

7-デアザ-2,8-ジアザデオキシアデノシン骨格を有する新規環境感応型蛍光核酸の合成と光学特性

（日大工）○塚田　匠・掛川　昴・山内　拓史・齋藤義雄
Design of novel environmentally sensitive fluorescence nucleosides containing 7-deaza-2,8-diaza skeleton (*Graduate School of Engineering, Nihon University*)
○Takumi Tsukada, Subaru Kakegawa, Takumi Yamauchi, Yoshio saito

Various biochemical events around nucleic acids, such as duplex formation, aptamer–ligand binding, and protein binding, cause structural changes that facilitate local environmental alterations including changes in the polarity, pH, and microstructure surrounding the nucleic acid. In order to directly observe such microenvironmental changes, fluorescent nucleosides that are highly sensitive to the surrounding environmental conditions must be designed. Fluorescent nucleosides containing an electron donor-acceptor system within the molecule are emitted over a longer wavelength range with advanced solvatochromic properties. Herein, the synthesis, photophysical properties, the newly designed 7-deaza-2,8-diazaadenine derivatives are reported.
Keywords :　Fluorescence; DNA

これまで我々は、DNA 周辺の極性や粘性、pH などの微細環境の変化に伴い、蛍光強度や蛍光波長を変化させる環境感応型蛍光ヌクレオシド(ESF ヌクレオシド)の開発を行っており、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 中の一塩基変異を識別することに成功している。さらに、これらのプローブは核酸の構造変化のモニタリングなど様々な分野への応用も期待されている。

これまでは７ーデアザアデニンや３ーデアザアデニンなどを塩基として用いて、Push-Pull 型の環境感応型蛍光核酸塩基を設計してきたが、C2, 3 位を窒素に置換した核酸塩基を使用することで異なる光学特性を示すことが期待された。本研究では、C7 位にエチニル基を介して、様々な置換基を有する蛍光色素と 7-デアザ-2,8-ジアザ-2'-デオキシアデニンを連結させることで、周辺の環境変化に応じて蛍光波長、強度が変化する新規環境感応型蛍光核酸を設計した。それらの光学特性を評価したので報告する。

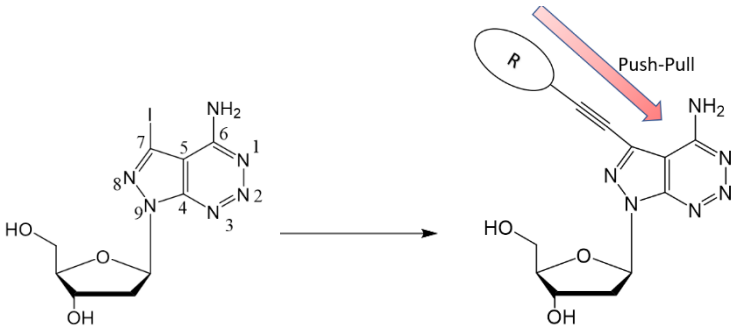


Fig. 1. Push-pull type fluorescent nucleoside containing 7-deaza-2,8-diaza-2'-deoxyadenosine skeleton

© The Chemical Society of Japan

KRAS 遺伝子の 1 塩基変異を識別する新規定量 PCR 法

（近畿大産理工）藤田亮祐・園川舞華・久野雅明・藤井政幸
A Novel Quantitative PCR Method Discriminating Single Nucleotide Mutation of KRAS gene
(*Faculty of Humanity Oriented Science and Engineering, Kindai University*) ○Ryosuke Fujita, Maika Sonokawa, Masaaki Hisano and Masayuki Fujii

In the present study, quantitative analysis discriminating single nucleotide mutation of KRAS gene by allele specific real time PCR using chemically modified primers is described. Taq DNA polymerases which do not have 3'-exonuclease activity and HiFi taq DNA polymerase which has 3'-exonuclease activity, namely proof-reading activity were investigated. Consequently, PCR using regular phosphate or phosphorothioate primers was not specific enough for a quantitative analysis discriminating single base mutation. On the other hand, PCR using 2'-OMeRNA modified primers was highly specific for a quantitative analysis discriminating single base mutation between $KRAS^{wt}$ and $KRAS^{G12D}$ genes.
Keywords : allele specific real time PCR, $KRAS^{G12D}$, chemically modified primers

一塩基多型(SNPs)や癌ドライバー遺伝子における一塩基変異の解析は個別化医療の基盤技術として重要性を増している。また、PCR 技術は遺伝子解析を含めあらゆるバイオサイエンスの分野で汎用されている。しかしながら、野生型遺伝子と一塩基変異遺伝子を同時に発現している場合、両者を識別して定量解析することは困難である。

本研究では 3' -末端にホスホロチオエート骨格および 2'-OMeRNA 等を導入した化学修飾プライマーを利用して $KRAS^{wt}$ と $KRAS^{G12D}$ を識別できる PCR 技術を開発することを目的として検討を行った。

KRAS model DNA Template T1 (227G)/ T2 (227A):
acttgtggtagttggagctg(g/a)tggcgtaggcaagagtgccttgacgatacagctaattcagaatcattttgtggacgaatatgatccaacaataga
Reverse: 5'-tctattgttggatcatattcgt-3'
Forward: POg: 5'-acttgtggtagttggagctgg-3' POa: 5'-acttgtggtagttggagctga-3'
PSg: 5'-acttgtggtagttggagctg^g-3' PSa: 5'-acttgtggtagttggagctg^a-3'
POMg: 5'-acttgtggtagttggagctgG-3' POMa: 5'-acttgtggtagttggagctgA-3'
POM2g: 5'-acttgtggtagttggagctGg-3' POM2a: 5'-acttgtggtagttggagctGa-3'
POM3g: 5'-acttgtggtagttggagcUgg-3' POM3a: 5'-acttgtggtagttggagcUga-3'
uppercase letter = 2'-OMeRNA、lowercase letter = DNA, ^ = phosphorothioate
[primers] = 0.2 μM, [template] = 8.3 x 10^{-8} μM, thermal cycle; 95 ºC, 120 sec, 95 ºC. 15 sec, 58 ºC, 30 sec, 72 ºC, 15 sec, 45 cycles.

結果として、ノンプルーフリーディングポリメラーゼと 2'-OMeRNA 修飾プライマーの組み合わせ、フリーディングポリメラーゼと 2'-OMeRNA 修飾プライマーの組み合わせにおいて、プライマー3'-末端と完全にマッチしたテンプレートのみが増幅され、$KRAS^{wt}$ と $KRAS^{G12D}$ を識別できる定量 PCR が可能であることが示された。同時に、この PCR 法はその他の変異 KRAS 遺伝子の識別にも有効であることも示された。

© The Chemical Society of Japan

A novel probe for detecting two mutations on one RNA

([1]*Okayama University*, [2]*Health and Medical Research Institute, AIST*) ○Myat Thu,[1] Kazunori Watanabe,[1] Hajime Shigeto,[2] Shohei Yamamura,[2] Takashi Ohtsuki[1]

Keywords: FRET, Probes, mutations, RNA

RNAs play fundamental roles in gene expression and regulation. Moreover, disease-causing mutations in RNAs are related to therapeutic targets. Therefore, methods for detecting, tracking, and visualizing RNA become an essential technology in molecular biology, especially in disease-related fields. Herein, we designed a novel probe set that can simultaneously detect double mutations on one RNA by fluorescence resonance energy transfer (FRET). In our design, DF-probe carrying FAM and dabcyl for detecting a cancer mutation, and T-probe carrying TAMRA for detecting drug resistance mutation in EGFR mRNA. The two probes were designed to be hybridized in part to cause FRET if both of the two mutations were present in the mRNA.

Using these two probes, we measured FRET efficiencies with wild-type and double-mutant RNAs, and we found a significant difference between them (Fig.1). These results demonstrate the feasibility of our probes to monitor the two mutations on one RNA. Thus, we conclude this probe set provides a method for detecting mutations on one RNA via FRET.

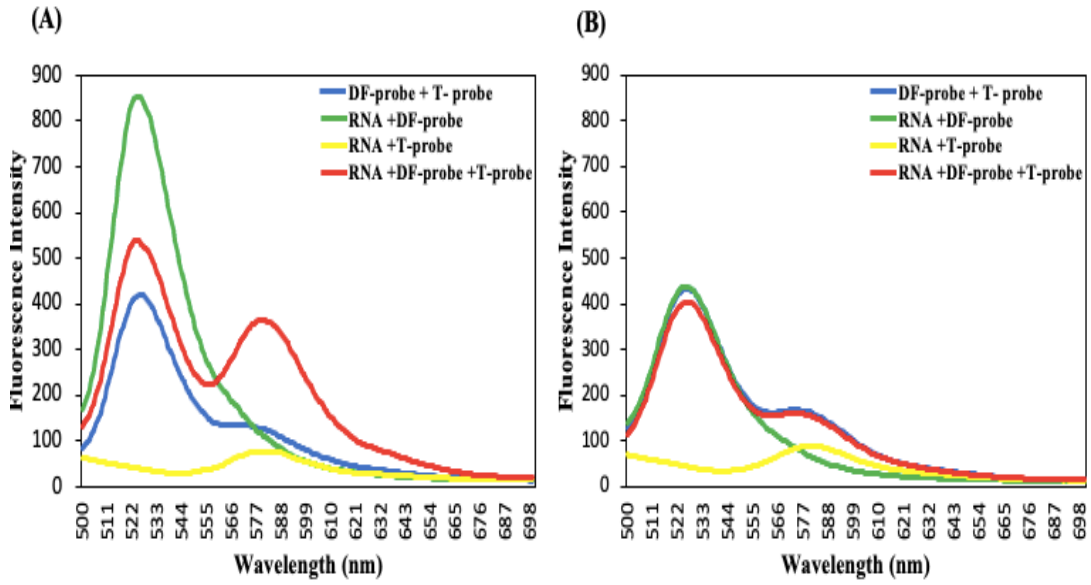


Figure 1. Fluorescence spectra of DF-probe and T-probe, (A) with mutant mRNA and (B) with wild-type mRNA.

© The Chemical Society of Japan

ピリミジンヌクレオシドホスホリラーゼ PyNP によるリボース部位修飾ヌクレオシドの反応性

（芝浦工大院理工[1]・芝浦工大工[2]）○間弓 利勇[1]・大槻 晃一[2]・幡野明彦[1,2]

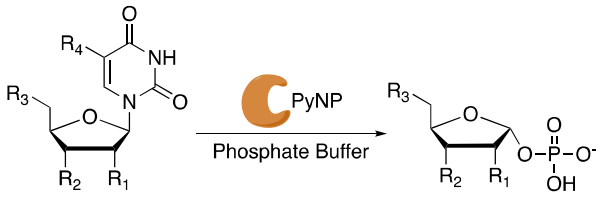
Reactivity of ribose site-modified nucleosides with pyrimidine nucleoside phosphorylase

(*Graduate School of Science and Technology, Shibaura Institute of Technology*[1], *Dept. of Engineering, Shibaura Institute of Technology*[2]) ○Ryu MAYUMI,[1] Koichi OTSUKIi,[2] Akihiko HATANO[1,2]

Unnatural nucleosides, which are chemically modified nucleosides, are being actively studied because they may act as anticancer agents and antiviral agents. In our laboratory, we have shown that various unnatural nucleosides can be synthesized by using pyrimidine nucleoside phosphorylase (PyNP). In this study, we synthesized a modified nucleoside in which the hydroxy group at the ribose ring site of the nucleoside was chemically converted, and investigated the substrate recognition ability of PyNP.

Keywords；pyrimidine nucleoside phosphorylase(PyNP)；unnatural nucleosides ； a modified nucleoside

ヌクレオシドを化学的に修飾した非天然ヌクレオシドは，抗癌剤，抗ウイルス剤として働くことがあるため，盛んに研究されている。我々の研究室では，ピリミジンヌクレオシドホスホリラーゼ（PyNP）を用いることで，様々な非天然ヌクレオシドを合成できることを明らかにした。本研究では、ヌクレオシドのリボース環部位のヒドロキシ基を化学的に変換した修飾ヌクレオシドを合成し，PyNP の基質認識能を調べた。その結果、リボースの水酸基をアミノ基など他の官能基に変化すると、反応転換率は変化しないケースが多いものの、反応初速度は大きく低下した。PyNP が基質を認識するためには、リボース部位の水酸基が重要な働きをしていることが示唆された。



R1	R2	Conv.(%)	Vo(mM/h)
H	H	84.3	1.3
H	OH	99.9	52.5
OH	OH	99.9	3.2

* R_3=OH ,R_4=CH_3

Figure.1 リボース 2’ 位修飾ヌクレオシドの PyNP による初速度および転換率

© The Chemical Society of Japan

RNA 定量検出に向けた超高速光架橋核酸プローブの開発

（北陸先端大マテリアル）○篠崎 一世・藤本 健造

Development of ultrafast RNA photo-cross-linkabe oligodeoxynucleotides probe toward for quantitative RNA detection (Japan Advanced Institute of Science and Technology) ○Issei Shinozaki, Kenzo Fujimoto

Quantitative detection of RNA is very useful for the early diagnosis of genetic disorders. Genetic diagnosis by PCR has high accuracy and is a powerful tool in RNA detection. A method of quantification by RT-PCR using magnetic beads modified with probes that specifically capture target RNA has been reported. In addition, the FISH method has been reported to capture RNA using RNA secondary structure. However, since these methods use hybridization based on intermolecular interactions such as hydrogen bonding, they cannot reliably supplement the target RNA or remove foreign substances.

In this study, we developed a rapid quantitative detection method for viral RNA using an ultrafast RNA photo-crosslinking reaction. By supplementing and cross-linking the target RNA on the magnetic beads, the RNA was not dissociated even by strong washing operation, and the highly selective and sensitive detection of RNA was successfully achieved.

Keywords : Quantitative Detection of RNA; PCR; Photo-cross-linking

RNA の定量検出は病気の早期診断などに非常に有用である。PCR による遺伝子診断は高い正確性を有し、RNA 検出においても強力なツールである。例えば、標的 RNA を磁気ビーズを用いて特異的に捕捉するプローブなどを用いながら、RT-PCR により定量化する手法が報告されている。その他、細胞内 RNA をそのまま迅速に解析できる FISH 法も病理診断で用いられている。一方で、これら RNA を対象とした検出法の多くが夾雑物の中から対象 RNA をハイブリダイゼーションを用いて補足する必要があるものの定量的補足が困難であることが知られている。

本研究では、その補足過程において超高速 RNA 光架橋反応を用いることで、ウイルス RNA の定量的な補足を試みた。磁気ビーズ上で架橋反応を用いて標的 RNA を選択的に補足することで、強力な洗浄操作でも解離することはなく、RNA の高度感度検出に繋げられたので報告する。

© The Chemical Society of Japan

光誘導型 double duplex invasion DNA の構築に向けた光架橋型核酸プローブ開発

（北陸先端大マテリアル）○島原 杏実・平野 歩・渡部 康羽・藤本 健造

Development of photo-cross-linkable oligodeoxynucleotides probe toward for construction of photo-induced double duplex invasion DNA

(Japan Advanced Institute of Science and Technology) ○Ami Shimabara, Ayumu Hirano, Yasuha Watanabe, Kenzo Fujimoto

In recent years, nucleic acid drug research has developed, and among them, antigene nucleic acids targeting genomic DNA are said to be the most effective for the treatment of genetic diseases. Among the antigene nucleic acids, double duplex invasion (DDI) has been actively studied. DDI requires two complementary probes to invade the double-stranded DNA. For that reason, DDI needs the probes to invade a very stable target and a high enough concentration of probes to invade the dsDNA.

3-cyanovinylcarbazole (^{CNV}K) developed in our laboratory could photo-cross-linking with a pyrimidine base in the complementary strand when irradiated with 385 nm light for a few seconds. This photo-cross-linking element enables to obtain a stable photoinduced-DDI (pDDI). However, it is also necessary to suppress cross-linking between probes. Although 5-cyanouracil (^{CN}U) has been used as a photo-crosslinking suppressor, its effect on crosslinking has not been discussed. In this study, in order to investigate the effect of photo-crosslinking inhibitors, we used T and ^{CN}U, Spacer (S), and d-Spacer (dS) to examine the photo-crosslinking inhibition effect and pDDI efficiency.

Keywords： antigene, photo-cross-linking

近年、核酸医薬の研究が盛んになり、中でもゲノム DNA をターゲットにしたアンチジーン核酸は遺伝子疾患の治療に最も効果的と言われている。アンチジーン核酸の中でも double duplex invasion (DDI) の研究が盛んに行われている。DDI はゲノム DNA に相補的な 2 本のプローブが侵入する。そのため、非常に安定なターゲットにプローブを侵入させることと、侵入するために十分な濃度のプローブが必要になる。

当研究室で開発された 3-cyanovinylcarbazole(^{CNV}K) は 385 nm の光を数秒照射することで相補鎖中のピリミジン塩基と共有結合する[1]。)この光架橋素子を用いることで安定な photo induced-DD (pDDI)が可能になる。しかし、プローブ同士の架橋抑制も必要になる。これまでに、5-cyanouracil (^{CN}U)を光架橋抑制素子として用いてきたが[2]、架橋への影響については議論されていない。そこで、我々は光架橋抑制素子の影響について調べるために T と ^{CN}U、Spacer (S)、d-Spacer (dS) を用いて光架橋抑制効果と pDDI 効率について検証した[3]。

1) Y. Yoshimura and K. Fujimoto , *Org. Lett*., **2008**, 10 , 3227.
2) S. Nakamura, H. Kawabata, K. Fujimoto, *Chem. Commun.,* **2017**, 53, 7616.
3) K. Fujimoto, A Hirano, Y. Watanabe, A. Shimabara, S. Nakamura, *ChemBioC*hem, **2021**, in press.

© The Chemical Society of Japan

Polymerase incorporation of consecutive ethenoadenosine nucleotides toward the construction of metallo-DNA supramolecules

(*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Masahiro Wakano, Silpa Chandran Rajasree, Yusuke Takezawa, Mitsuhiko Shionoya

Keywords: Metal-mediated base pair; 1,N^6-Ethenoadenosine; Enzymatic synthesis; DNA Polymerase; Artificial DNA

Metal-mediated unnatural base pairs, consisting of ligand-type nucleobases and a bridging metal ion, have gained increasing attention for the application in the development of metal-responsive DNA materials.[1] 1,N^6-ethenoadenine (**εA**) is a modified nucleobase that can form a Ag^I-mediated and a Cu^{II}-mediated base pairs (Fig. 1a) inside DNA duplexes.[2] We previously reported that the formation of at least three **εA**–Cu^{II}–**εA** base pairs significantly stabilizes DNA duplexes.[3] This study aimed to develop a new enzymatic method to incorporate multiple **εA** nucleotides into DNA strands under milder conditions to facilitate the application of the **εA**–Cu^{II}–**εA** base pair as metal-responsive molecular switches.

First, we examined the incorporation of an **εA** nucleotide with natural templates by DNA polymerases (Fig. 1b). Dpo IV, a lesion-bypass DNA polymerase, was used because it can extend the strands beyond mismatched base pairs and modified bases. Primer extension experiments were performed in the presence of template strands, each providing a different template base, using 10 equiv of **εA** nucleoside triphosphates (d**εA**TP). Denaturing polyacrylamide gel electrophoresis (PAGE) analysis showed that one **εA** nucleotide was incorporated in about 70% yield after 6 h of incubation when the template base was **T**, but in only 35% yield when the template was **A**. Next, consecutive incorporation of three **εA** was examined using a template strand containing three consecutive **T** bases. When 100 equiv of d**εA**TP was added, more than 70% of the primers were elongated to +3 or more after 48 h of incubation. This result suggests that three **εA** nucleotides were successfully incorporated. Interestingly, the addition of the downstream strand as a blocker was found to inhibit over-elongation (i.e., incorporation of more than three **εA**). This enzymatic synthesis method of **εA**-containing DNA will be applied to the construction of metal-responsive DNA materials.

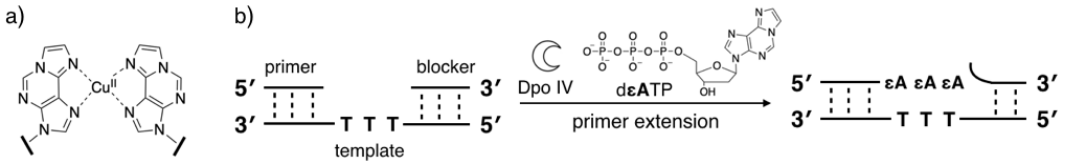


Fig 1. a) Structure of an **εA**–Cu^{II}–**εA** base pair. b) Polymerase incorporation of three consecutive **εA** nucleotides into DNA strands.

1) Y. Takezawa et al., *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 622. 2) J. Müller et al., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7041. 3) S. C. Rajasree et al., The 101st CSJ Annual Meeting, **2021**, A25-4am-03.

© The Chemical Society of Japan

19F-NMR 核酸類解析に向けた光架橋プローブ開発

（北陸先端大マテリアル）○内藤 大暉・藤本 健造
Development of DNA and RNA photo-cross-linker having 19F-NMR responsibility toward for nucleic acids analysis (*Japan Advanced Institute of Science and Technology*) ○Hiroki Naito, Kenzo Fujimoto

Nucleic acid detection is widely used in industrial fields such as agriculture, fisheries, and medicine for the diagnosis of livestock, detection of plant viruses, and detection of Campylobacter. Currently, radioactive isotopes are mainly used for labeling nucleic acid probes. However, due to the nature of isotopes, it is difficult to use them routinely due to many problems such as safety, stability, disposability, half-life, tolerance, and economic factors. Therefore, it is necessary to establish a highly sensitive non-radioactive nucleic acid labeling .

In this study, we focused on fluorine-labeled probes. Fluorine is not only highly bio-permeable but also has fewer side effects. It is only found in bone in vivo, so it has a low background, and it has a sensitivity of 83% of that of protons in NMR measurements, so it can be measured with a high signal-to-noise ratio. We have found that the 19F signal derived from trifluorothymidine can be significantly altered by using the photo-crosslinking reaction. On the other hand, the use of the photocrosslinking reaction for nucleic acid detection requires two non-natural nucleic acids, which makes it difficult to detect natural nucleic acids. So, we developed a novel photo-crosslinkable nucleic acid that has both photocrosslinking and nuclear magnetic response capabilities.

Keywords： Nucleic acid detection, 19F NMR, Photo-cross-link, Artificial nucleic acid,

核酸プローブは家畜の診断[1]、植物ウイルスの検出[2]、カンピロバクターの検出[3]など、農業、水産、医学など産業分野で幅広く活用されている。その中で核酸プローブの標識には、主としてアイソトープが用いられている。しかしアイソトープはその性質上、安全性、安定性、廃棄性、半減期、許容量、経済性など多くの問題が存在するため、日常的に使用するのは困難である。そのため高感度な非放射性の核酸標識法を確立する必要がある。

本研究ではフッ素を標識としたプローブに着目した。フッ素は生体透過性が高いだけでなく、副作用も少ない点、バックグラウンドが低い点、NMR 測定に関してもプロトンの 83 %の感度を有する点、高い S/N 比で測定できる点など多くの利点がある。我々はこれまでに光架橋反応を用いることによりトリフルオロチミジン由来の 19F シグナルを大きく変化できることを見出している[4]。しかしながら、この場合、二つの非天然核酸が必要となり、天然核酸の検出が困難であるという問題点があった。そこで、光架橋能と核磁気応答能を併せ持った新規光架橋型核酸の開発を行った。

[1] Soetan, K. O. et.al., African *Journal of Biotechnology*, **2010,** 9, 402
[2] Vicente Pallás et.al., *Front. Microbiol*. *Biol.* **2019**, *9*, 2087
[3] Dueantem Thongphueak et.al., *Biol. Sci.* **2018**, *24*, 63
[4] Shigetaka Nakamura et.al., *Chemical Communications*, **2015**, 51, 11765

© The Chemical Society of Japan

細胞内 RNA 光編集に向けた光応答性人工核酸開発

（北陸先端大マテリアル）○多田 龍生・藤本 健造
Development of photoresponsive oligodeoxunucleotides toward for photochemical RNA editing in cell (Japan Advanced Institute of Science and Technology) ○Ryusei Tada, Kenzo Fujimoto

Nucleobase editing, such as genomic DNA editing using CRISPR/Cas and RNA editing using ADAR, has been intensively studied for the treatment of genetic diseases. We had, in the past, reported nucleobase editing using ultrafast DNA photo-cross-linking using 3-cyanovinylcarbazole (^{CNV}K), which enables site-specific Cytosine(C) to Uracil(U) conversion. However, heating at 90 °C was required during the C to U conversion, which proved to be a major obstacle for in vivo applications. Previous studies have reported C to U conversion at 37 ºC under physiological conditions. In this study, we evaluated intracellular photochemical nucleobase editing under physiological conditions targeting BFP mRNA using a photo-cross-linkable probe with a phosphate group attached to the end of ODN.
Keywords : photo-crosslinking. , RNA editing, deamination, genome editing

遺伝子疾患の治療に向けゲノム 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に関する研究が進んでいる。一方、我々は超高速核酸類光架橋反応を用いた光化学的な核酸塩基編集法を開発している。この手法を用いるとピンポイントでシトシンからウラシルへの変換が可能となるが、変換過程で 90^{o}C の加熱が必要であり、生体内応用に向け大きな障害となっていた。本研究では ODN の末端にリン酸基を付与した光架橋性プローブを用いて BFP mRNA を標的とした生理条件下における細胞内光化学的核酸塩基編集を試みた。

© The Chemical Society of Japan

光架橋型 RNA-FISH における配列選択性評価

（北陸先端大マテリアル）○成田　泰之・藤本　健造

Evaluation of sequence specificity in photo-cross-linkable RNA FISH probe containing 3-cyanovinylcarbazole (Development of Novel Visible-Light-Responsive Photo-cross-linker having Carbazole motif)○Yasuyuki Narita, Kenzo Fujimoto

The RNA FISH method allows the localization and quantification of the target nucleic acid to be known by hybridization between the fluorescently labeled probe DNA and the intracellular nucleic acid. In addition, we have developed an artificial photo-cross-linking device, 3-cyanovinylcarbazole nucleoside (^{CNV}K), which is capable of reacting faster than the conventional DNA photo-cross-linking motifs. The DNA photo-cross-linking reaction has a high affinity for complementary base pairs because it forms covalent bonds, unlike normal DNA base pairs. Using this ultrafast DNA photo-cross-linking reaction, we have also succeeded in increasing the sensitivity of RNA detection. In addition, we have developed 4-methylpyranocarbazole nucleoside (^{MEP}K), which can be photo-cross-linked selectively with thymine at a wavelength of 400 nm with low cytotoxicity.
In this study, we evaluated the sequence selectivity of photo-cross-linked RNA FISH probes using these two types of light-responsive artificial nucleic acids. This enabled fast identification of single nucleotide polymorphisms in living cells.
Keywords : RNA FISH; photo-cross-link; sequence selectivity; artificial nucleic acids; ultrafast

蛍光ラベルしたプローブ DNA と細胞内核酸のハイブリダイゼーションを基礎とした RNA FISH 法を用いることで標的核酸の局在や量を知ることができる [1]。一方、本研究室では従来の DNA 光架橋反応よりも超高速で架橋可能な人工素子 3-cyanovinylcarbazole nucleoside(^{CNV}K)を開発している [2]。DNA 光架橋反応は、通常の DNA 塩基対と異なり標的核酸と共有結合を形成するため、確実に標的核酸を補足することができるのではと考えられ、この超高速 DNA 光架橋反応を用いることにより RNA 検出の高感度化にも成功している [3]。さらに最近、本研究室では細胞に対する光毒性が低い 400 nm の波長でチミン選択的に光架橋可能な 4-methylpyranocarbazole nucleoside(^{MEP}K)を開発している [4]。

本研究では、この２種類の光応答性人工核酸を用いた光架橋型 RNA-FISH におけるプローブの配列選択性の評価について報告する。

1) J. Harder et al., *World J Gastroenterol.,* **2009**, *15*, 4511.
2) Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3227.
3) K. Fujimoto, M. Hashimoto, N. Watanabe, S. Nakamura, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2019**, *29*, 16, 2173.
4) J. Mihara, K. Fujimoto, *Organic & Biomolecular Chem*., **2021**, *10*, 1039

© The Chemical Society of Japan

活性酸素による DNA 二本鎖切断のその場計測：天然ポリフェノール、クロロゲン酸の抑制作用の定量的評価

(同志社 [1]) ○小川 遥士 [1]・西尾 天志 [1]・吉川 祐子 [1]・吉川 研一 [1]・貞包 浩一朗 [1]・剣持 貴弘 [1]

Quantitative evaluation of DNA double-strand breaks induced by reactive oxygen through single molecule observation: protective effect of a natural polyphenol, chlorogenic acid

([1]*Doshisha University*) ○ Haruto Ogawa,[1] Takashi Nishio,[1] Yuko Yoshikawa,[1] Kenichi Yoshikawa,[1] Koichiro Sadakane,[1] Takahiro Kenmotsu[1]

Double-strand breaks of DNA are regarded as quite serious in living cells. However, its quantitative evaluation has been rather difficult because of the limitation of available methodologies. Recently, we have shown that single DNA observation by use of fluorescence microscopy is useful to monitor the double-strand breaks of genome-sized DNA. Here, we have performed the measurements on double-strand breaks caused by reactive oxygen species through single DNA observation, in order to evaluate the protective effect of a natural polyphenol, chlorogenic acid. It is an ingredient in coffee and expected to have anti-aging effects. It was found that chlorogenic acid reduced the rate of DNA double-strand breaks to about 55% at low concentration of 1μM and about 5% at high concentration of 30μM. It became clear that chlorogenic acid has about 2.5 times greater antioxidant potency than ascorbic acid. The potency of such protective effect against DNA double-strand breaks will be discussed by comparing with other antioxidative chemicals.

Keywords : Single DNA observation; Double-strand break of DNA; Antioxidant chlorogenic acid

DNA 損傷の中で二本鎖切断は生体内に重篤な作用をもたらすが、二本鎖切断を定量的に評価できる実験方法は未確立であった。私たちは、DNA の一分子観察を活用することにより、二本鎖切断の計測を進めて来ている [1]。今回は、コーヒーの成分であるアンチエイジング効果などの期待がなされている天然ポリフェノールのクロロゲン酸を取り上げ、活性酸素による DNA 二本鎖切断に対する抑制効果を調べ、アスコルビン酸などとの定量的な評価を行ったので報告する。

結果として、クロロゲン酸は 1 μ M の低濃度では、DNA 二重鎖切断の切断速度を約 55%にまで減少させ、30 μ M の高濃度では約 5%にまで減少させる作用があることが明らかとなった。また、クロロゲン酸の方がアスコルビン酸より抗酸化力が約 2.5 倍大きいことが明らかとなった。

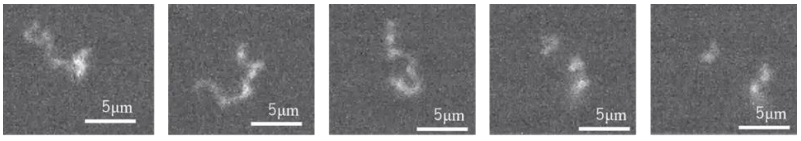


Fig. Real time observation of double-strand break on single T4GT7 DNA (166kb).

1) M. Usui, Y. Ma, Y. Yoshikawa, K. Yoshikawa, Vitamins, 92, 257-262 (2018).

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and cross-link properties of 2-amino-6-vinyl-7-deazapurine-deoxyriboside for anti-miRNA therapy

([1]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*, [2]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Nadya Syahla Soemawisastra,[1,2] Hidenori Okamura,[1,2] Fumi Nagatsugi [1,2]

Keywords: Nucleoside Analogs; Oligonucleotides; Anti-microRNA; Cross-link

MicroRNAs (miRNAs) endogenously regulate gene expression through RNA interference process. Inhibition of miRNAs using anti-miRNA oligonucleotides (AMOs) have gained attention for treatment of diseases associated with aberrant expression of certain miRNAs. To enhance anti-miRNA effect using AMOs, we have been developing cross-linkable 2-amino-6-vinylpurine (AVP) nucleosides. The AMOs incorporating AVP derivatives were expected to induce stronger inhibition of the miRNA function through covalent bond formation.[1]

Recently, we have designed a cross-link forming oligonucleotide (CFO) consisted of 2'-OMe-RNA strand incorporating 2-amino-7-deaza-7-propynyl-6-vinylpurine-riboside, ADpVP (Fig. 1a).[2] The propynyl group at the 7-position significantly enhanced the kinetics of the cross-link formation toward uridine by orienting the 6-vinyl group into the s-*cis* conformation. Despite its promising cross-linking ability, the synthesis of ADpVP proved to be an arduous process. To overcome this hurdle, in this study, we designed deoxyribo-type of ADpVP termed dADpVP (Fig. 1a), which can be simply synthesized. We expected that the change of sugar moiety at a single site of 2'-OMe CFO would not affect the cross-linking efficiency. The phosphoramidite of vinyl-protected dADpVP was chemically synthesized and incorporated into 2'-OMe CFO using an automated DNA synthesizer. The cross-linking reaction was conducted using the FAM-labeled complementary RNA strand, and the reactions were analyzed by denaturing PAGE. We found that dADpVP exhibited the uridine selective cross-link formation with a comparable reaction rate to the previously reported ADpVP (Fig. 1b). The details of the synthesis and cross-link reactions will be reported in the presentation.

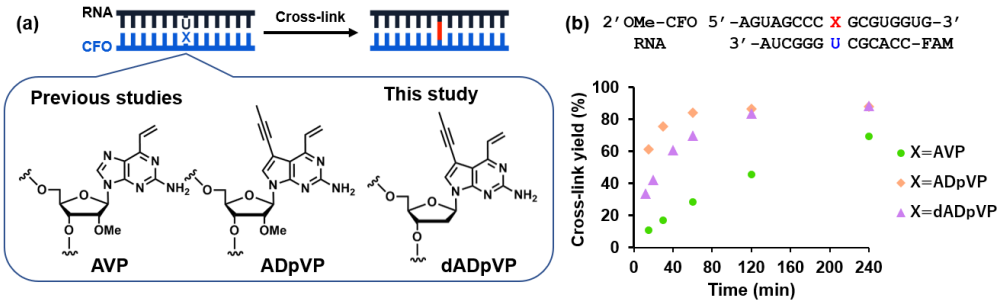


Fig. 1 (a) Structures of cross-linking AVP derivatives. (b) The cross-link properties of each AVP derivative.

1) S. Imoto, T. Hori, S. Hagihara, Y. Taniguchi, S. Sasaki, F. Nagatsugi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2010**, *20*, 6121–6124. 2) K. Yamada, Y. Abe, H. Murase, Y. Ida, S. Hagihara, F. Nagatsugi, *J. Org. Chem.*, **2018**, *83*, 8851−8862.

© The Chemical Society of Japan

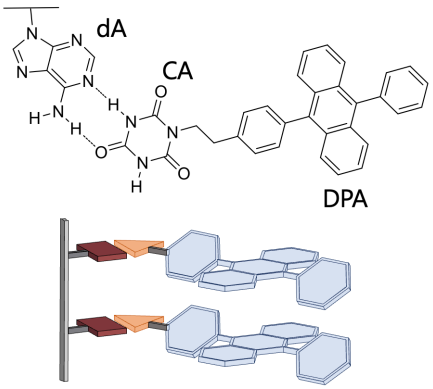
日本化学会 第102春季年会 (2022)

DNA を鋳型としたジフェニルアントラセン集積体の構築と光アップコンバージョン特性

（兵庫県立大院工）○西岡 賢・奥 勘吾・中村 光伸・高田 忠雄
Photon upconversion of diphenylanthracene assembly constructed using DNA as templates
(*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*) ○Ken Nishioka, Kango Oku, Mitsunobu Nakamura, Tadao Takada

DNA with a specific base sequence and length is useful as a template for constructing molecular assemblies of functional chromophores through non-covalent interactions. In this study, we prepared a molecular assembly of diphenylanthracene (DPA) using DNA as a template and evaluated the formation of assembly and photon upconversion (PUC) properties. DPA derivatives (DPA-CA) linked with cyanuric acid (CA) was synthesized. DPA-CA was organized by specific hydrogen bonding between CA and adenine base. DPA-CA in the presence of poly-dA showed induced CD signals whereas no CD signals were observed in poly-T, indicating the sequence-specific organization. The PUC measurement was carried out using a 532-nm laser as the excitation source, and the emission around 430 nm was observed, indicating that the DPA constructs on DNA showed PUC characteristics.
Keywords : DNA; Photon Upconversion; Diphenylanthracene; Non-covalent interactions; Triplet energy

特定の長さと塩基配列を持つ DNA は、非共有結合性相互作用により機能性発色団の分子集合体を構築する鋳型として有用である。本研究では、DNA を鋳型としたジフェニルアントラセン（DPA）の分子組織体を作製し、組織体形成と光アップコンバージョン（PUC）特性についての評価を行った。アデニンと水素結合ペアーを形成するシアヌル酸（CA）を連結した DPA 誘導体（DPA-CA）を合成し、CA とアデニン塩基の特異的な水素結合により DPA-CA の組織化を行った。poly-dA を共存させた DPA-CA は誘起 CD シグナルを示し、DNA 上での組織体の構築が示された。Poly-T では、CD シグナルが観測されなかったことから、組織体形成が配列特異的であることが分かった。532nm レーザー光を励起源として PUC 測定を行ったところ、430nm 付近の発光が観測され、DNA に構築した DPA 組織体が PUC 特性を示すことが分かった。



1) P. Ensslen and H.-A. Wagenknecht, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2724-2733.
2) N. Avakyan, A. A. Greschner, F. Aldaye, C. J. Serpell, V. Toader, A. Petitjean and H. F. Sleiman, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 368-376.

© The Chemical Society of Japan

Cu(II)-mediated stabilization of DNA duplexes having different numbers of 1,N^6-ethenoadenine lesions as metal binding sites

([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Silpa Chandran Rajasree,[1] Yusuke Takezawa,[1] Mitsuhiko Shionoya[1]

Keywords: Artificial DNA, Metal-mediated base pairs, Duplex stabilization, Metal assembly

The interactions of ligand-type nucleobases with metal ions can result in the formation of metal-mediated unnatural base pairs, often accompanied by characteristic thermal stabilization of DNA duplexes.[1] Metal-mediated base pairing is recently being utilized for controlling DNA structure and functions. The synthesis and optimization of aforementioned metal-mediated base pairs is an important cornerstone in the development of advanced metal-responsive DNA architectures such as allosteric DNAzymes.[2]

In this study, 1,N^6-ethenoadenine (εA), a well-known damaged nucleobase, was used as a ligand-type nucleobase for metal-mediated base pairing (Figure (a)).[3] It was previously reported that εA forms a Cu^{II}-mediated base pair (i.e., εA–Cu^{II}–εA) in DNA duplexes,[4] but no significant duplex stabilization was observed (ΔT_m = +3 °C). Since εA–Cu^{II}–εA base pairs are stabilized by stacking interactions, we hypothesized that the thermal stabilization of the duplex would be more pronounced with the incorporation of consecutive εA–Cu^{II}–εA base pairs (Figure (b)). Melting experiments showed that duplexes with one and two pairs of εA–εA (duplex I and II) were hardly stabilized by the addition of stoichiometric equivalents of Cu^{II} ions (ΔT_m = –0.2 °C and +1.0 °C, respectively). In stark contrast, the thermal stability of DNA duplexes with three and four consecutive εA–εA pairs (duplex III and IV) was dramatically improved in the presence of stoichiometric equivalents of Cu^{II} (ΔT_m = +13.3 °C and +16.5 °C, respectively; [duplex] = 20 μM). The formation of multinuclear Cu^{II} complexes such as III·Cu_3 and IV·Cu_4 was confirmed by ESI mass spectrometry in the presence of Cu^{II} ions. Upon addition of Cu^{II} ions to the duplexes, the fluorescence signal of the fluorescent εA nucleobases was quenched, confirming that each εA base was coordinated to the Cu^{II} ion. These results indicate that the stabilization of the duplex is achieved by the formation of interstrand εA–Cu^{II}–εA base pairs. This study established that the incorporation of at least three consecutive εA–Cu^{II}–εA pairs is essential for the metal-dependent stabilization of the duplex structure. This Cu^{II}-mediated duplex stabilization assures the usefulness of the εA–Cu^{II}–εA pair in the construction of metal-responsive DNA architectures.

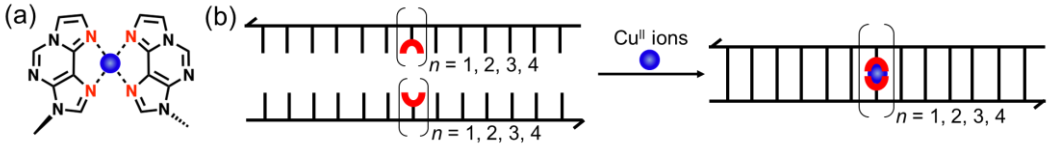


Figure (a) Chemical structure of Cu^{II}-mediated ethenoadenosine base pairs (εA–Cu^{II}–εA). (b) Formation of DNA duplexes containing different numbers of εA–Cu^{II}–εA base pairs.

[1] Y. Takezawa, J. Müller, M. Shionoya, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 622. [2] T. Nakama, Y. Takezawa, D. Sasaki, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10153. [3] S. C. Rajasree, Y. Takezawa, M. Shionoya, The 101st CSJ Annual Meeting, A25-4am-03. [4] S. Mandal, C. Wang, R. K. Prajapati, J. Kösters, S. Verma, L. Chi, J. Müller, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7041.

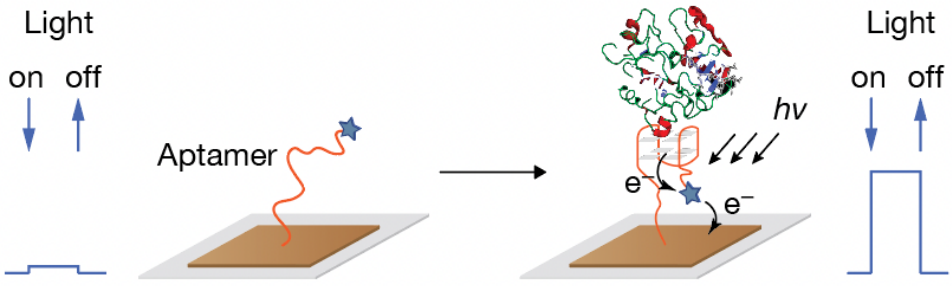
© The Chemical Society of Japan

光電流を観測シグナルとした電気化学アプタマーセンサーの開発

（兵庫県立大工）○由里 拓也・中村 光伸・高田 忠雄
Electrochemical aptamer-based sensors monitoring photocurrent signal (*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*) ○Takuya Yuri, Mitsunobu Nakamura, Tadao Takada

Photoelectrochemical biosensors, which combine electrochemical biosensors with photochemical reactions, are attracting attention as a new generation of biosensors that use light to monitor the electrical signals to detect target molecules in real time. In this study, we have developed a photoelectrochemical biosensor coupled with DNA aptamers that bind to specific small molecules and proteins. The DNA molecules labeled with naphthalimide (NI) and anthraquinone (AQ) as photoredox molecules at the 5'-end of the aptamer sequence and a thiol group at the 3'-end was synthesized. A monolayer of DNA was constructed on the gold electrode surface through Au-S binding. The photocurrent response signals upon light irradiation generated by the electron transfer between the excited states of NI and AQ and nucleobases were detected, and the signal changes upon binding of target molecules (thrombin and RNA) were measured to evaluate their performance as nucleic acid biosensors.
Keywords：Photoelectrochemistry, Photocurrent, Aptamer, DNA, Photosensitizers

電気化学バイオセンサーと光化学反応を組み合わせた光電気化学バイオセンサーは、光を利用してターゲット分子の電気信号をリアルタイムでモニターする新世代のバイオセンサーとして注目されている。本研究では、特定の小分子やタンパク質に結合する DNA アプタマーを組み合わせた光電気化学バイオセンサーの開発を行った。アプタマー配列の 5’末端に光レドックス分子としてナフタルイミド(NI)およびアントラキノン(AQ)をラベルし、3’末端にチオール基を導入した修飾 DNA を合成した。Au-S 結合を通じて、金電極表面に DNA の単分子膜を構築した。光照射によって生成した NI および AQ の励起状態と核酸塩基間の電子移動反応を通じて生じる光電流応答シグナルを検出し、ターゲット分子(トロンビンおよび RNA)の結合に伴うシグナル変化を計測し、核酸バイオセンサーとしての性能評価を行った。



© The Chemical Society of Japan

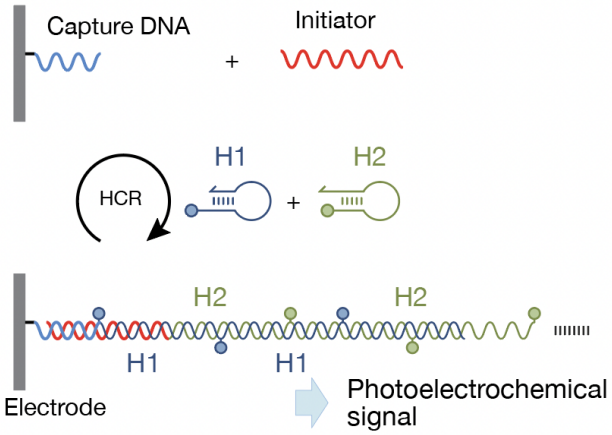
ハイブリダイゼーション連鎖反応を利用した核酸検出光バイオセンサーの開発

（兵庫県立大工）○田中亜季・中村 光伸・高田 忠雄

DNA-based photoelectrochemical biosensors utilizing hybridization chain reaction (*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*) ○Aki Tanaka, Mitsunobu Nakamura, Tadao Takada

Rapid detection methods for trace amounts of nucleic acids are becoming important for applications in medical fields such as infectious diseases, cancer diagnosis, and genetic analysis. In this study, we focused on the hybridization chain reaction (HCR), in which the double-strand formation proceeds continuously at isothermal temperatures, to develop a novel nucleic acid sensor that combines HCR and photocurrent methods. HCR is a signal amplification method that does not require temperature change and enzymatic reaction, in which hairpin DNA (H1) with a complementary sequence to the initiator DNA and hairpin DNA (H2) with a complementary sequence to H1 is chain-reacted to lead to the extension of double-stranded DNA at isothermal conditions. Initiator DNA was fixed by Capture DNA immobilized on the electrode surface, and HCR was performed by adding H1 and H2. The electrochemical response of Ru complexes bound to double-stranded DNA on the electrode was used to evaluate HCR on the electrode surface, and it was found that the electrochemical signal of Ru complexes increased with the progress of HCR. The detection of target DNA and RNA was investigated by detecting the photocurrent generation of the DNA-binding photoredox molecules.
Keywords : DNA; Hybridization Chain Reaction; Electrochemistry; photocurrent; biosensor

感染症やがん診断、遺伝子解析等の医療分野への応用を目的として、微量核酸の迅速検出技術の有用性が高まっている。本研究では、PCR フリーな核酸検出法を目的とし、等温で二本鎖形成が連続的に進行する hybridization chain reaction (HCR)に着目し、HCR と光電流検出法を組み合わせた新規核酸検出センサーの開発を目指した。HCR は Initiator DNA と相補的な配列を持つヘアピン DNA (H1), H1 と相補的な配列を持つヘアピン DNA (H2)を連鎖的に反応させ、等温で連続的に二本鎖伸長を行う方法であり、温度変化と酵素反応を不要なシグナル増幅法である。電極表面に固定した Capture DNA によって Initiator を固定し、H1 と H2 を加えて HCR を行った。二本鎖 DNA に結合する Ru 錯体の電気化学応答を用いて表面 HCR を調べた結果、HCR の進行に対応した Ru 錯体の電気化学シグナルの増加が確認された。DNA に結合する光レドックスの光電流発生を検出することで、HCR によるシグナルの増幅とターゲット DNA, RNA の検出について検討を行った。



© The Chemical Society of Japan

RNA 結合大規模情報に基づいた新規蛍光指示薬の創製

([1] 東北大多元研、[2] 東北大院理)○岩田遼平 [1,2]、鬼塚和光 [1,2]、長澤瞭佑 [1,2]、村瀬裕貴 [2]、永次 史 [1,2]

Creation of new fluorescent indicator based on large-scale information on RNA binding,

([1]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Tohoku University,* [2]*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Ryohei Iwata[1,2], Kazumitsu Onizuka[1,2], Ryosuke Nagasawa[1,2], Hirotaka Murase[2], Fumi Nagatsugi[1,2]

Fluorescent indicator displacement (FID) assay is a method to find novel RNA binding molecules. The light-up properties of small molecules make it possible for the high-throughput screening by FID assay. Therefore, it is essential to create the new fluorescent indicator for various RNA binding sites. In this study, we worked on the creation of new fluorescent indicator based on our large-scale information on RNA binding. In this presentation, we will report our molecular design, synthesis and interaction analysis in detail.

Keywords : RNA; Fluorescent Indicator, Displacement Assay, Large-scale Information, Molecular Synthesis

近年、RNA 標的創薬はオリゴ核酸に加え、経口投与可能な小・中分子でも効果を期待できる標的が増え、飛躍的に進展している。しかし、RNA に選択的に結合する分子構造は限られていることから、新たな RNA 結合分子探索法の開発が重要になっている。蛍光指示薬競合置換（FID）アッセイは代表的な結合分子探索法の一つである（Fig. 1）。これは RNA に結合することで蛍光性が大きく変化する指示薬を使い、蛍光変化を指標に対象分子の RNA 結合性を評価するハイスループットな探索法である。本アッセイでは様々な RNA 結合サイトに結合する蛍光指示薬が極めて重要な役割を担うが、既存の蛍光指示薬は構造多様性に欠けるという課題がある。一方当研究室では、バーコードマイクロアレイ法 [1]により RNA 結合分子の大規模結合情報を取得している。本研究ではこの RNA 結合大規模情報に基づき、新規蛍光指示薬の創製に取り組んだ。具体的には、ライトアップ能を持つチアゾールオレンジ（TO）誘導体を蛍光指示ユニットとして RNA 結合ユニットとコンジュゲートすることで様々な分子の蛍光指示薬化を目指した（Fig. 2）。本発表では分子設計と合成、および合成した分子の RNA との相互作用解析に関して報告する予定である。

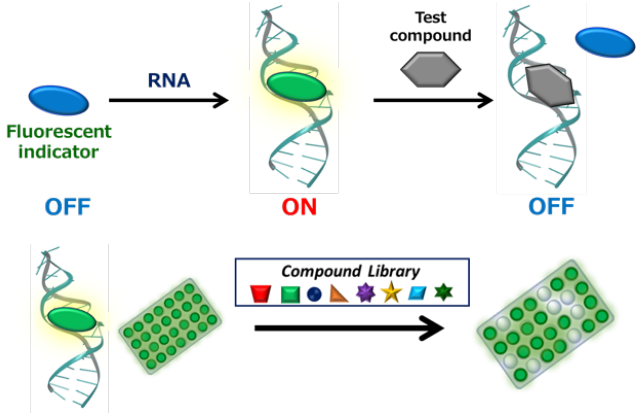


Fig. 1. FID assay

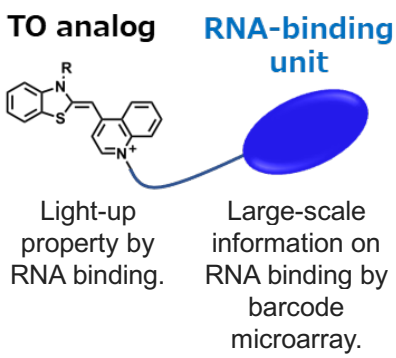


Fig. 2. Design of new fluorescent indicator

1) H. Saito, *et. al., Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6275.

© The Chemical Society of Japan

Development of novel OFF-ON type alkylating reagents

([1]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,* [2]*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○ Yutong Chen,[1,2] Kazumitsu Onizuka,[1,2] Pingyun Lan,[1,2] Fumi Nagatsugi[1,2]
Keywords: Alkylation; DNA; G4

Alkylating reagents which can irreversibly modify biomacromolecules such as proteins and nucleic acids have been widely studied and utilized throughout medicinal history. DNA alkylating reagents were extensively used in chemotherapy for treating cancer. Their potent efficacy is largely attributed to the efficient suppression on functional target molecules. Meanwhile, the lack of selectivity can cause off-target effect and generate adverse side effect. Accordingly, it is challenging to develop novel alkylating reagents which react in a more controllable way for drug discovery.

The conjugation of alkylating warhead with specific binding molecule is a promising approach to increase the selectivity. We previously developed the OFF-ON type vinyl-quinazolinone (VQ) precursors as chemically reactive moiety and found the selective alkylation reactivity towards G-quadruplex (G4) structure by tethering VQ with specific binders.[1,2] It was suggested that the departure of leaving groups played a dominant role for VQ reactivity. Therefore, we could possibly modulate VQ by changing the leaving groups.

In this study, we extensively investigated the amine leaving groups and found highly reactive compounds as well as an OFF-ON type precursors for nucleic acids alkylation (Fig 1). For dimethylamine (-NMe_2) precursor, we found its highly reactive and storable properties due to the protonation-accelerated mechanism and equilibrium eliminating manner. As for monomethylamine (-NHMe), we established a prototype activating system to stimulate its reactivity. In this presentation, we will report our molecular design, synthesis and alkylation results in detail.

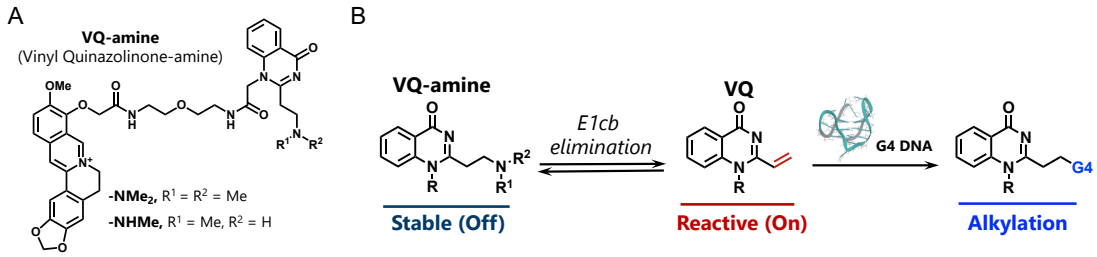


Figure 1. (A) Vinyl-quinazolinone (VQ) precursors in this study. **(B)** Schematic representation of alkylation of G4 DNA by VQ-amine precursors.

1) K. Onizuka, M. E. Hazemi, N. Sato, G. Tsuji, S. Ishikawa, K. Tanno, M. Ozawa, K. Yamada, F. Nagatsugi, *Nucleic Acids Res.* **2019**, *47*, 6578-6589.
2) K. Onizuka, E. Ganbold, Y. Ma, S. Sasaki, M.E. Hazemi, Y. Chen, N. Sato, M. Ozawa, K. Nagasawa, F. Nagatsugi, *Org. Biomol. Chem*. **2021**, *19*, 2891-2894.

© The Chemical Society of Japan

塩基部と 5′位をスルホンアミド結合で架橋したチミジン誘導体の合成法の検討

(東工大生命理工[1] ・JST、さきがけ[2])金川 峻幸[1]・○立花 茂載[1]・大西 里絵[1]・正木 慶昭[1,2]・清尾 康志[1]

Study of the synthesis of thymidine derivative whose base and 5′ position are linked through sulfonamide backbone ([1]*School of life science and technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*JST,PRESTO)* Takayuki Kanagawa ,[1] ○ Shigetoshi Tachibana,[1] Rie Ohnishi,[1] Yoshiaki Masaki,[1] Kohji Seio[1]

Nucleic acids with sulfonamide backbone are expected to improve the ability to penetrate the cell membrane, and the resistance against nuclease. In this study, we tried to synthesize thymidine derivative whose base and the 5′ position are linked through sulfonamide backbone. Here, we report our study on the synthesis of the cyclic nucleoside.

First, we used Sonogashira coupling in order to insert alkyne into 5 position of uracil. However, $Pd(PPh_3)_4$, which is a catalyst generally used in Sonogashira coupling, was not able to achieve the reaction. We changed the catalyst to $Pd(OAc)_2$, which enabled to get a target compound. Furthermore, we improved its isolated yield by adding Xantphos (5 mol %).

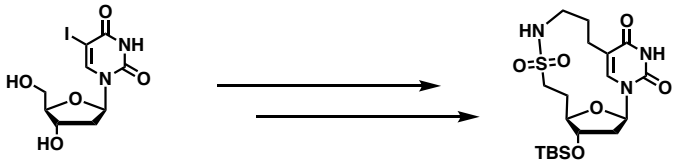
Also, we used Dess-Martin oxidation, followed by Horner-Wadsworth-Emmons reaction in order to introduce sulfonamide backbone. This is because the Appel reaction, which is used in the ordinary way for the introduction, was not be able to complete the reaction.

Keywords : DNA, sulfonamide, conformation lock

5′位にスルホンアミド構造を導入した核酸は細胞膜透過性の向上やヌクレアーゼ耐性の向上が見込まれる。一方で、二重鎖安定性が低下する[1,2]という問題点も存在する。そこで、本研究ではチミジンの塩基部と 5′位をスルホンアミド構造で架橋することにより、構造を固定化することで二重鎖安定性の改善を目指している。本発表ではこの環状チミジン誘導体の合成段階において特筆すべき以下の点に関して述べる。

まず、ウラシルの 5 位にアルキンを挿入する際、薗頭カップリングを用いた。しかし、一般的に薗頭カップリングに用いられる触媒である $Pd(PPh_3)_4$ を使用しても反応がほとんど進行しなかった。一方で、用いる触媒を $Pd(OAc)_2$ に変更すると単離収率が向上した。さらに、Xantphos を 5 mol%添加したところ、収率は著しく向上した。

また、バックボーンにスルホンアミド構造を導入する際、従来用いていた Appel 反応では反応が進行しなかったため、Dess-Martin 酸化に続く Horner-Wadsworth-Emmons 反応を用いることにより導入した。



1) Korotkovs, V. R. *et al. J. Org. Chem*. **2019**, *84*, 10635-10648.
2)日本化学会第 101 春季年会（2021），スルホンアミド結合を含む人工核酸の合成と塩基対形成能，清尾 康志、大西 里絵、関谷 彰太、枝村 亘、正木 慶昭

© The Chemical Society of Japan

Comparative Photo Sensitivity of Psoralen Derivatives

(*[1]Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, [2]Kyushu Sangyo University*) ○Al Amin[1], Kazuhisa Fujimoto[2], Oyoshi Takanori [1]

Keywords: DNA cross-linker; Photo cross-linker; Photo reactivity; Psoralen

A member of the furanocoumarin family, psoralen, derived from natural products such as some fungi, leguminous herbs, etc. has been used in the treatment of severe skin diseases like psoriasis, vitiligo, polymorphic light eruption, cutaneous T-cell lymphoma, etc. Psoralen is being used for ages till now. For example, it has been used for the treatment of vitiligo in the Middle East and Asia for 3000 years, and nowadays it is being used for the treatment of more than 30 skin diseases.[1] Psoralen is a powerful photosensitizing agent that boosts the amount of ultraviolet light absorption by the skin. It is also a DNA cross-linker.

Psoralen has some derivatives and the photo reactivity of each derivative is different. Though different psoralen derivatives have been used as an ingredient of medicine for a long time, yet the most photoreactive psoralen derivative is not determined till now. It is very important to find out the highest photoreactive psoralen derivative in order to obtain the most effective medicine. This experiment was conducted to find out the comparative photo reactivity of five different derivatives of psoralen namely 4, 5, 8-trimethylpsoralen, 8-methoxypsoralen, 8-hydroxypsoralen, 4′ chloromethyl 4, 5, 8-trimethylpsoralen and 4′ hydroxymethyl 4, 5, 8-trimethylpsoralen with DNA. For the experiment, DNA of palindromic sequence d(GCCTAGGC)$_2$ was used. Ultraviolet light of 365 nm weave length was applied to conduct the photoreaction and the HPLC technique was used to observe the end products after photoreaction. The highest photo reactivity with DNA was observed by 4′ hydroxymethyl 4, 5, 8-trimethylpsoralen and the lowest was seen by 8-methoxypsoralen, 8-hydroxypsoralen.

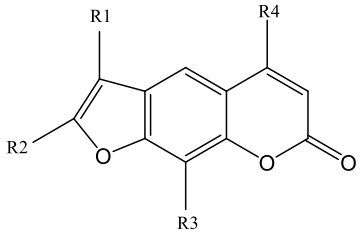


Fig. 1: Psoralen

4, 5, 8-trimethylpsoralen: R1= H, R2= CH_3, R3= CH_3, R4= CH_3

8-methoxypsoralen: R1= H, R2= H, R3= CH_3, R4= H.

8-hydroxypsoralen: R1= H, R2= H, R3= OH, R4= H.

4′ chloromethyl 4, 5, 8-trimethylpsoralen: R1= CH_2Cl, R2= CH_3, R3= CH_3, R4= CH_3

4′ hydroxymethyl 4, 5, 8-trimethylpsoralen: R1= CH_2OH, R2= CH_3, R3= CH_3, R4= CH_3

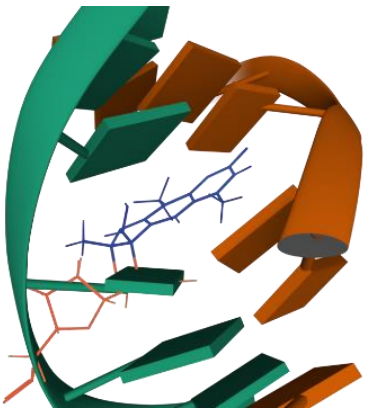


Fig. 2: Psoralen-DNA mono adduct

[1] B. .K Bhatia., H.W. Lim, I.H. Hamzavi, *Comprehensive Dermatologic Drug Therapy, Fourth Edition*, **2021**, 263- 270.

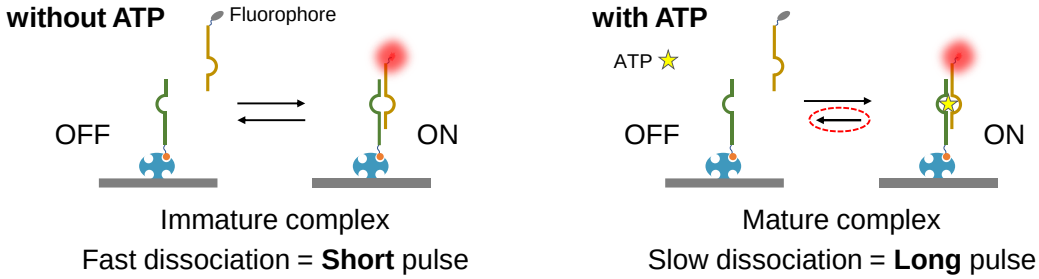
© The Chemical Society of Japan

DNA シーケンサーを用いた DNA アプタマーの 1 分子計測

（阪大産研）○川井 清彦・藤塚 守
Single molecule measurement of DNA aptamer using a DNA sequencer
(*SANKEN, Osaka University*) ○Kiyohiko Kawai, Mamoru Fujitsuka

Single molecule measurements of ATP split aptamer were performed using a next generation DNA sequencer. Half of the split aptamer was fixed on zero-mode waveguide, and the other half was fluorescently labeled and dispersed in solution. In the presence of ATP, the complex become more stable and the fluorescence pulses become longer, which is used to detect ATP.
Keywords : DNA sequencer; Aptamer; Zero-mode waveguide; Single molecule measurement

次世代 DNA シーケンサーを用いて、ATP split aptamer の 1 分子測定を行った。Split aptamer の半分を zero-mode waveguide 上に固定。もう片方を蛍光ラベルし溶液に分散し、両者が会合すると蛍光パルスが観測される。ATP 存在下において会合体がより安定化され、観測される蛍光パルスが長くなることを利用して ATP を検出した[1)]。



今回観察したような蛍光分子の表面への結合・解離による蛍光の揺らぎは、化学反応によっても起こり、蛍光 blinking と呼ばれる。我々は、blinking の制御に基づく 1 分子レベルの解析法の開発に取り組んできた "Kinetic Analysis based on the Control of fluorescence Blinking"（KACB 法）。これまでに、1 μs ~10 ms の時間領域で起きている酸化還元反応、および、三重項－三重項エネルギー移動を観測し、標的 DNA、RNA の 1 分子検出や抗原抗体相互作用の 1 分子観測を行ってきた[2-6)]。今回用いた DNA シーケンサーの時間分解能は 13 ms であるが、時間分解能をあと 10 倍程度向上したデバイスを開発することにより、本報告と同様に blinking を利用したハイスループット 1 分子解析が可能になると期待される。

1) K. Kawai, M. Fujitsuka, *Chem. Lett.* in press.
2) J. Xu, S. Fan, L. Xu, A. Maruyama, M. Fujitsuka, K. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15329.
3) K. Kawai, M. Fujitsuka, A. Maruyama, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1001.
4) K. Kawai, A. Maruyama, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7740.
5) T. Miyata, N. Shimada, A. Maruyama, K. Kawai, *Chem. Eur-J.*, **2018**, *24*, 6755.
6) K. Kawai, T. Miyata, N. Shimada, S. Ito, H. Miyasaka, A. Maruyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15329

© The Chemical Society of Japan

マラカイトグリーン結合性 DNA アプタマーのセレクションおよび蛍光特性評価

（日大院総合基）○田村 美雪・藤田 博仁・桑原 正靖
Selection of malachite green-binding DNA aptamers and their fluorescence properties (*Graduate School of Integrated Basic Science, Nihon University*) ○Miyuki Tamura, Hiroto Fujita, Masayasu Kuwahara

Although thioflavin T (ThT) as a free form emits little fluorescence in solution, it emits blue fluorescence (ca. 445~492 nm) with high intensity when bound to targets such as amyloid fibrils and guanine quadruplex (G4). Therefore, it has been used for fluorescence imaging. So far, we have synthesized various ThT derivatives and used them as fluorescent probes to develop detection systems for targets (e.g., genes, cortisol, etc.)[1,2]. Whereas, malachite green (MG) is known to bind to RNA and DNA (aptamers and G4s) with particular sequences and emit red fluorescence (ca. 650 nm)[3]. Therefore, it is expected to construct a system that can simultaneously detect two types of targets, if MG can be used together with ThT derivatives. However, MG have insufficient water solubility and low emission intensity, so improvement by its derivatization is necessary. In this study, we newly synthesized a MG derivative with improved water solubility and attempted to acquire MG-binding DNA aptamers by SELEX methods. In addition, we performed the conventional selection using Sepharose gels, and thereafter screening using a cell sorter. Furthermore, we investigated the fluorescence properties of the MG derivative for obtained DNA aptamer candidates.
Keywords : Malachite green; Fluorescence dye; SELEX method; Fluorescence imaging; Biomarker

チオフラビン T（ThT）は、溶液中に遊離して存在するとき、ほとんど蛍光を発しないが、アミロイド線維やグアニン四重鎖（G4）等の標的に結合すると非常に強い青色蛍光（約 445～492 nm）を発する。そのため、蛍光イメージング等に利用されている。これまでに我々は、種々の ThT 誘導体を合成し、それらを蛍光プローブとして用いることで、遺伝子やコルチゾール等の検出系を開発している。一方、マラカイトグリーン（MG）は特定の配列をもつ RNA や DNA（アプタマーや G4）と結合し、赤色蛍光（約 650nm）を発することが知られている。よって、MG を ThT 誘導体と共に用いることができれば、2 種類の標的を同時に検出する系の構築が期待できる。しかし、MG は水溶性や発光強度が十分でないため、誘導化による改良が必要である。そこで本研究では、水溶性を向上させた MG 誘導体を新たに合成し、それを標的とした SELEX 法により MG 結合性 DNA アプタマーの取得を検討した。通常のセファロース・ゲルを用いたセレクションに加え、セルソーターを用いたスクリーニングを行った。さらに、得られた DNA アプタマー候補に対する MG 誘導体の蛍光特性を評価した。

1) Fujita H et al. *Anal Chem.* **2016**, 88, 7137-7144.
2) Kataoka Y et al. *Biochemistry* **2019**, 58, 493-498.
3) Babendure JR et al. *J Am Chem Soc.* **2003**, 125, 14716-14717.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and Purification of 2'-*O*-Methyl RNA Containing Amide-linked RNA Modified with Pyrene at the 2'-Position

([1]*Department of Life & Health Sciences, Teikyo University of Science)* ○Reiko Iwase,[1] Gaku Nakajima,[1] Miki Ando,[1] Miki Hayakawa,[1] Masatoshi Kadomatsu,[1] Misaki Hashimoto,[1] Kenji Ueda,[1] Hideyuki Takahashi[1]

Keywords: Amide-linked RNA; Pyrene; 2'-O-methyl RNA

Oligonucleotides containing 2'-pyrene modified uridine (Upy) exhibit the increase of pyrene monomer emission when hybridize with the complementary RNA[1,2]. The increase of fluorescence intensity is caused by the conformational change of the pyrene residue to the minor groove of the A-form duplex. On the other hand, amide-linked RNA is a modified RNA which consists of 3'-5' methyleneamide linkages in place of 3'-5' phosphodiester linkages. The sugar conformation is restricted to C3'-*endo* form. Thus, amide-linked RNA modified with pyrene at the 2'-position is expected to function as fluorescent probe for the complementary RNA. Previously, a DNA containing amide-linked dimer with pyrene at the 2'-position (dCATGU$_{py\cdot ad}$CTAC) was synthesized. It showed the increase of fluorescent intensity to 7-fold at 375 nm when hybridized with RNA[3]. The small increase of the fluorescence intensity seems to be caused by the A-like structure of the duplex. Thus, we have synthesized a 9-mer of modified 2'-*O*-methyl RNA containing amide-linked uridine dimer with pyrene at the 2'-position (**1**) (Figure 1 (b)) to make typical A-form duplex with the complementary RNA for the enhancement of the increase of fluorescent intensity.

First, tetramer of 2'-*O*-methyl RNA having 5'-terminal amino group (H_2N-UOMeUOMeAOMeCOMe) was synthesized on CPG by using a 5'-terminal building block **2**. Next, 2'-pyrene modified building block **3** was assembled to the tetramer by the use of PyFOP as the coupling reagent in 69% yield. Successive chain elongation of 2'-*O*-methyl RNA gave the 9-mer on CPG in 38% overall coupling yield. After deprotection of the 9-mer, HPLC purification of the main product gave the pyrene-modified oligonucleotide in 53% recovery yield. The identification of the product as **1** is currently underway.

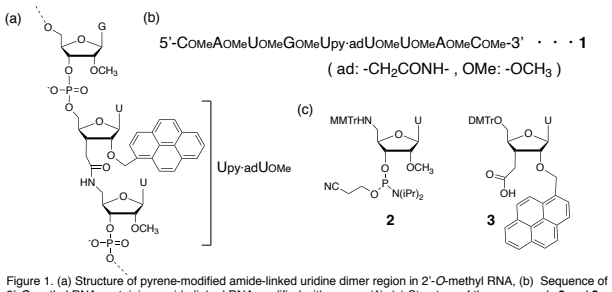


Figure 1. (a) Structure of pyrene-modified amide-linked uridine dimer region in 2'-*O*-methyl RNA, (b) Sequence of 2'-*O*-methyl RNA containing amide-linked RNA modified with pyrene (**1**), (c) Structure of the compounds **2** and **3**.

1) K. Yamana, R. Iwase, S. Furutani, H. Tsuchida, H. Zako, T. Yamaoka, A. Murakami, *Nucleic Acids Res.* **1999**, *27*, 2387. 2) A. Mahara, R. Iwase, T. Sakamoto, T. Yamaoka, K. Yamana, A. Murakami, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 2783. 3) R. Iwase, Y. Namie, T. Yamaoka, A. Murakami, *Nucleic Acids Symp. Ser.* **2004,** *48*, 75.

© The Chemical Society of Japan

末端アルキンを有するアルコキシトリチル型保護基の開発

(東京工業大学[1]・JST さきがけ[2])
○矢形 太一[1]・正木 慶昭[1,2]・清尾 康志[1]

Development of alkoxytrityl type protecting group with terminal alkyne

([1]*Tokyo Institute of Technology*, [2]*JST, PRESTO*)
○Taichi Yagata,[1] Yoshiaki Masaki,[1,2] Kohji Seio[1]

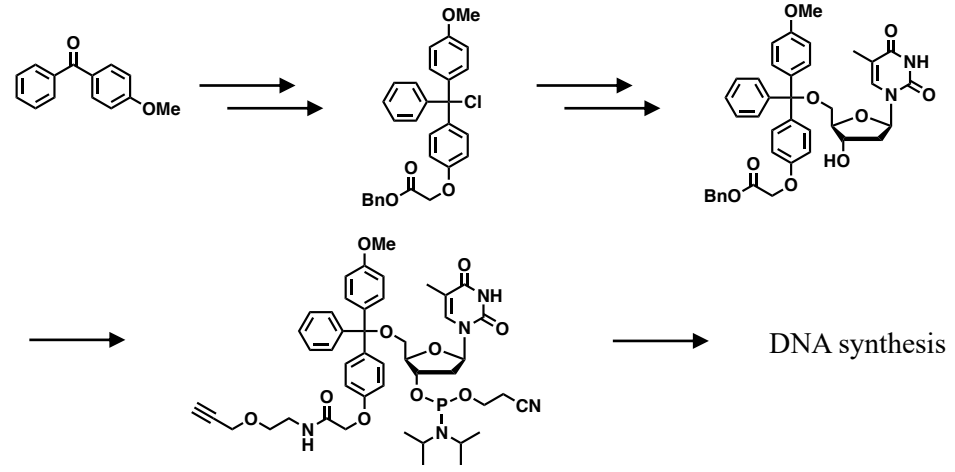
Alkoxytrityl group is a protecting group that can be rapidly removed under weakly acidic conditions, or by heating even under neutral conditions. For example, the dimethoxytrityl group is widely used in the protection of the 5'-hydroxy group in DNA synthesis which can be deprotected by 3% TCA/DCM quantitatively within ca.10 seconds. Because of its rapid and quantitative deprotection, the alkoxytrityl group could be used for the application as the weak acid cleavable linker.

In this study, we synthesized thymidine derivative having alkynylated alkoxymethoxytrityl group (AMTr) which is used as the reactive moiety. The synthesized thymidine derivative was successfully incorporated into an oligonucleotide and were evaluated its properties. The detail will be reported.

Keywords : Alkoxytrityl group; weak acid cleavable linker; DNA synthesis

アルコキシトリチル基は弱酸性条件で迅速に脱離し、たとえ中性条件であっても加熱することで脱保護可能な保護基である。例えばジメトキシトリチル基は DNA 合成の 5’水酸基の保護基として利用され、3% TCA/DCM 下わずか約 10 秒で定量的に脱保護可能であり、広く応用されている。迅速かつ定量的に分解する性質から、アルコキシトリチル基は、弱酸性分解リンカーとしての応用も可能であると考えられる。

本研究では、アルコキシトリチル基に反応性官能基として末端アルキンを導入したアルコキシトリチル型保護基(AMTr)を 5’水酸基の保護基として導入したチミジン誘導体を合成した。合成したチミジン誘導体をオリゴヌクレオチドへ導入することで、5’末端に AMTr 基をもつ DNA を合成し、その性質を評価した。その詳細について報告する。



© The Chemical Society of Japan

Translational inhibition of mRNA with a point mutation by photoresponsive α-haloaldehyde-conjugated oligonucleotides

(*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*) ○Kentaro Kobata, Soichi Tatsumi, Kazuya Matsuo, Tomonori Waku, Akio Kobori

Keywords: Antisense oligonucleotide; Photo-cross-linking reaction; α-haloaldehyde

It has been found that point mutations in GTPase-coding genes are responsible for the transformation of cells. Therefore, the selective regulation of the mRNA transcribed from genes with a point mutation could be effective in cancer treatment. Previously, sequence-selective cross-linking reactions between photo-cross-linking oligonucleotides (ODNs) and a target nucleotide with a point mutation have been reported [1, 2]. These ODNs selectively inhibit translation of KRAS gene having uridine at the mutation site under clinically relevant conditions. Considering potential benefits of photo-cross-linking reagent-nucleotide conjugates, it is important to develop ODNs with a photo-cross-linking group forming covalent bonds with purine nucleobases at a specific position in target nucleotides.

Previously, we developed photo-cross-linking ODNs with a photoresponsive α-haloaldehyde moiety at the 5'-end of the strand (**Figure 1a**) that selectively react with target DNAs or RNAs with an adenosine or a cytosine nucleobase at the frontal position of the photo-cross-linking moiety. However, it is also found that the α-haloaldehyde group introduced at the 5'-end of the strand reacted with the neighboring bases of the mutation site. To solve this problem, we have developed new photo-cross-linking ODNs with a photoresponsive α-haloaldehyde moiety in the middle of ODNs (^{pro}PXA-ODN) as shown in **Figure 1b** [3]. According to cross-linking studies, ^{pro}PXA-ODNs selectively reacted with mutated RNAs in a sequence-specific manner. In this study, we evaluated the selective translational inhibition of mutated mRNA using ^{pro}PXA-ODNs by *in vitro* translation system.

(a) PXA-ODN (b) ^{pro}PXA-ODN

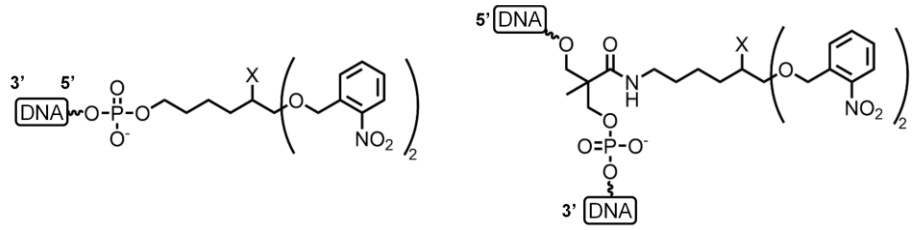


Figure 1. Chemical structures of (a) PXA-ODN (X=Cl: PCA-ODN, X=Br: PBA-ODN) and (b) ^{pro}PXA-ODN (X=Cl: ^{pro}PCA-ODN, X=Br: ^{pro}PBA-ODN).

(1) M. Higuchi, *et al.*, *Oligonucleotides*, **2010**, *20*, 37-44.
(2) T. Sakamoto, *et al.*, *Biomater. Sci.*, **2014**, *2*, 1154-1157.
(3) Y. Sugihara, *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 981-986.

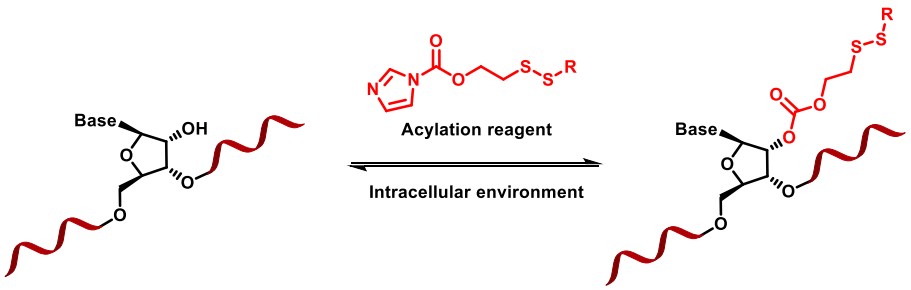
© The Chemical Society of Japan

化学修飾 mRNA の合成及びその細胞膜透過性と翻訳能の検討

(名古屋大学大学院理学研究科 [1]、JST[2]、iGCORE[3]) ○杉山 里美 [1]、平岡 陽花 [1]、中嶋 裕子 [1]、阿部 奈保子 [1]、Zhenmin Li[1]、加藤 駿一 [1]、吉田 祐希 [1]、加瀬 光希弥 [1]、阿部 洋 [1,2,3]
([1]Graduate School of Science, Nagoya University, [2]Japan Science and Technology Agency (JST), [3]Institute for Glyco-core Research (iGCORE) ○Satomi Sugiyama[1], Haruka Hiraoka[1], Yuko Nakashima[1], Naoko Abe[1], Zhenmin Li[1], Shunichi Kato[1], Yuki Yoshida[1], Mikiya Kase[1], Hiroshi Abe[1,2,3]

The instability and the low cell membrane permeability of mRNA are two of the challenges of mRNA therapeutics. Previous studies in our laboratory have shown that the introduction of structures containing disulfide bond into oligonucleotides improves their cellular uptake[1]. In this study, we attempted to protect the 2′ hydroxyl group that contributes to instability and to provide membrane permeability by post-modifying mRNA with reagents containing disulfide bonds. The reagents were designed so that the mRNA would be deprotected in response to the reductive environment in the cell after the uptake was completed and the modification would not affect the translation reaction. In the carrier-free translation reaction, the amount of protein exceeded that of natural mRNA. This suggests that the modification enhanced the cellular uptake of the mRNA.
Keywords: *mRNA, Drug Delivery System (DDS), acylation*

mRNA 医薬の課題は、mRNA の不安定性および細胞膜透過性の低さである。当研究室の先行研究により、オリゴ核酸にジスルフィド結合を含む構造を導入することで細胞内への取り込みが向上することが示されている [1]。このことから本研究では、ジスルフィド結合を含む反応試薬により mRNA をポスト修飾することで、不安定性の一因となる 2′水酸基の保護および膜透過性の付与を試みた。さらに取り込み完了後は、細胞内の還元的環境に応答して脱保護され翻訳反応に影響を与えない修飾となるよう反応試薬を設計した。キャリアフリーでの翻訳反応では天然の mRNA を上回る翻訳量を示した。これは修飾によって mRNA の細胞内への取り込みが向上したことを示唆している。



1) Z. Shu, H. Abe, et al., *Angew. Chem.*, **2019**, *58*, 6611.

© The Chemical Society of Japan

Constructing a ribosome library with random mutations in peptidyl transferase center and screening ribosome sequences to incorporate noncanonical amino acids

([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Daiki Kanayama[1], Takayuki Katoh[1], Naohiro Terasaka[1], Hiroaki Suga[1]

Keywords: Ribosome, non-canonical amino acids, screening, translation

The ribosome is a molecular machinery which can translate mRNAs into amino acid chains. However, wild-type ribosomes cannot efficiently incorporate amino acids with non-canonical backbone structures, such as D-, β-, γ-, and δ-amino acids. To efficiently incorporate D- and β-amino acids, mutant ribosomes have been rationally designed by introducing rRNA mutations[1-3]; however, they are not applicable to *in vitro* translation[4]. In this report, we aimed to evolve *in vitro* active ribosome that can incorporate a variety of non-canonical amino acids (ncAA), such as D-Ala and *cis*-4-aminocyclohexanecarboxylic acid (*cis*-4-ACHC) (Fig. 1, representatives of D- and δ-amino acids, respectively).

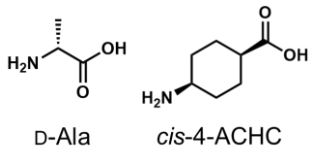


Fig. 1 Targeted ncAA

To this end, a ribosome library with random mutations was constructed and applied to screening of active ribosomes based on the efficiency of D-Ala or *cis*-4-ACHC incorporation. A plasmid encoding the wild-type rRNA gene was first prepared, and random mutations were introduced around the peptidyl transferase center of 23S rRNA by site-directed mutagenesis. The ribosome library was expressed from the plasmids in *E. coli*, purified, and subjected to translation of a model peptide containing an N-terminal biotin tag followed by D-Ala or *cis*-4-ACHC (Fig. 2). Only the ribosomes with high incorporation efficiency of D-Ala or *cis*-4-ACHC were able to synthesize the full-length peptide, thereby displaying the biotin tag, which were selectively captured by streptavidin beads. The rRNA of the selected ribosomes were reverse-transcribed, amplified by PCR, and analyzed by DNA sequencing. In this presentation, we do not discuss the actual mutant information.

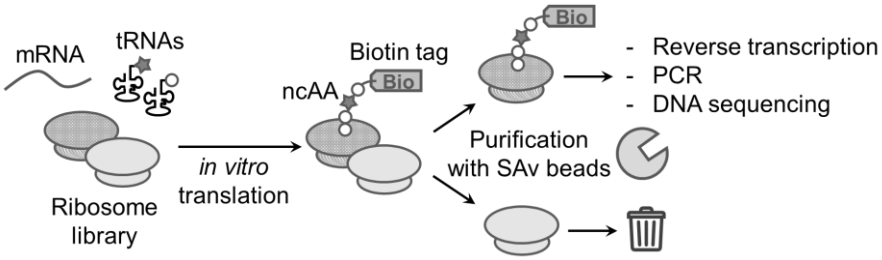


Fig. 2 Scheme of the ribosome selection

1) Hecht, S.M. *et al. Biochemistry* **2012**, *51*, 401–415. 2) Hecht, S.M. *et al. Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 1088–1096.
3) Melo C.C. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5194–5197. 4) Fred R. W. *et al. Biochemistry* **2019**, *45*, 4494-4504.

© The Chemical Society of Japan

Academic Program [Poster] | 20. Materials Chemistry -Basic and Application- | Poster

[P3-1am] 20. Materials Chemistry -Basic and Application-

Wed. Mar 23, 2022 9:40 AM - 11:10 AM P3 (Online Meeting)

[P3-1am-01] Photochromism of arylvinylphenylthiazole derivatives in polor solvent

○Shizuka Takami[1], Tadatsugu Yamaguchi[2], Tsuyoshi Kawai[3] (1. National of Institute of Technology, Niihama College, 2. Hyogo University of Teacher Education, 3. Nara Inst. Sci. Tech.)

[P3-1am-02] Photoluminescent Dual-color Switching in the Solid State Using Diarylethene and Carbazole Derivatives

○Wakana Nishi[1], Daichi Kitagawa[1], Seiya Kobatake[1] (1. Osaka City Univresity)

[P3-1am-03] Excited-State Dynamics of Bis(Phenoxyl-Imidazolyl Radical Complex)

○Tomoya Seri[1], Katsuya Mutoh[2], Jiro Abe[2], Yoichi Kobayashi[1] (1. Ritsumeikan Univ., 2. Aoyama Gakuin Univ.)

[P3-1am-04] Photochromic Reaction of Rhodamine Spirolactam

○Genki Kawai[1], Yoichi Kobayashi[1] (1. Ritsumeikan Univ.)

[P3-1am-05] Fabrication and Analysis of Polymer Film Materials Showing Photoinduced Deformation According to Diarylethene Photoisomerizations

○Miyu Negoro[1], Daichi Kitagawa[1], Seiya Kobatake[1] (1. Osaka City University)

[P3-1am-06] Electrochemical reactions of main chain polymer-type diarylethene

○Ryo Sakashita[1], Kenji Higashiguchi[1], Kenji Matsuda[1] (1. Kyoto University)

[P3-1am-07] Temperature Dependence of Cycloreversion Reaction of Diarylethene Derivatives with Fluorescence ON-OFF Switching Ability

○Tomohisa Yonemori[1], Hikaru Sotome[1], Masakazu Morimoto[2], Masahiro Irie[2], Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka Univ., 2. Rikkyo Univ.)

[P3-1am-08] Synthesis and Evaluation of Covalent Organic Frameworks(COFs) with conductance switching by Photoisomerization

○Kasei Bai[1], Kenji HIGASHIGUCHI[1], Kenji MATSUDA[1] (1. Kyoto University Graduate school of Engineering)

[P3-1am-09] Photovoltaic properties of π-conjugated polymers based on fused cyclic imide and amide skeletons

○Yuichi Tsuchii[1,2], Taiki Menda[1,2], Sunbin Hwang[2], Takuma Yasuda[1,2] (1. Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., 2. IFRC, Kyushu Univ.)

[P3-1am-10] Mechanical response of luminescence behavior of elastomers bearing AIEgens in their main chains

○Yurika Kayashima[1], Rina Masaki[1], Kyohei Hisano[1], Osamu Tsutsumi[1] (1. Ritsumeikan University)

[P3-1am-11] Substituent Effects on Liquid Crystallinity and Luminescence Properties in Trinuclear Gold Complexes with Pyrazole Ligands

○Tamon Nakao[1], Kenta Yamaguchi[1], Kyohei Hisano[1], Osamu Tsutsumi[1] (1. Ritsumeikan University)

[P3-1am-12] Synthesis of blue fluorescent 1,8-naphthalimide derivatives combined with benzotriazole ultraviolet absorbers and evaluation of their light resistance

©The Chemical Society of Japan

○Toshiyuki Uesaka[1,2], Takeshi Maeda[2], Shigeyuki Yagi[2] (1. Shipro Kasei Kaisha, LTD., 2. Osaka Prefecture University)

[P3-1am-13] Magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) from achiral terbium inorganic luminophores

Takahiro Kimoto[1], Naoyoshi Nunotani[2], Nobuhito Imanaka[2], Michiya Fujiki[3], ○Yoshitane Imai[1] (1. Kindai University, 2. Osaka University, 3. NAIST)

[P3-1am-14] Control of plasmon wavelengths and photothermal conversion properties of plasmonic aluminum nanocaps for photothermal therapy nanomaterials

○Taiku Tabuki[1], Kosuke sugawa[1], Joe Otsuki[1] (1. Nihon University)

[P3-1am-15] Helical arrangement of 1- or 2-dimensional perovskite crystal films controlled by organic chiral molecules

○Atsushi Fukasawa[1], Ayumi Ishii[1] (1. Teikyo University of Science)

[P3-1am-16] Surface Modification of Polyethylenimine Films with π-Conjugated Molecules via a Catalyst-Free Click Reaction

○Lara Rae Holstein[1,2], Masayuki Takeuchi[1,2], Atsuro Takai[1] (1. National Institute for Materials Science, 2. University of Tsukuba)

[P3-1am-18] Cation Conductive Property of Covalent Organic Frameworks Including TFSI Salts

○Daiju Amauchi[1], Masaaki Sadakiyo[1] (1. Tokyo Univ. Sci.)

[P3-1am-19] Synthesis of a Novel Covalent Organic Framework Including Amino Acid through Post-Synthetic Modification

○Takahiro Sakurai[1], Masaaki Sadakiyo[1] (1. Tokyo Univ. Sci.)

[P3-1am-20] Synthesis and Ionic Conductivity of a Neutral Covalent Organic Framework Including Magnesium Salt

○Jumpei Fukuda[1], Masaaki Sadakiyo[1] (1. Tokyo Univ. Sci)

[P3-1am-21] Evaluation of degradation characteristics of double network hydrogel with ionic crosslinking by chemical agent supply

○Shunsuke Nagahama[1,2] (1. Kyoto University of Advanced Science, 2. Waseda Univ.)

[P3-1am-22] Chiral π-conjugated liquid crystals bearing fluoro groups in lateral postion: Influence of mesogenic π-conjugated core upon the molecular packing an functuions

○Atsushi Seki[1], Kazuki Shimizu[1], Ken'ichi Aoki[1] (1. Tokyo University of Science)

[P3-1am-23] Effect of polymer concentration on molecular reorientation behavior of polymer stabilized dye-doped liquid crystals irradiated with a circularly polarized beam

○Mirai Motoyama[1,2], Junki Yokota[2], Kohsuke Matsumoto[2], Shoichi Kubo[2], Atsushi Shishido[2], Takeo Sasaki[1] (1. Tokyo University of Science, 2. Tokyo Institute of Technology)

[P3-1am-24] Crystal structure transition of a metal-organic framework cross-linked by ortho-phthalate

Hikaru Sakamoto[1], ○Masataka OHTANI[1] (1. Kochi University of Technology)

[P3-1am-25] Deformation behavior of bilayer hydrogels combined with electric conductors

○Yasumasa Kanekiyo[1], Nampo Keisuke[1], Ryohei Yamagishi[1] (1. Kitami Institute of

©The Chemical Society of Japan

Technology)

[P3-1am-26] Patterned photopolymerization induced molecular alignment behavior of main-chain liquid-crystalline polymers

○Yuka Ando[1,2], Yoshiaki Kobayashi[2], Shoichi Kubo[2], Atsushi Shishido[2], Takeo Sasaki[1] (1. Tokyo University of Science, 2. Tokyo Institute of Technology)

[P3-1am-27] Effect of Amide Bond on Foam Properties of Phosphate Ester-type Anionic Surfactants

Saya Amano[1], Hayato Kawakami[2], Shiho Yada[1], ○Tomokazu Yoshimura[1] (1. Grad. Sch. Human. Sci., Nara Women's Univ., 2. Miyoshi Oil and Fat Co., Ltd.)

[P3-1am-28] Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes-Derived Nanostructures and Their Optical Properties

○Tomomi Tanaka[1], Shota Kuwahara[1] (1. Toho University)

[P3-1am-29] Fabrication of layered titanate nanomaterials for Sr adsorption by dealloying-oxidation method

○Hiroki Hatai[1], Naoki Asao[1] (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University)

[P3-1am-30] Surface Modification of Amorphous Carbon Thin Films by Electrochemical Oxidation of Amines

○Ryota Imabeppu[1], Rito Oda[1], Yoshifumi Aoi[1] (1. Ryukoku University)

[P3-1am-31] Study on in vivo skin persistence of soap containing persimmon-derived tannins

○Yukio Watanabe[1], Hisao Ito[2], Yasuhito Kondo[3], Naoyuki Higashi[4], Kyoka Kawasumi[1], Mayu Akai[1], Hanaka Kajiwara[1], Miyu Nakagawa[1], Yuuna Nojima[1], Tadanobu Sawada[1] (1. Meisei University (Tokyo), 2. Art Co. Ltd. (Gunma), 3. Gunma Industrial Technology Center (Gunma), 4. Hanakoganei Higashi Skin Clinic (Tokyo))

[P3-1am-32] Stabilization of blue β-carotene by co-incorporation of antioxidant into clay interlayer

○Chinami Amano[1], Yoshiumi Kohno[1], Masashi Shibata[2], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1] (1. Shizuoka University, 2. Tokyo University of Technology)

[P3-1am-33] Coloring of polymers by natural pigments complexed with inorganic hosts

○Tomohiro Mizuno[1], Yoshiumi Kohno[1], Masashi Shibata[2], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1] (1. Shizuoka University, 2. Tokyo University of Technology)

[P3-1am-34] Synthesis of immobilized gold nanoparticles using gold-reducing peptidyl resin for stable and reusable functional material

○Taichi Isozaki[1], Shuhei Yoshida[1], Takaaki Tsuruoka[1], Kenji Usui[1] (1. Faculty of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University)

[P3-1am-36] Monitoring of adhesive curing process by near-infrared spectroscopy

○Yasuto Fujimaki[1], Miyuki Kosugi[1], Jun Inoue[1] (1. Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute)

[P3-1am-37] Behavior of the PDrCA (Picking up Discrete reaction Center Atoms)-method applied to alkanes

○Kazuhiro Tanaka[1], Akira Mukai[1], Hideo Yamakado[1] (1. Wakayama Univ.)

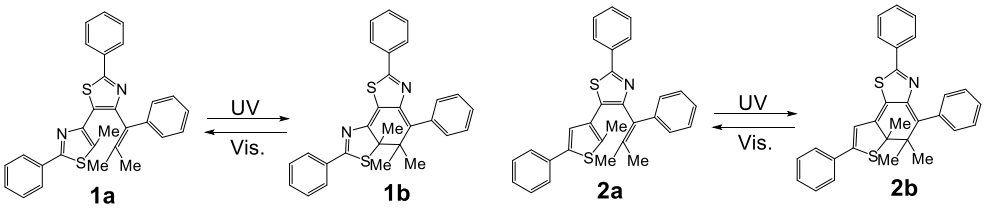
©The Chemical Society of Japan

アリールビニルフェニルチアゾール誘導体の極性溶媒中でのフォトクロミズム

（新居浜高専[1]・兵庫教育大[2]・奈良先端大物質[3]）○高見 静香[1]・山口 忠承[2]・河合 壯[3] Photochromism of arylvinylphenylthiazole derivatives in polor solvent ([1]*NIT. Niihama College*, [2]*Hyogo Univ. of Teacher Edu.*, [3]*Nara Inst. Sci. Tech.*) ○Shizuka Takami,[1] Tadatsugu Yamaguchi,[2] Tsuyoshi Kawai[3]

The structure of arylvinylphenylthiazole is similar to those of terarylene and diarylethene derivatives. In this work, we studied photochromism of arylvinylphenylthiazole derivatives **1a** and **2a** in MeOH. Upon irradiation with UV light, both compounds **1a** and **2a** became colored in red, with the absorption maxima of **1b** (489 nm) and **2b** (497 nm). The absorption maxima of colored isomers **1b** and **2b** hypsochromic shift in compared with those of **1b** and **2b** in toluene. The photocyclization quantum yields of **1a** and **2a** were smaller than those of **1a** and **2a** in toluene. This decrease is considered to be due to the photo-inactive conformation having weak CH-N hydrogen bonding in MeOH. On the other hand, the photocycloreversion quantum yields of **1b** and **2b** in were larger than those of **1a** and **2a** in toluene.
Keywords : Photochromic molecule; Solvent effect; S-N interaction; CH-N interaction

これまでに、ターアリレンと 1-aryl-2-vinylcyclopentene 骨格を有する新しい化合物として S-N 相互作用と CH-N 相互作用を持つ 5-thiazolyl or 5-thienyl-5-vinyl-2-phenylthiazole (**1a**) と (**2a**) を合成した。これら誘導体は、トルエン溶液中で紫外線照射により赤色に着色し、可視光を照射すると無色に戻るフォトクロミズムを示した。本研究では、これら誘導体の極性溶媒でのフォトクロミック挙動について検討した。紫外線を照射するとそれぞれ赤色に着色し、その最大吸収波長は無極性溶媒（トルエン）と比較して短波長シフトを示した。**1a** と **2a** の光閉環反応量子収率は無極性溶媒中と比較してわずかに低下した。この減少は、メタノール中で S-N 相互作用や CH-N 相互作用がわずかに低下し光反応に不向きな構造を取ることが原因だと考えている。一方、光開環反応量子収率はわずかに増加した。本発表では、これら誘導体の詳細なフォトクロミック挙動について報告する。



1) S. Takami, A. Shimizu, K. Shimizu, R. Miyoshi, T. Yamaguchi, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., 86, 1059-1064 (2013).
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).*5*, 7644.

© The Chemical Society of Japan

ジアリールエテンとカルバゾール誘導体を用いた固体状態での発光色の光スイッチング

（阪市大院工）○西　若菜・北川 大地・小畠 誠也

Photoluminescent Dual-color Switching in the Solid State Using Diarylethene and Carbazole Derivatives (*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Wakana Nishi, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake

Some organic fluorophores are quenched by aggregation of the molecules or have enhanced emission in the solid state. For applications such as imaging and displays, there is a need for a switching system that exhibits fluorescence in the solid state and can switch its emission color. In this study, we designed and synthesized carbazole derivatives and diarylethene that exhibit highly efficient luminescence in the solid state. By combining these carbazole derivatives with photochromic diarylethenes, we aimed to achieve photoluminescent dual-color switching in the solid state.

Keywords： *Fluorescence Switching; Photochromism; Diarylethene*

有機蛍光分子には、固体状態で分子同士の凝集により消光するものと発光が増強するものがある。イメージングやディスプレイ等への応用を考慮すると、固体状態で発光し、その発光色の切り替えが可能なスイッチングシステムが求められている。本研究では固体状態で高効率に発光するカルバゾール誘導体(CB1~CB4)およびジアリールエテン(DE1)の設計・合成を行い(Figure 1)、それらを用いて、発光色の光スイッチングを目指した。

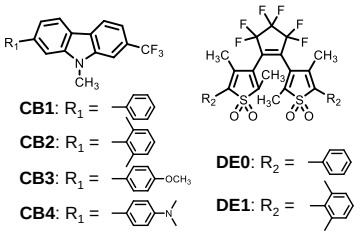


Figure 1. Molecular structure of carbazole derivatives and diarylethenes used in this work.

CB1~CB4 は溶液中および結晶中で青色発光を示した。特に CB1 の結晶中の蛍光量子収率(Φ_f) は 0.51 であり、溶液中のΦ_f (Φ_f=0.42)よりも高いため、優れた固体発光特性を示すことが明らかとなった。また、DE1 は閉環体において、黄色蛍光を示し、既報の DE0[1]より高い発光特性を有した。さらに CB1 と DE1 を分散させた PMMA フィルムにおいてスイッチング挙動を観察し、FRET 効率(E)を算出した (Figure 2)。E は 94%と算出され、固体状態での高効率な発光色の光スイッチングシステムの構築を達成した。

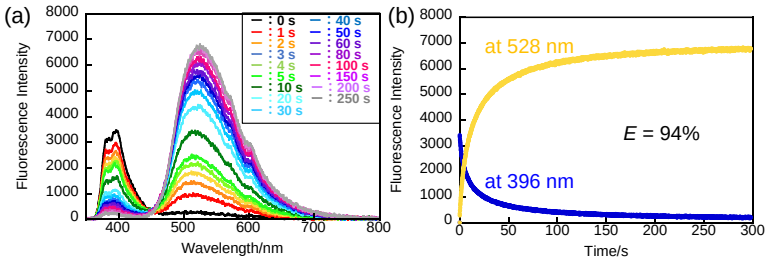


Figure 2. (a) Fluorescence spectral changes and (b) fluorescence intensity changes relative to the irradiation time of PMMA film. The film was doped with CB1 and DE1 in a composition of 6 and 12 wt% respect to the polymer, respectively. The excitation wavelength was 313 nm.

1) M. Taguchi *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 17425.

© The Chemical Society of Japan

ビスフェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体の励起状態ダイナミクス

（立命館大生命科学[1]・青学大理工[2]）○瀬理 智哉[1]・武藤 克也[2]・阿部 二朗[2]・小林 洋一[1]

Excited-State Dynamics of Bis(Phenoxyl-Imidazolyl Radical Complex) ([1]*College of Life Sciences, Ritsumeikan University,* [2]*College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Tomoya Seri,[1] Katsuya Mutoh,[2] Jiro Abe,[2] Yoichi Kobayashi[1]

Bis(phenoxyl-imidazolyl radical complex) (bisPIC) is a photochromic molecule whose photochromic reaction nonlinearly depends on the excitation light intensity.[1)] Although this nonlinear photochromic molecule is important for low-threshold nonlinear photoresponsive materials, a detailed understanding of the bond dissociation process still remains elusive. The fundamental insight into the photochromic reactions is important for further developments of nonlinear photofunctional materials. In this study, we investigated the photoinduced bond dissociation process of bisPIC using transient absorption spectroscopy.
Keywords : Phenoxyl-imidazolyl radical complex; Quinoid; Biradical; Transient Absorption; Bond dissociation process

ビスフェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体（bisPIC、Fig. 1a）は、励起光強度に非線形的に依存してフォトクロミック反応特性が変化する分子であり、低閾値の非線形光応答材料として重要である。[1)]このフォトクロミック反応の結合解離素過程の詳細な理解は、フォトクロミック反応効率の向上など、さらなる機能性材料の開発において有用である。本研究では、過渡吸収分光測定を用いて bisPIC の光誘起結合解離素過程を明らかにしたので報告する。

BisPIC のベンゼン溶液を 347 nm の紫外光パルス（40 nJ/pulse）で励起すると、励起直後に S_1 に由来すると思われる過渡吸収バンドが 430 nm に観測された（Fig. 1b）。その後、620 nm に比較的鋭い吸収バンドを持つブロードな成分が生成し、時定数 135 ps で開環体に由来する過渡吸収スペクトルへと変化した。620 nm の比較的鋭い過渡吸収バンドをもつ中間状態は PIC では観測されておらず、bisPIC は一光子過程による結合解離においても PIC とは異なる挙動を示すことが示唆された。

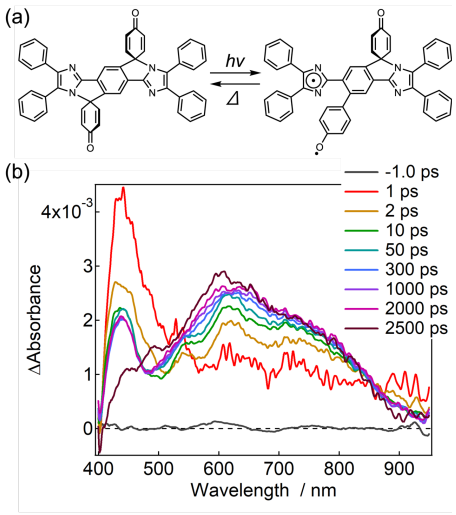


Fig. 1 (a) Photochromic reaction scheme of bisPIC and (b) transient absorption spectra of bisPIC in benzene (1.4×10^{-4} M) excited with a 347-nm femtosecond laser pulse.

1) K. Mutoh, Y. Kobayashi, T. Yamane, T. Ikezawa, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017** *139*, 4452.

© The Chemical Society of Japan

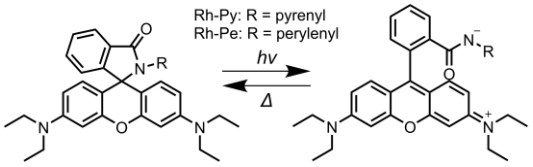
スピロラクタム環を有したローダミン誘導体のフォトクロミック反応

（立命館大生命科学[1]）○河合 彦希[1]・小林 洋一[1]
Photochromic Reaction of Rhodamine Spirolactam ([1]*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Genki Kawai,[1] Yoichi Kobayashi[1]

Rhodamine derivatives containing a spirolactam structure are well-known photochromic molecules which can switch their absorption and fluorescent properties upon UV light irradiation and have been applied to fluorescent molecular probes for bioimaging. However, the mechanism of this photochromism has not been elucidated yet. In this study, we synthesized rhodamine derivatives with pyrenyl and perylenyl groups (Scheme 1), and investigated the mechanism of these photochromic reactions using time-resolved optical spectroscopy.
Keywords : Rhodamine; Spirolactam; Photochromism; Transient Absorption

スピロラクタム環を有するローダミン誘導体は、紫外光照射によりラクトン環が開環し、蛍光を発する着色体を生成するフォトクロミック反応を示すことから、蛍光プローブなどに応用されている。しかし、このフォトクロミック反応の結合解離過程の詳細はいまだ明らかではない。本研究では、ピレニル基またはペリレニル基を導入したローダミンスピロラクタム誘導体（Rh-Py, Rh-Pe）を合成し、サブピコ秒からミリ秒の幅広い時間領域の時間分解分光法を用いて光開環反応メカニズムを詳細に解析したので報告する。

Scheme 1 Photochromic reaction schemes of rhodamine derivatives.



紫外励起パルス光を用いた幅広い時間スケールの過渡吸収分光測定より、これらの分子は光励起直後にピレニル基およびペリレニル基に電子が移動した電荷移動（CT）状態を形成し、その後数十ナノ秒程度で励起三重項状態（T_1）、さらに数マイクロ秒後には T_1 の減衰に伴い開環体に類似した吸収スペクトルを持つ中間体を生成することが明らかになった。さらに、この中間体の生成量は酸素に影響しないことから（Fig. 1）、この中間体は T_1 状態を経由せず、マイクロ秒の時間スケールで生成することが示唆された。

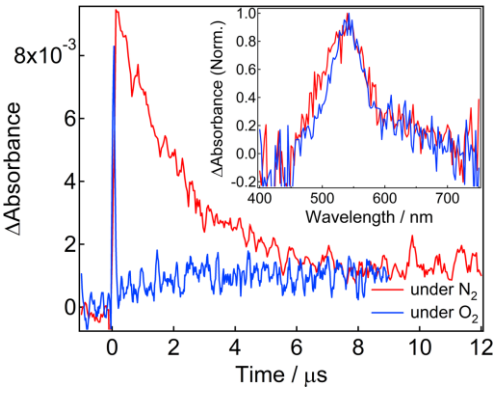


Fig. 1 Transient absorption dynamics of Rh-Pe in acetonitrile excited and probed at 355 and 490 nm under N_2 (red) and O_2 (blue) atmospheres, respectively. Inset shows the corresponding transient absorption spectra of Rh-Pe on microsecond timescales.

© The Chemical Society of Japan

ジアリールエテン光異性化を利用した光誘起変形を示すポリマーフィルム材料の作製と解析

（阪市大院工）○根来 弥優・北川 大地・小畠 誠也

Fabrication and Analysis of Polymer Film Materials Showing Photoinduced Deformation According to Diarylethene Photoisomerizations (*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Miyu Negoro, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake

Photomechanical materials that induce deformation by light irradiation have been studied in various materials such as organic crystals and liquid crystal polymers. In this research, we propose a new photomechanical material prepared by the polymer stretching method. A polymer having a photochromic diarylethene molecular skeleton was synthesized by a condensation polymerization of a diarylethene with two hydroxy groups and terephthalic acid. The resulting polymer was mixed with poly(methyl methacrylate), and a polymer film material showing a photoinduced a bending behavior was fabricated. Furthermore, the photoinduced bending behavior of the polymer film was investigated.

Keywords : photomechanical material, photochromism, diarylethene

光照射で材料の変形を誘発するフォトメカニカル材料は、非接触で遠隔に操作できることから期待される次世代材料のひとつである[1]。特に、光応答性有機分子をポリマーに組み込んだフォトメカニカル材料は、結晶材料と比べて加工性が高い点で注目されている。本研究では、ポリマー延伸によって主鎖が配向する性質を利用した、新たなフォトメカニカル材料の作製手法を提案する。図 1 に示すように、光異性化するジアリールエテン分子骨格を主鎖に持つポリマー(polyDE)を合成し、polyDE と PMMA を混合・延伸操作で得たフィルムを polyDE/PMMA フィルムとして光誘起変形挙動の観察と解析を行った。

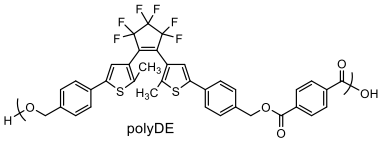


Fig. 1 The structure of polyDE.

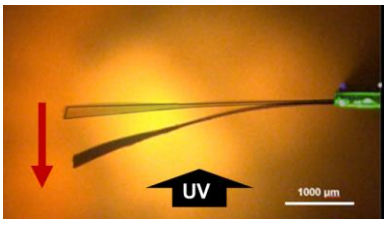


Fig. 2 Photoinduced bending behavior of polyDE/PMMA film. Film size: (length × width × thickness) = (3955 μm × 805 μm × 5.94 μm).

図 2 に示すように、polyDE/PMMA フィルムに波長 365 nm の紫外光を照射すると、照射方向に向かって屈曲する様子が観察された。ポリマー延伸に伴う配向度の違いと屈曲挙動の相関を明らかにするために、分子の配向度の尺度として複屈折（Δn）を用いた。その結果、Δn の大きなフィルムを用いると屈曲度合が増加することがわかった。つぎに、屈曲挙動の可逆性について検討した。混合するポリマーの種類を変えることで T_g = 61 ℃（polyDE/PMMA）から T_g = 92 ℃（polyDE/PC）のフィルムを作成し、紫外光照射後に波長>460 nm の可視光を各フィルムへ照射した時の屈曲挙動の回復率を調べた。結果として、T_g の値は屈曲挙動の可逆性に影響し、T_g が高いとフィルム内における polyDE の構造緩和が抑えられることから、T_g の低いフィルムよりも回復率が高くなることがわかった。

1) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **2007**, *446*, 778-781.

© The Chemical Society of Japan

主鎖型ジアリールエテンポリマーの電気化学反応

（京大院工）○坂下　諒・東口顕士・松田建児
Electrochemical reactions of main chain polymer-type diarylethene (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Ryo Sakashita, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

The cyclization/cycloreversion reaction of diarylethene occurred not only by photo-irradiation but also by electrochemical reduction or oxidation. In addition, diarylethene had high electrical conductivity and is being investigated as a material for molecular electronics. We used main chain polymer-type diarylethene, which were connected at the 3,3'-positions of the thiophene rings and have partially connected π-conjugates. The electrochemical cyclization reaction and electrical conductivity were evaluated.
Keywords : Diarylethene; Polymer; Electrochemical reaction

ジアリールエテンは光だけでなく電気化学反応によっても閉環/開環反応を制御できる。加えて、ジアリールエテンは高い電気伝導性をもつため分子エレクトロニクス材料としての研究が進められている。本研究では、ポリマー中のジアリールエテン部位が高い閉環体分率を有し、それに伴い電気伝導性を与えるためのπ共役が部分的につながった構造を検討した。チオフェン環を 3,3'位で結んだ主鎖型ポリマーを用い、その電気化学的特性および電気伝導特性を評価した。

既存のジアリールエテンと合成したリンカー部分を用い、鈴木カップリングで重合した。GPC を用いて生成物を分子量分画したところ単量体から分子量約 1 万の 15 量体まで重合できていた。そのサンプルのうち 10-15 量体を含むものの吸収スペクトルを測定したところ、開環体と閉環体が光で可逆的に変化することが確認された(Figure 1a)。また、CV によって 0.22 V(0.1 M $TBAPF_6/CHCl_3$, reference: Ag/Ag^+ in MeCN)に酸化電位を有していた(Figure 1b)。電気化学反応性については今後評価する。

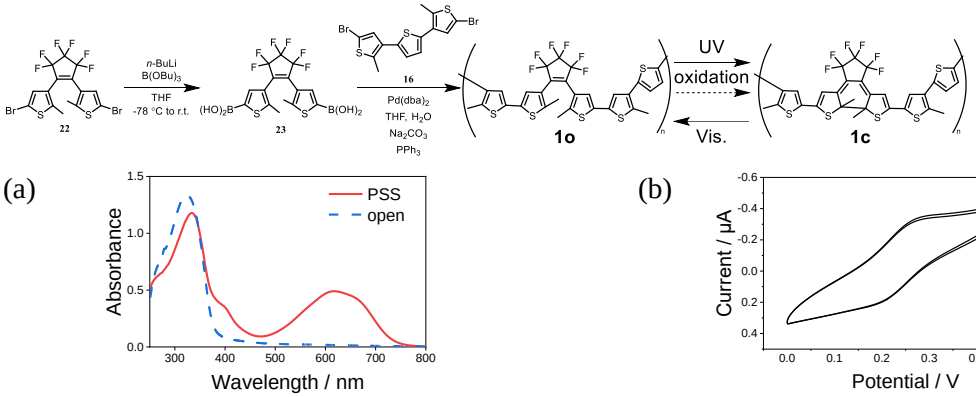


Figure1. a) Photochromism of polymer **1o** in chloroform. b) Cyclic voltammogram of **1o** (0.1 M $TBAPF_6/CHCl_3$, reference: Ag/Ag^+ in MeCN).

1) Y. Moriyama, K. Matsuda, N. Tanifuji, S. Irie, M. Irie, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3315.
2) T. Tsujioka, M. Irie, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2010**, 11, 1.

© The Chemical Society of Japan

蛍光スイッチング可能なジアリールエテン誘導体の開環反応過程に対する温度依存性

(阪大院基礎工[1]・立教大[2]) ○米森 朋久[1]・五月女 光[1]・森本 正和[2]・入江 正浩[2]・宮坂 博[1]

Temperature Dependence of Cycloreversion Reaction of Diarylethene Derivatives with Fluorescence ON-OFF Switching Ability ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University,* [2]*Rikkyo University*) ○ Tomohisa Yonemori,[1] Hikaru Sotome[1], Masakazu Morimoto[2], Masahiro Irie[2], Hiroshi Miyasaka[1]

Diarylethene derivatives are one of photochromic compounds undergoing reversible isomerization reactions between the open- and closed-ring isomers. Some derivatives show fluorescence ON-OFF switching ability accompanied with these isomerization reactions (Fig.1a). A characteristic aspect of the fluorescent derivatives is a lower cycloreversion reaction quantum yield than those of non-fluorescent derivatives, thereby enabling super-resolution fluorescence imaging such as RESOLFT and PALM. In the present study, for the detailed elucidation of the cycloreversion reaction mechanism specific to fluorescent diarylethene derivatives, we have investigated temperature dependences of the cycloreversion reaction yield, fluorescence quantum yield and fluorescence lifetime.

Keywords : Photochromic Reaction; Diarylethene Derivative; Photoisomerization; Fluorescence ON-OFF Switching

ジアリールエテン誘導体は開環体と閉環体の間で可逆的な光異性化反応を示すフォトクロミック分子であり、その中でも閉環体において蛍光を示す誘導体は蛍光の光照射によるスイッチングが可能である（Fig. 1a）。これらの蛍光性の閉環体には、低い開環反応量子収率を示すものも多く、RESOLFT や PALM などの蛍光 ON-OFF スイッチングを利用した超解像蛍光イメージングへも応用されている。本研究では、蛍光性ジアリールエテン誘導体に特異な開環反応の詳細な機構解明を目的として、Fig. 1a に示す誘導体（DAE-Et）を対象に、その開環反応量子収率、蛍光量子収率、蛍光寿命の温度依存性を調べた。得られたデータから、励起状態における輻射および無輻射失活、開環反応の速度定数と活性化障壁の大きさを算出したところ（Fig. 1b）、DAE-Et の開環反応と無輻射失活の速度定数は、類似骨格の非蛍光性の誘導体より 10～100 倍程度小さく、これにより高い蛍光量子収率が実現されていることが分かった。一方、開環反応の活性化障壁は 5.7 kcal/mol と、通常の非蛍光性の誘導体に対して 1.3 倍程度大きく、頻度因子の変化については現在検討している。発表では、量子化学計算によるデータや溶媒効果も加味して議論を行う。

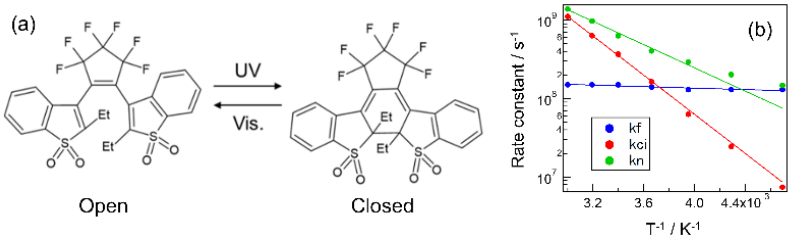


Figure 1. (a) Chemical structure of a fluorescent diarylethene derivative (DAE-Et) used in the present work. (b) Rate constants of fluorescence, non-radiative deactivation and cycloreversion reaction of DAE-Et.

© The Chemical Society of Japan

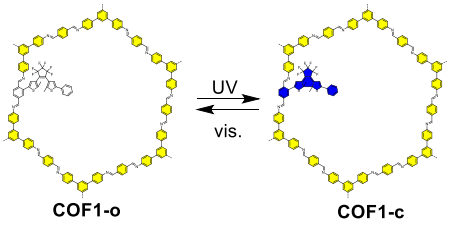
光異性化反応による電気伝導性スイッチング機能を持つ共有結合性有機構造体(COFs)の合成および評価

（京大院工）○梅 華世・東口 顕士・松田 建児
Synthesis and Evaluation of Covalent Organic Frameworks(COFs) with Conductance Switching by Photoisomerization (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)
○Kasei Bai, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

In the field of molecular electronics, one of the influential methods to evaluate conductance change is a network system composed of gold nanoparticles and photochromic molecules. However, high reproductive change in conductance was not realized due to the relatively large variability of the network on electrodes. In this study, we used COFs for bridging between the electrodes. The COFs included diarylethenes at the side chains of COFs, and the aim is improving the reproducibility of the network having controllability of the conductance by photoirradiation. The COF showed photoisomerization and was identified by diffuse reflectance spectroscopy.
Keywords : Diarylethene; Covalent Organic Framework; Conductance

有機分子の電気伝導性に関する研究では、金電極間をジアリールエテン金ナノ粒子ネットワークで架橋し電気伝導性を制御した研究が知られているが、ネットワークのばらつきが大きく再現性が低い。そこで、二次元格子構造を有する構造体であるCOFs[1)]を利用することで、金電極間を架橋した際のネットワークの再現性を高めることが可能になると考えた。本研究では、側鎖にジアリールエテンを置換したCOFsについての電気伝導性や光照射によるON/OFF比を定量的に実測することを目指す。

設計した **COF1** を合成し、PXRD測定からフレームワークが形成されること(Figure 1)、拡散反射スペクトル測定からCOF中でも光異性化を示すこと(Figure 2)を確認している。また、電気伝導性の変化は交換相互作用 J の変化と相関がある[2), 3)]ことから、量子化学計算を用いて交換相互作用 J の変化を求めた。フレームワークの一辺について光異性化による交換相互作用 J の値を計算すると、閉環体は開環体に比べおよそ1.2倍になった。今後、実際の **COF1** の電流変化について測定する。



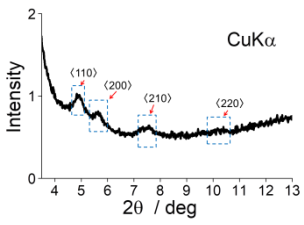


Figure 1. PXRD pattern of **COF1-o**.

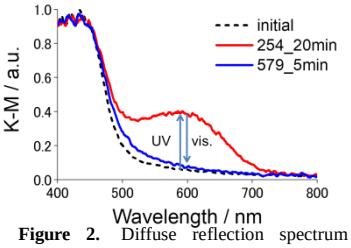


Figure 2. Diffuse reflection spectrum change of **COF1-o** upon irradiation with 254 nm and **COF1-c** upon irradiation with 579 nm.

1) S. Wan, O. M. Yaghi et al., *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4094–4097.
2) D. J. Wold, C. D. Frisbie et al., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2813–2816.
3) K. Higashiguchi, K. Yumoto and K. Matsuda, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5284-5286 .

© The Chemical Society of Japan

環状イミド・アミド骨格を基盤とするπ共役ポリマーの光電変換特性

(九大院工[1]・ 九大稲盛フロンティア研[2]) ○槌井 雄一[1,2]・免田 大樹[1,2]・黄 善彬[2]・安田 琢麿[1,2]

Photovoltaic properties of π-conjugated polymers based on fused cyclic imide and amide skeletons ([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, [2]*IFRC, Kyushu University*) ○Yuichi Tsuchii,[1,2] Menda Taiki[1,2], Sunbin Hwang[2], Takuma Yasuda[1,2]

π-Conjugated polymers, **P(BDT-BTI)** and **P(BDT-BTA)**, based on cyclic imide and amide skeletons were designed and synthesized for the application in organic solar cells (OSCs) (Fig.1a). By introducing electron-withdrawing imide and amide groups, **P(BDT-BTI)** and **P(BDT-BTA)** exhibited deep HOMO levels, leading to the enhancement of open-circuit voltage in OSCs. In addition, transmission electron microscopy revealed fine phase separation structures in the blend films with a typical non-fullerene acceptor material, IT-4F. In the X-ray structural analysis, **P(BDT-BTA)** blended films exhibited strong peaks attributed to π-π stacking interactions and high crystallinity, while no strong peak was observed in the **P(BDT-BTI)** blended films. As a result, a maximum power conversion efficiency as high as 9.6% was obtained for OSCs using **P(BDT-BTA)** as a donor material by combining with IT-4F, without any processing additives and/or additional post-treatments (Fig.1b).

Keywords : organic solar cells, photovoltaics, semiconducting polymers, fused-ring compounds, solution process

有機薄膜太陽電池（OSC）の高効率化を指向して、環状イミド・アミド骨格を有するπ共役ポリマー**P(BDT-BTI)**、**P(BDT-BTA)**を設計・合成した（Fig.1a）。電子求引基であるイミド・アミド部位の導入により、HOMO準位が低下することでOSCにおいて比較的高い開放電圧が得られた。さらに透過型電子顕微鏡観察において、これらのポリマーと代表的な非フラーレンアクセプター材料IT-4Fとの混合膜では、微細な相分離構造を形成していることが示された。X線構造解析において、**P(BDT-BTI)**混合膜は強いピークが観測されなかったのに対し、**P(BDT-BTA)**混合膜はπ-πスタック相互作用に基づく強いピークが観測されたことで高い結晶性が確認できた。その結果、**P(BDT-BTA)**をドナー材料として用いたOSCでは微細な相分離構造、高い開放電圧、face-on配向に起因する高い結晶構造により、熱処理や添加剤無しで最大9.6%の高い光電変換効率が得られた（Fig.1b）。

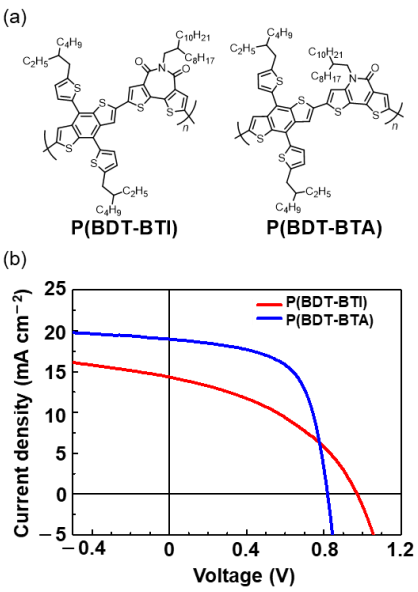


Fig1. (a) Molecular structures of synthesized polymers. (b) *J-V* curves

© The Chemical Society of Japan

凝集誘起発光色素を導入した主鎖型エラストマーの力学刺激応答発光

(立命館大生命[1]・立命館大院生命[2]) ○萱島 由理佳[1]・正木 里奈[2]・久野 恭平[1]・堤 治[1]

Mechanical response of luminescence behavior of elastomers bearing AIEgens in their main chains ([1]*School of Life Sciences, Ritsumeikan University*, [2]*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○ Yurika Kayashima,[1] Rina Masaki,[2] Kyohei Hisano,[1] Osamu Tsutsumi.[1]

In most organic molecules, the luminescence intensity is remarkably reduced in condensed phases. However, some types of organic molecules show strong luminescence in condensed phases through an aggregation-induced emission (AIE) phenomenon. In this study, we introduced AIE active luminophore into the main chain of the elastomers. We expect that the macroscopic deformation of the elastomers induced a structural change in luminophore, and that the luminescence behavior of the elastomer can be controlled by the mechanical force. Here, we report that the reversible change in luminescence behavior and linearly polarized luminescence from the elastomers was observed by the mechanical deformation.
Keywords：Aggregation-Induced Emission; Mechanical Stimuli; Elastomers

凝集誘起発光性分子（AIEgen）は，分子の凝集により分子内運動が抑制され発光強度が増大する。本研究では，AIEgen を高分子主鎖中に組み込んだエラストマーを合成した。得られたエラストマーに力を加えることで，材料の巨視的な変形により主鎖中の AIEgen の分子構造が変化することに起因して，発光挙動が変化すると期待した。

Figure 1 に示す二官能モノマーと多官能チオールとのチオール／エン反応により，AIEgen を主鎖に組み込んだエラストマーを調製した。伸長ひずみを与えながら発光スペクトルを測定したところ，発光強度の増大が観察された（Figure 2）。これは，力により主鎖中の AIEgen の分子内運動が抑制されたためであると考察した。力学刺激による，エラストマー主鎖中の AIEgen の発光挙動変化や直線偏光発光挙動について報告する。

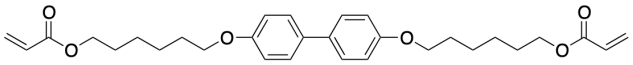


Figure 1. Structure of AIEgen.

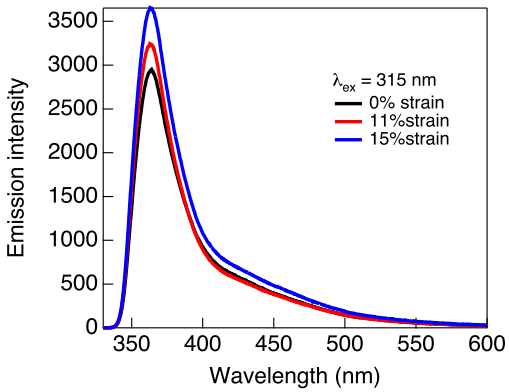


Figure 2. Photoluminescence spectra of elastomer film observed under strain applied.

© The Chemical Society of Japan

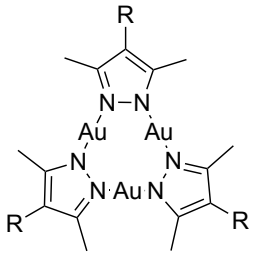
ピラゾール配位子をもつ三核金錯体の液晶性と発光挙動に及ぼす置換基の効果

(立命館大生命) ○中尾 汰紋・山口 健太・久野 恭平・堤 治
Substituent Effects on Liquid Crystallinity and Luminescence Properties in Trinuclear Gold Complexes with Pyrazole Ligands (*Colledge of Life Sciences, Ritsumeikan Univ*) ○Tamon Nakao, Kenta Yamaguchi, Kyohei Hisano, Osamu Tsutsumi

Trinuclear gold complexes exhibit intense luminescence in crystals. Depending on the length of alkyl side-chain on the pyrazole ligands, the complexes showed different color of the luminescence and different liquid crystalinity.[1)] In this study, we investigated structural effects of substituents of the ligands on the luminescence and liquid-crystalline behaviors. We introduced alkyl side-chains to the pyrazole ligands via thio or ester groups (Figure 1). Their complexes showed very strong red luminescence in crystals at room temperature (Φ = 96 % (**Thio**), 76 % (**Ester**)). Furthermore, the complex with ester group showed discotic nematic liquid-crystalline phase. The luminescence behavior in the liquid-crystalline phase will be discussed.

Keywords : Gold Complex; Aggregation-Induced Emission; Aurophilic Interaction;

金錯体は金原子間にはたらく親金相互作用により，凝集状態で特異な発光を示す。これまでに，ピラゾール配位子にアルキル側鎖を導入した三核金錯体が，凝集構造に依存したマルチカラー発光および液晶挙動を示すことを報告した[1)]。本研究では，ピラゾール環に結合した置換基の構造が発光特性や液晶性に与える影響を検討した。チオ基あるいはエステル基を介して側鎖を導入した金錯体を合成した（Figure 1）。室温結晶において，両錯体はともに強い赤色りん光（Φ = 97 % (**Thio**), 76 % (**Ester**)）を示した。また，アルキル基をピラゾールに直結した錯体はディスコチックカラムナー液晶相を示すのに対して，**Ester** はディスコチックネマチック液晶を示すことが偏光顕微鏡観察により明らかになった（Figure 2）。



Thio: (R = SC_3H_7)
Ester: (R = $COOC_2H_5$)

Figure 1. Molecular structures of Au complexes used.

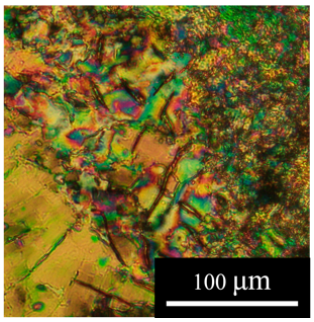


Figure 2. POM image of **Ester** at 250 ℃.

1) (a) Y. Kuroda, *et al*., *Commun Chem*. **2020**, *3*, 139. (b) M. Tamaru, *Bull. Jpn. Coord. Chem.* **2012**, *59*, 128-130

© The Chemical Society of Japan

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収骨格を付与した青色蛍光性 1,8-ナフタルイミド誘導体の合成と耐光性評価

（シプロ化成株式会社[1]・阪府大院工[2]）○上坂 敏之[1,2]・前田 壮志[2]・八木 繁幸[2]
Synthesis of blue fluorescent 1,8-naphthalimide derivatives combined with benzotriazole ultraviolet absorbers and evaluation of their light resistances ([1]*SHIPRO KASEI KAISHA, LTD.*, [2]*Graduate School of Engineering*, *Osaka Prefecture University*) ○Toshiyuki Uesaka,[1,2] Takeshi Maeda,[2] Shigeyuki Yagi[2]

2-(2-hydroxyphenyl)-2*H*-benzotriazole derivatives (BTA) can be used as UV absorbers that suppress photo-excitation and photo-degradation of polymeric materials. BTAs are durable against UV light due to ultrafast nonradiative deactivation caused by excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT). A series of 1,8-naphthalimide derivatives (NI) shows strong blue fluorescence and modest light resistance. In this work, we synthesized NI bearing BTA components to develop durable blue emitting organic materials (Fig. 1). The hybrid compounds (NI-BTAs) showed excellent blue fluorescence emission in solution and in polymer matrices. The durability test against UV light indicated that light resistances of hybrid compounds were higher than that of parent NI (**NI4**) (Fig. 2). Although **NI4** exhibited delayed fluorescence as well as phosphorescence in toluene at 77 K, the delayed fluorescence of NI-BTA was suppressed in the same measurement condition. It suggested that BTA units affected not only light resistance but also the deactivation process including the reverse intersystem crossing from triplet excited states of the NI unit.
Keywords : Benzotriazole; Naphthalimide; Phosphorescence; Light Resistance

2-(2-ヒドロキシフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール誘導体（BTA）は、紫外線による高分子材料の光励起や光劣化を抑制する紫外線吸収剤として使用でき、励起状態分子内プロトン移動（ESIPT）による超高速の無放射失活により、高い耐光性を示す。一方、1,8-ナフタルイミド誘導体（NI）は強い青色蛍光を示すが、耐光性は低い。本研究では、高耐光性の青色発光有機材料を開発するために、BTA 成分を有する NI を合成した（Fig. 1）。

これらのハイブリッド化合物は、溶液中およびポリマーマトリックス中で優れた青色蛍光を示し、NI 単体（**NI4**）よりも高い耐光性を示した（Fig. 2）。**NI4** はトルエン中 77K で遅延蛍光とりん光を示したが、ハイブリッド化合物では同じ測定条件で遅延蛍光が抑制された。このことから、BTA 部位が耐光性の向上だけでなく、NI 部位の三重項励起状態からの逆項間交差を含む失活過程に影響を与えることが示唆された。

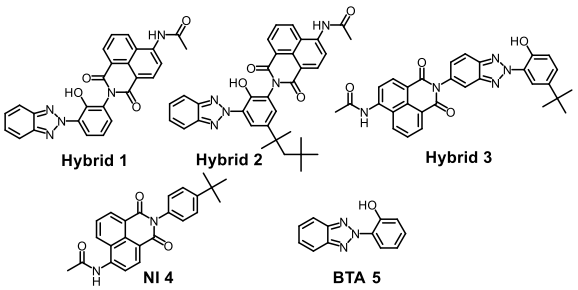


Fig. 1 Studied hybrid compounds.

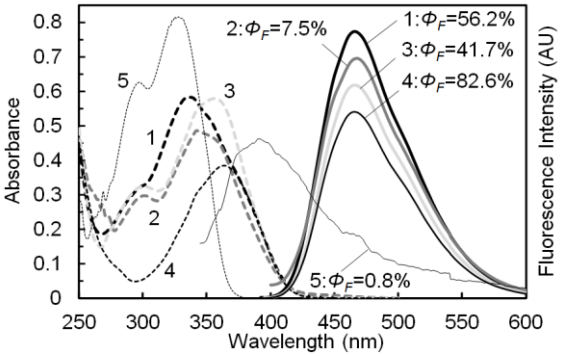


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra (dot-line) and fluorescence spectra (solid line) of **1-5** in MeOH.

© The Chemical Society of Japan

アキラルなテルビウム無機発光体からの磁気円偏光発光 (MCPL)

(1 近畿大学・2 大阪大学・3 奈良先端科学技術大学院大学) 木元 隆裕 1・布谷 直義 2・今中 信人 2・藤木 道也 3・○今井 喜胤 1

Magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) from achiral terbium inorganic luminophores. ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University,* [3]*Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology*) Takahiro Kimoto[1], Naoyoshi Nunotani[2], Nobuhito Imanaka[2], Michiya Fujiki[3], ○Yoshitane Imai[1]

We have succeeded in emiting sharp magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) from Eu(III) or Tb(III) by applying an external magnetic field to racemic Eu(III)(hfa)$_3$ or Tb(III)(hfa)$_3$ lanthanide hybrid luminophores.

In this study, we have investigated the MCPL properties of the achiral Tb(III) inorganic luminophores $(Gd_{0.95}Y_{0.05})_2O_2CO_3$ 11%Tb(III); (**G-1L**), $Gd_2O_2CO_3$ 11%Tb(III); **(G-2L)**, $Y_2O_2CO_3$ 11%Tb(III); (**G-3L**), by applying an external magnetic field in the KBr-pellet states.

As a result, MCPL from **G-1L, G-2L** and **G-3L** were observed.

Keywords : magnetic circularly polarized luminescence(MCPL), non-classical circularly polarized luminescence(NC-CPL), terbium, chiral, circularly polarized luminescence(CPL)

当研究室では、ラセミ体の Eu(III)(hfa)$_3$ あるいは Tb(III)(hfa)$_3$ などのランタノイドハイブリッド発光体に外部磁場を印加することにより、Eu(III)あるいは Tb(III)由来のシャープな磁気円偏光発光(MCPL)の発現に成功している。[1)]

本研究では、同じくキラリティを持たない Tb(III)無機発光体、$(Gd_{0.95}Y_{0.05})_2O_2CO_3$ 11%Tb(III); (**G-1L**), $Gd_2O_2CO_3$ 11%Tb(III); **(G-2L)**, $Y_2O_2CO_3$ 11%Tb(III); (**G-3L**)の KBr-pellet 状態に外部磁場を印加し、MCPL 特性を評価した。[2)]

その結果、**G-1L** において極大 MCPL 波長(λ_{MCPL})548, 535, 491 nm、磁気異方性因子($|g_{MCPL}|$)1.3 $\times10^{-3}$, 3.1$\times10^{-3}$, 2.3$\times10^{-3}$ で MCPL 特性を観測することに成功した (Fig.1)。さらに、**G-2L**, **G-3L** においても、KBr ペレット状態において MCPL 特性を観測することに成功し、当日報告する。

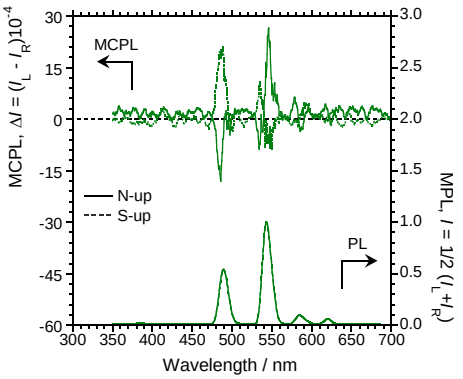


Fig.1 MCPL(upper) and MPL(lower) spectra of **G-lL** in the KBr-pellet state.

1) *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 9588-9594.
Chem Lett., **2021**, *50*, 916-919.
Chem Lett., **2021**. *50*, 1131-1141.
2) *Inorg Chem Comm*, **2021**, *134*, 109034.

© The Chemical Society of Japan

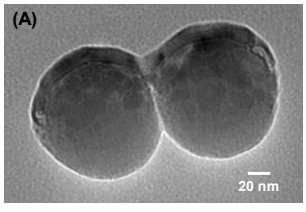
Control of plasmon wavelengths and photothermal conversionproperties of plasmonic aluminum nanocaps for photothermal therapy nanomaterials

([1]*Collage of Science and Technology*, *Nihon University*) ○Taiku Tabuki,[1] Kosuke sugawa,[1] Joe Otsuki[1]

Keywords: *Photothermal therapy; Localized Surface Plasmon Resonance; NIR-II; Aluminium nanocaps; Photothermal conversion efficiency*

Photothermal therapy (PTT) is a cancer treatment that has attracted much attention in recent years. The use of metal nanomaterials has been extensively studied from the point of view of their ability to efficiently absorb and convert light into heat in biological transparent windows in a near-infrared region through the excitation of localized surface plasmon resonance (LSPR).[1] We propose aluminum nanocaps in the shape of anisotropic open-shell nanostructure as a low-cost photothermal therapy agent, which can function in a second biological transparent window (1000-1350 nm). Because the penetration depth of light within a first biological transparent window (750-900 nm) into the biological tissues and the permissible irradiation intensity is limited.

It was confirmed from the TEM image (Fig. 1(A)) that hybrid structures consisting of silica nanoparticle (used as a template) with an average diameter of 217 nm and aluminum nanocaps. The extinction spectrum (Fig. 1(B)) of the colloidal aqueous solution of aluminum nanocaps shows a broad band with a peak at 1270 nm and the dip around 808 nm seems to be attributed to the localized bandgap transition of Al. Figure 2 shows a temperature rise by irradiating the colloidal solution (extinction intensity : 0.3483) with a continuous laser with 1060 nm (1.0 W). The temperature was saturated at 41.8 °C and the photothermal conversion efficiency was calculated to be 69.6%, which was high as those of other anisotropic gold nanoparticles.[3] We will also discuss in the presentation the selection of protective agent for the aluminum nanostructures.



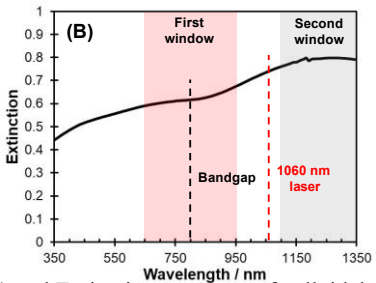


Fig.1 TEM images of AlNCs (a) and Extinction spectrum of colloidal solutions of AlNCs (b)

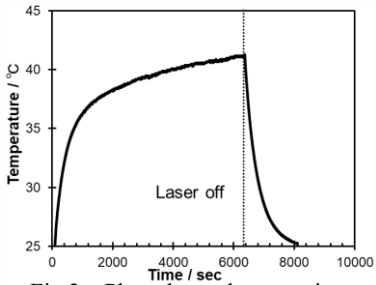


Fig.2 Photothermal conversion properies of AlNCs@SiO_2

1) Eva Hemmer et al., *Nanoscle Horizons*. **2016**, *1*, 168. 2) Xunzhi Wu et al., *Nano-Micro Lett*. **2020**, *38*, 1 3) D. K. Roper et al., *J Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 3636.

Acknowledgment: this work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research(B) (grant no. 20H02850) from JSPS KAKENHI.

© The Chemical Society of Japan

有機キラル分子によるペロブスカイト結晶薄膜のらせん配列制御と光物性

（帝京科大生命環境[1]）○深澤　敦[1]・石井あゆみ[1]
Helical arrangement of 1- or 2-dimensional perovskite crystal films controlled by organic chiral molecules ([1]*Faculty of Life & Environmental Sciences, Teikyo University of Science*) ○Atushi Fukasawa,[1] Ayumi Ishii[1]

In this study, we have succeeded in detecting circularly polarized light with the highest sensitivity in the world by using a helical structure composed of a lead perovskite compound and chiral molecules. Here, new chiral crystal thin films with one-dimensional helical and sheet structures were fabricated using various organic chiral molecules. The structure and optical properties are reported.

Keywords : Helical; Perovskite; Chiral molecule; Circularly polarized light; Crystal film

円偏光や直線偏光の検出は、物体の複屈折や応力を可視化するのに非常に重要である。本研究ではこれまでに、鉛ペロブスカイト系化合物とキラル分子の複合化によりらせん配列を促すことで、強い円偏光二色性を発現させ、円偏光を電流信号として世界最高感度で直接検出することに成功した[1)]。この巨大円偏光二色性に基づく光電変換特性は、結晶薄膜内におけるらせん配列が鍵となると考えられるが、不明瞭な点が多い。本研究では、種々の有機キラル分子を用い、ペロブスカイト結晶薄膜のらせん配列を制御するとともに、その構造と光物性の関連性を明らかにする事を目的とする。

有機キラル分子には、*R*-(+) (or *S*-(-))-1-(1-ナフチル)エチルアミン（以下、*R*-NEA$^+$（or *S*-NEA$^+$））および *R*-(+) (or *S*-(-))-1-フェニルエチルアミン（以下、*R*-PEA$^+$（or *S*-PEA$^+$））を用いた。DMF 中で PbI_2 と有機キラル分子を種々の濃度比で混合し、石英基板上にスピンコートすることでキラル結晶薄膜を得た。例えば、*R*-NEA$^+$（or *S*-NEA$^+$）を用いると、$(PbI_6)^{4-}$からなる八面体構造が連結した無機層（(*R*- or *S*-NEA)$_2PbI_4$）あるいは一次元の鎖状構造（(*R*- or *S*-NEA)PbI_3）が形成される（Fig.1）。有機キラル分子との強い相互作用により、層状（二次元）構造体はキラリティが誘起され、500 nm 付近に一般的な有機キラル分子よりも数十倍強い円二色性（CD）信号が観測された。鎖状（一次元）構造体ではさらに強いらせん性が誘起され、二次元構造体よりも二桁大きい 3000 mdeg を超える CD 信号強度が得られた。本発表では、フェニル基を有する有機キラル分子を混合した結晶薄膜の構造と光学特性についても報告する。

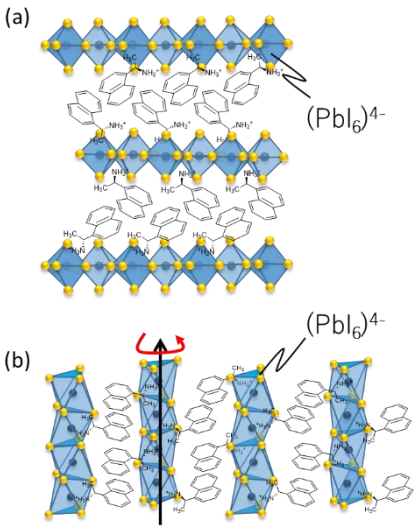


Fig. 1. Structural models of (a) 2D (*R*-NEA)$_2PbI_4$ and (b) 1D (*R*-NEA)PbI_3

1) A. Ishii, T. Miyasaka, *Science Adv.* **2020**, *6*, eabd3274.

© The Chemical Society of Japan

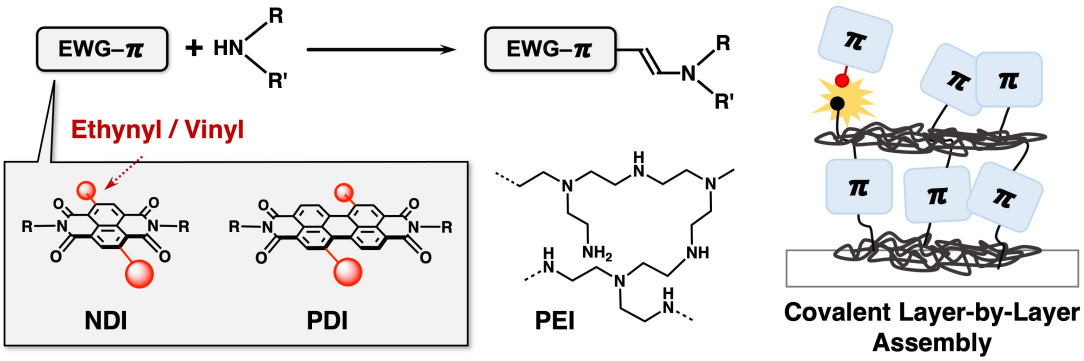
Surface Modification of Polyethylenimine Films with π-Conjugated Molecules via a Catalyst-Free Click Reaction

([1]*National Institute for Materials Science*, [2]*University of Tsukuba*) ○Lara Rae Holstein,[1,2] Masayuki Takeuchi,[1,2] Atsuro Takai[1]

Keywords: Click Chemistry; Naphthalenediimide; Organic Thin Films; Polyethylenimine

Polyethylenimine (PEI) films are promising coating materials in organic devices due to their electron rich nature and wide availability in the market.[1] Modification of such polymer coatings with organic functional molecules is expected to provide novel functionality and interfacial control. Previously, we found that ethynyl and vinyl groups appended to electron-accepting π-conjugated systems, such as naphthalenediimides (NDIs) and perylenediimides (PDIs), efficiently react with amines under mild conditions without need of a catalyst.[2] We envision that this unusual reaction will provide us with a novel, facile approach to free modulation of surface properties of PEI films by forming covalent bonds between the amines of PEI and the π-core of electron acceptors, which is distinct from conventional non-π-conjugated layer-by-layer assembly of PEI films.[3] Herein, we report various π-functionalized films by exposing PEI coated surfaces to ethynyl-substituted NDI or PDI solutions in a layered manner.

Silicon, ITO, and quartz substrates were thoroughly cleaned and immersed in a PEI solution, then rinsed and dried under N_2. Next, the substrates were immersed in an ethynyl- or vinyl-substituted NDI solution before being rinsed and dried under N_2. This cycle was repeated *n* times to obtain $(PEI/NDI)_n$ multilayer films. The layer-by-layer buildup was monitored by water contact angle measurements, FT-IR, AFM, UV-vis absorption spectroscopy, and cyclic voltammetry. We will also systematically present how the optical and electronic properties of these films are modulated by simple changes in molecular design.



1) a) Kippelen, B. et al. *Science* **2012**, *336*, 327. b) Lee, T-W. et al. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3808. 2) a) Takai, A. et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 44. b) Sanematsu, H. et al. *Chem.–Eur. J.* **2021**, *27*, 934. 3) Li, J. et al. *Langmuir* **2006**, *22*, 360.

© The Chemical Society of Japan

TFSI 塩を包接した共有結合性有機構造体のカチオン伝導特性

（東理大院理 [1]）○雨内 大樹 [1]、貞清 正彰 [1]
Cation Conductive Property of Covalent Organic Frameworks Including TFSI Salts
([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Daiju Amauchi,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Covalent Organic Frameworks (COFs) are the crystalline porous solids, which have been widely studied in many researches using their nano-sized pores. In the field of ionic conduction, highly proton (H^+)-conductive COFs have been increasingly reported, which is realized by adsorbed guest molecules. We previously reported the enhancement of ionic conduction of other cations such as Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, and Ca^{2+}, included as TFSI (Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) salts. However, detailed pictures of the guest-induced cationic conduction in the COFs is not still unclear. In this study, we conducted guest adsorption isotherms and transport number measurements to reveal the cation-conductive property of the TFSI salt-included COFs. The adsorption measurements revealed that the ionic conductivity strongly depended on the amount of guest molecules. The transport number measurements showed that the cation conduction was truly enhanced by the adsorbed guest molecules.
Keywords : Ionic conductor, Covalent organic frameworks

共有結合性有機構造体(COFs)は有機物からなる結晶性の多孔質固体であり、固体中のナノ細孔をイオン伝導経路として用いて、新たなイオン伝導体を開発する研究が盛んに行われている。これまでに、プロトン(H^+)を電荷担体とするイオン伝導性 COF において、高イオン伝導性を示す化合物が多く報告されており、これは主に、細孔内に吸着した余剰なゲスト分子によるものであると知られている。我々はこれまでに、H^+ 以外のカチオンの TFSI 塩を COF の細孔内に導入した試料を合成し、それらの試料がアセトニトリル(MeCN)など特定のゲスト分子存在下で高イオン伝導性を示すことを見出している。しかし、これらの試料について、ゲスト分子の吸着量とイオン伝導性の関係や、実際に伝播しているイオン種など、未だ明らかになっていない点が多い。

そこで本研究では、COF の細孔内に TFSI 塩を導入した試料について、そのカチオン伝導特性を詳細に明らかにすることを目的とした。母骨格として EB-COF:Br[1)]を合成した後 $TFSI^-$でイオン交換を行い、その細孔内にカチオンの塩として $Mg(TFSI)_2$ を、母骨格の組成式あたりの当量比 x で導入した試料 EB-COF:TFSI-Mg (x = 0.00–1.50)を合成した。合成した試料について、MeCN などのゲスト分子の吸着等温線測定および Mg^{2+}輸率測定を行った。吸着等温線測定の結果から、母骨格への吸着が多いゲスト分子ほどイオン伝導度の上昇が大きいことが明らかになった。また、輸率測定を行った結果、カチオンである Mg^{2+} の輸率は 0.60 と求まり（Fig. 1）、細孔内のゲストに誘起された高イオン伝導性は、主に Mg^{2+}の伝播によるものであることが明らかになった。

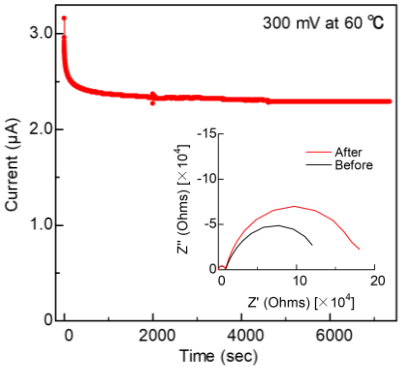


Fig.1 EB-COF:TFSI-Mg (x = 1.00) の直流分極曲線および分極前後のナイキストプロット

1) Heping M. et al., J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 5897.

© The Chemical Society of Japan

ポストシンセシス法によりアミノ酸部位を導入した新規共有結合性有機構造体の合成

（東理大理[1]）○櫻井 隆博[1]・貞清 正彰[1]
Synthesis of a Novel Covalent Organic Framework Including Amino Acid through Post-Synthetic Modification ([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○ Takahiro Sakurai,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Covalent organic frameworks (COFs) are crystalline porous materials formed by covalent bonds between organic components. COFs have been widely studied for various applications such as catalysts and storage materials because of their high surface area and thermal and chemical stability. Especially, chiral COFs with chiral parts are expected to be applied for various fields such as chiral separation and asymmetric catalysis. However, there have been few reports on chiral COFs, and thus the development of new synthetic methods for chiral COFs is one of the important research issues. In this study, we attempted to synthesize novel chiral COFs through a one-step post-synthetic modification of COFs. DhaTab-V, the COF with C=C groups on the framework, was used as a mother framework. The chiral component, L-cysteine, was immobilized in the COF through a thiol-ene reaction to form a novel chiral COF (DhaTab-LCys). The synthesized samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRPD), infrared absorption (IR) spectroscopy, elemental analysis, and thermogravimetry (TG).

Keywords : Covalent organic framework; Chiral material; Post-synthetic reaction

共有結合性有機構造体(COF)は、複数の有機化合物により形成された規則的な構造を持つ結晶性の多孔質固体である。COF はその高い比表面積や熱的及び化学的安定性から、触媒やガス吸蔵材料として利用する研究が盛んに行われている。中でも、キラルな部位を有するキラル COF は、キラル分離や不斉触媒など様々な分野への応用が期待されている。しかし、これまでにキラル COF の報告例は少なく、新たなキラル COF の合成法の開発は重要な研究課題となっている。そこで本研究では、簡便な合成法として一段階のポストシンセシス法により新規なキラル COF を合成する反応の開拓を試みた。母骨格として、側鎖の末端に C=C 結合を有する COF である DhaTab-V[1)]を用い、チオール基を有する汎用なキラル分子である L-システインを、チオール-エン反応により細孔内に固定化した新規キラル COF(DhaTab-LCys)の合成を行った。合成した試料について、粉末 X 線回折(XRPD)、赤外吸収(IR)分光、元素分析、および熱重量測定(TG)などにより同定を行い、細孔内の L-システインの有無や導入量について評価した。

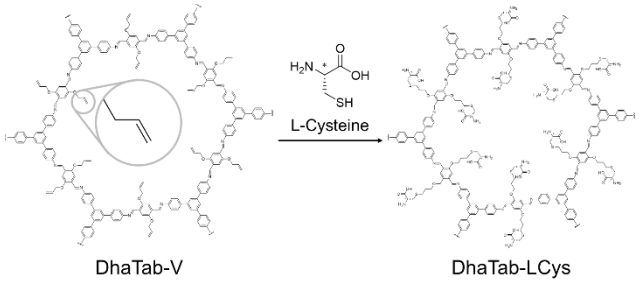


図 1. 新規キラル COF の合成の概念図

1) Ji, S. L. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 46219-46225.

© The Chemical Society of Japan

マグネシウム塩を包接した中性共有結合性有機構造体の合成とイオン伝導性

（東理大院理[1]）○福田 純平[1]・貞清 正彰[1]
Synthesis and Ionic Conductivity of a Neutral Covalent Organic Framework Including Magnesium Salt ([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○ Jumpei Fukuda,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Solid-state ionic conductors have been widely studied for important applications such as batteries and chemical sensors. There are many reports of high ionic conductivity of monovalent cations, while few reports on divalent cation conduction. In this work, we attempted to create a novel magnesium ion conductor (Mg^{2+}) as the divalent ionic conductor. Since efficient migration of the ionic carrier needs some space in solid, we have focused on employing porous covalent organic frameworks (COFs) as ion-conducting pathways. Previously, we reported that a cationic COF incorporating magnesium salt of $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = (trifluoromethanesulfonyl)imide) inside the pores showed superionic conductivity over 10^{-3} Scm^{-1} at room temperature. However, it is still unclear that how the charge of the host framework influences on the ionic conductivity. Therefore, we examined the ionic conductivity of a neutral COF incorporating the magnesium salts. Measurements revealed that the prepared sample showed superionic conductivity comparable to the cationic COF.
Keywords : Ionic conduction; Covalent organic framework; Magnesium ion

我々は次世代二次電池電解質として重要な新規マグネシウムイオン伝導体の開発を行っている。中でも、イオンを伝播させるための空隙を持つ化合物として、共有結合性有機構造体（COFs）などの多孔性材料に注目して研究を行っている。これまでに、カチオン性の骨格を持つ COF の細孔内にマグネシウム塩である $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = (trifluoromethanesulfonyl)imide)を導入した化合物が室温で 10^{-3} S cm^{-1} 程度の高イオン伝導性を示すことを見出している。しかし、伝導経路となる骨格構造の電荷がイオン伝導性におよぼす影響については不明であった。そこで本研究では、電気的に中性な骨格を有する COF の細孔内に同様にマグネシウム塩を包接した化合物を合成し、そのイオン伝導度を評価した。母骨格には図 1 に示す COF-V を選択し、既報[1]に従い合成した COF-V の細孔内に含浸法を用いて $Mg(TFSI)_2$ を導入し、COF-V⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_x$ (x = 0.00 ~ 2.50)を合成・同定した。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ところ、特にアセトニトリル蒸気流通下にて、室温で 10^{-3} S cm^{-1} 程度の超イオン伝導性を示すことがわかり、先行研究であるカチオン性 COF と同様に、中性骨格の COF の細孔内においても高イオン伝導性が発現することがわかった。

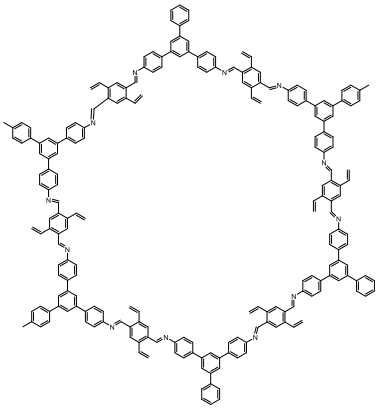


Fig.1 Structure of COF-V

1) Qi Sun, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2786–2793

© The Chemical Society of Japan

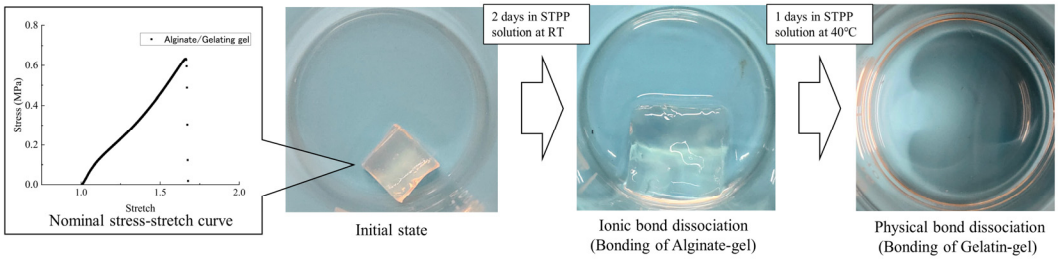
イオン架橋を有するダブルネットワークハイドロゲルへの物質供給による分解特性の評価

（京都先端[1]・早大[2]）○長濱 峻介[1,2]
Evaluation of degradation characteristics of double network hydrogel with ionic crosslinking by chemical agent supply ([1]*Nagamori Institute of Actuators, Kyoto University of Advanced Science*, [2]*Future Robotics Organization, Waseda University*) ○Shunsuke Nagahama[1,2]

In the postmortem autolysis of living things, autolysis by enzymes is first carried out.In this study, we mimic the spontaneous degradation by enzymes. We propose a method to degrade the structure of materials cross-linked by ionic bonds by supplying ion scavengers to desorb the ions. Hydrogels with a network of alginate gel and gelatin were synthesized and their degradation properties were evaluated when immersed in sodium tripolyphosphate (STPP). When the obtained gels were immersed in STTP solution, there was a change in the structure of the gels, and it was confirmed that the gels completely disappeared by heating at 40°C.
Keywords : Alginate-based hydrogel; Double network gel; Ionic bond; Degradation;

将来的に多くの自立・自律ロボットが自然環境中で活動することが期待されるが、故障時に環境中に残存し環境破壊を引き起こす可能性がある。そのため、故障後に自発的に分解する仕組みを有するシステムが必要になると考えられる。生物は、生命活動を停止した後に、まず酵素により自己分解する[1)]。本研究では、酵素による自発的な分解を模倣して、イオン結合により架橋している材料へのイオン捕捉剤の供給によりイオンを脱離することで、構造を破壊する手法を提案する。アルギン酸カルシウムゲルをベースとしたイオン結合を有するダブルネットワークゲルの合成を行い、トリポリリン酸ナトリウム（STPP）に浸漬した際の溶解特性の評価を行った。

$CaSO_4$ 水溶液中でアルギン酸ナトリウムとゼラチンを攪拌脱泡機により混合して60℃で加熱した後、型に注ぎ冷却することでゲルを形成した（一次重合）。その後、$CaCl_2$ 水溶液にゲルを浸漬しアルギン酸ゲルを形成（二次重合）することで、ダブルネットワーク構造を有するゲルを得た。得られたゲルの引張強度は、0.6 MPa を超えていた。その後、STTP 溶液に浸漬したところ、ゲルの構造に変化が見られ、40℃で加熱することでゲルが完全に溶解することを確認した。



1) Postmortem autolysis of animals has been summarized. J. W. Brooks, *Vet. Pathol.* **2016**, 53(5), pp. 929–940, doi: 10.1177/0300985816629720.

© The Chemical Society of Japan

分子側方にフルオロ基を有するキラルπ共役液晶: π共役コアが物性に及ぼす影響

（東理大理二）○関 淳志・清水 和樹・青木 健一

Chiral π-conjugated liquid crystals bearing fluoro group in lateral position: Influence of mesogenic π-conjugated core upon the molecular packing and functions (*Faculty of Science Division II, Tokyo University of Science*) ○Atsushi Seki, Kazuki Shimizu, Ken'ichi Aoki

Chiral π-conjugated liquid crystals form unique self-assembled structures induced by asymmetric molecular structures. The characteristic structures of chiral π-conjugated liquid crystals can act as platforms some advantageous functions such as circularly polarized light emission and ferroelectric photovoltaic effect. The central aromatic core of chiral π-conjugated liquid crystals is an important unit for the luminescent and electronic charge carrier transport properties. In this study, we synthesized several compounds with a variety of central π-conjugated cores and investigated their impact on the liquid-crystallinity and spectral properties. Furthermore, the effect of chiral unit upon the phase transition behaviors was studied.

Keywords : Molecular Chirality; π-Conjugated Compounds; Liquid Crystals

キラルπ共役液晶は, 分子不斉を反映した特異な集合構造を形成し, 円偏光発光や強誘電性光起電力 (FePV) 効果のような特徴的な機能を発現する. FePV 効果は, 強誘電体の自発分極に由来してバルク内に生じた内部電界が, 電荷分離, 電荷輸送を促すことで生じる光起電力効果である. キラルπ共役液晶における FePV 効果は, 舟橋らにより 2015 年に最初に報告され[1], 筆頭著者も共同で液晶相における FePV 効果の立証と機能向上に取り組んできた[2,3].

キラルπ共役液晶の分子中央に位置する芳香環は, 剛直であり, π-π 相互作用の寄与により凝集を促すメソゲンコアとみなすことができる. また, 吸光特性, 発光特性や電荷輸送特性といった機能の観点では, 芳香環コアは優れた特性の発現に重要な機能団であり, 自己組織化挙動を制御し, 機能団の周囲環境を適切に変調することで, 特性の向上や多様な機能の発現が期待できる. そこで, 本研究では, 分子中央のコア骨格が異なるキラルπ共役分子を合成し, それらの液晶性や機能へ及ぼす影響について検討した. また, キラルユニットを両翼に導入した分子も合成し, 分子の非対称性が相転移挙動に与える効果についても合わせて検討した. 化合物 **1**, **2**, **4** はいずれもキラルスメクチック液晶相を発現したが, 化合物 **3** は液晶性を示さなかった. 詳細については, 当日, 報告する.

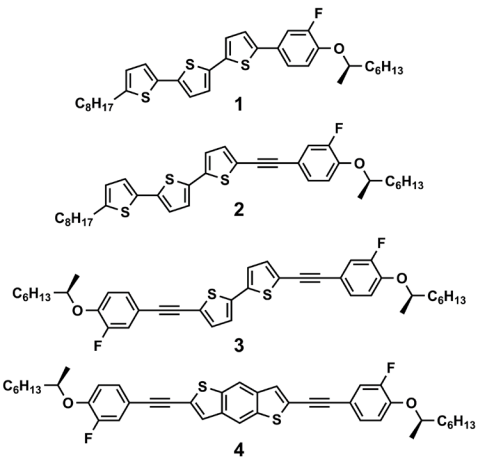


Figure 1. Chemical structures of chiral π-conjugated compounds **1**-**4**.

[1] M. Funatsu, A. Sonoda, M. Funahashi, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1982.

[2] A. Seki, M. Funahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 16446.

[3] A. Seki, M. Yoshio, Y. Mori, M. Funahashi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 53029.

© The Chemical Society of Japan

高分子安定化色素ドープ液晶の円偏光誘起分子配向における高分子濃度依存性

(東理大理[1]・東工大化生研[2]) ○本山 未来[1]・横田 純輝[2]・松本 浩輔[2]・久保 祥一[2]・宍戸 厚[2]・佐々木 健夫[1]

Effect of polymer concentration on molecular reorientation behavior of polymer stabilized dye-doped liquid crystals irradiated with a circularly polarized beam ([1]*Tokyo University of Science*, [2]*Laboratory for Chemistry and Life Science*, *Tokyo Institute of Technology*) ○ Mirai Motoyama,[1] Junki Yokota,[2] Kohsuke Matsumoto,[2] Shoichi Kubo,[2] Atsushi Shishido,[2] Takeo Sasaki [1]

The irradiation of oligothiophene dye-doped LCs with a laser beam at the wavelength of 488 nm, where the oligothiophene dye has an absorption, causes the molecular reorientation, resulting in the formation of diffraction rings. Recently, we have reported the rotation of ellipsoidal diffraction rings by the irradiation of polymer stabilized dye-doped LCs (PSLCs) with a circularly polarized beam. However, the influence of the polymers on the rotation behavior remained unexplored. In this study, we investigated the rotation behavior of diffraction rings arising from PSLCs with various polymer concentrations.

Host LCs consisting of acrylate monomers, A4CB, and nematic LCs, 5CB, with various ratios were mixed with a photoinitiator and an oligothiophene dye. The mixtures were injected into glass cells treated with a homeotropic alignment layer and photopolymerized. We have revealed that the concentration of A4CB affected the rotation speed of the ellipsoidal diffraction rings induced by the irradiation with a circularly polarized beam at a wavelength of 488 nm. Furthermore, the observation with the probe beam without absorption of the dyes revealed that the rotation of the diffraction rings was derived from the molecular rotation of LCs.

Keywords: Liquid Crystals; Nonlinear Optical Effect; Diffraction

少量のオリゴチオフェン色素を含む液晶に波長 488 nm のレーザー光を入射すると，非線形光学効果に基づく分子配向変化によりリング状の回折光が発現する[1,2]。最近われわれは，高分子を添加した高分子安定化色素ドープ液晶に円偏光を入射すると，発現した楕円状の回折光が回転することを見出した[3]。しかしながら，回転のメカニズムには不明な点が多い。そこで本研究では，高分子安定化色素ドープ液晶における高分子の濃度が回折光の回転挙動に与える影響を検討した。

低分子液晶 5CB にシアノビフェニルを有するアクリレート A4CB を様々な物質量比で混合したホスト液晶に，光重合開始剤とオリゴチオフェン色素を少量添加して試料とした。垂直配向処理を施したガラスセルにそれぞれの試料を封入し，光重合することで液晶セルを作製した。作製した液晶セルに波長 488 nm の円偏光を入射したところ，A4CB の濃度によって回折光の回転速度が異なることが明らかとなった。色素が吸収しない波長のレーザー光をプローブとした回折光により分子配向を観察したところ，リングの回転に合わせて内部の分子配向が回転していることがわかった。

1) H. Zhang, A. Shishido, *et al.*, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1336.

2) K. Usui, A. Shishido, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 23049.

3) K. Matsumoto, A. Shishido, *et al*., *The 101st Annual Meeting of the CSJ Prepr. Jpn*. **2021**, A27-3pm-06.

© The Chemical Society of Japan

オルトフタル酸で架橋された金属有機構造体の結晶構造変化

（高知工大）坂本 ひかる・○大谷 政孝

Crystal structure transition of a metal-organic framework cross-linked by ortho-phthalate

(*Kochi University of Technology*)　Hikaru Sakamoto, ○Masataka Ohtani

Metal-organic framework (MOFs) cross-linked with phthalate ligands have attracted attention as adsorbents for H_2 and CO_2 because of their unique gas adsorption ability associated with the structural transition. However, since they are easily hydrolyzed by moisture in the air, the mechanism of the structural transition has remained unclear. We demonstrate an unusual crystal-structure transition from Zn(*o*-H_4P)-MOF composed of ortho-phthalate and zinc(II) ion (Fig. 1). The time-course change observed in X-ray diffraction experiments showed that the continuous structural transformation of MOFs occurs after immersing *N*,*N*-dimethylformamide solution containing ortho- or para-tetrafluorophthalate ligands. The systematic studies based on single-crystal X-ray analysis revealed that the structural strain in the metal-ligand coordination network is an important factor in undergoing partial bond dissociation and ligand substitution.

Keywords : Structural transition; Metal-organic framework; Ligand substitution; Structural strain

金属有機構造体(MOF)の中でも、フタル酸系配位子で架橋された MOF は、柔軟な骨格構造を持つことで知られている。近年、フタル酸系 MOF の構造変化に伴う特異なガス吸着・分離能を利用した H_2 吸蔵材や CO_2 吸着剤の開発が注目されている。しかし、フタル酸系 MOF は容易に加水分解するため、結晶-結晶転移または結晶-アモルファス転移の機構について詳細な研究例が少ない。本研究では、亜鉛-オルトフタル酸系 MOF （Zn(*o*-H_4P)-MOF）を出発物質とした特異な構造転移を発見した(Fig. 1)。配位子(*o*-F_4PA または *p*-F_4PA)が溶解した DMF 中に Zn(*o*-H_4P)-MOF を分散し、粉末 X 線回折により経時変化を追跡した結果、連続的な結晶構造の変化が確認された。また、構造変化前後の単結晶 X 線構造解析より、亜鉛-配位子周りの歪みが構造転移の進行に重要であることを明らかにした。

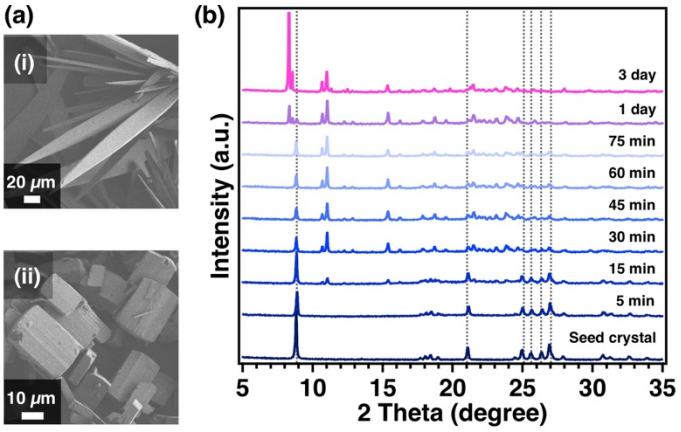


Figure 1. (a) SEM images of samples: (i) Zn(*o*-H_4P)-MOF and (ii) a product after immersing in DMF solution with *o*-F_4PA. (b) Time-course change in PXRD patterns of samples with different immersing time in DMF solution with *o*-F_4PA.

© The Chemical Society of Japan

導電体と複合化した二層構造ゲルの変形挙動

（北見工大[1]）○兼清 泰正[1]・南保 圭佑[1]・山岸 遼平[1]

Deformation Behavior of Bilayer Hydrogels Combined with Electric Conductors ([1]*School of Regional Innovation and Social Design Engineering, Kitami Institute of Technology*) ○ Yasumasa Kanekiyo,[1] Keisuke Mampo,[1] Ryohei Yamagishi[1]

In recent years, bilayer hydrogels composed of stimuli-responsive hydrogels have been extensively studied since they exhibit unique anisotropic deformation behaviors. In this study, we have been developing ethanol-responsive bilayer hydrogels in which electrically conductive materials are combined. When the bilayer hydrogel was immersed in pure water, it was slightly curved, whereas it was significantly bend toward one side in 25 wt% ethanol. With increasing ethanol concentration, the bilayer hydrogel was deformed to be a linear shape, then finally bend toward the other side in pure ethanol. These ethanol-responsive deformation behaviors should be derived from different swelling-shrinking characteristics of each gel layer. We are now trying to incorporate the present bilayer hydrogel into an electric circuit to fabricate novel ethanol sensors.

Keywords : Hydrogel; Bilayer; Stimuli-responsive; Ethanol; Conductive

近年、複数の刺激応答性ゲルを二層構造とすることにより、刺激に応答して異方的な変形を行うゲルの開発が進められている。本研究では、エタノールに応答して膨潤度が変化するゲルを二層構造化すると共に、その層間に導電体を挿入することにより、電気回路スイッチとしての応用に向けた検討を行った。二層構造ゲルは、アクリル板を用いて作製した鋳型にモノマー溶液を注入し、重合して一層目のゲルを生成させた後、その上に新たな鋳型を取り付けて別のモノマー溶液を注入し、再び重合を行う手法により作製した。ここで、一層目のゲル表面にアルミホイルを貼り付けた状態で二層目のゲル作製を行う手法により、層間にアルミホイルを挟み込んだ形の二層構造を得ることができた。

N-isopropyl acrylamide（NIPAAm）と架橋剤（N,N'-methylenebisacrylamide, Bis）から成るゲルを一層目（NIPAAm 層）、acrylamide（AAm）と Bis から成るゲルを二層目（AAm 層）としたサンプルは、純水中では緩やかに湾曲していたが、25 wt%のエタノール水に浸漬すると NIPAAm 層が収縮し、こちらを内側にして大きく湾曲した。さらにエタノール濃度を高めていくと、AAm 層の収縮と NIPAAm 層の膨潤が進行していった。その結果、75 wt%のエタノール水中では、二層構造ゲルは緩やかに湾曲した状態に戻り、100 %エタノール中では湾曲方向が反転し、AAm 層を内側にして大きく湾曲した状態へと変化した。以上のように、本研究で作製した二層構造ゲルは、消毒剤として用いられるエタノール水の濃度領域付近で大きな湾曲状態の変化を示すことが明らかになった。このような二層構造ゲルを電気回路の一部に組込み、エタノール濃度に応じてスイッチを On-Off させる仕組みを導入できれば、消毒液中のエタノール濃度を測定できる新規センサーとして応答可能と考えられる。

© The Chemical Society of Japan

パターン光重合による主鎖型液晶高分子の配向挙動

（東理大理[1]・東工大化生研[2]）○安藤 悠花[1,2]・小林 吉彰[2]・久保 祥一[2]・宍戸 厚[2]・佐々木 健夫[1]

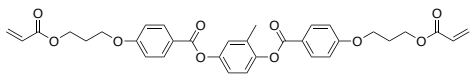
Patterned photopolymerization induced molecular alignment behavior of main-chain liquid-crystalline polymers ([1]*Tokyo University of Science*, [2] *Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuka Ando,[1] Yoshiaki Kobayashi,[2] Shoichi Kubo,[2] Atsushi Shishido, [2] Takeo Sasaki [1]

Control of the molecular alignment in liquid-crystalline (LC) polymer films is key to the development of highly functional materials. Among various alignment techniques, a photoalignment method has drawn much attention due to its precise controllability of molecular alignment in a non-contact manner. Recently, we have proposed a novel method for optically controlling molecular alignment based on a concept of scanning wave photopolymerization (SWaP) with light-triggered mass flow. In this study, we fabricated molecularly aligned main-chain LC polymer films by patterned photopolymerization, and evaluated their molecular alignment behavior. As a result, we found that SWaP is effective for inducing molecular alignment of main-chain LC polymers.

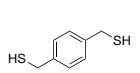
Keywords: Liquid Crystal; Photopolymerization; Molecular Alignment; Liquid-crystalline Polymer

優れた機能物性を有する液晶フィルムはエレクトロニクスやフォトニクス，ソフトロボティクスへの応用が期待されている。フィルム中の分子配向を緻密に制御することにより，分子の機能をナノスケールからマクロスケールへと増幅できるため，分子配向制御は極めて重要である。様々な分子配向法のなかで，光配向法は非接触で二次元的な分子配向の制御が可能であるため大変注目されている。このような背景のもと，われわれは新たな光配向法として，濃度勾配が生み出す分子拡散を利用した動的光重合法を開発している[1)]。しかしながら，動的光重合法による分子配向制御は側鎖型液晶高分子での検討にとどまっていた。そこで本研究では，二官能液晶モノマーへパターン光重合を施し，得られた主鎖型液晶高分子の配向性を評価した。

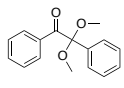
二官能アクリレートモノマー（**(A3BA)2MQ**）および連鎖移動剤（**BDMT**）を物質量比 56:44 で混合し，光重合開始剤（Irgacure 651）を 1 mol%添加することで重合用試料を調製した（**Figure 1**）。厚さ 5 μm のガラスセルに重合用試料を浸透させ，波長 369 nm のスリット光を一定速度で動かしながら照射することで光重合を行った。作製したフィルムの偏光顕微鏡観察および偏光紫外可視吸収スペクトル測定により，分子配向について評価した。その結果，主鎖型液晶高分子においても動的光重合により分子配向を誘起できることが明らかとなった。



(A3BA)2MQ



BDMT



Irgacure 651

Figure 1. Chemical structures of the photopolymerizable sample used in this study.

1) K. Hisano, M. Aizawa, M. Ishizu, Y. Kurata, W. Nakano, N. Akamatsu, C. J. Barrett, A. Shishido, *Sci. Adv*. **2017**, *3*, e1701610.

© The Chemical Society of Japan

リン酸エステル塩型アニオン界面活性剤の泡沫特性に及ぼすアミド結合の影響

(奈良女大院人間文化総合科学[1]・ミヨシ油脂（株）[2]) ○天野沙耶[1]・川上隼人[2]・矢田詩歩[1]・吉村倫一[1]

Effect of Amide Bond on Foam Properties of Phosphate Ester-type Anionic Surfactants

([1]*Graduate School of Humanities and Sciences, Nara Women's University*, [2]*Miyoshi Oil and Fat Co., Ltd.*) ○Saya Amano,[1] Hayato Kawakami,[2] Shiho Yada,[1] Tomokazu Yoshimura[1]

Foam properties such as foaming power, foam stability and foam structure of phosphate ester-type anionic surfactants containing and non-containing amide bonds were evaluated by measuring improved Ross-Miles method test, dynamic surface tension, interfacial viscoelasticity, transmission/backscattering and small-angle neutron scattering, etc. These surfactant's foam properties were compared to those of carboxylate-type anionic surfactants containing and non-containing amide bonds, and the effects of phosphate group and amide bond on the foam properties were also investigated.

Keywords : Phosphate Ester; Amino Acid-type Surfactant; Small-Angle Neutron Scattering; Foaming Power; Foam Stability

アミノ酸を親水基に有するアミノ酸系界面活性剤は、皮膚への刺激が低く、適度な洗浄力を有することから、シャンプーや身体洗浄剤に使用されている。本研究では、代表的なアミノ酸系界面活性剤である *N*-ドデカノイルアラニンのカルボキシ基にリン酸基を導入したアミド結合含有リン酸エステル塩型アニオン界面活性剤（$C_{11}AmC_2PO_4Na_2$）の泡沫特性について、アミド結合をもたないリン酸エステル塩型アニオン界面活性剤（$C_{12}PO_4Na_2$）やカルボン酸塩型界面活性剤の *N*-ドデカノイルアラニンナトリウム（$C_{11}AmC_2COONa$）とドデカン酸ナトリウム（$C_{11}COONa$）とともに検討した。これらの 4 種類の界面活性剤の起泡力・泡沫安定性と泡沫の構造を、改良ロスーマイルス法による試験、動的表面張力、界面粘弾性、液中分散安定性評価装置による透過・後方散乱光強度、中性子小角散乱などの測定により調べ、泡沫特性に及ぼすリン酸基やアミド結合の影響を検討した。

$C_{11}AmC_2PO_4Na_2$ および $C_{12}PO_4Na_2$ 水溶液（10 mmol dm^{-3}）2 mL を直径 26 mm、高さ 58 mm の円筒形セルに入れて起泡させた。$C_{11}AmC_2PO_4Na_2$ と $C_{12}PO_4Na_2$ の起泡直後から 60 分後までの泡沫に対する透過率の時間変化を Fig. 1 に示す。$C_{11}AmC_2PO_4Na_2$ はセルの大部分で起泡直後から透過率の増大が見られ、短時間で破泡するのに対し、$C_{12}PO_4Na_2$ はセルの上部で透過率がわずかに変化し、高い泡沫安定性を示した。アミド結合を含むことで泡沫安定性が劇的に低下することがわかった。これはアミド結合の有無によって気/液界面における吸着・配向が異なるためと考えられる。

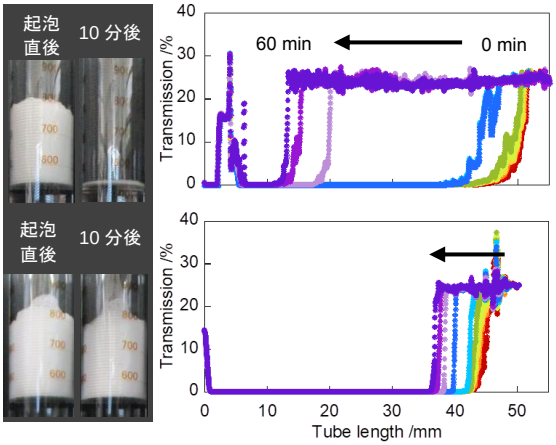


Fig. 1 Change in transmission profiles (%) as a function of sample height with storage time (sample was stored for 60 min) for foam of $C_{11}AmC_2PO_4Na_2$ (upper) and $C_{12}PO_4Na_2$ (lower) at 25°C.

© The Chemical Society of Japan

半導体型単層カーボンナノチューブに由来する新規構造の形成および物性評価

（東邦大）○田中 朋美・桒原 彰太

Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes-Derived Nanostructures and Their Optical Properties

(*Toho University*) ○Tomomi Tanaka, Shota Kuwahara

One dimensional nanomaterials, such as carbon nanotubes, nanowires and nanoribbons, have motivated intense research with their intrinsic electronic and optical properties, which depends on their size and shape. These nanomaterials are generally synthesized and grown via chemical vapor deposition method that decomposes material gas on the substrates[1-3].

In this work, we succeeded in synthesizing metal sulfide nanoribbons by using reassembled single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) via dialysis for removing dispersion reagents. We also found that the structure of the grown nanoribbons depended on the sorted SWCNTs homogeneity which was used for the medium to grow the nanoribbons, the pore size of dialysis media and the dialysis time. The structure and elemental analysis of the obtained nanoribbons were characterized by transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy, respectively.

Keywords : Single-Walled Carbon Nanotubes, Nanoribbon, Metal Sulfide

ナノ材料とは一次元が 100 nm 以下の物質であり、特性はサイズ、形態および構造に大きく依存する。特に一次元ナノ材料は、エッジ効果などその特異な構造に起因する電気的、または光学的特性を活かした機能デバイスへの応用が注目されている。一次元ナノ材料の代表例として、カーボンナノチューブやナノワイヤ、ナノリボン構造があり、一般的に化学気相成長法により原料ガスを基板上で分解することで合成および成長させることができる[1)-3)]。

本研究では、水溶液中に分散した単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を、限外ろ過と透析により分散剤を除去することで SWCNT の凝集体を再構築し、得られた集積構造を担持体として用いることで金属硫化物のナノリボン構造を成長させることに成功した。担持体として利用する SWCNT の分離・精製による構造の均質化、透析膜の孔のサイズや透析時間などの変化により、SWCNT の凝集状態と得られるナノリボン構造の成長が変化する様子を、高分解能透過型電子顕微鏡観察により確認することができた。

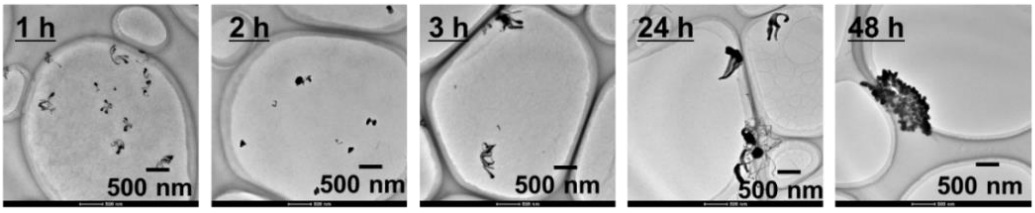


Figure.1 各透析経過時間におけるナノリボン構造の透過型電子顕微鏡像

1) J. Kong, *et al., Nature*, **1998**, *395*, 878 2) X. Chen, *et al., Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 419. 3) M. Shekhirev, *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 7392.

© The Chemical Society of Japan

脱合金酸化法を用いたSr吸着用層状チタン酸塩ナノ材料の開発

（信州大院総理工）○畑井 浩希・浅尾 直樹
Fabrication of layered titanate nanomaterials for Sr adsorption by dealloying-oxidation method
(*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*) ○Hiroki Hatai, Naoki Asao

We have reported that alkaline treatment of titanium-aluminum alloys resulted in the formation of titanate nanowires with excellent adsorption performance for strontium ions.[1-2] Furthermore, the thermal stability has been improved by changing the morphologies of nanomaterials from wires to plates by just controlling the concentration of alkaline solutions. In this study, we prepared materials from several alloys ($TiAl_n$, n=1~3) to examine the influence of the ratio on the adsorption ability and found that the $TiAl_2$ worked well as a precursor of titanates with high adsorption property as well as high chemical yield. Moreover, the adsorption results with the granular adsorbents obtained from the above-mentioned titanates under the flow conditions will be discussed.

Keywords : Titanate nanomaterials; Dealloying oxidation; Ion-exchange; Layered compound; Sr adsorption

これまでに我々は、チタン-アルミニウム合金をアルカリ水に浸漬することで、ストロンチウムイオンに対する吸着性能に優れたチタン酸塩の開発に成功するとともに[1-2]、アルカリ条件を変化させることでワイヤーやプレートといったナノ構造の形状制御による耐熱性の向上に成功している。今回我々は、合金のアルミニウム比率を下げることで吸着性能や収量に対する影響について検討したところ、チタンとアルミニウムの比率を１：２まで下げても吸着性能に大きな変化はなく、収量を向上させることに成功した（図1）。そこで本材料を造粒化して通水条件下における吸着性能について検討を行ったので報告する。

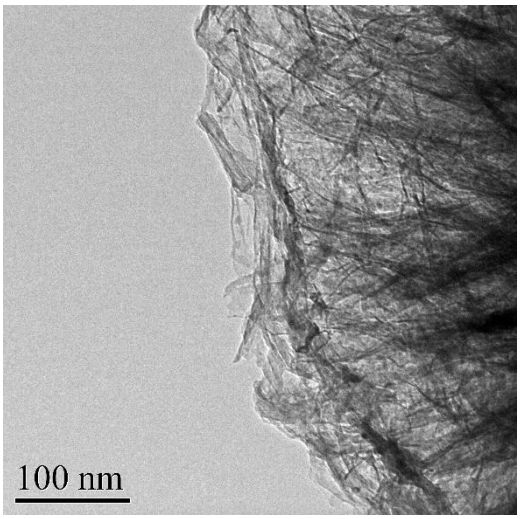


図1. $TiAl_2$由来のチタン酸塩のTEM像

1) Ultrafine sodium titanate nanowires with extraordinary Sr ion-exchange properties. Y. Ishikawa, S. Tsukimoto, K. S. Nakayama, N. Asao, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2980-2984.
2) Dealloying-oxidation technique as a powerful synthetic tool for sodium titanate nanowires with high ion-exchange ability. T. Saito, M. Zhang, R. D. Kavthe, K. Akagi, K. S. Nakayama, T. Adschiri, N. Asao, *Chem Lett*, **2017**, *46*, 1825-1827.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

アミンの電解酸化を用いたアモルファス炭素薄膜の表面修飾

(龍谷大学) ○今別府 亮太・小田 琉登・青井 芳史

Surface Modification of Amorphous Carbon Thin Films by Electrochemical Oxidation of Amines (*Ryukoku University*) ○Ryota Imabeppu, Rito Oda, Yoshifumi Aoi

Amorphous carbon (*a*-C) thin film surfaces were successfully modified by electrochemical oxidation of ethylenediamine and butylamine. The *a*-C thin films were deposited by pulsed laser deposition. N 1s electron spectra revealed the presence of organic molecules on the surface of the modified *a*-C thin films. The relationship between the structure of the *a*-C thin films and the amount of surface modification was investigated. The amount of modification decreased with ordering of the sp^2 clusters in the films.

Keywords : Amorphous Carbon, Electrochemical Oxidation, Surface modification

アモルファス炭素（*a*-C）は、sp^2 混成炭素と sp^3 混成炭素が無秩序に結合した非晶質構造を持つ炭素材料で、優れた電気化学特性を持つことから電極材料として期待されている。また、*a*-C 電極表面へ有機分子などを表面修飾し新たな機能を付与することでセンサー等へ応用が期待される。グラファイトやグラッシーカーボンへの表面修飾としてアミン含有化合物の電解酸化が報告されているが [1] *a*-C 薄膜適用は例がない。そこで、本研究では *a*-C 薄膜表面へのエチレンジアミン (EDA) およびブチルアミン (BUA) の電解酸化による表面修飾を試みた。

パルスレーザー堆積法で作製した *a*-C 薄膜を作用電極とし、EDA または BUA を NBu_4BF_4 を含むアセトニトリル溶液中で電位掃引すると酸化電流が観察され (Fig. 1)、XPS 測定では Fig. 2 に示すように、表面修飾後の薄膜では明瞭な N 1s スペクトルが確認された。このことから、アミノ基の電解酸化による *a*-C 表面への表面修飾が可能であることが明らかとなった。薄膜の構造と修飾量の関係について検討したところ、*a*-C 薄膜の sp^2 クラスターの秩序化に伴い N 1s スペクトルは減少し、修飾量が減少することが明らかとなった。

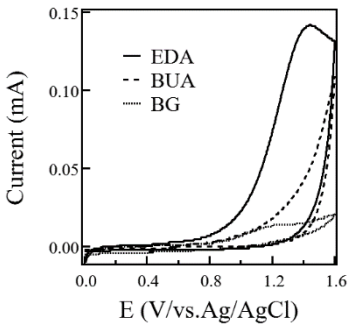


Fig. 1. Cyclic voltammograms of electrochemical oxidation of ethylenediamine and butylamine.

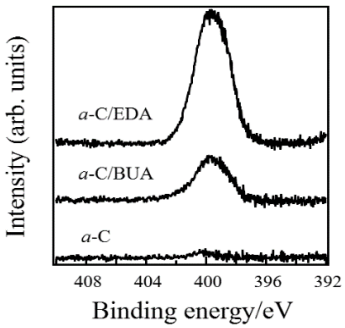


Fig. 2. XPS N 1s spectra of *a*-C and modified *a*-C thin films.

1) A.J. Downard, *Electroanalysis* **12** (2000) 1085–1096.

© The Chemical Society of Japan

柿渋成分含有石けんの皮膚残留性に関する研究

(明星大学[1]・(株)アート(群馬)[2]・群馬産業技術センター[3]・花小金井ひがし皮ふ科[4])
○渡邉幸夫[1]・伊藤久夫[2]・近藤康人[3]・東 直行[4]・川澄京花[1]・赤井真優[1]・梶原英香[1]・
中川美優[1]・野嶋佑奈[1]・澤田忠信[1]

Study on in vivo skin persistence of soap containing persimmon-derived tannins

([1]*Meisei University, Tokyo,* [2]*Art Co. Ltd., Gunma,* [3]*Gunma Industrial Technology Center, Gunma,* [4]*Hanakoganei Higashi Skin Clinic, Tokyo*)○Yukio Watanabe[1,2], Hisao Ito[2], Yasuhito Kondo[3], Naoyuki Higashi[4], Kyoka Kawasumi[1], Mayu Akai[1], Hanaka, Kajiwara[1], Miyu Nakagawa[1], Yuuna Nojima[1] and Tadanobu Sawada[1]

We conducted a study on the persistence of cosmetic ingredients to verify the skin whitening effects of the persimmon-derived tannins is used to produce soap. In this study, in vivo skin persistence test was performed on healthy female volunteer for soap containing persimmon-derived tannins. Ordinary soap containing anionic surfactant as the main ingredient (detergent) and persimmon-derived tannins were separately tested for skin persistence. Residues of cosmetic soap were confirmed on the healthy skin of all female volunteer. Although anionic surfactants derived from vegetable oil (e.g. olive oil, palm oil and coconut oil), which are raw materials of soap, were not persistent, persimmon-derived tannins, which are known for its skin whitening and antiviral and antibacterial effects, was confirmed to be persistent on the skin. These results suggest that cosmetic soap has excellent whitening effect because persimmon-derived tannins component is persistent on the skin.

Keywords: Soap; Persimmon-derived tannins; Skin persistence; Skin Whitening effect; Antiviral effect

[目的] タンニンは植物から得られるポリフェノール成分である。この柿(Diospyros kaki)由来のカキタンニン成分には強い抗ウイルス性[1)]、抗菌性、抗炎症性の他、皮膚(主に基底層)メラニン産生に関わるチロシナーゼ酵素活性(律速酵素)を抑制する働きをもつ皮膚美白性効果[2)]がある。本研究はこのカキタンニン成分の抗ウイルス性、皮膚美白性効果などに着目した新しい手洗い石けんとして柿渋成分含有石けんを開発した。柿渋成分含有石けんの皮膚残留性(比率)について、利き手でない母指球部(皮膚)の赤外全反射減衰(ATR)測定より皮膚残留性試験法[3)]から検証した。

[実験] アトピー皮膚炎や肌荒れアレルギーのない被験者(測定 2 日前から保湿ハンドクリームなどを塗布していない健常肌)の母指球部を温水(36℃)で 20sec 間洗浄した後、純水でスプレーした。余分な水分を除去した皮膚を赤外 ATR 台座に密着させて ATR 測定(素肌)を行った。次に調製した 3.0%柿渋成分含有石けん溶液 10 μℓ を母指球部に 2 分間塗布・静置した後、直ちに ATR 測定(未洗浄)を行った。続いてイルリガートールの純水 500mℓ(母指球部と洗浄口との距離 10 ㎜)で 60sec 間、皮膚を洗浄した。余分な水分をワイプでふき取り、ATR 測定(洗浄後 0 分)を行った。さらに 5 分間隔で 20 分間 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(HORIBA 製放射温度計)、皮膚pH(HORIBA 製非ガラス・フラット ISFET pH 電極)測定もそれぞれ行った。

[結果] 各 ATR スペクトルの差スペクトル解析を行った結果、被験者全員の洗浄した後の母脂球部(皮膚)には抗ウイルス性・皮膚美白性のカキタンニン成分が残留していることが皮膚残留性試験法より確認された。また柿渋成分含有石けんの原料として含まれているアニオン界面活性剤(オレイン酸系)は純水で洗浄した後の母指球部(皮膚)には残留していないことも確認された。

1) K. Ueda, T. Sakaguchi, et al., "Inactivation of Pathogenic Viruses by Plant-Derived Tannins:Strong Effects of Extracts from Persimmon (Dipspyros kaki) on a Broad Range of Viruses", *PLOS One*, **2013**, 8, e55343
2) J. Liu, et al., "Valonea Tannin: Tyrosinase Inhibition Activity, Structural Elucidation and Insights into the Inhibition Mechanism", *Molecules*, **2021**, 26, 2747
3) Y. Watanabe, et al., "Study on skin persistence of soap containing hydrolyzed sericin", *66th J. Silk Sci. Tech. Jpn*, **2019**, O-009; **Pacifichem2021**, Poster#3412981, #3413456 and #3575291, Dec. 20, **2021**

© The Chemical Society of Japan

抗酸化剤の共挿入による粘土層間での青色β-カロテンの安定化

（静岡大学[1]・東京工科大学[2]）○天野ちなみ[1]・河野芳海[1]・柴田雅史[2]・渡部綾[1]・福原長寿[1]
Stabilization of blue β-carotene by co-incorporation of antioxidant into clay interlayer ([1]*Shizuoka University*, [2]*Tokyo University of Technology*) ○ Chinami Amano[1], Yoshiumi Kohno[1], Masashi Shibata[2], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1]

β-carotene changes its color from original yellow to blue (b-BC) by the interaction with acids. The b-BC is stabilized by the adsorption on clays. However, oxidative degradation of the b-BC still cannot be suppressed completely. In this study, we tried further stabilization of the b-BC by co-incorporation with a typical antioxidative reagent, Vitamin E (VE). Montmorillonite (KF) was used as the clay and the interlayer was partially hydrophobized by a cationic surfactant (o(*x*)-KF; *x* is the ratio of incorporated surfactant to the cation exchange capacity of KF). The b-BC and VE were complexed with o(*x*)-KF, and the stability enhancement was evaluated from the ratio in the absorption after 5 h visible irradiation.

Along with the *x* value, *i.e.*, the hydrophobicity of the interlayer, the amount of the adsorbed b-BC decreased, which was due that the surfactant between the layers inhibited the adsorption of the b-BC. Table 1 shows the improvement ratio in stability by the addition of VE. In o(*x*)-KF with $x > 0.25$, b-BC was stabilized by the addition of VE, suggesting that co-incorporation of the cationic b-BC and VE was successfully achieved by partial organo-modification of the clay interlayer space; VE existed near the b-BC and scavenged the radicals generated during the fading of the b-BC, resulting in the improved stability of the b-BC.
Keywords : β-carotene; antioxidant; clay; stabilization; hybrid material

天然色素であるβ-カロテンは，酸との作用により本来の黄色から青色（b-BC）に変化する。b-BC は粘土との複合化により安定化するが，酸化劣化を完全には抑制できない。そこで本研究では抗酸化剤の共挿入による b-BC の安定化を試みた。

抗酸化剤としてビタミン E（VE）を用いた。粘土としてモンモリロナイト（KF）を用い，層間をカチオン性界面活性剤で部分的に疎水化した（o(*x*)-KF; *x* は KF の陽イオン交換容量に対する界面活性剤導入率）。o(*x*)-KF に b-BC と VE を吸着させ，5 h 可視光を照射した際の VE 添加による光安定性の向上を吸光度保持率の比から評価した。

x が大きくなり，層間の疎水性度が上がると o(*x*)-KF の b-BC 吸着量は減少した。これは，界面活性剤が b-BC の吸着を阻害したためである。VE 添加による安定性向上の比率を Table 1 に示す。*x* が 0.25 以上の試料は VE 添加により大きく安定化した。粘土層間の部分的な疎水化によって，疎水性の VE とカチオン性の b-BC の粘土層間への共挿入が可能となった。VE が b-BC の近傍に存在し，退色の際に生じるラジカルを捕捉することで，b-BC の安定性が向上した。

Table 1 Stabilization ratio of b-BC after 5 h visible irradiation by co-incorporation of VE in o(*x*)-KF

x	0.00	0.10	0.25	0.50	0.75
Stabilization ratio	-0.15	-0.14	1.16	0.57	0.31

© The Chemical Society of Japan

無機ホストと複合化した天然色素によるポリマーの着色

(静岡大学[1]・東京工科大学[2]) ○水野 智博[1]・河野 芳海[1]・柴田 雅史[2]・渡部 綾[1]・福原 長寿[1]
Coloring of polymers by natural pigments complexed with inorganic hosts ([1]*Shizuoka University*, [2]*Tokyo University of Technology*) ○ Tomohiro Mizuno[1], Yoshiumi Kohno[1], Masashi Shibata[2], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1]

Due to concerns about safety, replacement of synthetic pigments with natural pigments as colorants is a recent trend. However, natural dyes are hardly used for coloring general-purpose plastics, because of molding at high temperatures. In this study, a natural dye was intercalated in the montmorillonite clay (KF) to improve the heat resistance and applied for the coloration of two plastics, polystyrene (PS) and polyethylene (PE), having different melting temperatures. The natural β-carotene turns blue (b-BC) by the protonation with strong acid. We introduced the b-BC in the interlayer of KF by cation exchange (b-BC/KF). The b-BC/KF was mixed with the melted PS or PE powder, and the coloration was evaluated by the UV-Vis spectra.

Fig. 1 shows the diffuse reflectance spectra of each sample. The blue color of b-BC disappeared by the melting treatment at 210 °C to obtain b-BC/KF/PS. On the other hand, in case of b-BC/KF/PE, an absorption peak derived from b-BC was observed at around 800 nm, showing the retention of the blue color. Because of the lower melting temperature of 120 °C for PE, the coloration of PE by the b-BC/KF was successfully achieved. These results indicate that natural dye/clay complexes can potentially be used for the coloration of plastics that melt at relatively low temperatures.

Keywords : natural pigment; inorganic host; polymer; hybrid material; plastic

安全性への懸念から，着色材を合成色素から天然色素に代替する動きが広がっている。しかし成型時に高温に曝される汎用プラスチックの着色に，天然色素を直接用いるのは難しい。そこで本研究では，天然色素を粘土と複合化して耐熱性を向上させ，溶融温度の異なるポリスチレン(PS)とポリエチレン(PE)の 2 種のプラスチックの着色を試みた。天然色素 β-カロテンは酸との作用でプロトン化し青色を呈する（b-BC)。b-BC をカチオン交換で粘土モンモリロナイト(KF)層間に導入した複合体(b-BC/KF)を，PS または PE 粉末と混合・溶融して着色を行い，着色の可否を拡散反射スペクトルから評価した。

Fig. 1 に各試料の拡散反射スペクトルを示す。210 ℃で加熱溶融した PS/b-BC/KF では青色が消失した。一方 PE の場合，800 nm 付近に b-BC に由来するピークが確認され，青色は保持された。PE は PS よりも低い 120 ℃で溶融するため，b-BC による着色に成功した。以上より比較的低温で溶融するプラスチックについては天然色素/粘土複合体による着色が可能と分かった。

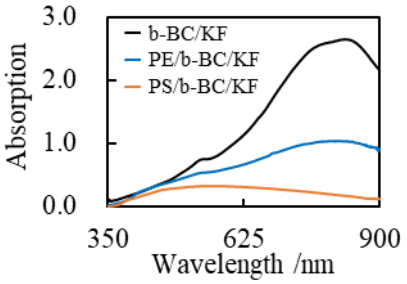


Fig. 1 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of b-BC/KF before and after mixing with PE and PS at each melting temperature.

© The Chemical Society of Japan

金還元ペプチドビーズを用いた長期保存や再利用が可能な固定化金ナノ粒子の作製

（甲南大 FIRST）○磯崎 太一・吉田 秀平・鶴岡 孝章・臼井 健二

Synthesis of Immobilized Gold Nanoparticles Using Gold-Reducing Peptidyl Resin for Stable and Reusable Functional Material

(Faculty of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University) ○Taichi Isozaki, Shuhei Yoshida, Takaaki Tsuruoka, Kenji Usui

Gold nanoparticles (GNPs) have unique properties such as catalytic activity and surface plasmon resonance, and have been applied to various fields. Especially, immobilized GNPs have been effectively utilized for catalysts, sensors, energy conversion devices and so on. Immobilization could provide easy handling, reuse of NPs and inhibition of aggregation of NPs without protective agents. Mineralization using peptides is one of the most powerful approaches to simultaneously reduce Au^{3+} and immobilize generated GNPs on solid phase. In this study, we developed a synthesis method of immobilized gold GNPs using resins conjugated with Au reducing peptides. Generation of nanoparticles on peptidyl resin could be observed by SEM. In addition, SEM-EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) mapping images showed that these nanoparticles contained Au. The catalytic reactivity of the immobilized GNPs showed higher than that of free GNPs synthesized by free Au reducing peptide. This method could be expected to manufacture easy-handling, reusable, and stable immobilized GNPs for catalytic materials.

Keywords : Gold-Reducing Peptide, Gold Nanoparticles, Immobilization, Mineralization, Catalytic Activity

金ナノ粒子は量子サイズ効果による触媒活性や光学活性を持つため、これまで幅広い分野で利用されてきた。特にセンシングや触媒などへの応用においては、局所濃度の増大による反応性の向上や簡便な洗浄による粒子の再使用が可能といった理由から、担体への金ナノ粒子の固定化が有効である。しかし、従来の金ナノ粒子の作製・固定化手法では還元剤や高温での反応などを要するために環境負荷が懸念され、また、固定化に至るまで複数回の反応段階を経る必要があるため、それらの問題点を同時に解決する簡便な手法の確立が求められる。そこで本研究では、当研究室におけるペプチドを用いた無機物沈殿技術 [1, 2]とペプチドービーズを用いた感作性試験技術 [3]の知見を活かし、金還元ペプチドービーズを用いた金ナノ粒子の作製・固定化手法を新たに提案する。今回は金還元ペプチドとして AuBP1 と呼ばれるペプチドと、ビーズにはペプチド固相合成用樹脂を用いた、温和で簡便な金ナノ粒子の作製と固定化を試みた。

走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法（SEM-EDX）および誘導結合プラズマ発光分光法（ICP-AES）の結果により、金還元ペプチドにより金ナノ粒子が形成し、ビーズ上に固定化されていることが確認された。固定化された金ナノ粒子で実際に 4-nitrophenol の触媒反応を行った実験では、遊離の金還元ペプチドで作製した金ナノ粒子よりも反応性が高く、簡便な洗浄により金ナノ粒子を繰り返し使用可能であることが示された。現在では、脂肪族アルコールの酸化やメチレンブルーの還元など他の触媒反応も試みている。また、実際の触媒反応における応用では、目的生成物の単離を行えることも重要であるため、本手法を用いた生成物の簡便な分離や精製を検討する予定である。

1) M. Ozaki *et al*., *RSC Adv*., **10**, 40461 (2020). 2) M. Ozaki *et al*., *Commun. Chem*., **4**, 1 (2021)
3) H. Miyazaki *et al*., *Analyst*, **145**, 3211 (2020).

© The Chemical Society of Japan

近赤外分光法による接着剤硬化過程のモニタリング

（（地独）東京都立産業技術研究センター[1]）○藤巻 康人[1]・古杉 美幸[1]・井上 潤[1]
Monitoring of adhesive curing process by near-infrared spectroscopy ([1]*Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute*) ○Yasuto Fujimaki,[1] Miyuki Kosugi,[1] Jun Inoue[1]

In a manufacturing process, adhesives are often used to join materials quickly and easily. However, the bonding processes are often controlled only by empirically obtained time, the products must be directly strength tested to confirm the actual bonding completion. In this study, the adhesive conditions were measured over time by near-infrared spectra for the purpose of externally monitoring the curing processes of the adhesive without destructive testing of the products.

NIR spectra of the adhesive curing process in 120 hours were shown in Figure 1. The changes in absorbance of 1,610 nm (peak A) and 1,718 nm (peak B) were observed, the degree of changes was different around the time of about 18 hours. This indicates that the curing reaction proceeds rapidly up to about 18 hours, and it takes a long time of 120 hours (5 days) or more to be completely cured. It was found that the curing process of the adhesive in material jointing can be monitored non-contact and non-destructively.

Keywords：　Near Infrared Spectroscopy; Adhesive; Monitoring

ものづくりの現場では、迅速かつ容易に材料同士を接合するために接着剤が多用されている。しかしながら、接着工程は経験的な時間で管理されているのみで、接着の完了を確認するには製品を直接強度試験に供する必要がある。本研究では、接着剤の硬化過程を、製品に触れることなく外部からモニタリングすることを目的として、経時的な近赤外スペクトルの変化を解析した。

硬化開始から完全硬化後（120 時間）までの接着剤の NIR スペクトルを Figure 1 に示す。1,610 nm（peak A）と 1,718 nm（peak B）のピーク強度比を観測したところ、約 18 時間の時点前後で変化の度合いが異なっていた。これは、約 18 時間までは急激に硬化反応が進み、接着層が完全に硬化するまでには 120 時間（5 日間）以上の長い時間が必要であることを示している。以上のことから、材料接合における接着剤の硬化過程を非破壊・非接触でモニタリングできることがわかった。

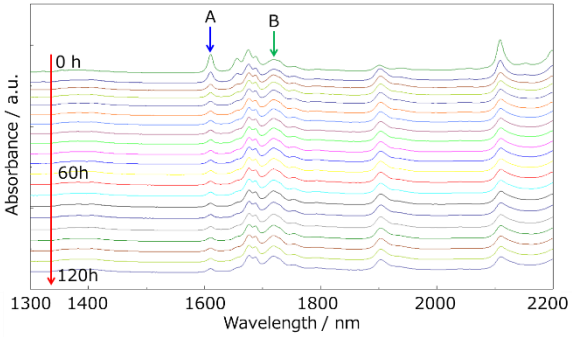


Figure 1. Changes of NIR spectra.

© The Chemical Society of Japan

アルカンに適用した離散原子指定法の挙動

（和歌山大システム工[1]・和歌山大院システム工[2]）○田中 一浩[1]・向井 徳[2]・山門 英雄[1,2]
Behavior of the PDrCA (Picking up Discrete reaction Center Atoms)-method applied to alkanes
([1]*Wakayama University*・[2]*Graduate School of Systems Engineering,Wakayama University*)
○Kazuhiro Tanaka,[1] Akira Mukai,[2] Hideo Yamakado[1,2]

The PDrCA (Picking up Discrete reaction Center Atoms)-method has been proposed for the purpose of applying the Scaled Hypersphere Search method by reducing the number of variables and the calculation time when searching for conformers of large molecules.

In this study, the PDrCA method using GRRM17 was applied to search for alkanes with LADD=5, and compared with LADDf-method search with LADD=5. PM3 calculation was used as the calculation method. When the number of selected atoms is three, the PDrCA-method exerted the same effect as the conventional LADDf-method searches for molecules up to C_5H_{12}, and found about 70% of EQs which were found in the conventional LADDf-method search in C_6H_{14}. In C_7H_{16}, the PDrCA-method found an EQ that was not found in the conventional LADDf-method searches.

Keywords: GRRM ; PDrCA ; alkanes ; ADDF ; Quantum chemistry calculation;

離散原子指定(PDrCA)法 [1]は原子数が多い系に対して配座異性体を探索する際に、変数の数を減らし超球面探索法 [2]を適用する(結果的に計算時間を削減する)ことを目的として提案された方法である。

本研究では GRRM17[3]上でアルカンに LADD=5 条件下で PDrCA 法を適用し、LADD=5 条件の限定探索と比較した。計算手法は PM3 を使用した。選択原子がある３箇所の場合、PDrCA 法は C_5H_{12} までの分子で従来の限定探索と同等の効果を発揮し、C_6H_{14} において従来の探索で発見される EQ の 7 割(≒27/36)を発見した(表 1 参照)。C_7H_{16} においては従来の限定探索では発見されなかった EQ(図 1 参照)が発見された。

表 1　PDrCA 法と従来型探索の比較

	従来の限定探索の発見EQ数	PDrCA探索の発見EQ数
CH_4	1	1
C_2H_6	1	1
C_3H_8	1	1
C_4H_{10}	3	3
C_5H_{12}	8	8
C_6H_{14}	36	27
C_7H_{16}	157	73

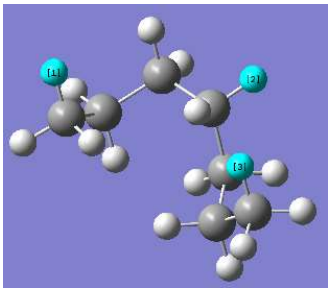


図 1　PDrCA 法でのみ発見された C_7H_{16} の EQ(水色が選択原子)

1) Y. Midoro, Y. Kodaya, T. Oki, A. Mukai, H. Yamakado, K. Ohno, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 826-827.
2) a) K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 277. b) S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2005**,109,5742. c) K. Ohno, S. Maeda *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 8933.
3) S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Sumiya, M. Takagi, K. Suzuki, M. Hatanaka, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, K. Ohno, GRRM17, see http://iqce.jp/GRRM/index_e.shtml (accessed date 3 March, 2020).

© The Chemical Society of Japan

Academic Program [Poster] | 23. CIP Poster | Poster

[P3-1vn] 23. CIP Poster

Wed. Mar 23, 2022 4:10 PM - 5:40 PM P3 (Online Meeting)

[P3-1vn-01] Analysis of Thermal Behavior and Optical Property of Cold Crystallization in Heat-storing Dye Molecules

○Akinori Honda[1], Nachi Ueno[1], Koki Fujiwara[1], Hirofumi Masuhara[1], Kazuo Miyamura[1] (1. Tokyo Univ. Sci.)

[P3-1vn-02] Long Term Hydrogen Production from an Aqueous Solution of Methanol Catalyzed by an Iridium Complex

○Kaito Kubota[1], Shohichi Furukawa[2], Han Wang[2], Haotong Gong[2], Ken-ichi Fujita[2] (1. Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University, 2. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University)

[P3-1vn-03] Sensitization of WO_3 photocatalyst for O_2 evolution to long-wavelength light by Cs and Rh-codoping

○Kenta Watanabe[1], Yugo Miseki[1], Kazuhiro Sayama[1] (1. Artificial Photosynthesis Research Team, Global Zero Emission Research Center (GZR), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

[P3-1vn-04] Development of Visible-light Responsible Photoelectrode for Controlling the Selectivity of O_2/HClO Production from Seawater under Solar-light Irradiation

○Sayuri Okunaka[1], Yugo Miseki[1], Kazuhiro Sayama[1] (1. AIST)

[P3-1vn-05] Energy devices using layered Mn oxides with transition metal complexes as substrate

○Makoto Itakura[1], Riku Okiguti[1], Akinobu Hnaya[1], Motoyuki Kamata[1], Hiroaki Uehara[1], Kazuaki Tomono[1] (1. Kantogakuin University)

[P3-1vn-06] Development of Sulfurized Polyacrylonitrile (SPAN) and Its Application to Lithium-Sulfur Batteries with High Gravimetric Energy Density

○Kenji Kakiage[1], Toru Yano[1] (1. ADEKA CORPORATION)

[P3-1vn-07] e-methanol production using renewable hydrogen and its application to F1 fuel production

○Kohtaro Hashimoto[1], Hiroshi Chishima[1] (1. Honda R&D Co. Ltd.)

[P3-1vn-08] Integration of Liquid-Liquid Biphasic Flow Alkylation and Continuous Crystallization based on Taylor Vortices

○Masahiro Hosoya[1], Masashi Tanaka[1], Atsushi Manaka[1], Shogo Nishijima[1], Naoki Tsuno[1] (1. Shionogi&Co.,Ltd.)

[P3-1vn-09] Development and Evaluation of Polymeric Materials for Low Environmental Impact Recycling of Platinum Group Metals

○Naoya Kaneko[1,2], Shun Yamazaki[1], Tatsuo Taniguchi[1], Takashi Karatsu[1], Ryuhei Motokawa[3], Tomoya Suzuki[2], Hirokazu Narita[2] (1. Grad. Sch. of Sci and Eng., Chiba Univ., 2. AIST, 3. JAEA)

[P3-1vn-10] Green Flow Chemistry: Stoichiometric Synthesis of Quaternary Ammonium Compounds Based On Microwave Flow

○Jun UEDA[1], Kohei SATO[1], Tetsuo NARUMI[1], Kazuhiro TAKEDA[1], Nobuyuki MASE[1] (1. Shizuoka Univ.)

©The Chemical Society of Japan

[P3-1vn-11] Metal-Free Arylation of Heteroatom Nucleophiles Using Highly Reactive Diaryliodonium Salt

○Kotaro Kikushima[1], Naoki Miyamoto[1], Aki Morita[1], Kohei Yamada[1], Elghareeb E. Elboray[1], Yasuyuki Kita[2], Toshifumi Dohi[1,2] (1. College of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan University, 2. Research Organization of Science and Technology, Ritsumeikan University)

[P3-1vn-12] Sustainable Organic Synthesis Using Sodium Dispersion in Place of Lithium

○Sobi Asako[1], Ikko Takahashi[1], Hirotaka Nakajima[2], Gen Tsubouchi[3], Yumiko Katayama[3], Yoshiaki Murakami[3], Laurean Ilies[1], Kazuhiko Takai[2] (1. RIKEN CSRS, 2. Grad. Sch. Nat. Sci. Tech., Okayama Univ., 3. KOBELCO ECO-Solutions Co., Ltd)

[P3-1vn-13] Direct synthesis of carbamic acid ester from low-concentration and low-purity of CO_2 equivalent to thermal power plant exhaust gas

○Hiroki Koizumi[1], Katsuhiko Takeuchi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Kazuhiko Sato[1], Masahito Uchida[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[2], Jun-Chul Choi[1] (1. National Institute of advanced industrial science and technology (AIST), 2. Tosoh Corporation)

[P3-1vn-14] Deracemization in a complex quaternary system with a second-order asymmetric transformation based on phase diagram studies

○Ryusei OKETANI[1,2], Francesco Marin[3], Paul Tinnemans[4], Marine Hoquante[2], Anne Laurent[3], Clément Brandel[2], Pascal Cardinael[2], Hugo Meekes[4], Elias Vlieg[4], Yves Geerts[3], Gérard Coquerel[2] (1. Osaka University, 2. Université de Rouen Normandie, 3. Université libre de Bruxelles, 4. Radboud University)

[P3-1vn-15] Green Flow Chemistry: Predicting Microwave Flow Outlet Temperature of Various Solvents Using Machine Learning

○Kaishi ISOBE[1], Kohei SATO[1], Tetsuo NARUMI[1], Kazuhiro TAKEDA[1], Nobuyuki MASE[1] (1. Shizuoka Univ.)

[P3-1vn-16] Investigation of initiation reactions and reaction intermediates of HFO-1123 disproportionation reaction initiated by the discharge using spectroscopic methods.

○Karin Domoto[1], Sae Fujita[1], Hikaru Murakami[2], Hirotaka Kitagawa, Takahiko Hashimoto[2], Yukio Nakano[1] (1. Tokyo Gakugei University, 2. Panasonic Corporation)

[P3-1vn-17] Development of a new photocatalytic system comprising two immiscible layers

○Yasuomi Yamazaki[1], Atsumi Hashiba[1], Mayu Nomura[1], Riku Maruyama[1], Taro Tsubomura[1] (1. Seikei University)

[P3-1vn-18] Fine Bubble Organic Chemistry: Development of Gas-Liquid Phase Reaction by Microporous Method

○Hiroto SAKURAI[1], Kohei SATO[1], Tetsuo NARUMI[1], Nobuyuki MASE[1] (1. Shizuoka Univ.)

[P3-1vn-19] Fine Bubble Organic Chemistry: Evaluation of Gas-Liquid Phase Reactions Featuring Spray Type FB Generator

○Koichi HAMAZOE[1], Kohei SATO[1], Tetsuo NARUMI[1], Nobuyuki MASE[1] (1. Shizuoka Univ.)

[P3-1vn-20] Hydrogen Production with Zeolite Electrolyte Membrane Electrolytic Cell in Pure Water

○Keigo Tashiro[1], Taisei Saito[1], Hiroshige Matsumoto[2], Shigeo Satokawa[1] (1. Seikei Univ., 2. Kyushu Univ.)

©The Chemical Society of Japan

[P3-1vn-21] Effect of cation for dehydrogenative coupling of formate salts forming oxalate dianion: from experimental and theoretical aspects

○Atsushi Tahara[1], Aska Mori[2], Shinji Kudo[2], Jun-ichiro Hayashi[2] （1. Tohoku Univ., 2. Kyushu Univ.）

[P3-1vn-22] Homogeneous Ir– Ni catalyst for hydrogen peroxide production from oxygen and formic acid

○Dachao Hong[1], Yoshihiro Shimoyama[1], Yoshihiro Kon[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)）

[P3-1vn-23] Methylamination of Alcohols Catalyzed by Iridium Complexes Bearing an N-Heterocyclic Carbene Ligand

○Nanase Yoshida[1], Jaeyoung Jeong[1], Ken-ichi Fujita[1] （1. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University）

[P3-1vn-24] Development of iron-typed layered double hydroxide catalyst for advanced degradation treatment of organic pollutants in water

○Kojiro Fuku[1], Masanobu Todoroki[1], Naoki Ikenaga[1] （1. Kansai Univ.）

[P3-1vn-25] Synthesis of Esters and Ethers by Switching of Catalytic Activity of Iridium Complexes

○Mitsuki Onoda[1], Ken-ichi Fujita[1] （1. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University）

[P3-1vn-26] Study on depolymerization of polyethylene terephthalate at ambient temperature

○Shinji Tanaka[1], Yumiko Nakajima[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

[P3-1vn-27] Complete decomposition of fluoropolymer ETFE using subcritical water with potassium permanganate

○Jin Hamaura[1], Hisao Hori[1] （1. Kanagawa University）

[P3-1vn-28] Hydrogen evolution reaction using composite electrodes of bamboo charcoal/CNT carbon-based mixed electrodeposited film and multilayered MnO_2 with $[Co(en)_3]$ as interlayer ion

○Riku Okiguchi[1], Mayumi Abe[1], Makoto Itakakura[1], Motoyuki Kamata[1], Kazuaki Tomono[1] （1. Kantogakuin University）

[P3-1vn-29] Fatty Acid Composition of Bryde's Whale Oil and Their Utilization

○Arihiro Iwata[1], Tomoki Ogawa[1], Mitsuhiro Kishimoto[2], Kouji Yoshida[3], Harushige Yoshida[3] （1. Yamaguchi Prefectural Industrial Technology Institute, 2. Shimonoseki City University, 3. Yoshida Sogo Techno Co., Ltd.）

[P3-1vn-30] Stabilization and properties of metal nanoparticles by amino talc-like clay

○Yamato Fujita[1] （1. The Univ. of Hiroshima）

©The Chemical Society of Japan

蓄熱性色素分子の冷結晶化における熱挙動と光物性の解析

（東理大理[1]）○本田 暁紀[1]・上野 那智[1]・藤原 功基[1]・増原 寛文[1]・宮村 一夫[1]
Analysis of Thermal Behavior and Optical Property of Cold Crystallization in Heat-storing Dye Molecules ([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Akinori Honda,[1] Nachi Ueno,[1] Koki Fujiwara,[1] Hirofumi Masuhara,[1] Kazuo Miyamura[1]

Cold crystallization is a heat storage phenomenon accompanied with supercooling, and is expected to be applied to reuse of waste heat. The thermal behavior of alkyl-derivatized diarylethene molecules was analyzed. Methyl and ethyl derivatives adopted the supercooled state in the cooling process. When the supercooled molecules were heated, the exothermic cold crystallization was observed. In addition, the relation between the thermal behavior and optical switching was investigated. The open-ring structure exhibited the better crystallinity, and the cold crystallized structure was found to be formed by the open-ring structure. When the orange supercooled liquid formed by close-ring structure was exposed to visible light (525 nm), the yellow crystals formed by the open-ring structure were cold crystallized. The results suggest that the cold crystallization can be induced by light irradiation, and the alkyl-derivatized diarylethene molecules are the photoresponsive thermal storage materials.
Keywords : Heat Storing; Cold Crystallization; Dye and Pigment; Thermal Analysis

冷結晶化は過冷却を伴う蓄熱現象であり、社会排熱の再利用法への応用が期待されている。液体状態の分子を冷却した際に結晶化が阻害されると、過冷却液体やガラス状態が生じる。その過冷却分子を再加熱した際に発熱を伴った結晶化が起こることがあり、そのような現象を冷結晶化と呼ぶ。冷結晶化は一般に、冷却時に一様な結晶構造を取りづらくガラス転移を起こしやすい高分子の分野で研究されてきた。一方で、分子量の小さい低分子の冷結晶化に近年注目が集まっている。低分子の冷結晶化は高分子よりも発現温度が低いため、社会排熱の大半を占める低温排熱の蓄熱に有利である。本研究では、可視光および UV 光によって分子構造が開環・閉環スイッチングするジアリールエテン分子に着目した。光照射によって分子の結晶性を変化させつつ熱分析を行うことで、冷結晶化と光物性の相関について調べた。

DSC 測定によって、メチル基もしくはエチル基を導入した分子が冷結晶化を発現することが判明した。粉末および単結晶 X 線構造解析により、開環状態の分子が結晶化していることが分かった。また、UV 光(365 nm)および可視光(525 nm)を照射して光スイッチングを起こしつつ熱分析を行った結果、閉環状態の分子は結晶性が悪いことが判明した。UV 光照射によって生じた橙色の液体(閉環状態)を冷結晶化温度に加熱しつつ可視光照射を行ったところ、黄色結晶(開環状態)の結晶化が起こった。ゆえに、光照射によって冷結晶化を誘起できることが示唆された。上記のように、新奇な光応答性蓄熱材料への応用が期待できる結果が得られた。

本研究は JSPS 科研費 JP21K14725、東京理科大学 若手・女性研究者助成金（若手枠）の助成を受けたものである。

© The Chemical Society of Japan

イリジウム錯体触媒によるメタノール水溶液からの長時間水素製造

(京大総合人間[1]・京大院人環[2]) ○久保田開人[1]・古川翔一[2]・王涵[2]・キョウコウツウ[2]・藤田健一[2]

Long Term Hydrogen Production from an Aqueous Solution of Methanol Catalyzed by an Iridium Complex ([1]*Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University*, [2] *Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*) ○ Kaito Kubota,[1] Shohichi Furukawa,[2] Han Wang,[2] Haotong Gong,[2] Ken-ichi Fujita[2]

Long term hydrogen production by dehydrogenation of an aqueous solution of methanol catalyzed by an iridium complex bearing a functional bipyridonate ligand has been achieved. The aqueous solution of methanol was continuously added to the aqueous solution containing the iridium catalyst and base under reflux conditions at a rate that the aqueous solution of methanol was consumed, accomplishing long-term hydrogen production.

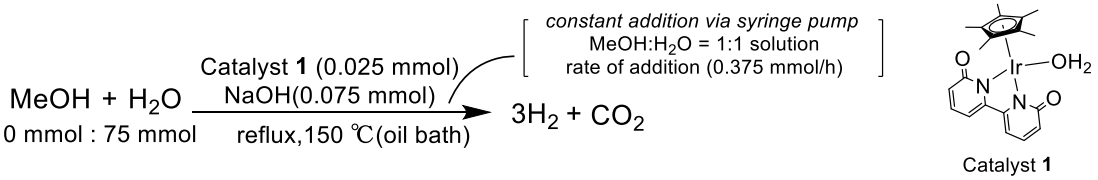
Keywords : Iridium Catalyst; Hydrogen; Methanol; Functional Ligand

水素は、(1) 重量あたりのエネルギー密度が大きい、(2) 電気エネルギーに容易に変換できる、(3) エネルギーに変換する際に副生成物が水のみであるという特徴を有し、脱炭素社会への移行を目指すために欠かせない理想的なエネルギー源である。しかし、水素製造のためのさまざまな手段を提供する必要があることに加え、水素の貯蔵や運搬に際しては安全・安心に配慮した新しい技術を開発することが求められている。

近年、常温で液体の有機分子を水素キャリアとして用い、必要時にその脱水素化反応を行って水素を製造するという考え方が注目されている。

当研究室では機能性配位子を有するイリジウム錯体触媒を開発し、アルコールや環式アミンの脱水素化反応を報告してきた。機能性ビピリドナート配位子を有する触媒はメタノールの脱水素化反応に高い活性を示し、基質の連続添加により 150 時間の連続水素製造に成功した[1)]。

本研究では上記の成果をもとに、ビピリドナート系機能性配位子を有するイリジウム錯体触媒 **1** を用いたメタノール水溶液の脱水素化反応により長時間の水素製造を達成した。具体的には、イリジウム錯体触媒と塩基を添加した水溶液に対し、還流条件下でメタノール水溶液を消費される速度に合わせ連続添加することで長時間にわたる水素製造が可能となった。



1) K. Fujita, R. Kawahara, T. Aikawa, R. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2015**, *54*, 9057.

© The Chemical Society of Japan

Cs,Rh 共ドーピングによる WO_3 酸素生成光触媒の長波長応答化

（産総研）○渡邊 健太・三石 雄悟・佐山 和弘

Sensitization of WO_3 photocatalyst for O_2 evolution to long-wavelength light by Cs and Rh-codoping (*Artificial Photosynthesis Research Team, Global Zero Emission Research Center (GZR), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Kenta Watanabe, Yugo Miseki, Kazuhiro Sayama

Hydrogen production by solar water splitting using photocatalysts has been paid attention. A photocatalyst should respond to visible light in a wide wavelength range from the viewpoint of efficient utilization of sunlight. WO_3 is one of the representative visible-light-driven photocatalysts for O_2 evolution. However, the WO_3 responds up to just 450 nm. Rh-doping is one of the effective methods to expand a responsive wavelength of a photocatalyst. Therefore, we tried sensitization of the WO_3 to longer wavelength light than 450 nm by Rh-doping. Cs, which is effective for surface modification of the WO_3, was codoped with Rh into the WO_3.

While non-, Cs-, and Rh-doped WO_3 hardly showed photocatalytic activities for O_2 evolution from an aqueous $Fe(ClO_4)_3$ solution under irradiation of light with longer wavelength than 500 nm, Cs and Rh-codoped WO_3 produced O_2. The Cs and Rh-codoped WO_3 responded to visible light up to 600 nm. Moreover, the Cs and Rh-codoped WO_3 was successfully applied to Z-schematic water splitting under visible light irradiation by combination with Ru-loaded $SrTiO_3$ doped with Rh of a H_2-evolving photocatalyst and an $Fe^{3+/2+}$ redox mediator.

Keywords : Metal Oxide; Visible Light; Cs-modification; Rh-doping; Z-schematic Water Splitting

光触媒を用いたソーラー水分解による水素製造が注目を集めている．太陽光有効利用の観点から，光触媒には広い波長範囲の可視光に応答することが求められている．WO_3 は，代表的な可視光応答性酸素生成光触媒の 1 つである [1]．しかし，本光触媒は 450 nm までの光にしか応答できない．そこで，長波長応答化に効果的な Rh[2–4] と WO_3 の表面処理に効果的な Cs[5,6] の共ドーピングを試みた．

未ドープ，Cs ドープ，Rh ドープした WO_3 は，500 nm 以上の光照射下における過塩素酸鉄水溶液からの酸素生成に活性を示さなかった．これに対して，Cs,Rh 共ドープした WO_3 は，酸素生成に活性を示した．この Cs,Rh 共ドープ WO_3 は，600 nm までの可視光に応答した．また，Ru 担持 Rh ドープ $SrTiO_3$ および $Fe^{3+/2+}$ レドックスメディエーターと組み合わせることで，本光触媒を Z スキーム型可視光水分解に適用することにも成功した．

1) R. Abe, J. Tang, *et al.*, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5201.
2) R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8992.
3) R. Niishiro, R. Konta, H. Kato, W.-J. Chun, K. Asakura, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17420.
4) A. Kudo, *et al.*, *Faraday Discuss.* **2019**, *215*, 313.
5) Y. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara, K. Sayama, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1196.
6) Y. Miseki, K. Sayama, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 8308.

© The Chemical Society of Japan

太陽光照射下における海水からの酸素および次亜塩素酸の選択生成を可能とする可視光応答型光電極の開発

（産総研）○奥中 さゆり・三石 雄悟・佐山 和弘

Development of Visible-light Responsible Photoelectrode for Controlling the Selectivity of O_2/HClO Production from Seawater under Solar-light Irradiation (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Sayuri Okunaka, Yugo Miseki, Kazuhiro Sayama

Photoelectrochemical simultaneous production of H_2, and O_2 or hypochlorous acid (HClO) from seawater using a semiconductor photoelectrode under solar-light irradiation is one of the breakthrough technologies for sustainable energy conversion process. However, the selectivity of oxidative O_2/HClO production over the photoanode in the electrolyte containing chloride ions are still uncontrollable. Here, we showed that loading metal oxide such as MnO_x or CoO_x *via* spin-coating onto a photoelectrode, effectively controlled the O_2/HClO production from the electrolyte containing chloride ions under solar-light irradiation. Furthermore, controlling the loading conditions enabled us to prepare the photoelectrode that produce O_2 or HClO with almost 100% selectivity, along with maintaining the photoelectrochemical performance.
Keywords : Solar-light; Selective oxidation; Photoelectrode; Seawater

光電極を用いた太陽光エネルギー変換による水素製造や有用化成品製造は、再生可能エネルギーなどの観点から近年盛んに研究されている。実用化に向け、水分解による水素製造を地球上に豊富に存在する海水を用いて実現できれば、システムの低コスト化が期待できる。しかし、海水に代表される塩化ナトリウム（NaCl）水溶液には塩化物イオン（Cl^-）が含まれ、これを電解液に用いた場合、アノード側で O_2 生成と次亜塩素酸（HClO）生成が競争して起こる [1]。HClO は、殺菌・消毒などに用いられる高付加価値な物質である一方で、大規模水電解水素製造システムにおいては劣化を促進する物質であるため、目的用途に合わせて $HClO/O_2$ 生成の選択性を制御可能な電極材料を開発することが必要である。今回、我々は、光電極として、高効率可視光吸収能と電荷分離能を併せ持つことで優れた光アノード特性を示す $BiVO_4/WO_3$ 積層型光電極を用い、その表面に金属酸化物（MO_x, M = Mn, Co, Ni, Fe など）を修飾することで、光照射下、人工海水などの Cl^-含有電解液中での水電解反応における O_2 および HClO 生成の選択性への影響や、光アノード特性へ及ぼす影響について検討した。

実際、光電極表面に、金属前駆体溶液をスピンコート法で塗布後焼成するという簡単な工程で MnO_x または CoO_x を修飾すると、人工海水や NaCl 水溶液中における光電解反応による O_2/HClO 生成の選択性を制御できることを初めて見出した。特に、MnO_x を修飾することで、幅広い電解条件下での選択的 O_2 生成、CoO_x を修飾することで、海水と同等の希薄な NaCl 水溶液中での選択的 HClO 生成を実現した。さらに、電極作製時の焼成条件を最適化することで、光アノード特性を維持したまま、選択性制御可能な光電極の開発に成功した。

1) S. Iguchi, Y. Miseki and K. Sayama, *Sustainable Enagy Fuels*, **2018**, *2*, 155–162.

© The Chemical Society of Japan

遷移金属錯体を有する層状 Mn 酸化物を極板とするエネルギーデバイス

（関東学院理工）○板倉 誠・花谷 明信・鎌田 素之・植原 弘明・友野 和哲
Energy devices using layered Mn oxides with transition metal complexes as substrate
(*College of Science and Engineering, Kanto-Gakuin University*) ○Makoto Itakura, Ituou Ou, Kei Hasegawa, Motoyuki Kamata, Hiroaki Uehara, Kazuaki Tomono

Birnessite-type layered manganese oxides (MnO_2) were electrodeposited in $MnSO_4$ solution containing the metal complex or the ionic lipid. The deposited films were characterized using XRD, SEM-EDS, FTIR techniques. These analyses indicated that the obtained MnO_2 films were alternately intercalated with those cations. The electrical capacitance was measured using the prepared layered MnO2 thin films.
Keywords : Layered MnO2, Metal complex, ionic lipid, electrodeposition, thin-film, substrate

バーネサイト型 MnO_2 層間内に酸化還元活性な金属錯体をワンステップで作製する手法を見出し，電気化学特性が向上することを明らかにした[1) 2)]。一方，電気化学特性に寄与している金属錯体が電解質イオンに置換されてしまう課題がある。上層に脂質を含む MnO_2 層を被膜することで金属錯体の脱離抑制に関する解決を試みた。また，金属錯体特有の光応答性によるキャパシタンス向上についても検討した。

Fig には脂質@MnO_2/Co2@MnO_2 薄膜の光照射と脂質層のふたつの有無におけるサイクリックボルタンメトリー（CV）結果を示す。全ての膜においてキャパシタ特有の矩形の応答を確認した。脂質層と光照射がある条件(a)は初期キャパシタンス値が 757.9F/g と大きく，光照射がない条件(b)と比較しても矩形の応答も大きくキャパシタンス値は約 1.7 倍向上することがわかった。また，脂質層がある条件(a) (b)と脂質層がない条件(c)を比較すると矩形の応答は高い安定性を示し，脂質層を含む MnO_2 層を上層に被膜することで金属錯体の脱離抑制が可能だとわかった。

(1) K. Tomsoono, *et al., ECS trans*., 50(52), pp. 135-142 (2013).
(2) (2) K. Tomono, *et al., Bull, Institu, Sci. Tech.,* 46, pp. 33-38 (2018).

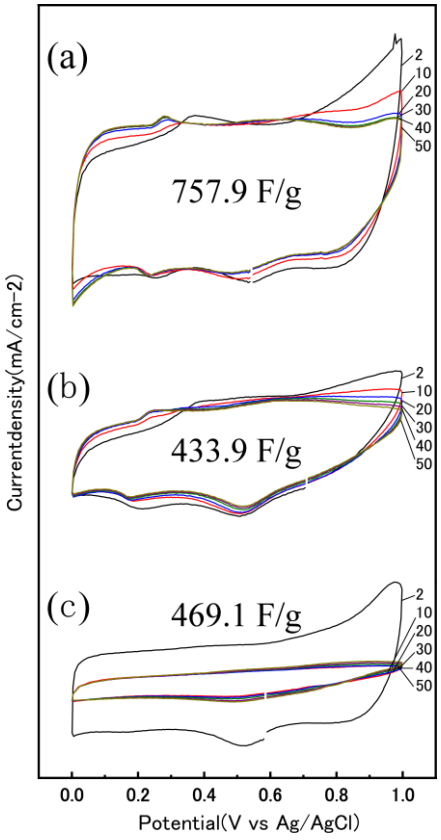


Fig. CVs of the Currentdensity Lipid@MnO_2/Co2@MnO_2 films as a function of the cycle number; (a) Light ON; lipid@MnO_2/Co2@MnO_2 and (b) Light OFF; Lipid@MnO_2/Co2@MnO_2, (c) Light ON: Co2@MnO_2.

© The Chemical Society of Japan

硫黄変性ポリアクリロニトリル「SPAN」の開発とリチウム - 硫黄二次電池の軽量化

（株式会社 ADEKA）〇撹上 健二・矢野 亨
Development of Sulfurized Polyacrylonitrile (SPAN) and Its Application to Lithium-Sulfur Batteries with High Gravimetric Energy Density (*ADEKA Corporation*) 〇Kenji Kakiage, Toru Yano

We have developed sulfur-based cathode active materials for next generation lithium-sulfur (Li-S) batteries. In this meeting, we report on the performance of Li-S cells using our SPAN (sulfurized polyacrylonitrile) cathodes and Li-metal anodes. The cells were superior to other sulfur-based cathode cells in properties of the chg./dischg. cycle-life and others. Furthermore, we constructed a light Li-S pouch cell with high gravimetric energy density of 500 Wh/kg by using a high capacity SPAN cathode.
Keywords : Lithium-Sulfur Battery; Long Life; High Energy Density; Polyacrylonitrile; SPAN

高容量かつメタルフリーで資源的制約の少ない硫黄系正極活物質を用いるリチウム - 硫黄二次電池（Li-S 電池）は、SDGs 達成のキーとなる次世代電池の 1 つとして期待されている。硫黄変性ポリアクリロニトリル（sulfurized polyacrylonitrile : SPAN）は、Li-S 電池の高性能化を実現する正極活物質として注目されており、我々は SPAN の量産化検討を行っている [1-3]。

SPAN（硫黄含有量 : 38 wt%）を kg スケールで合成し、水系塗工にて SPAN 正極を作製した。SPAN 正極・Li 金属負極・カーボネート系電解液から構成される Li-S コインセルは、0.5C-rate, 30 ºC での充放電サイクル試験において、500 サイクル後も容量維持率は 100%であり、長寿命な Li-S 電池を実現できる可能性を示した。

つぎに、Li-S 電池の軽量化を目的として、硫黄含有量を 48 wt%に増大させた高容量型 SPAN を合成した。Figure 1 に 0.1C-rate, 30 ºC における充放電サイクル特性を示す。硫黄含有量の増大により、SPAN 容量が 550 mAh/g から 685 mAh/g に向上した。そして、高容量型 SPAN と三次元のアルミ集電体を組み合わせた高容量正極を作製し、軽量 Li-S パウチセルを試作した結果、現行電池の約 2 倍となる重量エネルギー密度 500 Wh/kg の実証に成功した。

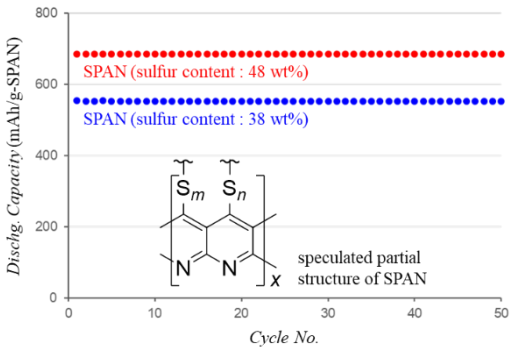


Figure 1. Cycle performance (0.1C-rate, 30 ºC) of the CR2032 coin-type cells with SPAN cathodes / Li-metal anode.

1) 株式会社 ADEKA, プレスリリース（2018 年 12 月 17 日）. 2) 撹上健二, 月刊 JETI, 2019 年 4 月号（Vol. 67, No. 4）, 52-55 （2019）. 3) 撹上健二, 月刊車載テクノロジー, 2019 年 7 月号（Vol. 6, No. 10）, 42-44 （2019）.

© The Chemical Society of Japan

再生可能水素を用いたメタノール製造と F1 燃料製造への適用

（(株）本田技術研究所 [1]）○橋本　公太郎 [1]・千嶋　啓之 [1]

e-methanol production using renewable hydrogen and its application to F1 fuel production

([1]*Honda R&D Co. Ltd*) ○Kohtaro Hashimoto[1], Hiroshi Chishima[1]

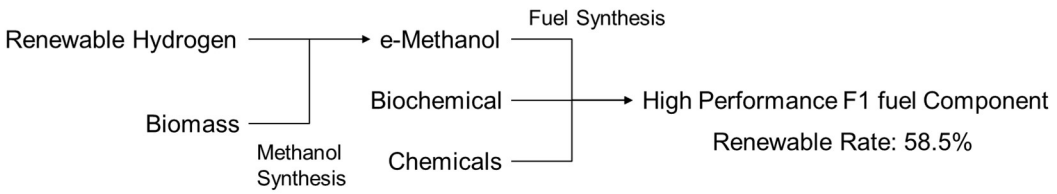
The e-fuel, which is produced from hydrogen using renewable electricity, is expected to become widespread as a carbon-neutral fuel. The purpose of this study is to promote e-fuel. In this study, the main component of F1 fuel was tried to become renewable. At first, e-methanol was produce from renewable hydrogen. Renewable hydrogen was supplied by the Fukushima Renewable Energy Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Biomass was used as a carbon source. Biomass Energy Co., Ltd. (currently Binex Inc.) gasified the biomass and then mixed it with renewable hydrogen to produce e-methanol.

The e-methanol was used for production of the high performance components of the F1 fuel, which has been used since the 2019 F1 Japan Grand Prix. In addition to e-methanol, biochemical produced from second-generation biomass and chemicals were used to produce this high-performance component. As a result, this high-performance component was composed of 58.5% of renewable carbon. The F1 fuel mixed with this component was used for in the 2021 Saudi Arabia GP and Abu Dhabi GP for Honda's power unit.

Keywords : Methanol; Hydrogen; Renewable Fuel; Formula 1; Gasoline

再生可能電力から製造される水素を用いて製造される e-fuel は，カーボンニュートラル燃料として普及が期待されている．そこで，本研究は，e-fuel の普及を目的として，F1 燃料の主成分の再生可能化を行った．まず再生可能水素を用いて e-メタノールを製造した．再生可能水素は産業技術総合研究所 福島再生可能エネルギー研究所から供給を受けた．炭素源としてバイオマスを利用した．バイオマスエナジー（株）（現・バイネックス（株））にて，バイオマスをガス化後，再生可能水素を混合し，e-メタノールを製造した．

製造した e-メタノールは 2019 年の F1 日本 GP から使用されている，F1 燃料の高性能成分の製造に使用した．高性能成分の製造には，e-メタノールの他に，第二世代バイオマスから製造した化学品と，通常の化学品も利用した．この結果，本高性能成分の 58.5%の再生可能化を実現した．この成分を混合した燃料は，2021 年の Saudi Arabia GP および Abu Dhabi GP で Honda のパワーユニットに使用された．



謝辞：本研究で使用した再生可能水素は産業技術研究所 福島再生可能エネルギー研究所から供給を受けた．ここに感謝の意を表する．

© The Chemical Society of Japan

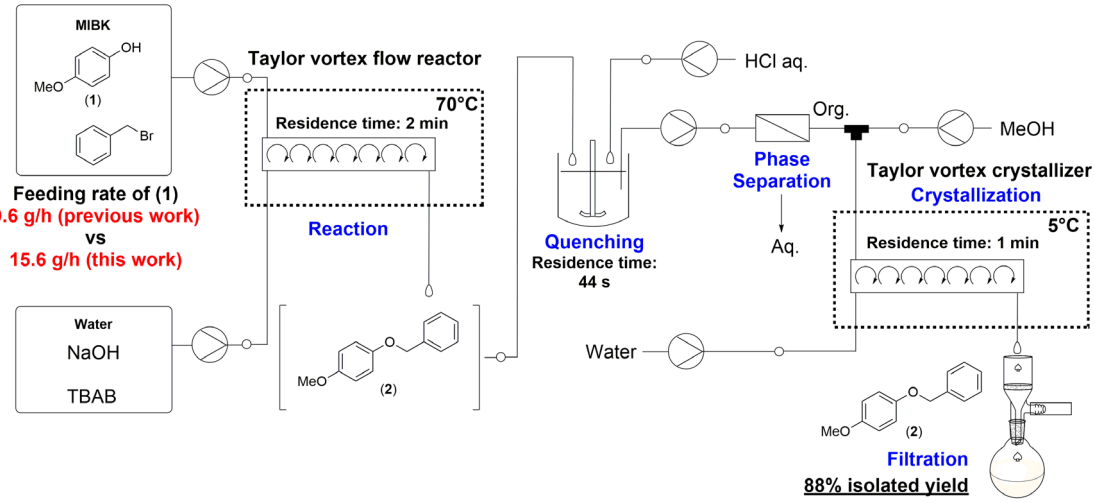
Integration of Liquid-Liquid Biphasic Flow Alkylation and Continuous Crystallization based on Taylor Vortices

([1]*Shionogi&Co.,Ltd.*) ○Masahiro Hosoya,[1] Masashi Tanaka,[1] Atsushi Manaka,[1] Shogo Nishijima,[1] Naoki Tsuno[1]

Keywords: Biphasic Flow Alkylation; Continuous Crystallization; Integrated System; Taylor Vortices

Alkylation under Liquid-liquid biphasic conditions is an attractive synthetic method to avoid the use of hazardous amide solvents and organic bases. However, the heterogeneous reaction system has a drawback to scale-up from the aspect of the mixing efficiency. To overcome this drawback, our previous work has established the methodology for liquid-liquid biphasic flow alkylation using Taylor vortex flow reactor, which is scalable with the high mixing efficiency.[1)] In this presentation, we report the optimization of reaction conditions to improve the productivity of this continuous flow reaction system. Under the optimized conditions, the throughput increased more than twentyfold, and a long-run experiment (4 h) ensured its robustness.

To realize fully continuous manufacturing, we subsequently integrated liquid-liquid biphasic flow alkylation, phase separation, continuous crystallization and filtration. The integrated system avoided the exposure to benzyl bromide with tearing property because of the closed system and successfully provided the alkylated product continuously from the solution of starting material using Taylor vortex flow reactors. Furthermore, the total residence under this integrated system was shortened to less than 5 min, which will contribute to the rapid supply of desired products.



1) M. Hosoya, A. Manaka, S. Nishijima, N. Tsuno, *Asian. J. Org. Chem*. **2021**, *10*, 1414.

© The Chemical Society of Japan

白金族金属の低環境負荷リサイクルを目的とした高分子材料の開発と評価

（千葉大融合理工[1]・産総研[2]・原研[3]）○金子 直矢[1,2]・山﨑 駿[1]・谷口 竜王[1]・唐津 孝[1]・元川 竜平[3]・鈴木 智也[2]・成田 弘一[2]

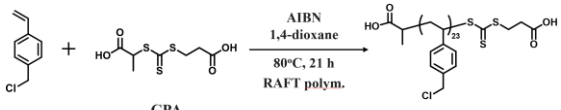
Development and Evaluation of Polymeric Materials for Low Environmental Impact Recycling of Platinum Group Metals ([1] *Grad. Sch. of Sci and Eng., Chiba Univ.*, [2]*AIST*, [3]*JAEA*)

○Naoya Kaneko[1,2], Shun Yamazaki[1], Tatsuo Taniguchi[1], Takashi Karatsu[1], Ryuhei Motokawa[3], , Tomoya Suzuki[2], Hirokazu Narita[2]

The demand for platinum group metals, which have been increasing in recent years due to their use as catalysts for automobile exhaust gas purification, does not exist naturally in Japan, and recycling is needed to ensure a stable supply. However, the conventional extraction methods have the problem of high environmental impact. In this study, reactive polymers were synthesized by RAFT polymerization to introduce ligands that can selectively adsorb platinum group metals in order to establish a separation and recovery method with less environmental impact. Three types of ligands (AG, Cys, and GTU) were introduced into the reactive polymer, and their selectivities to PGMs (Pd, Pt, and Rh) were compared. The polymers synthesized in this study showed high selectivity and adsorption capacity toward Pd and other platinum group metals.

Keywords : Platinum Group Metals, Resource Circulation, Reactive Polymer, RAFT Polymerization

自動車排ガス浄化用触媒などに利用され近年需要の高まる白金族金属は、日本国内で天然では存在せず安定的な供給のためにリサイクルが必要とされている。しかしながら，既存の抽出法では環境負荷が大きいという問題を抱えている。本研究では，環境負荷の少ない分離回収法を確立することを目的として，白金族金属に選択的に吸着する配位子を導入することのできる反応性高分子を RAFT 重合により合成した。この反応性高分子に 3 種類の配位子（AG, Cys, GTU）を導入し，PGMs（Pd, Pt, Rh）への選択性を比較した。本研究で合成したこれらの高分子は，Pd をはじめとする白金族金属に対して高い選択性と吸着能を示すことが明らかになった。



Scheme 1. The synthesis procedure for reactive polymer ($PCMS_{23}$-CPA).

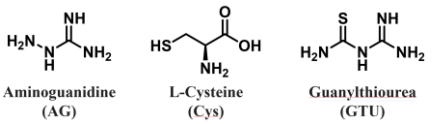


Figure 1. 3 Types of ligands introduced to $PCMS_{23}$-CPA.

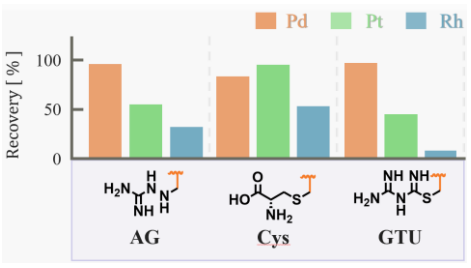


Figure 2. Comparison of recoveries for each of the three polymers.

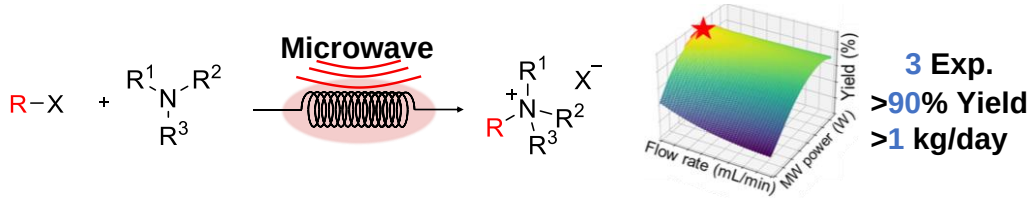
© The Chemical Society of Japan

グリーンフロー化学：４級アンモニウム化合物の化学量論的マイクロ波フロー合成

（静岡大工）○上田 潤・佐藤 浩平・鳴海 哲夫・武田 和宏・間瀬 暢之
Green Flow Chemistry: Stoichiometric Synthesis of Quaternary Ammonium Compounds Based on Microwave Flow (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*)
○Jun Ueda, Kohei Sato, Tetsuo Narumi, Kazuhiro Takeda, Mase Nobuyuki

Quaternary ammonium compounds (QACs) are broadly used valuable compounds as surfactants and ionic liquids. Although the conventional access to QACs depends on reaction conditions with high temperature (~150°C) and long reaction time (~several days), the microwave-mediated reaction has been reported to efficiently accelerate the reaction within a few minutes. However, the batch-type microwave heating method cannot satisfy the requirement of continuous and scale-up production. We have studied a flow-type microwave system applicable to scale-up and continuous production, to overcome the problematic batch-type microwave heating. In this study, the microwave-assisted flow method was utilized for the synthesis of QACs by employing the developed optimization method for the flow reaction conditions leading to short-time, scale-up, and continuous synthesis of QACs. *N*-methylimidazole, pyridine, and 1-iodobutane were reacted stoichiometrically. A machine learning algorithm was used to create a response surface based on the data from three experiments, and a maximum yield of 99% and productivity of 3.6 kg/day were obtained.
Keywords : Flow Chemistry; Quaternary Ammonium Compounds (QACs); Reaction Condition Optimization; Green Manufacturing; Microwave

4 級アンモニウム化合物（QACs）は、界面活性剤やイオン性液体などの様々な用途で利用される有用化合物群である。QACs 合成法の主流はバッチ方式による高温（～200℃）かつ長時間（～数日間）の反応であったが、マイクロ波加熱を利用することで、短時間で合成できることが報告されてきた [1]。所属研究室では、バッチ型マイクロ波加熱で問題となるスケールアップや連続生産への適用を可能とするフロー型マイクロ波装置の開発と利活用を進めてきた [2]。本研究では、QACs 合成にマイクロ波フロー法を適用し、これまでに開発してきたフロー反応条件最適化を組み合わせることで、QACs の短時間・スケールアップ・連続合成に取り組んだ。その結果、*N*-メチルイミダゾールとピリジンの各含窒素化合物と 1-ヨードブタンとの化学量論反応において、わずか 3 実験のデータを用いて、機械学習アルゴリズムによる応答曲面を作成することで予測最適反応条件を特定し、実際に最大収率 99%、生産性 3.6 kg/day（計算値）を達成した。



1) M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Green Chem.* **2003**, *5*, 181.
2) N. mase, N. *et al.*, *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 77.

© The Chemical Society of Japan

高反応性ジアリールヨードニウム塩を用いるヘテロ原子求核剤のメタルフリーアリール化

（立命館大薬[1]・立命館大総研[2]）○菊嶌孝太郎[1]・宮本直樹[1]・森田亜希[1]・山田航平[1]・Elghareeb E. Elboray[1]・北泰行[2]・土肥寿文[1,2]

Metal-Free Arylation of Heteroatom Nucleophiles Using Highly Reactive Diaryliodonium Salt

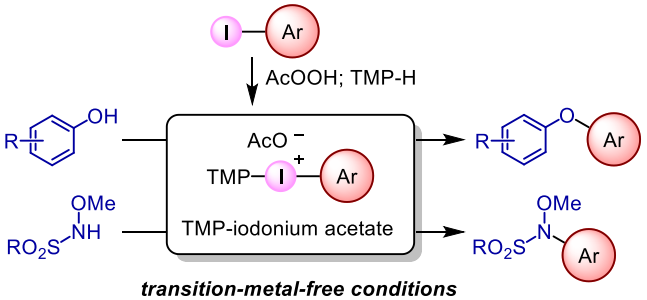
([1]*College of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan University*, [2]*Research Organization of Science and Technology, Ritsumeikan University*) ○Kotaro Kikushima,[1] Naoki Miyamoto,[1] Aki Morita,[1] Kohei Yamada,[1] Elghareeb E. Elboray,[1] Yasuyuki Kita,[2] Toshifumi Dohi[1,2]

TMP-iodonium salts (Ar(TMP)I$^+$X$^-$, TMP = trimethoxyphenyl) are attractive arylation agent inducing the unified selective arylation, wherein TMP group serves as a dummy ligand and the bond formation thus occurs with the other aryl group. Our group has reported the metal-free *O*-arylation of carboxylic acids affording the corresponding aryl esters.[1)] Herein, we describe the reaction of TMP-iodonium(III) salt with various heteroatom nucleophiles to afford the corresponding aryl compounds, such as diaryl ethers and aniline derivatives.

Keywords : Hypervalent Iodine; Aryl Derivatives; Metal-Free; Phenol; Aniline

ジアリールヨードニウム塩は種々の求核剤に対するメタルフリーアリール化を可能とするため、有用なアリール化剤である。一方のアリール基をトリメトキシフェニル（TMP）基とした TMP ヨードニウム塩（Ar(TMP)I$^+$X$^-$）は、TMP 基がダミーリガンドとして作用し、もう一方のアリール基が選択的に結合を形成する。当研究室ではこれまでに、種々のカルボン酸のメタルフリー*O*－アリール化反応について報告している[1)]。本発表では、高反応性ジアリールヨードニウム塩を用いるフェノールおよびアミドのアリール化反応について報告する。

ヨードアレーンと過酢酸およびトリメトキシベンゼンから容易に合成可能な TMP－ヨードニウムアセタート（Ar(TMP)I$^+$ AcO$^-$）[2)]を用い、フェノールの *O*－アリール化を行ったところ、対応するジアリールエーテルが高収率で得られた。TMP 基とアセタートリガンドが協働的に作用し、従来法を凌ぐ高い反応性をもたらしていると考えている。またスルホンアミドをはじめとする種々のアミン誘導体にも有効であり、対応する *N*－アリール化生成物が得られた。



1) T. Dohi, D. Koseki, K. Sumida, K. Okada, S. Mizuno, A. Kato, K. Morimoto, Y. Kita, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3503.
2) H. China, D. Koseki, K. Samura, K. Kikushima, Y. In, T. Dohi, *Data Brief* **2019**, *25*, 104063.

© The Chemical Society of Japan

リチウム代替としての金属ナトリウム分散体を用いるサステイナブル有機合成

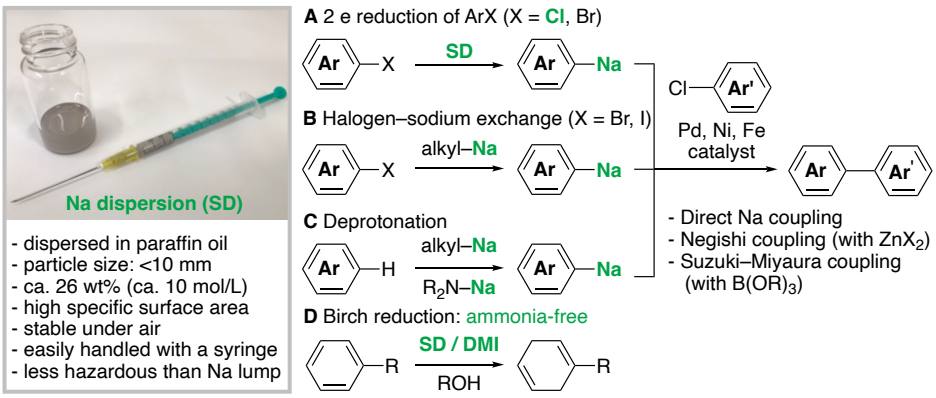
(理研 CSRS[1]・岡山大院自然[2]・神鋼環境ソリューション[3]) ○浅子壮美[1]・高橋一光[1]・中島啓貴[2]・坪内源[3]・片山裕美子[3]・村上吉明[3]・イリエシュ ラウレアン[1]・髙井和彦[2]

Sustainable Organic Synthesis Using Sodium Dispersion in Place of Lithium ([1]*RIKEN Center for Sustainable Resource Science,* [2]*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,* [3]*KOBELCO ECO-Solutions Co., Ltd*) ○Sobi Asako,[1] Ikko Takahashi,[1] Hirotaka Nakajima,[2] Gen Tsubouchi,[3] Yumiko Katayama,[3] Yoshiaki Murakami,[3] Laurean Ilies,[1] Kazuhiko Takai[2]

Organolithium chemistry has played a dominant role in organic synthesis over the last century. However, lithium is a non-abundant and unevenly distributed resource and its price is increasing. To find sustainable alternatives to lithium, we have been exploring organosodium chemistry using sodium dispersion (SD). We report herein the preparation of organosodium compounds, many of which were previously inaccessible, their applications to cross-coupling reactions, ammonia-free Birch reduction under mild conditions, and heat of reaction measurement for some reactions using SD.

Keywords : Sodium; Dispersion; Organosodium; Cross-Coupling; Birch Reduction

多用途に利用される有機リチウムは現代有機化学に必要不可欠であるが、リチウムは希少資源であり資源偏在や価格高騰のリスクを抱える。我々は、資源豊富な金属ナトリウムの分散体 (SD)[1] の利用を鍵とする有機ナトリウム化学の開拓を通して、リチウムを必要としないさまざまな有機合成を展開できることを示してきた。本発表では、SD の性質・取扱法、有機ナトリウムの調製法[2,3,4]、クロスカップリング反応への利用[2,3]、アンモニアフリーBirch 還元[5]、各種反応熱測定について紹介する。



References: 1) De, P. B.; Asako, S.; Ilies, L. *Synthesis* **2021**, *53*, 3180. 2) Asako, S.; Nakajima, H.; Takai, K. *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 297. 3) Asako, S.; Takahashi, I.; Nakajima, H.; Ilies, L.; Takai, K. *Commun. Chem.* **2021**, *4*, 76. 4) Asako, S.; Kodera, M.; Nakajima, H.; Takai, K. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 3120. 5) Asako, S.; Takahashi, I.; Kurogi, T.; Murakami, Y.; Ilies, L.; Takai, K. *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 38.

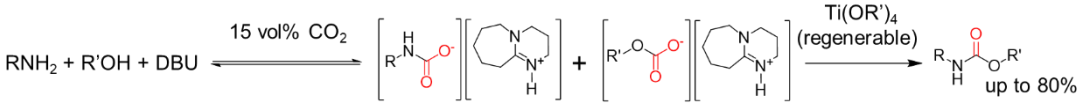
© The Chemical Society of Japan

火力発電所排気ガス相当の低濃度・低純度 CO_2 を直接利用したカルバミン酸エステルの合成

(産総研[1]・東ソー(株)[2]) ○小泉 博基[1]・竹内 勝彦[1]・松本 和弘[1]・深谷 訓久[1]・佐藤 一彦[1]・内田 雅人[2]・松本 清児[2]・羽村 敏[2]・崔 準哲[1]
Direct synthesis of carbamic acid ester from low-concentration and low-purity of CO_2 equivalent to thermal power plant exhaust gas ([1]*AIST*, [2]*Tosoh Corporation*) ○ Hiroki Koizumi,[1] Katsuhiko Takeuchi,[1] Kazuhiro Matsumoto,[1] Norihisa Fukaya,[1] Kazuhiko Sato,[1] Masahito Uchida,[2] Seiji Matsumoto,[2] Satoshi Hamura,[2] Jun-Chul Choi[1]

To achieve large scale reduction of CO_2 emissions, it is required to directly utilize low concentration of CO_2 in the thermal power plant exhaust gas for core chemicals synthesis. Carbamic acid esters are known as intermediate raw materials for isocyanates, one of the core chemical products, and environmentally friendly synthesis methods using CO_2 as a raw material have been widely studied. However, these previously reported synthesis methods require to use high purity and high pressure CO_2. In this study, we designed direct synthesis of carbamic acid esters from low purity and low concentration of CO_2 equivalent to exhaust gas of thermal power plant using two types of CO_2 capture mechanism combining DBU with amine and alcohol, respectively. As a result, various carbamic acid esters were obtained in up to 80% isolated yield from the reaction of Ti(IV) tetraalkoxide, a recyclable agent, with carbamic acid salt and alkyl carbonate salt, both of which were synthesized by bubbling of simulated exhaust gas containing 15 vol% CO_2 into the mixture of DBU, amine, and alcohol.
Keywords : CCU; Low Concentration of CO_2; Synthesis of Core Chemicals; Thermal Power Plant Exhaust Gas

CO_2 排出の大規模な削減を達成するため、火力発電所排気ガス中の CO_2 を直接的に利用し、基幹化成品へと変換する技術が求められている。カルバミン酸エステルは基幹化成品の一つであるイソシアネートの中間原料として知られており、CO_2 を原料とした環境調和型合成法が広く研究されている。しかし、これらの既存の反応では、高純度・高圧 CO_2 の利用が必要であり、低濃度 CO_2 を直接利用した例は報告されていない[1]。本研究では、有機強塩基である DBU とアミン、アルコールをそれぞれ組み合わせた 2 種類の CO_2 捕集機構を利用することで、カルバミン酸エステルを火力発電所排気ガスに相当する低濃度・低純度な CO_2 から直接的に合成する手法の開発に取り組んだ。その結果、15 vol%の CO_2 を含む模擬排気ガスを DBU、アミン、アルコール混合溶液にバブリングすることで合成したカルバミン酸塩およびアルキル炭酸塩に対して、再生可能な反応剤である Ti(IV)テトラアルコキシドを作用させることで、種々のカルバミン酸エステルを最大単離収率 80%で得ることに成功した。



謝辞：この成果は「NEDO 先導研究プログラム／未踏チャレンジ 2050」による委託業務の結果得られたものです。

1) Yuan, H. Y. and J.-C. Choi *et al*. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **91**, 1481–1486 (2018).

© The Chemical Society of Japan

軸性キラルなナフタミドの 4 元型相図と第二次不斉変換による光学分割

([1] 阪大院基礎工、[2] ルーアン大学、[3] ブリュッセル自由大学、[4] ラドバウド大学)
○桶谷 龍成[1,2]、Francesco Marin[3]、Paul Tinnemans[4]、Marine Hoquante[2]、Anne Laurent[3]、Clément Brandel[2]、Pascal Cardinael[2]、Hugo Meekes[4]、Elias Vlieg[4]、Yves Geerts[3]、Gérard Coquerel[2]

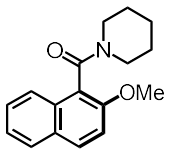
Deracemization in a complex quaternary system with a second-order asymmetric transformation based on phase diagram studies

([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Université de Rouen Normandie,* [3]*Université Libre de Bruxelles,* [4]*Radboud University Nijmegen*) ○ Ryusei Oketani[1,2], Francesco Marin[3], Paul Tinnemans[4], Marine Hoquante[2], Anne Laurent[3], Clément Brandel[2], Pascal Cardinael[2], Hugo Meekes[4], Elias Vlieg[4], Yves Geerts[3], Gérard Coquerel[2]

Understanding mechanisms of chiral resolution by crystallization is a major concern in the field of pharmaceutical chemistry because the vast majority of new active pharmaceutical ingredients (API) are chiral. In this context, we have reported the temperature cycle induced deracemization (TCID), one of the chiral resolution techniques that does not require external chiral source, of axially chiral naphthamide.[1] In this study, we have directed our attention to a similar naphthamide derivative **1** which actually crystallizes in three types of crystal structures, a conglomerate, a racemic compound, and a methanol (MeOH) solvated racemic compound. In this presentation, we will report details of the ternary phase diagram MeOH/water/naphthamide derivative and how it was used to design a robust chiral resolution process.[2]

Keywords: Crystallization; Chiral resolution; Chirality; Phase diagram; Axial chirality

結晶化による光学分割プロセスにおいて、溶解度や安定相を示す相図の構築は重要である。本発表では溶液中においてラセミ化する化合物に対する相図の構築と、それに基づく結晶化による光学分割について報告する。モデル化合物として軸性キラルなナフタミド **1** を用いた。**1** は溶液中において自発的にラセミ化し、メタノール-水の混合溶媒中において、溶媒の組成比に応じて 3 種類の結晶相が析出する。結晶化による光学分割には、結晶が一方のエナンチオマーのみから成るコングロメレート相が析出することが必要不可欠である。析出する結晶相、溶媒組成比、温度、および溶解度を示した 4 元型相図を構築したところ、34 °C を超えた温度では、ラセミ化合物相（Rac）が析出せず、コングロメレート相が析出しやすいことを見出した。（図 1）これに基づき、第二種不斉変換による光学分割を行い、一方のエナンチオマーを最大 97%ee で得ることに成功した。[2]



1

[1] Oketani, R. *et al. Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6417–6420.
[2] Oketani, R. *et al. Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13890–13898.

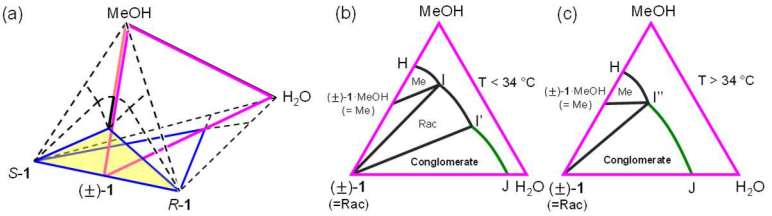


図 1. (a)メタノール-水-ナフタミド 1 の 4 元型相図、および 1 のラセミ体と混合溶媒との 3 元型相図。(b) T < 34 °C (c) T > 34 °C。

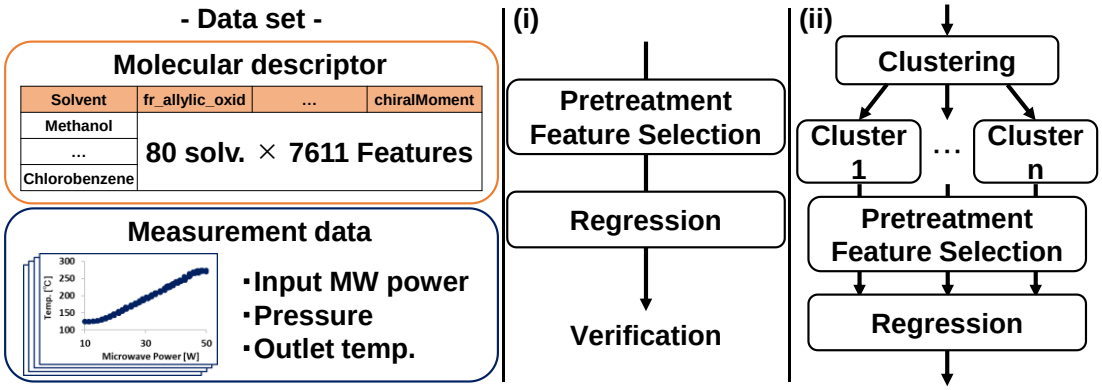
© The Chemical Society of Japan

グリーンフロー化学：機械学習を用いた各種溶媒のマイクロ波フロー出口温度予測

（静岡大院総）○磯部 海志・佐藤 浩平・鳴海 哲夫・武田 和宏・間瀬 暢之
Green Flow Chemistry: Predicting Microwave Flow Outlet Temperature of Various Solvents Using Machine Learning (*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*)
○Kaishi Isobe, Kohei Sato, Tetsuo Narumi, Kazuhiro Takeda, Nobuyuki Mase

Microwaves have been applied to the rapid and material-selective heating of reaction systems. However, it is difficult to estimate the reaction temperature with microwave heating because the heating efficiency varies depending on the physical properties and temperature of the target material. In recent years, we have encouraged the development of microwave flow reactions for scale-up. Then, the outlet temperature must be estimated according to the solvent used and the conditions of the equipment. We investigated temperature estimation by machine learning from a data set consisting of microwave irradiation power, back pressure, and outlet temperature, in addition to molecular descriptors of various solvents. In this study, we improved the accuracy of the prediction model by feature selection and built a prediction model for various solvents by clustering based on molecular descriptors.
Keywords : Green Flow Chemistry; Microwave Flow Chemistry; Machine Learning; Outlet Temperature Prediction; Molecular Descriptor

マイクロ波加熱は迅速かつ物質選択的に反応系を加熱することが可能であり、この応用が進められている。しかし、対象物の物性や温度により加熱効率が変化するため、マイクロ波加熱における反応温度の推算は困難である。我々はスケールアップを指向してマイクロ波加熱を利用するフロー反応の開発を推進しているが、化学反応の重要パラメータである反応温度を、直接設定できない課題がある。これまでに、溶媒と装置条件から出口温度を推算することを目指し、各種溶媒の分子記述子に加えマイクロ波照射電力、背圧、出口温度からなるデータセットから機械学習による温度推算を検討してきた[1)]。今回は、特徴量選択による予測モデルの精度向上や、分子記述子に基づいてクラスタリングした溶媒毎の予測モデルを構築した。



1）第 101 回日本化学会春季大会（A19-4am-11）

© The Chemical Society of Japan

放電による HFO-1123 不均化反応の分光測定を用いた開始反応と中間体の分析

（東京学芸大学[1]・パナソニック株式会社[2]）○堂本華凜[1]、藤田 紗江[1]、村上 光[2]、北川 浩崇[2]、橋元 任彦[2]、中野 幸夫[1]

Investigation of initiation reactions and reaction intermediates of HFO-1123 disproportionation reaction initiated by the discharge using spectroscopic methods.

(Tokyo Gakugei University[1], Panasonic Corporation[2]) ○Karin Domoto[1], Sae Fujita[1], Hikaru Murakami[2], Hirotaka Kitagawa[2], Takahiko Hashimoto[2], Yukio Nakano[1]

Some laws in Japan will restrict the use of some F-gases (fluorinated greenhouse gases) currently used. HFO-1123 (CF_2CFH) with very low GWP is one of the most promising candidates for alternative of F-gases currently used. However, external factors such as electric discharge for HFO-1123 under conditions of high temperature and pressure are known to be triggered the explosive decomposition with rapid and large increase of temperature and pressure which is commonly called disproportionation. To practical use of HFO-1123 as refrigerant, it is necessary to understand the disproportionation reaction and then suppress it. Therefore, we investigated the initiation reactions and intermediates of the disproportionation reaction of HFO-1123 by measuring the emission during the reaction. The temporal profile of the emission with high temporal resolution was measured using a photomultiplier tube (PMT) as shown in the figure. In addition, the UV absorption spectra of intermediates were observed by irradiating the light from a deuterium lamp from the opposite side of the spectrometer. Due to space limitations, details will be explained in this presentation.

Keywords : Refrigerant, HFO-1123, Disproportionation reaction, Spectroscopic methods

空調機器等で使用される冷媒は、法律によって環境への負担が少ないものへと移行されている。HFO-1123（CF_2CFH）は GWP が非常に低いため、新規冷媒の有力な候補であるが、高温・高圧条件下において放電などの外部因子により、温度・圧力が急激に上昇する不均化反応と呼ばれる爆発的な自己分解反応を起こす。よって冷媒として実用化するには、この反応を理解し、抑制する必要がある。従って本研究では、反応中の発光を測定することで HFO-1123 の不均化反応の開始反応と中間体の分析を行った。図に示すように、高時間分解能の光電子増倍管（PMT）を用いて発光量の経時変化の測定を行った。また、分光器の反対側から重水素ランプの光を照射し、UV の吸収を測定することで不均化反応の中間体の観測を行った。紙面の都合上、詳細は発表の際に説明する。

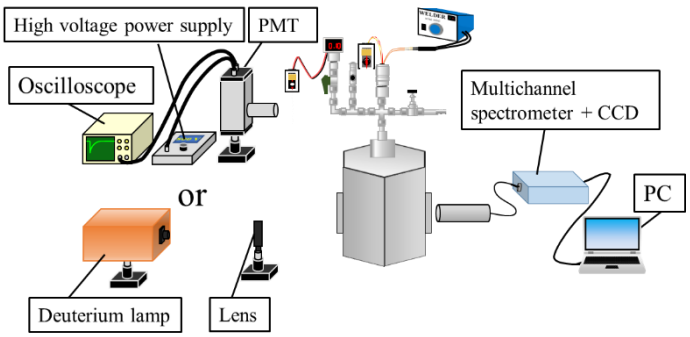


Fig. Experimental apparatus

© The Chemical Society of Japan

二層の溶媒と分子の自発的な動きを利用した新規光触媒系の構築

（成蹊大学）○山﨑 康臣・橋場 温美・野村 茉由・丸山 陸・坪村 太郎
Development of a new photocatalytic system comprising two immiscible layers
(*Seikei University*) ○Yasuomi Yamazaki, Atsumi Hashiba, Mayu Nomura, Riku Maruyama, Taro Tsubomura

Photocatalytic CO_2 reduction and hydrogen evolution (so-called "*Artificial photosynthesis*") are one of the desirable future techniques for solving global warming and building a sustainable society. Various photocatalytic systems consisting of molecular-based components (e.g., photosensitizers, catalysts, redox-mediators, and reductants) have been developed to show high reaction selectivity.[1] However, in the conventional monolayer systems, "oxidation of reductants and reduction of water or CO_2" and "photoreactions by photosensitizers and dark reactions by catalysts" took place in the same reaction field; therefore, re-oxidation or re-reduction of the products and photo-degradation of the reaction intermediates are frequently observed. In this study, we wish to report on a new photocatalytic system utilizing immiscible double-layer solutions to divide the reaction fields into two parts and improve the efficiencies and durability of the photocatalytic systems.

Keywords : Photocatalytic Reactions, Metal Complexes, Redox Mediators, Double-Layer Solution

光触媒反応による CO_2 還元や水素発生は、恒常的なエネルギー・炭素資源の獲得を可能にするため、持続可能な社会の構築に向けてその実用化が望まれている。これまでに光増感剤・触媒・電子中継体・還元剤など様々な分子性の基質を用いた多様な光触媒系が報告されており、高い反応選択性を示してきた[1]。しかし、従来の均一系の光触媒系では、「還元剤の酸化反応と CO_2 もしくは水の還元反応」及び「光増感剤による明反応と触媒による暗反応」が同一の反応場で進行するため、反応生成物の再酸化・再還元等の逆反応による効率の低下や高エネルギーな反応中間体の光分解等、反応効率や耐久性における様々な問題を引き起こしやすい。本研究では、混和しない二層の溶液を用いて光触媒反応の反応場を 2 つに分離し、高い効率や耐久性を示す新しい光触媒系の構築を目的とする。本光触媒系では、光反応中における電子中継体・光増感剤の酸化還元状態の変化がもたらす、親疎水性の変化を自発的な層間移動の駆動力として利用する。発表では、光増感剤、触媒、電子中継体の分子構造と分配比の関係、層間移動の速度や効率、及び光触媒特性の測定結果を併せて詳細に報告する。

1) Y. Yamazaki, H. Takeda, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2015**, *25*, 106.

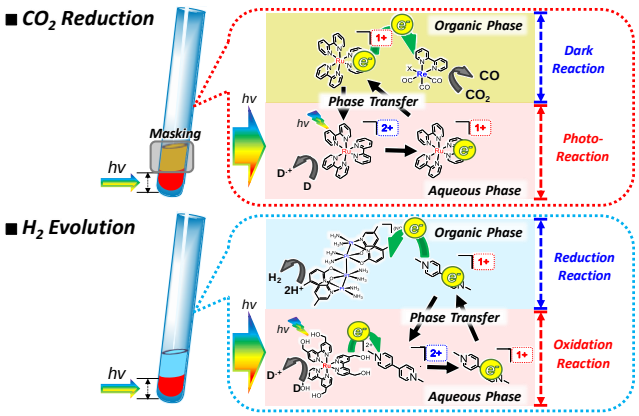


Fig. 1. Novel photocatalytic systems using two immiscible solvents and spontaneous interlayer movement cycles of photosensitizers or redox mediators.

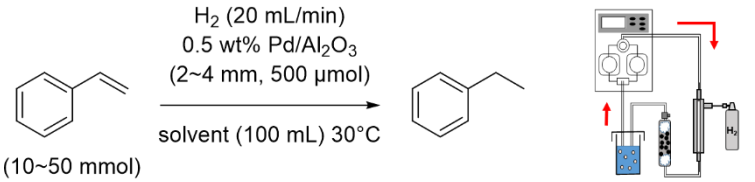
© The Chemical Society of Japan

ファインバブル有機化学：微細孔方式による気相−液相反応の開発

（静岡大工）○櫻井 大斗・佐藤 浩平・鳴海 哲夫・間瀬 暢之
Fine Bubble Organic Chemistry: Development of Gas-Liquid Phase Reaction by Microporous Method (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*)
○Hiroto Sakurai, Kohei Sato, Tetsuo Narumi, Nobuyuki Mase

We have been focusing on the unique properties of fine bubbles (FBs), which are bubbles with a diameter of 100 μm or less and applying them to gas-liquid phase reactions to improve reaction efficiency. The pressurized dissolution and decompression method and the gas-liquid swirl flow method are typical methods to generate FB. However, their essential requirements are to fulfilling high-pressure loading and significant force. The microporous method, characterized by gas exudation and liquid shearing, can generate FBs under milder conditions, which is a potential advantage in FB-mediated gas-related reactions. The hydrogenation of styrene was investigated by using a microporous FB device to generate H_2-FB in organic solvents. Compared with the conventional gas supply method using a T-mixer, the microporous method showed the same reactivity in low viscosity solvents. In contrast, it showed twice the reactivity in high viscosity solvents.
Keywords : Fine Bubble Organic Chemistry; Microbubble; Ultrafine Bubble; Gas-Liquid Phase Reaction; Microporous System

直径 100 μm 以下の気泡であるファインバブル（FB）は、比表面積が大きい、自己加圧効果を有する等の特異な性質をもつ。我々は FB の性質に着目し、これを気相－液相反応に適用することで常温常圧条件下での水素添加や酸化反応を達成してきた（*Chem. Commun.* (2011), *Synlett* (2013, 2017, 2020)）。代表的な FB 発生法として、加圧溶解減圧方式や気液旋回流方式などがあるが、高圧条件や大きな外力を要する。一方で微細孔方式は、気体の滲出と液体の剪断力によって FB を発生する穏和な手法であるため、供給流体の種類、供給量の適用範囲が広い。そこで、微細孔方式により発生する FB を利用する気相－液相反応の開発に取り組み、微細孔方式における酸素／水中および水素／有機溶媒中の FB 濃度、FB 粒子径、溶存気体濃度を測定し、FB の発生を確認した。次に、本手法をスチレンの水素添加反応に適用した。一般的な T-mixer による気体供給法と比較したところ、粘性の低い溶媒中では同等の反応性を示した一方、粘性の高い溶媒を用いた際に微細孔方式は 2 倍の反応性を示した。



Solvent	Viscosity (mPa･s)	Yield (%)	
		Microporous	T-mixer
MeOH	0.50	96	98
2-PrOH	1.74	99	87
1,2-Propanediol	28.6	98	54

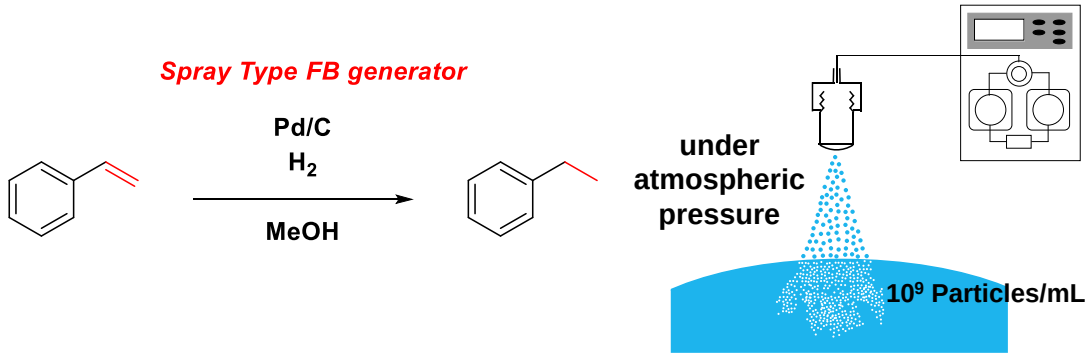
© The Chemical Society of Japan

ファインバブル有機化学：噴霧式 FB 発生手法による気相—液相反応性評価

（静岡大院総）○濱添 光一・佐藤 浩平・鳴海 哲夫・間瀬 暢之
Fine Bubble Organic Chemistry: Evaluation of Gas-Liquid Phase Reactions Featuring Spray Type FB Generator (*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*) ○Koichi Hamazoe, Kohei Sato, Tetsuo Narumi, Nobuyuki Mase

The gas-liquid phase reaction is an excellent reaction from the viewpoint of green chemistry. In gas-liquid phase reactions, fine bubbles (FBs), which are bubbles less than 100 μm in diameter, can be used to carry out the reaction under mild conditions. However, there is a problem that the gas that can be supplied is limited. In this study, we evaluated the gas-liquid phase reaction using a spray-type FB generator, which releases fine droplets into the gas phase and generates FBs upon contact with the liquid surface. The correlation between the FB generated by this device and the reactivity will be discussed.
Keywords : Fine Bubble Organic Chemistry; Microbubble; Ultrafine Bubble; Gas-Liquid Phase Reaction; Spray System

気相—液相反応は気相の供給で反応を開始し、気相の除去で反応を停止できるため、単離・精製が容易であり、グリーンケミストリーの観点から有用な反応様式の一つである。気相—液相反応速度は、液相中に溶解している気相量に依存する。しかし、気相の溶解性が低いため、耐圧容器を用いた高圧条件を必要とするのが一般的であり、安全性やコストの面から課題とされてきた。我々は、この課題に対して液相中の長い滞留時間や自己加圧効果による完全溶解といった特徴を持つファインバブル（FB）を用いて、常圧下での気相—液相反応を達成してきた [1]。FB を化学反応に適用するにあたり、加圧溶解減圧方式を採用した新規装置の開発を当研究室で推進してきたが、気相量を増大していくとポンプによる送液が困難となり、液相中に供給できる気相量に限界があった。そこで、本研究では気相中に微細な液滴を放出し、液面との接触で FB が発生する噴霧式 FB 発生手法を開発した。従来法と異なり、本手法は十分量の気相から FB を発生し、循環により連続的に気相を液相へ溶解できる。本手法による FB の物性値を測定した結果、ウルトラファインバブル（UFB）個数濃度が 10^9 particles/mL オーダーとなり、ノズル無しと比較して 30 倍の UFB が生成した。アルケンの接触水素化による反応性評価についても報告する。



1）Mase. N *et al*, *Chem. Commun.* (2011), *Synlet.* (2013, 2017, 2020).

© The Chemical Society of Japan

ゼオライト電解質膜電解セルによる水中での水素製造

（成蹊大理工[1]・九大 I²CNER[2]）○田代 啓悟[1]・齊藤 大成[1]・松本 広重[2]・里川 重夫[1]
Hydrogen Production with Zeolite Electrolyte Membrane Electrolytic Cell in Pure Water ([1]*Faculty of Science and Technology, Seikei University*, [2]International Institute for carbon-Neutral Energy Research, *Kyushu University*) ○Keigo Tashiro,[1] Taisei Saito,[1] Hiroshige Matsumoto,[1] Shigeo Satokawa[2]

Hydrogen is valuable energy carrier because it possesses high energy density per mass, and emits no carbon dioxide on the power generation. Hydrogen is easily obtained by water electrolysis, hence realization of technology for hydrogen production by water electrolysis with high efficiency and low cost is quite promising to resolve present energy problems. Proton conducting solid electrolytes is the most advantageous material for the design of hydrogen production device. However, polymer membranes which are currently used have misgiven us on their stability. We demonstrated the electrolysis cells containing chemically stable zeolite as a solid electrolyte between platinum/carbon (Pt/C) and iridium(IV) oxide (IrO_2) electrodes. The cells could successfully produce hydrogen in pure water at neutral pH resulting from fast proton migration, and crystallinity of the zeolite directly affected the proton conductivity.
Keywords : Water electrolysis; Solid electrolyte; Proton conduction; Zeolite; Grötthuss mechanism

現在、地球温暖化の原因となる二酸化炭素（CO_2）の排出削減を目指し、CO_2 を排出しないクリーンなエネルギー生産機構の開発が望まれている。水素は重量あたりのエネルギー密度が高く、水の電気分解（水電解）から容易に製造可能であるため、注目されるエネルギー物質である。特に、プロトン伝導性の固体電解質膜による水電解反応で水素を発生させる技術の効率化や低コスト化は、昨今のエネルギー問題を解決にむけた非常に有用な戦略として期待されている。一方、現行のスルフォン酸系ポリマー電解質では貴金属電極が必須でありコスト低減が困難である。そこで我々は化学的に安定で、水中で高いプロトン伝導性を示すゼオライト [1]からなる中性電解セルを構築し、水電解による水素発生を実現した（**Figure 1a**）。

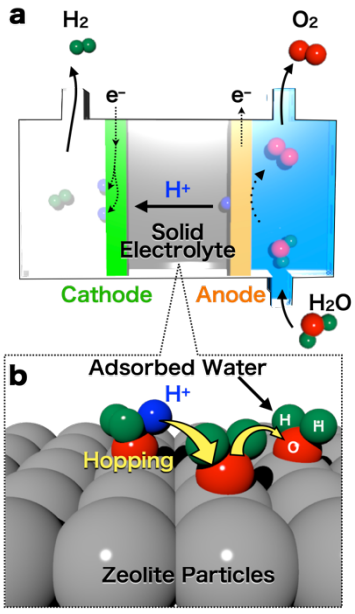


Figure 1 Schematic representation of a) water electrolysis with solid electrolyte and b) proton migration following Grötthuss mechanism.

プロトン伝導度の温度依存性を測定し、活性化エネルギーを算出したところ、プロトン伝導が電解質表面 Grötthuss 機構（**Figure 1b**）に従っていることが明らかとなった。また、プロトン伝導効率はゼオライト粒子の粒径には依存しなかったが、ボールミル粉砕処理により著しく減少したことから、ゼオライトの結晶性が非常に重要な因子であることが示唆された。

1) K. Hojo, T. Takahashi, K. Oshima, T. Haji, Y. Terayama, H. Matsumoto, S. Satokawa, *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *312*, 110743.

© The Chemical Society of Japan

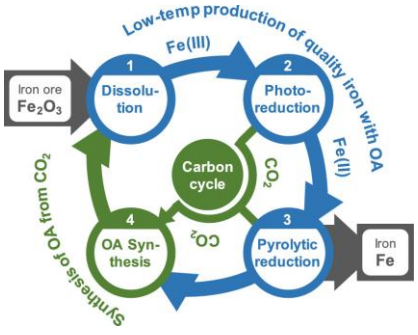
ギ酸塩の脱水素二量化によるシュウ酸骨格の構築における金属カチオンの影響：実験と理論の両観点から

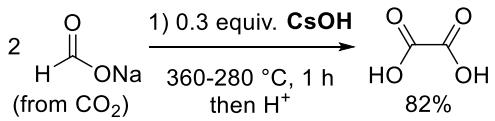
（東北大学際研[1]・九大先導研[2]）○田原 淳士[1]・森 明日香[2]・工藤 真二[2]・林 潤一郎[2]
Effect of cation for dehydrogenative coupling of formate salts forming oxalate dianion: from experimental and theoretical aspects ([1]*Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University*, [2]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Atsushi Tahara,[1] Aska Mori,[2] Shinji Kudo,[2] Jun-ichiro Hayashi[2]

Iron-making industry is one of the main contributors to global warming due to high temperature process and CO_2 emission. Therefore, alternative green approaches to iron-making should be required. We recently proposed new iron-making process using oxalic acid as a reductant instead of coke (C). Photolysis and pyrolysis of iron oxalate resulted in the formation of iron (0) with extremely low temperature (<500 °C) compared with conventional method (>1,100 °C).[1] If regeneration of oxalic acid from byproduced CO_2, it is one of the goal for "Net-Zero-Emission-type iron-making process". We herein report a base-catalyzed synthesis of oxalic acid from dehydrogenative dimerization of metal formate, which is obtained by the reaction of CO_2 with H_2. Compared with a reported method using Na_2CO_3, improvement of both yields and reaction conditions was observed when metal hydroxide was used as base. DFT calculation reveals that not only anion but also cation critically affect the reactivity.
Keywords : Oxalic acid; Metal formate; CO_2; Iron-making; Net-Zero-Emission

製鉄は CO_2 排出量の最も多い産業の一つであり、2050 年を見据えた次世代製鉄法の開発が若手研究者に求められる。我々は最近、コークスに代わりシュウ酸を還元剤に用いることで、排熱および CO_2 排出量を大幅に抑制した革新的製鉄法を開発している。[1] この際、シュウ酸鉄の分解により副生する CO_2 をシュウ酸として回収することができれば、Net-Zero-Emission 型の製鉄が実現する。本発表では CO_2 からの直接シュウ酸合成を最終目標として、その還元体であるギ酸塩の二量化によるシュウ酸合成について、理論及び実験の両観点から、塩基が及ぼす影響について精査した。

既報の炭酸ナトリウムに代わり、第一族金属カチオンを有する水酸化物を塩基として用いた際に、反応収率が大幅に向上し、更に反応温度を 360 °C から 280 °C まで低減することに成功した。本反応はカチオンの種類によっても変化し、CsOH を用いた際に最も高い活性を示した。DFT 計算による反応機構研究から、塩基の金属カチオンの種類が本反応の速度論的な優位性に大きな影響を与えることが示唆された。





1) Sustainable Iron-Making Using Oxalic Acid. P. Santawaja, S. Kudo, A. Mori, A. Tahara, S. Asano, J.-i. Hayashi, *ACS Sus. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13292.

© The Chemical Society of Japan

酸素とギ酸から過酸化水素を製造するヘテロ二核 Ir-Ni 錯体触媒の開発

（産総研触セ）○洪 達超・下山 祥弘・今 喜裕
Homogeneous Ir–Ni catalyst for hydrogen peroxide production from oxygen and formic acid (*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*)○Dachao Hong, Yoshihiro Shimoyama, Yoshihiro Kon

A hetero-dinuclear Ir-Ni complex with two adjacent sites successfully catalyzed oxygen reduction to produce H_2O_2 in the presence of formic acid at ambient temperature. The synergistic catalysis of the Ir-Ni complex was demonstrated by comparing the component mononuclear Ir and Ni complexes. A reaction intermediate of Ir-hydrido was detected by UV-vis, ESI-TOF-MS, and ^{1}H NMR spectroscopies. In the H_2O_2 production, the Ir moiety serves as an active species of Ir-hydrido that reacted with oxygen to afford an Ir-hydroperoxide species through O_2 insertion, which is the rate-determining step for the H_2O_2 production. Meanwhile, the Ni moiety promotes H_2O_2 formation by activating solvents as proton sources.
Keywords : Hydrogen peroxide production; hetero-dinuclear metal complex; Oxygen reduction; Synergistic effect; Mechanistic insight

過酸化水素はクリーンな酸化剤として知られており、工業上では水素を還元剤にアントラキノン法によって製造されている。水素と酸素の直接的な混合による爆発危険性があり、より安全な合成法の提案は重要である。そこで、我々はヘテロ二核 Ir-Ni とギ酸から生成するイリジウムヒドリド種（Ir-H）に着目し、Ir-H を利用した選択的に酸素を２電子還元する反応を開発した。[1,2)]

酸素雰囲気下で、ギ酸溶液中にヘテロ二核 Ir-Ni 錯体を添加すると、過酸化水素が生成した。NaI 法で定量したところ、Ir-Ni 触媒は高い活性を示し、エチレングリコール（EG）溶液中で、触媒回転数（TON）520 を得た。それぞれの単核 Ir、Ni 錯体との比較から 10 倍以上の活性向上が確認され、近接する Ir と Ni による協奏効果であることを示唆した。また、ヘテロ二核 Ir-Ni 錯体の EG 溶液中にギ酸を添加することで、図に示す Ir-H 種が生成したことを紫外可視吸収測定及び ^{1}H NMR で同定した。Ir サイトはギ酸と反応して Ir-H 種を経てヒドロペルオキシド中間体を生じ、Ni サイトは EG を活性化し前記中間体と反応するため過酸化水素を効率よく生成することを明らかにした。反応速度解析や重水ラベル実験によって反応の律速段階は Ir-H 結合に酸素が挿入するステップであることがわかった。

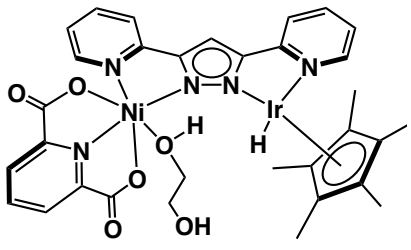


Fig. Structure of the reactive intermediate Ir(H)-Ni(EG).

1) Hong, D. *et. al. Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 11976-11985.
2) Shimoyama, Y. *et. al. Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9410-9416.

© The Chemical Society of Japan

含窒素複素環カルベン配位子を持つイリジウム錯体触媒を用いたアルコールのメチルアミノ化反応

（京大院人環）○吉田 七瀬・丁 在瑛・藤田 健一

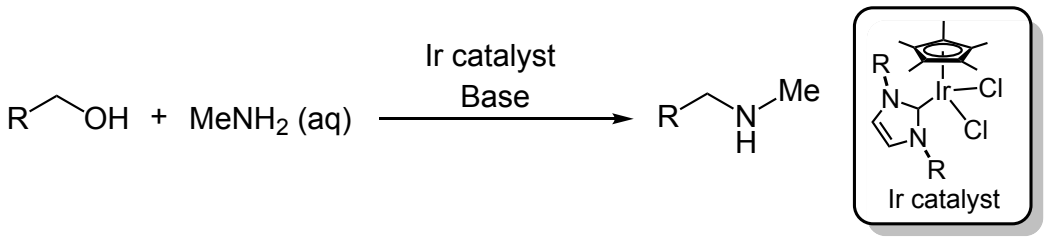
Methylamination of Alcohols Catalyzed by Iridium Complexes Bearing an N-Heterocyclic Carbene Ligand

(*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*)
○Nanase Yoshida, Jaeyoung Jeong, Ken-ichi Fujita

Amines bearing N-methyl moieties are important compounds in the field of synthetic organic chemistry, because they are often recognized in bioactive substances and agrochemicals. Conventionally, the synthesis of N-methyl amines is performed via N-methylation reactions using methylating agents,[1] and reductive amination of carbonyl compounds.[2] However, from the viewpoint of environmental-benignity and atom economy such conventional protocols are not ideal due to the generation of toxic byproducts and the use of environmentally hazardous substances. In this work, we have achieved mono-methylation of alcohols using an aqueous solution of methylamine in the presence of iridium catalysts bearing an N-heterocyclic carbene (NHC) ligand. Alcohols with small burden on the environment are used as a starting material, and the only byproduct is water, making it an environmentally benign synthesis. When benzyl alcohol was heated and stirred in methylamine solution in the presence of an iridium catalyst and base, N-methylbenzylamine was obtained in a good yield.

Keywords: Amine Synthesis; Iridium Catalyst; Methylamination; Water Solvent

N-メチル部位を持つアミン類は生理活性物質や農薬に多く見られるため、重要な有機化合物群である。従来のN-メチルアミン合成は、メチル化剤を用いたN-メチル化反応[1]や、カルボニル化合物の還元的アミノ化[2]等が用いられてきた。しかし、これらの反応は、環境負荷の高い基質や試剤を用いており、有害な副生成物を発生する等、原子効率や環境調和性の観点から理想的な反応とはいえない。本研究では、含窒素環カルベン（NHC）配位子を持つイリジウム錯体触媒を用いて、メチルアミン水溶液中でのアルコールのモノメチルアミノ化反応を達成した。環境負荷の低いアルコールを原料に用いており、副生成物は水のみであるため、環境調和性に優れた反応といえる。例えば、ベンジルアルコールをメチルアミン水溶液中、イリジウム錯体触媒と塩基の存在下で加熱撹拌したところ、良好な収率でN-メチルベンジルアミンが得られた。



1) Chiappe, C.; Piccioli, P.; Pieraccini, D. *Green Chem.* **2006**, *8*, 277.
2) Eschweiler, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 880.

© The Chemical Society of Japan

水中有機汚染物質の高度分解処理を目指した鉄系層状複水酸化物触媒の開発

（関西大環境都市工 [1]）○福 康二郎 [1]・轟 真誠 [1]・池永 直樹 [1]

Development of Iron-typed Layered Double Hydroxide Catalyst for Advanced Degradation Treatment of Organic Pollutants in Water

([1]*Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University*) ○Kojiro Fuku,[1] Masanobu Todoroki,[1] Naoki Ikenaga[1]

Fenton reaction has been conventionally known as a promising treatment method of organic pollutants in water using Fe^{2+} catalyst. In this study, we focused on layered double hydroxide ($Fe^{2+}Al^{3+}$-LDH) composed of Fe^{2+} and Al^{3+} as heterogeneous Fenton catalyst. The $Fe^{2+}Al^{3+}$-LDH exhibited excellent oxidative degradation performance of phenol as a model compound of organic pollutants under visible-light irradiation by photo-induced MMCT effect.

Keywords : Fenton Reaction; Iron-typed Layered Double Hydroxide; Heterogeneous Catalyst; Organic Pollutant; Oxidative Degradation Treatment

【緒言】水中有機汚染物質を処理する方法に、鉄イオン（Fe^{2+}）触媒を用いた Fenton 反応（式(1), (2)）がある。しかしながらこの方法には、次の深刻な問題点がある。

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$ (1)　　$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + \cdot O_2^- + 2H^+$ (2)

[1]「均一系」触媒を利用するため、反応後の残触媒の分離と回収が困難。
[2] Fe^{3+}を Fe^{2+}に還元再生する式(2)の反応が、極めて起こりにくい。

本研究では、「不均一系」Fenton 触媒の開発を目指し、鉄系の層状複水酸化物（LDH）に着目した。LDH は、構造内に固定化された 2 価と 3 価の金属イオン間で、光によって誘起される金属間電子遷移（MMCT）を発現する特徴がある。今回は、Fe^{2+}と Al^{3+}から成る LDH（$Fe^{2+}Al^{3+}$-LDH）を触媒に用いた Fenton 反応への応用について検討した [1]。また、Fenton 性能に及ぼす光誘起 MMCT 効果の影響についても調査した。

【実験】触媒調製：$FeCl_2$ と $AlCl_3$ の混合水溶液を NaOH 水溶液で pH 10 に調整後、110ºC で 24 h 水熱処理することにより調製した。**酸化分解反応**：$Fe^{2+}Al^{3+}$-LDH を含む水懸濁液中に、モデル基質としてフェノール（20 μmol）と H_2O_2（600 μmol）を加え、30ºC で攪拌しながら、Xe ランプを用いて可視光（λ > 420 nm）を照射した。

【結果】無触媒や 2 価の酸化鉄（FeO）を用いた系では、フェノールの酸化分解性能をほとんど示さなかったのに対し、$Fe^{2+}Al^{3+}$-LDH では、暗所下でもほぼ 100%のフェノール転化率を示し、完全分解生成物である CO_2 も確認された（Table 1）。また可視光照射下では、その分解性能はさらに 2 倍程度向上することがわかった。反応前後の XPS 分析から表面 Fe^{2+}/Fe^{3+}比も算出した。式(1)の Fenton 反応が進行することにより、反応前に比べ、反応後の Fe^{2+}/Fe^{3+}比の低下が確認された。可視光照射下の反応後では、暗所下よりもその比は回復しており、光照射による還元再生反応（式(2)）の促進が確認された。LDH 上で光誘起 MMCT 由来の Fe^{2+}への光自己再生機能が発現することにより、Fenton 触媒反応サイクルが向上したと考えられる（Fig. 1）。

Table 1 Fenton reaction properties on $Fe^{2+}Al^{3+}$-LDH under light irradiation.

Catalyst	Visible-light irradiation	Conversion to CO_2 (%)	Fe^{2+}/Fe^{3+} (from XPS)
Without	×	0.2	---
FeO	×	0.2	---
$Fe^{2+}Al^{3+}$-LDH	×	33.7	0.24
	○	68.0	0.34
$Fe^{2+}Al^{3+}$-LDH before reaction		---	0.47

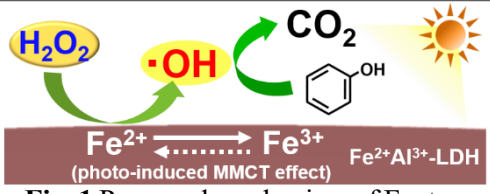


Fig. 1 Proposed mechanism of Fenton reaction on $Fe^{2+}Al^{3+}$-LDH.

1) K. Fuku, *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2021**, *16*, 1887.

© The Chemical Society of Japan

イリジウム錯体触媒のスイッチング機能によるエステルとエーテルの合成反応の開発

（京大院人環 [1]）○小野田 光貴 [1]・藤田 健一 [1]

Synthesis of Esters and Ethers by Switching of Catalytic Activity of Iridium Complexes

([1]*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*)
○Mitsuki Onoda[1], Ken-ichi Fujita[1]

Esters and ethers are widely used in modern organic synthesis. In recent years, the synthesis of esters by dehydrogenative coupling of alcohols has been reported as environmentally benign reaction. Under this situations, if the same catalyst used in the dehydrogenative ester formation reaction can be used to selectively proceed with the dehydrative ether formation reaction by adding small differences in conditions, the significance of this reaction is expected to be high in terms of simplification of synthetic process.

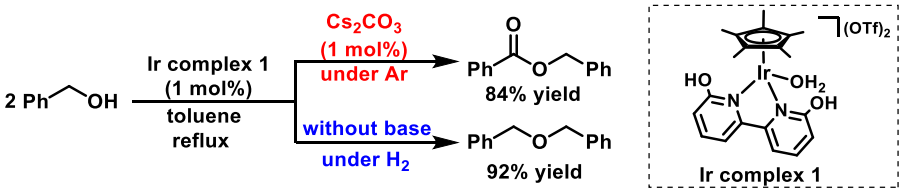
In this work, we have developed in selectively promoting the dehydrogenative esterification and dehydrative etherification reactions of various primary alcohols and found that we could produce different ester and ether products.

Keywords : Iridium; Ester; Ether; Dehydrogenation; Switching Catalyst

エステル、エーテル化合物は現代の有機合成において、広く使われており、多様な合成方法が開発されている。近年では環境調和性に配慮した、アルコールの脱水素的カップリングによるエステル合成が報告されている [1]。一方で、エーテル類もまた、アルコールの脱水によるカップリングで合成することができる。

この時、脱水素的エステル化の際に用いた触媒を使い、わずかな条件の差で脱水的エーテル化反応を選択的に進行することができれば、新しい触媒設計や、プロセスの簡略化や、省資源化に繋がることが期待できる。本研究では原料として第一級アルコールを用い、同一のイリジウム錯体触媒を用いると、塩基存在下では脱水素的エステル化が、水素雰囲気下では脱水的エーテル化が選択的に進行することを見出した。

実際に、ベンジルアルコールの反応を、トルエン中、イリジウム錯体触媒 1 mol% 存在下で行うと、塩基として炭酸セシウムを 1 mol%加えた場合では目的の安息香酸ベンジルが 84%の収率で得られた。さらに、塩基を加えずに、水素雰囲気下で反応を行った場合、ジベンジルエーテルが 92%の収率で得られた。



1) (a) S.-I. Murahashi, T. Naota, K. Ito, Y. Maeda, H. Taki, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 4319. (b) J. Zhang, E. Balaraman, G. Leitus, D. Milstein, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5716. (c) S. Musa, I. Shaposhnikov, S. Cohen, D. Gelman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3533.

© The Chemical Society of Japan

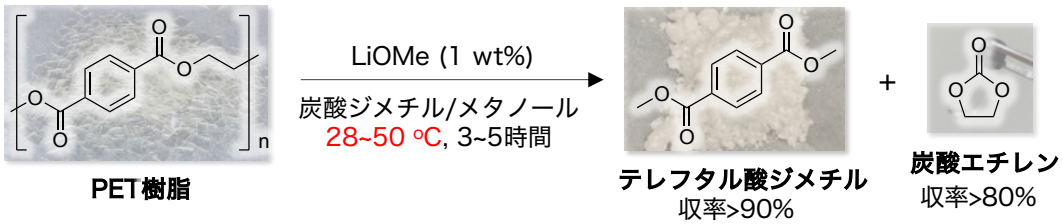
ポリエチレンテレフタレートの常温解重合法の開発

（産総研触媒化学融合 RC）○田中 真司・中島 裕美子
Study on Depolymerization of Polyethylene Terephthalate at Ambient Temperature (*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Shinji Tanaka, Yumiko Nakajima

Polyethylene terephthalate (PET) is abundant plastics utilized for beverage bottles and fibers. Although the depolymerization method is attractive for recycling, the conventional methods such as glycolysis method require high temperature (>200 °C) for efficient depolymerization. We here developed the depolymerization of PET at ambient temperature utilizing methanolysis with dimethyl carbonate (DMC). We found that the depolymerization of PET proceeded efficiently at ambient temperature in the presence of DMC, which captures ethylene glycol to form ethylene carbonate, biasing the reaction equilibrium towards product system.
Keywords : chemical recycling; catalyst; depolymerization; polyethylene terephthalate

近年、廃プラスチックによる環境汚染が社会問題化しており、プラスチックのリサイクル技術のさらなる進化が求められている。ポリエチレンテレフタレート (PET) は、食品用ボトルや繊維として汎用さる樹脂であり、そのリサイクル法としてマテリアルリサイクル法とケミカルリサイクル法が知られている。前者は低コストであるものの、リサイクル後の樹脂の品質低下が問題となる。一方、後者は原理的に品質低下なしに元の製品を再生できる点で優れているが、従来法では高温高圧条件での解重合が必要であり、高エネルギー消費プロセスであることが課題であった。我々は、メタノリシスによる PET 解重合法に着目し、副生するエチレングリコール (EG) を、炭酸ジメチル (DMC) により捕捉して化学平衡を生成系へと傾けるアイデアにより、常温での PET の効率的な解重合を達成した。[1]

使用済 PET ボトルをフレーク状にした試料に対し、LiOMe 触媒存在下、DMC 溶媒中で MeOH によるメタノリシスを行ったところ、反応温度 50 °C、5 時間後に PET はすべて解重合した。反応後溶液のろ過、溶媒留去、残渣の水洗により、収率 90%以上で高純度のテレフタル酸ジメチルを単離することができた。また、洗浄液を濃縮することで炭酸エチレン (EC) を得ることができた。従来法よりも大幅に低い温度での解重合が可能であるため、PET のケミカルリサイクル技術の低コスト化が期待できる。



1) Tanaka, S.; Sato, J.; Nakajima, Y. *Green Chem.* **2021**, *23*, 9412-9416.

© The Chemical Society of Japan

Complete Decomposition of Fluoropolymer ETFE Using Subcritical Water with Potassium Permanganate

(*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Jin Hamaura, Hisao Hori

Keywords: Subcritical water; Fluoropolymer; Decomposition; Potassium permanganate

Fluoropolymers have many unique properties such as heat resistance, chemical resistance, weather resistance, and so forth. Therefore, they have been used in various applications. However, their waste decomposition treatment technologies have not yet been well established. If these wastes can be decomposed into fluoride ions (F^-) (i.e. mineralization) under mild conditions, fluorine element can be recycled. Among fluoropolymers, poly(ethylene-*co*-tetrafluoroethylene) (ETFE) copolymer is used in various applications such as piping/valves for chemical plants, tanks, and photovoltaic power generation modules. In this study, the decomposition of ETFE by use of subcritical water and potassium permanganate was investigated.[1)]

Figure 1 shows the $KMnO_4$ concentration dependence of the amounts of F^- in the reaction solution and CO_2 in the gas phase, where ETFE was reacted at 320 ºC for 6 h under argon. When the reaction was carried out in the absence of $KMnO_4$, the F^- yield was 1%, and the CO_2 yield (based on the carbon atom amount in initial ETFE) was 2%. That is, ETFE was little mineralized. In contrast, when aqueous $KMnO_4$ was added, the amounts of F^- and CO_2 increased with increasing $KMnO_4$ concentration. When the $KMnO_4$ concentration was increased to 52.7 mM, the F^- yield reached 92% and CO_2 yield reached 73% (averages of two reactions). Somewhat lower CO_2 yield is due to pH (7.9) of the resulting solution, where the formed CO_2 presents not only in the gas phase but also in the reaction solution as the form of HCO_3^-. Consistently, the remaining ratio of total organic carbon (TOC) in the reaction solution was 4%. Therefore, the majority of fluorine and carbon contents in ETFE were mineralized.

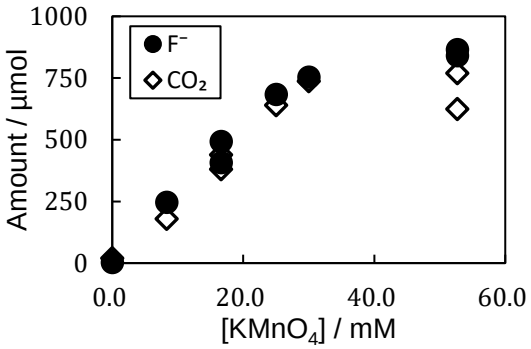


Fig. 1. Effect of $KMnO_4$ concentration on the formations of F^- and CO_2. Reactions were performed at 320 ºC for 6 h. The charged ETFE amount was 30 mg (the fluorine atom amount was 925 μmol and the carbon atom amount was 952 μmol) and the reaction solution volume was 30 mL.

1) H. Hori, J. Hamaura, *Polym. Degrad. Stab*. **2021**, *190*, 109621.

© The Chemical Society of Japan

竹炭/CNT 炭素系混合電着膜と[Co(en)$_3$]を層間イオンとする層状 MnO_2 の複合電極を用いた水素発生反応

（関東学院理工）○沖口 陸・阿部 真弓・板倉 誠・鎌田 素之・友野 和哲

Hydrogen evolution reaction using composite electrodes of bamboo charcoal/CNT carbon-based mixed electrodeposited film and multilayered MnO_2 with [Co(en)$_3$] as interlayer ion

(*College of Science and Engineering, Kanto-Gakuin University)*) ○Riku Okiguchi，Mayumi Abe，Makoto Itakura，Motoyuki Kamata，Kazuaki Tomono

In recent years, there has been a lot of activity to replace fossil fuels with clean energy to achieve a decarbonized society. Hydrogen (H_2) has been attracting attention as a new alternative energy source. In this study, manganese oxide (MnO_2), which is abundant in resources, low in toxicity, and has a variety of structural properties[1], was used for hydrogen production.

Carbon-based mixed electrodeposited films of bamboo charcoal/CNTs were prepared by electrophoretic deposition, and Multilayered MnO_2 films with [Co(en)$_3$] intercalation were prepared on the carbon-based mixed electrodeposited films by electrochemical method. Fig. 1 shows the results of linear sweep voltammetry (LSV) using the fabricated films. We observed a rise in current at 0.284 V, +0.704 V, and +1.197 V in the LSV. Hydrogen production was carried out by chronoamperometry (CA) using a constant current of +1.197 V, which is the highest current value. As a result, hydrogen evolution reaction was confirmed on the platinum counter electrode side.

Keywords : Multilayered MnO_2; [Co(en)$_3$] Complex; Hydrogen evolution reaction; Bamboo charcoal; Carbon nanotube

近年，化石燃料からクリーンエネルギーに置き換え，脱炭素社会を目指す活動がなされている。そして新たな代替エネルギーとして水素(H_2)が注目されている。そこで本研究では，資源が豊富，低毒性，多用な構造性[1]などの性質を持つマンガン酸化物(MnO_2)を用いて水素生成を行なった。

本研究では竹炭/CNT による炭素系混合電着膜を泳動電着法で作製，炭素系混合電着膜上に[Co(en)$_3$]を層間に含んだ層状 MnO_2 は薄膜を電気化学的手法により作製した。Fig.1 に作製した膜を用いてリニアスウィープボルタンメントリー(LSV)を行なった結果を示す。LSV より，+0.284 V，+0.704V，+1.197 V に電流値の立ち上がりを確認した。そこで最も電流値が大きい +1.197V を一定電流としてクロノアンペロメトリー(CA)で水素生成を行なった。その結果，白金対極側で水素発生反応を確認した。

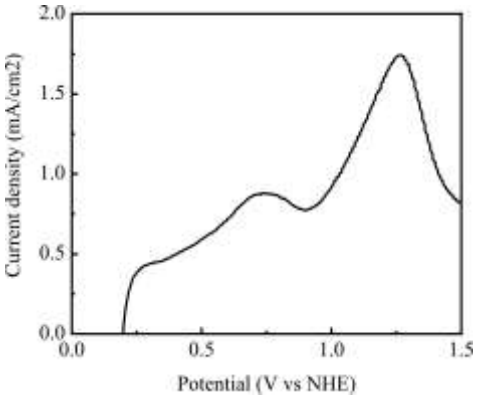


Fig. 1 LSV measurements

1) S. L. Suib，Acc. Chem. Res.，41，479 (2008).

© The Chemical Society of Japan

ニタリクジラ油の脂肪酸組成分析とその利用法

(山口県産技セ [1]・下関市立大都市みらい機構 [2]・吉田総合テクノ [3]) ○岩田 在博 [1]・小川 友樹 [1]・岸本 充弘 [2]・吉田 幸治 [3]・吉田 治重 [3]

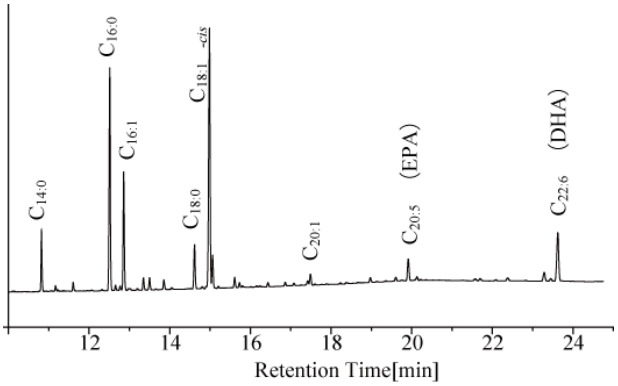
Fatty Acid Composition of Bryde's Whale Oil and Their Utilization

([1]*Industrial Technology Support Department, Yamaguchi Prefectural Industrial Technology Institute*, [2]*Institute for Future Urban Creative strategy, Shimonoseki City University,* [3]*Yoshida Sogo Techno Co., Ltd.*)
○Arihiro Iwata,[1] Tomoki Ogawa,[1] Mitsuhiro Kishimoto,[2] Kouji Yoshida,[3] Harushige Yoshida[3]

The fatty acid composition of Bryde′s whale (*Balaenoptera edeni*) oil obtained in 2019 through commercial whaling in 2019 was measured and compared with the reference captured in 1979. We observed that the measured ratios of long-chain fatty acids were higher than the values in the previous study. Approximately 1.5 times the ratio of poly unsaturated fatty acids (PUFA) was detected compared to the values in the previous study. This oil is expected to have applications as a new material for in the field of healthy food. Hydrogenated Bryde's whale oil was prepared by the reaction of while oil with hydrogen in the presence of palladium catalysis. In this study, the situation of research and technology transfer in the field of application of whale oils collaboration between government, industry, and academia was described.

Keywords : Whale Oil; Fatty Acid; Hydrogenation; PUFA

大型鯨類の商業捕鯨が令和元年に再開され、山口県下関市が母船式捕鯨（沖合域）拠点に選定された。主に捕獲されるニタリクジラの皮等から搾油、精製した鯨油の脂肪酸組成を分析したところ、過去の文献値よりも高度不飽和脂肪酸の含有量がおよそ 1.5 倍ほど高いことが分かった [1)]。高度不飽和脂肪酸を活用したサプリメントの開発が期待される。鯨油の臭気の低減と化学的安定性の向上を目的としてパラジウム触媒を用いた水素添加反応を行った [2)]。水素添加鯨油の化粧品等への活用法の提案など、下関地域での産官学連携の取り組みを紹介する。



1) A. Iwata, T. Ogawa, M. Kishimoto, K. Yoshida, and H. Yoshida:Fatty Acid Composition of Bryde's Whale Oil, *Japan Cetology*, **31**,1-4 (2021)
2) 岩田在博、小川友樹、岸本充弘、吉田幸治、吉田治重、中司武敏、岸本充弘、山口県産業技術センター研究報告, **33**, 20-22 (2021)

© The Chemical Society of Japan

アミノタルク型粘土を用いた金属ナノ粒子の安定化とその性質

（広島大理[1]・広島大 N-BARD[2]）○藤田 大和[1]・バスキ　トリヨノ[2]・中島　覚[1,2]

Stabilization and properties of metal nanoparticles by amino talc-like clay

([1]*Faculty of Science, Hiroshima University,* [2]*Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima University*) ○Yamato Fujita[1], Triyono Basuki[2], Satoru Nakashima[1,2]

Metal nanoparticles have a large surface area relative to their volume and are likely to aggregate. Amino talc-like clay (amino clay (AC)) was used as a stabilizer to prevent this aggregation and stabilize the nanoparticles for a long time. The clay used in this study can be used as a stabilizer for nanoparticles by exfoliating the layer structure as shown in Fig. 1. The advantages of amino clay are that it can be easily synthesized because there are few synthesis steps and that it has little bad effect on the environment. Both gold and silver nanoparticles did not aggregate even when stored at room temperature for more than 1 month. As a catalyst, it was confirmed that the gold nanoparticles had a larger reaction rate and were superior to the silver nanoparticles. In addition, amino clay is considered to have selective permeability such that O_2, which is a neutral molecule, does not permeate, and S^{2-} and Se^{2-}, which have negative charges, permeate[1)]. TEM measurements have shown the possibility of producing gold sulfide and silver sulfide nanoparticles using this property.

金属ナノ粒子は体積に対して表面積が大きいため凝集しやすい。この凝集を防ぎ、ナノ粒子を長期間安定化させるために安定剤としてアミノタルク型粘土（アミノクレイ（AC））を用いた。本研究で用いた粘土は層構造を図 1 のように剥離させることによってナノ粒子の安定剤として用いることができる。アミノクレイの利点として、合成の工程が少ないため容易に合成できる、環境に与える悪影響が少ないなどが挙げられる。金、銀ナノ粒子はともに 1 か月以上、室温下で保存しても凝集はみられなかった。触媒としては、金ナノ粒子の方が銀ナノ粒子に比べて反応速度が大きく優れていることが確認された。また、アミノクレイは中性の分子である O_2 は透過させず、負の電荷をもつ S^{2-}や Se^{2-}は透過させるといった選択的な透過性をもつと考えられている[1)]。この性質を利用した硫化金や硫化銀のナノ粒子の生成の可能性が TEM の測定によって示された。

1) K. K. R. Datta, C. Kulkarni and M. Eswaramoorthy, Chem. Commun., 2010, **46**, 616–618.

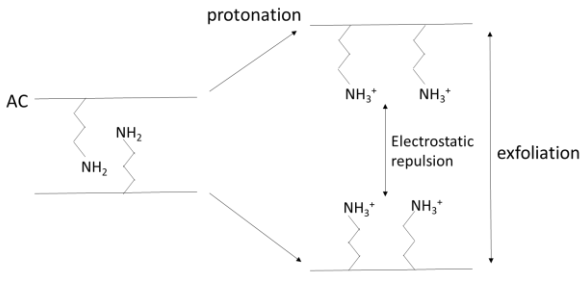


Fig. 1 The mechanism of AC exfoliation

© The Chemical Society of Japan

[P4-1vn] 23. CIP Poster

Wed. Mar 23, 2022 4:10 PM - 5:40 PM P4 (Online Meeting)

[P4-1vn-01] Development of Dental 3D Printing Materials from Epoxidized Soybean Oil

○Yuko Matsuki[1], Fernado Arteaga-Arteaga[2,3], Masaya Sawamura[2], Masahiro Iijima[1] (1. Division of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, Department of Oral Growth and Development, School of Dentistry, Health Sciences University of Hokkaido, 2. School of Science, Hokkaido University, 3. Institute for the Advancement of Higher Education, Hokkaido University)

[P4-1vn-02] Synthesis of Hyper-branched TPA-Containing Polymers by Catalytic Alkyne [2+2+2] Cycloaddition Polymerization

○Yuga Tsunoda[1], Yusuke Ueki[1], Nana Kikuta[1], Takeshi Yamada[1], Sentaro Okamoto[1] (1. Kanagawa university)

[P4-1vn-03] Functional analysis of coix seed extracs in human skin keratinocytes

○Taiyu Tazaki[1], Hiroyuki Fuchino[2], Yuko Makino[1,3], Katsura Sano[1], Motoko Igarashi[2], Shigeki Hayashi[2], Atsuyuki Hishida[2,4] (1. ALBION Co., Ltd., 2. National Institute of Biomedical Innovation, Health and Nutrition, 3. TechnoPro, Inc. TechnoPro R&D Company, 4. Tokyo University of Agriculture)

[P4-1vn-05] Highly sensitive protein-imprinted polymer sensor for Halal food certification

○Hirobumi Sunayama[1], Chehasan Cheubong[1], Eri Takano[1], Toshifumi Takeuchi[2,3] (1. Graduate School of Engineering, Kobe University, 2. Innovation Commercialization Division, Kobe University, 3. Center for Advanced Medical Engineering Research &Development (CAMED), Kobe University)

[P4-1vn-06] New Preparative Alkali-stable Fc Receptor Immobilized Resin for Separation of Antibodies Based on the Different N-Glycoforms

○Naomasa Taniguchi[1], Yuta Hayakawa[1], Yosuke Terao[1] (1. TOSOH CORPORATION)

[P4-1vn-07] Design of Smart Cell Culture Substrates that Change their Properties in Response to Visible Light and Temperature

○Masaaki Okihara[1], Akifumi Kawamura[1,2], Takashi Miyata[1,2] (1. Fac. of Chem., Materials and Bioeng., Kansai Univ., 2. ORDIST, Kansai University)

[P4-1vn-08] Reactivity analysis of photoreactive groups for gold nanoparticle-based photoaffinity probes

○Kotaro Abe[1], Adachi Atsushi[1], Kaori sakurai[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

[P4-1vn-09] Lipid Membranes Sensing Device with Fluorescent Solvatochromic Dyes Embedded into Vesicles

○Yuki Iwamoto[1], Koji Yamada[1,2] (1. Graduate School of Env.Science Hokkaido University , 2. Faculty of Env.Earth Science Hokkaido University)

[P4-1vn-10] Quantitative Investigation of Novel Mechanochromic Material and Application for Public Health using Alcohol Sensing

○Keisuke Ogumi[1,2], Kohki Nagata[1], Yuki Takimoto[1], Kentaro Mishiba[1], Yutaka Matsuo[2] (1. TIRI, 2. Nagoya Univ.)

©The Chemical Society of Japan

[P4-1vn-11] Surface Adsorption Behavior and Antibacterial Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Gemini and Trimeric Surfactants

○Risa Kawai[1,2], Aya Furuichi[1], Hideyuki Kanematsu[1], Tsukasa Morita[2], Shiho Yada[2], Tomokazu Yoshimura[2] （1. National Institute of Technology, Suzuka College, 2. Nara Women's University）

[P4-1vn-12] Development of calcium carbonate-based packing materials for HPLC

○Yuki Hiruta[1], Mai Mochida[1], Kogi Kaizu[1], Tomoka Yoshii[1], Hiroaki Imai[1], Daniel Citterio[1] （1. Keio University）

[P4-1vn-13] White light emission based on dual emission by packing mode of a single organic

○Yuma Nakagawa[1], Kuon Kinoshita[1], Satoshi Yokojima[2,5], Ryo Nishimura[3], Masakazu Morimoto[3], Makoto Hatakeyama[4], Yuki Sakamoto[5], Shinichiro Nakamura[5], Kingo Uchida[1,5] （1. Ryukoku Univ., 2. TUPLS, 3. Rikkyo Univ., 4. Sanyo-Onoda City Univ., 5. RIKEN）

[P4-1vn-14] Development of Catalyst Recommender System based on Dempster-Shafer Theory of Evidence and its Demonstration via High-throughput Experimentation

○Sunao Nakanowatari[1], Aya Fujiwara[1], Keisuke Takahashi[2], Chi Hieu Dam[1], Toshiaki Taniike[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Hokkaido University）

[P4-1vn-15] Organic inclusion crystal of acetonitrile with tetra-armed cyclen having phenylethynylmethyl groups: highly selective crystallization and SCSC transformation

○Yuki Yoshiba[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[2], Ayumi Wada[1], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] （1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.）

[P4-1vn-16] Synthesis of nano-sized octacalcium phosphate with incorporated fluorescent carboxylate ions

○Taishi Yokoi[1], Ryo Kitamura[1], Ryuichi Fujikawa[1], Masakazu Kawashita[1] （1. Tokyo Medical and Dental University）

[P4-1vn-17] Controlling of Sn^{2+} center concentration by compositional change in phosphate glasses

○Miho Kawagishi[1], Taiga Hara, Noriyuki Wada[1], Kazuo Kojima[2] （1. Natl. Inst. Tech., Suzuka Col., 2. Ritsumeikan Univ.）

[P4-1vn-18] Development of functional graphene oxide using photo-oxidation reaction

○Maiko Moriguchi[1], Haruyasu Asahara[1,2], Kei Ohkubo[2,3], Tsuyoshi Inoue[1,2] （1. Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University, 2. Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University, 3. Institute for Advanced Co-Creation Studies, Osaka University）

[P4-1vn-19] Structure Determination of Undetermined Natural Products Using the Crystalline Sponge Method

○chieon park[1], naoki wada[1], takaaki mitsuhashi[2], makoto fujita[1,2] （1. The University of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science）

[P4-1vn-20] Hybridization and acylation of polysaccharide and apatite applicable to highly tough and highly water resistant biomass materials

○Kohei Okuda[1], Tadashi Mizutani[1], Tatsuya Tano[1], Yasuhiro Aoyama[2] （1. Doshisha

©The Chemical Society of Japan

university, 2. Sanwa Starch Co., Ltd.)

[P4-1vn-21] Voronoi-like Structure Consisting of Continuous Phospholipid Membranes

○Saya Otake[1], Kou Okuro[2], Takuzo Aida[1] （1. The University of Tokyo, 2. The University of Hong Kong）

[P4-1vn-22] Effect of Arrangement of Hydrogen Bonding Groups within Monomers on Mechanical Properties of Reversibly Crosslinked Polymers

○Shogo Ishizaka[1], Shintaro Nakagawa[1], Naoko Yoshie[1] （1. IIS, Univ. of Tokyo）

[P4-1vn-23] Design of Stimuli-responsive Polymers That Specifically Detect Denatured Proteins and Their Responsive Behavior

○Kanoko Murayama[1], Akifumi Kawamura[1,2], Takashi Miyata[1,2] （1. Fac. of Chem., Materials and Bioeng., Kansai Univ. , 2. ORDIST, Kansai University ）

[P4-1vn-24] Development of fibrous and sheet nanostructures formed from hybrid of glycyrrhetinic acid glycosides with Fe(III) spin crossover complexes

○Kota Araki[1], Keita Kuroiwa[1] （1. Sojo University）

[P4-1vn-25] Thermal decomposition of organic residues and formation of Ge^{2+} center in heating process on sol-gel derived GeO_2-SiO_2 glasses

○Noriyuki Wada[1], Yoshiaki Okamato[1], Tomoe Sanada[2], Kazuo Kojima[2], Taro Asahi[3] （1. Natl. Inst. Tech., Suzuka Col., 2. Ritsumeikan Univ., 3. Natl. Inst. Tech., Niihama Col.）

[P4-1vn-26] Self-Assembly of triangular nanoplate from diblock copolypeptide amphiphiles with Lysine and Leucine with anionic polyoxometalate and their catalytic activities in water

○Takayuki Tanaka[1], Keita Kuroiwa[1] （1. Sojo University）

[P4-1vn-28] Addition effects of 1,5-anhydroglucitol-based glycolipid with self-assembling ability on asphalt

○Rika Iwaura[1], Shiro Komba[1] （1. National Agriculture and Food Research Organization）

[P4-1vn-29] Development of Conformational Descriptors for Organic Materials Informatics

○Hiroshi Izumi[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)）

©The Chemical Society of Japan

エポキシ化大豆油を用いた歯用 3D プリンティング材料の開発

（北海道医療大学歯学部　口腔構造・機能発育学系　歯科矯正学分野 [1]）○松木 優子 [1]・（北海道大学　大学院理学研究院 [2]）(北海道大学　高等教育推進機構 [3]) Arteaga Arteaga Fernando[2,3]・澤村　正也 [2]・飯嶋 雅弘 [1]

Development of Dental 3D Printing Materials from Epoxidized Soybean Oil ([1] *Division of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, Department of Oral Growth and Development, School of Dentistry, Health Sciences University of Hokkaido*) ○Yuko Matsuki,[1] ([2] School of Science, Hokkaido University), ([3] Institute for the Advancement of Higher Education, Hokkaido University), Fernando Arteaga Arteaga,[2,3] Masaya Sawamura,[2] Masahiro Iijima.[1]

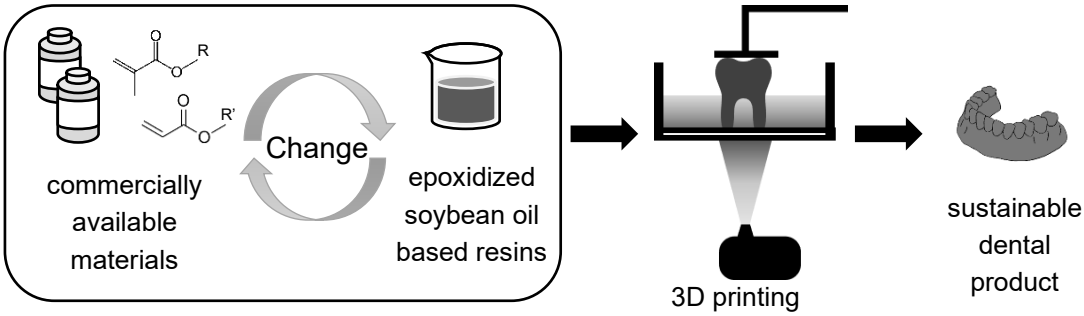
In recent years, the use of 3D printers in the dental field has been increasing due to the development of digital technologies such as intraoral scanners and computer-aided design. Most of the resin materials in dental 3D printing are derived from petroleum resources. Accelerating consumption of fossil resources, along with environmental concerns, has raised concerns, and stimulated scientist to search for renewable materials. As the digitalization of dentistry progresses, the consumption of 3D printing materials is expected to increase further, and it is desirable to switch to sustainable materials.

In this study, we have synthesized a family of light-curing resins based on epoxidized soybean oil and compared their mechanical properties with commercially available 3D printing materials. The epoxidized soybean oil-based resins showed similar properties such as nano-hardness.

Keywords : biomass; photopolymerization; resin; stereolithography; 3D-printing resin

近年、口腔内スキャナやコンピューター支援設計などのデジタル技術の発展に伴い、歯科領域での 3D プリンター活用が進んでいる。歯科用 3D プリンティングにおける樹脂材料はそのほとんどが石油資源由来の材料となっており、石油消費量の加速や環境問題への懸念から持続可能な材料への転換が望まれている。

本研究では、エポキシ化大豆油をベースとした光硬化性樹脂を合成し、市販の歯科用 3D プリティング材料との比較を行った。その結果、エポキシ化大豆油ベースの樹脂は市販材料と同等の機械的性質を示した。



1)Photopolymer resins with biobased methacrylates based on soybean oil for stereolithography. Guit J, Tavares MBL, Hul J, et al. *ACS applied polymer materials.* **2020**;2(2):949-957.

© The Chemical Society of Japan

アルキン［2+2+2］環化付加重合による高分岐型含 TPA ポリマーの合成と導電性

（神奈川大院工 [1]）○角田悠河 [1]・植木裕介 [1]・菊田奈菜 [1]・山田健 [1]・岡本専太郎 [1]

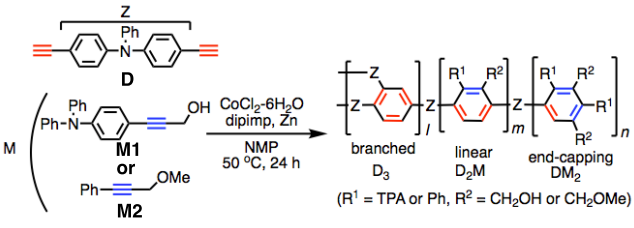
Synthesis of Hyper-branched TPA-Containing Polymers by Catalytic Alkyne [2+2+2] Cycloaddition Polymerization

([1]Graduate School of Engineering, Kanagawa University)
○Yuga Tsunoda,[1] Yusuke Ueki,[1] Nana Kikuta,[1] Takeshi Yamada,[1] and Sentaro Okamoto[1]

The $CoCl_2$-$6H_2O$/dipimp/Zn-catalyzed alkyne [2 + 2 + 2] cyclization addition polymerization method developed in our laboratory promotes facile, reproducible polymerization of terminal dialkyne and internal monoalkyne monomers to afford hyper-branched polymers, which proceeds without gelation owing to effective capping of the remaining alkyne termini. To develop polymer materials having a hole-transporting ability, we synthesized the hyper-branched polymers using a diyne monomer containing triphenylamine (TPA) structure. The polymerization reactions of the diyne and internal alkyne monomers proceeded smoothly without gelation to provide the corresponding branched polymers in good yields. The method could be applied the co-polymerization with an internal alkyne monomer having curable styrene functional groups. A hole-only electronic device of the produced TPA-based branched polymer was prepared and its *I-V* characteristic was measured.

Keywards : Hyper-branched Polymer; ［2+2+2］Cycloaddition Polymerization; Triphenylamine; conductivity

当研究室で開発した $CoCl_2$-$6H_2O$/dipimp/Zn 触媒によるアルキン［2+2+2］環化付加重合法 [1] は、末端ジアルキンと内部モノアルキンをモノマーとして重合することで、内部アルキンがアルキン末端を効率良くキャッピングし高分子間の cross-linking を防ぐため，ゲル化を伴わず再現性よく高分岐型のポリマーが得られる。本研究では，ホール移動能を有する高分子材料の開発を目的として，triphenylamine(TPA)を骨格に含むジインモノマー**D** を用いた高分岐型ポリマーの合成を行った。内部アルキンモノマーとして TPA 構造を持つプロパルギルアルコール **M1** あるいはプロパルギルエーテル **M2** を用いた。何れの場合も 1 当量を用いればゲル化すること無く円滑に反応は進行し，対応する高分子を与えた。**M** の仕込み量を多くすると効率的なキャッピングが進行して，分子量分散が狭くなった。硬化・架橋用官能基としてスチレン部を含んだ内部アルキンを用いた重合結果や得られた高分子を用いたホールオンリーデバイスの *I-V* 特性測定の結果についても報告する。



Entry	D : M1 : M2	M_n[a]	M_w[a]	PDI[a]	Yield[b]	
1	1:1:0	2.9 x 10^3	2.4 x 10^4	8.4	208%	**P1-1**
2	1:4:0	5.0 x 10^3	2.6 x 10^4	5.1	295%	**P1-2**
3	1:0:1	3.7 x 10^3	2.1 x 10^5	56.7	81%	**P2-1**
4	1:0:4	7.1 x 10^3	1.3 x 10^3	1.9	166%	**P2-2**

[a]Determined by GPC analysis (pSt standard). [b]Based on wieght of **D** employed.

Reference: (1) N. Kikuta, T. Shindo, Y. Sugiyma, T. Yamada, S. Okamoto, *Polymer*, **2021**, *212*, 123133.

© The Chemical Society of Japan

表皮角化細胞に対するヨクイニン抽出物の薬理効果の評価

(アルビオン [1]・医薬健栄研 [2]・テクノプロ R&D[3]・東農大農 [4]) ○田崎 太悠 [1]・渕野 裕之 [2]・牧野 悠子 [1,3]・佐野 桂 [1]・五十嵐 元子 [2]・林 茂樹 [2]・菱田敦之 [2,4]

Evaluaiton of the effect of coix seed exrtracts on human skin keratinocytes

([1]*ALBION Co., Ltd.*, [2]*National Institutes of Biomedical Innovation, Health and Nutrition,* [3]*TECHNOPRO R&D* ,[4]*Tokyo University of Agriculture*)○Taiyu Tazaki[1] Hiroyuki Fuchino,[1] Yuko Makino[2], Katsura Sano[1], Motoko Igarashi[2], Shigeki Hayashi[2], Atsuyuki Hishida[2,4]

Coix seed extracts have long been used in traditional Chinese medicine for treatment of various ailments and skin conditioning effects. It is also used as a raw material for cosmetics because it is expected to be effective for pharmacological effects of coix seed extracts on the skin. However, there are only a few reports on the pharmacological effects of coix seed extracts on the skin.

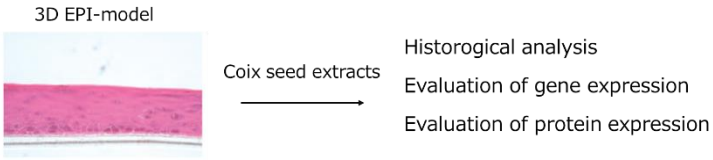
In this study, we prepared coix seed extracts by using several polarity solvents. And we investigated the effects of these coix seed extracts in human skin keratinocytes and 3D EPI-model by using the mRNA expression analysis and the protein expression analysis. In 3D EPI-model, the protein expression level of loricrin and filaggrin and gene expression level of TGF-β were increased by coix seed extracts. From these results, it is suggested that the expression of loricrin and filaggrin were enhanced by coix seed extracts through TGF-β signaling.[1,2]

Keywords： coix seed extract, epidermal keratinocyte, 3D EPI-model

ハトムギの種子であるヨクイニンは抗イボ効果や整肌効果が期待できることから漢方薬として用いられる。また、皮膚への塗布による効果も期待され、化粧品原料としても用いられる。しかしながら皮膚におけるヨクイニン抽出物の薬理効果に関する報告は限られている。

本研究では極性の異なる溶剤を用いてヨクイニン抽出物を調製し、これを表皮角化細胞において細胞増殖、遺伝子発現を評価した。これを経て 3 次元表皮モデルにおいて遺伝子発現及びタンパク質発現・組織形態の評価を行った。

ヨクイニン抽出物の添加により、3 次元表皮モデルにおいてロリクリンやフィラグリン等のタンパク質発現量増加が見受けられた。また、TGF-β の遺伝子発現の増加が認められ、前述のタンパク質発現に寄与している可能性が示唆された。[1,2]



1) Pasonen-Seppänen, *et al.* (2003). Journal of Investigative Dermatology, 120(6), 1038–1044.
2) Buschke, S e*t al.* (2011). Molecular Biology of the Cell, 22(6), 782‐794.

© The Chemical Society of Japan

ハラルチェックのための高感度タンパク質インプリントセンシング材料の創製

(神戸大院工[1]・神戸大産官学連携本部[2]・神戸大未来医工研究開発センター[3]) ○砂山博文[1]・Chehasan Cheubong[1]・高野 恵里[1]・竹内 俊文[2,3]

Highly Sensitive Protein-Imprinted Polymer Sensor for Halal Food Certification ([1]*Graduate School of Engineering, Kobe University,* [2]*Innovation Commercialization Division, Kobe University,* [3]*Center for Advanced Medical Engineering Research & Development (CAMED), Kobe University*) ○Hirobumi Sunayama,[1] Chehasan Cheubong,[1] Eri Takano,[1] Toshifumi Takeuchi[2,3]

Food contamination is growing as worldwide challenges, especially Muslims that some foods are prohibited by religious rules. Therefore facile and rapid food analysis system are strongly required. In this study, synthetic polymer receptor based fluorescent sensor was prepared by molecular imprinting and post-imprinting modifications, in which fluorescent signaling dyes were site-selectively introduced within the albumin-imprinted nano-cavities. Briefly, porcine serum albumin (PSA)-imprinted nano-gels were prepared by emulsifier-free precipitation polymerization using MABA as a functional monomer, co-monomers and crosslinkers. The size of the prepared nano-gels were about 25 nm by DLS measurements. This sensor could translate the albumin binding events into fluorescent signals with high affinity (K_a=1.61×10^8 M^{-1}) and selectivity.

Keywords : Molecular Imprinting; Halal; Food Analysis; Synthetic Polymer Receptor; Biosensing

食品汚染は産業的・宗教的に大きな課題である。特にイスラム教において禁忌食材の混入は国際問題に発展しかねないことから簡易・迅速な分析法の開発が望まれている。現在は抗体を用いた ELISA 法や PCR 法による分析技術が利用されているが、高価な試薬や機器が必要であることが課題である。本研究では人工高分子材料を基盤とした分子認識材料創製法である分子インプリンティング技術とその高機能化法であるポストインプリンティング修飾を組み合わせることで、ブタ由来タンパク質認識空間に蛍光分子を導入した、標的分子の認識・検出がワンステップで可能な蛍光センシング材料について検討した。

機能性モノマーである 4-[2-(*N*-methacrylamido)ethylaminomethyl] benzoic acid (MABA)とコモノマー、架橋剤をブタ血清アルブミン(PSA)存在下で無乳化剤沈殿重合を行うことでナノゲル粒子を作製した。サイズ排除クロマトグラフィーとイオン交換クロマトグラフィーで精製を行い、DLS 測定から粒径約 25 nm のナノゲル粒子を得た。この粒子に PIM として蛍光分子(ATTO647N)を導入し、蛍光センサを作製した。

このセンサについて PSA を添加したところ濃度依存的な蛍光変化が観察された。その変化率から見かけの結合定数を算出したところ 1.61×10^8 M^{-1} であった。また、他の動物由来のアルブミンについては大きな蛍光変化が観察されなかったことから、PSA を特異的に認識し蛍光応答を示すナノ空間が形成されていることが示唆された。

© The Chemical Society of Japan

糖鎖構造に基づく抗体分取を指向したアルカリ安定化 Fc 受容体固定化ゲルの開発

（東ソー株式会社[1]）○谷口 直優[1]・早川 勇太[1]・寺尾 陽介[1]
New Preparative Alkali-stable Fc Receptor Immobilized Resin for Separation of Antibodies Based on the Different Glycoforms ([1]*Tosoh Corporation*) ○Naomasa Taniguchi,[1] Yuta Hayakawa,[1] Yosuke Terao[1]

Therapeutic antibodies with the uniquely controlled glycosylation patterns have been developed because these patterns have a great influence on the activity of antibodies.

For the support of this development, the Fc receptor IIIa immobilized resin was developed, which can separate antibodies based on the interaction strength with antibody's glycoforms and the Fc receptor. Considering the use of the resin for a preparative affinity chromatography, a new Fc receptor ligand with improved alkali-stability through mutagenesis was prepared. To evaluate the alkali-stability of the ligand immobilized resin, Cleaning-in-Place (CIP) was conducted up to 100 times. As a result, more than 90% of the initial antibody binding capacity remained after CIPs. And the dynamic binding capacity was also improved up to more than 45 g / L-gel by controlling the orientation of the ligand on the resin.

Keywords : Preparative affinity chromatography; Antibodies; Fc receptor; Glycoforms

抗体医薬品に修飾された糖鎖の構造はその薬効に大きく寄与するため、糖鎖構造を制御した抗体医薬品の開発が進展している。

当社ではその開発支援を目指し、糖鎖構造の違いにより抗体の分離が可能な Fc 受容体固定化アフィニティ分離剤を開発した[1)]。新たに分取用分離剤として活用すべく、Fc 受容体遺伝子に対して変異を複数導入し、アルカリ安定性を向上させたリガンドを創製した。本リガンド固定化分離剤を用いて、抗体精製を模した連続クロマト試験（平衡化、抗体吸着、洗浄、溶出、アルカリ CIP、再平衡化の各ステップを繰り返し実施）により耐アルカリ性能を評価したところ、連続 100 回使用後も抗体吸着量が 90% 以上保持されることを見出した（Fig. 1）。さらに当社独自の配向制御を施したリガンド固定化法により、抗体の動的吸着量を 45 g / L 以上まで向上させた（Fig. 2）。

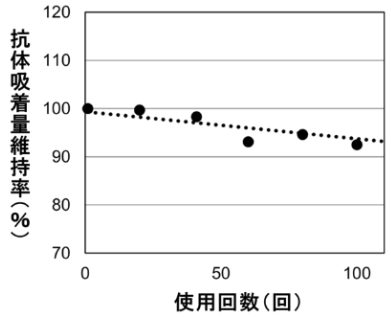


Fig 1. 連続使用後の残存抗体吸着量維持率

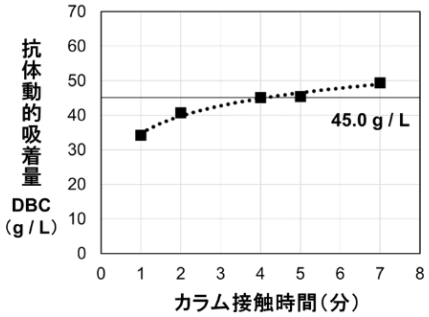


Fig 2. 抗体吸着量DBCの評価

1) TOSOH Research & Technology Review, Vol. 63, 77-82 (2019)

© The Chemical Society of Japan

可視光と温度に応答して性質変化するスマート細胞制御基材の設計

（関西大化学生命工[1]，関西大 ORDIST[2]）○沖原正明[1]，河村暁文[1,2]，宮田隆志[1,2]

Design of Smart Cell Culture Substrates that Change their Properties in Response to Visible Light and Temperature

([1]Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, [2]ORDIST, Kansai University) ○Masaaki Okihara[1], Akifumi Kawamura[1,2], Takashi Miyata[1,2]

Cell behaviors are influenced by chemical and physical properties of the extracellular environments. There have been some studies on the preparation of cell-controllable scaffolds by mimicking extracellular matrix with controllable chemical and physical properties. Novel dual stimuli-responsive polymers that respond to both visible light and temperature were synthesized by copolymerization of 9-anthrylmethyl methacrylate and oligo(ethylene glycol) methacrylate. A buffer solution with the resulting copolymer underwent sol-gel phase transition by the exposure to visible light owing to the network formation by the photodimerization of anthracene. The elastic modulus of the resulting hydrogels and films was controlled by the exposure time. The resulting hydrogels and films changed from hydrophilic to hydrophobic with increasing temperature. Cell behaviors were strongly influenced by the elastic modulus and hydrophilicity/hydrophobicity of the photo/temperature-responsive hydrogels and films.

Keywords : Photo-responsive polymer; Temperature-responsive polymer; Cell regulation; Cell culture substrate; Mesenchymal stem cell

近年，細胞は周辺環境の物理的・化学的性質などを認識し，細胞挙動を変化させることがわかってきた。また，生体内において細胞は動的かつ複数の性質が変化する環境下に存在することから，厳密に細胞を制御するためには動的に複数の物理的・化学的性質を変化できる細胞培養基材が必要である。そこで，本研究では外部刺激により細胞制御が可能な細胞制御基材の開発を目的として，細胞毒性の低い可視光により光二量化反応を示すアントラセン基と下限臨界溶液温度（LCST）を示すオリゴエチレングリコール鎖を導入した可視光・温度応答性高分子を合成した。この高分子は可視光照射によりアントラセン基が二量体を形成することでゲル化およびフィルム化した。また，可視光の照射時間により架橋密度を変化させることにより，基材の弾性率を光制御できることが明らかになった。また，この高分子基材は体温付近に LCST を有することがわかった。さらに時空間的に物理的・化学的性質が変化する基材上で細胞培養すると，基材の性質変化に応じて細胞挙動が変化することが示された。(Fig. 1)

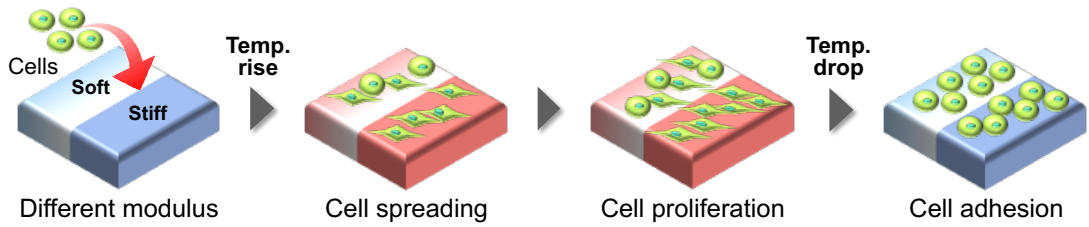


Fig. 1. Schematic representation of cell-controllable substrates whose properties are changed by visible light and temperature.

© The Chemical Society of Japan

金ナノ粒子フォトアフィニティープローブにおける光反応基の反応性解析

([1]東農工大工) ○阿部光太郎[1]・足立篤史[1]・櫻井香里[1]

Reactivity analysis of photoreactive groups for gold nanoparticle-based photoaffinity probes

([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of agriculture and technology*) ○Kotaro Abe[1], Atsushi Adachi[1], Kaori Sakurai[1]

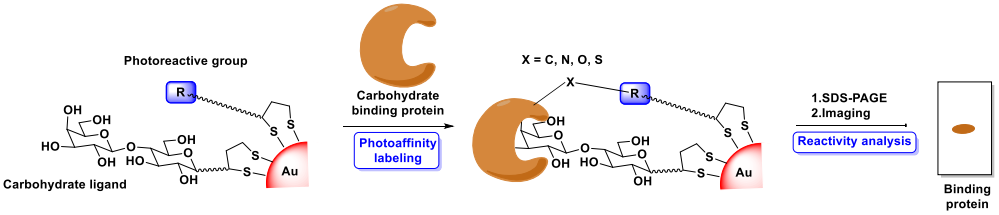
【Background・Aim】Photoaffinity labeling has been conventionally used because it can directly capture target proteins by photocrosslinking. However, it has been a challenge to control the affinity-dependent reaction by photoreactive groups, especially in the cases with low affinity or low abundance proteins. In order to address this problem, we have developed novel multivalent probes consisting of a photoreactive group and a small-molecule ligand on gold nanoparticles and succeeded in improving the efficiency of labeling.[1,2] In this study, we analyzed the reactivity of the photoreactive groups on the gold nanoparticle probes to develop a versatile target molecule identification technique.

【Methods・Results】In accordance with previous studies, we synthesized photoreactive groups and carbohydrate ligands as lipoic acid derivatives and then co-functionalized them on the gold-nanoparticles using a ligand exchange method to prepare a new set of photoaffinity probes. Photoaffinity labeling was carried out using these probes and model binding proteins. The labeled proteins were separated by SDS-PAGE followed by in-gel detection to analyze the labeling efficiency for each probe.

Keywords : Photo affinity labeling, Photoreactive group, Target identification, Gold-nanoparticle

【背景・目的】フォトアフィニティーラベリングは、標的タンパク質を光架橋して直接捕捉できることから、近年標的探索法として多用されている。しかし光反応基による親和性依存的な反応の制御が難しく、低親和性や低発現量の標的タンパク質のラベル化が課題であった。これまでに当研究室では、光反応基と低分子リガンドを金ナノ粒子にマルチバレント修飾したプローブを開発しラベル化の高効率化に成功した[1,2]。本研究では汎用性の高い標的分子同定技術の開発に向けて、金ナノ粒子プローブにおける光反応基の反応性の解析を行った。

【方法・結果】先行研究にならい、光反応基と糖鎖リガンドをリポ酸誘導体として合成した後、リガンド交換法でこれらを金ナノ粒子表面に共修飾した金ナノ粒子フォトアフィニティープローブを作製した。これらのプローブとモデル系結合タンパク質を用いたフォトアフィニティーラベリングを行った。ラベル化タンパク質を SDS-PAGE で分離後、ゲル内検出し、各プローブにおけるラベル化効率を解析した。



1) K. Sakurai, Y. Hatai, A. Okada, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 702-706.
2) K. Mori, K. Sakurai, *Org. Biomol. Chem*. **2021**, *19*, 1268-1273.

© The Chemical Society of Japan

蛍光ソルバトクロミック色素を組み込んだ脂質膜センサーの開発

（北大院環[1]・北大院地環[2]）○岩本 祐希[1]・山田 幸司[2]

Lipid Membranes Sensing Device with Fluorescent Solvatochromic Dyes Embedded into Vesicles

([1]*Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University*, [2]*Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University*) ○Yuki Iwamoto[1], Koji Yamada[2]

We designed and synthesized amphiphilic fluorescent solvatochromic dye for application to vesicles [1]. In this study, we focused on application of the dye to lipid membranes. The target dye **2** was efficiently synthesized using Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions (Fig. 1). Then, the optical properties of **1** [1] and **2** containing amino group introduced to the nitrogen aromatic ring in various organic solvents are listed (Table 1). This tables indicates the property of solvatochromism of **2** is very similar to that of **1**. Furthermore, we also achieved the measurements of fluorescent signal changes of the vesicle suspension with time after 10 mM glutathione (reduced) was added (Fig. 2). We believe that this dye-embedded vesicles have potential for the application to model for evaluation of drug release properties of carriers.

Keywords : Fluorescent Dye; Solvatochromism ; Vesicles; Glutathion; Drug Delivery

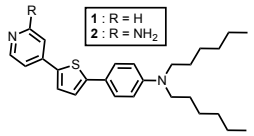


Fig. 1 Structures of **1** and **2**

本研究では、脂質膜センサーに最適な蛍光プローブを創製するために、**1** [1] の親水部にアミノ基を導入した **2** を合成した（Fig. 1）。極性の異なる溶媒中における **1** と **2** の光物性値を Table 1 に示す。これより、**2** も蛍光ソルバトクロミック色素であることが示された。さらに、**1** および **2** を導入した各ベシクルの蛍光観察画像の比較から、**2** の方がベシクルの親水／疎水性の境界領域をより明確に区別することを確認した。さらに、還元型グルタチオン 10 mM 添加後の色素含有ベシクルの蛍光波長と蛍光強度の変化に時間依存性を確認した (Fig. 2)。この結果より、還元型グルタチオンがベシクル膜の配向に歪みを生じさせ、ベシクル内部の色素を漏出させる可能性が示唆された。したがって、本研究の色素含有ベシクルは、薬物包含キャリアの薬物徐放性の評価モデルとしての利用を期待できる。詳細についてはポスターにて発表する。

Table 1 Optical properties of **1** and **2**

		1			**2**		
Solvents	$E_T(30)$[1] (kcal mol^{-1})	λ_{abs}[2] (nm)	λ_{em}[3] (nm)	Stokes shift 10^3 (cm^{-1})	λ_{abs}[2] (nm)	λ_{em}[3] (nm)	Stokes shift 10^3 (cm^{-1})
Toluene	33.9	391	457	3.7	380	446	3.9
Ethyl acetate	38.1	388	484	5.1	379	487	5.9
DMF [4]	43.2	398	516	5.7	383	494	5.9

[1] solvent polarity parameter. [2] absorption maximum. [3] emission maximum. [4] N,N-dimethylformamide.

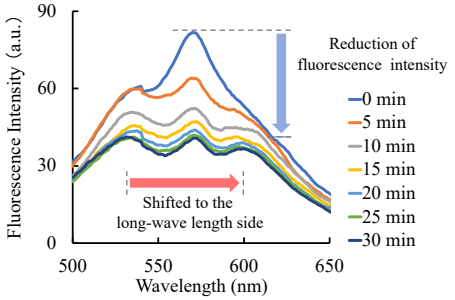


Fig. 2 Time courses for fluorescent signal changes of dye-embedded vesicles suspension

1) S. Son et al., *Chem. Lett.* **2011**, 40, 998-991.

© The Chemical Society of Japan

新規メカノクロミック材料の定量的物性測定とアルコールセンシング特性を利用した感染症対策への応用展開

（都産技研[1]・名大院工[2]）○小汲 佳祐[1,2]・永田 晃基[1]・瀧本 悠貴[1]・三柴 健太郎[1]・松尾 豊[2]

Quantitative Investigation of Novel Mechanochromic Material and Application for Public Health using Alcohol Sensing ([1]*TIRI,* [2] *Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Keisuke Ogumi,[1,2] Kohki Nagata,[1] Yuki Takimoto,[1] Kentaro Mishiba[1], Yutaka Matsuo[2]

Recently, we found fluorenylidene-acridane classified in overcrowded bistricyclic aromatic enes. fluorenylidene-acridane exhibits ground-state mechanochromism showing absorption color change owing to conformational change. Hence, we did quantitative investigation of mechanochromic behavior of our materials. The measurement using nanoimprinting, UV-Vis spectroscopy, Kelvin force microscopy explained linear mechanical pressure response and high spatial resolution up to 50 nm. During above investigation, we also found green of mechanical pressurized area reversed to yellow by contact of alcohol. The mechanism of that alcohol sensing was discussed with computational studies. Further, the properties of mechanical pressure sensing and alcohol sensing of fluorenylidene-acridane gave us an idea to applicate it for public health. We demonstrated a functional material composed of fluorenylidene-acridane and polyvinyl alcohol resin could notice the frequency of use and the alcohol disinfections owing visual color change.

Keywords : mechanochromism; Kelvin force microscopy; intermolecular interaction; Alcohol sensing; visual color change

見た目の色が変化する基底状態のメカノクロミズムを示すオリジナルの材料（フルオレニリデン-アクリダン化合物）を用いて、圧力に対する応答や空間分解能などの定量的物性値の測定を行った。ナノインプリント装置による加圧と、紫外可視分光光度計および表面電位顕微鏡による検出により、我々の材料が線形的な圧力応答を示すことや、50 nm 以下の優れた空間分解能を有することを明らかとした（図 1）。また、フルオレニリデン-アクリダン化合物は加圧による変色箇所がアルコールとの接触により元の色に戻ることを発見した。機械的刺激による変色とアルコール接触による変色回帰の 2 つのセンシング特性を利用した応用展開例として、アルコール除菌の有無を可視化できる機能性材料の開発を試みた。ポリビニルアルコール樹脂にフルオレニリデン-アクリダン化合物を混錬した試作品は、狙い通り、圧力応答による使用頻度と、アルコール除菌の有無を見た目の色の変化として示すに成功した（図 2）。

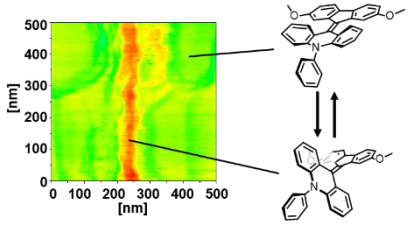


図 1.表面電位顕微鏡による空間分解能の測定

図 2.アルコール除菌を可視化できる試作品

© The Chemical Society of Japan

四級アンモニウム塩系ジェミニ型およびトリメリック型界面活性剤の表面吸着挙動と抗菌性

(鈴鹿高専[1]・奈良女大[2]) ○河合 里紗[1,2]・古市 彩[1]・兼松 秀行[1]・守田 つかさ[2]・矢田 詩歩[2]・吉村 倫一[2]

Surface Adsorption Behavior and Antibacterial Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Gemini and Trimeric Surfactants ([1]*National Institute of Technology, Suzuka College*, [2]*Nara Women's University*) ○Risa Kawai,[1,2] Aya Furuichi,[1] Hideyuki Kanematsu,[2] Tsukasa Morita,[2] Shiho Yada,[2] Tomokazu Yoshimura[2]

Surface adsorption behavior of quaternary-ammonium-salt-type gemini and trimeric surfactants was investigated by measuring surface tension and contact angle. Their antibacterial properties for *Escherichia coli* and *Staphylococcus epidermidis* were evaluated by halo test, and the effects of the number of hydrophilic and hydrophobic groups, spacer chain length and skeleton structure of the cationic surfactants on the properties were discussed. The antibacterial activity of gemini surfactants for *Escherichia coli* was higher than that of trimeric types, on the other hand, both surfactants showed excellent antibacterial activity for *Staphylococcus epidermidis*.

Keywords: Quaternary Ammonium Salt; Gemini Surfactant; Trimeric Surfactant; Surface Adsorption; Antibacterial Property

四級アンモニウム塩系界面活性剤は、細菌や真菌に対して高い抗菌・殺菌性を示し、抗菌剤や消毒剤として使用されている。なかでも 2 疎水鎖 2 親水基構造のジェミニ型界面活性剤は、対応する単鎖型よりも低い臨界ミセル濃度や高い表面張力低下能などの優れた性質を示し、高い抗菌性が認められるものの、ジェミニ型を延長した構造のトリメリック（3 疎水鎖 3 親水基）型界面活性剤の抗菌性は明らかではない。本研究では、四級アンモニウム塩系ジェミニ型およびトリメリック型界面活性剤の表面吸着挙動を表面張力および接触角の測定により調べ、抗菌性をハロー法、抗バイオフィルム性を染色法により評価した。カチオン界面活性剤のアルキル鎖・親水基数、連結鎖長および骨格構造が物性に与える影響について検討した。

ジェミニ型界面活性剤 $2C_{12}$-2 とトリメリック型界面活性剤（星状 $3C_{12}$tris-*s*-Q、*s* は連結鎖長で *s* = 2、3、直鎖状 $3C_{12}$lin-3-Q）の PET フィルムに対する接触角の経時変化を Fig. 1 に示す。滴下直後の接触角は、トリメリック型よりもジェミニ型の方が小さく、時間の経過とともに低下して、トリメリック型では星状よりも直鎖状の方が低くなり、高い濡れ性を示した。大腸菌に対する抗菌性はトリメリック型よりもジェミニ型の方が高くなったが、抗バイオフィルム性はトリメリック型の方が高く、吸着特性は抗菌性よりも抗バイオフィルム性に影響することが示唆された。

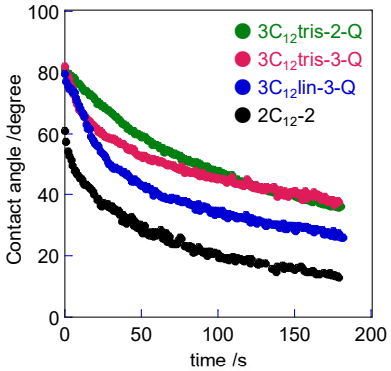


Fig. 1 Variation in contact angle with time on PET surface at 1.0 mmol dm^{-3} at 25 °C.

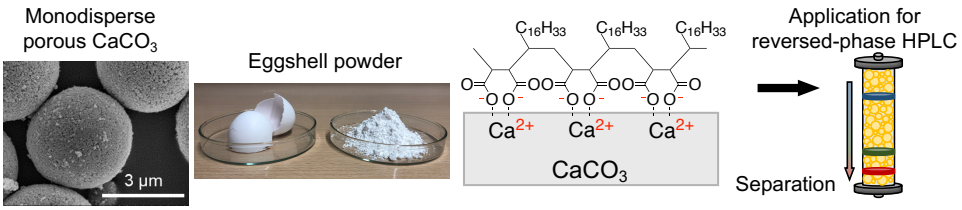
© The Chemical Society of Japan

炭酸カルシウムを母体とする HPLC 用充填剤の開発

（慶大理工）○蛭田 勇樹・持田 麻衣・海津 光儀・吉井 智夏・今井 宏明・Daniel Citterio
Development of calcium carbonate-based packing materials for HPLC (*Faculty of Science and technology, Keio University*) ○Yuki Hiruta, Mai Mochida, Kogi Kaizu, Tomoka Yoshii, Hiroaki Imai, Daniel Citterio

Octadecyl silica is most popular stationary phase in HPLC for the separation analysis. The disadvantage of silica gel used as a stationary phase of HPLC is that it is not suitable for separation of basic compounds due to the adsorption between ionized compounds and residual silanol groups on the surface. For this issues, We have developed calcium carbonate-based packing materials having highly alkali-resistance for HPLC. Monodisperse porous calcium carbonate was synthesized and its surface was modified with an amphiphilic polymer to obtain the packing material. This packing material was found to have high alkali resistance and high separation ability for basic drugs. In addition, packing material based on egg shell consisting mainly of calcium carbonate was developed, which enabled the purification of basic drugs using alkaline mobile phase.
Keywords : Calcium carbonate; Eggshell; Amphiphilic polymer; Reversed phase liquid chromatography; Basic drug

オクタデシル基修飾シリカゲル（ODS）は逆相充填剤として HPLC 用分析カラムとして最も汎用されている。しかし、残存シラノール基との吸着により、塩基性化合物の分離に不向きである。アルカリ移動相を用いることで塩基性化合物の効率的な分離が期待できるが、基材であるシリカがアルカリ耐性が低いという問題がある。そこで、高いアルカリ耐性を持つ炭酸カルシウムを母体とする HPLC 用充填剤を開発した。均一な粒子径を有する多孔性炭酸カルシウムを合成し、その表面を両親媒性高分子で修飾することで充填剤とした [1]。この充填剤は高いアルカリ耐性を持ち、塩基性医薬品の高い分離能を有していることが確認できた。さらに炭酸カルシウムを主成分とする卵殻を母体とした充填剤を開発した。卵殻は家庭・産業廃棄物として年間約 30 万トンも廃棄されており、本技術は卵殻廃棄物の新たな活用法となることが期待される。この充填剤を用いてアルカリ移動相による塩基性医薬品の分離実験を連続で 2000 分間行なったが、分離性能が悪化することはなく非常に高い耐久性を示した。塩基性化合物の精製に応用できる可能性が示唆された [2]。



1) M. Mochidam Y. Nagai, H. Kumagai, H. Imai, D. Citterio, Y. Hiruta, *J. Mater. Chem. B*, **2019**, *7*, 4771-4777.
2) 特願 2020-84901, PCT/JP2021/018442, 蛭田勇樹、持田麻衣、今井宏明、吉井智夏

© The Chemical Society of Japan

単一有機分子のパッキングモードによる二重発光に基づく白色発光

(龍谷大[1]・東薬大[2]・立教大[3]・山口理大[4]・理研[5]) ○中川 優磨[1]・木下 久恩[1]・横島 智[2,5]・西村 涼[3]・森本 正和[3]・畠山 允[4]・坂本 裕紀[5]・中村 振一郎[5]・内田 欣吾[1,5]

White light emission based on dual emission by packing mode of a single organic molecule

([1]*Ryukoku University,* [2]*TUPLS,* [3]*Rikkyo University,* [4]*Sanyo-Onoda City University,* [5]*RIKEN*) ○Yuma Nakagawa,[1] Kuon Kinoshita,[1] Satoshi Yokojima,[2,5] Ryo Nishimura,[3] Masakazu Morimoto,[3] Makoto Hatakeyama,[4] Yuki Sakamoto,[5] Shinichiro Nakamura,[5] Kingo Uchida[1,5]

White organic light-emitting materials have attracted wide attention due to their fundamental importance and practicality. Here, we report a white light emission based on dual emission from aggregation/crystallization of oxidative photocyclization condensate of a diarylethene. The compound of **1ar** form distinct π–π stacking by aggregation/crystallization and show structureless yellow emission due to excited multimer in addition to blue monomer emission. Especially in the crystalline state, white light emission was observed at Commission Internationale de l'Éclair-age 1931 coordinates of (0.31, 0.30). Experimental and theoretical studies have shown that white light emission is based on a balanced dual emission produced by two conformers with different stacking modes and overlapping areas in the crystal.

Keywords : White light emission; Dual emission; Solid state; Conformer; Overlap area

白色有機発光材料は、照明装置やディスプレイメディアへの応用の可能性に起因する、基本的な重要性と実用性から幅広い注目を集めている。[1)]本研究では、ジアリールエテンの酸化的光環化縮合体 **1ar** の二重発光を利用した白色発光を報告する。**1ar** は、凝集/結晶化によって明瞭なスタッキングを形成し、青色のモノマー発光に加えて、励起マルチマーによる構造のない黄色の発光を示した (Figure 1)。特に結晶状態では、CIE1931 色度座標で (0.31, 0.30)の白色発光が観察された。実験的及び理論的研究により、白色発光は、結晶中で重なり合った異なるパッキングモードを持つ 2 つのコンフォーマーから生じるバランスのとれた二重発光に基づいていることが示された。

1) S. Mukherjee, P. Thilagar, Dyes and Pigm. **2014**, *110*, 2–27.

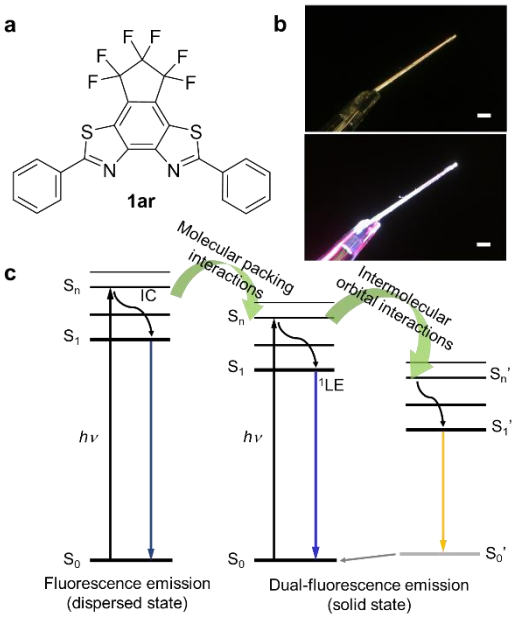


Figure 1. (a) Molecular structure of **1ar** emitting white light in the solid state. (b) Fluorescence emission of **1ar** before (top) and under UV (λ = 365 nm) light irradiation (bottom). (c) Jablonski diagram for dual fluorescence emission of **1ar**.

© The Chemical Society of Japan

証拠理論に基づく触媒推薦システムの開発とハイスループット実験を用いた実証

（北陸先端大[1]・北大[2]）○中野渡 淳[1]・藤原 綾[1]・髙橋 啓介[2]・Dam Hieu Chi[1]・谷池俊明[1]

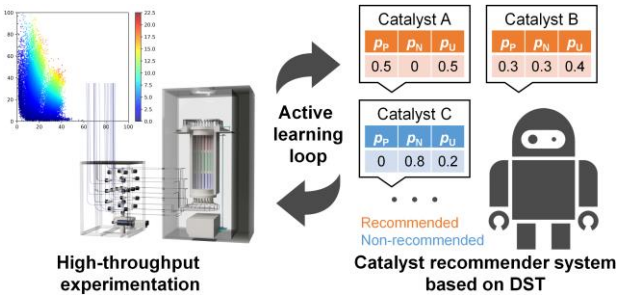
Development of Catalyst Recommender System based on Dempster-Shafer Theory of Evidence and its Demonstration via High-throughput Experimentation

([1]*Japan Advanced Institute of Science and Technology,* [2]*Hokkaido University*) ○Sunao Nakanowatari,[1] Aya Fujiwara,[1] Keisuke Takahashi,[2] Chi Hieu Dam,[1] Toshiaki Taniike[1]

A prerequisite for implementation of catalyst informatics is the presence of a dataset with quality, size, and uniformity, and without human bias. In the past, we have acquired a dataset that satisfies the above requirement for the oxidative coupling of methane by using high-throughput experimentation[1]. In this study, we developed a catalyst recommender system based on Dempster-Shafer theory of evidence, a general framework for modeling epistemic uncertainty, using this dataset. This system can consider combinatorial effects in catalyst design based on similarity of combinations between components such as elements and supports. It assigns probabilities (p_{positive}, $p_{\text{non-positive}}$, $p_{\text{uncertain}}$) to each catalyst according to a threshold of performance and recommends catalysts with $p_{\text{positive}} + xp_{\text{uncertain}}$ as selection probability. The recommended catalysts were evaluated by high-throughput experimentation. The obtained data was added into the training set to update the system. Such the active learning loop described above was carried out for catalyst exploration in an extrapolative fashion, which successfully led to high-performance catalysts that were dissimilar to those contained in the original dataset.

Keywords : Catalyst Informatics, High-throughput experimentation, Dempster-Shafer theory of evidence (DST), Active learning, Oxidative coupling of methane

触媒インフォマティクスの実践には、質・規模・均質性を備え、かつ人為的バイアスを排除したデータの存在が前提になる。我々は過去に、メタンの酸化的カップリング反応において、ハイスループット触媒評価装置を用いることで、以上の要件を満たすデータを取得した[1]。本研究では、このデータを訓練データとして、不確実性をモデル化するための数学的枠組みである証拠理論に基づく触媒推薦システムを開発した。本システムは、元素や担体といった要素間の組み合わせの類似度を触媒の説明変数とすることで、性能予測の際に元素間の組み合わせ効果を考慮することができる。設定した性能閾値に応じて、それぞれの触媒に確率(p_{positive}, $p_{\text{non-positive}}$, $p_{\text{uncertain}}$)を割り当てる。$p_{\text{positive}} + xp_{\text{uncertain}}$ を選択確率として触媒を推薦し、ハイスループット実験によって評価する。得られたデータを訓練データに追加し、システムを更新する。以上の能動学習ループによって外挿的な触媒探索を行い、元データの触媒とは系統の異なる高性能触媒を開発することに成功した。



1) T. Taniike et al. *ACS Catal.* **2020**, 10, 921−932

© The Chemical Society of Japan

フェニルエチニルメチル基を導入したテトラアームドサイクレンとアセトニトリルの有機包接錯体：高選択的結晶化と SCSC 構造変換

（東邦大理[1]・東邦大複合物性研究セ[2]・江陵原州大理[3]・千葉工大工[4]）○吉葉 友規[1]・和田あゆみ[1]・朱 喜英[1]・李 恩智[3]・池田茉莉[4]・桑原 俊介[1,2]・幅田 揚一[1,2]

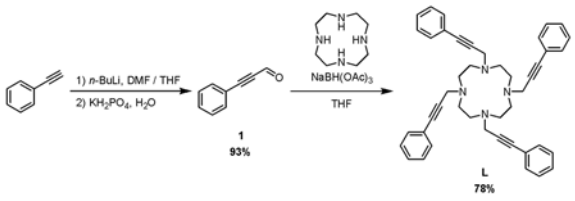
Organic Inclusion Complex of Acetonitrile with Tetra-armed Cyclen Having Phenylethynylmethyl Groups: Highly Selective Crystallization and SCSC Transformation

(*[1]Faculty of Science and [2]Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, [3]Gangneung-Wonju National University, [4]Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Yuki Yoshiba,[1] Ayumi Wada,[1] Huiyeong Ju,[1] Eunji Lee,[3] Mari Ikeda,[4] Shunsuke Kuwahara,[1,2] Yoichi Habata[1,2]

A tetra-armed cyclen **L** with a phenylethynylmethyl group (Ph-C≡C-CH_2-) introduced into the side-arms was prepared by the reaction of **1** with cyclen to afford a new argentivorous molecule. During purification of **L**, recrystallization from acetonitrile (AN) gave an organic inclusion crystal (**AN ⊂ L**) in which AN was included by six **L**s, confirmed by X-ray crystallography. On the other hand, when **L** was recrystallized from propionitrile (PN), PN was not included in the crystal, and single crystals of **L** were obtained. Recrystallization of **L** in AN/MeOH mixtures (AN:MeOH = 9:1 to 1:9) yielded more than 85% recoveries for **AN⊂L** from all solvent systems. Furthermore, immersion of a single crystal of **L** in AN for 8 days resulted in a Single-crystal-to-single-crystal (SCSC) transformation, where **AN ⊂ L** was obtained without dissolution of the crystal. We also confirmed that the recovery of **L** from **AN ⊂L** could be easily performed by silica gel column chromatography.

Keywords: Cyclen; Acetonitrile; Organic Crystal; SCSC Transformation

新規な銀食い分子を合成する目的で側鎖にフェニルエチニルメチル基 (Ph-C≡C-CH_2-) を導入したテトラアームドサイクレン **L** を **1** とサイクレンから合成した. **L** を精製する際, アセトニトリル (AN) から再結晶を行ったところ, AN が 6 個の **L** によって包接された有機包接結晶 (**AN⊂L**) を与えることを X 線結晶構造解析によって確認した．一方，**L** をプロピオニトリル (PN) から再結晶すると PN は結晶中には含まれず **L** のみの単結晶が得られた．そこで，AN/MeOH 混合溶媒 (AN:MeOH = 9:1–1:9) に **L** を溶解して再結晶を行ったところいずれの混合溶媒からも 85%を超える回収率で **AN⊂L** が得られた．**L** の単結晶を AN に 8 日間浸漬させると結晶が溶解せずに **AN⊂L** が得られる単結晶間構造変換 (SCSC) がおこった. **AN⊂L** から **L** の回収はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって容易に行うことができることも確認した．以上の結果から，**L** は MeOH などの混合溶媒から AN を高選択的に回収することができることがわかった.



Scheme 1. Synthesis of **L**.

© The Chemical Society of Japan

蛍光性カルボン酸を層間に導入したリン酸八カルシウムナノ粒子の合成

（東京医歯大生材研 [1]）○横井 太史 [1]・北村 玲 [1]・藤川 竜一 [1]・川下 将一 [1]

Synthesis of Nano-sized Octacalcium Phosphate with Incorporated Fluorescent Carboxylate Ions

([1]*Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University*)
○Taishi Yokoi,[1] Ryo Kitamura,[1] Ryuichi Fujikawa,[1] Masakazu Kawashita[1]

Octacalcium phosphate has a layered structure, and carboxylic acid ions can be incorporated into the interlayers. By utilizing this property, novel materials with carboxylic acid-derived functions can be obtained. So far, micro-sized octacalcium phosphate crystals with fluorescent properties have been obtained. In this study, we investigated a new synthesis process for such material and attempted to convert it into nanoparticles. As a result, we succeeded in synthesizing isophthalate-ion-containing octacalcium phosphate nanoparticles and confirmed that they exhibit fluorescence (Figure 1).

Keywords : Octacalcium phosphate; Nanoparticles; Fluorescence

リン酸八カルシウムは層状構造を持ち、その層間にカルボン酸イオンを導入できる。この性質を利用すれば、カルボン酸由来の機能を付与した新規材料を得られる。これまでに蛍光性を付与したリン酸八カルシウムマイクロ結晶が得られている。本研究では同材料の新しい合成プロセスを検討し、ナノ粒子化を試みた。その結果、イソフタル酸含有リン酸八カルシウムナノ粒子の合成に成功し、同ナノ粒子が蛍光性を発現することを明らかにした（Figure 1）。

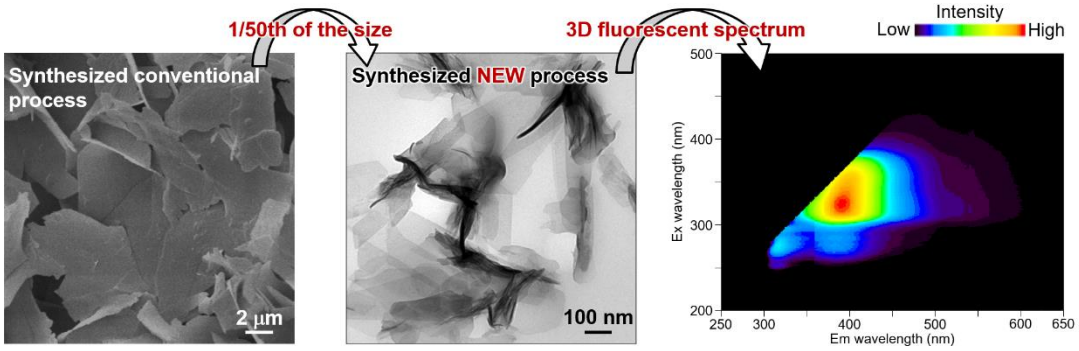


Figure 1. Comparison of crystal size of octacalcium phosphate with incorporated isophthalate ions synthesized by a conventional process and new process, and a 3D fluorescent spectrum of the sample synthesized by the new process.

謝辞：本研究の一部は JSPS 科研費 JP20H05181 および国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクトの助成を受けたものです。

© The Chemical Society of Japan

リン酸塩ガラスにおけるホストガラス組成による Sn^{2+}中心濃度の制御

（鈴鹿高専[1]・立命館大[2]）○川岸 未歩[1]・原 大河[1]・和田 憲幸[1]・小島 一男[2]
Controlling of Sn^{2+} Center Concentration by Compositional Change in Phosphate Glasses (*[1]National Institute of Technology, Suzuka College, [2]Ritsumeikan University*) ○ Miho Kawagishi[1], Taiga Hara[1], Noriyuki Wada[1], Kazuo Kojima[2]

Sn^{2+} center has the excitation and fluorescence bands due to the $S_1 \leftarrow S_0$ and $T_1 \rightarrow S_0$ transitions, and shows a broad fluorescence band in the region from near ultraviolet to green light under the deep ultraviolet of 270 nm. Therefore, the Sn^{2+} center is expected as an activating assistance for phosphors and as an activator for blue phosphors. Here, $60P_2O_5$-(35-x)M_mO-xM'$_m$O-$5Al_2O_3$-1.5SnO (M (x = 0), MM' (x = 17.5)) glasses (m = 1, 2) were prepared by a melt quenching method, and the glass compositional dependence of the concentration and fluorescence spectral properties of the Sn^{2+} center was investigated by using basicity parameter, B value calculated from host glass composition. In this study, Li glass had the maximum concentration of Sn^{2+} center and showed the strongest fluorescence.
Keywords: Phosphate Glass; Tin; Oxygen Deficient Defect; Basicity

リン酸塩ガラス中で生成する Sn^{2+}中心(2 つの酸素欠損欠陥を伴う 4 酸素配位 Sn^{2+} イオン)は、270 nm の深紫外光下で近紫外から緑色域(300～550 nm)にブロードな蛍光を発現することから[1]、蛍光体の紫外励起用賦活助剤や青色蛍光の賦活剤として期待されている。しかしながら、Sn^{2+}中心の濃度をガラス組成によって制御した報告はない。本研究では、溶融急冷法によって $60P_2O_5$-(35-x)M_mO-xM'$_m$O-$5Al_2O_3$-1.5SnO(M (x = 0)、MM' (x = 17.5))ガラス(m = 1, 2)を作製し、Sn^{2+}中心の濃度と蛍光分光特性のガラス組成依存性を調査した。ホストガラスの組成から計算される塩基度パラメーターB 値[2,3]で整理した Sn^{2+}中心の蛍光バンドの積分強度を Fig. 1 に示す。1 価だけおよび 1 価と 2 価の MM'ガラスおよび 2 価の M ガラスごとに，蛍光バンドの積分強度は，B 値の減少とともに増加した。すなわち、ガラス構造が類似するガラス系ごとに、Sn^{2+}中心の濃度は、ホストガラスの塩基度が減少するとともに増加した。したがって、Sn^{2+}中心の生成は、ホストガラスの構造によって影響を受け、塩基度が低いホストガラスのカチオンは Sn^{2+}に配位した酸化物イオンを奪い取り、Sn^{2+}中心が生成し易かったと考えられる。本研究では、Li ガラスが最大の Sn^{2+}中心濃度を有することが分かった。

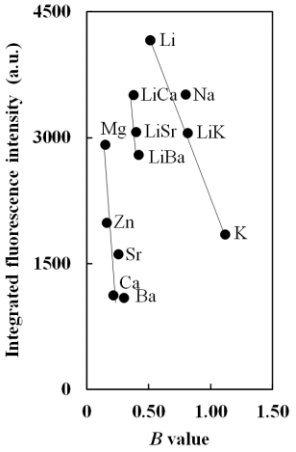


Fig. 1. Compositional dependence of integrated fluorescence intensity of Sn^{2+} center.

1) M. Hirokazu, T. Tanimoto, T. Fujiwara, S. Matsumoto, Y. Tokuda, T. Yoko, *Opt. Express* **2012**, *20*, 27319.; 2) K. Morinaga, T. Murata, N. Wada, *Molten Salts* **1999**, *42*, 145.; 3) N. Wada, M. Ichinotani, K. Kojima, *J. Non-Cryst Solids* **2006**, *352*, 2657.

© The Chemical Society of Japan

光酸化反応を用いた機能性酸化グラフェンの開発

（阪大院薬[1]・阪大先導学際研[2]・阪大高等共創研[3]）○森口 舞子[1]・淺原 時泰[1,2]・大久保 敬[2,3]・井上 豪[1,2]
Development of Functional Graphene Oxide using Photo-oxidation Reaction ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University*, [2]*Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University*, [3]*Institute for Advanced Co-Creation Studies, Osaka University*) ○ Maiko Moriguchi,[1] Haruyasu Asahara,[1,2] Kei Ohkubo,[2,3] Tsuyoshi Inoue[1,2]

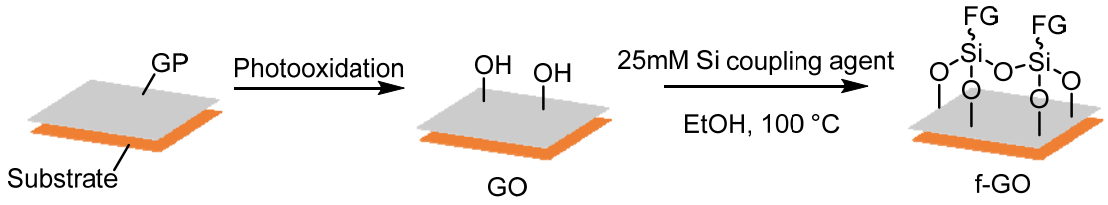
Graphene (GP), which has a two-dimensional structure consisting of sp^2 carbons, has a variety of potential applications, including electrode materials, catalysts, resin reinforcement, and thermal conductive materials. Although it is important to introduce functional groups into GP surface to provide functionalities suitable for these applications, it is difficult to achieve direct functionalization of GP sue to its stabilities.

On the other hand, we have recently studied novel oxidation method using photoactivated chlorine dioxide. This method allows the oxidation of methane to methanol/formic acid and the oxygenation of polyolefins under mild reaction conditions. In this study, we developed a direct introduction of oxygen functional groups such as hydroxy groups into GP surface, followed by surface modification reactions to be functionalized.

Keywords : Graphene; Chlorine Dioxide; Photo-oxidation; Graphene Oxide; Oxidation reaction

sp^2 結合炭素からなる二次元構造を有するグラフェン（GP）は電極材料、触媒、樹脂補強材、熱伝導性材料など、多くの用途展開が検討されている。一方で、用途に合わせた機能を付与するためには GP に対して官能基を導入する必要があるが、安定な GP への直接的な官能基導入は困難である。GP の化学変換として、強力な酸化剤を用いた化学的処理法や、プラズマや VUV 照射などの物理的処理法による酸化改質が報告されているが、過剰酸化によりグラフェン結晶に損傷を生じやすいといった欠点や、官能基選択性が低いといった問題点がある。

これに対し我々は、二酸化塩素への光活性化に基づく新規酸素官能基導入法[1]を用いた GP への温和な酸素官能基導入を検討してきた。既に本法により、GP の平面構造を維持したままで GP 上にヒドロキシ基などの酸素官能基が導入された酸化グラフェン（GO）が得られることが明らかとなっており、本研究ではこの GO に対して、さらなる化学修飾を行うことにより、新たな機能性酸化グラフェン（f-GO）の開発を目指した。具体的には、GO に対してシランカップリング剤などの表面化学修飾法を適用し、生体分子結合性などの機能付与を試みた。



1) Ohkubo, K.; Asahara, H.; Inoue, T. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 4723

© The Chemical Society of Japan

結晶スポンジ法を用いた構造未決定天然物の構造決定

（東大院工[1]・分子研[2]）○朴 治彦[1]・和田 直樹[1]・三橋 隆章[2]・藤田 誠[1,2]

Structure Determination of Undetermined Natural Products Using the Crystalline Sponge Method

([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Institute for Molecular Science*)
○Chieon Park,[1] Naoki Wada,[1] Takaaki Mitsuhashi,[2] Makoto Fujita[1,2]

The crystalline sponge method is a method to determine the structure of small molecules using the single crystal X-ray diffraction method, taking advantage of the fact that small molecules can be absorbed in the porous space of the host crystal framework of MOF (Metal-Organic Framework)[1]. As an example of the application of the crystalline sponge method, we attempted the structure determination of natural products produced by enzymes in the lycophyte. Previously, most of the structure determination of terpene synthase products in lycophyte has been performed by only MS, which lacks reliability. In this study, we heterologously expressed the terpene synthase gene from the *Selaginella moellendorffii* using *Saccharomyces cerevisiae* as a host organism. As a result, we succeeded in confirming the activity of terpene synthase by GCMS analysis. Then, we also succeeded in isolating and purifying the enzyme product (Fig. 1). We are now trying a structure determination of the enzyme product with the crystalline sponge method.
Keywords : Natural Product Chemistry; Structure Determination; Crystalline Sponge Method; Metal Organic Framework Materials;

結晶スポンジ法は、多孔質材料である MOF(Metal Organic Framework)の規則的な細孔内に低分子化合物を包接できることを用いて、MOF に包接された分子の構造を、単結晶 X 線回折装置で解析する方法である[1)]。この結晶スポンジ法の応用の一例として、小葉植物のテルペン合成酵素が生産する天然物の構造決定を試みた。小葉植物のテルペン合成酵素産物の解析は MS によるものが多く、詳細な構造決定例は乏しい。本研究では、まず、酵素産物を得るために小葉植物 *Selaginella moellendorffii* 由来のテルペン合成酵素遺伝子を、出芽酵母を用いて異種発現した。その結果、テルペン合成酵素の活性を確認することに成功しその酵素産物を単離精製することにも成功した (Fig. 1)。現在、結晶スポンジ法を用いた構造解析に取り組んでおり、その結果について報告する。

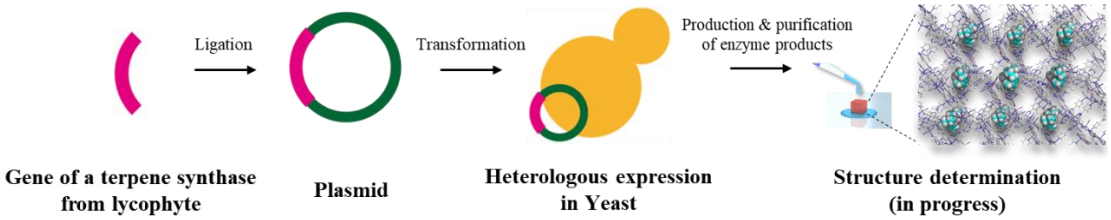


Fig. 1. Scheme of this work

1) Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, *495*, 461–466.

© The Chemical Society of Japan

高靭性・高耐水性バイオマス材料の開発を目指した多糖類とアパタイトの複合化とそのアシル化

（同志社院理工[1]・三和澱粉工業[2]）○奥田 耕平[1]、田野 達也[1]、水谷 義[1]、青山 安宏[2]

Hybridization and acylation of polysaccharide and apatite applicable to highly tough and highly water resistant biomass materials ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*, [2]*Sanwa Starch Co., Ltd.*) ○Kohei Okuda,[1] Tatsuya Tano,[1] Tadashi Mizutani,[1] Yasuhiro Aoyama[2]

Phosphorylated tapioca starch and hydroxyapatite were hybridized by the coprecipitation process and the composites were acetylated, hexanoylated, lauroylated, benzoylated by reacting with each vinyl carboxylate with the aim of developing a new tough biomass material by imitating bone. FT-IR study revealed that the higher the acylation temperature, the larger the absorbance ratio of the carbonyl group / HAP phosphate group of each acyl group, i.e., the acylation proceeded more rapidly (Fig. 1). The bending strength of the composites before acylation was 42 MPa, but after water soaking, it swelled and the mechanical properties decreased significantly. When the composite was hexanoylated, lauroylated or benzoylated at temperatures above 80 °C, the bending strengths were maintained up to about 60% even after soaking, and there was no swelling (Fig. 2). The water resistance of the composites improved dramatically.

Keywords : Starch; Hydroxyapatite; Acylation; Biomass; Water resistance

骨の模倣による高靭性・高耐水性バイオマス材料の開発を目指し、リン酸化タピオカデンプンとヒドロキシアパタイト（HAP）を共沈複合化[1]し、これをカルボン酸ビニルと反応させ、アセチル化、ヘキサノイル化、ラウロイル化、ベンゾイル化などのアシル化を施した。FT-IR の結果、Fig. 1 のとおり、アシル化温度が高いほど各アシル基のカルボニル基/HAP のリン酸基の吸光度比が大きく、よりアシル化が進行した。アシル化前の曲げ強度は 42 MPa であったが、浸水によって膨潤し、機械的性質は著しく低下した[2]。80 °C 以上でアシル化された複合体は、Fig 2 のとおり、浸水後も曲げ強度は 60 %程度まで保たれ、膨潤もせず、複合体の耐水性は飛躍的に向上した。

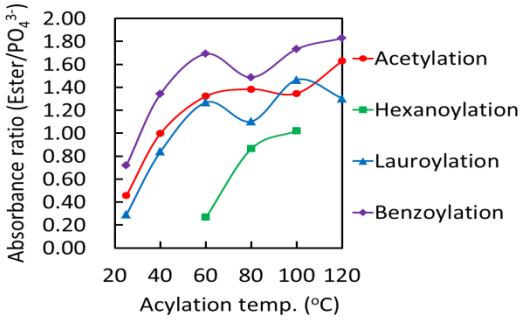


Fig. 1. Effects of acylation temperature on the absorbance ratio of ester group / HAP phosphate group of the composites in FT-IR

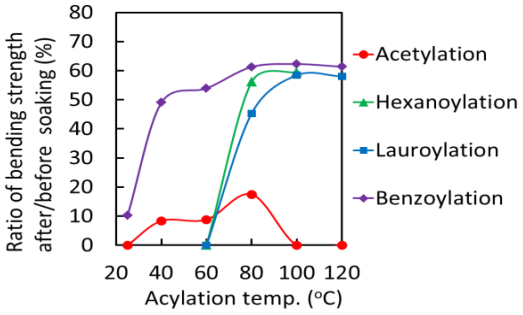


Fig. 2. Effects of acylation temperature on the ratio of bending strength before and after soaking of the acylated composites

1) S. I. Stupp et al. J. Biomed. Mater. Res. 26, pp. 169-183 (1992).
2) K. Okuda et. al. Results in Materials. 3, 100035 (2019)

© The Chemical Society of Japan

Voronoi-like Structure Consisting of Continuous Phospholipid Membranes

([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Faculty of Science, University of Hong Kong*) ○Saya Otake,[1] Kou Okuro,[2] Takuzo Aida[1]

Keywords: Hydrogel; Lipid Membrane; Supramolecular Assembly

Voronoi structure is a mathematically defined geometric pattern (Figure 1) and similar structures are widely found in nature. Due to the characteristic physical properties derived from the irregularity of the shape of the constituent compartments, the structure has been artificially constructed for various applications such as artificial bone tissue[1] and building skin.[2] However, materials and methods that can be used are very limited, and the bottom-up approach of molecular self-assembly has never been applied to the construction of Voronoi structure. Therefore, only static Voronoi structures have been obtained, hindering full exploration and utilization of this unique structure.

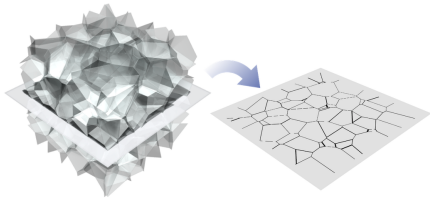


Figure 1. Schematic illustration of 3D Voronoi structure with closed-cell foams and its cross section.

In the present research, we successfully constructed three-dimensional (3D) Voronoi-like structure (Figure 2b and 2c) consisting of a phospholipid DOPEGu, which carries a guanidinium (Gu^+) ion as a head group (Figure 2a). We found that the Voronoi-like structure comprises continuous phospholipid membranes, where the phospholipids are intermolecularly salt-bridged between its Gu^+ ion and phosphate ester. Furthermore, the aqueous phase containing 3D Voronoi-like structure gelates even at a low concentration of the phospholipid (~0.1 wt%). Of interest, the continuous phospholipid membrane allows for the diffusion of lipophilic molecules over the Voronoi-like structure (Figure 2c).

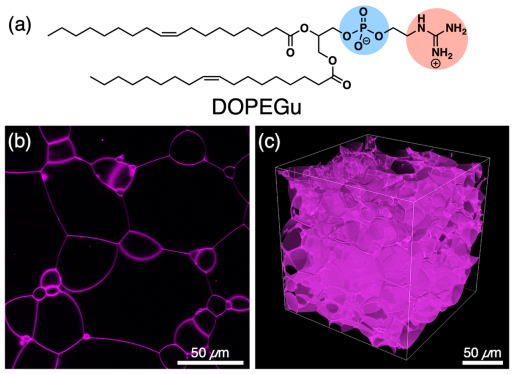


Figure 2. (a) Molecular structure of DOPEGu. (b, c) (b) 2D image and (c) 3D image (side view) of confocal laser scanning microscopy (λ_{ex} = 552 nm) of DOPEGu hydrogel after addition of a fluorescent dye.

1) S. Gómez et al., *Acta Biomater.* **2016**, *42*, 341.
2) G. Angelucci et al., *Front. Built. Environ*. **2018**, *4*, 78.

© The Chemical Society of Japan

モノマー中の水素結合性基の配置が可逆架橋ポリマーの力学特性に及ぼす影響

（東大生産研）○石坂 祥吾・中川 慎太郎・吉江 尚子
Effect of Arrangement of Hydrogen Bonding Groups within Monomers on Mechanical Properties of Reversibly Crosslinked Polymers (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Shogo Ishizaka, Shintaro Nakagawa, Naoko Yoshie

Introduction of reversible crosslinks, such as hydrogen bonds, into polymer chains enhances toughness of polymer materials. However, the relationship between the microscopic arrangement of hydrogen bonding groups and the macroscopic material properties has not been fully understood. In this study, we synthesized reversibly crosslinked polymers from monomers with different arrangements of hydroxy groups and investigated their mechanical properties. We found that a subtle difference in arrangement of hydroxy groups within a monomer had a significant impact on the mechanical properties of the polymer.
Keywords : Ring-opening metathesis polymerization; Hydroxy groups; Hydrogen bonds; Reversible crosslinks; Mechanical properties

近年、ポリマー主鎖中の共有結合よりも弱く可逆な架橋点を導入し、ポリマー材料の靭性を向上させる研究が盛んに行われている。水素結合のような弱い可逆架橋は、応力が加わった際に優先的に解離してエネルギーを散逸するため、材料の靭性を強化する。我々は、水素結合性の繰り返し単位のポリマー鎖中における配置と力学特性の相関関係を明らかにしてきた[1]。本研究では、さらに微視的な、繰り返し単位内における水素結合性基の配置が、材料の巨視的な力学特性に及ぼす影響を解明する。

まず、水酸基の配置が異なるノルボルネン誘導体をモノマーとして利用した。そして、第三世代 Grubbs 触媒下での開環メタセシス重合、酸性条件下での脱保護反応を経て、目的の可逆架橋ポリマーを得た（**Figure 1a**）。引張試験によって力学特性を評価した結果、モノマー中の水酸基の配置のわずかな差が、破断ひずみや靭性の顕著な違いにつながることを明らかにした（**Figure 1b**）。発表では、水酸基の配置と各種物性の相関関係に基づき、力学特性の発現メカニズムについて詳細に議論する。

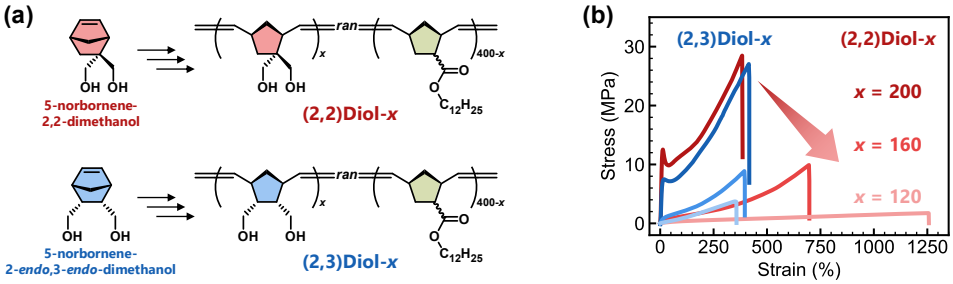


Figure 1. (a) Polymer design in this study. (b) Stress-strain curves of the polymers.

1) S. Ishizaka, S. Nakagawa, N. Yoshie, *Polym. Prepr. Jpn.* **2021**, *70*, 1, 2G14

© The Chemical Society of Japan

変性タンパク質を特異的に検出できる刺激応答性ポリマーの設計と応答挙動

（関西大化学生命工 [1]，関西大 ORDIST[2]）○村山果子 [1]，河村暁文 [1,2]，宮田隆志

Design of Stimuli-responsive Polymers That Specifically Detect Denatured Proteins and Their Responsive Behavior

([1]Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, [2]ORDIST, Kansai University) ○Kanoko Murayama[1], Akifumi Kawamura[1, 2], Takashi Miyata[1, 2]

The conformation of proteins is easily changed by an external stimulus, followed by protein-folding diseases. For the diagnosis of the diseases, the development of smart materials for detecting conformational changes of the proteins is necessary. Temperature-responsive polymers with β-cyclodextrins (CDs) as protein recognition sites, which have a lower critical solution temperature (LCST), were strategically synthesized. The LCST of the resulting polymers in a buffer solution with denatured proteins was lower than that in a solution with native proteins. The shifts in LCST of the polymers revealed that denatured proteins, which became hydrophobic by conformational changes, formed inclusion complexes with CDs. Thus, the temperature-responsive polymers with CDs can detect denatured proteins selectively.

Keywords : Temperature-responsive polymer; Molecular recognition; Conformation; Lower critical solution temperature; Denatured protein

タンパク質は特定のコンフォメーションを形成することにより様々な機能を発現する。しかし，何らかの要因によりそのコンフォメーションが変化して変性状態になるとフォールディング病の原因となる。そのため，この疾病の診断にはタンパク質のコンフォメーション変化を検出できる材料システムの開発が必要である。本研究では，タンパク質認識部位として β-シクロデキストリン（CD）を有するモノマーとポリマー状態で下限臨界溶液温度（LCST）を示すモノマーとの温度応答性ポリマーを合成した。このポリマー水溶液の透過率は測定範囲の温度において約 100 %で一定であったが，ネイティブタンパク質存在下でポリマーは LCST を示し，さらに変性タンパク質存在下の LCST は低温側にシフトした。これは，ポリマーの CD がタンパク質を認識し，その疎水性の差異に基づいてポリマーの親水性が低下するためと考えられる。したがって，今回合成したポリマーを用いることにより，簡易的に変性タンパク質を検出できることが明らかとなった。

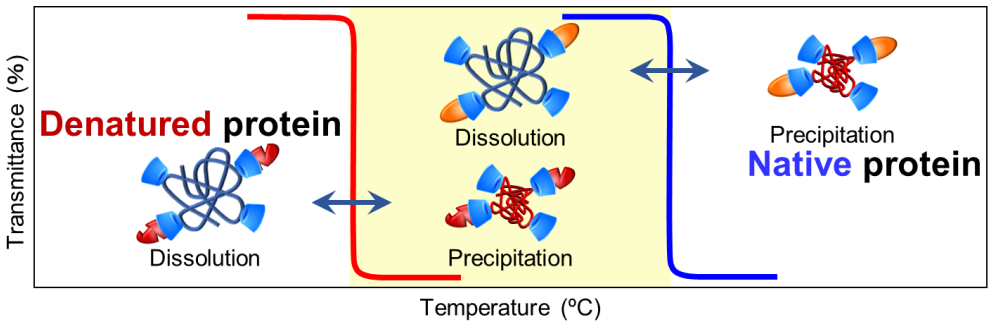


Fig. 1. LCST change of a temperature-responsive polymer with proteins recognition sites in response to conformational changes of proteins.

© The Chemical Society of Japan

グリチルレチン酸配糖体と Fe(Ⅲ)スピンクロスオーバー錯体の複合化によるナノファイバーやナノシートの形成とその機能

(崇城大院工 [1]) ○荒木 洸太 [1]・黒岩 敬太 [1]

Development of fibrous and sheet nanostructures formed from hybrid of glycyrrhetinic acid glycosides with Fe(Ⅲ) spin crossover complexes([1]*Graduate School of Engineering, Sojo University*) ○Kota Araki,[1] Keita Kuroiwa[1]

Glycyrrhetinic acid, a terpenoid compound, is one of the components of Chinese medicine and food sweeteners. It has also been confirmed to have various pharmacological effects (e.g., anti-tumor activity, anti-inflammatory effect). We have synthesized glycyrrhetinic acid glycosides with water solubility, and have hybridized them with a spin crossover complex, $[Fe(qsal)_2]Cl \cdot 2H_2O$, to develop a new biocompatible material with switchable magnetism in highly polar solvents by self-assembly.

A SEM image of hybrid **1** showed nanorod and nanofibrous structures. Temperature-dependent UV-vis spectrum of the aqueous solution showed an increase or decrease in absorption peaks attributed to the low spin state at 420 nm, and to the high spin state at 820 nm. These results suggest that the hybridization with glycyrrhetinic acid glycosides can control not only the nanostructures but also the spin crossover phenomenon in highly polar solvents.

Keywords : Spin crossover complex, Self-assembly, Organic-inorganic hybrid, Glycyrrhetinic acid, Nanostructure

テルペノイド化合物であるグリチルレチン酸は、漢方や食品甘味料の成分の 1 つであり、様々な薬理学的作用(抗腫瘍活性、抗炎症効果など)を有することが知られている。我々は、水溶性を指向したグリチルレチン酸配糖体を合成し[1)]、スピンクロスオーバー錯体である$[Fe(qsal)_2]Cl \cdot 2H_2O$ と複合化した。これらのハイブリッド材料が、高極性溶媒中で自己組織化することにより、ナノ構造と磁性状態を制御でき、水中で磁性プローブとして利用可能な新たな生体適合材料の創成を達成した。

複合体 **1** の SEM では、ロッドやファイバー構造が確認できた。また、温度変化の UV-vis 測定では、H_2O 中で、420 nm の低スピン由来のピークと 820 nm の高スピン由来のピークの増減を確認することができた(Fig.1)。以上の結果より、グリチルレチン酸配糖体との複合化により、高極性溶媒中でスピンクロスオーバー現象の制御が可能であると考えられる。

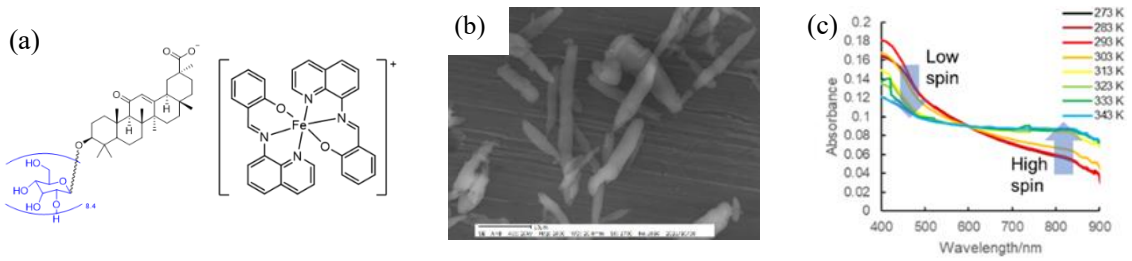


Fig.1 複合体 **1**(a)の化学構造並びに、SEM 画像(b)と UV-vis の温度変化(c)

1) M. Fujitsuka, K. Araki, K. Kuroiwa et al, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1142-1145.

© The Chemical Society of Japan

ゾル-ゲル GeO_2-SiO_2 ガラスの熱処理過程における有機残留物の熱分解と Ge^{2+}中心の生成

（鈴鹿高専[1]・立命館大学[2]・新居浜高専[3]）○和田 憲幸[1]・岡本 吉晃[1]・眞田 智衛[2]・小島 一男[2]・朝日 太郎[3]

Thermal decomposition of organic residues and formation of Ge^{2+} center in heating process on sol-gel derived GeO_2-SiO_2 glasses ([1]*National Institute Technology, Suzuka College*, [2]*Ritsumeikan University*, [3]*National Institute Technology, Niihama College*) ○Noriyuki Wada[1], Yoshiaki Okamato[1], Tomoe Sanada[2], Kazuo Kojima[2], Taro Asahi[3]

Ge^{2+} center strongly absorbs ultraviolet light (250 nm) and therefore it is expected to an activating assistance for phosphors. Here, in the heating process of (100-*x*)GeO_2-*x*SiO_2 gels (*x* = 0-100 (mol%)) prepared by a sol-gel method, the thermal decomposition of organic resides and the formation of Ge^{2+} center were investigated by thermal analysis, infrared spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. For 80GeO_2-20SiO_2 gel, organic residues easily reformed and remained as a coke in the heating process. In addition, the heat-treatment could be performed at the temperature where the maximum reducing action of the coke could occur avoiding the crystallization of the gel. Consequently, the 80GeO_2-20SiO_2 glass had the maximum concentration and fluorescence intensity of Ge^{2+} center.

Keywords : Sol-Gel Method; Glass; Oxygen Deficient Defect; Thermal Decomposition; Organic Residue

Ge^{2+}中心[1)]は蛍光体の賦活助剤となり、それを高濃度に含むガラスは蛍光体のホスト材料として期待できる。しかし、Ge^{2+}中心の生成過程は明らかになっていない。ここでは、ゾル-ゲル法で作製した(100-*x*)GeO_2-*x*SiO_2 乾燥ゲル(*x*Ge、*x* = 0～100 mol%)の熱処理過程における残留有機物の改質・熱分解、Ge^{2+}中心の生成および最適ガラス組成を調査した。乾燥ゲルに残留した出発原料のエタノールおよび1-ブタノールが、熱処理過程の300～600 ℃においてアルデヒドやケトンに、600～700 ℃においてコークスに改質された[2)]。熱処理した80Geの蛍光・励起スペクトルをFig. 1に示す。640 ℃以上では、Ge^{2+}中心の励起バンドA、Bおよび蛍光バンドa、bが出現し[1)]、640および712 ℃では、炭素置換欠陥に関係したブロードな蛍光バンドcが出現した[3)]。コークスや炭素置換欠陥の生成と共にGe^{2+}中心が生成したことから、コークスの還元作用でGe^{2+}中心が生成したと考えられる。本研究では80GeO_2-20SiO_2ガラスが最大のGe^{2+}中心の濃度と蛍光強度を有した。

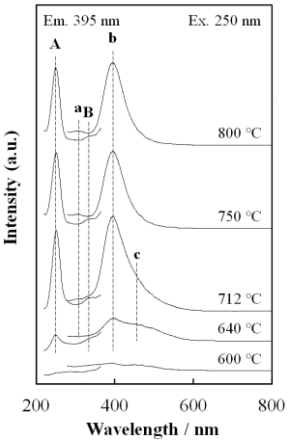


Fig. 1. Excitattion and fluorescence spectra of 80Ge heat-treated at various temperatures.

1) H. Hosono *et al.*, *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, 11445.; 2) A. D. Michele *et al. Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 952.; 3) W. H. Green *et al.*, *Science*, **1997**, *276*, 1826.

© The Chemical Society of Japan

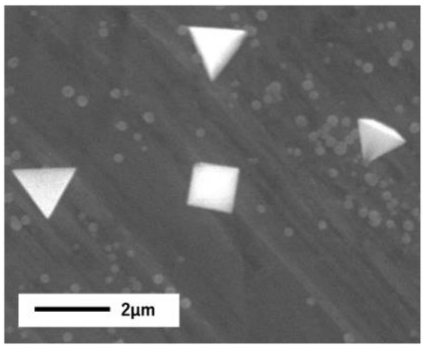
Lys と Leu からなる両親媒性ジブロックコポリペプチドとアニオン性ポリオキソメタレートの複合化による三角形ナノプレート構造と水中での触媒活性評価

（崇城大院工）○田中 貴之・黒岩 敬太
Self-Assembly of triangular nanoplate from diblock copolypeptide amphiphiles with Lysine and Leucine with anionic polyoxometalate and their catalytic activities in water (*Graduate School of Engineering, Sojo University*) ○Takayuki Tanaka, Keita Kuroiwa

Amphiphilic diblock copolypeptides are self-assembling and have been used to create novel functional nanomaterials by controlling their structures through hydrophobic and electrostatic interactions by hybridizing metal complexes with various functionalities. Silicomolybdic acid, an anionic polyoxometalate, has a keggin-type structure and is mainly used as a catalyst in organic media. However, there are no reports of these reactions in water. In this study, we synthesized cationic copolypeptide amphiphiles with Lys in the hydrophilic part and Leu in the hydrophobic part, and hybridized it with an anionic metal cluster, $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$. We demonstrated the formation of a triangular nanoplate by electrostatic interaction and the development of a catalyst which can be used in water. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy revealed a triangular nanoplate with width of about 1 μm. Furthermore, the allylation of acetophenone could be carried out using these hybrids in water, and the yield was improved compared to that of $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ alone.

Keywords : Self-Assembly; Nanocatalyst; Triangular nanoplate; Polyoxometalate; Polypeptide

疏水部と親水部を持つ両親媒性ジブロックコポリペプチドは自己組織性を有し、様々な機能性を持った金属錯体を複合化することができる。我々はこれまでに、疎水性相互作用や静電相互作用等により構造を制御し新規の機能性ナノ材料の創成を行ってきた。一方、アニオン性ポリオキソメタレートであるシリコモリブデン酸は keggin 型構造を持ち、主に有機触媒として用いられている。しかし、これらの反応を水中で達成された報告はない。本研究では、親水部に Lys、疎水部に Leu を有するカチオン性のポリペプチドを合成し[1)-2)]、アニオン性金属クラスターである$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$を複合化した。静電相互作用によりナノプレート構造が形成され、水中で利用できる触媒が開発された。



走査型電子顕微鏡（左図）、および透過型電子顕微鏡により約 1μm 程度の三角形ナノプレート構造が確認された。さらに、これら複合体を用いてアセトフェノンのアリル化反応を水中で行ったところ、$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$単体に比べて収率は向上した。

1) K. Kuroiwa, Stimuli-Responsive Interfaces Fabrication and Application, *Springer* **2017**, Chapter 9, pp 147-177. and references therein.
2) Y. Tanimura, M Sakurai, T. J. Deming, K. Kuroiwa, *ChemNanoMat*. **2020**, *6*, 1-7.

© The Chemical Society of Japan

自己組織化能を有する 1,5-アンヒドログルシトール系糖脂質のアスファルトへの添加効果

（農研機構）○岩浦 里愛・今場 司朗
Addition effects of 1,5-anhydroglucitol-based glycolipid with self-assembling ability on asphalt (*National Agriculture and Food Research Organization, Institute of Food Research*)
○Rika Iwaura, Shiro Komba

We have previously reported that a glycolipid 16AG which possesses palmitoyl chains at 2, 3, 4, and 6 positions of 1,5-anhydroglucitol (AG) obtained from starch by enzymatic synthesis, thickens and gelatinizes various organic solvents. In this study, we investigated the effect of 16AG on the viscoelastic properties of asphalt. The mixture of asphalt and 16AG (StA-16AG) was easily produced by stirring at 130 °C, and did not separate even after cooling to room temperature. As a result of dynamic viscoelasticity measurement of the StA-16AG, the value of tan δ, the ratio of G" to G', increased with increasing temperature for StA, and the flowability increased significantly to 15 at 60 ºC. On the other hand, for the sample containing 5 wt% of 16AG (StA-16AG(5)), the tan δ increased slowly to 2.8 at 60 °C, and then increased rapidly to about 100 at 80 °C. From the above, it is clear that the addition of 16AG improves the flow resistance of asphalt at 60 °C.
Keywords : Asphalt; Ecomaterial; Fiber; Organogelator; Self-Assembly

道路舗装に使われるアスファルトの粘弾性は、道路の施工性や寿命に影響を与える重要な要素である。例えば日本の夏期の高温下ではアスファルトの流動性が高くなるため、交通荷重により塑性変形を生じ道路が傷む原因となる。そこで、アスファルトの耐流動性を高めるために、SBS ブロックコポリマーを初めとする様々なアスファルト改質剤が開発されている。一方、我々はこれまでデンプンから酵素合成により得られる 1,5-アンヒドログルシトール（AG）の 2、3、4、6 位にパルミチン鎖を導入した 16AG が、様々な有機溶剤を増粘、ゲル化することを報告してきた。[1] 今回は、アスファルトの粘弾性状に及ぼす 16AG の添加効果について検討した。

アスファルトと 16AG の混合物（StA-16AG）は、130 ℃で撹拌することにより容易に製造でき、その後室温に冷却しても分離することはなかった。StA-16AG の動的粘弾性測定（温度分散）を行った結果（図）、StA は温度の上昇とともに G”と G’の比である tanδ の値も上昇し、60 ℃では約 15 で流動性が高いことを示した。一方、16AG を 5 wt%含むサンプル（StA-16AG(5)）では、tanδ は緩やかに上昇し 60 ℃で 2.8、その後急激に上昇し 80 ℃で約 100 であった。以上から、16AG の添加によりアスファルトの 60 ℃における耐流動性が向上することが明らかとなった。

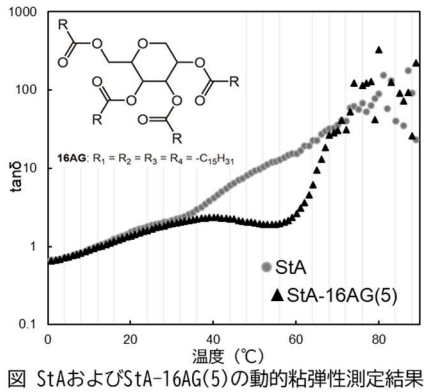


図 StAおよびStA-16AG(5)の動的粘弾性測定結果

1) T. Kajiki et al, *J. Appl. Glycosci.* **66**, 103(2019); T. Kajiki et al, *ChemPlusChem*, **85**, 701 (2020).

© The Chemical Society of Japan

Development of Conformational Descriptors for Organic Materials Informatics

(*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Hiroshi Izumi

Keywords: Conformation; Deep Neural Network; Maximal Common Substructure; COVID-19; IUPAC Nomenclature

Design of organic materials using fingerprints of chemical structural formula has often restrictions. Big data of properly selected maximal common substructures (MCSs) may avoid the heavy loads of theoretical calculations and may be available for the design of new functional molecules. For this purpose, the codification techniques of conformations for comparison of MCSs have been developed. In this presentation, a conformational descriptor, which is called protein supersecondary structure code (SSSC), and the application of SSSC to a deep neural network-based software for the prediction of conformational variability are described.

SSSC was developed that uses the concept of Ramachandran plot data with ω angles, and the specification of positions of MCSs in a protein derived from a fuzzy search of structural code homology using template patterns, represented as conformational codes 3a5c4a (α-helix-type conformation) and 6c4a4a (β-sheet-type conformation), to describe supersecondary structural motifs and their conformations.[1,2] SSSC is transcribed using the letters H, S, T, and D to refer to an α-helix-type conformation, a β-sheet-type conformation, other-type conformations, and disordered residues or the C-terminus, respectively. The predicted conformational variability of the mutation sites for SARS-CoV-2 spike proteins correlates with the transmissibility with high expression and the neutralization escape ability well.[3] Especially, the predicted conformational variability of FURIN sites for α, δ, and ο strains are convenient for the binding of S1 (C-terminus; XSXRRAR) to neuropilin-1 (Fig. 1). It is suggested that the conformational descriptors of organic molecules are necessary for the design of organic materials with the high energy-barrier of conformational change.

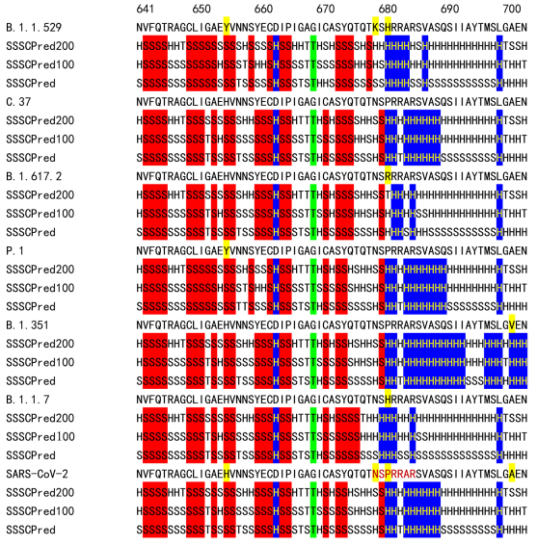


Fig 1. Conformational variability prediction of multiple mutation strains.

1) H. Izumi, *Methods Mol. Biol.* **2019**, *1958*, 329. 2) H. Izumi, A. Wakisaka, L. A. Nafie, R. K. Dukor, *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 584. 3) H. Izumi, L. A. Nafie, R. K. Dukor, *ACS Omega* **2021**, *6*, 19323.

This work was partly supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP19K05431.

© The Chemical Society of Japan