Fri. Mar 25, 2022

P1

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

[P1-3am] 01. Education and History of Chemistry

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

[P1-3am-01] Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemical simulation: Structural characterization and electronic state analyses of solvatochromic copper complexes

○Tsugiko Takase[1], Daisuke Baba[1], Chihiro Iwasaki[1], Dai Oyama[1] (1. Fukushima University)

[P1-3am-02] An example of inquiry-based study in the major in high school education on the theme of plasticizers

○Mei Takahashi[1], Yuta Goto[1], Kota Sato[1], Nozomi Sato[1], Hirofumi Nakano[1] (1. Aichi University of Education)

[P1-3am-03] Chem Tube: A group of students for producing video teaching materials for chemistry experiments (2)

○Kasumi Wada[1], Saki Yamaguchi[1], Rin Yamamura[1], Kota Mizuno[1], Keisuke Matsui[1], Masami Abe[1], Kazuki Minemura[1], Hiroto Koma[1], Ikuhiro Tanida[1], Shin Ono[1] (1. Kanazawa Inst. of Tech.)

[P1-3am-04] Application of ICT devices to improve critical and logical thinking and expression in General Chemistry at College of Technology.

○Hirotoshi Sato[1], Kozo Fukumoto[2], Aiko Oshio[1] (1. Kobe City College of Technology, 2. University of the Ryukyus)

[P1-3am-05] Development of an application for creating molecular models using a 3D printer and its practical examples

○Kota Daigoku[1] (1. Kitasato University)

[P1-3am-06] Development and Preparation of Educational Materials that Integrate Literacy and Science Based on the On-demand Video Clips on Kitami and Mint.

○Mitsunori Izumi[1] (1. Tokai University)

[P1-3am-07] Development of teaching materials focusing on volume changes in carbon dioxide solubility

○Masashi Yamada[1], Izumi Imai[1] (1. Toho University)

[P1-3am-08] Nitration with nitric acid on silica-gel and sulfuric acid on silica-gel

○Hayate Takaya[1], Masayuki Inoue[1] (1. Faculty of Science, Tokyo University of Science)

[P1-3am-09] Solvatochromism of 4-(diethylamino)-4’-nitroazobenzene: explanation based on CNDO/S and DFT calculation results

○Tomoya Takada[1], Hiroto Tachikawa[2] (1. Chitose Inst. Sci. Tech., 2. Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ.)

[P1-3am-10] Synthesis of aromatic ester and its use in the creation of works

○Daichi Jinnouchi[1], Masatada Matsuoka[1] (1. Fukuoka Univ.)

[P1-3am-11] Sulfonation of polystyrene using sulfonating agent supported on silica gel

○Ryota Suzuki[1], Masayuki Inoue[1] (1. Faculty of Science, Tokyo University of Science)

[P1-3am-12] Examination of experimental methods for controlling the shape of vinylon and improving its strength

○Mio Watanabe[1], Izumi Imai[1] (1. Toho University)

[P1-3am-13] Development of Experiments about Dehydration of Terpene Alcohols Utilizing Dehydrating Agents Derived from Silica Gel

○Kazuki yotsumoto[1], Masayuki Inoue[2] (1. Graduate School of Science, Tokyo University of Science, 2. Faculty of Science, Tokyo University of Science)

[P1-3am-14] Organic Experiments Using a Small Nuclear Magnetic Resonance Devices and Problems Clarified by Implementing It

○Tadatsugu Yamaguchi[1], Shizuka Takami[2] (1. Hyogo University of Teacher Education, 2. National Institute of Technology, Niihama College)

[P1-3am-15] Generation of dot matrix using thin-layer chromatography

○Jun Koga[1], Masatada Matsuoka[1] (1. Fukuoka Univ.)

[P1-3am-16] Determination of copper oxide (I) produced by the reduction of Fehling's solution

©The Chemical Society of Japan

○Akari Matsubara[1], Masayuki Inoue[1] （1. Faculty of Science, Tokyo University of Science）

Academic Program [Poster] | 02. Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, and Computational Chemistry | Poster

[P1-3pm] 02. Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, and Computational Chemistry

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

[P1-3pm-01] Development of spin-symmetry-adapted time-dependent density-functional tight-binding method

○Takeshi Yoshikawa[1], Uratani Hiroki[2], ohno riku[1], sakata ken[1], nakai hiromi[2,3,4] （1. Toho Univ. Phar, 2. Waseda Univ. ASE, 3. Waseda Univ. WISE, 4. Kyoto Univ. ESICB）

[P1-3pm-02] Development of clusterling method of protrein folding by using free energy reaction route mapping and Malcov chain model

○Yuki Mitsuta[1,2], Toshio Asada[1,2] （1. Osaka Prefecture Univ., 2. RIMED, Osaka Prefecture Univ.）

[P1-3pm-03] A theoretical study on glycan recognition of pathogenic bacteria FimH adhesin

○Kaori Ueno Noto[1] （1. Kitasato University）

[P1-3pm-04] Building a model of nucleotide chains by applying coarse-graining of the normal modes of vibration

○Shota Okamura[1], Hirohiko Houjou[1] （1. The University of Tokyo）

[P1-3pm-05] Systematic classification of drugs with antioxidant activities by kinetic analysis using multivariate analysis

○Yuta Okumura[1], Yumika Suzuki[1], Kenshiro Kobayashi[1], Yuta Otsuka[1], Satoru Goto[1] （1. Tokyo University of science）

[P1-3pm-06] Prediction of Rf Values for Phenols in TLC Analysis on the Basis of Data Analysis

○Yushi Nakamura[1], Mizuki Watabe[1], Tetsuo Ohta[1], Yohei Oe[1] （1. Doshisha University）

[P1-3pm-07] Accurate and Rapid Prediction of Spin-Orbit Coupling by Machine Learning based on Electronic Structure Theory

○Yuika Takahashi[1], Rima Suzuki[1], Nahoko Kuroki[1,2], Hirotoshi Mori[1,3] （1. Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University, 2. JST ACT-X, 3. Department of Theoretical and Computational Molecular Science, Institute for Molecular Science）

[P1-3pm-08] Pursuit of accuracy of the Nuclear-Electronic Orbital Method for the theoretical control of physical properties governed by the quantum wave nature of protons

○Kohei Motoki[1], Hirotoshi Mori[1,2] （1. The Univ. of Chuo , 2. Institute for Molecular Science）

[P1-3pm-09] Structural changes and fluctuations caused by the interaction between taste receptor proteins and ligands using molecular dynamics simulations

○Kie Araki[1], Koji Ando[1] （1. Tokyo Woman’s Christian University）

[P1-3pm-10] Structure prediction of cyclic peptides using multi-scale simulation

○Toshio Manabe[1], Yoshiaki Tanida[1], Chieko Terashima[1], Hiroyuki Satou[1] （1. Fujitsu Limited）

[P1-3pm-11] Molecular dynamics simulation study of external stimuli-responsive helical polymers

○Sawa Ishii[1], Tatsuya Nishimura[2], Katsuhiro Maeda[2], Go Watanabe[1] （1. Kitasato Univ., 2. Kanazawa Univ.）

[P1-3pm-12] All-atom molecular dynamics simulation of biocompatible polymer brushes

○Hiromi Tsuyuki[1], Tomoya Ueda[2], Shinnosuke Nishimura[2], Shohei Shiomoto[2], Daiki Murakami[2], Masaru Tanaka[2], Go Watanabe[1] （1. Kitasato Univ., 2. Kyushu Univ.）

[P1-3pm-13] Factor Analysis of Error in Redox Potential Calculation: a Machine Learning Study

○Yuki Kanamaru[1], Toru Matsui[1] （1. University of Tsukuba）

[P1-3pm-14] Interaction analysis of FIV protease and HIV-1 protease inhibitors

○Shohei Osaki[1], Toru Matsui[1] （1. Univ. of Tsukuba）

[P1-3pm-15] Theoretical study of 2’-hydroxychalcone photochemical cyclization reaction

○Yurika Takaku[1], Nanbu Shinkoh[1] （1. Sophia Univ.）

[P1-3pm-16] A quantum chemical study of mutation from GC base pair to AT base pair by double

©The Chemical Society of Japan

proton transfer in base pair model
○Kei Odai[1], Keisho Umesaki[1] （1. Kokushikan university）

[P1-3pm-17] Theoretical study on the adsorption and dissociation reaction of carbon monoxide on the surface of Cu_nAl_{13-n}(n=1-5) clusters
○Tomoya Furusawa[1], Hidenori Matsuzawa[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-3pm-18] Theoretical study on the adsorption and dehydrogenation reaction of ammonia on the surface of Al_nCo^-(n=10-13) clusters
○Kazunari Miyauchi[1], Hidenori Matsuzawa[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-3pm-19] Theoretical study of the acetamide formation process in the hot core region of Sgr B2(N)
○Haruki Kawachi[1], Hidenori Matsuzawa[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-3pm-20] Theoretical study of tritium separation using [1.1.1] cryptand
○Shigeru Ishikawa[1] （1. Tokai University）

[P1-3pm-21] Theoretical analysis of solvent effect in the intersystem crossing process appearing in the chemiluminescence mechanism of acridinium esters
○Shota Kamiyama[1], Yurika Takaku[1], Tatsuhiro Murakami[1], Shinkoh Nanbu[1] （1. Sophia Univ.）

[P1-3pm-22] Theoretical Study on the Aggregation-Induced Emission of Tetraphenylethylene
○Yusuke Sakai[1], Norihumi Yamamoto[1] （1. Chiba Institute Technology）

[P1-3pm-23] Theoretical Study on CO_2 Separation and Capture Technology from Blast Furnace Gas using Metal-Organic-Framework MIL-101
○Naoya Yonetsu[1], Norifumi Yamamoto[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-3pm-24] Theoretical insights on the aggregation-induced emission mechanism of a triskelion-shaped molecule
○Nao Yanagi[1], Norifumi Yamamoto[1], Msafumi Ueda[2] （1. Chiba Institute of Technology, 2. Kitazato University ）

[P1-3pm-25] Theoretical study on the change of fluorescence properties of 2-phenylbenzo[b]phospholium salts
○Sara Suzuki[1], Kosuke Imamura[2], Masahiro Higashi[2,3], Hirofumi Sato[2,3,4] （1. Faculty of engineering, Kyoto University, 2. Graduate School of Engineering, Kyoto University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 4. Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University）

P2

Academic Program [Poster] | 03. Physical Chemistry -Structure- | Poster

[P2-3pm] 03. Physical Chemistry -Structure-

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

[P2-3pm-01] Fluorescence spectra of phenylethanol derivatives by supersonic jet spectroscopy
○Hironari Nagasawa[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] （1. Aoyama Gakuin University）

[P2-3pm-02] Molecular diffusion process of halogen-substituted benzophenone derivatives proved by transient grating method
○Sotaro Hiramoto[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] （1. Aoyama Gakuin University）

[P2-3pm-03] Investigation of inclusion complex formation of sodium 3-(trimethylsilyl)propionate-2,2,3,3-d_4 with cucurbit[7]uril
○Hiroyuki Tsutsumi[1], Tomonori Ohata[1], Rie Nakashima[1], Hirohito Ikeda[1] （1. Fukuoka University）

[P2-3pm-04] Geometric selection of ice crystals growth
○Keitaro Tanaka[1], Kazusige Nagashima[1] （1. Meiji Univ.）

[P2-3pm-05] Crystal growth of ammonium chloride in directional solidification
○Kazuhiro Takahashi[1], Kazushige NAGASHIMA[1] （1. Meiji Univ.）

[P2-3pm-06] Synthesis and Substituent effect of Dimer of Alkylpyridinimine Derivatives
○Naoya Iwasaki[1], Naoto Matsumoto, Yuka Sato, Akiko Kido[1], Takayuki Suzuki[1] （1. TOKYO DENKI UNIVERSITY）

P3

Academic Program [Poster] | 04. Physical Chemistry -Properties- | Poster

[P3-3pm] 04. Physical Chemistry -Properties-

1:20 PM - 2:50 PM P3 (Online Meeting)

©The Chemical Society of Japan

[P3-3pm-01] Temperature and Pressure Effects on the Sol-Gel Phase Transition of Gelatin Solutions
○Yusuke Okazaki[1] (1. Osaka City University)

[P3-3pm-03] Thermal analysis of alkyl derivatives of nucleobases using adenine and uracil
○Ryo Nozawa[1], Akinori Honda[1], Kazuo Miyamura[1] (1. Tokyo Univ. Sci.)

[P3-3pm-04] Comparisons of viscosities and glass transition temperatures between ionic liquid and ionic liquid/alkane mixture.
○YUE PENG[1], Ruben Dario Falcone[2], Hideaki Shirota[1] (1. Chiba University, 2. National University of Rio Cuarto)

[P3-3pm-05] Vibrational strong coupling in isotropic and smectic phase liquid crystals
○Garrek Stemo[1], Hayata Yamada[1], Hiroyuki Katsuki[1], Hisao Yanagi[1] (1. Nara Institute of Science and Technology)

[P3-3pm-06] Evaluation of concentration and dissolution behavior of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
○Ryotaro Koga[1], Yuta Otuka[1], Satoru Goto[1], Takehisa Hanawa[1] (1. Tokyo University of Science)

[P3-3pm-07] Molecular Motion and Proton Conductivity of Alginic Acid/2-Alkylimidazole Composites
○Nanaka Hosoe[1], Takuya Kurihara[2], Yasuhiro Shigeta[3], Shogo Amemori[3], Tomonori Ida[2], Motohiro Mizuno[2,3] (1. College of Science and Engineering, Kanazawa Univ., 2. Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ., 3. Nanomaterials Research Institute, Kanazawa Univ.)

[P3-3pm-08] New synthesis and electronic character of thiouridine derivative substituted by a fluorophenyletynyl unit
○Rin Sato[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P3-3pm-09] Ultra-Fast Radiation-free Deactivation Dynamics of the Non-Fluorescent Dye Phenol Blue in Polymers
○Taketomo Tanaka[1], Kazuki Hinago[1], Haruka Tsujii[1], Tetsuya Yamamoto[1], Yutaka Nagasawa[1] (1. RITSUMEIKAN UNIVERSITY)

[P3-3pm-10] Optmechanical micromotion of small particles induced by the difference in absorption between ground and excited states of molecules
○Masato Mori[1], Syoji Ito[1], Mizuki Hayasaka, Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka Univ.)

[P3-3pm-11] Construction of entangled two-photon absorption measurement system
○Sena Hashimoto[1,2], Tomoyuki Horikiri[1] (1. Yokohama National Univ., 2. JSPS)

[P3-3pm-12] Effects of Two-Substituents on Two-Photon Absorption for Diphenylacetylene Derivatives
○Shota Watanabe[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P3-3pm-13] Excited States Newly Synthesized Thiouridine Derivative with a Pyrenylethynyl Unit
○Taiki Matsuoka[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P3-3pm-14] Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties for phenalenyl molecule-graphene sheet complex
○Kyohei Yoneda[1] (1. National Institute of Technology, Nara College)

[P3-3pm-15] Emission enhancement of dicyanoaurate(I) oligomers by cationic surfactant
○Daichi Inoue[1], Munetaka Iwamura[1], Koichi Nozaki[1] (1. University of Toyama)

[P3-3pm-16] Enhanced Photoluminescence of carbon dots by localized surface plasmons and photonic crystals
○Riku Sato[1], Yoshio Kamura[1], Kohei Imura[1] (1. Waseda University)

[P3-3pm-17] Excitation power dependence of photoluminescence properties and shape transformation of molybdenum disulfide nano-thin film
○Shun Ogata[1], Kohei Imura[1] (1. Waseda University)

[P3-3pm-18] Evaluation of Fluorescence Properties of Azafluoranthene Derivatives
○Tomoka Yoshikawa[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1], Hitomi Ohmagari[1], Takahiro Sawano[1], Miki Hasegawa[1], Ryo Takeuchi[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P3-3pm-19] Elucidation of Solvent Dependent

©The Chemical Society of Japan

Luminescence Properties of Dinuclear Triple-Stranded Helicates with Aluminum(III) Using Transient Absorption Spectroscopy.
○Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Toshikazu Ono[2], Yoshio Hisaeda[2], Ken Onda[1] (1. Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ., 2. Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.)

[P3-3pm-20] Theoretical Study on Excitation Properties of π-Stacked Aggregates Composed of Phenalenyl Molecules
○Masako Yokoyama[1], Ryohei Kishi[1,2,3], Jinki Shoda[1], Yasutaka Kitagawa[1,2,3,4], Masayoshi Nakano[1,2,3,4,5] (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. QIQB, Osaka University, 3. RCSEC, Osaka University, 4. CSRN, Osaka University, 5. ICS-OTRI, Osaka University)

[P3-3pm-21] Magnetic Circularly Polarized Luminescence (MCPL) from Perovskite Quantum Dots under Magnetic Field
○Ryo Amasaki[1], Maho Kitahara[1], Takahiro Kimoto[1], Fujiki Michiya[2], Yoshitane Imai[1] (1. Kindai University , 2. Nara Institute of Science and Technology)

[P3-3pm-22] Circular Dichroism of Propeller Shaped Chiral Nanostructures
○Tsukasa Kobayashi[1], Yuna Aoki[1], Kei Murata[1], Kazuyuki Ishii[1], Hac Huong Thu Le[2] (1. Tokyo University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

P4

Academic Program [Poster] | 05. Physical Chemistry -Chemical Kinetics and Dynamics- | Poster

[P4-3pm] 05. Physical Chemistry -Chemical Kinetics and Dynamics-

1:20 PM - 2:50 PM P4 (Online Meeting)

[P4-3pm-01] Heterogeneous Photochemical Reaction in 2,5-Distyrylpyrazine Single Crystal
○Kohei Morimoto[1], Daichi Kitagawa[1], Hikaru Sotome[2], Hiroshi Miyasaka[2], Kobatake Seiya[1] (1. Grad. Sch. Eng., Osaka City Univ., 2. Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ.)

[P4-3pm-02] Elucidating the relationship between single-photon emission behavior and the size of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals
○Hina Igarashi[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P4-3pm-03] Energy Transfer from a Weak Quantum Confined Perovskite Nanocrystal to Dye Molecules
○Haruki Horibe[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin Unversity)

[P4-3pm-04] Pump-probe measurements to analyze fs-ns dynamics during photochemical deprotection
○Izumi Iwakura[1], Sena Hashimoto[2], Kotaro Okamura[1], Yuta Aoki[1] (1. Kanagawa Univ., 2. JSPS)

[P4-3pm-05] Quantum yields of formation of one electron reduced species of rhenium(I) complexed via photo induced electron transfer reaction.
○Naoki Hosokawa[1], Yusuke Tamaki[1], Osamu Ishitani[1] (1. Tokyo institute of technology)

[P4-3pm-06] Photochemical reaction promotion by plasmon-enhanced field with a Bull's eye Plasmonic chip and bio-applications
○Shohei Horio[4], Koji Mizutani[1], Hirobumi Sunayama[2], Toshihumi Takeuti[3], Keiko Tawa[1] (1. Kwansei Gakuin University, 2. Kobe University, 3. Kobe University, 4. Kwansei Gakuin University)

[P4-3pm-07] Single-crystal UV-Vis spectroscopic studies on the photochromism of salicylidenebenzylamines
○Ryo Koibuchi[1], Isao Yoshikawa[1], Hirohiko Houjou[1] (1. The University of Tokyo)

[P4-3pm-08] Elucidation of the relationship between single-photon emission behavior and the size of Formamidinium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals
○Kentaro Fujimoto[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P4-3pm-09] Rotational motion of single microparticles of liquid crystal driven by the photon pressure of a circularly polarized light and its speed control using photochromic reactions
○Kazuki Ban[1], Takayuki Nanno[1], Syoji Ito[1], Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka University)

[P4-3pm-10] Emission behavior of perovskite nanoplatelets
-Evaluation of the effect of halide exchange

©The Chemical Society of Japan

reaction on the emission behavior at the single dot level-

○Yuka Arimoto[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P4-3pm-11] Super-resolved measurement of the excitation energy transfer in organic solids by using upconversion nanoparticles as local excitation sources

○Hirotaka Kageyama[1], Syoji Ito[1], Hikaru Sotome[1], Daichi Kitagawa[2], Seiya Kobatake[2], Aude Bouchet[3], Michel Sliwa[3], Hiroshi Miyasaka[1] （1. Osaka Univ., 2. Osaka City Univ., 3. Lille Univ. 1）

[P4-3pm-12] Energy transfer in a single CdSe quantum dot – perylene bisimide system

○Miyu Yoshioka[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P4-3pm-13] Emission behavior of single nanoparticles of conjugated compounds: dependence on substituent group and particle size

○Tsukimi Iteya[1], Hirotaka Kageyama[1], Syoji Ito[1], Hikaru Sotome[1], Hiroshi Miyasaka[1] （1. Osaka Univ.）

[P4-3pm-14] Energy transfer between quantum dots and organic molecule monitored by photoisomerization of azobenzene

○Yukina Niine[1], Yamauchi Mitsuaki[1], Masuo Sadahiro[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P4-3pm-15] Optical manipulation using photon pressure due to stimulated emission of dye molecules

○Takato Mizoguchi[1], Masato Mori[1], Shunsuke Okamoto, Syoji Ito[1], Hikaru Sotome[1], Hiroshi Miyasaka[1] （1. Osaka University）

[P4-3pm-16] Sputtering of amorphous and polycrystalline ice by electrons with energies of a few hundred eV

○Akihiro Yabushita[1], Koichiro Sakemoto[1], Akira Harata[1] （1. Kyushu University）

P2

Academic Program [Poster] | 08. Catalysts and Catalysis | Poster

[P2-3am] 08. Catalysts and Catalysis

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

[P2-3am-01] Borylation of sp^3 C-N bonds by supported Au catalysts

○Hidenori Nishio[1], Kaoru Imoto[1], Hiroki Miura[1,2,3], Tetsuya Shishido[1,2,3] （1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, 3. ESICB Kyoto University）

[P2-3am-02] Immobilization of Mixed-Ligand Chiral Rhodium(II) Complex for Asymmetric Intramolecular C-H Insertion Reactions

○Koji Tsubowa Tsubowa[1], Hitomi Sato[1] （1. Hokkaido University of Science）

[P2-3am-03] Synthesis of carbon-based solid acid catalysts by solution plasma process

○Soichiro Ando[1], Yuka Hiratouge[1], Riku Sawada[1], Takahiro Ishizaki[1] （1. Shibaura institute of technology）

[P2-3am-04] Synthesis of MnOx-CeO2 nanomaterials with oxygen storage activity at low-temperature by dealloying- oxidation method

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

[P2-3am-05] Temperature and Pressure Effects on Hydrothermal Oxidative Decomposition of 1,4-Dioxane with Cu-Ni, Cu-Mo, and Cu-Rh catalysts

○Rikuro Koga[1], Noritsugu Kometani[1] （1. Osaka City University）

[P2-3am-06] Electrochemical CO_2 multielectron reduction reaction using oxyhydrides

○Issei Yamamoto[1], Shunta Nishioka[1], Tomoki Kanazawa[2], Shunsuke Nozawa[2], Daichi Kato[3], Hiroshi Kageyama[3], Kazuhiko Maeda[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. High Energy Accelerator Research Organization, 3. Kyoto University）

[P2-3am-07] Development of a Quantitative Method for Determining Surface Area of Titanium Oxide Based on Adsorption of Organic Molecules

○Lei SHANG[1], Kenji HARA[1], Akimitsu ISHIHARA[2] （1. Tokyo Univ. of Technology, 2. Yokohama National Univ.）

[P2-3am-08] Relationship between adhesion of electroless plating film and chemical state of Pd nanoparticles on ABS substrate immobilized by radiation irradiation method

○Naoto Uegaki[1], Satoshi Seino[1], Yuji Ohkubo[1], Takashi Nakagawa[1] （1. Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.）

[P2-3am-09] Fabrication and water purification of $BiFeO_3$-based magnetic photocatalyst

©The Chemical Society of Japan

○Kosaku Kawata[1], Morio Nagata[1] （1. Tokyo University of Science）

[P2-3am-10] Complete decomposition of VOCs over Cu-supported WO_3 photocatalyst: Effects of a physical mixing of TiO_2 on the photocatalysis

○Kosuke Imai[1], Shinya Higashimoto[1] （1. Osaka institute of technology）

[P2-3am-11] Synthesis of visible-light-sensitive photocatalyst of titanium dioxide embedded gold and silver nanoparticles and its properties

○Suguru Higashida[1], Shotaro Yoshida[1], Kiseki Yamamoto[1], Tsuyoshi Akiyama[2] （1. Osaka Pref. Univ. College of Tech., 2. The Univ. of Shiga Pref.）

[P2-3am-12] Photocatalytic nitrate generation from water and air on titanium dioxide photocatalysts with surface oxygen vacancies

○Kiki Lavin[1], Yasuhiro SHIRAISHI[1], Takayuki HIRAI[1] （1. Osaka University）

[P2-3am-13] Effect of urea on the photocatalytic generation of hydrogen peroxide on resorcinol-formaldehyde resins

○Masahiro Jio[1], Yasuhiro SHIRAISHI[1], Takayuki HIRAI[1] （1. Osaka University）

[P2-3am-14] Photocatalytic nitrate-to-ammonia conversion on iron oxyhydroxides

○Shotaro Akiyama[1,2], Yasuhiro SHIRAISHI[1,2], Takayuki HIRAI[1,2] （1. Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science）

[P2-3am-15] Improvement of Photocatalytic Activity for CO_2 Reduction by Chromium Compound Coating of Ga_2O_3 Photocatalyst with Ag Cocatalyst Loaded by Ultrasonic Reduction Method

○Masamu Nishimoto[1], Kentaro Teramura[2], Tsunehiro Tanaka[2] （1. Sumitomo Metal Mining Co., Ltd, 2. Kyoto Univ.）

[P2-3am-16] Additional effects of an Os(II)-complex photosensitizer on photocatalysis of a hybrid consisting a Ru(II)-Re(I) complex and C_3N_4

○toshiya tanaka[1], Osamu Ishitani[1] （1. tokyo Institute of technology）

[P2-3am-17] Photocatalytic reduction of CO_2 by Ag-loaded hydrotalcite

○Kohei Watanabe[1], Yoshiumi Kohno[1], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1] （1. Shizuoka University）

[P2-3am-18] Development of cocatalysts effectively improving the hydrogen production activity of $SrTaO_2N$

○Takehiro Otsuki[1], Takashi Hisatomi[2,3], Kazunari Domen[2] （1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University, 3. PRESTO, Japan Science and Technology Agency）

[P2-3am-19] Photocatalytic hydrogen production by dye-multilayered niobate nanoparticles in the presence of polyoxometalate electron mediator

○Nobutaka YOSHIMURA[1], Masaki YOSHIDA[2], Osamu TOMITA[3], Ryu ABE[3], Atsushi KOBAYASHI[2] （1. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, 2. Faculty of Science, Hokkaido University, 3. Faculty of Engineering, Kyoto University）

[P2-3am-20] Synthesis of $ZnGeN_2$:ZnO solid solution by vacuum sealing method and application to photocatalytic reaction

○Shintaro Abe[1], Natsutogi Iwasa[2], Takashi Hisatomi[3,4], Kazunari Domen[3] （1. Faculty of Engineering, Shinshu University, 2. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 3. Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 4. PRESTO, Japan Science and Technology Agency ）

[P2-3am-21] Study on synthesis and photocatalytic activity of $LaTiO_2N$ prepared from layered oxides

○Kiho Kashiwagi[1], Takashi Hisatomi[2,3], Kazunari Domen[2] （1. Faculty of Engineering, Shinshu University , 2. Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 3. PRESTO, Japan Science and Technology Agency）

[P2-3am-22] Layered Oxyiodide Photocatalysts for Visible-light Water Splitting Having Band Gaps Narrowed by Specific Interaction between Iodide and Perovskite Layers.

○Kanta Ogawa[1], Hajime Suzuki[1], Osamu Tomita[1], Ryu Abe[1] （1. Kyoto University）

©The Chemical Society of Japan

[P2-3am-23] Investigation on the synthesis of $BaTaO_2N$ fine particles via pulverization and their hydrogen evolution activity
○Kodai Aruga[1], Junie John Magdadaro Vequizo[2], Takashi Hisatomi[2,3], Kazunari Domen[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 3. PRESTO, Japan Science and Technology Agency)

[P2-3am-24] Photoreforming of highly active CdS photocatalyst via MOF precursor
○Sora Kamata[1] (1. Tokyo University of Science)

[P2-3am-25] Effect of sacrificial agent in the photodeposition of Pt cocatalyst on TiO_2
○Ayako Inaguma[1] (1. Tokyo University of Science)

[P2-3am-26] Development of metal hexacyanoferrate cocatalysts for boosting oxidation of redox mediators in Z-scheme photocatalytic water splitting
○Hikaru Matsuoka[1], Hajime Suzuki[1], Ryota Sakamoto[1], Osamu Tomita[1], Ryu Abe[1] (1. Kyoto University)

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

[P2-3vn] 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry-

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

[P2-3vn-01] Synthesis of organometallic molecular gears possessing a propeller-shaped rotor
○Menghua Shi[1], Kenichiro Omoto[1], Shigeki Kawai[2], Gwénaël Rapenne[1] (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. National Institute for Materials Science)

[P2-3vn-02] Derivatizations by functional group conversion using fullerene bis-adduct
○Takatoshi Ito[1], Shuhei Sumino[1], Fukashi Matsumoto[1], Toshiyuki Iwai[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

[P2-3vn-03] Investigation on the two-dimensional (2-D) molecular ordering of a C_5 symmetric corannulene derivation at a liquid/solid interface
○Yuta Fujimoto[1], Daiki SHIMIZU[2], Kenji MATSUDA[2] (1. Kyoto University, 2. Kyoto University)

[P2-3vn-04] *In silico* evaluation of the effect of radical substituents on the open-shell characters of molecules
○Tomohito Shinozuka[1], Daiki Shimizu[1], Kenji Matsuda[1] (1. Kyoto University)

[P2-3vn-05] Preparation of Spiroborate Peapod Polymers Containing Luminescent Guests
○Wako Matsumoto[1], Eriko Kondo[1], Hiroshi Danjo[1] (1. Konan Univ.)

[P2-3vn-06] Synthesis of Zinc(II) Complexation having Nonsymmetrical Ligands
○Takako Ishihara[1], Junpei Yuasa[1] (1. Fac. Sci. TUS)

[P2-3vn-07] Solvothermal Synthesis of Porous Coordination Polymer Possessing Ethynyl Groups in its One-dimensional pores.
○Ayaka Norisue[1], Motoko Akita[1] (1. Josai University)

[P2-3vn-08] Development of Dithienobenzothiazole-based Organic Semiconductors: Design, Synthesis, and Charge Transport Properties
Takuya Ogaki[1,2], Haruki Okamoto[1], Reitaro Hattori[1], Keijin Nakaguro[3], Hiroyasu Sato [4], Yasunori Matsui[1,2], Eisuke Ohta[1,2], Toshio Asada[3,2], Hiroyoshi Naito[1,2], ○Hiroshi Ikeda[1,2] (1. Grad. Sch. Eng., Osaka Pref. Univ., 2. RIMED, Osaka Pref. Univ., 3. Grad. Sch. Sci., Osaka Pref. Univ., 4. Rigaku Corp.)

[P2-3vn-09] Supramolecular formation and Fluorescence properties of 5-arylethynyl-4-(2-pyridylethynyl)imidazole with long chain substituents
○Naoyuki Ando[1], Kazuki Murai[1], Youhei Miura[1], Naoki Yoshioka[1] (1. Keio University)

[P2-3vn-10] Chiral sensing of primary amines by a new tetraphenylethylene with two aldehyde groups
○Yudai Araki[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[3], Mari Ikeda[2], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] (1. The Univ. of Tokyo, 2. Chiba Inst. of Tech., 3. Gangneung-Wonju National Univ.)

[P2-3vn-11] Synthesis of tris(tetra-armed cyclen)s and structures of their silver (I) complexes
○Hiroki Horita[1], Huiyeong JU[1], Eunji Lee[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3.

©The Chemical Society of Japan

Chiba Inst. of Tech.)

[P2-3vn-12] Synthesis of new macrocycle including carbamate group

○Izumi Sato[1], Hiroki Horita[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P2-3vn-13] Synthesis of bistetra-armed cyclens with styrylmethyl groups as side-arms

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

[P2-3vn-14] Synthesis of tetra-armed cyclens having 3-[(1,1' -biphenyl]-4-yl)-allyl groups and structure of Ag^{+} complexes

○Hitoshi Furuya[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[2], Mari Ikeda[3], Syunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P2-3vn-15] Simultaneous capture of Ag^{+} and X^{-} by argentivorous molecules having urea units in the side arms

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

[P2-3vn-16] Chiral recognition of aminoalcohols by quaterphenyl derivative

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

[P2-3vn-17] Synthesis of a new coumarin probe with benzoate chromophore for chiral sensing of primary amines

○Ryoto Araki[1], Huiyeong ju[1], Eunji Lee[2], Mari Ikeda[3], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] (1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P2-3vn-18] Synthesis and Photoisomerization of isatin type molecular motor derivatives

○Takuma Noguchi[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[2], Mari Ikeda[3], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] (1. Toho Univ., 2. Ganbneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P2-3vn-19] Synthesis and Photoisomerization of new molecular valves with 5-bromotetraline unit

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

[P2-3vn-20] Synthesis of sensing molecules based on 4,4'-diaminodiphenylmethane and their fluorescence detection of protons and metal ions

○Shunsaku Watanabe[1], Takaaki Miyazaki[1], Osamu Hayashida[1] (1. Fukuoka University)

[P2-3vn-21] Evaluation of Changes in Luminescence Properties of Pyrene-Containing Oils and Fats Materials under Changes in Crystal Polymorphs

○Nachika Matsukawa[1], Daiki Kuzuhara[1] (1. Graduate School of Arts and Sciences, Iwate University)

[P2-3vn-22] Solid-State Excimer Emission of 2-Substituted 1,3-Di(anthracen-9-yl)propanes

○Takanobu Taguchi[1], Takeshi Yamada[1], Ryuichiro Yada[1], Yuki Iwasaki[1], Sentaro Okamoto[1] (1. Kangawa University)

[P2-3vn-23] Spin-state selective photoexcitation of weakly-coupled diradicals by introducing CT transitions

○Hodaka Hamamoto[1], Daiki SHIMIZU[1], Kenji MATSUDA[1] (1. Kyoto University)

[P2-3vn-24] Synthesis of belt-shaped macrocycles by using dehydration condensation reaction

○Shoma Kasahara[1], Hironobu Hayashi[1], Naoki Aratani[1], Hiroko Yamada[1] (1. Nara Institute of Science and Technology)

[P2-3vn-25] Controlling Pyrene Aggregates by DNA Structural Transitions

○Ryota Osako[1], Hibiki Yoshioka[1], Mitsunobu Nakamura[1], Tadao Takada[1] (1. Univ. of Hyogo)

[P2-3vn-26] Synthesis and solid-state fluorescence properties of anthracene-1,9-dicarboximides with substituents on the imide N-atom

○Nagisa Kobayashi[1], Shin-ichiro Kato[1], Takashi Kobayashi[2], Hiroyoshi Naito[2], Chitoshi Kitamura[1] (1. The Univ. of Shiga Pref., 2. Osaka Pref. Univ.)

[P2-3vn-28] Proton-coupled electron transfer in a series of redox-active amphoteric azaphenalenes

©The Chemical Society of Japan

○Hiroaki Suzuki[1], Masaaki Haga[1,2], Yuki Wada[1], Pavel Usov[1], Nanami Asada[1], Hiroyoshi Ohtsu[1], Masaki Kawano[1] （1. Tokyo Tech, 2. Chuo Univ.）

P1

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

[P1-3vn] 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry-

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

[P1-3vn-01] Syntheses of Calix[3]pyrrole Analogues by Hetero-atom substitution

○Yu Kakibayashi[1], Yuya Inaba[1], Yuki Ide[2], Tomoki Yoneda[1], Yasuhide Inokuma[1,2] （1. Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., 2. WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.）

[P1-3vn-02] Flow Microreactor Synthesis of Azulene-Inserted Borylpyridine and Self-Assembly

○Shigeharu Wakabayashi[1], Masahiro Takumi[2], Yoshino Araki[1], Yasuhiro Ohki[3], Aiichiro Nagaki[2] （1. Suzuka Univ. of Medical Science, 2. Graduate School of Engineering, Kyoto Univ., 3. Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.）

[P1-3vn-03] Solvent-dependent conformational alteration of *N*-methyl-*N,N'*-diphenylsquaramides

○Kimiko Tanaka[1], Midori Kanda[1], Shinya Fujii[2], Kosuke Katagiri[3], Masatoshi Kawahata[4], Hiroyuki Kagechika[2], Aya Tanatani[1] （1. Ochanomizu Univ., 2. Tokyo Medical and Dental Univ., 3. Konan Univ., 4. Showa Pharmaceutical Univ.）

[P1-3vn-04] Synthesis and Photophysical Properties of Partially Overlapped [3.4](3,9)Carbazolophane Derivatives Having Substituent at 6-Position of Carbazole

○Takayoshi Ikura[1], Miyuki Masaki[1], Kazushige Hori[1], Koji Kubono[1], Tadashi Mori[2], Kenta Goto[3], Humito Tani[3], Takunori Harada[4], Keita Tani[1] （1. Osaka Kyoiku University, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University, 3. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 4. Faculty of Science and Technology, Oita University）

[P1-3vn-05] Development of dynamic foldamer based on the conformational properties of imidazoleamides

○Sakiko Kimura[1], Chiharu Takubo[1], Mami Ichinomiya[1], Kosuke Katagiri[2], Masatoshi Kawahata[3], Hiroyuki Kagechika[4], Aya Tanatani[1] （1. Ochanomizu University, 2. Konan University, 3. Showa Pharmaceutical University, 4. Tokyo Medical and Dental University）

[P1-3vn-06] Relevant Structural Analysis to the Multi-Substituted Buckybowl of Diindeno(1,2,3,4-*defg*:1',2',3',4'-*mnop*)chrysene

○Ryuhei Akasaka[1], Naoki Yoshida[1], Tetsuo Iwasawa[1] （1. Ryukoku University）

[P1-3vn-07] Relevant Analysis to Selective Dimerization of Fluorenones for Synthesis of Dibenzo[*g,p*]chrysenes

○Yuta Taguchi[1], Tetsuo Iwasawa[1] （1. Ryukoku University）

[P1-3vn-08] Synthetic Exploitation of Non-Planar Dibenzo[*g,p*]chrysenes through Regio-Specific Substitution Reactions

○Shugo Tokai[1], Tetsuo Iwasawa[1] （1. Ryukoku University）

[P1-3vn-09] Synthesis of a New Oligo(*o*-Phenylene) Derivative Featuring 4,5-Dihydroxyphenylene Units

○Taiga Aoyagi[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.）

[P1-3vn-10] Generation of π-extended xathenium cation by acid-induced ring-closure of 6-(9-phenanthryl)benzanthrone

○Kouhei Kawasaki[1], Jun-ichi Nishida[1], Takeshi Kawase[1] （1. Univ. of Hyogo）

[P1-3vn-11] Substituent effect on the conjugation character of diarylethene annulated isomer

○Ami Sakazaki[1], Youki Sumiya[1], Kenji Higashiguchi[1], Kenji Matsuda[1] （1. Kyoto University）

[P1-3vn-12] Synthesis of partial structures of edge-fluorinated graphene nanoribbons

○Daichi Kishimoto[1], Hironobu Hayashi[1], Naoki Aratani[1], Hiroko Yamada[1] （1. Nara Institute of Science and Technology）

[P1-3vn-13] Development of soluble ladder-type π-conjugated molecules and their charge transport properties

○Yusei Tanaka[1,2], Tatsuya Mori[2], Takuma Yasuda[1,2]

©The Chemical Society of Japan

（1. Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., 2. IFRC, Kyushu Univ.）

[P1-3vn-14] Domino Scholl Reaction between Tetracene and Biphenyl

○Yui Tsuboi[1], Daisuke Mishima[1], Masahiro Muraoka[1], Michihisa Murata[1]（1. Osaka Institute of Technology）

[P1-3vn-15] Synthesis and Properties of Phthalimide Linked Calixpyrroles

○Mayu Kaneko[1], Kakeru Kikuchi[1], Daiki Kuzuhara[1]（1. Graduate school of arts and sciences. Iwate university）

[P1-3vn-16] Preparation of novel perylene luminophores and their circularly polarized luminescence (CPL) property

○Seika Suzuki[1], Takahiro Kimoto[1], Maho Kitahara[1], Hiroyuki Nishikawa[2], Yoshitane Imai[1]（1. Kindai university, 2. ibaraki university）

[P1-3vn-17] Synthesis and Properties of Electron Deficient π-Systems Based on Dimerization of Tetracene Imides

○Takumu Ito[1], Kousuke Fujii[1], Yui Tsuboi[1], Masahiro Muraoka[1], Michihisa Murata[1]（1. Osaka Institute of Technology）

[P1-3vn-18] Synthesis and Properties of Biindenylidene Analogues Bearing Ketazine Moiety

○Shu Takagi[1], Masahiro Hayakawa[2], Aiko Fukazawa[1]（1. Kyoto Univ., 2. Nagoya Univ.）

[P1-3vn-19] Synthesis of cyclopenta[1.2.3-*de*]indeno[1,2,3-*op*]tetracene derivatives and their properties.

○Tomohiko Hatakawa[1], Toko Furutani[1], Shin-ichiro Kato[1], Jun-ichi Nishida[2], Takeshi Kawase[2], Chitoshi Kitamura[1]（1. The University of Shiga Prefecture, 2. University of Hyogo）

[P1-3vn-20] Different mechanofluorochromic behaviors of optical active and racemic phenanthroimidazoles containing pyridinium salt.

○Naoki Kakemura[1], Kazushige Hori[1], Keita Tani[1]（1. Osaka-Kyoiku University）

[P1-3vn-21] Creation of a ($\sigma+\pi$)-Mixed Electron-delocalized System Bearing Two σ-Delocalized Systems Connected by an Acetylene Unit

○Manami Shiono[1], Shunsuke Furukawa[1], Mao Minoura[2], Masaichi Saito[1]（1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 2. Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University）

[P1-3vn-22] Influence on Fluorescence Properties of Substituents on Benzene Ring of Diimidazo- and Dipyrrolo[1,2-*a*:2',1'-*c*]quinoxalines

○Makoto Takamori[1], Motohiro Akazome[1], Shoji Matsumoto[1]（1. Graduate School of Engineering, Chiba University）

[P1-3vn-23] Synthesis of π-extended aza[5]helicene oligomers for NIR emission

○Satoru Hiroto[1], Moeko Chujo[1]（1. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University）

[P1-3vn-24] Toward a highly congested cyclic pentacene dimer and its unique electronic properties

○Yuta MAKIHARA[1], Tomohiko NISHIUCHI[2], Takashi KUBO[2]（1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. Graduate School of Science, Osaka University）

[P1-3vn-25] Study on the Synthesis of a Molecular Goldfish

○Takeyuki Maruyama[1], Shunsuke Furukawa[1], Masaichi Saito[1]（1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University）

[P1-3vn-26] Synthetic study of macrocyclic oxa[5]helicene

○Hina Hayakawa[1], Akihiro Tsurusaki[1], Ken Kamikawa[1]（1. Osaka Prefecture University）

[P1-3vn-27] Synthesis and physical properties of penta(*t*-butylphenyl)phenyl substituted dibenzophosphole oxide derivatives and related dehydrogenation cyclization product

○Yuki Yagi[1], Tomoaki Yusuke[1], Risa Takeda[1], Jun-ichi Nishida[1], Kawase Takeshi[1]（1. Grad. Sch. of Eng., Univ. of Hyogo）

[P1-3vn-28] Synthesis and Solid State Optical Properties of 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives with Various Acceptor Moieties

○Kazumasa Ueda[1], Atsuya Toyoshima[1], Maki Matsumoto[1], Yuma Asano[1]（1. Shizuoka Univ.）

[P1-3vn-29] Synthesis of radical-substituted pentalene derivatives for investigation of the effect of external spins on the antiaromatic systems

©The Chemical Society of Japan

○Kaho Yamaguchi[1], Daiki Shimizu[1], Kenji Matsuda[1] （1. Kyoto University）

[P1-3vn-30] Synthesis of Novel Selenophene Derivatives by Photocyclization Reactions of Polysubstituted Arylselenylbenzenes and Their Selectivities

○Ryoji Kishibe[1], Soshi Mibu, Hironobu Chiba, Shunsuke Furukawa[1], Masaichi Saito[1] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Scienece and Engineering, Saitama University）

[P1-3vn-31] Synthesis of Silicon Tetraazaporphyrins Bearing Push-Pull Substituents and Their μ-Oxo Dimerization

○Ryutarou Kanamori[1], Shigeki Mori[2], Hiroyuki Furuta[1], Soji Shimizu[1] （1. Graduate school of Engineering, Kyusyu university, 2. Ehime university advanced research support center）

[P1-3vn-32] Synthesis and structure of 1,3-phenylene bridged 2,7-anthrylene macrocyclic compounds

○Kotoho Jo[1], Eiji Tsurumaki[1], Shinji Toyota[1] （1. Tokyo Tech）

[P1-3vn-33] Synthesis and characterization of Benzothiazinophenothiazine derivatives for n-type semiconductors in organic thin-film solar cells

○Shun Motoshio[1], Tomoki NISHIYAMA[1], Hinata EZOE[1], Yuki TNAKA[1], Takayoshi KURODA-SOWA[1], Masahiko MAEKAWA[2], Takashi OOKUBO[1] （1. Faculty of Science and Engineering , Kinda University, 2. Res. Ins. for Science and Technology, Kindai University）

P3

Academic Program [Poster] | 18. Polymer | Poster

[P3-3am] 18. Polymer

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

[P3-3am-02] Effect of Substituents of Copper-Triazacyclononane Complex Catalysts in Oxidative Polymerization of 2-Phenylphenol

○Akiyuki Nakano[1], Naoki Asao[2], Kiyoshi Fujisawa[3], Hideyuki Higashimura[1] （1. Grad. Sch. of Sci., Okayama Univ. of Sci., 2. Grad. Sch. of Sci. and Tech., Shinshu Univ., 3. Col. of Sci., Ibaraki Univ.）

[P3-3am-03] Structure and characterization of networked polymers formed by thermal reaction of *p*-*tert*-butylcalix[n]arene and bisoxazoline

○Morio Yonekawa[1], Hajime Kimura[1], Keiko Ohtsuka[1] （1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology）

[P3-3am-04] Synthesis and polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene substituted with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)

○Yasuto Hara[1], Keiichi Imato[1], Yousuke Ooyama[1], Ichiro Imae[1] （1. Hiroshima University）

[P3-3am-06] Synthesis of cyclic polymers using inclusion complexes of γ-cyclodextrin with poly(ethylene glycol)

○Yoshihiro Tsuji[1], Yuichiro Kobayashi[1], Hiroyasu Yamaguchi[1], Akira Harada[2] （1. Osaka University, 2. The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University）

[P3-3am-07] Oxidation-Triggered Self-Degradation of Polyurethane

○Tsukushi Shibuya[1], nobuhiro kihara[1] （1. Kanagawa university）

[P3-3am-08] Synthesis of oxidatively degradable vinyl polymers

○Kouhei Kajiwara[1], Nobuhiro Kihara[1] （1. kanagawa university）

[P3-3am-09] Synthesis of Diacylhydrazines Bearing Hydroxy Group for Oxidative Degradation under Anhydrous Conditions

○Takahiro Kaneko[1], Nobuhiro Kihara[1] （1. Kanagawa University）

[P3-3am-10] Synthesis of cage-shaped polymers by star-shaped polymers with boronic acid terminals

○Haruna Sugimura[1], Tsuyoshi Ando[1], Hiroharu Ajiro[1] （1. Nara Institute of Science and Technology）

[P3-3am-11] Network structures of biocompatible hydrogels revealed by probe DLS measurements

○Keita Namba[1], Takuto Hirayama[1], Takuma Kureha[1] （1. The Univ. of Hirosaki）

[P3-3am-12] Synthesis and characterization of porous organic materials based on Trö ger's base framework

○Takumi Higuchi[1], Makoto Miyasaka[1] （1. Tokyo denki university）

[P3-3am-13] Synthesis and properties of nitrogen-

©The Chemical Society of Japan

containing porous organic polymers based on spirocyclic structures
○Masato Ishii[1], Makoto Miyasaka[1] （1. Tokyo Denki University）

[P3-3am-14] Influence of Terminal Groups in the Phenyl Benzoate Side-Chain for Liquid Crystal Formation in Liquid Crystalline Comb-Shaped Polymethacrylates
○Daisuke Hirose[1], Shogo Nakagawa[1], Masanori Nata[2], Seiji Ujiie[2] （1. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ., 2. Fac. of Sch. and Tech., Oita Univ.）

[P3-3am-15] Relationship between Molecular Weight and Liquid Crystal Behavior of Linear Polyurethanes with Calamitic Groups
○Ryoga Nishimura[1], Riku Kawahara[2], Seiji Ujiie[1] （1. Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ.）

[P3-3am-16] Dielectric property of ternary polyimide network crosslinked with triamine derivatives
○Kazuki Hironaka[1], Toshihiro Hiejima[1], Satoshi Naka[2] （1. Tokyo Polytech. Univ., 2. Essex Furukawa Magnet Wire LLC.）

[P3-3am-17] Mechanical Properties of Biocompatible and Temperature-responsive Hydrogels
○Kazuma Takahashi[1], Hikaru Kida[1], Taichi Nishi[1], Takuma Kureha[1] （1. Hirosaki University）

[P3-3am-18] Effects of Flexibility of Hydrogen Bonds on Mechanical Properties of Crosslinked Polymers
○Rena Tajima[1], Shintaro Nakagawa[2], Wataru Nakao[1], Naoko Yoshie[2] （1. Yokohama National University, 2. IIS UTokyo）

[P3-3am-21] Relationship between side chain structure and physical properties of alkoxy-substituted polythiophenes
○Miki Morimoto[1], Keiichi Imato[1], Yousuke Ooyama[1], Ichiro Imae[1] （1. Hiroshima University）

[P3-3am-22] Molecular Force Probe for Fluorescence Imaging of Elongation Stress in Flow
○Sachika Akitomo[1], Takuya Yamakado[1], Hidetsugu Kitakado[1], Ryo Kimura[1], Shohei Saito[1] （1. Kyoto University）

[P3-3am-23] Development of imprinted membranes with bisphenol A removal ability
○Shogo Nakajima[1], Kumiko Sato[1], Yasuaki Kikuchi[1] （1. NIT, Hachinohe College）

[P3-3am-24] Synthesis and gas separation properties of membranes composed of non-conjugated polythiophene produced by Brø nsted acid-mediated polyaddition reaction of thiophene
○Wataru Matsumoto[1], Hiroki Nagahata[2], Yuto Muramatsu[1], Toshikazu Sakaguchi[3], Takeru Iwamura[1], Masashi Shiotsuki[1] （1. Fac. of Sci. and Tech., Tokyo City Univ., 2. Grad. Sch. of Integr. Sci. and Eng., Tokyo City Univ., 3. Grad. Sch. of Eng., Univ. of Fukui）

[P3-3am-25] Selective permeation of poly(*p*-xylylene) with cationic substituents
○Satsuki Yoshida[1], Yu Kitazawa[2], Mutsumi Kimura[1,2] （1. Faculty of Textile Science and Technology,Shinshu University, 2. Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University）

[P3-3am-26] Synthesis and unique orientation behavior of methacrylate copolymers containing N-Benzylidenaniline (NBA) and Benzoic Acid in side chains
○Gento Nakajima[1], Ayaka Sakai[1], Mizuho Kondo[1], Nobuhiro Kawatsuki[1] （1. University of Hyogo）

[P3-3am-27] Polarized fluorescence pattern of *N*-salicylideneaniline formed by in situ exchange from *N*-benzylideneaniline side groups in photoaligned liquid crystalline polymer films
○Hinano Yamaguchi[1], Ito Akari, Norisada Yunosuke, Kondo Mizuho[1], Kawatsuki Nobuhiro[1] （1. The Univ. of hyogo）

[P3-3am-28] Synthesis of polyester having sulfobetaine structure and their functions
○Rika Itomitsu[1], Akifumi Kawamura[1,2], Takashi Miyata[1,2] （1. Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, 2. ORDIST, Kansai University）

[P3-3am-29] Construction of temperature-responsive injectable polymer system using biomacromolecules as a crosslinker
○Nobuo Murase[1], Yuichi Ohya[1] （1. Kansai University）

[P3-3am-30] Analysis of Swelling and Temperature-responsiveness of Hydrogels
○Taichi Nishi[1], Yuki Takahashi[1], Takuto Hirayama[1], Takuma Kureha[1] （1. Hirosaki University）

[P3-3am-31] Development of Polyion Complex Vesicle

©The Chemical Society of Japan

loaded with a pH sensitive fluorescence probe

○Takumi Obara[1], Yasutaka Anraku[1], Jumpei Norimatsu[1], Takayoshi Watanabe[1] (1. The Univ. of Tokyo)

[P3-3am-32] Polymer Mechanochemistry of Molecular Switches Combining Both Large Movement and High Thermal Stability

○AKIRA ISHII[1], Keiichi Imato[1], Ayane Sasaki[1], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] (1. Hiroshima University)

[P3-3am-33] Phototransformation of Polymer Structures and Properties by Molecular Switches with Large Movement and High Thermal Stability

○Naoki Kaneda[1], Keiichi Imato[1], Ayane Sasaki[1], Akira Ishii[1], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] (1. Hiroshima Univ.)

[P3-3am-34] Development of photoactuators based on molecular switches that combine both large movement and high thermal stability.

○Yuta Tsujii[1], Keiichi Imato[1], Akira Ishii[1], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] (1. Hiroshima Univ.)

[P3-3am-35] Development of Skeletal Muscle-Mimetic Gel Actuators Driven by Bipolar Electrochemistry

○Taichi Hino[1], Keiichi Imato[1], Naoki Shida[2], Shinsuke Inagi[3], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] (1. Hiroshima Univ., 2. Yokohama Natl. Univ., 3. Tokyo Inst. of Technol.)

[P3-3am-36] Synthesis of a Dynamic Helical Polymer Accompanying with Redox-Induced Chirality Inversion

○Junnosuke Motoori[1], Gaku Fukuhara[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P3-3am-37] Separation and functionalization of yeast-derived *beta*-1,3-glucans

○Keigo Inada[1], Shun-ichi Tamaru[1], Seiji Shinkai[1] (1. Sojo University)

[P3-3am-38] Toughening, Self-healing, and Recycling Polymeric Materials through Planetary Ball Milling based on Host-Guest Interactions

○Junsu Park[1], Yui Sasaki[2], Shunsuke Murayama[3], Tomoka Kokuzawa[3], Hiroyasu Yamaguchi[1,4,5], Akira Harada[6], Tsuyoshi Minami[2], Go Matsuba[3], Yoshinori Takashima[1,4,5,7] (1. Grad. Sch. of Sci., Osaka Univ., 2. IIS., The Univ. of Tokyo, 3. Grad. Sch. of Org. Mater. Eng., Yamagata Univ., 4. PRC., Osaka Univ., 5. OTRI., Osaka Univ., 6. SANKEN., Osaka Univ., 7. IACS., Osaka Univ.)

[P3-3am-39] Surfaice modifications by Polyoxazoline-based Telechelics

○Ayaka Hatayama[1], Yasuaki Kikuchi[1], Kumiko Satoh[1] (1. National Institute of Technology, Hachinohe college)

Academic Program [Poster] | 22. Resources Utilization Chemistry, Environmental and Green Chemistry | Poster

[P3-3vn] 22. Resources Utilization Chemistry, Environmental and Green Chemistry

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

[P3-3vn-01] Synthesis of Various Calcium Phosphates from Calcium Phytate

○Kazuki Maeda[1], Yoshiki Aoto[1], Satoru Dohshi[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

[P3-3vn-02] Effect of temperature during water exchange of cellulose/ionic liquid-DMSO solution on the physical properties of cellulose hydrogel

○Kodai Kikuchi[1], Seonju Jeong[1], Shuichi Ichihashi[1], Kazuyoshi Kaneko[1], Toshihumi Inoue[2], Hirotaka Ishii[2], Akio Shimizu[1] (1. Soka University, 2. Nichirei Corporation)

[P3-3vn-03] Effect of hydrolysis in direct liquefaction of woody biomass using light oil solvent

○Miono Ishizuka[1], Takuya Ito[1] (1. NIT, Numazu college)

[P3-3vn-04] Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Solid Base Supported Nickel Catalyst

○ryuji mochizuki[1], takuya ito[1] (1. NIT, Numazu College)

[P3-3vn-05] Investigation of gasification characteristics of early- successional *Paulownia*

○Gakuto Muramatsu[1], Takuya Ito[1] (1. NIT, Numazu college)

[P3-3vn-06] Study on Gas Seal Formation in a New Horizontal Rotating Cylinder Gasifier

○noa yamazaki[1], Takuya Ito[1] (1. NIT, Numazu College)

[P3-3vn-07] Synthesis of an anthracene derivatively reduces and recovers gold ions from a mixture of different noble metal ions

○Ryo OKuda[1], Takahito Imai[1], Masahiro Asano[1],

©The Chemical Society of Japan

KIn-ya Tomizaki[1] （1. Faculty of Advanced Science and Technology Ryukoku University）

[P3-3vn-08] Analysis of Hydrolyzed Bamboo Lignins and Their Applications to Polymer Materials
○Koki Yoshioka[1], Long Phi Nguyen[1], Taro Kinumoto[2], Masaya Moriyama[2] （1. Oita Univ., 2. Oita Univ.）

[P3-3vn-09] Grafting of hydrophobic polymers to cellulose nanofibers derived from bamboo in aqueous dispersion and fabrication of their dried materials
○Ryotaro Takayama[1], Sumika Hirota[2], Taro Kinumoto[2], Masaya Moriyama[2] （1. Oita Univ., 2. Oita Univ.）

[P3-3vn-10] Development of pyrazole-based ligands for the selective extraction of lithium-ion
○Subaru Yamada[1], Mune-aki Sakamoto[1], Syunichi Oshima[1], Yasutada Suzuki[1] （1. Kanazawa Institute of Technology）

[P3-3vn-11] Development of immobilized catalyst for hydrogen storage
○Naoya Onishi[1], Yuichiro Himeda[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

[P3-3vn-13] Fabrication of functional thin films mimicking the surface structure of Tengu Termite wings for collecting water from fog
○Yuki Hashimoto[1], Ryo Nishimura[4], Yohei Hattori[1], Satoshi Yokojima[2], Shinichiro Nakamura[3], Kingo Uchida[1] （1. Ryukoku University, 2. Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences, 3. RIKEN, 4. Rikkyo University）

[P3-3vn-14] Development of fluorescence detection procedure of PET degradation products
○Shumpei Kimura[1], Mikio Ozawa[1], Takeji Takamura[1] （1. Kanagawa Institute of Technology）

[P3-3vn-15] Investigation of Pharmaceuticals in the Ishikari River and Its Tributaries
○Ryo Kariya[1], Ruriko Tahara[1] （1. Research Institute of Energy, Environment and Geology, Hokkaido Research Organization）

[P3-3vn-16] Mechanism of reduction for 2-chlorobiphenyl by using nano-sized metallic calcium
○Yusaku Imasaka[1], Mitoma Yoshiharu[1] （1. Prefectural University of Hiroshima）

[P3-3vn-17] Reduction of p-nitrophenol over Ni catalysts supported on single-walled carbon nanotubes with high specific surface area
○Naoyuki Matsumoto[1], Naoki Toyama[2,3], Hiroe Kimura[3], Shinnosuke Kamei[2], Don N. Futaba[1], Norifumi Terui[3], Shigeki Furukawa[2] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Nihon University, 3. National Institute of Technology, Ichinoseki College）

[P3-3vn-18] Reaction of Monosodium Glutamate in Water using a Closed Vessel Reactor
○Nozomi Sato[1], Hirofumi Nakano[1] （1. Aichi University of Education）

[P3-3vn-19] Catalyst-Free Oxidation of Alcohols with Ozone Fine Bubble
○Takuya Kurahashi[1], Yuka Nakao[1] （1. University of Nagasaki）

[P3-3vn-20] Feasibility study of hydrothermal oxidative degradation of organic pollutants using Cu/Ni bimetallic catalysts
○Ishibashi Yuzuka[1], Kometani Noritugu[1] （1. Osaka City University）

[P3-3vn-21] Catalyst-free conversion of 2,5-bis(hydroxymethyl) furan into cyclopentenone derivatives in water
○Hirotaka Nakatsuji[1], Takaaki kamishima[1], Toshiyuki Nonaka[1], Yoshitaka Koseki[2], Hitoshi Kasai[2] （1. Genesis Research Institute, Incorporated, 2. The Univ. of Tohoku）

[P3-3vn-22] Effect of adsorbents on the photocatalytic degradation of organic matters in water
○Hiyori Takeuchi[1], Kazuki Hirano[1], Yoshiumi Kohno[1], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1] （1. Shizuoka University）

[P3-3vn-23] Basic research for recycling carbon fiber recovered from CFRP
○Kazuya Yamamoto[1], Yuma Kawamura[1], Saya Isaki[1], Yasuhisa Nagata[1] （1. National Institute of Technology, Kitakyushu College）

©The Chemical Society of Japan

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

[P1-3am] 01. Education and History of Chemistry

Fri. Mar 25, 2022 9:40 AM - 11:10 AM P1 (Online Meeting)

[P1-3am-01] Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemical simulation: Structural characterization and electronic state analyses of solvatochromic copper complexes

○Tsugiko Takase[1], Daisuke Baba[1], Chihiro Iwasaki[1], Dai Oyama[1] (1. Fukushima University)

[P1-3am-02] An example of inquiry-based study in the major in high school education on the theme of plasticizers

○Mei Takahashi[1], Yuta Goto[1], Kota Sato[1], Nozomi Sato[1], Hirofumi Nakano[1] (1. Aichi University of Education)

[P1-3am-03] Chem Tube: A group of students for producing video teaching materials for chemistry experiments (2)

○Kasumi Wada[1], Saki Yamaguchi[1], Rin Yamamura[1], Kota Mizuno[1], Keisuke Matsui[1], Masami Abe[1], Kazuki Minemura[1], Hiroto Koma[1], Ikuhiro Tanida[1], Shin Ono[1] (1. Kanazawa Inst. of Tech.)

[P1-3am-04] Application of ICT devices to improve critical and logical thinking and expression in General Chemistry at College of Technology.

○Hirotoshi Sato[1], Kozo Fukumoto[2], Aiko Oshio[1] (1. Kobe City College of Technology, 2. University of the Ryukyus)

[P1-3am-05] Development of an application for creating molecular models using a 3D printer and its practical examples

○Kota Daigoku[1] (1. Kitasato University)

[P1-3am-06] Development and Preparation of Educational Materials that Integrate Literacy and Science Based on the On-demand Video Clips on Kitami and Mint.

○Mitsunori Izumi[1] (1. Tokai University)

[P1-3am-07] Development of teaching materials focusing on volume changes in carbon dioxide solubility

○Masashi Yamada[1], Izumi Imai[1] (1. Toho University)

[P1-3am-08] Nitration with nitric acid on silica-gel and sulfuric acid on silica-gel

○Hayate Takaya[1], Masayuki Inoue[1] (1. Faculty of Science, Tokyo University of Science)

[P1-3am-09] Solvatochromism of 4-(diethylamino)-4’-nitroazobenzene: explanation based on CNDO/S and DFT calculation results

○Tomoya Takada[1], Hiroto Tachikawa[2] (1. Chitose Inst. Sci. Tech., 2. Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ.)

[P1-3am-10] Synthesis of aromatic ester and its use in the creation of works

○Daichi Jinnouchi[1], Masatada Matsuoka[1] (1. Fukuoka Univ.)

[P1-3am-11] Sulfonation of polystyrene using sulfonating agent supported on silica gel

○Ryota Suzuki[1], Masayuki Inoue[1] (1. Faculty of Science, Tokyo University of Science)

[P1-3am-12] Examination of experimental methods for controlling the shape of vinylon and improving its strength

○Mio Watanabe[1], Izumi Imai[1] (1. Toho University)

©The Chemical Society of Japan

[P1-3am-13] Development of Experiments about Dehydration of Terpene Alcohols Utilizing Dehydrating Agents Derived from Silica Gel

○Kazuki yotsumoto[1], Masayuki Inoue[2] （1. Graduate School of Science, Tokyo University of Science, 2. Faculty of Science, Tokyo University of Science）

[P1-3am-14] Organic Experiments Using a Small Nuclear Magnetic Resonance Devices and Problems Clarified by Implementing It

○Tadatsugu Yamaguchi[1], Shizuka Takami[2] （1. Hyogo University of Teacher Education, 2. National Institute of Technology, Niihama College）

[P1-3am-15] Generation of dot matrix using thin-layer chromatography

○Jun Koga[1], Masatada Matsuoka[1] （1. Fukuoka Univ.）

[P1-3am-16] Determination of copper oxide (I) produced by the reduction of Fehling's solution

○Akari Matsubara[1], Masayuki Inoue[1] （1. Faculty of Science, Tokyo University of Science）

©The Chemical Society of Japan

量子化学シミュレーションを用いた学生実験教材の開発 ーソルバトクロミック銅錯体の構造と電子状態の解析ー

（福島大・理工）○高瀬つぎ子，馬場大輔，岩﨑千紘，大山　大

Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemical simulation: Structural characterization and electronic state analyses of solvatochromic copper complexes

(*Fukushima University*) ○Tsugiko Takase, Daisuke Baba, Chihiro Iwasaki, Dai Oyama

A variety of teaching materials that combine spectroscopic measurements with quantum chemical simulations have been used in chemical experimentations for undergraduate students. In this study, we determined molecular structures of solvatochromic copper(II) complexes with different counter anions or solvents of crystallization by X-ray structural analyses. Additionally, we compared absorption spectra (liquid phases) of the complexes with those of the DFT-optimized structures. Through the present study, we examined the utility of a teaching material for a chemical experimentation.

Keywords : quantum chemical simulation, X-ray structural analysis, solvatochromism

近年，学部学生の化学実験においても分光測定と量子化学シミュレーションを組み合わせた教材が活用されている．今回，ソルバトクロミック Cu 錯体に注目し，『溶液中での Cu 錯イオンと溶媒分子や対イオンの相互作用が電子遷移に与える影響』について，実験と理論の両面から検討を行った．

錯イオンと溶媒分子や対イオンとの相互作用を検討するため，$[Cu(trop)(tmen)]^+$（trop: tropolonato, tmen: *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine）錯イオン(**1**)と配位能の異なる結晶溶媒（dichloroethane: DCE, acetonitrile: ACN，または dimethyl sulfoxide: DMSO）や対イオン（BPh_4^-または PF_6^-）を含む溶液から単結晶を作成し，単結晶 X 線構造解析を行った．その結果，配位力の強い溶媒分子（ACN, DMSO）や対イオン（PF_6^-）の場合には，Cu 原子との間に弱い相互作用が存在することが明らかになった．DFT および TDDFT 法を用い，溶媒分子や対イオンとの相互作用を考慮したソルバトクロミック Cu 錯体の電子遷移スペクトルを **Fig. 1** に示す．『Cu 原子と溶媒との相互作用に伴ってピークエネルギーが低エネルギ側にシフトする』という結果は，実測の UV-VIS 吸収スペクトルと定性的に一致しており，溶媒や対イオンとの相互作用を考慮した量子化学シミュレーションは，溶液中でのソルバトクロミック錯体の電子遷移機構を明らかにするための有力な手段になると考えられる．

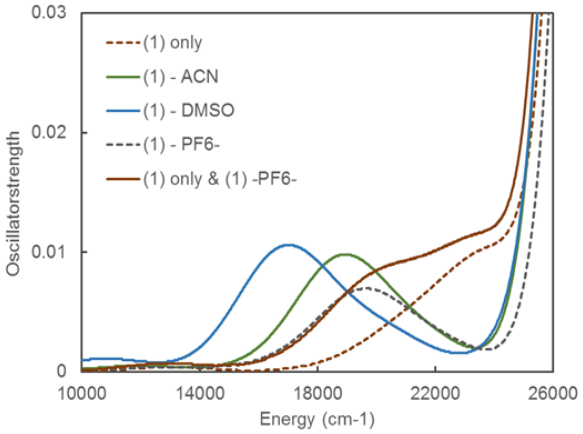


Fig.1 Electronic transition spectra of solvatochromic copper complexes

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

高等学校教育専攻理科専修における可塑剤をテーマとした探究の一例

(愛知教育大学[1])○高橋 愛依[1]・後藤 優太[1]・佐藤 康太[1]・佐藤 望[1]・中野 博文[1]

An example of inquiry-based study in the major in high school education on the theme of plasticizers ([1]*Aichi University of Education*) ○Mei Takahashi,[1] Yuta Goto,[1] Kota Sato,[1] Nozomi Sato,[1] Hirofumi Nakano[1]

We conducted an inquiry-based study on the theme of plasticizers for second-year undergraduate students in the science major of high school education. A phthalic acid-based or newly synthesized amino acid-based plasticizer was added to poly(vinyl chloride) and hardened to prepare an eraser. The students designed plasticizer molecules, considered synthetic methods, and then compared and examined the plasticizers.

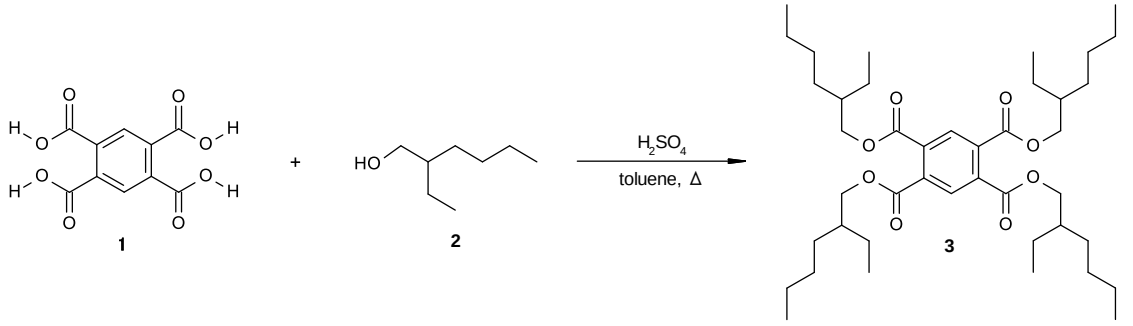
For example, pyromeric acid (**1**) was esterified with 2-ethylhexan-1-ol (**2**) in the presence of sulfuric acid catalyst in toluene to give **3**.

Keywords: Inquiry-based study; Training of high school chemistry teachers; Plasticizer

2022 年度、高等学校学習指導要領が改訂され、「総合的な探究の時間」が時間割に組み込まれることとなった。それに伴い、探究活動を行ったことが無い本学の高等学校教育専攻理科選修の学生に対して、探究活動について体験してもらうと共に指導力を身につけさせるため、本授業を行った。高等学校教育専攻理科専修における学部 2 年生に対し、可塑剤をテーマとした探究を行なった。

消しゴムの性質の違いは、ポリ塩化ビニルの重合度や、可塑剤によって決まる。また、今回の可塑剤は、カルボン酸とアルコールのとの反応によって得られるエステルであり、受講者に分子設計させやすかった。その例を以下に示す。

ピロメリット酸 (**1**) と 2-エチルヘキサン-1-オール (**2**) を硫酸触媒存在下、トルエン中で反応させ、エステル化を行った。



ピロメリット酸エステル **3** とポリ塩化ビニル、炭酸カルシウムを混合し、加熱をして消しゴムを作成した。また、他のフタル酸系あるいは新規合成したアミノ酸系可塑剤を用いて消しゴムを作成し、その物性について評価を行った。

© The Chemical Society of Japan

化学実験の動画教材を制作する学生グループ Chem Tube (2)

（金沢工大応化）○和田佳純・山口紗生・山村凛・水野皓太・松井景亮・阿部雅美・嶺村一稀・小間大和・谷田育宏,・小野 慎
Chem Tube: A group of students for producing video teaching materials for chemistry experiments (2) (*Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology*)
○Kasumi Wada, Saki Yamaguchi, Rin Yamamura, Kota Mizuno, Keisuke Matsui, Masami Abe, Kazuki Minemura, Hiroto Koma, Ikuhiro Tanida, Shin Ono

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

Chem Tube は金沢工業大学応用化学科に所属する学生で構成された課外活動グループで、その活動の目的は化学実験の原理や実験操作を説明する動画を制作して化学教育を支援することである。Chem Tube の前身である化学実験・研究紹介動画制作プロジェクト（2017～2019）では、「マイクロピペット使用法」と「光学顕微鏡の使い方」を制作した。これらの動画は 2 年次生の基礎実験で予習用の動画教材として使用し、その教育的効果については、2 年生に対するアンケートの結果から、その有効性が明らかになった [1,2]。2020 年よりプロジェクト名を Chem Tube に変更し、メンバーは 1 年生から 3 年生までの 20 名ほどに増え、その活動範囲が広がってきている。Chem Tube として初年度では、「メスフラスコの洗浄法」、「ポリアニリンの合成」、「有機化合物の立体障害」、「α ヘリックス」、「PCR 反応のやりかた」などの動画を制作してきた [3,4]。

本発表では，2021 年度に制作した「緩衝液の調製」、「PCR」、「アガロースゲル電気泳動」、「抗酸化作用の測定」などの実験動画を中心に、Chem Tube の活動を紹介し，その教育的な効果について議論する.

1) 学生実験用動画の制作と化学教育における活用、小野慎・谷田育宏、教育改革 ICT 戦略大会、2018 年 9 月.
2) 学生実験用動画教材の開発と e-シラバスを利用した視聴システムによる教育的効果、谷田育宏・小野慎、工学教育研究（KIT Progress）、No.27、pp.153-162、2019.
3) 金沢工業大学 Chem Tube、高鳥萌・大橋滉樹・古谷幸一・坂上晴香・小野慎、第 10 回 CSJ 化学フェスタ、R&D 紹介展示ブース、2020 年 10 月.
4) 化学実験の動画教材を制作する学生グループ Chem Tube、高鳥萌・大橋滉樹・古谷幸一・坂上晴香・谷田育宏・小野慎、第 101 春季年会、P01-2am-05、2021 年 3 月.

© The Chemical Society of Japan

思考力と表現力の向上を目指した高専化学での ICT 機器の活用

(神戸市立高専一般科[1]・琉球大学教育学部[2]) ○佐藤　洋俊[1]・福本　晃造[2]・大塩　愛子[1]

Application of ICT devices to improve critical and logical thinking and expression in General Chemistry at College of Technology.

([1]*Department of General Education, Kobe City College of Technology*, [2]*Faculty of Education, University of Ryukyus*) ○Hirotoshi Sato,[1] Kozo Fukumoto,[2] Aiko Oshio[1]

Digitizer pencils and tablet devices were applied in unit of organic compounds aiming to improve critical and logical thinking ability and expression in general chemistry at college of technology.

Students considered structural isomers and wrote structural formulas in a notebook. They drew the formulas on the tablet device or took pictures of molecular models and formulas on notebook for submission. Students used application of loilo note school for drawing and submission.

Submitted results were shared by using 100-inch screen and students discussed the formulas and models. They could aware different ideas and errors in their submission.

The result of the questionnaire said that 70% of students used digitizer pencils in this class. 70% of students answered that using digitizer pencil improved their motivation and structural formulas drawn by digitizer pencil were easy to read. On the other hand, only 50% of students answered that the formulas were easy to write by digitizer pencil.

Keywords : ICT devices, thinking ability and expression, College of Technology

高専化学における思考力と表現力の向上を目指し，有機化合物の単元でデジタイザーペンとタブレット端末を活用した。学生は構造異性体を考え，まず各自のノートに記入した。その後，それをカメラで撮影したり，タブレット端末に直接描いたり，分子モデルを撮影したりして提出を行った。作成や提出にはロイロノートスクールと言うアプリケーションを利用した。

集めた結果は大型スクリーンに表示して，クラスで議論することで，他のアイディアや自班の間違いに気付くきっかけとなった。

授業後にアンケートを行ったところ，約 70%の学生がデジタイザペンを利用したと回答した。同じ割合の学生がデジタイザペンにより入力の意欲が高まった，描いた構造式は見やすかったと回答したものの，書きやすいと回答した学生は半数程度であった。

© The Chemical Society of Japan

3D プリンタによる分子模型作成アプリケーションの開発とその実用例

（北里大一般）○大極 光太
Development of an application for creating molecular models using a 3D printer and its practical examples ([1]*College of Liberal Arts and Sciences, Kitasato University*) ○Kota Daigoku[1]

Recently, various methods of creating molecular models using 3D printers have been reported. However, these molecular models are stand-alone and lack the process of assembling the model with one's own hands, which is one approach to understand the molecular structures or components.

In this study, we developed an application that can easily split and create the STL files of molecular structures, molecular orbitals, and electron densities. As an example, we created the STL files and their real models of molecules with π-orbitals such as ethylene and benzene. In these models, the electron density distribution and the π-orbitals were created as individual parts. And we edited these files by 3DCG software, so that they can be attached by magnets. The created STL files and our developed application are available on our web site. By using our application and the same procedure, the 3D printer owners can create their own molecular models (STL files).

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

近年，3D プリンターを利用した様々な分子模型の作成方法が報告されている。しかしながら, それらの分子模型は単純な１つのオブジェクトであり, 構造（構成要素）を理解するための１つのアプローチである「模型を自分の手で組み立てる」という要素が不足している。

本研究では，分子の構造・分子軌道・電子密度の 3D プリンター用データ（STL ファイル）を容易に分割して作成できるアプリの開発を行った [1]。また，その実例として, エチレンやベンゼンなどのπ軌道をもつ分子のデータとその実物模型を作成した。作成した模型は，電子密度分布やπ軌道を個々のパーツとして作成し，3DCG ソフトで編集することで，磁石によって脱着できる仕様にした(図 1)。作成したデータと共にアプリケーションも Web サイトで公開しているため，同じ作成手順により様々な分子の分子模型（STL ファイル）をユーザー自身で作成することができる。

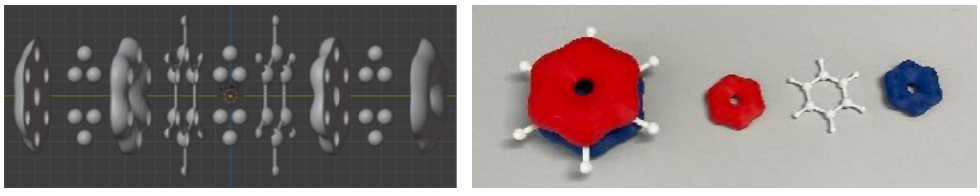


図 1. ベンゼン分子の構造・π軌道のパーツ（左）と実物模型（右）

1. Molzoma, https://www.kitasato-u.ac.jp/ippan/kagaku/daigoku/molzoma/zoma.html. (2022/03/23 更新予定)

© The Chemical Society of Japan

動画をメインとした文理融合型教育素材の開発と実践に向けた準備　ー北見とハッカを題材としてー

（東海大生物）和泉 光則

Development and Preparation of Educational Materials that Integrate Literacy and Science Based on the On-demand Video Clips on Kitami and Mint (*School of Biological Sciences, Tokai University*) ○Mitsunori Izumi

Kitami used to be known as the city of the world's No.1 Hakka (japanese peppermint) production in early 20th century. Its history started from the reclamation by Tondenhei in 1901 and ended in 1983 by the closure of the Hokuren Kitami Hakka Factory. It may construct effective liberal-arts educational contents, from the multiple viewpoints of chemistry, biochemistry, industry and industrial history. I'm practicing it at the university chemical experiment class. Now I am planning to expand them to junior high school / high school level online education and I present, as the first trial, the web page with links to the movies that introduce the steam evaporation processes captured at Nikoro-cho in Kitami city.

Keywords : japanese peppermint; kitami city; liberal arts; educational web contents

［目的］かつて生産量世界一を誇った北海道北見地方の薄荷は，水蒸気蒸留→遠心分離→再結晶という天然物の単離工程，明治～平成の産業史，さらには野依良治氏による *l*-メントールの選択的合成（2001 年ノーベル化学賞），温度センサー（TRP イオンチャネル）にまつわる 2021 年ノーベル医学生理学賞，そしてコロナ禍におけるハッカ油ブームなど, 現在でも語る話題が多彩である。明治時代の屯田兵の入植に始まり，大正時代にその礎が形成され，昭和初期に一時は世界シェア 70%を記録した北海道北見地方の薄荷（薄荷油・*l*-メントール）産業とその化学的生産工程は，うまく組み合わせることで大学基礎化学実験の有効な文理融合的リベラル・アーツ教育素材となり得る [1]。報告者はこの素材を大学基礎化学実験授業に取り入れて実践を行っているが，コロナ禍そしてポストコロナ時代をにらみ，その対象を中高生まで広げ，オンデマンドのウェブ・コンテンツとして提供することは大変効果的であろう。その最初の試みとして報告者は，薄荷蒸留作業の動画コンテンツ作製とその公開を試みた。

［方法］2021 年 10 月に北見市仁頃町において薄荷蒸留作業の動画を撮影した。論文形式のテキストを載せたウェブページを作製し，その各段階に画像を貼り付けて，そこに Vimeo に登録した動画へのリンクを張った。

［結果と考察］薄荷蒸留を題材として，天然物から精油を取り出す産業工程を気軽に観ることができるオンデマンド・コンテンツが完成し，これがコンテンツ作製の第一歩となった。今後，その効果の検証とともに，多彩なコンテンツを順次作製して充実した教育サイトを完成させたい。

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

© The Chemical Society of Japan

二酸化炭素の溶解度の体積変化に注目した教材開発

（東邦大学[1]）○山田 将司[1]，今井 泉[1]
Development of teaching materials focusing on volume changes in carbon dioxide solubility
([1]*Toho University*) ○Masashi Yamada,[1] Izumi Imai[1]

In high school chemistry, Student learns Henry's law as the solubility of gas, but there are several ways of expressing it, and this point is one of the factors that complicate it. However, it is difficult for student to understand because the textbook only explains the model diagram. In this study, we developed a teaching material of Henry's law using a pressure sensor (Shimadu-rika PS-3203) and a pH sensor (Shimadu-rika PS-3204). When a syringe having carbon dioxide was connected to a pH sensor and a pressure sensor (Fig. 1) and the solubility was calculated from the pH value, it was proportional to the partial pressure of carbon dioxide (Fig. 2).
Keywords: Gas solubility; Henry's Law; High school Chemistry

高校化学では気体の溶解度としてヘンリーの法則を学習するが，いくつかの表現方法があり，この点が複雑にしている要因の一つであると考えられる。しかし，教科書ではモデル図の説明だけに留まっているため理解がしにくい。本研究では，ヘンリーの法則の理解を促進する教材開発の第一段階として圧力センサ（島津理化 PS-3203）及び pH センサ（島津理化 PS-3204）を用い，先行研究[1]と比較してデジタル化を図り，pH を測定して体積変化に注目した実験を試行した。実際に，二酸化炭素の入った注射器を pH センサと圧力センサに繋いで測定し（Fig.1），pH 値から溶解度を計算したところ，二酸化炭素分圧に比例した（Fig.2）。

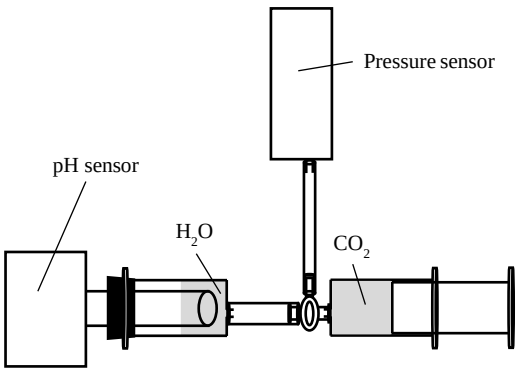


Fig.1　実験装置概略図

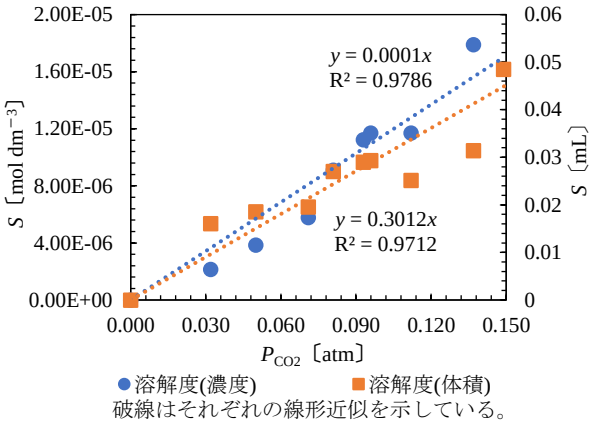


Fig.2　二酸化炭素の溶解度変化

1)　古川義宏，高岡隆志，化学と教育，**2002**，*60*，458-460

© The Chemical Society of Japan

硫酸シリカゲルと硝酸シリカゲルを用いるニトロ化

（東理大理）○高谷颯・井上正之

Nitration with nitric acid on silica-gel and sulfuric acid on silica-gel

(*Faculty of Science, Tokyo University of Science*)　○Hayate Takaya, Masayuki Inoue

In our laboratory, we are developing safe laboratory materials utilizing chromatographic silica gel impregnated with liquid reagents that are dangerous to handle. In this study, we investigated the nitration of benzene with sulfuric acid silica gel impregnated with concentrated sulfuric acid and nitric acid silica gel impregnated with concentrated nitric acid on silica gel. 56 μL of benzene was mixed with sulfuric acid silica gel and nitric acid silica gel containing 5 times molar amounts of sulfuric acid and nitric acid, and the reaction was carried out at 60°C for 5 min. Then the yield of nitrobenzene was 90%.

Keywords：nitration of benzene；nitric acid on silica-gel；sulfuric acid on silica-gel

我々の研究室では, 取り扱いが危険な液体試薬をクロマトグラフィー用シリカゲルに含浸した試薬を用いる安全な実験教材の開発を行っている。本研究ではシリカゲルに等質量の濃硫酸を含浸した硫酸シリカゲルと，3 g のシリカゲルに 2 mL の濃硝酸を含浸した硝酸シリカゲルを用いるベンゼンのニトロ化を検討した。57 μL（0.64 mmol）のベンゼンに 5 倍モル量の硫酸と硝酸を含む硫酸シリカゲルと硝酸シリカゲルを混合し，5 分間反応させた。反応温度とニトロベンゼンの収率（GC 収率）の関係を Fig.1 に示す。また反応温度 60℃の条件でニトロ化を行った後，反応混合物に水を加えて静置した時に観察されたニトロベンゼンの油滴を Fig.1 に合わせて示す。

57 μL のベンゼンは 1 mL 駒込ピペット 3 滴分に相当し，本実験は高等学校で安全かつ簡易に行うことができるマイクロスケール実験である。

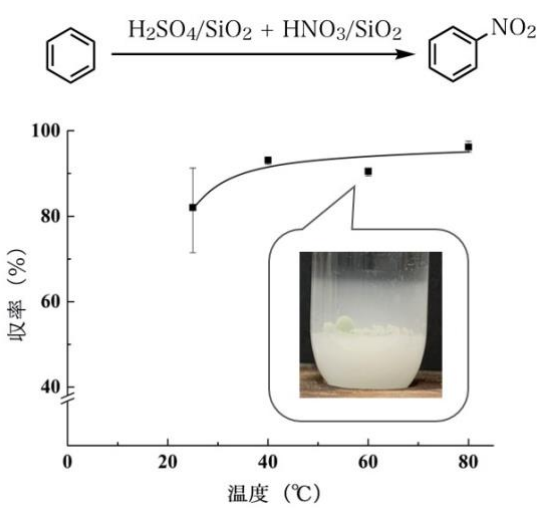


Fig.1 反応温度とニトロベンゼンの収率

© The Chemical Society of Japan

4-(ジエチルアミノ)-4'-ニトロアゾベンゼンのソルバトクロミズム：CNDO/S 法および DFT 法による解釈

（公立千歳科技大[1]・北大院工[2]）○高田 知哉[1]・田地川 浩人[2]
Solvatochromism of 4-(diethylamino)-4'-nitroazobenzene: explanation based on CNDO/S and DFT calculation results ([1]*Chitose Institute of Science and Technology*, [2]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*) ○Tomoya Takada,[1] Hiroto Tachikawa[2]

Solvatochromism of 4-(diethylamino)-4'-nitroazobenzene was explained on the basis of CNDO/S and DFT calculation results. Calculated dipole moments of the ground state and excited state of the azo compound indicated that lowering of the energy of the excited state in polar solvent caused the red-shift of absorption wavelength. The experiment and molecular orbital calculation carried out in this work were suitable for promoting the understanding of the solvatochromic shift mechanism of absorption wavelength.
Keywords ：Azobenzene Derivatives; Solvatochromism; CNDO/S; Density Functional Theory; Dipole Moment

アゾベンゼン誘導体の一つである 4-(ジエチルアミノ)-4'-ニトロアゾベンゼンを合成し（Fig. 1）、そのソルバトクロミズムを半経験分子軌道計算の結果に基づいて解釈した。無極性溶媒であるシクロヘキサンと極性溶媒であるメタノールを用いて極大吸収波長を測定したところ、シクロヘキサン溶液と比べてメタノール溶液の方が約 30 nm レッドシフトした極大吸収を持つことが確かめられた（Fig. 2）。このレッドシフトを解釈するため、分子の基底状態と励起状態での双極子モーメントを CNDO/S 法で求めたところ、振動子強度の大きな励起状態では基底状態よりも双極子モーメントが大きいことが見出され、極性溶媒分子との相互作用によって励起状態のエネルギーが低下することが示された。同様の傾向は、密度汎関数計算によっても確かめられた。学部での有機化学実験において、溶媒による極大吸収のシフトの測定結果と計算で得られる双極子モーメントとの関連を検討させることで、ソルバトクロミズムの機構に関する理解を促すことができ、教材としても有用であった。[1)]

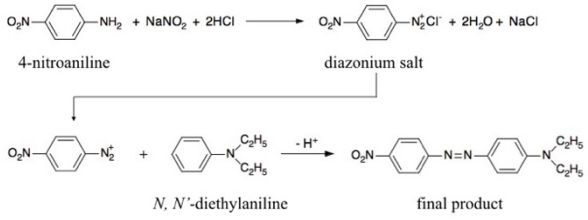


Fig. 1 Synthetic pathway of 4-(diethylamino) -4'-nitroazobenzene.

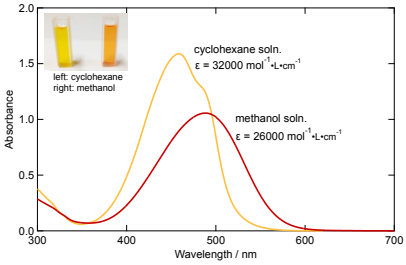


Fig. 2 Typical absorption spectra of 4-(diethylamino)-4'-nitroazobenzene.

1) Solvatochromism of 4-(diethylamino)-4'-nitroazobenzene: explanation based on CNDO/S calculation results. T. Takada, H. Tachikawa, *J. Comp. Aided Chem.* **2021**, *22*, 8.

© The Chemical Society of Japan

芳香族エステルの合成と作品作りへの利用

（福岡大院理）○陣内　大地・松岡　雅忠

Synthesis of aromatic ester and its use in the creation of works

(*Graduate School of Science, Fukuoka University*)
○Daichi Jinnouchi, Masatada Matsuoka

Aromatic ester is used as a fragrance. In chemistry experiments at high schools, teaching materials focus on the formation and detection of aromatic carboxylic acid and aromatic alcohol by hydrolysis. The synthesis of aromatic ester, on the other hand, has few practical examples because of its low chemical yield even when strong acids are applied. We conducted the synthesis under more moderate conditions and investigated the chemical yields. In addition to this, we made some aromatic works such as smell bags and aroma sticks.

Keywords : Boric silica gel; Synthesis of ester; High school chemistry

芳香族エステルは香料として利用されている。高等学校におけるエステルの合成は，酢酸エチルの合成が代表的であるが，芳香族エステルの合成は，収率があまり高くないほか，分液操作を含むため，大学初年度での実践例[1]はあるが，学校現場でのマイクロスケールの実践例は少ないようである。

筆者らは，身近な香料であり，化学史的にも重要な芳香族エステルの合成に着目し，高等学校での実践に適した安全な実験教材の開発を行った。まず，当該教材では，エステル合成後に未反応の原料成分が残っていても，芳香を楽しめることが望ましい。そこで標品を用いて，匂い袋やアロマスティックなどの作品作りを検討した。

続いて，酸触媒として，固体酸触媒[2,3]を利用して芳香族エステルを温和な条件で合成し，収率をガスクロマトグラフィーで求めた。

一例として，サリチル酸を 100 mg，アルコールを 200 mg，固体酸触媒 100 mg を試験管に入れて放冷管を接続し，アルミブロックヒーターで 120 ℃，30 分反応させた場合の結果を掲載する。

表　芳香族エステルの合成（120 ℃, 30 min）

（表中の数値は安息香酸を基準とした収率を表す）

	固体酸A	固体酸B	固体酸C
サリチル酸メチル	62	82	84
サリチル酸エチル	61	73	74
サリチル酸ベンジル	67	65	69
サリチル酸フェニル	39	50	24

固体酸A･･･ホウ酸シリカゲル
固体酸B･･･硫酸水素ナトリウム担持ホウ酸シリカゲル
固体酸C･･･硫酸シリカゲル

サリチル酸フェニルは合成後の分液操作の際に加水分解が進行するため，収率は低下する傾向がみられた。また，上記エステルのうち，サリチル酸ベンジルは若葉のようなグリーン香を有するため，作品作りの際に有望と考えられる。

1) Jessica L. Epstein, Michael Castaldi, Grishma Patel, Peter Telidecki, Kevin Karakkatt, *J. Chem. Educ*. **2015**, *92*, 954.
2) 井上正之，化学と教育 **1993**, *41*, 832.
3) 松岡雅忠，大田友華，井上正之，化学と教育 **2017**, *65*, 588.

© The Chemical Society of Japan

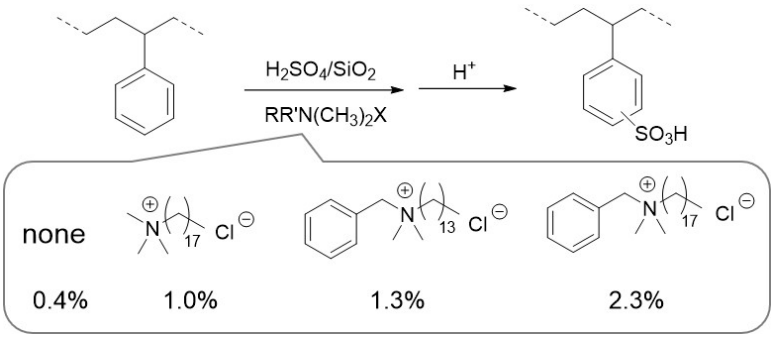
日本化学会 第102春季年会 (2022)

硫酸シリカゲルを用いたポリスチレンのスルホン化率の検討

（東理大理）○鈴木涼太，井上　正之
Investigation of the sulfonation rate of polystyrene with sulfuric acid silica gel
(*Faculty of Science Tokyo University of Science*) ○Ryota SUZUKI, Masayuki INOUE

In our laboratory, we have been developing experimental materials using liquid reagents impregnated with chromatographic silica gel, which are dangerous to handle. In this study, we investigated the sulfonation of polystyrene utilizing silica gel impregnated with an equal weight of concentrated sulfuric acid. 0.75 g of sulfuric acid silica gel was heated and activated in a test tube, and 20 mL of a chloroform solution containing 1.0 g of polystyrene, a commercial reagent, was added and reacted at 50°C for 5 min. Sulfonation was carried out under these conditions, and the introduced sulfo groups were quantified by neutralization titration. As a result, 0.4% of the benzene ring in the polystyrene was sulfonated. In this study, quaternary ammonium salts were investigated as in order to improve the sulfonation rate.
Key Words：*Sulfuric acid silica gel*, *Sulfonation*, *Polystyrene*

我々の研究室では，取り扱いに危険が伴う液体試薬をクロマトグラフィー用シリカゲルに含浸した試薬を用いる実験教材の開発を行っている。すでに我々はシリカゲルに等質量の濃硫酸を含浸した硫酸シリカゲルを用いるベンゼンのスルホン化の実験教材について報告している[1)]。本研究ではこの硫酸シリカゲルを用いるポリスチレンのスルホン化を検討した。硫酸シリカゲル 0.75 g を試験管中で加熱・活性化し，市販試薬のポリスチレン 1.0 g を含むクロロホルム溶液 20 mL を加えて 50℃で 5 分間反応させた。この条件でスルホン化を行い，導入されたスルホ基を中和滴定によって定量した結果，ポリスチレン中に含まれるベンゼン環の 0.4%にスルホ基が導入された。この導入率を向上させる目的で添加剤を検討した。導入されたスルホ基の過剰反応を回避する目的で，イオン対の形成を狙って陽イオン界面活性剤である第四級アンモニウム塩をスチレン単位に対して 50 mol%添加してスルホン化を行ったところ，数種類の陽イオン界面活性剤で導入率の向上が見られた。



1) 栗城鮎美，井上正之，化学と教育 **2019**，*67*，500.

© The Chemical Society of Japan

ビニロンの形状制御と強度の向上を目指した実験方法の検討

（東邦大学[1]）○渡辺 美緒[1]・今井 泉[1]

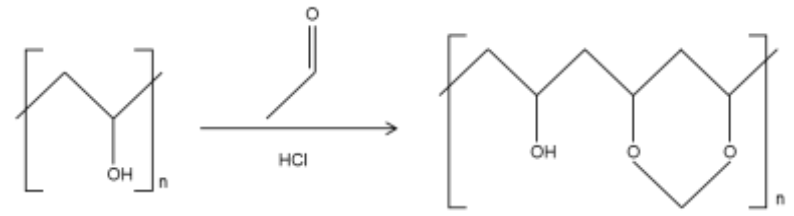
Examination of experimental methods for controlling the shape of vinylon and improving its strength

（[1]Toho University）○Mio Watanabe,[1] Izumi Imai[1]

Vinylon synthesis experiments in high school chemistry often treat polyvinyl alcohol (PVA) with formaldehyde to synthesize sponge-shaped vinylon. However, sponge-shaped vinylon is difficult to associate with the image as a fiber. In addition, formaldehyde is highly toxic, and when inhaled, it is also highly irritating to the eyes and respiratory organs. There is an experiment using paraformaldehyde and aluminum chloride hexahydrate[2] instead of formaldehyde used in the conventional method[1] . However, the number of reagents to be added increases and it becomes complicated, and paraformaldehyde is not familiar to students. In this study, vinylon was synthesized using acetaldehyde, which is less toxic than formaldehyde, without increasing the types of reagents, and the shape was made into a string.
Actually, 50 mL of 9% PVA aqueous solution was reacted with 8 mL of acetaldehyde and 4 mL of 2 M hydrochloric acid on a tray to produce vinylon in a thinner shape than before. This was thinned and dried to form a string.

Keywords : High School Chemistry; Vinylon

高校化学におけるビニロンの合成実験は，ポリビニルアルコール（PVA）をホルムアルデヒドで処理し、スポンジ状のビニロンを合成することが多い。しかし，スポンジ状のビニロンでは，繊維としてのイメージと結びつきにくい。また，ホルムアルデヒドは毒性が強く，吸入すると眼や呼吸器への刺激も強い。従来法[1]で用いられるホルムアルデヒドの代わりにパラホルムアルデヒドと塩化アルミニウム六水和物を用いた実験がある[2]。しかし，加える試薬が増えて複雑になり，パラホルムアルデヒドは生徒にとって馴染みが薄い。本研究では，ホルムアルデヒドに比べて毒性の弱いアセトアルデヒドを用いて試薬の種類を増やさずにビニロンの合成を行い，形状を紐状にした。実際に，9% PVA 水溶液 50 mL に，アセトアルデヒド 8 mL，2 M 塩酸 4 mL をトレー上で反応させ，従来よりも薄い形状でビニロンを生成した。これを細くして乾燥させることにより紐状にした。



Polyvinyl alcohol (PVA)　　Vinylon

1）守本昭彦，化学と教育，**1990**，*38*，62-63
2）井上正之，化学と教育，**2004**，*52*，275-277

© The Chemical Society of Japan

シリカゲル系脱水剤を用いたテルペン系アルコールの脱水

（東理大院理[1]・東理大理[2]）○四元　一輝[1]・井上　正之[2]

Development of Experiments about Dehydration of Terpene Alcohols Utilizing Dehydrating Agents Derived from Silica Gel

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

In this study, we've investigated dehydrations of linalool, nerol and geraniol utilizing borate silica gel with sodium hydrogen sulfate. From the result of analysis of products by GC / MS, difference between the structure of the products caused the mechanism of the reaction. Specifically, only cyclic products were generated from nerol, and acyclic products were mainly generated from geraniol. This difference is due to the steric structure of the intermediate carbocation (Fig.1). From linalool, carbocation in *cis* form mainly generated because of the steric hinderance caused by borate ester. We will also report about a class in high school.

Keywords : Linalool; Nerol; Geraniol; Borate silica gel; Dehydration;

当研究室で開発されたホウ素系固体酸（ホウ酸シリカゲル）は，クロマトグラフィー用シリカゲルとホウ酸から容易に調製できる。本研究ではホウ酸シリカゲルと硫酸水素ナトリウムを組み合わせた脱水剤を用いてリナロール，ネロール，ゲラニオールの脱水を検討した。リナロールを脱水すると，数種類のモノテルペン炭化水素が得られ，鎖式炭化水素より環式炭化水素が多く生成した。これはシリカゲル表面のホウ酸エステルによる立体障害により，*cis* 型カチオンが優位に生成するためと考えられる（Fig.1）。またネロールを脱水すると環式化合物しか得られないが，ゲラニオールからの生成物はほとんど鎖式化合物であった。*trans* 型カチオンから環化に有利な *cis* 型カチオンに異性化するためには約 55 kJ/mol のエネルギーを必要とするため，ゲラニオールからの環化反応が進行しにくいと考えられる[1)]。講演では，高校生による授業実践の結果も報告する。

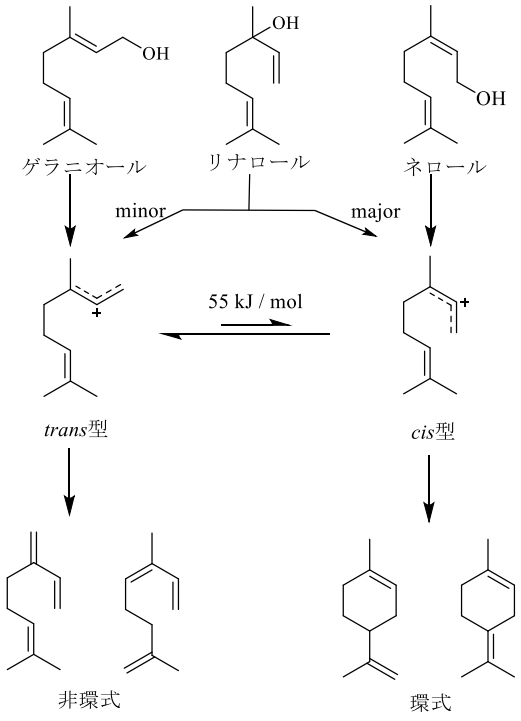


Fig.1　モノテルペンアルコールから生成したカチオンと脱水反応の生成物（一部）

1) Q.Zhang *et al*，*nature chemistry* **2015**,7,198.

© The Chemical Society of Japan

小型核磁気共鳴装置の有機実験への活用と課題

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

Organic Experiments Using a Small Nuclear Magnetic Resonance Devices and Problems Clarified by Implementing It ([1]*Hyogo University of Teacher Education,* [2]*Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College*) ○ Tadatsugu Yamaguchi,[1] Shizuka Takami[2]

We have developed experimental teaching materials on limonene extraction, salicylic acid derivative analysis, and polystyrene pyrolysis reaction as experimental teaching materials using a small magnetic resonance equipment for school teachers that can be carried out in the inquiry activities of senior high school. We practiced it in classes for undergraduate and graduate students in the teacher training universities, solved various problems related to experiments, and created teaching materials that can be implemented within a set time. We report on the key points and issues obtained through the practice of these teaching materials.

Keywords : Nuclear Magnetic Resonance; Limonene; Salicylic Acid; polystyrene; Inquiry and Problem-solving Activities

核磁気共鳴装置は、多くの高校化学教科書において発展事項として記載されており、その中で有機化合物の構造の分析の手段の１つとして紹介されている。本研究においてはこれまで、高校の探究活動の中で実施できる実験教材として、「柑橘系の果物からのリモネンの抽出」、「サリチル酸誘導体の化学構造の分析」、「ポリスチレンのスチレンへの熱分解反応」に関する小型核磁気共鳴装置(NMR)を活用した実験教材を開発した。しかし、これらの教材を実践する際に、どのような課題設定を行うと、NMR を活用した教材の効果的な学習につながるか検討する必要性が生じた。そこで、装置活用のみを目的として教材を実践する場合と、有機化合物のサリチル酸の物質の見分け方について受講生に事前に手法を考えたのちに教材を実施する場合について、学習者の学習意欲や NMR の装置に関する理解度に差があるか検討を行った。

昨年度と今年度の大学院生向けの課題の実験として、「サリチル酸誘導体の化学構造の分析」の研究を用い、本研究で開発した小型 NMR の活用した教材が学生の実験として実施可能か調査を行った。１つは高校化学の実験が主体でアセチルサリチル酸やアセチルサリチル酸メチルの合成実験を行い、得られたサリチル酸誘導体を NMR での解析を行った場合、もう１つは、この実験開始前にサリチル酸誘導体の物質の解析法に着目して、受講生にどのような解析法があるかを調査させて、その後、サリチル酸誘導体の合成と NMR の解析を行った。事後のアンケートの調査の結果、学習意欲が向上し、受講生の NMR に対する理解度が向上する傾向が認められた。しかし、有機物質を見分ける方法自身に難易度が高いと感じる受講生がいた。有機化合物の分析法を学ぶ際は、短時間で１つのことに集中して分析法を学ぶことが必要であるが、多くの時間をかけて実験手法を学び有機物質の適切な方法を受講生自身が導き出せるような取り組みが必要である。

© The Chemical Society of Japan

薄層クロマトグラフィーを用いたドット文字の生成

（福岡大理）○古賀　淳・松岡　雅忠
Generation of dot matrix using thin-layer chromatography
(*Faculty of Science, Fukuoka University*)
○Jun Koga, Masatada Matsuoka

Thin-layer chromatography (TLC) is used to observe the progress of a chemical reaction or to separate a mixture of materials. For example, when a mixture of dyes is expanded, multiple spots are aligned vertically in a row. Using this phenomenon, we devised a dot matrix to draw letters, and succeeded in writing katakana and the alphabet. We report the method of the experiment and the practice of the class.
Keywords : TLC; azo dyes; dot matrix; High school chemistry

薄層クロマトグラフィー（TLC）は，化学反応の進行を観察したり，混合物を分離する際に使われる。たとえば，色素の混合物を展開すると，複数のスポットが一列に並ぶ[1,2]。私達は，この現象を利用し，文字をドットで描く（dot matrix）ことを考案した。**左図**は，各 4 点のスポットによりカタカナを生成させた例である。安価で入手しやすい色素を用い，色素の組み合わせ，展開する溶媒系を共通とすることで，ひらがな，カタカナとアルファベットを記すことに成功した。

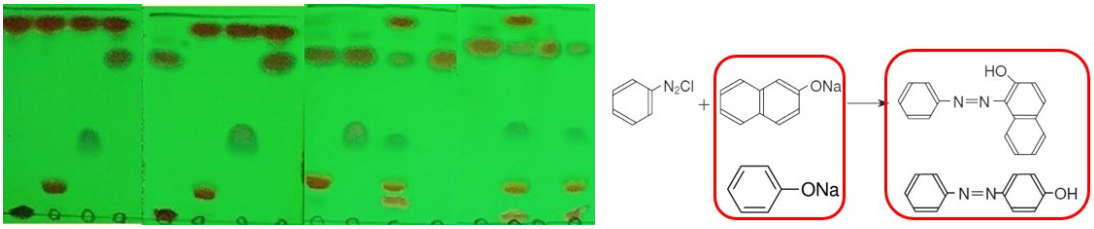


図　TLC によるカタカナの展開（フクオカ），および，アゾ化合物の混合物の合成

続いて，各種フェノール類と芳香族アミンをカップリングさせ，アゾ染料のライブラリを作成した。これらのアゾ染料を上記溶媒系で展開し，適切な R_f 値を持つ色素を適宜選択することで，アゾ染料のみでドット文字を描くことが可能となった。

現在は高校 3 年生向けの授業や探究活動での活用を目指し，教材化の検討を行っている。(1) 2 種類のアゾ染料をワンポットで合成し，TLC で展開する（**右図**），(2) アゾ染料の溶媒への溶解性・極性を考察させる，(3) 実際に TLC で文字を描く，のような，2 時間（もしくは 90 分）での実践を想定し，準備を進めている。

1) Daniel D. Clark, *J. Chem. Educ*. **2007**, *84*, 1186.
2) Robert C. Reynolds and Robert N. Comber, *J. Chem. Educ*. **1994**, *71*, 1075.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

フェーリング液の還元によって生成する酸化銅（Ⅰ）の定量

（東理大理）○松原朱里・井上正之

Determination of copper oxide(I) generated in the reduction of Fehling's solution

（*Faculty of Science, Tokyo University of Science*）○Akari Matsubara, Masayuki Inoue

We have already reported on the structure of reducing sugars that react with Fehling's solution. However, it was found that the method in our previous report underestimated the amount of generated copper (I) oxide due to the disproportionation under acidic condition. In this study, we measured the amount of generated copper oxide (I) by a method similar to the Bertrand method, and verified that the following conclusions in our previous report are correct: (1) fructose does not react with Fehling's solution by isomerization to aldose, (2) the reduction of the reaction of glucose and mannose with Fehling's solution proceeds by the α-hydroxy carbonyl structure at the 1 and 2 positions.

Keywords　:Reducing property of sugars; Reduction of Fehling's solution; Bertrand method

既に我々はグルコース，フルクトースなどの還元糖がフェーリング液を還元する際に関与する構造について報告している[1]。既報における酸化銅（Ⅰ）の定量では，反応後の溶液を硫酸酸性とした後，沈殿を除いた上澄み中の銅（Ⅱ）イオンの量をヨウ素滴定によって求めていた。しかしこの方法では銅（Ⅰ）化合物の不均化が進行し（式1），酸化銅（Ⅰ）の生成量を少なく評価していた。

$$Cu_2O + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu + H_2O \qquad (1)$$

今回ベルトラン法に準じた方法によって酸化銅（Ⅰ）の生成量を測定した結果，フェーリング液との反応はフルクトース＞グルコース＞マンノース＞2−デオキシグルコースの順に進行し，2−デオキシグルコースでは一定の誘導期が存在することが確認された（**図１**）。したがって既報における結論である以下の点に誤りはないことが検証された。(1)フルクトースはアルドースに異性化することでフェーリング液と反応するのではないこと。(2)グルコース，マンノースとフェーリング液との反応は1位と2位における α−ヒドロキシカルボニル構造によって進行すること。講演では，糖類以外のモデル化合物を用いた検証の結果およびベネジクト試薬との反応の結果を合わせて報告する。

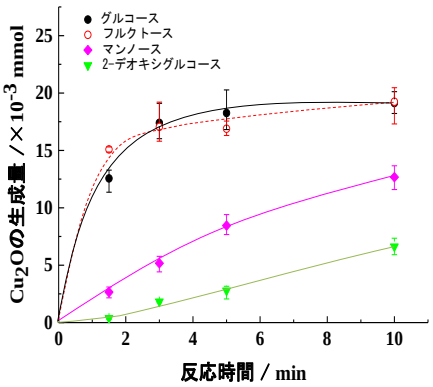


図１　還元糖とフェーリング液の反応

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

© The Chemical Society of Japan

[P1-3pm] 02. Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, and Computational Chemistry

Fri. Mar 25, 2022 1:20 PM - 2:50 PM P1 (Online Meeting)

[P1-3pm-01] Development of spin-symmetry-adapted time-dependent density-functional tight-binding method

○Takeshi Yoshikawa[1], Uratani Hiroki[2], ohno riku[1], sakata ken[1], nakai hiromi[2,3,4] (1. Toho Univ. Phar, 2. Waseda Univ. ASE, 3. Waseda Univ. WISE, 4. Kyoto Univ. ESICB)

[P1-3pm-02] Development of clusterling method of protrein folding by using free energy reaction route mapping and Malcov chain model

○Yuki Mitsuta[1,2], Toshio Asada[1,2] (1. Osaka Prefecture Univ., 2. RIMED, Osaka Prefecture Univ.)

[P1-3pm-03] A theoretical study on glycan recognition of pathogenic bacteria FimH adhesin

○Kaori Ueno Noto[1] (1. Kitasato University)

[P1-3pm-04] Building a model of nucleotide chains by applying coarse-graining of the normal modes of vibration

○Shota Okamura[1], Hirohiko Houjou[1] (1. The University of Tokyo)

[P1-3pm-05] Systematic classification of drugs with antioxidant activities by kinetic analysis using multivariate analysis

○Yuta Okumura[1], Yumika Suzuki[1], Kenshiro Kobayashi[1], Yuta Otsuka[1], Satoru Goto[1] (1. Tokyo University of science)

[P1-3pm-06] Prediction of Rf Values for Phenols in TLC Analysis on the Basis of Data Analysis

○Yushi Nakamura[1], Mizuki Watabe[1], Tetsuo Ohta[1], Yohei Oe[1] (1. Doshisha University)

[P1-3pm-07] Accurate and Rapid Prediction of Spin-Orbit Coupling by Machine Learning based on Electronic Structure Theory

○Yuika Takahashi[1], Rima Suzuki[1], Nahoko Kuroki[1,2], Hirotoshi Mori[1,3] (1. Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University, 2. JST ACT-X, 3. Department of Theoretical and Computational Molecular Science, Institute for Molecular Science)

[P1-3pm-08] Pursuit of accuracy of the Nuclear-Electronic Orbital Method for the theoretical control of physical properties governed by the quantum wave nature of protons

○Kohei Motoki[1], Hirotoshi Mori[1,2] (1. The Univ. of Chuo , 2. Institute for Molecular Science)

[P1-3pm-09] Structural changes and fluctuations caused by the interaction between taste receptor proteins and ligands using molecular dynamics simulations

○Kie Araki[1], Koji Ando[1] (1. Tokyo Woman’s Christian University)

[P1-3pm-10] Structure prediction of cyclic peptides using multi-scale simulation

○Toshio Manabe[1], Yoshiaki Tanida[1], Chieko Terashima[1], Hiroyuki Satou[1] (1. Fujitsu Limited)

©The Chemical Society of Japan

[P1-3pm-11] Molecular dynamics simulation study of external stimuli-responsive helical polymers
○Sawa Ishii[1], Tatsuya Nishimura[2], Katsuhiro Maeda[2], Go Watanabe[1] （1. Kitasato Univ., 2. Kanazawa Univ.）

[P1-3pm-12] All-atom molecular dynamics simulation of biocompatible polymer brushes
○Hiromi Tsuyuki[1], Tomoya Ueda[2], Shinnosuke Nishimura[2], Shohei Shiomoto[2], Daiki Murakami[2], Masaru Tanaka[2], Go Watanabe[1] （1. Kitasato Univ., 2. Kyushu Univ.）

[P1-3pm-13] Factor Analysis of Error in Redox Potential Calculation: a Machine Learning Study
○Yuki Kanamaru[1], Toru Matsui[1] （1. University of Tsukuba）

[P1-3pm-14] Interaction analysis of FIV protease and HIV-1 protease inhibitors
○Shohei Osaki[1], Toru Matsui[1] （1. Univ. of Tsukuba）

[P1-3pm-15] Theoretical study of 2’-hydroxychalcone photochemical cyclization reaction
○Yurika Takaku[1], Nanbu Shinkoh[1] （1. Sophia Univ.）

[P1-3pm-16] A quantum chemical study of mutation from GC base pair to AT base pair by double proton transfer in base pair model
○Kei Odai[1], Keisho Umesaki[1] （1. Kokushikan university）

[P1-3pm-17] Theoretical study on the adsorption and dissociation reaction of carbon monoxide on the surface of Cu_nAl_{13-n}(n=1-5) clusters
○Tomoya Furusawa[1], Hidenori Matsuzawa[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-3pm-18] Theoretical study on the adsorption and dehydrogenation reaction of ammonia on the surface of Al_nCo^-(n=10-13) clusters
○Kazunari Miyauchi[1], Hidenori Matsuzawa[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-3pm-19] Theoretical study of the acetamide formation process in the hot core region of Sgr B2(N)
○Haruki Kawachi[1], Hidenori Matsuzawa[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-3pm-20] Theoretical study of tritium separation using [1.1.1] cryptand
○Shigeru Ishikawa[1] （1. Tokai University）

[P1-3pm-21] Theoretical analysis of solvent effect in the intersystem crossing process appearing in the chemiluminescence mechanism of acridinium esters
○Shota Kamiyama[1], Yurika Takaku[1], Tatsuhiro Murakami[1], Shinkoh Nanbu[1] （1. Sophia Univ.）

[P1-3pm-22] Theoretical Study on the Aggregation-Induced Emission of Tetraphenylethylene
○Yusuke Sakai[1], Norihumi Yamamoto[1] （1. Chiba Institute Technology）

[P1-3pm-23] Theoretical Study on CO_2 Separation and Capture Technology from Blast Furnace Gas using Metal-Organic-Framework MIL-101
○Naoya Yonetsu[1], Norifumi Yamamoto[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-3pm-24] Theoretical insights on the aggregation-induced emission mechanism of a triskelion-shaped molecule
○Nao Yanagi[1], Norifumi Yamamoto[1], Msafumi Ueda[2] （1. Chiba Institute of Technology, 2. Kitazato University ）

©The Chemical Society of Japan

[P1-3pm-25] Theoretical study on the change of fluorescence properties of 2-phenylbenzo[b]phospholium salts

○Sara Suzuki[1], Kosuke Imamura[2], Masahiro Higashi[2,3], Hirofumi Sato[2,3,4] （1. Faculty of engineering, Kyoto University, 2. Graduate School of Engineering, Kyoto University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 4. Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University）

©The Chemical Society of Japan

スピン対称性を満足するスピン反転時間依存密度汎関数強束縛法

（東邦大薬[1]・早大理工総研[2]・早大院先進理工[3]・京大 ESICB[4]）○吉川 武司[1,2]・浦谷 浩輝[3]、大野 陸[1]、坂田 健[1]、中井 浩巳[2,3,4]
Development of spin-symmetry-adapted time-dependent density-functional tight-binding method ([1]Toho Univ. Phar, [2]Waseda Univ. WISE, [3]Waseda Univ. ASE, [4]Kyoto Univ. ESICB)
○Takeshi Yoshikawa[1], Uratani Hiroki[2], Ohno Riku[1], Sakata Ken[1], Nakai Hiromi[2,3,4]

The spin-flip (SF) method could search for the conical-intersection structures with the low computational cost. We have extended the SF method to the time-dependent density-functional tight-binding (TDDFTB) method for large systems. In the SF method, however, it may be difficult to search the conical-intersection structures due to the spin contamination, which are a mixture of the own spin state and higher spin states. In this study, we developed spin-symmetry-adapted SF-TD-DFTB method by using the configuration functions satisfied with the spin symmetry. *Keywords: conical intersection, density-functional tight-binding method, spin-flip excitation, spin contamination*

スピン反転（SF）法は、円錐交差（CI）構造を低コストに探索できる手法として広く利用されている。発表者らは、SF 法を時間密度汎関数強束縛（TDDFTB）法に拡張し、大規模な分子系に対して CI 構造探索を可能とした [1),2)]。しかしながら、SF 法ではスピン励起配置が厳密なスピン固有関数ではないため、構造最適化中にスピン混成が発生し、CI 構造探索が困難となる場合がある。本研究では、スピン対称性を満たす配置関数を用いることで、SF-TDDFTB 法のスピン混入を除去し、CI 構造最適化の改善を図った。ここで、通常の SF-TDDFTB 法とスピン対称性を満たす SF-TDDFTB（SA-SF-TDDFTB）法を用いて、S_0/S_1-CI 構造に対する最適化計算を行った。図 1 に、エチレンの S_0 平衡構造を初期構造とし、それぞれの手法におけるエネルギー関数（S_0 エネルギーと S_1 エネルギーの平均値）の収束過程を示す。どちら手法においても、二面角が 90 度回転したのち、水素原子が折れ曲がりながら S_0/S_1-CI 構造が得られた。通常法と比較すると、スピン対称性を用いることにより、中盤の水素原子が折れ曲がる過程がより早く収束した。また、26 分子で数値検証した結果、収束が改善した分子が 13 個、収束回数が増大した分子が 2 個、収束に変化ない分子が 2 個、500 回でどちらも収束しなかった分子が 12 個であった。

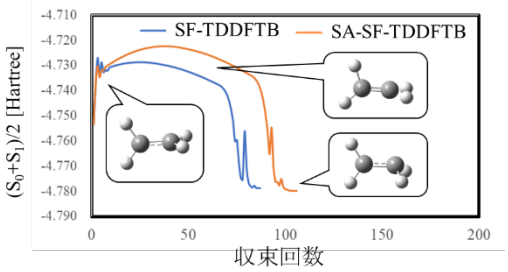


Fig. 1 Optimization steps with SF-TDDFTB and SA-SF-TDDFTB calculations for ethylene.

1) Spin-flip time-dependent density-functional tight-binding method for application to conical intersection. M. Inamori, T. Yoshikawa, Y. Ikabata, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **2020**, *41*, 1538. 2) Fast nonadiabatic molecular dynamics via spin-flip time-dependent density-functional tight-binding approach: Application to nonradiative relaxation of tetraphenylethylene with locked rings. H. Uratani, T. Morioka, T. Yoshikawa, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 7299.

© The Chemical Society of Japan

自由エネルギー反応経路ネットワークとマルコフ連鎖モデルを利用したタンパク質フォールディングのクラスタリング手法開発

（大阪府大･理[1]・大阪府大･RIMED[2]）○満田 祐樹[1,2]・麻田 俊雄[1,2]
Development of clustering method of protein folding by using free energy reaction route mapping and Markov chain model ([1]*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*, [2]*RIMED, Osaka Prefecture University*,) ○Yuki Mitusta,[1,2] Toshio Asada,[1,2]

Free energy calculation by using molecular dynamics simulation is one of the important methods to elucidate variationally phenomena like as chemical reactions or behavers of biomolecules. In previous study, we developed a free energy reaction route mapping method[1)], which evaluate multi-dimensional free energy landscapes (FEL) to networks of equation points connected by minimum free energy paths, which is a free energy reaction network (FERN). However, the FERNs of protein folding are too complicated to understand the phenomena because there are a lot of quasi-degenerated equation points. In this study, we propose a clustering method of equation points by using the Markov chain model[2)] and the k–means method with Kullback–Leibler divergence[3)]. To show the efficiency, we calculated a 15-dimensional FEL of Met-enkephalin in water. After the FEL is obtained, a FERN was estimated. This FERN was evaluated by using our clustering method and we calculated clusters with the reaction velocities of each equation points without the information of structures.
Keywords : Molecular Dynamics Simulation; Free Energy Calculation; Protein Folding

分子動力学による自由エネルギー計算は、化学反応から生命現象まで、様々な現象を解明するための重要な計算手法である。我々の開発した自由エネルギー反応経路ネットワーク解析手法[1)]は、複雑な多次元自由エネルギー地形を安定点が最小自由エネルギー経路で繋がれた反応経路ネットワークとして解析することを可能にした。しかしながら、例えばタンパク質フォールディングといった系では、擬縮退した安定点が大量に存在し、ネットワークのままでは複雑すぎて解析できない。

そこで本研究では、マルコフ連鎖モデルを元にした安定点のクラスタリングをする手法を提案する。この手法ではまず、各安定点 1 状態を初期状態として、マルコフ連鎖モデルによって分布の時間変化[2)]を計算する。おのおのの時間において、分布間の Kullback–Leibler ダイバージェンスを計算し、それを指標とした k 平均法[3)]によるクラスタリングを行う。実際に、水中 Met-enkephalin の 15 次元自由エネルギー地形を計算し、その解析を行った。これによって、安定点それぞれの構造ではなく反応速度によるフォールディング構造のクラスタリングが可能となった。

1) Analytical Method Using a Scaled Hypersphere Search for High-Dimensional Metadynamics Simulations, Y. Mitsuta and Y. Shigeta, *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16.6*, 3869-3878.
2) Deciphering time scale hierarchy in reaction networks. Y. Nagahata, et. al. *J. Phys, Chem. B*, **2016**, *120.8*, 1961-1971.
3) Clustering with Bregman divergences, A. Banerjee, S. Merugu, I. S. Dhillon and J. Ghosh, *J. Machine Learning Research.* **2005**, *6*, 1705-1749.

© The Chemical Society of Japan

細菌感染の付着因子の糖鎖認識に関する理論研究

（北里大一般教育）○能登　香
A theoretical study on glycan recognition of pathogenic bacteria FimH adhesin (*College of Liberal Arts and Sciences, Kitasato University*) ○Kaori Ueno-Noto

FimH is a surface protein of bacterial fimbrial tip which mediates mannose-specific binding. FimH consists of two domains, the N-terminal lectin domain that binds mannose ligand and the C-terminal domain that anchors FimH into the fimbrial tip. Interesting experimental results have been reported regarding the interaction between FimH and the glycan. FimH multivalently binds to glycans, mediates shear-dependent binding to glycans, and is involved in allosteric recognition due to conformational changes. To elucidate the glycan recognition mechanism of FimH, the interactions between FimH and several disaccharides were analyzed theoretically using the crystal structures of FimH complexed with those glycans.
Keywords :glycan recognition, molecular dynamics, quantum chemical calculation, adhesin, FimH

大腸菌の 1 型線毛の付着因子 FimH アドヘシンは，マンノースに結合するレクチン領域と，線毛に固定するためのピリン領域から成り，細菌感染に不可欠な因子である．マンノース糖鎖の構造の違いによって FimH との親和性が異なり，FimH と糖鎖間には多価結合が関与することや，細胞の解離時にせん断応力が働くこと，さらに FimH の立体配座の変化によるアロステリックな認識が存在するという実験結果が報告されている [1-3]．本研究では，FimH の糖鎖認識機構を解明するため，FimH と糖鎖間の相互作用解析を行い，実験結果と比較した．

FimH のレクチン領域とピリン領域が繋がっている状態と離れている状態でマンノース二糖（α6Man2，α3Man2，α2Man2）が結合する各結晶構造を出発構造にして，分子動力学シミュレーションを行った．スナップショット構造における FimH と糖鎖間相互作用を量子化学計算により計算し，実験から得られている熱力学的データと比較し，その結合様式の違いを解析した．その結果，各糖鎖と FimH 間の相互作用エネルギーが，実験的に得られた解離定数と定性的に一致することが明らかになった．特に，活性部位に存在する二つのチロシン残基の配座の違い(Fig.1)によって，相互作用が変化する様子が観察された．詳細は当日報告する．

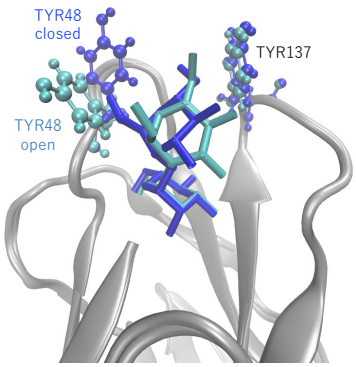


Fig.1 The active site of the FimH with α2Man2. Two distinct conformations (open and closed) of the TYR48 (PDB ID: 6gtx).

1) Z. Liu et al., *Nat. Commun.* **2020**, 11, 4321. 2) M. M. Sauer et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 141(2), 657. 3) S. Rabbani et al., *J. Biol. Chem.* **2018**, 293(5) 1835.

© The Chemical Society of Japan

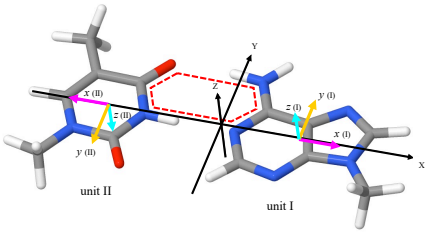
基準振動モードの粗視化を応用したヌクレオチド鎖のモデル構築

（東大生研[1]，東大環安セ[2]）○岡村 彰太[1]・北條 博彦[1,2]
Building a model of nucleotide chains by applying coarse-graining of the normal modes of vibration (*[1]Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo, [2]Env. Sci. Ctr., Univ. Tokyo*) ○Shota Okamura,[1] Hirohiko Houjou[1,2]

To calculate vibrational frequencies with low cost and high accuracy, we have been developing a coarse-graining method by reducing the dimension of the atomic displacement vectors of the normal mode vibrations. This method was demonstrated applicable to many hydrogen-bonded dimers, including nucleobase pairs. In this study, we attempt to extend the method to nucleoside and nucleotide pairs and to determine the coarse-grained stiffness constants applicable to nucleotide chains. Using quantum chemical calculations, the structures of dA-dT and dG-dC pairs were optimized, which was provided for normal mode analysis. The normal coordinates and frequencies were analyzed, to afford the stiffness constants corresponding to the shear, stretch, stagger, propeller, open, and buckle displacements caused by the relative translations and librations of the constituent molecules. Quantum chemical calculations and coarse-graining analysis were performed using Gaussian16 and a program under development in our laboratory, respectively. We will discuss a comparison of the coarse-grained stiffness constants between base pairs and their decomposition into contributions from the sugar phosphate and the base moieties. Next, we will formulate a scheme for calculating the interaction term between the base pairs, which is a necessary step for applying it to oligonucleotides.
Keywords : coarse-graining; nucleotide; normal mode vibration

我々はこれまでに、基準振動における原子変位ベクトルの次元を縮約することにより、低計算機負荷かつ高精度で振動数を計算するための粗視化方法を開発してきた。この方法は核酸塩基対を含む多数の水素結合性二量体に適用可能であることがわかっている。本研究では、この手法をヌクレオシド対、ヌクレオチド対へと拡張し、ヌクレオチド鎖の計算に適用可能な粗視化剛性定数の決定を試みた。

量子化学計算により dA−dT 対, dG−dC 対を構造最適化し、次いで基準振動解析を行った。得られた基準座標と振動数を解析することにより、構成分子の相対的な並進・秤動で生じる shear, stretch, stagger, propeller, open, buckle の各変位に対応する剛性定数を求めた。量子化学計算には Gaussian16 を、粗視化剛性定数の算出には研究室で開発中のプログラムを用いた。発表では塩基対間における粗視化剛性定数の比較について述べ、糖リン酸エステル部位に固有の因子と、塩基に依存する因子への分割を試みる。これらの解析結果に基づき、系をさらにオリゴヌクレオチドへと拡張した際に考慮すべき、塩基対間の相互作用項を算出するための定式化を試みる。



© The Chemical Society of Japan

多変量解析を用いた速度論解析による抗酸化能を持つ薬物の系統分類

（東理大薬[1]）奥村 勇太[1]・鈴木 有美香[1]・小林 拳志朗[1]・大塚 裕太[1]・後藤 了[1]
Systematic classification of drugs with antioxidative activities by kinetic analysis using multivariate analysis ([1]*Faculyt of Pharmaceutical Sciences*, *Tokyo University of Science*) Yuta Okumura,[1] Yumika Suzuki,[1] Kenshiro Kobayashi,[1] Yuta Otsuka,[1] Satoru Goto[1]

Hydroxocobalamin (OHCb) and cyanocobalamin is known to change color when degraded in the presence of ascorbic acid (ASC), which may indicate the reactivity of various antioxidants. The purpose of this study was systematic classification of drugs with antioxidative activities by observed changes over time in the reaction of OHCb. For Various antioxidants, their time courses of spectra in the reaction of OHCb was measured with the UV-Vis spectroscopy, and the consequent analysis was multivariably carried out. As a result, it was found that singular value decomposition (SVD) and principal component analysis (PCA) are efficient for systematic classification of antioxidants.

Attenuation of the peak over time was observed in the spectrum. Sequential combination of SVD and PCA on the spectral data for each time was performed, and it was found that from the trajectory of the principal component, the UV-Vis spectra of ascorbic acid had red shift and attenuation.

Keywords : Antioxidant; Singular Value Decomposition; Principal Component analysis; Hydroxocobalamin; Multivariate Analysis

ヒドロキソコバラミン (OHCb) とシアノコバラミンは，アスコルビン酸 (ASC) 存在下で分解する際色調が変化することが報告されており，色調変化が種々の抗酸化物質の反応性を表す可能性がある．本研究では，OHCb の反応における時間変化を観察することで，抗酸化能を持つ薬物を系統分類することを目的とした．種々の抗酸化物質を用い，OHCb の反応における時間変化を紫外可視吸光スペクトルを用いて経時的に測定し，多変量解析を用いて解析を行った．その結果，特異値分解 (SVD) と主成分分析 (PCA) が抗酸化物質の系統分類に有用であることが分かった．

測定スペクトルはピークの経時的な減衰が観察された．時間ごとのスペクトルデータに対しSVDを行った結果について，PCA を行ったところ主成分の軌跡からアスコルビン酸の紫外可視吸光スペクトルが高波長シフトと減衰をしていることが分かった．

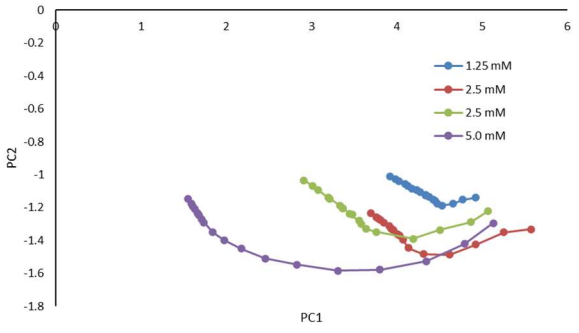


Fig. アスコルビン酸の主成分の軌跡

© The Chemical Society of Japan

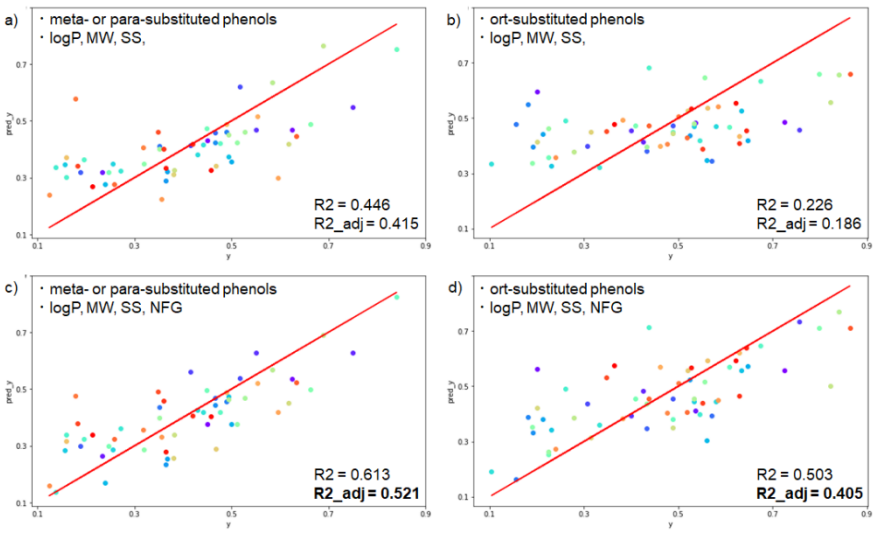
データ解析に基づく TLC 分析におけるフェノール類の R_f 値の予測

（同志社大生命）○中村 祐士・渡部 瑞綺・太田 哲男・大江 洋平
Prediction of R_f Values for Phenols in TLC Analysis on the Basis of Data Analysis (*Faculty of Life and Medical Sciences, Doshisha University*) ○Yushi Nakamura, Mizuki Watabe, Tetsuo Ohta, Yohei Oe

TLC (Thin-Layer Chromatography) analysis is an analytical method widely used from identification of compounds to observation of reaction processes. In this study, we researched the prediction of the R_f values of phenols as an initial study. As a result of various studies, we found that the introduction of number of functional groups of phenols to an explanatory variable gave better regression models than without those. In this poster presentation, we will discuss the details including the effects of variables based on Hammett rule and pKa.
Keywords : Chemoinformatics, Chromatpography, TLC, Phenols

TLC (Thin-Layer Chromatography) 分析は、化合物の同定から反応経過の観察まで幅広く利用される分析操作である。[1] 少量のサンプルから簡便に分離分析可能な優れた手法であるが、その解析には熟練した化学的な知識が求められる。本研究では、初期検討としてフェノール類をターゲットとした Rf 値の予測を目的とし、予測に必要なパラメータの探索・創出とそれらを利用した回帰分析による予測について検討した。

様々な検討の結果、メタ・パラ位に置換基を有するフェノール類とオルト位に置換基を有するフェノール類に対して、説明変数として logP、MW、SS (溶媒強度) に加えて、各フェノールの官能基保有数 (Number of Functional Groups、以下 NFG) を用いて回帰分析することで、用いない場合に比べて精度の良い R_f 値の予測モデルが得られることを見出した (右図 (直線は理想的なプロットの位置を示す)、メタ・パラ：a) vs c)、オルト：b) vs d))。本ポスター発表では、ハメット則や pKa に基づいた変数の効果等も含めてその詳細について報告する。



1) A. A. Bele, A. Khale, *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **2011**, *2*, 256-267.

© The Chemical Society of Japan

電子論に根ざした機械学習による高精度かつ迅速なスピン軌道相互作用の予測検討

（中央大理工[1]・JST ACT-X[2]・分子研[3]）○高橋 唯華[1]・鈴木 里麻[1]・黒木 菜保子[1,2]・森 寛敏[1,3] Accurate and Rapid Prediction of Spin-Orbit Coupling by Machine Learning based on Electronic Structure Theory ([1]*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University,* [2]*JST ACT-X,* [3]*Department of Theoretical and Computational Molecular Science, Institute for Molecular Science*) ○Yuika Takahashi,[1] Rima Suzuki,[1] Nahoko Kuroki,[1,2] Hirotoshi Mori[1,3]

The spin-orbit coupling (SOC), which governs spin forbidden processes, is an essential physical property in many sciences ranging from materials to biology. However, the molecular size of functional materials is generally large, making it challenging to perform SOC calculations with high accuracy. This study investigated how to predict SOC accurately and quickly by using an electronic structure informatics, in which combines high-precision quantum chemical calculations and machine learning.

For the purpose, we focused on CH_2O, of which spin-orbit coupling has been well studied, and other photochemically oriented molecules such as acetone and benzophenone. The prediction accuracy of SOC between the S_0-T_1, S_1-T_1, and S_1-T_2 states for these molecules was investigated using multiple linear regression (MLR) and nonlinear machine learning models such as Gaussian process regression (GPR). Using electronic features based on relativistic effective potentials, a maximum coefficient of determination of 0.999 was obtained, and we have succeeded in obtaining a highly accurate machine learning model.

Keywords : Spin-Orbit Coupling; Machine Learning; Electronic Structure Informatics; Excited States; El-Sayed rule

項間交差や燐光といったスピン禁制過程を支配するスピン軌道相互作用（SOC; Spin-Orbit Coupling）は、有機 EL デバイス[1)] や金属タンパク質の機能解明や模倣[2)] など、材料から生命分野に亘る多くの物質科学に欠かせない物理量である。だが、機能性材料の分子サイズは一般に大きく、精度の高い SOC 計算を行うことは難しい。本研究では高精度量子化学計算と機械学習を組み合わせた電子状態インフォマティクス的アプローチにより、SOC を高精度かつ迅速に予測する方法について検討した。

今回はスピン軌道相互作用がよく調べられている CH_2O を中心に、アセトン・ベンゾフェノンなど光化学を志向した分子群を取り扱った。それらに対して S_0-T_1、S_1-T_1、S_1-T_2 状態間での SOC を、線形重回帰およびガウス過程回帰などの非線形機械学習モデルでその予測精度を検討した。相対論的有効ポテンシャルを基とした電子的特徴量を用いた結果、決定係数は最大で 0.999 が得られた。

1) Aizawa N. *et al*. *Nat*. *Commun*. **2020**, *11*, 1-6.
2) Miyake R. *et al*. *Angew*. *Chem*. *Intl*. *Ed*. **2021,** *60*, 5179-5183.

© The Chemical Society of Japan

プロトンの量子波動性に支配された物性の理論制御に向けた Nuclear-Electronic Orbital 法の精度追求

（中央大学[1]・分子科学研究所[2]）○元木 康平[1]・森 寛敏[1,2]

Pursuit of accuracy of the Nuclear-Electronic Orbital Method for the theoretical control of molecular properties governed by the quantum wave nature of protons ([1]*Chuo University,* [2]*Department of Theoretical and Computational Molecular Science, Institute for Molecular Science*) ○Kohei Motoki,[1] Hirotoshi Mori[1,2]

Momentum for new theoretical drug discovery and functional material design is increasing, aiming at higher functionality by focusing on protons' quantum wave nature to suppress side reactions. In drug discovery and material design, high-precision physical property prediction based on quantum chemical calculations under the Born-Oppenheimer approximation has been established. However, to predict the phenomenon dominated by the quantum wave nature of protons, high-precision quantum chemistry calculations beyond the Born-Oppenheimer approximation are required.

The purpose of this study is to focus on the Nuclear-Electronic Orbital (NEO) method as a quantum chemistry calculation method considering the quantum wave nature of protons and to pursue its accuracy. This time, we calculated the tunneling splitting value by combining the NEO method with various basis sets and methodologies for the molecule that causes tunneling splitting of the energy level by the intramolecular proton transfer reaction and compared it with the measured value. The accuracy was evaluated. The calculation level used was a set of NEO-CI with electronic and nuclear basis sets of cc-pVDZ and DZSPDN. Systematically changing the active orbitals, it has been shown that tunneling splittings at zero point levels can be evaluated in high accuracy with only several cm^{-1} level errors (see Table 1).

Keywords : Nuclear-Electronic Orbital; Proton-Electron correlation; Accuracy assessment; Tunneling Splitting

プロトンの量子波動性に着目することで副反応を抑制し高機能化を狙った、新たな理論創薬・機能材料設計の機運が高まりつつある。従来、創薬・材料設計分野では、Born-Oppenheimer 近似下の量子化学計算に基づく高精度物性予測が確立されてきた。しかし、プロトンの量子波動性に支配された現象を予測するには、Born-Oppenheimer 近似を超えた高精度量子化学計算が必要となる。

本研究の目的は、プロトンの量子波動性を考慮した量子化学計算法として、Nuclear-Electronic Orbital (NEO) 法に注目し、その精度を追求することである。今回は、分子内プロトン移動反応によって、エネルギー準位のトンネル分裂を起こす分子を対象に、NEO 法を種々の基底関数・方法論と組み合わせつつトンネル分裂値を計算し、実測値と比較することで、その精度を評価した。計算レベルは NEO-CI とし、電子および原子核基底関数には cc-pVDZ および DZSPDN を用いた。系統的に活性空間を変化させた検討を行った結果、零点振動準位におけるトンネル分裂値は、実測値に対して数 cm^{-1} 単位での比較が可能であることが分かった（表 1）。

表 1 NEO 法を用いて算出されたトンネル分裂値 (cm^{-1})

	トロポロン	マロンアルデヒド
NEO-CI	1.1	24.1
実験値 [1)]	1.0	21.6

1) Atom Tunneling Phenomena in Physics,Chemistry and Biology, T.Miyazaki, Springer,2004

© The Chemical Society of Japan

分子動力学シミュレーションを用いた味覚受容体タンパク質とリガンドの相互作用に起因する構造変化及びゆらぎの解析

（東女大院理[1]）○荒木　貴絵[1]・安藤　耕司[1]

Structural changes and fluctuations caused by the interaction between taste receptor proteins and ligands using molecular dynamics simulations ([1]*Graduate School, Tokyo Woman's Christian University*) ○Kie Araki,[1] Koji Ando[1]

The T1r family of taste receptor proteins are G protein-coupled receptors that form two heterodimers, T1r1-T1r3 and T1r2-T1r3. The former is known as a receptor for umami substances and the latter as a receptor for sweet substances, but the process of taste recognition is still unclear. In this study, we used molecular dynamics simulations to analyze the structural changes and fluctuations of the medaka taste receptor proteins T1r2a-T1r3 and the ligand L-glutamine when they are docked with the ligand.[1)]

We focused on 11 amino acid residues that exist within 3 Å around the ligand and analyzed the change in distance and distance distribution between the Cα atoms of the ligand and residues and between the Cα atoms of all residue pairs. In some residues, the peak positions and widths of the distance distributions between residues were changed by the addition of the ligand, suggesting the existence of two metastable states. Details will be presented on the day.

Keywords : Molecular Dynamics Simulation, Taste Receptor, Structural Change

味覚受容体タンパク質 T1r ファミリーは G タンパク質共役型受容体であり、T1r1-T1r3 と T1r2-T1r3 という２つのヘテロ二量体を形成する。前者はうま味物質の受容体、後者は甘味物質の受容体として知られているが、その味認識の過程には未だ不明なことが多い。本研究では、既に構造がわかっているメダカの味覚受容体タンパク質 T1r2a-T1r3 とリガンド L-グルタミンに関して、分子動力学シミュレーションを用いて、リガンドとドッキングした際のタンパク質の構造変化やゆらぎの解析を行った[1)]。

リガンドの周囲 3Å以内に存在するアミノ酸残基 11 個に注目し、リガンドと残基の Cα原子間およびすべての残基ペアの Cα原子間の距離の変化や距離分布を解析した。その結果、一部の残基にはリガンドが入ることによって残基同士の距離分布のピーク位置や幅が変化したものや、２つの準安定状態が存在することを示唆するような分布が見られた。詳細は当日発表する。

1) Nuemket, N., Yasui, N., Kusakabe, Y. *et al*. Structural basis for perception of diverse chemical substances by T1r taste receptors. Nat Commun 8, 15530 (2017).

© The Chemical Society of Japan

マルチスケールシミュレーションを用いた環状ペプチドの構造予測

（富士通[1]）○眞鍋 敏夫[1]・谷田 義明[1]・寺島 千絵子[1]・佐藤 博之[1]

Structure prediction of cyclic peptides using multi-scale simulation

([1]*Fujitsu Limited*) ○Toshio Manabe[1], Yoshiaki Tanida[1], Chieko Terashima[1], Hiroyuki Sato[1]

In recent years, middle-molecule drugs using cyclic peptides are attracting much attention. However, since peptides have many structures, it is difficult to predict stable structures. We are developing a method to determine the conformation of amino acid residues by a combinatorial optimization problem and narrow down the initial structure for molecular dynamics (MD) calculation.

Digital Annealer developed by Fujitsu was used as a system to solve combinatorial optimization problems. As a result, the optimum combination of coarse-grained amino acids arranged on the grid points was obtained. Distance-dependent interaction potentials were applied between non-bonding residues and Go model-based potentials were applied between bonding residues. In the MD calculation, the stable structure was searched by the enhanced ensemble method.

We evaluated the results of structural search by coarse-grained molecular simulation and MD calculation for cyclic peptides such as 6AWK.

Keywords : Aziridine; Cyclic Peptides, Molecular Dynamics, Coarse-grained Model, Lattice Model, Combinatorial Optimization

近年、特殊環状ペプチドを用いた中分子医薬品が注目されている。ただしペプチドは非常に多くの構造を取るため、創薬で重要な安定構造の予測は困難である。我々は、環状ペプチドの構造を分子動力学（MD）計算で予測する際に、アミノ酸残基の配置を組合せ最適化問題で決定し、初期構造を絞り込むことで、構造探索を効率的に行う方法を開発している。

組合せ最適化問題を高速に求解するシステムとして、富士通が開発したデジタルアニーラを使用した[1)]。これにより、アミノ酸残基ごとに粗視化した粒子を、位置の定まった格子点上に配置する最適な組合せを高速に得られた。このとき、ノンボンディングな残基間には距離に依存した相互作用ポテンシャルを、ボンディングのある残基間にはGoモデルに基づく角度や二面角等の値に応じたポテンシャル[2)]を与えた。MD計算の初期構造には、粗視化モデルの安定構造から構築した全原子モデルを用い、拡張アンサンブル法により構造探索を行った。

今回、6AWKなどの環状ペプチドについて、粗視化分子シミュレーションとMD計算による構造探索結果を評価した。詳細は当日発表する。

1) M, Sao et al. *FUJITSU.* **69**, 4 (2018), 77-83.
2) C.Clementi, H.Nymeyer, J.N.Onuchic, *J. Mol. Biol.* (2000) **298**, 937-953

© The Chemical Society of Japan

分子動力学シミュレーションによる外部刺激応答性らせん高分子の構造解明

（北里大院理[1]・金沢大院自然科学[2]・北里大理[3]・KISTEC[4]）○石井 佐和[1]・西村 達也[2]・前田 勝浩[2]・渡辺 豪[3,4]

Molecular dynamics simulation study of external stimuli-responsive helical polymers

([1]*Graduate School of Science, Kitasato University*, [2]*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University,* [3]*School of Science, Kitasato University,* [4]*Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology*) ○Sawa Ishii,[1] Tatsuya Nishimura,[2] Katsuhiro Maeda,[2] Go Watanabe[3,4]

The poly(diphenylacetylene) derivatives bearing optically active substituents through an amide linkage form a precise helical structure. Therefore, they are expected for applications to various functional materials such as chiral discrimination materials and circularly polarized luminescent materials. It has been reported that these polymers showed different solution colors in response to external stimuli while the detailed structure of the polymers has not been understood. In the present study, we performed molecular dynamics simulations of the stimuli-responsive helical polymers in solutions with different temperatures or solvents and investigated their structures in equilibrium. As a result, it was confirmed that the stable helical structure of the polymer was different depending on the temperature or solvents. The conformation in the main chain and the hydrogen bonding in the side chains of the helical structure at each condition showed good agreement with experiments.

Keywords : Molecular dynamics simulation; Helical polymer; External stimuli-responsive materials

側鎖にアミド結合を介して光学活性基が導入された対称置換型のポリ（ジフェニルアセチレン）誘導体は、重合によって精密ならせん構造を形成するため、不斉識別材料や円偏光発光材料など様々な機能性材料への応用が期待されている[1)]。最近、外部刺激によりらせん構造が変化して溶液色に違いが見られるポリマーが報告されているが、詳細な構造変化までは明らかとなっていない。そこで本研究では、この外部刺激応答性らせんポリマーを対象として、温度や溶媒が異なる溶液中で分子動力学シミュレーションを行い、各系の平衡状態におけるポリマーの安定構造について調べた。その結果、特定の温度下、あるいは溶媒中において、ポリマーが有するらせん構造が各々異なることが確認された。また、各条件において安定であったらせん構造では、主鎖のコンフォメーションや側鎖における水素結合状態が実験結果をよく再現することも分かった。

1) K. Maeda *et al*., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7668-7682.

© The Chemical Society of Japan

分子動力学シミュレーションを用いた生体親和性ポリマーブラシのミクロダイナミクス解明

（北里大院理[1]・九大院工[2]・九大先導研[3]・北里大理[4]・KISTEC[5]）○露木 弘美[1]・上田 智也[2]・西村 慎之介[3]・塩本 昌平[3]・村上 大樹[2,3]・田中 賢[2,3]・渡辺 豪[4,5]
All-atom molecular dynamics simulation of biocompatible polymer brushes ([1]*Graduate School of Science, Kitasato University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyushu University,* [3]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,* [4]*School of Science, Kitasato University,* [5]*Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology*)
○ Hiromi Tsuyuki,[1] Tomoya Ueda,[2] Shinnosuke Nishimura,[3] Shohei Shiomoto,[3] Daiki Murakami,[2,3] Masaru Tanaka,[2,3] Go Watanabe[4,5]

The biocompatibility is an essential property for the polymeric biomaterials to coat the surface of the medical equipments, such as extracorporeal membrane oxygenation (ECMO). It has been known that the biocompatibility of the biomaterials has a strong relationship with the dynamics of water molecules in contact with the surface of the materials. However, we have still not clarified the role of the surface water in the physical properties of the biomaterials. In the present study, we performed all-atom molecular dynamics simulation of the polymer brush of poly(2-methoxyethylacrylate) on the substrate and analyzed the dynamics of water molecules confined in the brush and closed to the surface. The analysis of the diffusion coefficients of water molecules confined in different domains of the brush indicates that the diffusion of the molecules gradually increased with the distance from the solid surface. Furthermore, the diffusion coefficients of water molecules at the water-polymer interface was smaller than that in the bulk.
Keywords : Molecular dynamics simulation; Biocompatible materials; Polymer brushes; Surface water

体外式膜型人工肺(ECMO)に代表される医療機器には生体親和性が求められるため、基材表面に生体親和性のポリマー材料をコーティングし、体内において異物として認識されることを防いでいる。これらの生体親和性材料では、タンパク質との吸着性と界面水の動態には密接な関係があると考えられているが、その詳細について完全には理解されていない[1)]。本研究では、代表的な生体親和性材料である PMEA を無機基板表面に一方向生長させたポリマーブラシに対して全原子分子動力学シミュレーションを行い、ポリマー内部や界面近傍、そしてバルクにおける水分子の動態について解析した。ポリマーブラシ内部を複数の領域に分割し、各領域における拡散係数を算出したところ、基板界面からポリマーの生長方向に離れていくにしたがい水の拡散が大きくなることがわかった。また、水ーポリマーブラシ界面近傍の水は、バルクの水と比較して、拡散係数が増加していることも明らかになった。

当日の発表では、タンパク質の吸着がポリマーブラシの構造や水のダイナミクスに与える影響についても報告する。

1) M. Tanaka *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, *92*, 2043-2057.

© The Chemical Society of Japan

酸化還元電位算出における誤差の機械学習を用いた要因解析

(筑波大学[1]) ○金丸 雄基[1]・松井 亨[1]

Factor Analysis of Error in Redox Potential Calculation: a Machine Learning Study

([1]*University of Tsukuba*) ○Yuki Kanamaru,[1] Toru Matsui[1]

Polarizable continuum model, one of the solvation models, regards solvent effects as an electrostatic interaction with continuous dielectric, which is frequently used in quantum chemical calculation. Although the model is low cost, it is difficult to accurately describe the interaction between substructures such as hydrogen bond since the parameter is described by the permittivity of a solvent. It is also known that the error is particularly large in the charged system.

In this study, we performed statistical analysis on the error by the C-PCM method in the calculation of the oxidation potential, and considered the cause of the error in the charge system. As a result, we found a correlation between the calculation error and the substructure of the solute molecule, and the presence or absence of the substructure is relatively better in explaining the error than the number of substructures, and the variance of the obtained regression coefficient. We have previously performed a similar analysis on solvation energy and the opposite trend. Our result indicates that the factors deficient in C-PCM are different between the solvation phenomenon and the oxidation phenomenon in solution.

Keywords: Quantum Chemical Calculation; Machine Learning; Solvation Model; Redox Potential

量子化学計算において溶媒和を簡便に取り込む方法として、溶媒を連続誘電体とすることで静電相互作用を記述する polarizable continuum model (PCM)法がある。しかし、連続体近似のために水素結合等の部分構造間の相互作用を精確に記述することが困難であり、また、特に荷電系における誤差が大きいことが知られている。

本研究では酸化電位算出における C-PCM 法による誤差に関して統計解析を行い、荷電系における誤差の要因について考察を行った。その結果、酸化電位の算出誤差と溶質分子の部分構造の間の相関を見出した。ここで得られた回帰モデルによって計算値を補正した結果を Fig. 1 に示す。部分構造の数よりも部分構造の有無の方が比較的誤差の説明に優れているほか、得られる回帰係数の分散も小さい傾向にあることが分かった。我々は以前に溶媒和エネルギーについて同様の解析を行っており、それとは逆の傾向にある。これは C-PCM に不足している因子が、溶媒和現象と溶液中での酸化現象とでは異なることを示唆しているものと考えられる。

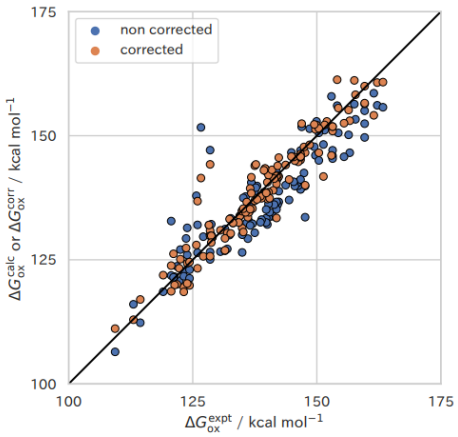


Fig. 1 Scatter plot for non-corrected or corrected (vertical) and experimental value (horizontal) of ΔG_{ox}. The corrected value is closer to the experimental value.

[1] T. Matsui, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, M. Okumura, *J. Chem. Theory and Comput.* **2013**, 7, 2974.

© The Chemical Society of Japan

FIVプロテアーゼとHIV-1プロテアーゼ阻害剤の相互作用解析

（筑波大理工[1]・筑波大院数物[2]）○大崎 象平[1]・松井 亨[2]
Interaction analysis of FIV protease and HIV-1 protease inhibitors ([1]*School of Science and Engineering, University of Tsukuba*, [2]*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Shohei Osaki,[1] Toru Matsui[2]

Both of feline immunodeficiency virus (FIV) and human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1) belong to the lentivirus family, and their proteases (PRs) share only 23% amino acid sequence identity, while their 3D structures are very similar[1)]. We clarified the differences in the properties of these sterically similar PRs in terms of their interactions with a common ligand, Lopinavir (LPV), one of the HIV-1 PR inhibitors. The complexes of each PR and LPV were equilibrated by molecular dynamics simulations. Using the obtained equilibrium structures, we carried out single point calculations by fragment molecular orbital to perform pair interaction energy decomposition analysis (PIEDA) between each amino acid residue and ligand. Both PRs are homodimers, and one of the two aspartates in the active site is protonated. Results from PIEDA showed that two amino acids, G49 and I50 in the monomer with the protonated aspartate, in HIV-1 PR, interacted strongly with the ligand whereas three amino acids, I57, G58, and V59, interacted strongly in FIV PR. These amino acids are located in the loop moiety of the flap region and the loop of FIV PR is longer than that of HIV-1 PR, which makes the amino acids in the FIV PR more accessible to the ligand.
Keywords：*FIV protease; HIV-1 protease; Fragment Molecular Orbital Method; Molecular Dynamics*

猫免疫不全ウイルス（FIV）とヒト免疫不全ウイルス1型（HIV-1）は共にレンチウイルスに属し、そのプロテアーゼ （PR）は、アミノ酸配列の同一性は23%である一方で、立体構造は非常に良く似ている[1)]。本研究では、立体的に良く似たこれらのPRの特性の違いを共通のリガンドとの相互作用の観点から浮き彫りにした。

具体的にリガンドとしてHIV-1 PR阻害剤であるLopinavir（LPV）を用い、それぞれのPRとLPVの複合体を分子動力学計算で平衡化させた。得られた平衡構造をフラグメント分子軌道法により一点計算し、アミノ酸-リガンド間で相互作用エネルギー成分分割解析（PIEDA）を行なった。

どちらのPRもホモダイマーで、活性部位のアスパラギン酸の片方がプロトン化されている。PIEDAの結果、そのプロトン化されたアスパラギン酸をもつモノマーでは、HIV-1 PRではG49、I50の二つのアミノ酸がリガンドと強く相互作用しているのに対し、FIV PRではI57、G58、V59の三つが強く相互作用していることが分かった。これらのアミノ酸はフラップ領域中のループ領域にあり、FIV PRはHIV-1 PRに比べてループが長いので、FIV PRのアミノ酸がよりリガンドに接近しやいためであると考えられる。

1) Y.-C. Lin, B. E. Torbett, J. H. Elder, *J. Virol.* **2010**, *84*, 6799.

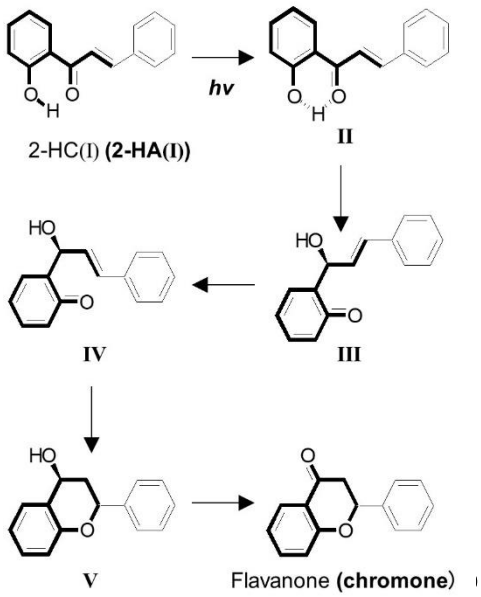
© The Chemical Society of Japan

2’-Hydroxychalcone 光環化反応の理論的研究

（上智大理工 [1]）○高久 ゆりか [1]・南部 伸孝 [1]
Theoretical study of 2’-hydroxychalcone photochemical cyclization reaction ([1] Sophia. Univ.)
○Yurika Takaku,[1] Shinkoh Nanbu[1]

The 2’-hydroxychalcones transform to flavanones by absorbing of UV or DUV light. It is known that the quantum yield depends on the solvent and the derivative. Regarding the cyclization reaction process from the third singlet electron excited state S_3, pump-probe spectroscopy experiments and TDDFT computational studies by Yokoyama *et al.* have revealed the process via S_3/S_2 and S_2/S_1 conical intersections. However, there are still many unclear points due to the low quantum yield of the reaction itself. In this study, the non-adiabatic *ab initio* MD simulation after vertical excitation to the S_2 state was performed for the cyclization reaction of 2’-hydroxychalcones under a benzene solvent. The transitions between singlet-triplet states that occur according to intersystem crossing was concidered in the simulaion.
Keywords : Chalcones; Intersystem Crossing; Photochemical cyclization; Molecular Dynamics

フラバノンは植物中に広く存在する環状化合物である。2’-ヒドロキシカルコン(2-HC)は紫外光や深紫外光の吸収により，ヒドロキシ基のプロトンがカルボニル基の酸素へと移動した後に炭素 2 重結合の 180˚回転が 2 度起こることでフラバノン分子へと環化することが知られており, 溶液の種類や誘導体種により量子収率が左右される事象が分かっている [1]。3 番目の一重項電子励起状態 S_3 からの環化反応プロセスに関し，Yokoyama らによるポンププローブ分光実験および TDDFT 計算研究 [2] により S_3/S_2 および S_2/S_1 円錐交差を介するプロセスが明らかになっているが，反応自体の量子収率の低さから依然として不明な点が多い。以前に 2-HC のモデル分子として 2-ヒドロキシアクリルフェノン(2-HA)を用いた分子動力学(MD)シミュレーションを行っているが，より詳細な理論的知見を得るため, 溶液中における 2-HC の S_2 状態への光励起後の環化反応について，一重項-三重項間の項間交差にしたがって発生する状態遷移を考慮した非断熱 MD シミュレーションを行い，その結果を論ずる。



1) Quantum Chemical Studies on Photoinduced Cis−Trans Isomerization and Intramolecular Hydrogen Atom Transfer of 2‘-Hydroxychalcone. Y. Norikane, U. Nagashima, e*t.al*, *J. Phys. Chem. A*, 107*,* **2003**, 8659.
2) Femtosecond electronic relaxation and real-time vibrational dynamics in 2’-hydroxychalcone. Y. Yamakita, T. Kobayashi, *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 21, **2019**, 5344

© The Chemical Society of Japan

塩基対モデルにおける二重プロトン移動による GC 塩基対から AT 塩基対への変異の量子化学的研究

（国士舘大理工）○小田井 圭・梅崎 馨章

A quantum chemical study of mutation from GC base pair to AT base pair by double proton transfer in base pair model

(*Department of Electtonics and Inromatics, Kokushikan Univ.*) ○Kei Odai, Keisho Umesaki

DNA forms a double helix structure by hydrogen bonding of four bases : guanine (G), cytosine (C), adenine (A), and thymine (T). About 60 years ago, Lowdin proposed the hypothesis that a double proton transfer at the hydrogen bond formed between G and C would cause a mutation to A: T base pairs. We examined the ratio of mutation G-C → A-T occured based on quantum chemical calculations and reaction kinetics. The reaction coordinates (IRC) for double proton transfer were calculated. The reaction rate constant was determined based on the IRCs, and the concentration of the mutated product was determined.

Keywords : Double Proton Transfer, Watson-Crick Base Pair, Density Functional Theory, Intrinsic Reaction Coordinate

DNA はグアニン(G)、シトシン(C)、アデニン(A)、チミン(T)の 4 つの塩基により二重らせん構造を形成している。60 年ほど前に Per-Olov Löwdin は G と C の間に形成された水素結合において二重プロトン移動が起こると、DNA の複製を重ねることで A-T 塩基対へと変異を起こすという仮説を提唱した [1]。我々は、この二重プロトン移動により変異が生じる可能性を量子化学計算と反応速度論に基づいて検証している。Fig 1.のように G-C から A-T へ変異する過程で、二重プロトン移動に対する反応座標（IRC）を B3LYP/6-311++g(d, p)レベルで計算した。その IRC に基づいて反応速度定数を決め、生成物である G*-C*や G*-T*などの存在確率を求めた。最終的に G-C から A-T への変異の確率を求めたので報告する [2]。

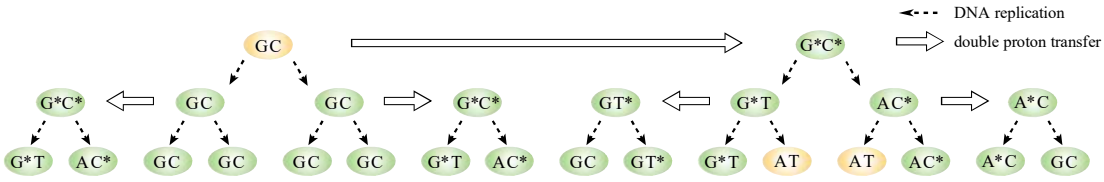


Fig 1. Watson-Click like base pairs appearing within replicating twice from a G-C base pair by double proton transfers.

1) Löwdin, P. O. Proton tunneling in DNA and its biological implications. *Rev. Mod. Phys*. **1963**. 35, 724-732.
2) Odai, K.; Umesaki, K., A Kinetic Study of Transition Mutation from G-C Base Pair to A-T Base Pair in Watson-Crick DNA Base Pairs: From a Point of View of Double Proton Transfers. *J. Phys. Chem. A.*, **2021**, *125*, 8196-8204.

© The Chemical Society of Japan

Cu_nAl_{13-n}(n=1-5)クラスター表面における一酸化炭素の吸着と解離反応に関する理論研究

（千葉工大工）古澤　知也・松澤　秀則

Theoretical study on the adsorption and dissociation reaction of carbon monoxide on the surface of Cu_nAl_{13-n}(n=1-5) clusters (*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*)

Tomoya Furusawa,Hidenori matsuzawa

The decomposition and removal of carbon monoxide (CO) as a toxic gas is an important problem. In this study, the adsorption energy (E_{ads}) and dissociation reaction pathway of CO on the surface of Cu_nAl_{13-n} (n=1-5) clusters were examined using DFT calculation, for the development of new catalyst for CO decomposition. Stable adsorption sites of CO are shifted from Al-Al to Cu and Cu-Al sites with the increasing of n. It is found that the decomposition of CO is progressed on the surfaces of Cu_nAl_{13-n} (n=1-5) clusters. It is suggested that the decomposition of CO on the surface of $CuAl_{12}$ (n=1) cluster occurs easier than those of other clusters. After the dissociation of CO, C atom is located inside of the cluster and O atom is bound on cluster surface.

Keywords : Cu-Al cluster; Carbon monoxide; adsorption energy dissociation reaction; Density functional theory

【序】人体や触媒に悪影響を与える CO の分解および除去は重要な課題である。そこで本研究では、CO 分解の新規触媒の開発を目指し、かご型 Al_{13} の Al を 1 ~5 個の Cu に置換した Cu_nAl_{13-n}(n=1-5)に対する CO の吸着安定化エネルギー（E_{ads})と解離反応の経路を計算方法に PBEPBE 法、基底関数に LanL2DZ を用いて検討した。

【結果と考察】CO の解離反応は、Cu_nAl_{13-n}(n=1,2,4,5)の Al-Al サイト上ならびに Cu_nAl_{13-n}(n=2-5)の Al-Cu サイト上で進行可能であった。Fig.1 に反応しやすい n=1 と 2 の Al-Al サイトにおける CO の解離反応の経路を示す。このサイトの E_{ads} は n=1 が -21.3kcal/mol、n=2 で-39.7kcal/mol となり、n=2 の方が強く吸着する。CO の解離反応は n=1 と n=2 のどちらも 2 つの中間体 INT1（C 原子がクラスターに結合）と INT2（C 原子と O 原子がクラスターに結合）を経由して進行し、TS2 を経て C-O 結合が解離する。反応後 C 原子はクラスター骨格の一部を構成し、O 原子はクラスター表面の Al-Al サイトに結合して反応を終えた。系全体の反応エンタルピーは n=2 の方が 24.2kcal/mol 大きいが、INT1 から TS1 への活性化エネルギーは、n=1 が 10.3kcal/mol、n=2 が 19.9kcal/mol となり、また INT2 から TS2 でも、活性化エネルギーは n=1 の方が僅かに小さく(ΔE = 3.9kcal/mol) なることから、n=1 の方が反応しやすいと考えられる。

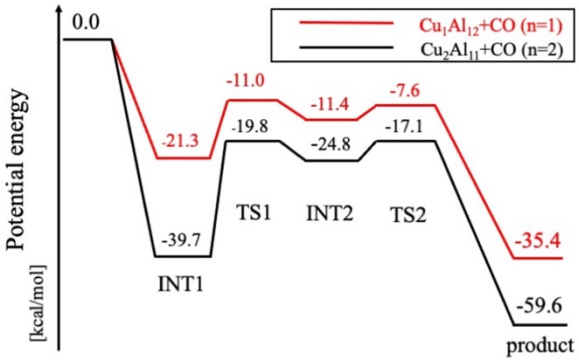


Fig. 1 CO dissociation reaction pathway at the Al-Al site using

© The Chemical Society of Japan

Al_nCo^-(n=10-13)クラスター表面におけるアンモニアの吸着と脱水素反応に関する理論研究

(千葉工大工) ○宮内 一成・松澤 秀則

Theoretical study on the adsorption and dehydrogenation reaction of ammonia on the surface of Al_nCo^- (n=10-13) clusters (*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Kazunari Miyauchi, Hidenori Matsuzawa

In recent years, the NH_3 dehydrogenation reaction on the surface of metal clusters has attracted attention. In this study, a Co atom was added to the Al_n^- cluster for the improvement of the reactivity of NH_3 dehydrogenation. The NH_3 adsorption energies (E_{ads}) and NH_3 dehydrogenation reaction pathways on the surfaces of Al_n^- and Al_nCo^- (n=10-13) clusters, were obtained using the DFT calculations. In the reaction pathway on Al_{10}^-, the H_2 elimination does not occur. On the other hand, the reaction pathway on $Al_{10}Co^-$ is lying lower than that of Al_{10}^- on the potential energy surface, and it is suggested that the H_2 elimination occurs.

Keywords : Al-Co cluster; ammonia; adsorption energy; dehydrogenation reaction; density functional theory

【序】近年、金属クラスターを用いた NH_3 脱水素反応が注目されている [1]。本研究では Al クラスターによる NH_3 脱水素の反応性向上を目的に、NH_3 脱水素に活性な Co を Al_n^-に添加した Al_nCo^-(n=10-13)クラスターの NH_3 吸着安定化エネルギー(E_{ads})と NH_3 脱水素反応経路を PBE0/LanL2DZ により求め、Co の添加効果を検証した。

【結果と考察】いずれのクラスターでも脱水素反応が起こり、特に n=10 では最も容易に反応することが示唆された。図 1 に[a]Al_{10}^-と[b]$Al_{10}Co^-$の NH_3 脱水素反応経路を示す。中間体 1 (INT1)で NH_3 が吸着し、INT1→INT2 と INT2→INT3 で H 原子が 1 つずつ解離してクラスターに結合し、最後に H_2 となって脱離する。Co の無い[a]では、全体に反応系より高いエネルギー状態で反応し、H_2 は脱離しない。一方、Co を含む[b]では TS1 を除いて反応系より低いエネルギー状態で反応が進行し、他のクラスターと比較しても反応が進みやすいことが示唆された。よって Co が添加されると反応ポテンシャルが下がり、反応が容易になると考えられる。

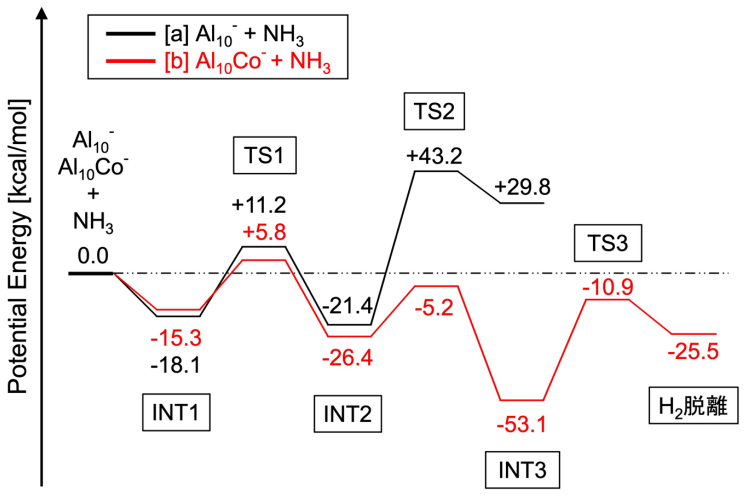


図 1　Al_{10}^-及び $Al_{10}Co^-$上での NH_3 脱水素反応経路

1) Andrej Grubisic, *et al.*, *J. Chem. Phys*. **2009**, *131*, 18405

© The Chemical Society of Japan

いて座 B2(N)領域内のホットコアにおけるアセトアミド生成反応に関する理論研究

（千葉工大工）○河知 春樹・松澤 秀則

Theoretical study of the acetamide formation process in the hot core region of Sgr B2(N)

(*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○ Haruki Kawachi, Hidenori Matsuzawa

J.M. Hollis et al. have proposed the formation of acetamide from formamide and methylene in the hot core in the Sgr B2(N) region. The results of previous studies suggest that this reaction proceeds in the excited triplet state or (and) ground singlet state. Then, both reaction pathways were examined. From Fig. 1, it was confirmed that the reaction proceeds mainly in the excited triplet state, emitting light to some intermediates and end products, and then transitioning to the ground singlet state.

Keywords : Sagittarius B2(N); acetamide; density functional theory; formation process; interstellar molecule

J.M. Hollis らによって、いて座 B2(N)領域内のホットコアでホルムアミドとメチレンからアセトアミドが生成する(1)式が提唱された。[1)]

$$NH_2CHO + CH_2 \rightarrow CH_3CONH_2 + h\nu \qquad (1)$$

これまでの研究から、反応は主に励起三重項状態で進行することが示唆されている。しかし詳細な反応経路は未解明で、光放出の過程も不明である。そこで本研究では励起三重項経路をはじめ、中間体での光放出が起こること等をふまえて基底一重項の反応も検討した。中間体(INT)と遷移状態(TS)の構造最適化と IRC 計算は B3LYP 法で、基底関数に aug-cc-pVDZ を用いて行った。図 1 に反応(1)の三重項経路（赤）と一重項経路（青）を示す。三重項経路は、生成物の三重項励起状態(INT5)まで進行可能で、INT5 から最終生成物に至る際に約 370nm の光を放出すると示唆された。また INT1 から INT3 のいずれかの段階で、光放出により基底状態に遷移した場合でも、最終生成物に至ることが可能であった。なお、発表では TD-DFT の結果も示す予定である。

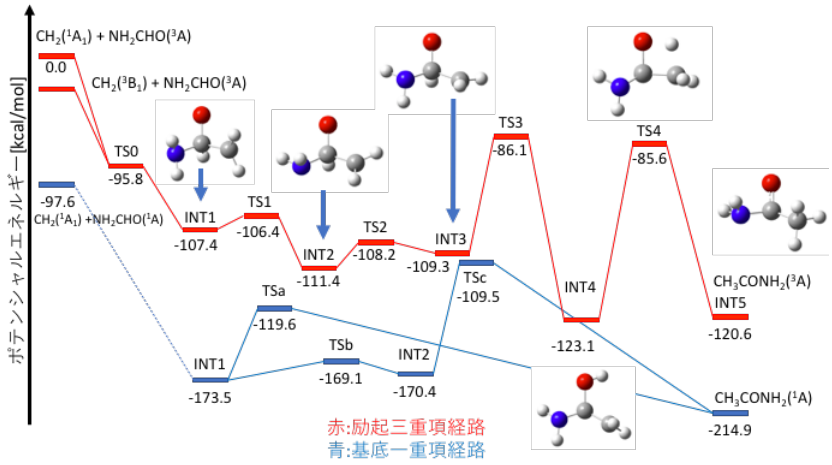


図 1　ホットコア領域におけるアセトアミド生成反応のエネルギーダイアグラム

1) J.M. Hollis, *et al.,* The Astrophysical Journal, **643**, 25-28 (2006)

© The Chemical Society of Japan

Theoretical Study of Tritium Separation Using [1.1.1] Cryptand

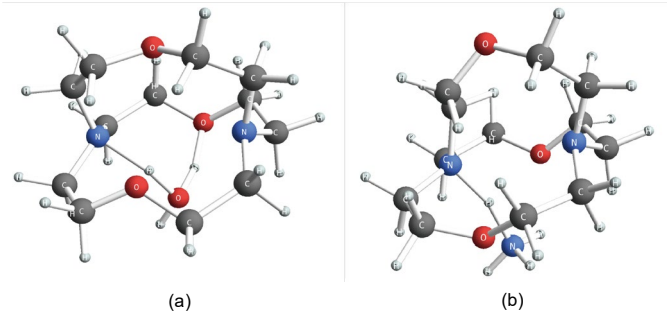
([1]*School of Science, Tokai University*) ○Shigeru Ishikawa[1]
Keywords: Tritium; Cryptand; Internal Protonation; Isotope Exchange; Density Functional Theory

[1.1.1] cryptand is a bicyclic molecule consisting of two amines bridged by three diethyl ethers. It can accept up to two protons in its cavity and is one of the strongest proton acceptors known to date.[1] It has the potential to separate tritium ions in water by isotopic ion exchange:

$$[H^+ \subset 1.1.1](aq) + T^+(aq) \rightleftharpoons [T^+ \subset 1.1.1](aq) + H^+(aq) \quad (1)$$

where $\subset$ is the inclusion symbol. Unfortunately, the reaction rate of the internal protonation is very slow so that this method cannot be put into practical use on an industrial scale. The rate of the internal protonation becomes faster at higher pH values. The activation energy for the process at pH values from 4.5 to 7.5 is approximately 110 kJ mol^{-1}. The internal protonation has been thought to proceed via external protonation of the amine. This study insists that the internal protonation begins with protonation of the ether oxygen, followed by the proton exchange mediated by a water molecule which transfers a proton to the amine. When an ammonium or phosphoniums are used as proton carriers, they transfer a proton to the amine directly, and decrease the activation energy.

The B3LYP density functional calculations incorporating the PCM solvent effect through the solvent accessible surface were performed with the cc-pVTZ basis set. The equilibrium constant of eq. (1) was evaluated as 2.0 by attaching a hydrogen (tritium) ion to a water cluster consisting of ten molecules. The transition states of the internal protonation when proton carriers are hydronium and ammonium are shown in Figure 1 (a) and (b), respectively. It can be seen that hydronium transfers a proton to the amine and recaptures another proton previously given to the ether oxygen. On the other hand, ammonium transfers a proton to the amine directly. Table 1 shows the Gibbs energies of activation for the proton carriers used. The activation energy tends to decrease as the proton affinity of the carrier increases and the distance between the central atom of the carrier and the proton increases.



(a) (b)

Figure 1. Transition state of the internal protonation: (a) hydronium proton carrier, (b) ammonium proton carrier.

Table 1. Proton carrier (a^+) and Gibbs energy of activation.

a^+	$\Delta^{\ddagger}G°$/kJ mol^{-1}
H_3O^+	111.9
NH_4^+	103.2
PH_4^+	96.8
$CH_3PH_3^+$	85.9
$(CH_3)_2PH_2^+$	110.8

1) P. B Smith, J. L. Dye, J. Cheney, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6044.

© The Chemical Society of Japan

アクリジニウムエステルの化学発光機構に現れる項間交差過程における溶媒効果の理論的解析

（上智大理工[1]）○神山 昇大[1]・高久 ゆりか[1]・村上 龍大[1]・南部 伸孝[1]
Theoretical analysis of solvent effect in the intersystem crossing process appearing in the chemiluminescence mechanism of acridinium esters ([1]*Sophia University*)
○Shota Kamiyama,[1] Yurika Takaku,[1] Tatsuhiro Murakami,[1] Shinkoh Nanbu[1]

In order to clarify the chemiluminescent process of acridinium ester which reacts with hydrogen peroxide ion, the molecular configurations in solvent have been estimated by isobaric-isothermal ensemble calculation. Four different fixed distances between 2 reactants have been first obtained. Nonadiabatic *ab initio* MD simulations based on PME-ONIOM method, which is taken the solvation effect into account, for four configurations have been carried out. The results indicate the nonadiabatic transition occurs from ground state to lowest triplet state before the hydrogen peroxide ion binds to the acridinium ester.
Keywords : Acridinium ester; Chemiluminescence; Intersystem crossing

九州大学の中園学博士らにより合成された新規アクリジニウムエステルは，中性条件下で過酸化水素イオンと反応後ジオキセタン構造を持つ中間体を経由し、化学発光を発生させる化合物である[1)]。本研究では，溶液内においてアクリジニウムエステルと過酸化水素イオンがどのような反応過程を辿るのかを明らかにするため、あらわな溶液モデルを用いて化学発光過程の理論的探索を目的とした。まず化合物 1(Fig.1 参照)と過酸化水素イオンを異なる距離で固定した系に対し、古典分子動力学(MD)シミュレーションを実施した。続いてそれぞれの古典 MD シミュレーション結果で得られた構造を用い、PME ONIOM モデル[2)]を取り入れた非断熱 *ab initio* MD シミュレーションを実施し、Zhu-Nakamura 理論を用いて非断熱遷移判定を行った。その結果、化合物 1 と過酸化水素イオンが 2 Å 離れた条件で、スピン一重項基底状態(S_0)からスピン三重項第一励起状態(T_1)への項間交差が 36.7 ~ 40%の確率で起こることが分かった。すなわち、化合物 1 が過酸化水素イオンと反応し中間体を生成する前に、T_1 状態へ遷移する新たな反応経路が示唆された。

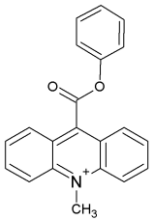


Fig. 1. Structure of Acridinium Ester

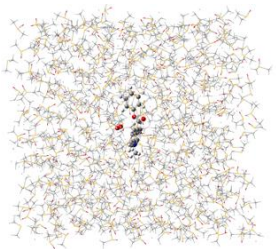


Fig. 2. Solution Model

Table. 1. The Result of Nonadiabatic *ab initio* MD Simulation

Condition	The Number of Simulation	Possibility of Transition
B3LYP / MIDI4*	40	40 %
M062-X / MIDI4*	30	36.7 %

1) Nakazono, Nakamura, Kubota, Oshikawa and Nanbu, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2450-2461.
2) Kobayashi, Nanbu, *Chem. Phys.* **2015**, *461*, 47-57.

© The Chemical Society of Japan

テトラフェニルエチレンの凝集誘起発光ついての理論的研究

(千葉工大院工)　○酒井祐輔　山本典史

Theoretical Study on the Aggregation-Induced Emission of Tetraphenylethylene

(Chiba Institute of Technology) ○Yusuke Sakai and Norifumi Yamamoto

The aggregation induced emission (AIE) of tetraphenylethylene (TPE) was studied theoretically. TPE has been known to exhibit AIE, which is non-emissive in dilute solutions but becomes highly emissive in aggregated state. In this study, the AIE mechanism of TPE was investigated by using molecular simulations. Quantum chemistry calculations clarified that electronic ground (S_0) and first excited (S_1) states of TPE are degenerated at a twisted conformation around its ethylenic C=C bond, which can lead the fluorescence quenching of this molecule. Molecular dynamics simulations revealed that the TPE in aggregated state tends to assemble in close contact, where the ethylenic C=C bond rotation is markedly restricted, preventing the fluorescence quenching via the S_0/S_1 conical intersection. These results gave a clear picture of the AIE mechanism of TPE.

Keywords: photochemistry, molecular simulation, QM/MM method, conical intersection

テトラフェニルエチレン TPE は凝集誘起発光（Aggregation Induced Emission; AIE）を示す代表的な AIE 色素であり，希薄溶液中に分散した状態での蛍光量子収率（Φ_f）値は 0.0024 程度と小さいが，凝集すると Φ_f 値は 0.49 まで増大する.[1] この TPE が示す AIE については，従来，分散状態では 4 つのフェニル基部位の分子内回転運動により光励起エネルギーを無輻射失活すると考えられてきた．しかし，TPE と同様に AIE を示すシアノスチルベン誘導体において，ethylenic C=C 結合の分子内回転運動が AIE で重要な役割を果たすことが理論的研究によって明らかになっている.[2] 本研究では，TPE が示す AIE の分子機構について，電子状態計算及び分子動力学（MD）計算による理論的解析に取り組んだ. 理論的解析の結果, THF 溶液中の TPE は, ethylenic C=C 結合部位の回転運動を伴って励起状態と基底状態が交差する S_0/S_1 円錐交差点に到達し，この交差点を経た無輻射過程により光失活することが明らかになった．一方で凝集体中では，光励起後，分子構造の変化（ethylenic C=C 結合部分の回転）がエネルギー的に著しく不利になっており，S_0/S_1 交差点を介した無輻射経路が起こらずに強い発光を示すことが明らかになった.

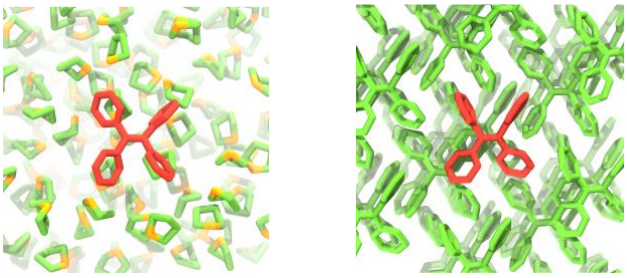


図 1. THF 溶液中および凝集体中の TPE

1) Zhao, Z., et al, *J. Mater. Chem.*, Vol. **22**, p. 23726 (2012).
2) Yamamoto, N., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. **23**, p. 1317 (2021).

© The Chemical Society of Japan

金属有機構造体 MIL-101(Cr)を用いた高炉ガスからの CO_2 分離・回収技術に関する理論的研究

（千葉工業大学 [1]）○米津 直弥 [1]・山本 典史 [1]

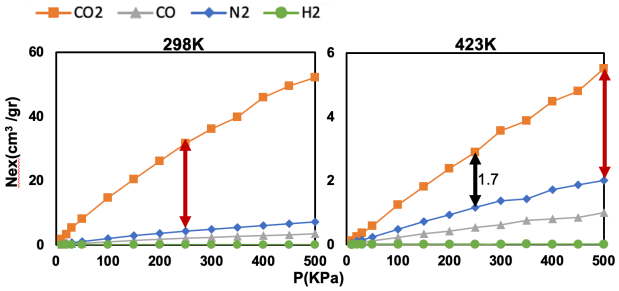
Theoretical Study on CO_2 Separation and Capture Technology from Blast Furnace Gas using Metal-Organic-Framework MIL-101 (*[1]Chiba Institute of Technology*)

○Naoya Yonetsu,[1] Norifumi Yamamoto[1]

Metal-organic-Frameworks (MOFs) are functional nanoporous materials that can be utilized for CO_2 Capture, Utilization and Storage (CCUS). MIL-101 is one of the MOFs that exhibit thermal stability, high porosity, chemical stability and high moisture resistance, but its bevariour under high temperature conditions has been unclear. In this study, the adsorption and diffusion behaviors of CO_2 gas in MIL-101 were theoretically investigated by using the grand canonical Monte Carlo（GCMC）simulation. Based on the results of the GCMC simulations, we clarified that the amount of adsorbed CO_2 gas in MIL-101 decreased significantly under a high-temperature condition (423 K) compared to a room temperature condition (298 K). For example, under the conditions of blast furnace gas (423 K, 250 kPa), the difference between the adsorbed amounts of CO_2 and N_2 on MIL-101 is 1.7 cm^3/gr, indicating a very low separation. When using MIL-101 to separate CO_2, it is necessary to cool the gas sufficiently.

Keywords : Molecular Simulation; Metal-organic-Framework; Adsorption isotherm; diffusion coefficient; CCUS

CO_2 の回収・利用・貯蔵（CCUS）の基盤技術として、多孔質材料である金属有機構造体（MOF）が注目を集めている。MIL-101 は、優れた熱安定性・高気孔率・化学的安定性・高耐湿性を示す MOF のひとつであるが、高温条件下での振る舞いが明らかではなかった。本研究では、分子シミュレーションに基づいて、MIL-101 中における CO_2 ガスの吸着・拡散挙動を解析した。得られた吸着等温線を解析した結果、高温条件（423 K）では、室温条件（298 K）に比べて、MIL-101 への吸着量が大きく減少することが明らかになった。具体的には、高炉ガスの温度と圧力下（423 K, 250 kPa）では、CO_2 と N_2 の吸着量差が 1.7cm^3/gr 程度と非常に小さいため、MIL-101 を用いて CO_2 を分離する場合には、排ガスを十分に冷却する必要があると考えられる。



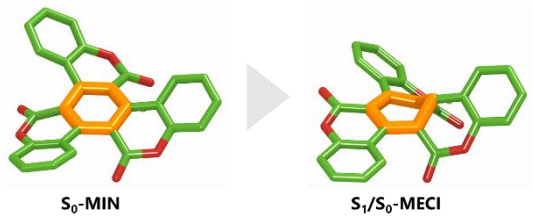
© The Chemical Society of Japan

三脚巴状分子の凝集誘起発光メカニズムについての理論的研究

（千葉工大[1]・北里大[2]）○柳 南帆[1]・上田 将史[2]・山本 典史[1]
Theoretical insights on the aggregation-induced emission mechanism of a triskelion-shaped molecule ([1]*Chiba Institute of Technology*, [2]*Kitazato University*) ○Nao Yanagi[1], Masafumi Ueda[2], Norifumi Yamamoto[1]

A triskelion-shaped compound with three coumarin moieties has been reported to exhibit aggregation-induced emission (AIE).[1)] Since this compound has a curved structure, it has been speculated that AIE exhibits when the inversion motion of the curved structure is significantly suppressed in the aggregated state.[1)] However, the detailed AIE mechanism of this compound is still unclear. In this study, we elucidated the molecular mechanism of AIE in the triskelion-shaped molecule using molecular simulations combined electronic structure calculations and molecular dynamics calculations. The electronic structure calculations revealed that the central benzene skeleton connecting the coumarin moieties of the is compound was found to be planar in the optimized structure of the ground state (S_0-MIN), but non-planar in the S_1/S_0 conical intersection (S_1/S_0-CI). The analysis of the free energy change shows that in the THF solution, the S_1/S_0-CI point is −0.2 eV more stable than the $S_0 \rightarrow S_3$ Franck-Condon (FC) point. However, in the aggregated state, the S_1/S_0-CI point is +0.5 eV more unstable than the $S_0 \rightarrow S_3$ FC point. This indicates that this compound exhibits AIE in the aggregated state by suppressing the conformational change leading to the S1/S0-CI point.
Keywords : photochemistry, molecular simulation, QM/MM simulation

クマリンが三脚状に縮合した化合物（三脚巴状分子）は，分子内の立体反発により湾曲した構造をしている。[1)] この化合物の凝集誘起発光（Aggregation-Induced Emission; AIE）特性は，凝集時に湾曲構造の反転運動が抑制されるためであると推測されるが，[1)] 詳細は不明である。本研究では，電子状態計算と分子動力学計算を組み合わせた分子シミュレーションを用いて，この化合物の AIE メカニズムを解析した。電子状態計算の結果，この化合物の中央のベンゼン骨格部位は，基底状態では平面構造（S_0-MIN）が最も安定であるが、S_1/S_0 円錐交差点（S_1/S_0-CI）ではエンベロープ型であることがわかった。自由エネルギー変化の解析から、この化合物の S_1/S_0 点は THF 溶液では $S_0 \rightarrow S_3$ Franck-Condon 点より−0.2 eV 安定であるが，凝集状態では， +0.5 eV 不安定であることが分かった。以上の解析から、この化合物が凝集した場合，S_1/S_0-CI 点に至る構造変化が抑制されることで AIE を発現することが明らかになった。



1) Ueda, M., Kokubun, M., Mazaki, Y., ChemPhotoChem, Vol. 4, pp. 5159-5167 (2020)

© The Chemical Society of Japan

2-Phenylbenzo[b]phospholium salts の蛍光特性変化に関する理論研究

（京大工[1]・京大院工[2]・京大 ESICB[3]・京大 FIFC[4]）○鈴木 さら[1]・今村 洸輔[2]・東 雅大[2,3]・佐藤 啓文[2,3,4]

Theoretical study on the change of fluorescence properties of 2-phenylbenzo[b]phospholium salts ([1]*Faculty of Engineering, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University,* [3]*Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University,* [4]*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) ○Sara Suzuki,[1] Kosuke Imamura,[2] Masahiro Higashi,[2,3] Hirofumi Sato[2,3,4]

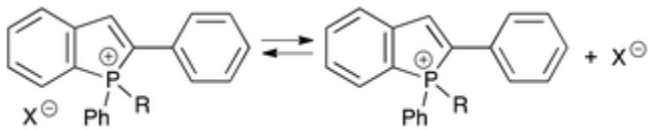
Recently, a series of compounds with 2-arylbenzo[b]phosphole have been paid more attention due to their tunable photophysical properties. Among them, 2-phenylbenzo[b] phospholium salts have been reported to have fluorescence properties in solution, depending on the counter anion and solvent polarity. These ion-pair molecules are suggested to be in an equilibrium between two types of ion-pair structures, contact ion pair (CIP) and solvent-separated ion pair (SSIP) in solution. In the case of iodide anion as the counter, the deactivation caused by the heavy atom effect in CIP is thought to be the key to changing fluorescence properties.

We obtained stable molecular structures using quantum chemical calculation. Based on these structures, a more detailed mechanism is studied by investigating their absorption and fluorescence processes with the DFT and RISM-SCF-cSED methods.

Keywords : Quantum Chemical Calculation; RISM-SCF-cSED; Ion-Pair; Fluorophore

近年、2-arylbenzo[b]phosphole を骨格とする分子は化学置換により吸収・発光波長や蛍光強度を制御可能であることにより注目されている。なかでも、2-phenylbenzo[b]phospholium salts は溶液中で対アニオンや溶媒極性に依存した蛍光特性をもつことが報告されている。溶液中のイオン対は、2 つのイオンが直接結びついた構造 contact ion pair(CIP)と溶媒分子で隔てられた構造 solvent-separated ion pair(SSIP)の間の平衡移動状態にある。対アニオンにI^-を用いた場合、CIP では重原子効果による失活が起きることが蛍光特性変化の要因であると考えられているが、その詳細は解明されていない。[1)]

量子化学計算により、X 線結晶構造解析・^{1}H NMR のデータと対応する安定構造が得られた。本研究では、これらの構造をもとに溶液中での吸収・発光過程を DFT 法および RISM-SCF-cSED 法により調べ、詳細なメカニズムを検討する。



CIP　　SSIP

1) Y. Koyanagi, S. Kawaguchi, K. Fujii, Y. Kimura, T. Sasamori, N. Tokitoh, Y. Matano, *Dalton Trans*. **2017**, 46, 9517–9527.

© The Chemical Society of Japan

[P2-3pm] 03. Physical Chemistry -Structure-

Fri. Mar 25, 2022 1:20 PM - 2:50 PM P2 (Online Meeting)

[P2-3pm-01] Fluorescence spectra of phenylethanol derivatives by supersonic jet spectroscopy

○Hironari Nagasawa[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P2-3pm-02] Molecular diffusion process of halogen-substituted benzophenone derivatives proved by transient grating method

○Sotaro Hiramoto[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P2-3pm-03] Investigation of inclusion complex formation of sodium 3-(trimethylsilyl)propionate-2,2,3,3-d_4 with cucurbit[7]uril

○Hiroyuki Tsutsumi[1], Tomonori Ohata[1], Rie Nakashima[1], Hirohito Ikeda[1] (1. Fukuoka University)

[P2-3pm-04] Geometric selection of ice crystals growth

○Keitaro Tanaka[1], Kazusige Nagashima[1] (1. Meiji Univ.)

[P2-3pm-05] Crystal growth of ammonium chloride in directional solidification

○Kazuhiro Takahashi[1], Kazushige NAGASHIMA[1] (1. Meiji Univ.)

[P2-3pm-06] Synthesis and Substituent effect of Dimer of Alkylpyridinimine Derivatives

○Naoya Iwasaki[1], Naoto Matsumoto, Yuka Sato, Akiko Kido[1], Takayuki Suzuki[1] (1. TOKYO DENKI UNIVERSITY)

©The Chemical Society of Japan

超音速ジェット分光法による Phenylethanol 誘導体の蛍光スペクトル

（青学大院理工）○長澤 宏成・柏原 航・鈴木 正
Fluorescence Spectra of Phenylethanol Derivatives by Supersonic Jet Spectroscopy (*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan*) ○Hironari Nagasawa, Wataru Kashihara, Tadashi Suzuki

The OH / π interaction between the OH group and the aromatic π electron system is important for understanding the molecular structure. In this study, laser-induced fluorescence (LIF) excitation spectrum and dispersion fluorescence (DF) spectrum of 2-(*p*-methoxyphenyl)ethanol (MPE) in a jet expansion were measured. In the LIF excitation, two bands were observed at 35553 cm^{-1} (Band A) and 35612 cm^{-1} (Band B). The structural optimization calculations predicted that the most stable structure of MPE in the structure with intramolecular OH/π interaction (Ggπ, Ggπ'). By considering the quantum chemical calculation and the DF spectrum, we assigned Band A to the 0^0 band of the most stable structure Ggπ' and Band B to the 0^0 band of Ggπ.
Keywords : Supersonic Jet Spectroscopy; OH/π Interaction; Quantum Chemical Calculation

OH 基と芳香族 π 電子系の間に働く OH/π 相互作用は分子構造を理解する上で重要である。2-phenylethanol (PE) の分子構造の研究では分子内 OH/π 相互作用の存在が報告されている [1]。本研究では、超音速ジェット分光法を用いて、PE にメトキシ基を導入した 2-(*p*-methoxyphenyl)ethanol (MPE) のレーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトル測定、分散蛍光 (DF) スペクトル測定および量子化学計算を行った。構造最適化計算の結果、MPE の最安定構造 (Ggπ) および 2 番目に安定な構造 (Ggπ') は、PE と同様 OH 基がベンゼン環に配向し、分子内 OH/π 相互作用が存在する構造であることが予測された (Fig. 1 (a))。Fig. 1 (b) に LIF 励起スペクトルを示す。35553 cm^{-1} に最低波数バンド (Band A) が観測された。また、35612 cm^{-1} に最も高強度のバンド (Band B) が観測された。量子化学計算結果と観測された DF スペクトルをあわせて考察することで、Band A は最安定構造 Ggπ' の 0^0 バンド、Band B は Ggπ の 0^0 バンドであると帰属した。今後、OH 伸縮振動波数の測定を行い、分子内 OH/π 相互作用の駆動力について議論する。

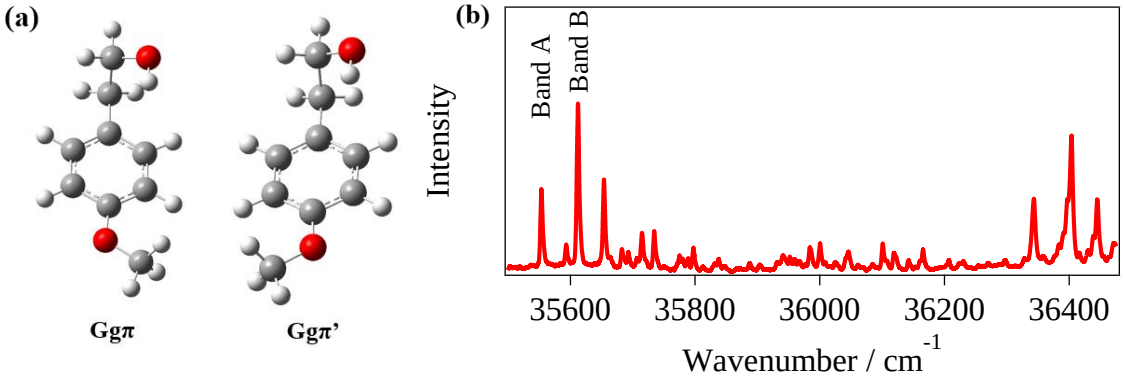


Fig. 1 (a)MPE の異性体 Ggπ,Ggπ' と (b)LIF 励起スペクトル.

1) M. Mons *et al*., *Chem. Phys. Lett*. **1999**, *310*, 423.

© The Chemical Society of Japan

ハロゲン基を置換したベンゾフェノン誘導体の分子拡散過程

（青学大院理工）○平本 宗太郎・柏原 航・鈴木 正
Molecular diffusion process of halogen-substituted benzophenone derivatives proved by transient grating method (*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Sotaro Hiramoto, Wataru Kashihara, Tadashi Suzuki

Diffusion process of molecules in solution is important for understanding the reactivity in chemical reactions. The Stokes-Einstein equation shows a relation between the molecular radius and the diffusion coefficient. However, it is still unclear how molecular structure affects molecular diffusion. In this study, we investigated the molecular diffusion process of various halogen-substituted benzophenones using the transient grating (TG) method. The diffusion of benzophenone substituted with a halogen atom at the 2-position was slower than that of benzophenone substituted at The 3- or 4-position. The optimized structure of the benzophenones showed that the torsion angle of the phenyl group was larger only for the benzophenone substituted at the 2-position, suggesting that small difference of the torsional angle of the phenyl groups should have a significant effect on the diffusion coefficient.
Keywords : Diffusion of molecules; Transient grating method; Benzophenone derivatives; Molecular structure

分子拡散は化学反応を理解する上で重要である。ストークス・アインシュタインの式では分子拡散の大きさを表す拡散係数と、分子半径に相関があることを示している[1)]。しかし、分子構造が分子拡散にどのような影響を及ぼすかについては現在も詳しくわかっていない。本研究では過渡回折格子（TG）法を用いて、様々なハロゲン置換したベンゾフェノンの分子拡散過程を調べた。その結果、2 位の位置にハロゲン基を置換したベンゾフェノンは、3 位、4 位に置換したものより拡散が遅くなることが明らかとなった。量子化学計算を行った結果、2 位の位置に置換したベンゾフェノンのみフェニル基のねじれ角が大きくなった。フェニル基の微小なねじれ角の違いが拡散係数に大きく影響を及ぼすことを示唆している。

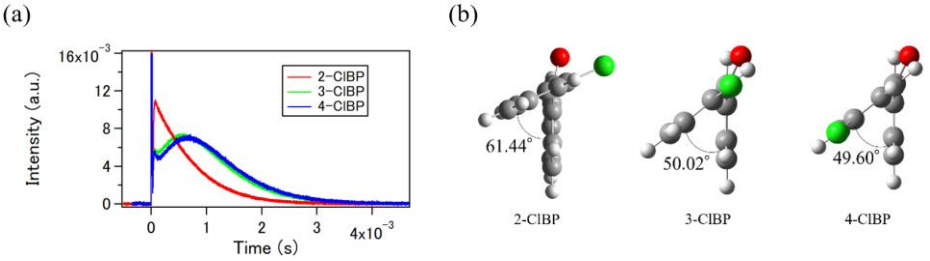


Fig. 1. (a) The TG signals of Chlorobenzophenones (2-ClBP (red) , 3-ClBP (green) and 4-ClBP (blue)) in Ar-saturated methanol. (b) Optimized structures of ClBP calculated at the B3LYP/6-31G+(d) level.

1) J. T. Edward, *J. Chem. Educ,* **1970**, *47*, 261.

© The Chemical Society of Japan

3-(トリメチルシリル)プロピオン酸ナトリウム-2,2,3,3-d_4とククルビット[7]ウリルの包接複合体形成の検討

(福岡大薬[1]) ○堤 広之[1]・大波多 友規[1]・中島 梨恵[1]・池田 浩人[1]

Investigation of inclusion complex formation of sodium 3-(trimethylsilyl)propionate-2,2,3,3-d_4 with cucurbit[7]uril ([1]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Fukuoka University*) ○Hiroyuki Tsutsumi,[1] Tomonori Ohata,[1] Rie Nakashima,[1] Hirohito Ikeda[1]

In this study, we investigated the effect of cucurbit[7]uril (CB[7]) on the chemical shift value of sodium 3-(trimethylsilyl) propionate-2,2,3,3-d_4 (TSP), which is widely used as an internal reference for ^{1}H NMR studies in D_2O, and the formation of the inclusion complex of TSP with CB[7] that causes this effect and its steric structure using NMR techniques.

Keywords; sodium 3-(trimethylsilyl) propionate-2,2,3,3-d_4; Cucurbit[7]uril; Inclusion complex; NMR; Density functional theory

【目的】大環状ホスト分子であるククルビット[7]ウリル（CB[7]）は、水中で空洞内にゲスト分子を取り込み、包接複合体を形成してゲスト分子の溶解性や安定性の向上に応用できるため、多くの分野で注目されている。一般に、包接複合体形成の確認は ^{1}H NMR の化学シフト変化より行われ、正確な化学シフト値を得るために重水を用いた測定では内標準物質に 4,4-ジメチル-4-シラペンタン-1-スルホン酸ナトリウム（DSS）や 3-(トリメチルシリル)プロピオン酸ナトリウム-2,2,3,3-d_4（TSP）を用いる。しかし、これらはシクロデキストリンの存在下で包接複合体を形成し、基準となるトリメチルシリル基のメチルプロトン（Si-CH_3）の化学シフト値に影響を与えることが知られている。これまでに DSS は CB[7]と包接複合体を形成することにより、基準となる Si-CH_3 の化学シフト値に影響を与えることを我々は明らかにしている。本研究は、CB[7]による TSP の Si-CH_3 の化学シフト値への影響とその原因となる包接複合体の形成および立体構造について検討した。

【方法】CB[7]による TSP の Si-CH_3 の化学シフト値への影響は、^{1}H NMR を用いて一定濃度の CB[7]に対して TSP の濃度を増加させたときの TSP の Si-CH_3 の化学シフト変化より調べた。CB[7]と TSP の包接複合体の形成は、DOSY により確認した。包接複合体を形成する CB[7]と TSP のモル比は、^{1}H NMR を用いて一定濃度の TSP に対して CB[7]の濃度を増加させたときの TSP の Si-CH_3 の積分値から求めた。CB[7]と TSP が形成する包接複合体の立体構造は、^{1}H NMR と 1D ROESY をもとに密度汎関数法（b3lyp/6-31+g(d)レベル）で検討した。

【結果と考察】CB[7]存在下、TSP の Si-CH_3 の化学シフト値は、TSP 単独時と比べて 0.756 ppm 高磁場シフト変化した。また、CB[7]存在下における TSP の拡散係数は、TSP 単独時と比べて減少した。包接複合体を形成する TSP と CB[7]のモル比の検討結果を考慮すると、TSP の Si-CH_3 は CB[7]の空洞内に存在し、モル比 1:1 の包接複合体を形成していることが示唆された。さらに密度汎関数法より、CB[7]と TSP の包接複合体の立体構造は TSP の Si-CH_3 が CB[7]の中央付近に存在し、TSP のカルボキシル基は Na^+を介して CB[7]のカルボニル基付近に存在していた。重水中 CB[7]存在下、TSP は DDS と同様に CB[7]と包接複合体を形成し、その結果として Si-CH_3 の化学シフト値は影響を受けることが明らかになった。

© The Chemical Society of Japan

氷の結晶成長における幾何学的選別

（明大理工）○田中 啓太郎・長島 和茂

Geometric selection of ice crystals growth (*School of Science and Engineering, Meiji University*) ○Keitaro tanaka, Kazusige Nagashima

As multi-crystals grow in random directions, the crystals growing in the same direction as the bulk growth direction survives. It is called geometric selection. The numerical simulation of centripetal solidification was carried out by Uegata (2020). Our purpose is to experimentally reproduce geometric selection in Uegata's simulation to gain deeper understanding of competitive growth. In this experiment, needle-like growth of ice crystals was mainly observed. Those are thin dendrites whose c-axes are oriented to a horizontal direction. The results showed not only some crystals stop growing prevented by others, but some crystals intersect due to the deference in vertical positions. The initial number of crystals is only about 100, and it is not enough large to treat in theory. Paying attention to the above, we analyzed the images of crystals and obtained the relation between the length of crystals vs the angle θ (θ =0 is the direction to the center of the cell). Some plots show the tendency of geometric selection but not others. Although the crystals have small θ (or large θ), the length was short (or long). It was found that it is because of experimental factors, time lag to start growing and difference of growth rates.

Keywords : Crystal growth, ice crystals, competitive growth, Geometric Selection

幾何学的選別とは、ランダムな方位へと複数の結晶が成長するときに、隣接する結晶の成長方向のなす角度の違いにより、バルク成長方向へと向かう結晶が勝ち残るという選別であり、この繰り返しにより結晶数は減りつつ、方位は揃っていく。上形（2020）は円形セルの外周から内部への向心成長過程の数値シミュレーションを行った。本研究の目的は、上形にならい円形セルを用い、過冷却水中での氷結晶の向心成長を実際に実験的に再現して幾何学的選別の観点から解析をすることにある。まず結果として（図）、結晶は主として針状成長した。これは薄い樹枝状結晶が縦になったものである。実験セルの外周（スペーサーと円板の隙間）の薄い水膜中で結晶化熱の排除の有利さのため針状が有利に成長したと考える（観察できない隙間での現象）。針状成長する結晶同士が、幾何学的選別らしき勝ち負けを示すものもあるが、結晶同士が交差してしまうケースもあった。また、初期の結晶数はせいぜい 100 個以内であり、これは上形の数値計算での少ない結晶数のケースでありシャープな傾向は見えづらい。画像から各結晶の成長距離と角度（中心方向を 0° ）の関係を解析した。解析結果は角度が小さいほど結晶は長く伸びたという傾向に合うものもあれば、大きく外れたものもあった。つまり、角度的に有利だが成長距離が短いケースや角度的に不利だが成長距離が長いケースである。これらの結晶は、核形成の時間差や、密集して核形成した場合に遅い成長速度であったという実際の実験が理想モデルと異なることが原因であった。さらには、結晶の長さだけでなく、どれだけ中心へ近づけたかや生存確率の観点からも解析を行った。詳細は講演で述べる。



図　円形セル内での針状成長（内径 49mm）

© The Chemical Society of Japan

一方向凝固法による塩化アンモニウムの結晶成長

（明大理工）○髙橋和大・長島和茂

Crystal growth of ammonium chloride in directional solidification

(*School of Science and Technology, Meiji Univ.*) Kazuhiro Takahashi and Kazushige Nagashima

The dendrite crystals of ammonium chloride were grown in the ammonium chloride water solution using directional solidification technique. The growth direction change in primary branches of dendritic crystals during the forced growth was observed as shown by previous studies during the free growth. The results showed notable behavior of dendrites growth. One or a few main branches repeatedly overtake the other dendrites. In addition, zigzag growth of main branches was also observed.

Keywords: crystal growth; ammonium chloride; dendritic crystals; directional solidification

塩化アンモニウムの樹枝状結晶は、溶液の過飽和度によって成長方向が変化することが知られている[1]。低過飽和度では主枝と横枝の成長方向が<100>であり、過飽和度を上げていくと主枝の先端分裂が起こり、さらには主枝が<110>、横枝が<100>方向に変化する。そしてさらに過飽和度を上げると、主枝と横枝が<111>方向に変化する。このとき先端分裂領域を除き、過飽和度とともに成長速度は増大する。先行研究は過飽和度を変化させて自由成長実験をしているが、本研究では結晶の成長速度 V を制御できる一方向凝固法を用いることで実験を行った。実験手法は、サンプルをガラス製の薄層セル内に注入し、一方から他方へと冷却して一定速度で結晶化させる。実験の結果、セルの内厚が 0.5㎜ で低速(V =10 μ m/s)では、主枝と横枝は<100>方向へ成長した。低中速(V =50)では主枝が<110>、横枝が<100>に成長した。また、先端分裂が見られた。中速(V=100)の場合も主枝が<110>、横枝が<100>に成長したが、先端分裂は見られなかった。このように一方向凝固法においても先行研究を再現できた。セル内厚が 0.1㎜ では、内厚 0.5㎜ に比べて低速では主枝の本数が減り、横枝の発展も少なかった。中低速の場合では結晶先端の成長速度が低下して他の結晶が成長し追い越すという新規な挙動が見られた。また、追い越した結晶の横枝がジグザグに成長するという特異な挙動も見られた。中速の場合では結晶の追い越しは見られず主枝はジグザグに成長した。詳細は講演で述べる。

[1] S.-K.CHAN,H.-H.REIMER and M.KHALWEIT　J. Crystal Growth 32(1976) 303.

© The Chemical Society of Japan

アルキルピリジンイミン誘導体の二量体の合成とその置換基効果

（電機大工）○岩﨑 直也・松本 直人・佐藤 悠加・木戸 晶子・鈴木 隆之

Synthesis and Structures of Dimer of Alkylpyridinimine Derivatives

(*Sch. Eng., Tokyo Denki Univ.*) ○Naoya IWASAKI, Naoto MATSUMOTO, Yuka SATO, Akiko KIDO, Takayuki SUZUKI

Dimer structure of alkyl pyridinimine (PI) derivatives were synthesized, and studied their structure and substituent effect by means of spectroscopic and theoretical calculations. As a result, photodimer were obtained by UV irradiation from the hydrogen halide salts of the pyridineimines (1M2PI-HI, 1Bt2PI-HBr, 1Hex2PI-HBr), in which a methyl group (M), a butyl group (Bt), and a hexyl group (Hex) were introduced into the PI ring nitrogen as the substituents, and the yield and reaction time of the photodimers varied depending on the type of the substituent groups on the ring nitrogen of the PI. The results of NOESY spectra, the structures of photodimer were highly symmetric dimeric structure (spd-1R2PI-HX), independent of the substituents. In addition, another photodimer was obtained by UV irradiation from 1Bz2PI-HCl, in which a benzyl group (Bz) was introduced into the PI ring nitrogen as a substituent, it was considered to have a dimer structure different from that of spd-1R2PI-HX described above. It is theoretically considered that the optimized structure of these dimer compounds in the ground state yields a dimeric structure in which the PI skeletons overlap each other symmetrically and are bonded at two positions.

Keywords : Pyridinimine; Photodimerization reaction; Sbstituent Effect

ピリジンイミン類の環窒素にアルキル鎖を有するアルキルピリジンイミン類より，光照射による二量体の合成を行い，その構造と置換基効果について，分光学的および理論計算を用いて検討した．その結果，ピリジンイミン(PI)の 1 位環窒素にメチル基(M)，ブチル基(Bt)，ヘキシル基(Hex)が置換されたピリジンイミン類のハロゲン化水素塩(1M2PI−HI，1Bt2PI−HBr，1Hex2PI−HBr)からは，紫外線照射に伴い新たな化合物が得られ，アルキル鎖の違いに伴い，収率と反応速度が異なった．得られた化合物の構造について NOESY スペクトルを用いて検討したところ，構造は置換基に依らず対称性の高い二量体構造(spd−1R2PI−HX)であることが考えられた．さらに嵩高いベンジル基(Bz)を置換した 1Bz2PI−HCl からも，紫外線照射に伴い新たな化合物が得られたが，その構造は先述の spd−1R2PI−HX とは異なる二量体構造であることが考えられた．つづいて，アルキル鎖を置換した PI 誘導体より得られた二量体化合物について DOSY スペクトルを用いて検討したところ，エチル基(E)が置換された 1E2PI−HI から得られた二量体における 2 位アミノ基の DOSY ピークの振る舞いは，他の二量体化合物からの DOSY ピークとは異なり，アミノ基の自由度が主鎖骨格部位よりも高くなることが示唆された．理論的考察からは，基底状態におけるこれら二量体化合物の最適化構造は，PI 骨格が互いに対称的に重なり合い，2 ヶ所で結合した二量体構造が得られ，NOESY スペクトルの結果を支持するものと考えられた．

© The Chemical Society of Japan

[P3-3pm] 04. Physical Chemistry -Properties-

Fri. Mar 25, 2022 1:20 PM - 2:50 PM P3 (Online Meeting)

[P3-3pm-01] Temperature and Pressure Effects on the Sol-Gel Phase Transition of Gelatin Solutions

○Yusuke Okazaki[1] (1. Osaka City University)

[P3-3pm-03] Thermal analysis of alkyl derivatives of nucleobases using adenine and uracil

○Ryo Nozawa[1], Akinori Honda[1], Kazuo Miyamura[1] (1. Tokyo Univ. Sci.)

[P3-3pm-04] Comparisons of viscosities and glass transition temperatures between ionic liquid and ionic liquid/alkane mixture.

○YUE PENG[1], Ruben Dario Falcone[2], Hideaki Shirota[1] (1. Chiba University, 2. National University of Rio Cuarto)

[P3-3pm-05] Vibrational strong coupling in isotropic and smectic phase liquid crystals

○Garrek Stemo[1], Hayata Yamada[1], Hiroyuki Katsuki[1], Hisao Yanagi[1] (1. Nara Institute of Science and Technology)

[P3-3pm-06] Evaluation of concentration and dissolution behavior of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

○Ryotaro Koga[1], Yuta Otuka[1], Satoru Goto[1], Takehisa Hanawa[1] (1. Tokyo University of Science)

[P3-3pm-07] Molecular Motion and Proton Conductivity of Alginic Acid/2-Alkylimidazole Composites

○Nanaka Hosoe[1], Takuya Kurihara[2], Yasuhiro Shigeta[3], Shogo Amemori[3], Tomonori Ida[2], Motohiro Mizuno[2,3] (1. College of Science and Engineering, Kanazawa Univ., 2. Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ., 3. Nanomaterials Research Institute, Kanazawa Univ.)

[P3-3pm-08] New synthesis and electronic character of thiouridine derivative substituted by a fluorophenyletynyl unit

○Rin Sato[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P3-3pm-09] Ultra-Fast Radiation-free Deactivation Dynamics of the Non-Fluorescent Dye Phenol Blue in Polymers

○Taketomo Tanaka[1], Kazuki Hinago[1], Haruka Tsujii[1], Tetsuya Yamamoto[1], Yutaka Nagasawa[1] (1. RITSUMEIKAN UNIVERSITY)

[P3-3pm-10] Optmechanical micromotion of small particles induced by the difference in absorption between ground and excited states of molecules

○Masato Mori[1], Syoji Ito[1], Mizuki Hayasaka, Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka Univ.)

[P3-3pm-11] Construction of entangled two-photon absorption measurement system

○Sena Hashimoto[1,2], Tomoyuki Horikiri[1] (1. Yokohama National Univ., 2. JSPS)

[P3-3pm-12] Effects of Two-Substituents on Two-Photon Absorption for Diphenylacetylene Derivatives

©The Chemical Society of Japan

○Shota Watanabe[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] （1. Aoyama Gakuin University）

[P3-3pm-13] Excited States Newly Synthesized Thiouridine Derivative with a Pyrenylethynyl Unit

○Taiki Matsuoka[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] （1. Aoyama Gakuin University）

[P3-3pm-14] Theoretical study on the third-order nonlinear optical properties for phenalenyl molecule-graphene sheet complex

○Kyohei Yoneda[1] （1. National Institute of Technology, Nara College）

[P3-3pm-15] Emission enhancement of dicyanoaurate(I) oligomers by cationic surfactant

○Daichi Inoue[1], Munetaka Iwamura[1], Koichi Nozaki[1] （1. University of Toyama）

[P3-3pm-16] Enhanced Photoluminescence of carbon dots by localized surface plasmons and photonic crystals

○Riku Sato[1], Yoshio Kamura[1], Kohei Imura[1] （1. Waseda University）

[P3-3pm-17] Excitation power dependence of photoluminescence properties and shape transformation of molybdenum disulfide nano-thin film

○Shun Ogata[1], Kohei Imura[1] （1. Waseda University）

[P3-3pm-18] Evaluation of Fluorescence Properties of Azafluoranthene Derivatives

○Tomoka Yoshikawa[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1], Hitomi Ohmagari[1], Takahiro Sawano[1], Miki Hasegawa[1], Ryo Takeuchi[1] （1. Aoyama Gakuin University）

[P3-3pm-19] Elucidation of Solvent Dependent Luminescence Properties of Dinuclear Triple-Stranded Helicates with Aluminum(Ⅲ) Using Transient Absorption Spectroscopy.

○Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Toshikazu Ono[2], Yoshio Hisaeda[2], Ken Onda[1] （1. Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ., 2. Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.）

[P3-3pm-20] Theoretical Study on Excitation Properties of π-Stacked Aggregates Composed of Phenalenyl Molecules

○Masako Yokoyama[1], Ryohei Kishi[1,2,3], Jinki Shoda[1], Yasutaka Kitagawa[1,2,3,4], Masayoshi Nakano[1,2,3,4,5] （1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. QIQB, Osaka University, 3. RCSEC, Osaka University, 4. CSRN, Osaka University, 5. ICS-OTRI, Osaka University）

[P3-3pm-21] Magnetic Circularly Polarized Luminescence (MCPL) from Perovskite Quantum Dots under Magnetic Field

○Ryo Amasaki[1], Maho Kitahara[1], Takahiro Kimoto[1], Fujiki Michiya[2], Yoshitane Imai[1] （1. Kindai University , 2. Nara Institute of Science and Technology）

[P3-3pm-22] Circular Dichroism of Propeller Shaped Chiral Nanostructures

○Tsukasa Kobayashi[1], Yuna Aoki[1], Kei Murata[1], Kazuyuki Ishii[1], Hac Huong Thu Le[2] （1. Tokyo University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

©The Chemical Society of Japan

ゼラチン水溶液のゾル・ゲル相転移に対する温度圧力効果

（阪市大工）○岡崎　佑亮・米谷　紀嗣

Temperature and Pressure Effects on the Sol-Gel Phase Transition of Gelatin Solutions (*Faculty of Engineering, Osaka City University*) ○Yusuke Okazaki, Noritsugu Kometani

The phase separation temperature and gelation temperature of a gelatin solution were investigated under pressures from 0 to 400 MPa by transmittance measurement and ball drop method. In the transmittance measurement method, the point where the transmittance of light at 530 nm starts to decrease (cloud point) was measured using a UV-visible spectrophotometer. In the ball drop method, the movement of the metal ball inside the sample was visually checked by inverting the high-pressure cell, and the point at which the ball stopped moving was defined as the gelation temperature. Raman spectroscopy under high pressure using a diamond anvil cell was also used to analyze the bonding state. Gelatin from Fujifilm Wako Pure Chemicals was used as the sample. For the aqueous solution, 2.00 g of gelatin was swollen in 18.0 ml of distilled water for 30 min and then dissolved in warm water at 55°C for 10 min with stirring. It was found that the gelation temperature of the gelatin solution increased as the pressure increased. The results of cloud point measurement method and Raman spectroscopy will be reported in the poster presentation.

Keywords : sol-gel transition; gelatin; high pressure; DAC; Raman spectroscopy

現在、食品産業において、加熱とは違う加工法として、高圧加工が注目されている。しかし、ゲル化する物質に対する圧力の影響はあまり知られていない。この研究では透過率測定法とボール落下法によりゼラチン水溶液の相分離温度とゲル化温度を0～400MPa の圧力下で調べた。この二つの実験では圧力ポンプと恒温槽に接続された窓付きの高圧セルを使用し、透過率測定法では紫外可視分光光度計を用いて 530nm の光の透過率が低くなる点（曇点）を測定した。またボール落下法では内部試料内の金属球の動きを高圧セルを反転させることで目視で確認し、動かなくなった点をゲル化点とした。またダイアモンドアンビルセルを用いた高圧力下でのラマン分光分析を行い、結合状態の解析も試みた。サンプルには、富士フイルム和光純薬(株)のゼラチンを用いた。水溶液は、18.0ml の蒸留水中でゼラチン 2.00g を 30 分膨潤させた後、10 分間 55℃の温水中で攪拌しながら溶解させた。Fig 1 にボール落下法で調べたゲル化温度を圧力に対してプロットした。圧力が上昇していくに従いゼラチン水溶液のゲル化温度も高くなることがわかった。透過率測定法による曇点の測定の結果、ラマン分光分析の結果についてはポスター発表で報告する。

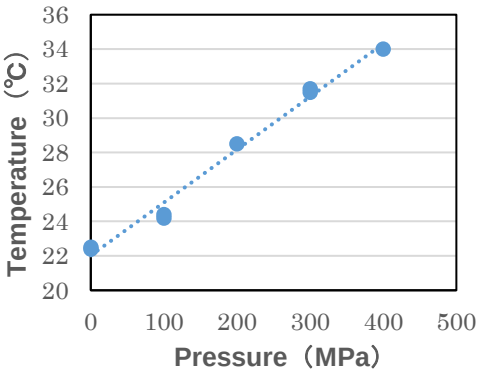


Fig. 1 Pressure dependence of gelation temperature of gelatin solution.

© The Chemical Society of Japan

アデニンとウラシルにアルキル基を導入した核酸塩基アルキル誘導体の熱挙動

（東理大理[1]）○能澤 涼[1]・本田 暁紀[1]・宮村 一夫[1]
Thermal behavior of alkyl derivatives of nucleobases with alkyl groups introduced into adenine and uracil (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Ryo Nozawa,[1] Akinori Honda,[1] Kazuo Miyamura[1]

Nucleobases, such as adenine and thymine, are biomolecules and form complementary hydrogen bonds. When the alkyl derivatives of adenine and thymine are mixed, a unique thermal behavior, cold crystallization, is observed.) [1)] In cold crystallization behavior, molecules do not crystallize during the cooling process, but crystallize during the heating process. The mechanism of this thermal behavior still needs to be investigated. In this study, we investigated the thermal behavior of alkyl derivatives of adenine and uracil by differential scanning calorimetry. The purpose of this study was to investigate whether cold crystallization occurs and how the thermal behavior changes depending on the alkyl chain length.

Differential scanning calorimetry and optical microscopy revealed that dodecyl adenine and uracil exhibited the usual phase transition : melting in heating and crystallization in cooling were observed. Cold crystallization occurred only when both molecules were mixed in a molar ratio of 1:1. Infrared spectroscopy revealed the formation of complementary hydrogen bonds between adenine and uracil in the crystals formed by cold crystallization.

Keywords : Nucleobase, Differential Scanning Calorimetry, Cold Crystallization

アデニンやチミンなどの核酸塩基は生体分子であり、相補的な水素結合をとる。核酸塩基にアルキル基を導入したアルキル誘導体について、アデニンとチミンのそれぞれのアルキル誘導体を混合すると、特異な熱挙動である冷結晶化が発現する[1)]。冷結晶化とは、物質が冷却過程で結晶化せず、昇温過程で結晶化する現象である。このような特異な熱挙動を示すメカニズムについては未だに追求が必要である。本研究では、核酸塩基対のアデニンとウラシルにアルキル基を導入した核酸塩基アルキル誘導体について示差走査熱量測定によって熱挙動を調べた。冷結晶化の発現の有無、アルキル鎖長の変化による熱挙動の変化を調べることを目的とした。

実際に、示差走査熱量測定と光学顕微鏡で観察した結果、ドデシル置換したアデニンとウラシル単体では、通常の相転移が起こった(過熱過程で融解し、冷却過程で凝固した)。両分子をモル比 1:1 で混合した場合でのみ冷結晶化が発現した。赤外分光法により解析した結果、冷結晶化で生じた結晶において、アデニンとウラシルの相補的な水素結合が形成されていることが判明した。

1) Cold crystallization in the mixed system of adenine and thymine dodecyl derivatives Ayaka Kimijima, Akinori Honda, Kuniharu Nomoto, Kazuo Miyamura, *CRYSTENGCOMM.* **2019**, *21*, 3142.

© The Chemical Society of Japan

イオン液体とイオン液体－アルカン混合溶液の粘度とガラス転移温度の比較

（千葉大院理[1]・リオクアルト大学化学科[2]）○彭 越[1]・ファルコン ダリオ ルーベン[2]・城田 秀明[1]

Comparisons in Viscosities and Glass Transition Temperatures between Ionic Liquid and Ionic Liquid/Alkane Mixture.

([1]*Department of Chemistry, Chiba University,* [2]*Department of Chemistry, National University of Rio Cuarto, Argentina*) ○Yue Peng,[1] Ruben Dario Falcone,[2] Hideaki Shirota[1]

In this study, we have synthesized surfactant ionic liquids (ILs), triethylheptylphosphonium docusate, tributylheptylphosphonium docusate, benzyltrimethylammonium docusate, and benzyltributylammonium docusate, which are soluble in nonpolar alkane, to clarify the effects of cation's alkyl group on the viscosity and the glass transition temperature/melting point by comparison with the respective IL–alkane mixtures (1:1 mixtures of triethylheptylphosphonium docusate and hexane and benzyltrimethylammonium docusate and nonane). The viscosities of the IL–alkane mixtures were much lower than the respective ILs. The benzyltributylammonium docusate showed the glass transition temperature at 230 K, while the 1:1 mixture of benzyltrimethylammonium docusate and nonane showed no glass transition but the melting point, which was attributed to the alkane.

Keywords: Ionic Liquid; Ionic Liquid–Alkane Mixture; Viscosity; Glass Transition Temperature; Melting Point

本研究では，イオン液体の粘度と融点・ガラス転移温度におけるカチオンのアルキル基の影響を検討するために，非極性溶媒であるアルカンに可溶な界面活性剤型イオン液体（トリエチルヘプチルホスホニウムドクサート，トリブチルヘプチルホスホニウムドクサート，ベンジルトリメチルアンモニウムドクサート，ベンジルトリブチルアンモニウムドクサート）の合成を行い，短いアルキル基を有するイオン液体とアルカンの混合溶液（ベンジルトリメチルアンモニウムドクサートーノナンの 1:1 混合溶液，トリエチルヘプチルホスホニウムドクサートーヘキサンの 1:1 混合溶液）との粘度と融点・ガラス転移温度の比較を行った。イオン液体－アルカン混合溶液の粘度は対象のイオン液体のものよりかなり低くなることが分かった。また，融点・ガラス転移温度については，本研究で対象としているトリブチルヘプチルホスホニウムドクサートとベンジルトリブチルアンモニウムドクサートはそれぞれ 194 K と 230 K にガラス転移を示したが，比較対象のイオン液体－アルカン混合溶液ではガラス転移を示さずにアルカンに帰属される融点のみを示すことが明らかとなった。当日は，トリブチルテトラデシルホスホニウムドクサートの結果も併せて発表する予定である。

© The Chemical Society of Japan

Vibrational strong coupling in isotropic and smectic phase liquid crystals

([1]*Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology*)
○Garrek Stemo,[1] Hayata Yamada,[1] Hiroyuki Katsuki,[1] Hisao Yanagi,[1]

Keywords: Vibrational strong coupling; liquid crystals; microcavity; infrared spectroscopy; vibrational polariton

Strong coupling between molecular vibrations and confined electric fields promises new avenues for chemistry without traditional reagents. When a vibrational transition and a cavity mode are energetically resonant they form a vibrational polariton, a hybrid light-matter quasi-particle that can delocalize over a large number of molecules[1]. Vibrational strong coupling is observed in the frequency domain as a mode splitting into upper $|P+\rangle$ and lower $|P-\rangle$ polaritons. Recent studies demonstrate reaction rate modification[2] and altered branching ratios under vibrational strong coupling[3]. Despite these exciting results, the mechanisms behind modified reactivity under strong coupling are not yet understood. We investigate the relation between coupling strength and molecular ordering using 4-n-octyl-cyanobiphenyl (8CB) liquid crystals in temperature-dependent ordered and unordered phases.

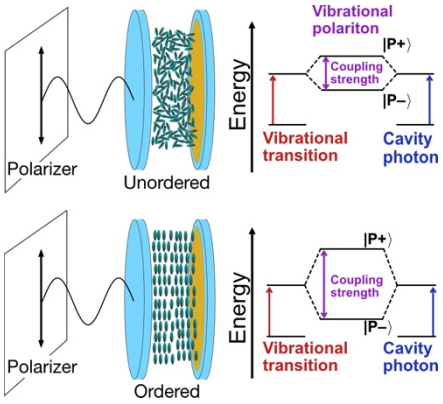


Fig 1. Influence of molecular alignment on the polariton formation. The coupling strength is enhanced when molecules are ordered and the incident light is polarized parallel to the molecular orientation. The coupling strength is less when liquid crystals are isotropic.

We can tune the coupling strength between the cavity mode and the C≡N stretch mode of 8CB by: (1) heating or cooling the liquid crystals between isotropic and smectic A phases (Fig 1) or (2) adjusting the incident infrared light polarization when 8CB is in the smectic phase. A rubbed polyimide layer aligns the smectic phase molecules inside the cavity. In smectic A phase, light polarized parallel to the molecular orientation yields a ~44% larger coupling strength (48.8 cm^{-1}) compared to perpendicularly polarized light (27.3 cm^{-1}). The molecules become randomly oriented when heated to the isotropic phase, thus the splitting magnitude (37.0 cm^{-1}) is between the parallel and perpendicular splittings observed for the smectic phase. We also find that temperature does not affect the splitting within a given liquid crystal phase. These results show that adjusting the light polarization and temperature can tune the Rabi splitting parameter efficiently through the light-matter coupling between the cavity photon and collective C≡N stretching motion.

(1) Herrera, F.; Owrutsky, J. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (10), 100902.
(2) Thomas, A., *et al*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (38), 11462–11466.
(3) Thomas, A. *et al. Science* **2019**, *363* (6427), 615–619.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

電気化学インピーダンス分光法 (EIS)を用いた非ステロイド性抗炎症薬 (NSAIDs)の濃度と溶解挙動の評価

(東理大薬[1]) ○古賀 遼太郎[1]・大塚 裕太[1]・花輪 剛久[1]・後藤 了[1]

Evaluation of concentration and dissolution behavior of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

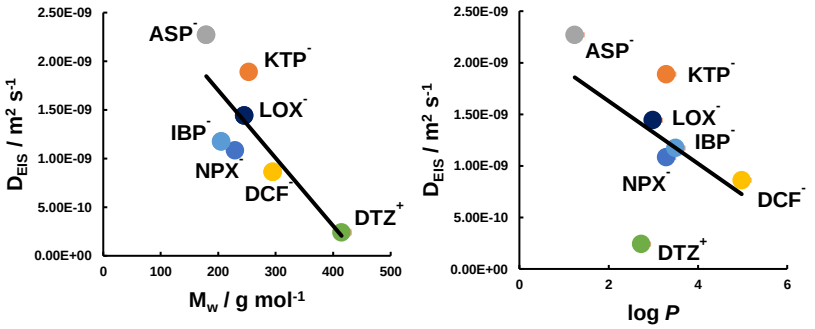
(*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science*) ○Ryotaro Koga[1], Yuta Otsuka[1], Takehisa Hanawa[1], Satoru Goto[1]

Evaluation of the dissolution behavior of poorly water-soluble drugs is particularly important for understanding the bioavailability of oral preparations. In this study, non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), which are widely used as oral agents, are used as model drugs, and their dissolution behavior is analyzed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which has few research cases in the pharmaceutical field. gone. As a result, it was found that the Kohlrausch's square root law holds for NSAIDs, and the solution concentration of the drug was successfully evaluated.

When the partition coefficient was calculated, a high negative correlation was obtained between the molecular weight of each drug and log P. From the above results, it was suggested that the application of EIS to pharmaceutical products would lead to the evaluation of the dissolution behavior of the drug.

Keywords : Electrochemistry, impedance, NSAIDs, solubility

難水溶性薬物の溶解挙動の評価は特に経口剤のバイオアベイラビリティを知る上で重要である。本研究では経口剤として広く用いられている非ステロイド性抗炎症薬(NSAIDs)をモデル薬物とし、それらの溶解挙動について医薬品分野では研究事例が少ない電気化学インピーダンス分光法 (EIS)を用いた解析を行った。測定結果から得られた各薬物のモル電気伝導率 Λ (S cm^2 mol^{-1})を各薬物濃度の平方根に対してプロットしたところコールラウシュの平方根則に則った直線が得られ、各薬物の溶液濃度を評価することができた。また、Nernst-Einstein の式より各薬物の拡散係数 D (m^2 s^{-1})を算出したところ各薬物の分子量と高い負の相関がみられた。拡散係数 D と log P にも負の相関がみられたが、塩基性薬物であるジルチアゼムは外れ値となった。これについては NSAIDs とジルチアゼムで電荷の立体的な存在状態が異なる可能性が考えられるが、EIS の応用により医薬品の溶解中の挙動に関する知見が得られることが示唆された。



© The Chemical Society of Japan

アルギン酸/2-アルキルイミダゾール複合体における分子運動とプロトン伝導性

(金沢大理工[1]・金沢大院自然[2]・金沢大ナノマリ[3])○細江 菜々花[1]・栗原 拓也[2]・重田 泰宏[3]・雨森 翔悟[3]・井田 朋智[2]・水野 元博[2,3]

Molecular Motion and Proton Conductivity of Alginic Acid/2-Alkylimidazole Composites
(*[1]College of Science and Engineering, Kanazawa Univ., [2]Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ., [3]Nanomaterials Research Institute, Kanazawa Univ.*)
○Nanaka Hosoe[1], Takuya Kurihara[2], Yasuhiro Shigeta[3], Shogo Amemori[3], Tomonori Ida[2], Motohiro Mizuno[2,3]

Polymer/imidazole composites have been reported as solid electrolytes with high proton conductivity above 100 ℃. In the present study, alginic acid/imidazole (AA-Im) and alginic acid/2-alkylimidazole (AA-Im*n*, *n* is the number of carbon atoms in the alkyl chain) composite membranes were used. The effects of alkyl chain length to the proton conductivity and thermal stability were investigated. To clarify the relationship between proton conductivity and the motion of Im and Im*n*, solid state ^{2}H NMR measurements were performed. Fig.1 shows temperature dependence of proton conductivity. AA-Im*n* showed lower proton conductivity than AA-Im at low temperatures, but showed nearly same level of proton conductivity as AA-Im around 423 K. In addition, AA-Im*n* could be measured proton conductivity up to higher temperature than AA-Im. The temperature of maximum conductivity was 423 K for AA-Im and AA-Im1, 443 K for AA-Im2 and AA-Im3, and 453 K for AA-Im4. Long alkyl chain of Im*n* makes it difficult to desorb from composites.
Keywords : Proton Conductivity; Solid State NMR; Molecular Motion; Polymer Composite

イミダゾール(Im)と高分子の複合体は 100 ℃以上で高いプロトン伝導性を示すことが報告されている。このような複合体の高温での安定性向上のためには、プロトンキャリアである Im の脱離を防ぐことが重要である。本研究では、Im 及び Im の 2 位に長さの異なるアルキル鎖を有する Im 誘導体(Im*n*, *n* はアルキル鎖の炭素数)を生体高分子であるアルギン酸(AA)に取り込ませた複合体膜(AA-Im、AA-Im*n*)について、プロトン伝導性と熱安定性を調べた。また、プロトン伝導性と Im や Im*n* の運動性の関係を調べるため、固体 ^{2}H NMR の測定を行った。Fig.1 に複合体膜のプロトン伝導度の温度変化を示す。低温では、AA-Im*n* は AA-Im より低いプロトン伝導性を示したが、423 K 付近では、ほぼ等しいプロトン伝導性を示した。プロトン伝導率が最大となる温度は、AA-Im と AA-Im1 は 423 K、AA-Im2 と AA-Im3 は 443 K、AA-Im4 は 453 K となり、長鎖のアルキル鎖がつくことで Im*n* が複合体膜から脱離しにくくなることが分かる。

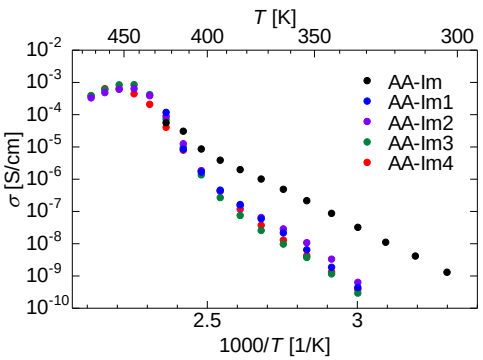


Fig.1 Temperature dependence of proton conductivity

© The Chemical Society of Japan

フッ素化フェニルエチニル基を導入したチオウリジン誘導体の新規合成および電子状態

（青学大理工）○佐藤 輪・柏原 航・鈴木 正

New synthesis and electronic character of thiouridine derivative substituted by a fluorophenylethynyl unit (*College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*)

○Rin Sato, Wataru Kashihara, Tadashi Suzuki

Thionucleotides have high biological compatibility and generate singlet oxygen by absorbing UV light. So, thionucleotides can be expected to apply to a photosensitizer for photodynamic therapy (PDT). Important properties for a photosensitizer are to have a red-shifted absorption band and to have the quantum yield of intersystem crossing for the larger formation quantum yield of singlet oxygen. In this study, the thiouridine derivate having a fluorophenylethynyl unit (da5F-PE4TdUrd, Fig. 1) was newly synthesized and investigated its electronic states. It was found that its absorption spectrum (Fig. 2) appeared in the UVA region due to the larger π-conjugated system. In addition, the fluorescence was observed. The emission in 1270 nm by generated singlet oxygen was observed and the formation quantum yield of singlet oxygen was determined.

Keywords : Thionucleotide; Photodynamic therapy; Heavy atom effect; π-Conjugated system

チオ核酸塩基は生体親和性が高く、紫外光を吸収し一重項酸素が生成されることが知られている。これらの性質から、チオ核酸塩基は光線力学療法(PDT)の光増感剤としての応用が期待されている。光増感剤は、吸収帯が長波長側にあること、高い項間交差量子収率、高い一重項酸素生成量子収率を持つことが必要である。本研究では、チオウラシルの 5 位にフッ化フェニルエチニル基を導入した新規チオウリジン誘導体(da5F-PE4TdUrd, Fig. 1)を合成し,その電子状態を調べた。

da5F-PE4TdUrd の吸収スペクトル(Fig. 2)は拡張されたπ共役系の効果により、従来のチオ核酸塩基よりも長波長側に吸収帯が現れた。また、蛍光が観測された。また、1270 nm において、一重項酸素に特異的な発光が観測され、一重項酸素生成量子収率を決定した。

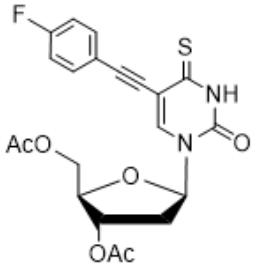


Fig. 1 da5F-PE4TdUrd の構造.

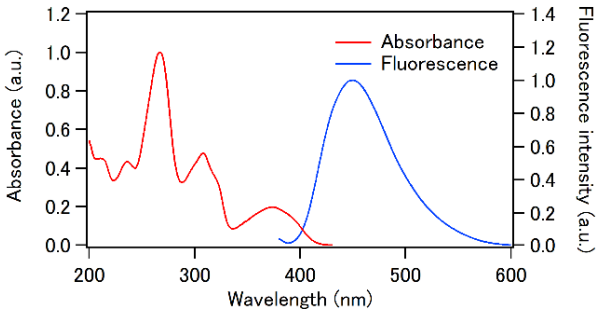


Fig. 2 da5F-PE4TdUrd の吸収スペクトルと蛍光スペクトル.

© The Chemical Society of Japan

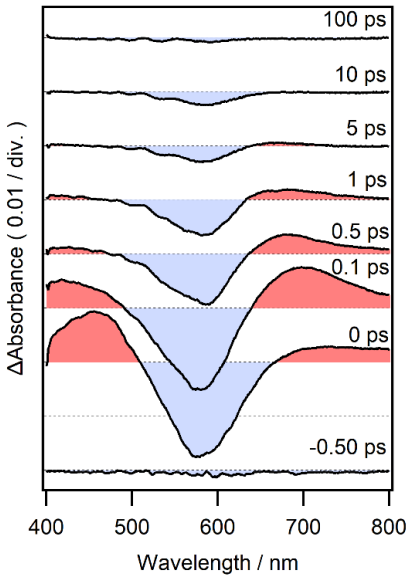
ポリマー中における無蛍光性色素フェノールブルーの超高速無輻射失活ダイナミクス

（立命館大学生命科学部）○田中丈朝・日名子一起・辻井遥・山本哲也・長澤裕
Ultrafast Radiation-Free Deactivation Dynamics of Nonfluorescent Dye Phenol Blue in Polymers (*Department of Life Sciences, Ritsumeikan University*)○Taketomo Tanaka, Kazuki Hinago, Haruka Tujii, Tetuya Yamamoto, Yutaka Nagasawa

The pigment phenol blue (PhB) exhibits solvatochromism because the electric dipole moment increases with photoexcitation. Because its molecular structure is flexible and the absorbed light energy can be released rapidly as heat, PhB is non-fluorescent in solution due to the ultrafast nonradiative decay. In general, when a non-fluorescent molecule is doped in a polymer film or the molecular structure is fixed by chemical bonds, nonradiative decay is inhibited and the molecule becomes fluorescent. However, when PhB was doped into polymethyl methacrylate (PMMA), no fluorescence was observed. Therefore, femtosecond transient absorption (TA) measurement was performed in this study to examine the excited state dynamics of PhB in PMMA. Negative ground-state bleach signal was observed from 500 nm to 680 nm in the TA spectrum of PhB / PMMA and it decayed biexponentially with time constants of 540 fs (76%) and 7.6 ps (24%). It was found that the polymer doping do not inhibit nonradiative decay and the excited state lifetime of PhB is as short as several hundred femtoseconds in PMMA. Subsequently, thermal equilibrium of the vibrationally hot ground state molecules produced by the nonradiative decay occurs in several picoseconds.
Keywords: Femtosecond transient absorption; Ultrafast spectroscopy; Excited state dynamics; Nonradiative decay; Solvatochromism

色素フェノールブルー(PhB)は、光励起により電気双極子モーメントが増大するため、ソルバトクロミズムを示す。また、分子構造がフレキシブルであり、吸収した光エネルギーを熱として放出するため、溶液中では無輻射失活が超高速で起こり、無蛍光性でもある。一般的に、無蛍光性分子はポリマーフィルム中にドープすることや化学結合により分子構造を固定すると、無輻射失活が阻害され、蛍光性になる傾向がある。ところが、PhB をポリメタクリル酸メチル(PMMA)中にドープしても、蛍光は観測されなかった。そこで本研究では、フェムト秒過渡吸収(TA)測定を行い、PMMA 中の PhB について励起状態ダイナミクスを検討した。

右図に PhB/PMMA の TA スペクトルの時間変化を示す。500 nm から 680 nm にかけて観測される基底状態のブリーチ信号は、時定数 540 fs (76%)と 7.6 ps (24%)で減衰し、ポリマーによって無輻射失活がほとんど阻害されていないことが判明した。PhB の励起状態寿命は PMMA 中でも数百フェムト秒程度であり、無輻射失活後、振動的にホットな分子の熱平衡化が数ピコ秒で起こることが判明した。



© The Chemical Society of Japan

基底状態と励起状態の吸光度差を利用した光操作の実現

（阪大院基工[1]）○森 真人[1]，伊都 将司[1]，早坂 瑞輝，宮坂 博[1]
Optomechanical Micromotion of Small Particles Induced by the Difference in Absorption between Ground and Excited States of Molecules (*Graduate School of Engineering science, Osaka University*) ○Masato Mori[1], Syoji Ito[1], Mizuki Hayasaka[1], Hiroshi Miyasaka[1]

Originating from the momentum change of photons, a photo-irradiated object experiences photon pressure which is categorized into absorption, scattering, and gradient forces. The absorption and scattering forces act in the incident direction of light, while the gradient force directs the spatial gradient of light intensity. The absorption force under highly resonant condition is generally strong and, can be applied to selective manipulation of nanoparticles and photochemo-mechanical motion of microparticles synchronizing with the spectral band shift due to photochromic reactions. Although the resonant optical manipulation so far has been based on the absorption by ground states, the electronic excited states can also resonantly couple with photons and the condition of which can be widely controlled in terms of energy and time. The present study aims to pioneer an optical manipulation on the basis of the resonant coupling between the excited states of materials and photons.

A polymer microparticle containing dyes such as anthracene derivatives were optically trapped in water by near-infrared (NIR) laser pulses. The trapped particle was irradiated with visible (VIS) laser pulses to generate excited states of the dyes with absorption bands in the near-infrared region, which generated absorption forces due to transient absorption. By changing the optical delay between the NIR and VIS pulses, the transient absorption force acting on the particle was switched ON and OFF, leading to the reciprocal micromechanical motion of the particle on the optical axis. The transient absorption force was quantitatively evaluated through the detailed analysis of the micromotion.
Keywords: Photon pressure; Absorption force; Resonant condition

光照射下の微小物体には，光子の運動量変化に基づく光圧が作用する。光圧は，光吸収，散乱に起因し光の進行方向に作用する吸収力，散乱力と，光強度の空間勾配方向に作用する勾配力に分けられる。共鳴下の吸収力は他の光圧に比べ大きく，量子ドットやプラズモニックナノ粒子の光輸送や，光異性化反応による共鳴吸収帯の変調とカップルした光化学ナノ機械運動などが実現されている。従来，基底状態吸収に基づく共鳴光操作が注目されてきたが，物質の励起状態も光と共鳴し，その条件は，多様な電子状態間遷移や寿命によりエネルギーおよび時間の次元で制御可能である。そこで本研究では，物質の励起状態と光との共鳴を用いた新たな光操作の開拓を目指した。

試料として，アントラセン誘導体などの色素を内包した高分子ナノ粒子の水分散液を用い，ナノ粒子中色素の励起状態生成および共鳴吸収誘起には，可視および近赤外パルスレーザーを用いた。上記ナノ粒子を近赤外パルスにより水中で光捕捉し，捕捉パルスに対して遅延を与えた可視励起パルスを照射することで，近赤外域に吸収帯を有する色素の励起状態を粒子内に生成し，過渡吸収による吸収力を発生させた。光学遅延を変化させ，微粒子に作用する過渡吸収力の大きさを励起状態寿命に基づき制御し微粒子の光軸方向の微小機械運動を実現するとともに，詳細な測定および解析から，微粒子に作用する励起状態共鳴吸収力を定量的に評価した。

© The Chemical Society of Japan

量子もつれ二光子吸収測定系の構築

（横国大院工[1]・学振[2]）○橋本 征奈[1,2]・堀切 智之[1]
Construction of entangled two-photon absorption measurement system ([1]*Graduate School of Engineering, Yokohama National University*, [2]*JSPS*) ○Sena Hashimoto,[1,2] Tomoyuki Horikiri,[1]

It has been theoretically estimated that entangled photon pairs which have time and frequency entanglement enhance the two-photon absorption efficiency and selectivity of energy level for molecules[1)]. In this study, we have constructed an entangled two-photon absorption measurement system (Fig. 1). Entangled two-photon pairs (photon pairs) were generated by BBO crystal pumped by a continuous wave laser. Coincidence counts of photon pairs were measured by single photon counting modules (SPCM-1, 2) and a coincidence counter (CC). Entangled two-photon absorption rate was measured as difference of the coincidence counts with solvent and dye molecules solutions. In addition, normal two-photon absorption measurement system using a laser was constructed for comparing the two-photon absorption efficiency of dye molecules.
Keywords : Entangled photon; Two-photon absorption; Dye molecules

量子もつれ光子対を用いると、その時間相関と周波数相関により古典光よりも二光子励起効率と励起準位の選択性が増強されることが理論研究から示されている[1)]。本研究ではパルスレーザー光よりも波長・強度の安定性が高い連続レーザー光を励起光に用いる量子もつれ二光子吸収測定系を構築した（Fig. 1）。波長変換媒質には非線形結晶（BBO）を用いて量子もつれ光子対（光子対）を発生させ、強度比 1 : 1 のビームスプリッター（BS）で二分し、単一光子計数器（SPCM-1, 2）と同時計数器（CC）を用いて光子対を同時検出した。光子対が溶媒を透過した場合の同時検出頻度を基準とし、色素溶液の場合との差から二光子吸収効率を算出した。さらに、レーザー光を用いる通常の二光子吸収測定系を構築し、二つの測定系を用いて二光子吸収効率を比較した。

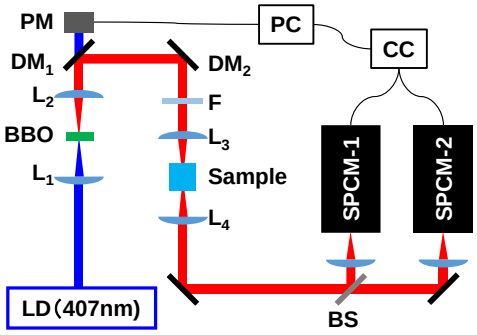


Fig. 1. Two-photon absorption measurement system using entangled photon pair generated by continuous wave laser （LD: Laser Diode, L: convex Lens, BBO: BBO Crystal, DM: Dichroic Mirror, PM: Power Meter, F: long-pass Filter, BS: Beam Splitter, SPCM: Single Photon Counting Module, CC: Coincidence Counter）

1) H. Oka, *Phys. Rev. A* **81**, 2010, 063819.

© The Chemical Society of Japan

ジフェニルアセチレン誘導体の二光子吸収における二つの置換基導入の効果

（青学大理工）○渡邉 翔太・柏原 航・鈴木 正
Effects of Two-Substituents on Two-Photon Absorption for Diphenylacetylene Derivatives (*College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Shota Watanabe, Wataru Kashihara, Tadashi Suzuki

Two-photon absorption can be applied to three-dimensional optical modeling, photodynamic therapy, and so on. Diphenylpolyynes are attracting attention as building blocks for two-photon absorption materials. In this study, two-photon absorption spectra of diphenylacetylene (DPA) derivatives with two substituents, -NO_2 and -OMe, at the 4,4'-position were successfully obtained by optical-probing photoacoustic spectroscopy (OPPAS). The signals of DPA derivatives at their peak depended on the kinds of the substituents. Two-photon absorption spectra of DPA derivatives were simulated on the basis of quantum chemical calculations. Calculated spectra agreed well with the experimental ones. Based on theorical results, dominant elements determining two-photon absorption cross-section were discussed.
Keywords: Optical-probing photoacoustic spectroscopy; Two-photon absorption; Substituent effect

二光子吸収は三次元光造形や光線力学療法などへの応用が期待されている。二光子吸収材料の基本骨格としてジフェニルポリインが注目されている。本研究では、4,4'位に電子求引基もしくは電子供与基をもつジフェニルアセチレン (DPA) 誘導体の二光子吸収スペクトルを光検出光音響分光 (OPPAS) 法を用いて調べた。

Fig.1 に DPA 誘導体の二光子吸収スペクトルを示す。信号強度 U は二光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ に比例する。導入した置換基の種類によって二光子吸収スペクトルの形および二光子吸収ピークでの信号強度が異なった。

次に、各 DPA 誘導体について量子化学計算を行い、その結果をもとに二光子吸収スペクトルシミュレーションを行った。シミュレーション結果は実験結果を良く再現した。この計算結果を用いて二光子吸収ピークでの $\sigma^{(2)}$ を支配的に決めている因子について議論した。

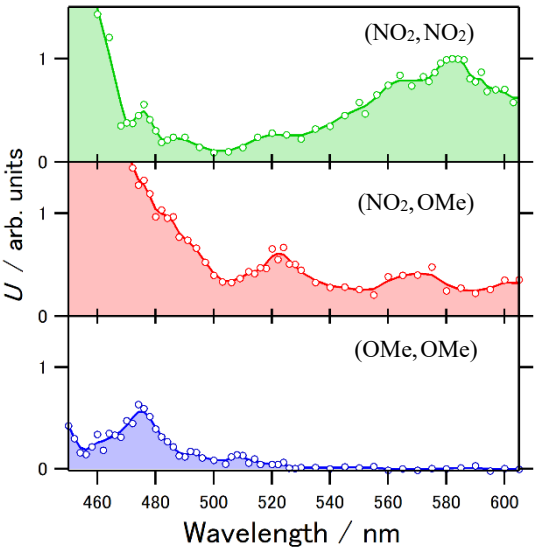


Fig. 1 Two-photon absorption spectra of DPA derivatives (green; (NO_2, NO_2)-DPA in 1,4-dioxane, red; (NO_2, OMe)-DPA in methanol, blue; (OMe, OMe)-DPA in methanol).

© The Chemical Society of Japan

ピレニルエチニル基を導入したチオピリミジン誘導体の励起状態

（青学大院理工）○松岡泰樹・柏原航・鈴木正

Excited States of Newly Synthesized Thiouridine Derivatives with a Pyrenylethynyl Unit

(*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Taiki Matsuoka, Wataru Kashihara, Tadashi Suzuki

Thionucleobases are attracting attention as photosensitizers for photodynamic therapy (PDT) because they produce singlet oxygen. The absorption band of thionucleobases is in the UVA region, which limits the range of PDT applications, because the wavelength of light that can penetrate deep into the body is 700~800 nm. Therefore, we synthesized a thiopyrimidine derivative (da5PE4TdUrd) with a largre π-conjugated system to extend the absorption band to longer wavelengths. The absorption bands were shifted to longer wavelengths than those of conventional thionucleobases. In this study, we synthesized a thiopyrimidine derivative (da5PY4TdUrd) with a pyrenylethynyl group and succeeded in extending the absorption band to longer wavelengths. The quantum yield of singlet oxygen production (Φ_Δ) determined was found to be the highest among the conventional thionucleobases.

Keywords : Photodynamic Therapy; Photosensitizer; Thionucleobase; Singlet oxygen

チオ核酸塩基は生体親和性が高く、一重項酸素を生成するため、光線力学療法(PDT)の光増感剤として注目されている。しかし、生体深部まで透過する光の波長は 700~800 nm であるのに対し、一般的なチオ核酸塩基の吸収帯は UVA 領域にあるため PDT の応用範囲は限定される。そこで当研究室では、より長波長側へ吸収帯を伸ばすためπ共役を拡張したフェニルエチニル基を導入したチオピリミジン誘導体(da5PE4TdUrd)を合成し、吸収帯が従来のチオ核酸塩基に比べて長波長シフトしていることが分かった [1)]。本研究では、さらにπ共役系を拡張したピレニルエチニル基を導入したチオピリミジン誘導体(da5PY4TdUrd)を合成した(Fig. 1)。da5PE4TdUrd より長波長側に吸収帯をもつことがわかった(Fig. 2)。また、一重項酸素生成量子収率(Φ_Δ)を 0.54±0.02 と見積もった。この値は現在報告されているチオ核酸塩基の中で最も高い値であることがわかった。これより、今回新規に合成した da5PY4TdUrd は PDT 光増感剤として非常に高いポテンシャルを持っていると考えている。

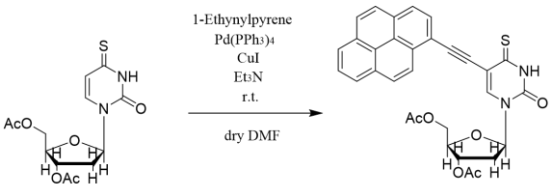


Fig. 1 da5PY4TdUrdの合成.

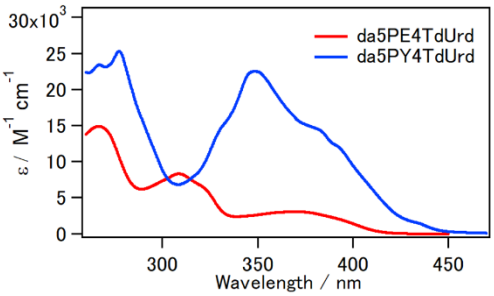


Fig. 2 チオピリミジン誘導体の吸収スペクトル.

1) D. Nonoshita *et al.*, *J. Phys. Chem. A,* **2021**, *125*, 597-606.

© The Chemical Society of Japan

フェナレニル分子-グラフェンシート複合体における 3 次非線形光学物性に関する理論研究

（奈良高専物質）○米田 京平
Theoretical study on the electronic states of giant molecules composed of phenelenyl units
(*Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College*)
○Kyohei Yoneda

The dimer of phenalenyl radical molecules is theoretically predicted to exhibit a singlet ground state with intermediate diradical character and thereby remarkable enhancement of the third-order nonlinear optical properties. In this study, using the spin-unrestricted density functional theory method, we investigate the phenalenyl molecule - graphene sheet complex and the enhancement effect of intermolecular charge transfer via graphene sheet on its tird-order nonlinear optical property.
Keywords : Quantum Chemical Calculation; Graphene; Nonlinear Optics, Radical

これまで我々は、新規の非線形光学（NLO）物質として開殻分子系に着目し、その構造–特性相関の解明を進めてきた。特に開殻一重項分子系に関しては、それらの系が分子内でのラジカルの電荷移動により、従来の閉殻分子系に比べ NLO 物性を大きく増大させることを見出した[1]。また、近年は単分子だけでなく、開殻分子がその多量体において分子間でラジカル電荷移動を生じ、それにともないさらなる NLO 物性の増大を示すことを理論的に予測した[2]。特に、代表的な開殻分子種であり単体ではモノラジカル系のフェナレニル分子［Fig. 1(a)］において、2 量体において分子間ラジカル電荷移動による NLO 物性の増大可能性が予測されている。本研究では、フェナレニル 2 分子をグラフェンシート［Fig. 1(b)］上に配置した PLY_2-GS 複合系［Fig. 1(c)］を対象とし、その 3 次 NLO 物性について量子化学計算を用いて調査する。

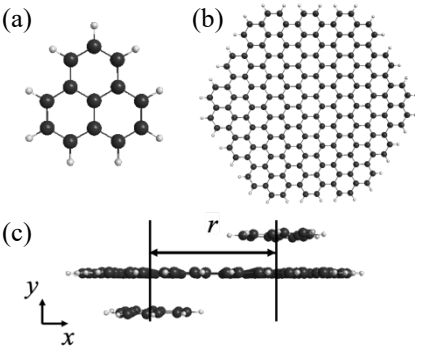


Fig. 1 フェナレニル分子(a)、グラフェンシート(b)および PLY_2-GS 複合体(c)

スピン非制限密度汎関数法により 3 次 NLO 物性の微視的起源である第二超分極率γ_{xxxx} を算出し、PLY_2-GS 複合体のγ_{xxxx} 値からグラフェンシート単体の値を除いた値である$\Delta\gamma$ [= γ_{xxxx} (PLY_2-GS) − γ_{xxxx} (GS)]と、Fig. 1(c)に示すスライド距離 r との関係を Fig. 2 に示す。この結果から、PLY_2-GS 複合体における 3 次 NLO 物性の増大および、顕著なフェナレニル分子の配置依存性が判明した。

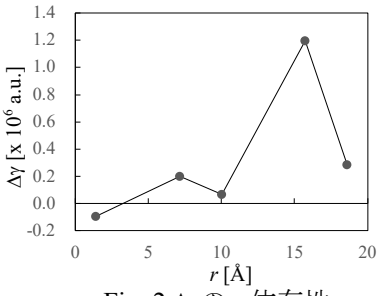


Fig. 2 $\Delta\gamma$の r 依存性

[1]M. Nakano et al., J. Phys. Chem. A 109, 885 (2005); Phys. Rev. Lett. 99, 033001 (2007); J .Chem. Phys. 133, 154302 (2010). [2] K. Yoneda, M. Nakano et al., Chem.–Eur. J. 20, 11129 (2014).

© The Chemical Society of Japan

カチオン性界面活性剤によるジシアノ金(I)会合体の発光増強

○(富山大理) 井上 大知、岩村 宗高、野﨑 浩一

Emission enhancement of dicyanoaurate(I) oligomers by cationic surfactant

(Faculty of Science University of Toyama) ○Daichi Inoue, Munetaka Iwamura, Koichi Nozaki

Abstract: Dicyanoaurate(I) complex forms emissive oligomers in aqueous solutions due to aurollophilic interaction and their emission properties depend on the degree of oligomerization. In this study, the quantum yields and the emission lifetimes of dicyanoaurate(I) oligomers were found to be enhanced in the presence of cationic surfactant in aqueous solutions.

【序論】$[Au(CN)_2]^-$は金原子間相互作用によって水溶液中で発光性の会合体を形成し、その発光色が会合度によって大きく変化することから、調色可能な発光材料として着目されている。最近我々は、4級アンモニウムイオンが共存する水溶液で会合体の発光寿命が著しく増大し、発光が長波長シフトすることを見出した。本研究では、トリメチルテトラデシルアンモニウムイオン(TTA, 側鎖長 13)をはじめとするカチオン性界面活性剤が共存する$K[Au(CN)_2]$水溶液の発光特性を検討した。

【結果と考察】図 1 に様々な濃度の TTA が共存する$K[Au(CN)_2]$水溶液([Au] = 1.0 mM)の発光スペクトルを示す。TTA が共存しないと発光は観測されなかったが、TTA が共存する水溶液では470nm に強い発光が観測された。TTA 濃度によって発光波長、寿命(310 ns)は変化しなかったが、[TTA]=1.0 mM のときに最大の発光強度が観測された。カチオン性界面活性剤のアルキル側鎖長の影響を調べたところ、アルキル側鎖の短いもの(炭素数 = 8, 4)では発光が観測されず、側鎖の炭素数が 18 では 13 に比べて長波長シフトすることが見出された。(図 2)

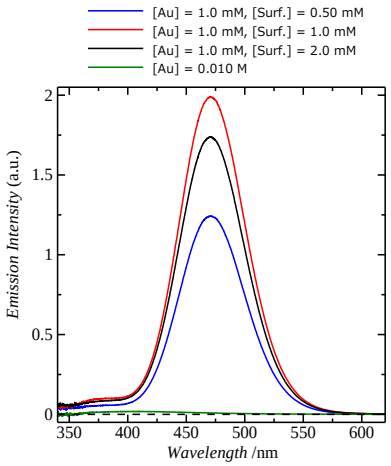


図1 TTA-$[Au(CN)_2]^-$ 混合水溶液の発光スペクトルの TTA 濃度依存性

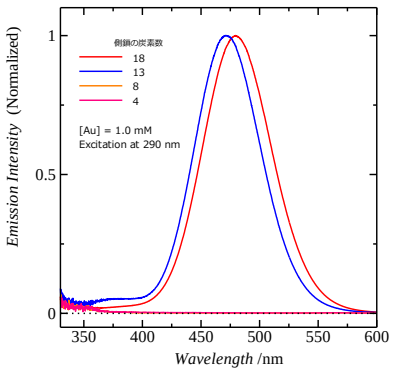


図 2 側鎖の長さが異なる界面活性剤を共存させた$[Au(CN)_2]^-$水溶液の発光スペクトル

© The Chemical Society of Japan

局在表面プラズモンとフォトニック結晶を用いたカーボンドットの発光増強

（早大院先進理工）○佐藤 陸・香村 惟夫・井村 考平
Photoluminescence enhancement of carbon dots by localized surface plasmons and photonic crystals (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*)○Riku Sato, Yoshio Kamura, Kohei Imura

Carbon dots (CDs) are one of the nanocarbon materials. CDs are promising for the next generation of light-emitting materials due to their excellent photoluminescence (PL) properties, low toxicity, and biocompatibility. The PL quantum yields of CDs synthesized by simple methods are generally low. Therefore, improvement of the quantum yields is prerequisite for further applications. Localized surface plasmons induced in metal nanostructures locally enhance the optical electric field and improve the PL efficiency of luminescent materials. Photonic crystals (PhCs) confine light at the specific wavelength and improve the extraction efficiency of the PL. In this study, we demonstrate the improvement of the PL efficiency of CDs by combining the plasmons with the PhCs.
Keywords : Carbon dot; Photonic crystal; Surface plasmon

ナノカーボン材料の一種であるカーボンドット（CDs）は，優れた発光特性，低毒性，生体適合性を示すことから次世代の発光材料として期待されている。しかし，簡便な方法で合成した CDs の発光量子収率は必ずしも高くない。そのため，CDs の発光効率を向上する手法の開発が不可欠である。金属ナノ構造に誘起される局在プラズモンは局所的に光電場を増強し，発光材料の発光効率を向上させる。一方，フォトニック結晶（PhCs）は，特定の波長の光を閉じ込める性質があり，これにより発光効率を向上することが可能である。本研究では，プラズモンと PhCs による CDs の発光効率の向上を目的とした。

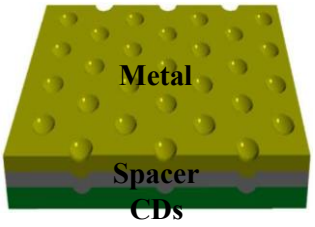


Fig. 1. Schematic image of CDs/metal PhCs.

図 1 に，作製した CDs/金属 PhCs の模式図を示す。図 2 に，波長 375 nm で励起した CDs と CDs/Ag PhCs の発光スペクトルを示す。いずれの発光スペクトルにおいても波長 450 nm～750 nm にブロードな発光を示す。これらは，カーボンドットに起因した発光である。CDs/Ag PhCs の発光強度は，CDs と比較して約 7 倍増強した。この結果は，Ag のプラズモンによる電場増強とフォトニック結晶による光閉じ込めにより，カーボンドットの発光効率が向上したことを示す。

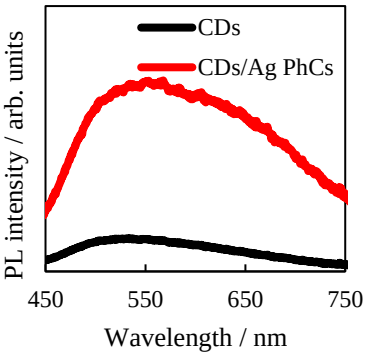


Fig. 2. PL spectra of CDs/Ag PhCs. Excitation: 375 nm.

© The Chemical Society of Japan

二硫化モリブテンナノ薄膜における発光特性と形状変化の励起光強度依存性

（早稲田院理工[1]）○尾形 駿[1]・井村 考平[1]

Excitation power dependence of photoluminescence properties and shape transformation of molybdenum disulfide nano-thin film ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Shun Ogata,[1] Kohei Imura[1]

Optical properties of molybdenum disulfide (MoS_2) nano-thin film depend on the number of the layers. However, the relationship between the optical property and shape transformation has not been well clarified. To reveal the correlation, the excitation power dependence of the photoluminescence (PL) was examined under the optical microscope. We revealed from the spectroscopic and morphology measurements that PL properties of the nano-thin film varied depending on sample temperature induced by the laser irradiation. In addition, at high excitation power, we found that the PL band near 1.45 eV splits into two-components and the shape of MoS_2 nano-thin film is transformed.

Keywords : Semiconductor; Photoluminescence;

二硫化モリブテン（MoS_2）ナノ薄膜の光学特性は，層数に依存して変化する。また，高い電気伝導性と柔軟性を示すため，デバイスへの応用が期待されている。MoS_2 ナノ薄膜における層数と光学特性の関係は明らかになっているが，一方で形状変化と光学特性の相関は明らかになっていない。本研究では，MoS_2 ナノ薄膜の光学特性と形状変化の励起光強度依存性から両者の相関の究明を目的とした。

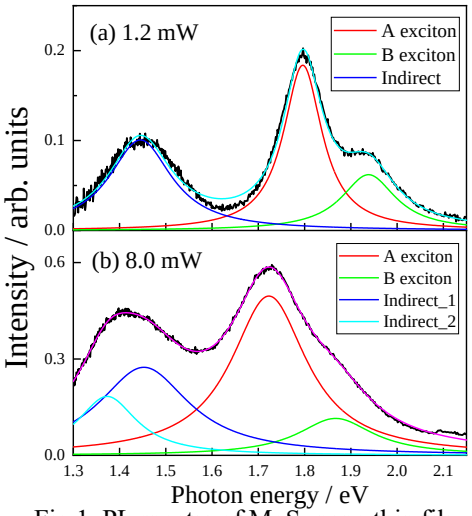


Fig.1. PL spectra of MoS_2 nano thin film excited with 532 nm. Excitation power: (a) 1.2 mW and (b) 8.0 mW.

Fig. 1(a,b)に，励起波長 532 nm，励起光強度 1.2 mW8.0 mW で測定した MoS_2 ナノ薄膜の PL スペクトルをそれぞれ示す。スペクトル分割の結果，Fig. 1(a)では 3 つの発光成分があり，高エネルギー側から B 励起子，A 励起子，間接型遷移に帰属される。Fig. 1(b)では 4 つの発光成分があり，高エネルギー側から B，A 励起子に，1.45 eV 付近の 2 つの成分は間接型遷移に帰属される。Fig. 1(a,b)を比較すると，A，B 励起子のピークシフトが認められ，これは励起光による試料の温度上昇に起因する。また，励起光強度 1.8～6.0 mW で測定した PL スペクトルにおいても Fig. 1(b)と同様に 1.45 eV 付近に 2 つの発光成分が確認される。原子間力顕微鏡を用いて光照射後の MoS_2 ナノ薄膜の形状評価を行ったところ，励起光強度が 1.8 mW 以上の光を照射した位置において形状変化が認められた。このことから，MoS_2 ナノ薄膜において 1.45 eV 付近の発光成分数の増加と形状変化に相関関係があると考えられる。ポスターでは，形状変化の励起光強度や照射時間の依存性，また形状変化後の MoS_2 ナノ薄膜の光学特性についても議論する。

© The Chemical Society of Japan

アザフルオランテン誘導体の蛍光特性の評価

（青学大院理工）○吉川 朋花・柏原 航・鈴木 正・大曲 仁美・澤野 卓大・長谷川 美貴・武内 亮

Evaluation of Fluorescence Properties of Azafluoranthene Derivatives (*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○ Tomoka Yoshikawa, Wataru Kashihara, Tadashi Suzuki, Ohmagari Hitomi, Sawano Takahiro, Miki Hasegawa, Ryo Takeuchi

Azafluoranthene derivatives can provide functions such as luminescence property and electrical conductivity. It is also expected as new fluorescent probe used in vivo. In this study, fluorescent property of azafluoranthene synthesized newly who investigated substituted azafluoranthene derivatives exhibit stronger fluorescence in the visible region than unsubstituted one. The fluorescence peak wavelength of the derivatives depended on the solvent polarity. From the Lippert- Mataga plots, we estimated the difference of the dipole moments in the excited state and the grand state. We discussed on the fluorescent state of the derivatives in detail.

Keywords : Azafluoranthene Derivatives; Transient Absorption; Intramolecular Charge Transfer

アザフルオランテン誘導体は発光特性や電気伝導性などの機能をもたせることができ、生体内で用いる蛍光プローブとして期待されている。置換基をもつアザフルオランテン誘導体は可視領域に強い蛍光を発することがわかった。本研究ではアザフルオランテン誘導体の励起状態を調べ、強い蛍光を発するメカニズムについて明らかにすることを目的とする。

Fig.1 にアザフルオランテン誘導体の構造式を示す。誘導体 2 の蛍光スペクトルを測定した結果、ピークは溶媒の極性が高くなるにつれてレッドシフトした。Lippert-Mataga プロットを Fig.2 に示す。ストークスシフト$\Delta\nu$の値は溶媒極性パラメータ$F(\varepsilon,n)$に対して線形に増加した。これは他の置換基を導入した誘導体においても同様の結果が得られたが、置換基をもたない誘導体では見られなかった。これらの結果と量子化学計算から置換基を有する誘導体が強い蛍光を発する理由として、分子内電荷移動状態が関与していると考えられる。発表では過渡吸収スペクトルの結果からもアザフルオランテン誘導体の励起状態について議論する。

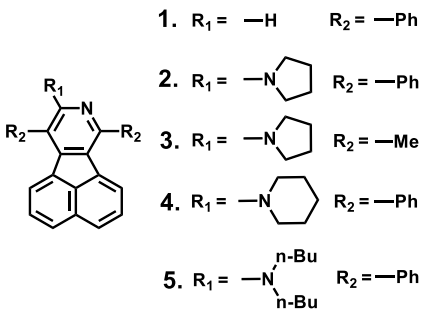


Fig.1 アザフルオランテン誘導体.

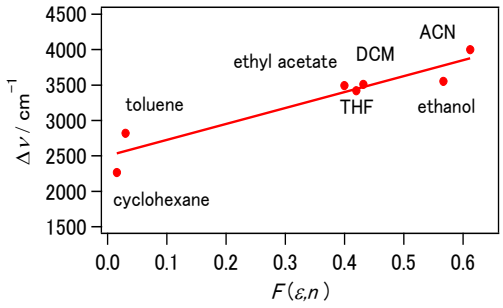


Fig.2 誘導体 2 の Lippert-Mataga プロット.

© The Chemical Society of Japan

過渡吸収分光によるアルミニウム二核三重螺旋錯体の溶媒依存発光特性の解明

(九大院理[1]・九大院工[2]) ○江原 巧[1]・宮田 潔志[1]・小野 利和[2]・久枝 良雄[2]・恩田 健[1]

Elucidation of Solvent Dependent Luminescence Properties of Dinuclear Triple-Stranded Helicates with Aluminum(III) Using Transient Absorption Spectroscopy.([1]Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ., [2]Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.) ○Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Toshikazu Ono[2], Yoshio Hisaeda[2], Ken Onda[1].

Dinuclear triple-stranded helicates using Aluminum(III) ions show the various circularly polarized light emission depending on ligands; however, the excited characters are still unclear[1]. In this study, we measured the transient absorption (TA) spectra after photoexcitation (Fig.1) and compared the dynamics of the Al(III) complexes with (Al-Me) and without (Al-H) methylation, which show different dependence of emission properties on a solvent.

The TA spectrum of Al-H, whose luminescence lifetime is shortened in high permittivity solvents, showed a significant change in spectral shape at 20 ps after photoexcitation in dimethyl sulfoxide (Fig.2). Considering that the emission spectra do not change with solvent, the transient species are assigned to a non-emissive excited state; likely the solvent-dependent charge-transfer excited states.

Keywords : Transient Absorption Spectroscopy; Aluminum(III) Complex; Excited-state Dynamics; Solvent Dependence

アルミニウム二核三重螺旋錯体は配位子の種類に応じて多彩な円偏光発光を示すが、励起状態の構造や、配位子の種類によって異なる溶媒依存性など未解明な点が多い[1]。本研究ではメチル基修飾の有無によって大きく溶媒依存性が異なる特徴に注目し、光励起後のダイナミクスの溶媒依存性を過渡吸収分光法によって観測した。測定試料には、配位子のメチン部位が異なる 2 つの錯体 Al-Me、Al-H (Fig. 1)を用いた。

高誘電率溶媒中で発光寿命が短くなる Al-H は、DMSO 溶媒において励起後 20 ps でスペクトル形状が大きく変化した(Fig. 2)。発光スペクトルは溶媒によって変化しなかったため、この過渡種は非発光性の励起状態と帰属される。したがって発光の溶媒依存性が溶媒に依存する CT 性の高次励起状態に起因することが示唆された。

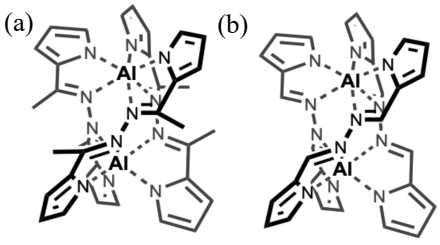


Fig. 1. Molecular structure of (a)Al-Me, (b)Al-H

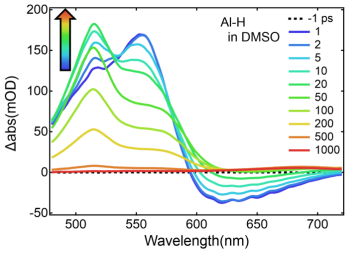


Fig. 2. Transient absorption spectra of Al-H in DMSO

1) Ono, T. *et al. Angew. Chem. Int Ed.* **2021**, 60, 2614–2618

© The Chemical Society of Japan

フェナレニル分子からなるπ積層集合系の励起特性に関する理論研究

（阪大院工[1]・阪大 QIQB[2]・阪大 RCSEC[3]・阪大 CSRN[4]・阪大 ICS-OTRI[5]）○横山 麻紗子[1]・岸 亮平[1,2,3]・正田 迅己[1]・北河 康隆[1,2,3,4]・中野 雅由[1,2,3,4,5]

Theoretical Study on Excitation Properties of π-Stacked Aggregates Composed of Phenalenyl Molecules ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*QIQB, Osaka University,* [3]*RCSEC, Osaka University*, [4]*CSRN, Osaka University,* [5]*ICS-OTRI, Osaka University*)) ○Masako Yokoyama,[1] Ryohei Kishi,[1,2,3] Jinki Shoda,[1] Yasutaka Kitagawa,[1,2,3,4] Masayoshi Nakano[1,2,3,4,5]

Recently, open-shell molecules have attracted much attention as candidates for optical functional materials with remarkable properties. Several derivatives of phenalenyl, a neutral radical species, are known to form π-stacked one-dimensional aggregates in solid state and exhibit unique optical properties that are different from those of monomers. In this study, we have investigated excitation energies and transition moments of π-stacked multimer models of phenalenyl as a function of staking distance *d* at the XMC-QDPT2 level.

Keywords : Open-shell molecules; Diradical character; Two-photon absorption

近年、従来系を凌駕する物性を示す光機能材料の候補として開殻分子が注目を集めている。中性ラジカルであるフェナレニルの誘導体は不対電子を介して生じる分子間相互作用により集合体を形成するが、その集合形態は化学修飾によって様々である。中でも一次元π積層系では、分子間距離に応じた中間開殻性の電子構造が実現される[1]。このようなマルチラジカル系では単量体とは異なる光励起特性を示すことが示唆される一方[1]、理論計算に基づく遷移の帰属や、一、二光子励起状態の開殻性に対する依存性は十分検討が行われていない。本研究では、無置換フェナレニル分子の面間距離 *d* を 3.0-5.5 Å の範囲で変化させた二量体モデル (Fig. 1a) を対象とする。二量体では *d* の増大に伴い、開殻性の指標であるジラジカル因子 *y* が増大し、1 (完全開殻) に近付く[2]。*y* は UHF/6-31G* レベルで計算し、励起特性の *y* 依存性を検討した。

CASSCF (6e,6o) 波動関数に基づく XMC-QDPT2/6-31G*計算によって得られた、面間方向の遷移モーメントで特徴づけられる一光子 (OPA)、二光子 (TPA) 励起状態の励起エネルギーの *y* 依存性の結果を Fig. 1b に示す。両者ともに *y* に対して一度励起エネルギーが減少した後増大する結果が得られ、これは 2 サイトモデルに基づく予測とも一致する[3]。一方で、分子面内方向に遷移モーメントを有する OPA、TPA 状態も低励起状態に現れることがわかった。発表では、構造や開殻性とこれらの励起状態の関係、および多量体の計算結果や計算手法依存性についても議論する。

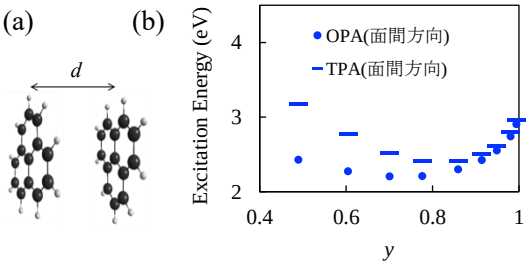


Figure 1. Phenalenyl dimer model (a), and *y* dependence of excitation energies (b).

1) T. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2235. 2) K. Yoneda *et al., Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11129.
3) M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001.

© The Chemical Society of Japan

外部磁場印加によるペロブスカイト量子ドットからの磁気円偏光発光(MCPL)

(1 近畿大・2 奈良先端技術大学院大) ○尼崎凌 1・北原真穂 1・木元隆裕 1・藤木 道也 2・今井 喜胤 1
Magnetic Circularly Polarized Luminescence (MCPL) from Perovskite Quantum Dots under Magnetic Field. ([1]*Kindai University*, [2]*Nara Institute of Science and Technology*)
○Ryo Amasaki[1], Maho Kitahara[1], Takahiro Kimoto[1], Michiya Fujiki[2], Yoshitane Imai[1]

We have succeeded in emiting sharp magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) from organic-inorganic luminescent materials containing Eu(III)and Tb(III).

In this study, we have investigated the MCPL properties of achiral perovskite quantum dots $CH_5N_2PbBr_3$ (PQVD-1) and $CsPbBr_3$ (PQVD-2) by applying an external magnetic field in the solution state. Interestingly, despite the lack of chirality, both PVQD-1 and PVQD-2 showed MCPL properties in the toluene solution.

Keywords : Magnetic circulary polarized luminescence(MCPL); Perovskite; Quantum Dot; Chiral; Circularly polarized electroluminescence(CPEL)

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発光体に外部磁場を印加することにより、Eu(III)または Tb(III)由来の磁気円偏光発光(MCPL)の発現に成功している。[1)] さらに、Eu(III)および Tb(III)を含んだアキラルな無機発光体に対しても固体状態において外部磁場を印加することにより MCPL の発現に成功している。[2)]

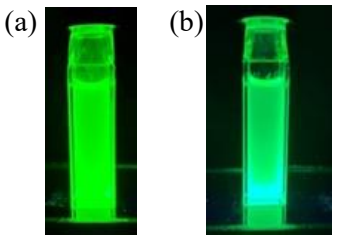


Fig. 1 Photographs of photoluminescence from (a) **PVQD-1** and (b) **PVQD-2** in toluene (1.0 × 10^{-3} M) upon excitation at 365 nm at room temperature.

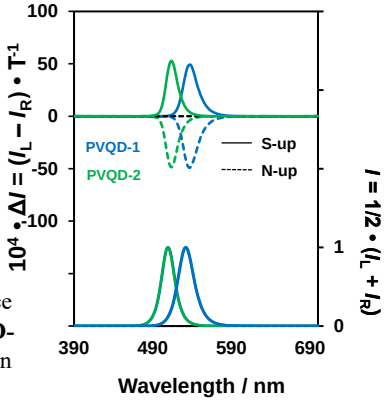


Fig. 2 MCPL(upper) and PL (lower) spectra of **PVQD-1** (blue) and **PVQD-2** (green) in toluene (1.0×10^{-3} M).

本研究ではアキラルなペロブスカイト量子ドット、$CH_5N_2PbBr_3$ (**PQVD-1**)および $CsPbBr_3$ (**PQVD-2**)を用いて、toluene 溶液中(1.0×10^{-3} M)、外部磁場を印加することにより、MCPL 特性の発現について検討した。その結果、アキラルなペロブスカイト量子ドット **PQVD-1** および **PQVD-2** において、極大 MCPL 波長(λ_{MCPL})537 および 514 nm、磁気異方性因子($|g_{MCPL}|$)5.6×10^{-3} および 5.2×10^{-3} の明確な MCPL スペクトルの観測に成功した(Figs . 1 and 2)。

1) *Chem Lett.,* **2021**, *50*, 1131-1141.
2) *Chem Lett.,* **2021,** *50*, 916-919.

© The Chemical Society of Japan

プロペラ形キラルナノ構造体の円二色性

（東大生研[1]・産総研[2]）○小林 司[1]・青木 佑奈[1]・村田 慧[1]・石井 和之[1]・レ ハクホウントゥー[2]

Circular Dichroism of Propeller Shaped Chiral Nanostructures ([1]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*)
○Tsukasa Kobayashi,[1] Yuna Aoki,[1] Kei Murata,[1] Kazuyuki Ishii,[1] Thu Hac Huong Le[2]

Recently, optical properties of nanostructures prepared by top-down approaches have been intensively investigated in terms of development of metamaterials. Especially, propeller shaped nanostructures have drawn attention because of their chiroptical properties[1)]. In this study, we prepared propeller shaped nanostructures using aluminum which shows plasmon resonance in visible region and evaluated their optical properties. Propeller shaped Al nanostructures were prepared on glass substrates by photolithography, which were confirmed by scanning electron microscopy. In the UV-vis absorption spectrum of a propeller shaped Al nanostructure, an absorption peak due to plasmon resonance was observed at 410 nm. In the corresponding circular dichroism spectrum, an intense circular dichroism signal more than 150 mdeg was observed at 440 nm (Fig. 1), indicating that the prepared propeller shaped Al nanostructure shows chiroptical property.

Keywords : Circular Dichroism; Chirality; Nanostructures; Photolithography; Scanning Electron Microscope

近年、トップダウン方式により作製されるナノ構造体の光物性は、メタマテリアル開発の観点から盛んに研究されている。特に、プロペラ形ナノ構造体はキラルな光学特性を示すことから注目されている[1)]。本研究では、可視領域にプラズモン共鳴を示すアルミニウムを用いてプロペラ形ナノ構造体を作製し、その光物性を評価した。フォトリソグラフィによってガラス基板上にプロペラ形アルミニウムナノ構造体を作製し、その構造は走査電子顕微鏡により確認された。紫外可視吸収スペクトルにより、410 nm 付近にプラズモン由来の吸収ピークが観測された。また、円二色性スペクトルにより、440 nm 付近に 150 mdeg を超える強い円二色性信号が観測され（図 1）、作製したプロペラ形アルミニウムナノ構造体がキラルな光学特性を示すことが明らかとなった。

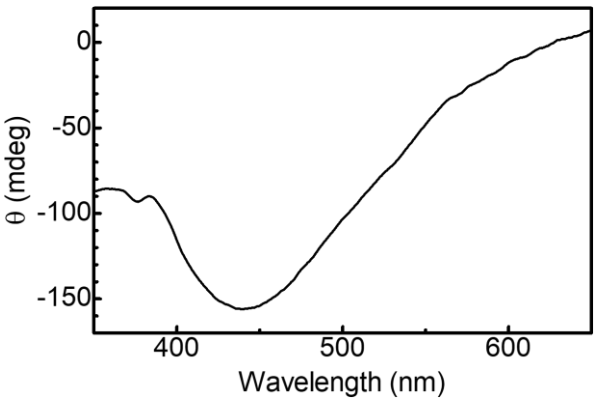


Fig. 1　A circular dichroism spectrum of the propeller shaped Al nanostructure

1) V. K. Valev, J. J. Baumberg, C. Sibilia, T. Verbiest, *Adv. Mater*. **2013**, *25*, 2517-2534.

© The Chemical Society of Japan

[P4-3pm] 05. Physical Chemistry -Chemical Kinetics and Dynamics-

Fri. Mar 25, 2022 1:20 PM - 2:50 PM P4 (Online Meeting)

[P4-3pm-01] Heterogeneous Photochemical Reaction in 2,5-Distyrylpyrazine Single Crystal

○Kohei Morimoto[1], Daichi Kitagawa[1], Hikaru Sotome[2], Hiroshi Miyasaka[2], Kobatake Seiya[1] (1. Grad. Sch. Eng., Osaka City Univ., 2. Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ.)

[P4-3pm-02] Elucidating the relationship between single-photon emission behavior and the size of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals

○Hina Igarashi[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P4-3pm-03] Energy Transfer from a Weak Quantum Confined Perovskite Nanocrystal to Dye Molecules

○Haruki Horibe[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin Unversity)

[P4-3pm-04] Pump-probe measurements to analyze fs-ns dynamics during photochemical deprotection

○Izumi Iwakura[1], Sena Hashimoto[2], Kotaro Okamura[1], Yuta Aoki[1] (1. Kanagawa Univ., 2. JSPS)

[P4-3pm-05] Quantum yields of formation of one electron reduced species of rhenium(I) complexed via photo induced electron transfer reaction.

○Naoki Hosokawa[1], Yusuke Tamaki[1], Osamu Ishitani[1] (1. Tokyo institute of technology)

[P4-3pm-06] Photochemical reaction promotion by plasmon-enhanced field with a Bull's eye Plasmonic chip and bio-applications

○Shohei Horio[4], Koji Mizutani[1], Hirobumi Sunayama[2], Toshihumi Takeuti[3], Keiko Tawa[1] (1. Kwansei Gakuin University, 2. Kobe University, 3. Kobe University, 4. Kwansei Gakuin University)

[P4-3pm-07] Single-crystal UV-Vis spectroscopic studies on the photochromism of salicylidenebenzylamines

○Ryo Koibuchi[1], Isao Yoshikawa[1], Hirohiko Houjou[1] (1. The University of Tokyo)

[P4-3pm-08] Elucidation of the relationship between single-photon emission behavior and the size of Formamidinium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals

○Kentaro Fujimoto[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P4-3pm-09] Rotational motion of single microparticles of liquid crystal driven by the photon pressure of a circularly polarized light and its speed control using photochromic reactions

○Kazuki Ban[1], Takayuki Nanno[1], Syoji Ito[1], Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka University)

[P4-3pm-10] Emission behavior of perovskite nanoplatelets
-Evaluation of the effect of halide exchange reaction on the emission behavior at the single dot level-

○Yuka Arimoto[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P4-3pm-11] Super-resolved measurement of the excitation energy transfer in organic solids by using upconversion nanoparticles as local excitation sources

©The Chemical Society of Japan

○Hirotaka Kageyama[1], Syoji Ito[1], Hikaru Sotome[1], Daichi Kitagawa[2], Seiya Kobatake[2], Aude Bouchet[3], Michel Sliwa[3], Hiroshi Miyasaka[1] （1. Osaka Univ., 2. Osaka City Univ., 3. Lille Univ. 1）

[P4-3pm-12] Energy transfer in a single CdSe quantum dot – perylene bisimide system

○Miyu Yoshioka[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P4-3pm-13] Emission behavior of single nanoparticles of conjugated compounds: dependence on substituent group and particle size

○Tsukimi Iteya[1], Hirotaka Kageyama[1], Syoji Ito[1], Hikaru Sotome[1], Hiroshi Miyasaka[1] （1. Osaka Univ.）

[P4-3pm-14] Energy transfer between quantum dots and organic molecule monitored by photoisomerization of azobenzene

○Yukina Niine[1], Yamauchi Mitsuaki[1], Masuo Sadahiro[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P4-3pm-15] Optical manipulation using photon pressure due to stimulated emission of dye molecules

○Takato Mizoguchi[1], Masato Mori[1], Shunsuke Okamoto, Syoji Ito[1], Hikaru Sotome[1], Hiroshi Miyasaka[1] （1. Osaka University）

[P4-3pm-16] Sputtering of amorphous and polycrystalline ice by electrons with energies of a few hundred eV

○Akihiro Yabushita[1], Koichiro Sakemoto[1], Akira Harata[1] （1. Kyushu University）

©The Chemical Society of Japan

2,5-ジスチリルピラジン単結晶の不均一光化学反応

（阪市大院工[1]・阪大院基礎工[2]）○森本 晃平[1]・北川 大地[1]・五月女 光[2]・宮坂 博[2]・小畠 誠也[1]

Heterogeneous Photochemical Reaction in 2,5-Distyrylpyrazine Single Crystal ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka City University*, [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○ Kohei Morimoto,[1] Daichi Kitagawa,[1] Hikaru Sotome,[2] Hiroshi Miyasaka,[2] Seiya Kobatake[1]

Generally, it has been considered that photochemical reaction of organic molecules in single crystal proceeds homogeneously on the irradiated surface. However, we newly found that the photochemical reaction of 2,5-distyrylpyrazine in single crystal proceeds heterogeneously from the edges on the irradiated surface.

Keywords: Organic Crystal; Diolefin; Photopolymerization; Heterogeneous Reaction

有機化合物の単結晶での光化学反応は、光照射した面で均一に進行すると一般に考えられてきた。しかし、今回新たに 2,5-ジスチリルピラジン(DSP)の薄膜単結晶における光化学反応が光照射した面の端から不均一に進行することを見出した。

DSP は結晶状態において黄色のモノマーから無色のポリマーへと変化する光重合反応を示す代表的な化合物である(図 1a)。まず観察に用いる薄膜単結晶を昇華法により作製した。次に光学顕微鏡下で結晶全体に対して均一な 365 nm の紫外光を照射したときの結晶の色の変化を観察した(図 1b)。紫外光照射前は結晶の色はモノマーに由来する黄色であり、紫外光照射から約 2 分後までは結晶全体において黄色を保っていた。しかし、驚くべきことに紫外光照射を始めて約 3 分後から光照射した面の端から結晶の内側に向いて不均一に無色へと変化していくことがわかった。この観察結果は DSP の薄膜単結晶において均一な紫外光を照射したにも関わらず、結晶の端から不均一に光化学反応が進行したことを示している。図 1b に示した以外の他の DSP 単結晶においても同様の結果を示し、DSP 単結晶での一般性を確認することができた。ポスター発表では蛍光および複屈折の観察結果も含めて詳細に報告する。

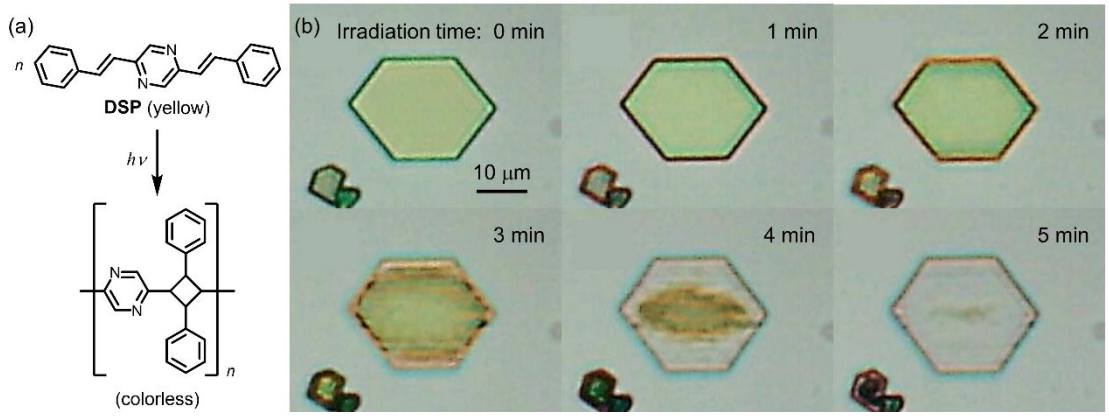


Fig. 1 (a) Photopolymerization reaction of 2,5-distyrylpyrazine and (b) photoinduced color change (irradiation wavelength: 365 nm, irradiation power: 3.1 mW cm^{-2}).

© The Chemical Society of Japan

$CsPbBr_3$ ペロブスカイトナノ結晶における単一光子発光とサイズの相関解明

（関西学院大院理工）○五十嵐 比菜・山内 光陽・増尾 貞弘

Elucidating the relationship between single-photon emission behavior and the size of cesium lead halide perovskite nanocrystals

(*Kwansei Gakuin University*) ○Hina Igarashi, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo

Several nm sized-perovskite nanocrystals (PNCs) are known to act as quantum dots by quantum confinement effect. However, the emission behavior of PNCs at weak quantum confinement region has not been fully understood. In this work, we investigated the relationship between the emission behavior, particularly single-photon emission behavior, and the size of $CsPbBr_3$ PNC by using single crystal spectroscopy combined with an atomic force microscope.

From the correlation between $g^{(2)}(0)$ and size of PNC (Fig. 1), it was elucidated that the $g^{(2)}(0)$ increased with increasing the size. The single PNCs with size smaller than Bohr diameter (7 nm) showed the single-photon emission behavior due to the efficient Auger recombination. In the size area larger than the Bohr diameter, the single PNCs gradually exhibited the multiphoton emission with increasing the size. We discuss the emission behavior depending on the size in details.

Keywords : Perovskite; Quantum dots; Single-photon; Nanocrystal; Photon antibunching

数 nm サイズのペロブスカイトナノ結晶 (PNC) は，量子閉じ込め効果により一般的な量子ドットと同様に単一光子発生挙動を示す[1]。しかしながら，弱い量子閉じ込めサイズの PNC については発光挙動が十分にわかっていない。本研究では，25 nm 程度までの $CsPbBr_3$ PNC を合成し，単一粒子分光と AFM 測定を行うことでサイズと発光挙動，特に単一光子発生挙動の相関を検討した。

単一光子発生挙動は，単一 PNC の光子相関測定より得られる $g^{(2)}(0)$から評価した。この $g^{(2)}(0)$が 0 に近いほど単一光子発生を示す。$g^{(2)}(0)$と AFM 測定から得たサイズの相関を Fig. 1 に示す。$g^{(2)}(0)$は，サイズが大きくなるにつれ徐々に増加した。ボーア直径 (7 nm) 程度までの強い量子閉じ込めサイズでは，励起子同士で高効率に Auger 再結合が起こるため，単一光子発生挙動を示し，それより大きい PNC では，量子閉じ込めが弱くなり徐々に多光子発生挙動を示すことがわかった。これら発光挙動の詳細について報告する。

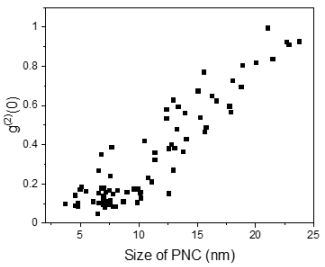


Fig. 1 Correlation between size of PNC and $g^{(2)}(0)$

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

© The Chemical Society of Japan

弱い量子閉じ込め領域にあるペロブスカイトナノ結晶から有機色素へのエネルギー移動

（関西学院大院理工）○堀部 春希・山内 光陽・増尾 貞弘
Energy Transfer from a Weak Quantum Confined Perovskite Nanocrystal to Dye Molecules
(*Kwansei Gakuin University*) ○Haruki Horibe, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo

To realize the efficient use of generated excitons in various systems, we have been investigated the energy transfer (ET) between multiple excitons in a perovskite nanocrystal (PNC) and dye molecules (Cy3) adsorbed on the PNC. However, multiple excitons are decayed nonradiatively by the Auger recombination (AR) before the ET. In this work, we have investigated the ET between large-sized PNCs (~20 nm) which exhibit slower AR rate and multiple Cy3 on the PNC in solution and at the single nanocrystal level.

Cy3 was adsorbed on the PNCs by mixing PNCs and Cy3 with carboxyl group in toluene. By measuring PNC-Cy3 at the single level, we observed Cy3 emission at the initial part of the measurement. Then, the emission intensity of the PNC increased after photobleaching of the Cy3. We also observed the shortened lifetime of the PNC and the rise component in the decay curve of Cy3. From these results, we confirmed the ET between the PNCs and Cy3. However, ET efficiency was quite low, indicating that not all excitons involved in ET. We discuss the ET from multiple excitons in weak quantum confined PNCs to multiple Cy3 in details.
Keywords : Perovskite; Nanocrystal; Quantum dot; Energy transfer; Single molecule

我々は励起子の有効活用を目的とし，ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) に生成する複数の励起子から複数の有機色素へのエネルギー移動 (ET) を検討してきている。しかしながら，ET より速く，複数励起子間でオージェ再結合 (AR) が起こり，励起子が失活してしまう。そこで本研究では，弱い量子閉じ込め効果により AR 速度が遅いと期待される 20 nm 程度の $CsPbBr_3$PNC を合成し，溶液中，および単一レベルで，複数の励起子から複数の有機色素への ET を詳細に検討した。

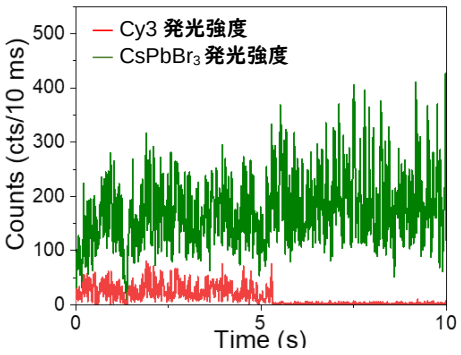


Fig.1 Time traces of PL intensity of a single PNC-Cy3.

PNC とカルボキシ基をもつ Cy3 をトルエン中で混合し吸着させた。これを単一レベルで測定すると，Fig.1 のように，測定開始時は Cy3 の発光が観測され，Cy3 の光退色後は PNC の発光強度の増加が観測された。さらに，発光減衰曲線では，PNC の短寿命化と Cy3 の立ち上がりが見られたことから，ET が起こることを確認した。しかし，Fig.1 において、Cy3 への ET 中でも PNC の発光がみられた。これは生成した励起子の全てが ET に関与したわけではなく，ET しなかった励起子が発光するためだと考えられる。弱い量子閉じ込め領域にある PNC の多励起子から、Cy3 への ET 挙動について詳細を報告する。

© The Chemical Society of Japan

フェムト秒 - ナノ秒ポンプ・プローブ測定装置の構築と光脱保護過程の計測

（神奈川大工[1]・学振[2]）○岩倉 いずみ[1]・橋本 征奈[2]・岡村 幸太郎[1]・青木 優太[1]
Pump-Probe Measurements for analysis the fs-ns Dynamics during Photochemical Deprotection ([1]*Faculty of Engineering, Kanagawa University*, [2]*JSPS*) ○Izumi Iwakura,[1] Sena Hashimoto,[2] Kotaro Okamura,[1] Yuta Aoki[1]

Ti:sapphire regenerative amplifier pulse laser produced a near-infrared pulse that was separated into two pulses by a beam splitter. One of the pulses was focused onto a BBO crystal to generate a second harmonic, which was used as a pump pulse. The other pulse was focused onto a sapphire plate to broaden its spectral bandwidth into visible white light (500-750 nm), which was used as a probe pulse. By designing an optical delay path that decomposes the retroreflector (Fig. 1), the pulsed makes four round trips on the optical delay path. These pulses were used to pump-probe measurements for analysis the fs-ns dynamics during the photochemical deprotection reaction.
Keywords : Femtosecond Laser; Pump-Probe Spectroscopy; Photochemical Deprotection

光反応過程の計測を目的に、フェムト秒パルス光で励起し 10 ナノ秒以上の遅延が可能な、リトロリフレクターを分解した構造の光学遅延路を構築した（Fig. 1）。金属加工により作成したルーフミラーマウントを、稼働距離 500 mm 直線移動ステージ上に設置し、ステージ移動距離の 8 倍の光学遅延（最大 13 ns 相当）が生じる様にした。レーザー光は光学遅延路内を約 4 m 進むため、光学遅延路で使用する鏡で反射した光を 10 m 先で検出し、位置のずれから鏡の並行度を評価した。さらにマウントと鏡の間にアルミ箔を挿入し、楔角が 60 μ ラジアン以下になる様、平行度を補正した。

光源（Ti:サファイアレーザー）から発振される 800-nm 光を、ビームスプリッターで２分した。一方は２次の非線形結晶（BBO 結晶）に集光し、発生させた 400-nm 光をポンプ光とした。他方はサファイア板に集光し、自己位相変調により帯域を広げた（500-750 nm）。検出器の信号対雑音比を最大化するために非共直線光パラメトリック増幅器（NOPA）により強度を増幅させ、プローブ光に用いた。構築した光学遅延路は NOPA 上流に導入した。遅延路を最大限に伸縮させても、プローブ光のスペクトル形状、及び、強度に大きな変化がないことが示された（Fig. 2）。構築した装置を用いて、光脱保護反応過程を計測した。

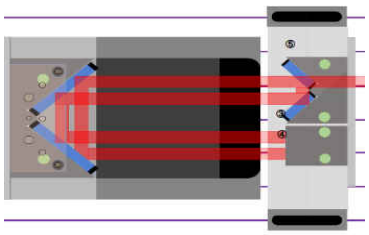


Fig. 1 Optical Delay Path

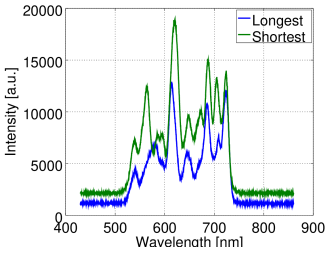


Fig. 2 Probe Spectra

© The Chemical Society of Japan

レニウム(I)錯体の光誘起電子移動反応による一電子還元種生成量子収率

（東工大理）○細川 直輝・玉置 悠祐・石谷 治
Quantum yields of formation of one electron reduced species of rhenium (I) complexes via photoinduced electron transfer reactions. (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○ Naoki Hosokawa, Yusuke Tamaki, Osamu Ishitani

In various photocatalytic reactions, a formation quantum yield of one-electron reduced species (OERS) of a metal-complex photosensitizer crucially influences overall photocatalysis. Although Re(I) complexes have been reported as efficient photosensitizers, details of formation processes of their OERS have not been systematically investigated. In this study, the photochemical formation quantum yields of OERS of various Re(I) complexes were determined in the presence of triethanolamine and/or 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo-[d]imidazole (BIH) as reductants. The results indicate that the quantum yields of the OERS formation were influenced not only by the driving force of the photoinduced electron transfer but also by the structure of the Re(I) complex. In addition to the role as the reductant, triethanolamine has another role in determining the formation quantum yield of OERS.

Keywords : Photoinduced electron transfer; Photosensitizer; Quantum yield, One-electron-reduced species

金属錯体をレドックス光増感剤として用いた様々な光触媒反応において、開始反応である光誘起電子移動による光増感剤の一電子還元種(OERS)生成の量子収率は光触媒反応全体の効率に決定的な影響を与える。光増感錯体として広く用いられる Ru(II)錯体や Os(II)錯体について、光化学的 OERS 生成過程を詳細に調べた結果を報告した[1]。しかし、高いレドックス光増感能が知られている Re(I)錯体については系統的に調査されていない。そこで本研究では、系統的に構造や電子的性質を変化させた Re(I)錯体を合成し、還元剤として triethanolamine (TEOA)および 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo-[d]imidazole (BIH)を用いることで、それらの光化学的な OERS 生成反応の量子収率を決定した。

その結果、Re(I)錯体における OERS 生成量子収率は、光誘起電子移動の駆動力に依存すること、さらに Re(I)錯体の構造によっても大きく変化することが明らかとなった。また TEOA は、還元剤としての役割を果たすのみでなく、他の要因で生成量子収率に大きな影響を与えることが分かった。



1) Ozawa, K.; Tamaki, Y.; Kamogawa, K.; Koike, K.; Ishitani, O. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153,* 154302

© The Chemical Society of Japan

Bull’s eye 型プラズモニックチップによる光化学反応促進のバイオ応用

（関西学院大理工[1]・神戸大院工[2]・神戸大産官学連携本部[3]）○堀尾祥平[1]・水谷 幸慈[1]・砂山 博文[2]・竹内 俊文[3]・田和 圭子[1] Bio-application of a photochemical reaction promotion with a Bull’s eye-type plasmonic chip ([1]*School of science and technology, Kwansei Gakuin University,* [2]*Graduate School of Engineering, Kobe University,* [3]*Innovation Commercialization Division, Kobe University*) ○Shohei Horio,[1] Koji Mizutani,[1] Hirobumi Sunayama,[2] Toshifumi Takeuchi,[3] Keiko Tawa[1]

We used the plasmon-enhanced electric field not only as an excitation enhancement field for fluorescence but also as a photochemical reaction field, aiming to create a biosensor platform with high sensitivity and highly dense target. The plasmonic chip used has a bull's eye structure with a pitch of 480 nm coated with silver and silica layers, composed of 2000 bull's-eye patterns array. *O*-MBA modified to the chip was exposed to UV light and reacted with biotin-maleimide. Cy5-Streptavidin was added as a detection target and observed by fluorescence microscopy. A bright fluorescence image was obtained in the Bull's eye pattern within the UV-irradiated spot. This is considered to be due to the fluorescence enhancement effect in the Bull's eye pattern and the enhancement of photochemical reaction of O-MBA.
Keywords :Plasmon, Microscopy, Photochemical Reaction, Enhanced Fluorescence, Biosensor

これまで当研究室では，波長サイズの周期構造を金属薄膜で覆ったプラズモニックチップを用いて増強蛍光イメージングを行ってきた。本研究では，プラズモン増強電場を蛍光の励起増強場だけでなく光化学反応場としても用い，光化学反応の促進と蛍光増強によるタンパク質の高感度検出プラットフォームの構築を目的とした。

本研究で用いたプラズモニックチップは，ピッチ 480nm，溝深さ 30nm の Bull’s eye 構造を銀とシリカでコーティングし，直径 20 μm の Bull’s eye パターンが約 2000 個配列している。チップ表面に修飾した 3-((2-formyl-3-methylphenyl)thio)propanoic acid (*O*-MBA)に UV 光を照射し，ビオチン-マレイミド(Biotin-M)を結合した。その後 Cy5-ストレプトアビジン(SA)を検出ターゲットとして加え，蛍光顕微鏡で観察した。

UV 照射スポット内の Bull’s eye パターンで明るい蛍光像が得られた。これは蛍光増強効果と *O*-MBA と Biotin-M との光化学反応促進による高密度化のためと考えられる。解析の結果，パターン内ではパターン外と比べて蛍光増強は 13.7 倍，光化学反応は約 2 倍促進されたことが分かった。

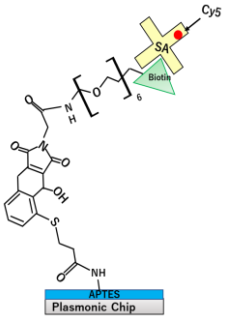
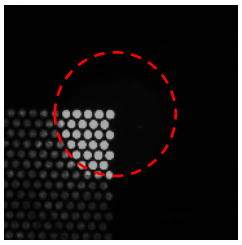


Fig. 1 Plasmonic chip modified with O-MBA, reacted with Biotin-M, and Cy5-SA.


Fig. 2 Fluorescence image of Cy5-SA on Bull's eye plasmonic chip: The red broken circle shows the uv irradiation spot.

© The Chemical Society of Japan

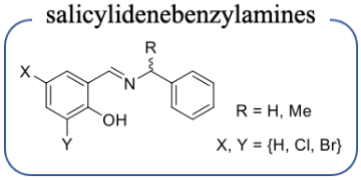
単結晶顕微分光法によるサリチリデンベンジルアミン類のフォトクロミズムの解析

（東大生研[1], 東大環安セ[2]）○鯉渕 領[1]・吉川 功[1]・北條 博彦[1,2]
Single-crystal UV-Vis spectroscopic studies on the photochromism of salicylidenebenzylamines ([1]*Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo,* [2]*Env. Sci. Ctr., Univ. Tokyo*) ○Ryo Koibuchi[1], Isao Yoshikawa[1], Hirohiko Houjou[1,2]

While salicylidenebenzylamine (SBA) derivatives, known to show photochromism (PC), have been studied to specify their coloring and bleaching behaviors, we can see some contradictory descriptions in the literature. This may arise from the inconsistency of polymorphism, measurement temperature, and visible light intensity. This study aims to re-evaluate the PC of SBA derivatives under unified measurement conditions, hence collecting the data uniquely linked to the crystal structure. Our measurement system and kinetic model enable the investigation of temperature- and visible light intensity-dependent features using single-crystal samples. For chiral SBA derivatives, we measured racemic and enantiomeric crystals, respectively, to detect the change in photophysical property caused by a subtle difference in the molecular assembly. We found that the PC of SBA derivatives tends to have remarkable temperature dependence. Especially, the time required for bleaching prolonged rapidly below 15 °C.

Keywords：*Photochromism*; *Salicylidenebenzylamines*; *Single-crystal*; *Spectroscopy*

サリチリデンベンジルアミン(SBA)誘導体はフォトクロミズム(PC)を示すことで知られているが、その呈色および退色挙動については報文により結果が異なる例が散見される。この原因としては多形、測定温度、測定光強度などの不一致が考えられる。本研究では、測定条件を統一した上で SBA 誘導体の PC の挙動を再評価し、機能と結晶構造を対応させた測定結果を得ることを目的とした。評価方法には、単結晶試料の測定が可能な独自の顕微分光装置と非線形速度論モデルを用いた[1)]。本測定装置は温度可変ステージを備えており、PC の呈退色挙動の温度依存性が測定できる。また、可視光強度も調節できるため、これまで定量的な研究例のなかった退色過程における可視光強度依存性についても調査した。キラルな SBA 誘導体についてはラセミ体とエナンチオマーの結晶をそれぞれ測定し、集積構造のわずかな差異に起因する光物性の変化を調べた。測定の結果、SBA 誘導体の PC は顕著な温度依存性を示した。特に、退色に要する時間は 15 °C を下回ると急激に長くなる傾向が見られた。



1) Suzuki, Y. *et al*., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *385*, 112096.

© The Chemical Society of Japan

$FAPbBr_3$ ペロブスカイトナノ結晶における単一光子発生とサイズの相関解明

（関西学院大理工）○藤本 健太郎・五十嵐 比奈・山内 光陽・増尾 貞弘
Elucidation of the relationship between single-photon emission behavior and the size of formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals（*Kwansei Gakuin University*）○Kentaro Fujimoto, Hina Igarashi, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo

Perovskite nanocrystals (PNC) with sizes up to the Bohr diameter exhibit excellent behavior similar to common quantum dots by quantum confinement effect. However, PNC with sizes larger than the Bohr diameter have not been investigated in detail. In this work, we evaluated the correlation between size and emission behavior, especially emission photon statistics, in formamidimium lead bromide perovskite ($FAPbBr_3$) PNC by the single nanocrystal spectroscopy combined with an atomic force microscopy. From the correlation between $g^{(2)}(0)$ and size of PNC (Fig. 1), it was elucidated that the $g^{(2)}(0)$ increased with increasing the size. The single PNC with size smaller than Bohr diameter (7 nm), which the strong quantum confinement effect, showed single-photon emission behavior due to the efficient Auger recombination. In the PNCs with sizes larger than the Bohr diameter, the single PNC gradually exhibited the multiphoton emission with increasing the size. We discuss the correlation between size of PNC and $g^{(2)}(0)$ in detail.
Keywords : perovskite, nanocrystal, quantum dots, single-photon, single molecule detection

サイズがボーア直径程度までのペロブスカイトナノ結晶 (PNC)は、一般的な量子ドットと同様に優れた発光挙動を示す [1)]。しかし、ボーア直径よりも大きいサイズの PNC については詳細に調査されていない。そこで本研究では、原子間力顕微鏡 (AFM) を組合わせた単一分光測定により、formamidinium lead bromide ($FAPbBr_3$)PNC のサイズと発光挙動、特に発光光子統計の相関を評価した。

Fig. 1 には、単一 PNC の光子相関測定から得た $g^{(2)}(0)$と、AFM 測定から得たサイズの相関を示す。量子閉じ込め効果が強く働くボーア直径 (7 nm) 程度までの PNC では、$g^{(2)}(0)$は比較的小さく単一光子発光を示すことがわかる。これは、励起子同士が相互作用する Auger 再結合が高効率に起きていることに基づく。PNC サイズが大きくなるにつれて、量子閉じ込め効果が弱くなるため、$g^{(2)}(0)$が高くなり多光子発光を示す確率が高くなることがわかった。これらのサイズと挙動の相関について、詳細を報告する。

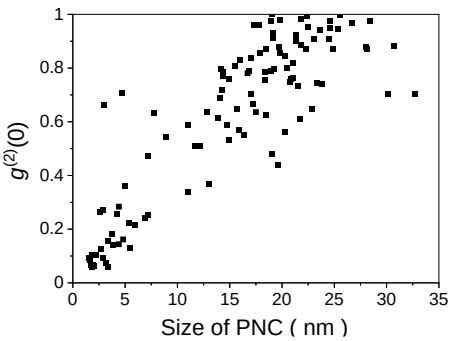


Fig. 1 Correlation between size of PNC and $g^{(2)}(0)$.

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

© The Chemical Society of Japan

円偏光の光圧による液晶微粒子の回転誘起と光化学反応による回転速度制御

(阪大院基礎工)○伴　和輝・南野　貴之・伊都　将司・宮坂　博
Rotational Motion of Single Microparticles of Liquid Crystal Driven by the Photon Pressure of a Circularly Polarized Light and Its Speed Control using Photochromic Reactions (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○ Kazuki Ban, Takayuki Nanno, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka

Photon pressure acts on an object as a reaction to the momentum change of photons due to light scattering, absorption, and refraction. The photon pressure can be used to manipulate micro-objects and its strength and direction can be tuned by controlling photo-responses of the targets. For instance, we have recently reported the control of the photon pressure (absorption force) on a nanoparticle through photochromic reactions and demonstrated micro-reciprocal motion of the nanoparticle.[1] Not only linear motions but also rotational motions of birefringent micro-objects can also be achieved by using photon pressure of a linearly polarized laser. In the present study, we aim to control the rotation of micro-objects by combining photon pressure and photo-chemical reactions.

Azobenzene (AzB) was added to the liquid crystal (LQ) 6CB showing a nematic phase at room temperature, and the mixture was dropped into water and subjected to ultrasonic treatment to obtain the aqueous dispersion of 6CB micro-droplets containing AzB. First, a single LQ droplet was optically trapped with a circularly polarized 1064-nm laser under a polarizing microscope, confirming the rotational motion of the droplet. Next, the photoisomerization of the AzB was induced by UV irradiation and, it was observed that the birefringence of the LQ droplet disappeared by the UV exposure, indicating that the control of torque is possible by the photoisomerization. At the conference, we will discuss the controllable frequency range by this method and the correlation between the number of photo-isomerized molecules and the rotation speed.

Keywords: photon pressure, circularly polarized light, liquid crystal, photoisomerization

光照射された物体には、光の散乱、吸収等による光子の運動量変化の反作用として光圧が作用し、微小物体の操作が実現可能となる。我々はこれまでに、光の進行方向に作用する光圧(吸収力)をフォトクロミック反応により制御することで、直線往復運動を示す光駆動微小システムの構築が可能となることを報告した [1]。本研究では、より高度な光駆動の実現を目指し、円偏光光を複屈折性の物体に照射した場合に生じる偏光の回転方向に沿ったトルク [2]と光化学反応を用いて、微小物質の回転運動の誘起と制御を目的とした。

室温でネマチック相を呈する液晶 6CB にアゾベンゼン(AzB)を添加し、水中に滴下し超音波処理を施すことで AzB を含んだ 6CB マイクロ液滴水分散液を得た。まず、AzB の光異性化誘起前の単一液晶液滴を円偏光の近赤外レーザーで偏光顕微鏡下に捕捉し、回転運動を確認した。その後、UV 照射により AzB の光異性化を誘起し、液晶液滴の複屈折性が光照射によって消失することを観測し、光異性化によりトルク制御が可能であることを示した。講演では，制御可能な周波数帯域や反応分子数と回転速度の相関などに関して議論する。

References

[1] S. Ito, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 2659-2664.
[2] S. Juodkazis, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 3627-3629.

© The Chemical Society of Japan

ペロブスカイトナノプレートレットの発光特性 -単一レベルでのハロゲン交換の影響評価-

（関西学院大院理工）○在本 有伽・山内 光陽・増尾 貞弘

Emission behavior of perovskite nanoplatelets -Evaluation of the effect of halide exchange reaction on the emission behavior at the single dot level-

(*Kwansei Gakuin University*) ○Yuka Arimoto, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo

Recently, perovskite nanocrystals have been intensively studied. However, optical properties of platelet-shaped perovskite nanocrystals (NPLs) have not been fully understood. So far, we investigated the emission behavior of NPLs at the single dot level. However, it is difficult to measure the emission behavior of NPLs because of low emission quantum yield and photodurability caused by surface defects. In this work, we aimed to evaluate the effect of halide exchange reaction on the emission behavior of NPLs at the single dot level.

NPLs synthesized by hot injection had average lateral dimensions of 14.8 × 22.7 nm^2 and thickness of 4~5unit cells (Fig.1a). The emission intensity increased by halide exchange reaction using dibromomethane and UV irradiation. Thus, the emission behavior of the NPLs could be evaluated at the single level (Fig.1b) and we revealed that the single NPLs exhibited single-photon emission behavior (Fig.1c).

Keywords : Perovskite; Nanoplatelet; Single Photon; Quantum Dot; Photon Antibunching

近年、ペロブスカイトナノ結晶は盛んに研究されているが、プレートレット形状(NPLs)の研究例は少ない。これまで我々は、単一 NPLs の発光挙動測定を検討してきた。しかしながら、NPLs は表面欠陥の影響を強く受け、発光強度が低く、光耐久性も低いため、単一レベルでの発光挙動測定は困難であった。そこで本研究では、ハロゲン交換反応により NPLs の表面欠陥を減少させ、その影響を単一レベルで評価することを目的とした。

ホットインジェクション法により合成した NPLs は 14.8×22.7 nm^2 で、厚さは 4~5 層であることがわかった(Fig.1a)。合成した NPLs のヘキサン溶液にジブロモメタンを加え、UV 照射によりハロゲン交換反応を誘起すると、発光強度が増加することを確認した。この NPLs について単一分光測定を行うと、発光挙動を測定することができた(Fig.1b)。これより、合成したサイズの NPLs は単一光子発生挙動を示すことがわかった(Fig.1c)。今後はサイズの大きい NPLs を合成し、サイズと発光挙動の相関について検討していく。

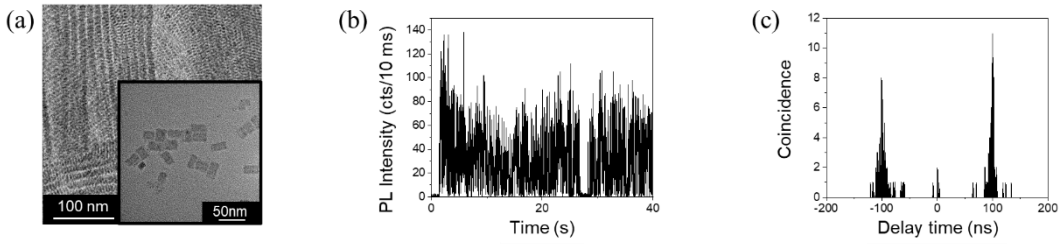


Fig. 1 (a) TEM image of NPLs at high concentration. Insert: TEM image at low concentration. (b) Time trace of emission intensity of a single NPL. (c) Photon correlation histogram of the single NPL.

© The Chemical Society of Japan

アップコンバージョンナノ粒子を局所励起源とした有機固体中励起エネルギー移動の超解像計測

（阪大院基礎工[1]・大阪市大院工[2]・リール大[3]）○蔭山 浩崇[1]・伊都 将司[1]・五月女 光[1]・北川 大地[2]・小畠 誠也[2]・Bouchet , Aude[3]・Sliwa, Michel[3]・宮坂 博[1]

Super-Resolved Measurement of Excitation Energy Transfer in Organic Solids by Using Upconversion Nanoparticles as Local Excitation Sources ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka City University,* [3]*Graduate School of Engineering, Lille University*) ○Hirotaka Kageyama,[1] Syoji Ito,[1] Hikaru Sotome,[1] Daichi Kitagawa,[2] Seiya Kobatake,[2] Aude Bouchet,[3] Michel Sliwa,[3] Hiroshi Miyasaka[1]

Excitation energy transfer (EET) is one of the important processes regulating the efficiency of photon-energy conversion in various mesoscopic functional systems. As such, the rate of the EET in many systems has been directly investigated by using time-resolved detection methods. Actual molecular aggregates, however, generally shows position-dependent EET rate and length because of the inhomogeneous nature in the intermolecular distance and rational orientation between neighboring molecules. Owing to the diffraction-limited resolution of optical detection, it is rather difficult to directly measure the spatial diffusion of the EET and correlate the results with the shape, internal molecular arrangement, and electronic state of molecular aggregates.

In the present study, we aimed to directly detect the distance and direction of EET in π-conjugated solids by using upconversion nanoparticles as an excitation source. Using localization technique with 2D gauss fitting, the excitation position in a conjugated solid and diffusion length of the excitation energy were directly determined with at a nanometer accuracy.
Keywords : Excitation energy transfer; Upconversion nanoparticles

励起エネルギー移動は、多くの光エネルギー変換系の効率を決定する重要な過程の一つであり、種々の分子系を対象とした時間分解測定から励起移動速度が報告されている。しかし現実の分子集合体においては、分子間距離や相対的配向が場所ごとに異なる場合も多く、励起移動距離をナノ空間で直接測定し、集合体形状や内部構造・電子状態との相関に関する情報を取得することは一般には困難な課題である。このような励起移動の空間スケールに関する詳細な知見は、高い効率を持つメゾスコピックシステムの合理的設計指針の構築にも重要な知見である。そこで本研究では、励起移動の始点と終点を高い（< 10 nm）空間分解能で測定可能な測定系の構築を目的とした。

集光レーザー光による励起スポットはせいぜい 200 nm 程度であり、数十 nm 程度以下と予想される励起移動の始点を決定するには分解能が不足している。そこで励起移動の始点をナノ精度で決定するために、アップコンバージョン発光を示すナノ粒子（UC ナノ粒子）を局所励起源として用いた。UC ナノ粒子を共役化合物固体中に分散させ、近赤外光照射によって UC ナノ粒子のみを選択的に励起し、この UC ナノ粒子の発光スポットをローカリゼーション法で解析し励起位置をナノ精度で決定した。単一ナノ粒子の発光スペクトルより UC ナノ粒子から周囲の共役個体への励起移動を確認するとともに、発光スポットの解析から励起移動の空間的広がりを評価した。

© The Chemical Society of Japan

単一 CdSe 量子ドットーペリレンビスイミド間のエネルギー移動

（関西学院大理工）○吉岡 美結・山内 光陽・増尾 貞弘

Energy transfer in a single CdSe quantum dot – perylene bisimide system

(*Kwansei Gakuin University*) ○Miyu Yoshioka, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo

To realize the efficient use of generated excitons in various systems, we have investigated the energy transfer (ET) between multiple excitons in a single CdSe quantum dot (QD) and dye molecules adsorbed on the QD. However, multiple excitons are decayed nonradiatively by the Auger recombination (AR) before the ET. In this work, we synthesized perylene bisimide derivative (PBI, Fig.1a) as an accepter to achieve the fast ET[1]. Using a QD-PBI linkage-system, we investigated the ET from the QD to PBI in solution and at the single nanocrystal level.

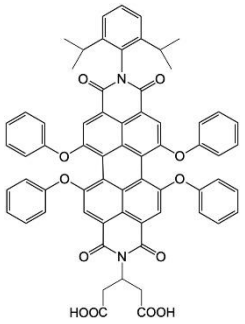
When single QD-PBI was measured, PBI emitted at the initial part of the measurement as shown in Fig.1(b). After PBI was photobleached, QD emission emerged (Fig.1b). We discuss the ET in the details based on the single nanocrystal spectroscopy.

Keywords : Perylene bisimide; Nanocrystal; Quantum dot; Energy transfer; Single molecule

我々は励起子の有効活用を目的とし，CdSe 量子ドット(QD)に生成する複数の励起子から，複数の有機色素へのエネルギー移動(ET)を検討してきている。しかし，ET より速く複数励起子間でオージェ再結合(AR)が起こり，励起子が失活してしまう。そこで本研究では, 速い ET を実現するため, アクセプター分子としてペリレンビスイミド誘導体(PBI，Fig.1a)を合成した [1]。PBI を QD に結合させ(QD-PBI)，溶液中，および単一レベルで発光挙動を測定することで，QD から PBI への ET を詳細に評価した。

溶液中において QD-PBI の発光挙動を測定すると，QD の発光強度が短寿命化を伴い減少し，PBI の発光が観測された。これより，QD から PBI への ET が起こることがわかった。さらに，顕微鏡下において単一 QD-PBI を測定すると，測定開始時には PBI の発光が観測され，PBI 光退色後は QD の発光増加が見られた（Fig.1b)。これらの結果より，単一レベルで ET を観測可能であることもわかった。詳細な測定結果について報告する。

(a)



(b)

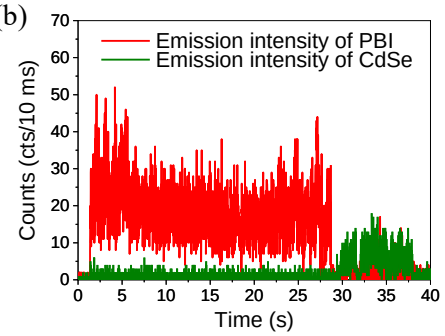


Fig.1(a) Chemical structure of PBI. (b) Time traces of emission intensity obtained from a single QD-PBI.

1) T. Ren, P. K. Mandal, W. Erker, Z. Liu, Y. Avlasevich, L. Puhl, K. Müllen, and T. Basche, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17242–17243

© The Chemical Society of Japan

共役分子固体の単一ナノ粒子発光特性：置換基依存性

（阪大院基礎工）○射手矢つきみ・蔭山浩崇・伊都将司・五月女 光・宮坂 博
Emission Behavior of Single Nnanoparticles of Conjugated Compounds: Dependence on Substituent Group (*Osaka University*) ○Tsukimi Iteya, Hirotaka Kageyama, Syoji Ito, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka

Nanoparticles of some perylenediimide (PDI) derivatives with a size of 100-200 nm show photon antibunching as a nanoparticle. This behavior suggests that long-range excitation energy transfer could lead to the effective quenching due to the excitation annihilation. Elucidation of the mechanism of the efficient energy transfer can provide rational principles for the design of functional organic nanosystems. With this aim in the present study, we have investigated emission properties and spectra of the colloidal solution and single particles for several PDI derivatives shown in Fig. 1. Aqueous colloid of the DMPDI(2,6) nanoparticles showed a steady-state absorption spectrum with a similar shape but red-shifted peaks with respect to its monomer solution. While the absorption spectra of DMPDI(3,5) and DIPDI nanoparticles showed two peaks split into blue and red wavelength regions, suggesting that the intermolecular interactions in the nanoparticles are different between DMPDI(2,6) and DMPDI(3,5)/DIPDI. Although the average fluorescence lifetimes of the nanoparticles were almost similar (0.3-0.8 ns), the SS emission spectra showed that the fluorescence quenching of DIPDI was more remarkable than that of the two DMPDIs, suggesting ultrafast quenching in DIPDI. At the conference, the ET of each nanoparticle will be discussed based on the measurements of ensemble and single nanoparticles.
Keywords : Single nanoparticle; excitation energy transfer; perylenediimide derivatives

ペリレンジイミド(PDI)誘導体のナノ粒子には, 100~200 nm 程度の粒径においても発光挙動として光アンチバンチングを示すものが存在し, 長距離の励起移動による励起子消滅が効果的に進行することを示唆する。この長距離励起移動の機構解明は有機単一光子発生源や蛍光スイッチングナノ粒子などの合理的設計に対して有用な知見を与える。そこで本研究では，図 1 に示す PDI 誘導体ナノ粒子の集団系および単一粒子の発光特性・スペクトルを計測し, 特に分子間距離を決める置換基に関する依存性について評価した。DMPDI(2,6)ナノ粒子の水分散溶液は, 形状はモノマー様で長波長側にシフトした定常吸収スペクトルを示した。一方 DMPDI(3,5)および DIPDI ナノ粒子は，ピークの長波長および短波長側への分離がみられ，粒子中の分子間相互作用が，DMPDI(2,6)と，DMPDI(3,5)および DIPDI では異なることが示唆された。これらの平均蛍光寿命は 0.3～0.8 ns とほぼ類似の値を示したが，定常発光スペクトルからは，DIPDI の消光が 2 種の DMPDI に比して顕著であり，DIPDI 中の超高速な消光を示唆する。講演では，単一ナノ粒子のアンチバンチング，発光スペクトル，発光寿命測定の結果も合わせて示し，各ナノ粒子の励起移動過程に関して議論する。



図 1 各ペリレンジイミド誘導体の構造.

© The Chemical Society of Japan

アゾベンゼンをモニターとした量子ドットと有機分子間のエネルギー移動

（関西学院大理工）〇新稲 友紀奈・山内 光陽・増尾 貞弘
Energy Transfer between Quantum Dots and Organic molecule monitored photoisomerization of Azobenzene (*Kwansei Gakuin University*) 〇Yukina Niine, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo

Quantum dots (QDs) possess high photodurability and wide absorption range compared to organic molecules. Furthermore, QDs can act as singlet and triplet donors of the energy transfer. Therefore, by utilizing QDs as light absorbers and subsequent energy transfer from QDs to organic molecules, we can expect effective use of light energy. In this work, to investigate the energy transfer from QDs excited by multiphoton excitation, photoisomerization of azobenzene adsorbed on ZnSe QDs was considered. The formation of azobenzene adsorbed-ZnSe QD system (ZnSe-Azo) was confirmed by the absorption spectrum. From decrease in emission intensity of ZnSe QD, the energy transfer from ZnSe QD to azobenzene was suggested. Also, upon UV irradiation at 365 nm, the photoisomerization of azobenzene from trans- to cis-isomer was confirmed. We discuss the photoisomerization of azobenzene by energy transfer from excited QDs due to the multiphoton excitation.
Keywords : Quantum dots, Azobenzene, Energy transfer, Photoisomerization

半導体量子ドット(QD)は、有機分子と比べ光耐久性が高く、吸収波長域が広いという特徴を持つ。また、QD は励起一重項、及び三重項ドナーとして働くことができる。そのため、QD を光吸収体として用い、有機分子にエネルギー移動させることによって、高効率な光エネルギーの有効活用が期待される。本研究では、QD の多光子励起によるエネルギー移動を検討するため、ZnSe QD に吸着させたアゾベンゼンの光異性化を検討した。吸収スペクトルより ZnSe とアゾベンゼンの吸着を確認でき(Fig.1a)、ZnSe-Azo の発光スペクトルの消光により、ZnSe からアゾベンゼンへのエネルギー移動が確認された。また、ZnSe-Azo に UV 光(365 nm)を照射するとアゾベンゼンの光異性化が見られた(Fig.1b)。長波長のレーザー光を用い、QD の多光子励起によるエネルギー移動を用いたアゾベンゼンの光異性化について、詳細を報告する。

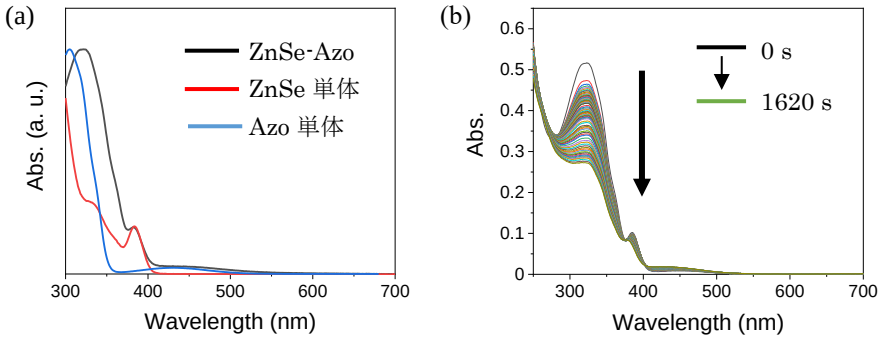


Fig.1 (a) Absorption spectra of ZnSe-Azo (black), ZnSe (red) and Azobenzene (blue). (b) The change of Absorption spectra of ZnSe-Azo upon UV irradiation at 365 nm.

© The Chemical Society of Japan

内包分子の誘導放出を利用した微粒子の光圧操作

（阪大院基礎工）○溝口 貴斗・森 真人・岡本 俊介・伊都 将司・五月女 光・宮坂 博

Optical Manipulation of Microparticles using Photon Pressure due to Stimulated Emission of Dye Molecules

(*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Takato Mizoguchi, Masato Mori, Shunsuke Okamoto, Syoji Ito, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka

A photo-irradiated particle experiences mechanical pressure originating from the momentum change of photons. Photon pressure can be classified into scattering, absorption, and gradient forces. The scattering and absorption leads to the movement of the particle toward the direction of light propagation, while the gradient force is in proportion with spatial gradient of light intensity and it traps a particle at the focal point of a laser beam under the condition that the refractive index of the particle is larger than the surrounding medium. As a result of these three kinds of photon pressures, small particles are under the controlled manipulation.

Recently, we have demonstrated the micromechanical motion of small particles by switching the absorption force through the change of resonance (photo-absorption) conditions using the photochemical reaction. Although the absorption force generally acts toward light propagation, a negative absorption force can be expected when molecules in a particle exhibit stimulated emission by the trapping laser. In this study, we aimed to detect this negative photon pressure. A PMMA microparticle containing Styryl 9M dyes was optically trapped in solution with a near-infrared pulsed laser. The particle was photoexcited with visible pulses to produce excited states of the dyes, and the stimulated emission was induced by the trapping pulses. From the comparison of the motion between the presence and absence of the visible excitation light for the dye, we quantitatively investigated the effect of the stimulated emission for the particle under the trapping.

Keywords : Photon Pressure; Laser Trapping; Optical Manipulation; Stimulated Emission

微粒子に光を照射すると、光子の運動量変化に起因する光圧が作用する。光圧は、散乱力、吸収力、勾配力からなり、散乱力と吸収力は微粒子を光の進行方向に押す力として作用する。一方、勾配力は粒子の屈折率が周囲媒体より大きい場合には、焦点付近に留める力としてはたらく。これらの 3 種の光圧のバランスを制御することで微小物質の捕捉や輸送が可能となる。近年我々は、光捕捉された微粒子の共鳴吸収を光化学反応によって変調し、主に吸収力をスイッチングすることで微小機械運動を実現した。吸収力は光の進行方向に作用するが、誘導放出により負の吸収力の発生が期待できる。本研究では、この「負の光圧」の検出および光操作を目的とし、近赤外域に誘導放出を示す色素（Styryl 9M）を対象に、これを内包した PMMA 微粒子を集光近赤外パルスにより室温液中で光捕捉し、可視域の励起パルスによって色素の励起状態を生成し、捕捉光により誘導放出を誘起した。光捕捉された微粒子の光の進行方向と逆方向への移動距離を非点収差イメージング法などにより測定し、微粒子に作用する光圧の変化を定量的に見積もった。

© The Chemical Society of Japan

数百 eV の電子によるアモルファス氷と多結晶氷のスパッタリング

（九大院総理工）○藪下 彰啓・酒本 光一郎・原田 明
Sputtering of amorphous and polycrystalline ice by electrons with energies of a few hundred eV (*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*) ○ Akihiro Yabushita, Koichiro Sakemoto, Akira Harata

Electron irradiation of ice surfaces is an ubiquitous process in the outer Solar System for satellites and comets. Therefore, sputtering of water ice by electrons has been studied by some groups.[1-3] However, there are few studies on the effects of ice structure and temperature on water desorption. In this study, we have studied the sputtering of water ice by electrons with energies of 200 eV at 8-80 K through reflection absorption infrared spectroscopy using a Fourier-transform infrared spectrometer. Amorphous and polycrystalline water ice films were prepared to investigated the effects of the structure and the temperature of water ice films on the water loss rates from these two ice films by electron irradiation. We will present these results.
Keywords : Water Ice; Electron Irradiation; Sputtering; Desorption; Reflection Absorption Infrared Spectroscopy

氷表面への電子照射は、外太陽系において衛星や彗星の至るところで起きている過程である。そのためこれまでに氷へ電子線を照射することによる水脱離の研究がいくつか行われている。[1-3] しかしながら、氷の構造や温度が水脱離に及ぼす影響についてはあまり研究例がない。本研究では、8~80 K の氷に 200 eV の電子を照射して引き起こされるスパッタリングについて、フーリエ変換赤外分光光度計を用いた赤外反射吸収分光法によって研究を行った。Figure 1 に示すように、電子の照射時間とともにアモルファス氷の量がスパッタリングにより減少することが確認された。ポスターでは、アモルファス氷と多結晶氷薄膜を用いて、氷の構造が電子照射による水の脱離に及ぼす影響、並びに氷の温度が及ぼす影響について調べた結果について報告する。

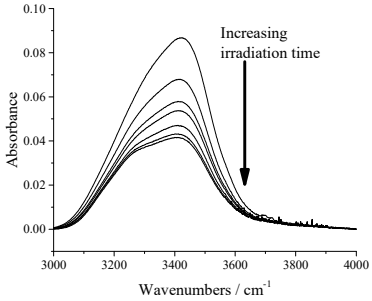


Figure 1 Reflection-absorption infrared spectra showing the O–H stretching band of amorphous solid water as a function of increasing irradiation time with 200 eV electrons. The irradiation times are 0, 10, 20, 30, 60, 90, and 120 min.

1) J. D. Thrower, A. G. M. Abdulgalil, M. P. Collings, M. R. S. McCoustra, D. J. Burke, W. A. Brown, A. Dawes, P. J. Holtom, P. Kendall, N. J. Mason, F. Jamme, H. J. Fraser, F. J. M. Rutten, *J. Vac. Sci. Technol.* **2010**, *28*, 799. 2) R. M. Meier, M. J. Loeffler, *Surf. Sci.* **2020**, *691*, 121509. 3) A. G. M. Abdulgalil, A. Rosu-Finsen, D. Marchione, J. D. Thrower, M. P. Collings, M. R. S. McCoustra, *ACS Earth Space Chem.* **2017**, *1*, 209.

© The Chemical Society of Japan

Academic Program [Poster] | 08. Catalysts and Catalysis | Poster

[P2-3am] 08. Catalysts and Catalysis

Fri. Mar 25, 2022 9:40 AM - 11:10 AM P2 (Online Meeting)

[P2-3am-01] Borylation of sp^3 C-N bonds by supported Au catalysts

○Hidenori Nishio[1], Kaoru Imoto[1], Hiroki Miura[1,2,3], Tetsuya Shishido[1,2,3] (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, 3. ESICB Kyoto University)

[P2-3am-02] Immobilization of Mixed-Ligand Chiral Rhodium(II) Complex for Asymmetric Intramolecular C-H Insertion Reactions

○Koji Tsubowa Tsubowa[1], Hitomi Sato[1] (1. Hokkaido University of Science)

[P2-3am-03] Synthesis of carbon-based solid acid catalysts by solution plasma process

○Soichiro Ando[1], Yuka Hiratouge[1], Riku Sawada[1], Takahiro Ishizaki[1] (1. Shibaura institute of technology)

[P2-3am-04] Synthesis of MnOx-CeO2 nanomaterials with oxygen storage activity at low-temperature by dealloying- oxidation method

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

[P2-3am-05] Temperature and Pressure Effects on Hydrothermal Oxidative Decomposition of 1,4-Dioxane with Cu-Ni, Cu-Mo, and Cu-Rh catalysts

○Rikuro Koga[1], Noritsugu Kometani[1] (1. Osaka City University)

[P2-3am-06] Electrochemical CO_2 multielectron reduction reaction using oxyhydrides

○Issei Yamamoto[1], Shunta Nishioka[1], Tomoki Kanazawa[2], Shunsuke Nozawa[2], Daichi Kato[3], Hiroshi Kageyama[3], Kazuhiko Maeda[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. High Energy Accelerator Research Organization, 3. Kyoto University)

[P2-3am-07] Development of a Quantitative Method for Determining Surface Area of Titanium Oxide Based on Adsorption of Organic Molecules

○Lei SHANG[1], Kenji HARA[1], Akimitsu ISHIHARA[2] (1. Tokyo Univ. of Technology, 2. Yokohama National Univ.)

[P2-3am-08] Relationship between adhesion of electroless plating film and chemical state of Pd nanoparticles on ABS substrate immobilized by radiation irradiation method

○Naoto Uegaki[1], Satoshi Seino[1], Yuji Ohkubo[1], Takashi Nakagawa[1] (1. Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.)

[P2-3am-09] Fabrication and water purification of $BiFeO_3$-based magnetic photocatalyst

○Kosaku Kawata[1], Morio Nagata[1] (1. Tokyo University of Science)

[P2-3am-10] Complete decomposition of VOCs over Cu-supported WO_3 photocatalyst: Effects of a physical mixing of TiO_2 on the photocatalysis

○Kosuke Imai[1], Shinya Higashimoto[1] (1. Osaka institute of technology)

[P2-3am-11] Synthesis of visible-light-sensitive photocatalyst of titanium dioxide embedded gold and silver nanoparticles and its properties

©The Chemical Society of Japan

○Suguru Higashida[1], Shotaro Yoshida[1], Kiseki Yamamoto[1], Tsuyoshi Akiyama[2] （1. Osaka Pref. Univ. College of Tech., 2. The Univ. of Shiga Pref.）

[P2-3am-12] Photocatalytic nitrate generation from water and air on titanium dioxide photocatalysts with surface oxygen vacancies

○Kiki Lavin[1], Yasuhiro SHIRAISHI[1], Takayuki HIRAI[1] （1. Osaka University）

[P2-3am-13] Effect of urea on the photocatalytic generation of hydrogen peroxide on resorcinol-formaldehyde resins

○Masahiro Jio[1], Yasuhiro SHIRAISHI[1], Takayuki HIRAI[1] （1. Osaka University）

[P2-3am-14] Photocatalytic nitrate-to-ammonia conversion on iron oxyhydroxides

○Shotaro Akiyama[1,2], Yasuhiro SHIRAISHI[1,2], Takayuki HIRAI[1,2] （1. Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science）

[P2-3am-15] Improvement of Photocatalytic Activity for CO_2 Reduction by Chromium Compound Coating of Ga_2O_3 Photocatalyst with Ag Cocatalyst Loaded by Ultrasonic Reduction Method

○Masamu Nishimoto[1], Kentaro Teramura[2], Tsunehiro Tanaka[2] （1. Sumitomo Metal Mining Co., Ltd, 2. Kyoto Univ.）

[P2-3am-16] Additional effects of an Os(II)-complex photosensitizer on photocatalysis of a hybrid consisting a Ru(II)-Re(I) complex and C_3N_4

○toshiya tanaka[1], Osamu Ishitani[1] （1. tokyo Institute of technology）

[P2-3am-17] Photocatalytic reduction of CO_2 by Ag-loaded hydrotalcite

○Kohei Watanabe[1], Yoshiumi Kohno[1], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1] （1. Shizuoka University）

[P2-3am-18] Development of cocatalysts effectively improving the hydrogen production activity of $SrTaO_2N$

○Takehiro Otsuki[1], Takashi Hisatomi[2,3], Kazunari Domen[2] （1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University, 3. PRESTO, Japan Science and Technology Agency）

[P2-3am-19] Photocatalytic hydrogen production by dye-multilayered niobate nanoparticles in the presence of polyoxometalate electron mediator

○Nobutaka YOSHIMURA[1], Masaki YOSHIDA[2], Osamu TOMITA[3], Ryu ABE[3], Atsushi KOBAYASHI[2] （1. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, 2. Faculty of Science, Hokkaido University, 3. Faculty of Engineering, Kyoto University）

[P2-3am-20] Synthesis of $ZnGeN_2$:ZnO solid solution by vacuum sealing method and application to photocatalytic reaction

○Shintaro Abe[1], Natsutogi Iwasa[2], Takashi Hisatomi[3,4], Kazunari Domen[3] （1. Faculty of Engineering, Shinshu University, 2. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 3. Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 4. PRESTO, Japan Science and Technology Agency ）

[P2-3am-21] Study on synthesis and photocatalytic activity of $LaTiO_2N$ prepared from layered oxides

○Kiho Kashiwagi[1], Takashi Hisatomi[2,3], Kazunari Domen[2] （1. Faculty of Engineering, Shinshu University , 2. Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 3. PRESTO, Japan Science and Technology Agency）

©The Chemical Society of Japan

[P2-3am-22] Layered Oxyiodide Photocatalysts for Visible-light Water Splitting Having Band Gaps Narrowed by Specific Interaction between Iodide and Perovskite Layers.

○Kanta Ogawa[1], Hajime Suzuki[1], Osamu Tomita[1], Ryu Abe[1] （1. Kyoto University）

[P2-3am-23] Investigation on the synthesis of $BaTaO_2N$ fine particles via pulverization and their hydrogen evolution activity

○Kodai Aruga[1], Junie John Magdadaro Vequizo[2], Takashi Hisatomi[2,3], Kazunari Domen[2] （1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 3. PRESTO, Japan Science and Technology Agency ）

[P2-3am-24] Photoreforming of highly active CdS photocatalyst via MOF precursor

○Sora Kamata[1] （1. Tokyo University of Science ）

[P2-3am-25] Effect of sacrificial agent in the photodeposition of Pt cocatalyst on TiO_2

○Ayako Inaguma[1] （1. Tokyo University of Science）

[P2-3am-26] Development of metal hexacyanoferrate cocatalysts for boosting oxidation of redox mediators in Z-scheme photocatalytic water splitting

○Hikaru Matsuoka[1], Hajime Suzuki[1], Ryota Sakamoto[1], Osamu Tomita[1], Ryu Abe[1] （1. Kyoto University）

©The Chemical Society of Japan

担持 Au 触媒による sp^3 C–N 結合のボリル化

（東京都立大学[1]・水素エネルギー社会構築推進研究センター[2]・京大 ESICB[3]）
○西尾 英倫[1]・井元 郁[1]・三浦 大樹[1,2,3]・宍戸 哲也[1,2,3]
Borylation of sp^3 C–N bonds by supported Au catalysts ([1]*Tokyo Metropolitan University*, [2]*Research Center for Hydrogen Energy-based Society*, [3] *ESICB Kyoto University*) ○Hidenori Nishio,[1] Kaoru Imoto,[1] Hiroki Miura,[1,2,3] Tetsuya Shishido,[1,2,3,4]

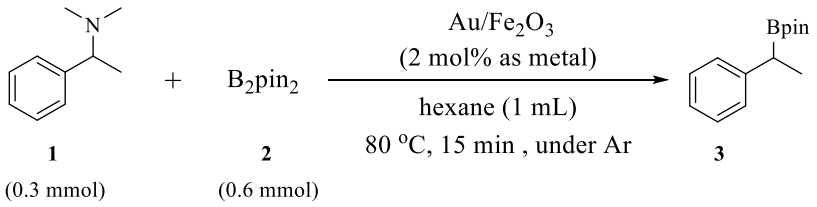
We reported that efficient borylation of sp^3 C–O bonds by supported Au catalysts gave organoboron compounds which were widely used in the field of organic synthesis and medicinal chemistry[1]. On the other hand, sp^3 C–N bond is more difficult to activate than sp^3 C–O bond. In this study, mechanistic investigation on sp^3 C–O bonds borylation was carried out to improve the catalytic activity of supported Au catalysts, and we found that supported Au catalysts showed high activity for borylation of sp^3 C–N bonds without preactivation of amino groups.

The reaction of *N*,*N*-dimethyl-1-phenylethylamine (**1**) and bis(pinacolato)diboron (**2**) in hexane proceeded on Fe_2O_3-supported Au catalysts to obtain the corresponding benzyl boronate (**3**) in 82% yield. Au/Fe_2O_3 catalyst showed high activity for borylation of various benzyl and allyl- amines.

Keywords：Supported Au Catalysts, Borylation, C-N bond activation

我々は担持金触媒が sp^3 C–O 結合のボリル化に高い活性を示し、合成中間等として幅広く用いられる有機ホウ素化合物を高収率で与えることを明らかにしている。[1] 一方、sp^3 C–N 結合は sp^3 C–O 結合よりも活性化が困難とされ、その効率的な変換のためにはアンモニウム塩やジアゾニウム塩などの反応性の高い窒素官能基を有する化合物を用いる必要がある。本研究では、sp^3 C–O 結合のボリル化の反応機構解析をもとに、担持金触媒の高活性化を検討した結果、ベンジルアミン中の sp^3 C–N 結合ボリル化が、アミノ基の活性化を必要とせずに効率的に進行する触媒系の開発に成功した。

N, *N*-Dimethyl-1-phenylethylamine (**1**)と bis(pinacolato)diboron (**2**)の反応を hexane 中にて検討したところ、Fe_2O_3 担持 Au 触媒存在下で効率的に反応が進行し、目的のベンジルボロネート (**3**)が収率 82%で得られた(Scheme 1)。さらに基質適用範囲の検討を行ったところ、Au/Fe_2O_3 触媒が種々のベンジルアミンおよびアリルアミンのボリル化に対して高い活性を示すことがわかった。



Scheme 1. Borylation of N,N-dimethyl-benzylamine by Au/Fe_2O_3.

1) H. Miura, Y. Hachiya, H. Nishio, Y. Fukuta, T. Toyomasu, K. Kobayashi, Y. Masaki, T. Shishido, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 758–766.

© The Chemical Society of Japan

混合配位子 Rh(II)錯体の固定化と分子内不斉 C–H 挿入反応への応用

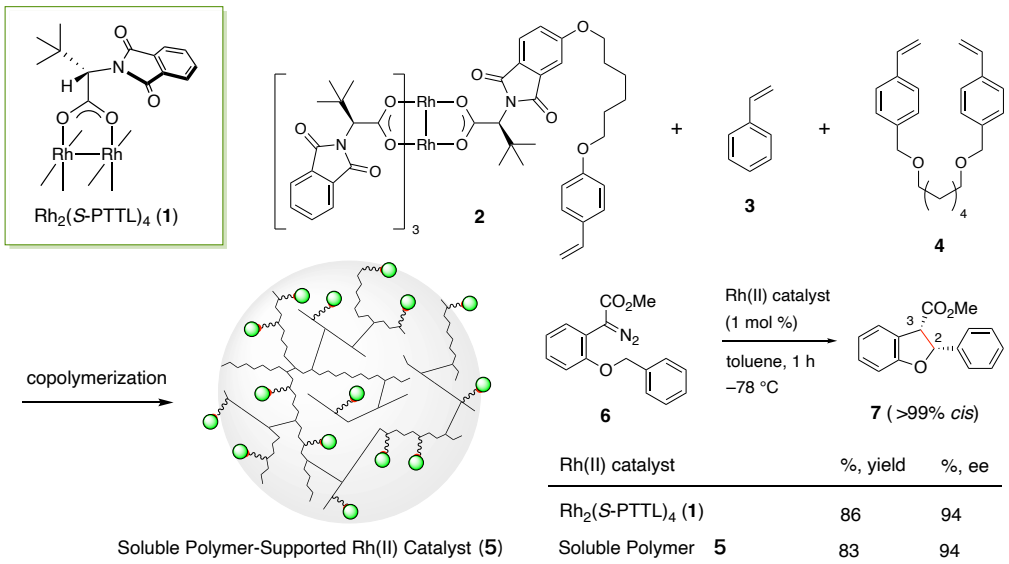
（北科大薬）○坪和 幸司・佐藤 飛美

Immobilization of Mixed-Ligand Chiral Rhodium(II) Complex for Asymmetric Intramolecular C–H Insertion Reactions (*Hokkaido University of Science*) ○Koji Tsubowa, Hitomi Sato

The potential benefits of polymer-supported catalysts include facilitation of catalyst separation from products and simplification of catalyst recycling. A highly effective immobilization of Rh_2(*S*-PTTL)$_4$ (**1**) has been achieved by copolymerization of dirhodium(II) complex-containing monomer **2** with styrene (**3**) and flexible cross-linker **4**. The soluble polymer-supported complex **5** was examined for its catalytic performance in enantioselective C–H insertion of aryldiazoacetate **6**. The reaction with the use of 1 mol % of the catalyst **5** proceeded at –78 °C to afford *cis*-dihydrobenzofuran **7** as a sole product in similar high yield and asymmetric induction as those found with Rh_2(*S*-PTTL)$_4$ (**1**). This result indicates that the present method of immobilization using mixed-ligand chiral Rh(II) complex **2** produced very little effect on the chiral environment around the immobilized catalyst.

Keywords : Rhodium(II) Complexes, Polymer-Supported Catalysts, Asymmetric Catalyst

遷移金属錯体の高分子担体への固定化は、触媒の簡便な回収・再利用を可能とする。Rh_2(*S*-PTTL)$_4$ (**1**)の 4 つの架橋配位子のうち、一つだけを修飾した単量体 Rh(II)錯体 **2** を合成し、スチレン(**3**)および架橋剤 **4** との共重合に付したところ、架橋構造を有するにも関わらず、各種有機溶媒に可溶な高分子錯体 **5** が得られた。本錯体をアリールジアゾアセタート **6** の分子内 C–H 挿入反応に適用したところ、固定化触媒としては異例の–78°C 下で反応が進行し、完璧なシス選択性および Rh_2(*S*-PTTL)$_4$ (**1**)と同等の不斉収率で 2,3-ジヒドロベンゾフラン **7** が得られた。この結果は、混合配位子 Rh(II)錯体 **2** を用いる固定化が不斉反応場にほとんど影響を与えないことを示している。



Rh(II) catalyst	%, yield	%, ee
Rh_2(*S*-PTTL)$_4$ (**1**)	86	94
Soluble Polymer **5**	83	94

© The Chemical Society of Japan

ソリューションプラズマプロセスによるカーボン系固体酸触媒の合成

（芝浦工大[1]）○安藤 総一郎[1]・平峠 由佳[1]・澤田 陸[1]・石﨑 貴裕[1]
Synthesis of carbon-based solid acid catalysts by solution plasma process ([1]*Graduate School of Engineering, Shibaura institute of technology*) ○Soichiro Ando[1], Yuka Hiratouge[1], Riku Sawada[1], Takahiro Ishizaki[1]

Cellulose which is the main component of plants grown by absorbing carbon dioxide through photosynthesis is carbon neutral and has attracted attention as a renewable resource that exists abundantly in nature. Research on the efficient conversion of cellulose into useful chemical materials has been actively conducted. Glucose and lactic acid, that are a raw material for ethanol and biodegradable plastics, respectively, are useful conversion targets of cellulose. Carbon-based solid acid catalysts with sulfonic groups have been reported to show highly catalytic activity in the conversion of cellulose under hydrothermal conditions[1)]. However, there are some issues on the introduction of sulfonic groups into carbon materials such as the use of concentrated sulfuric acid, which has a high environmental impact and is dangerous, and the long reaction time. In this study, we aimed synthesize carbon-based solid acid catalysts with sulfonic groups using ammonium thiosulfate and dilute sulfuric acid by a solution plasma process having advantage such as low environmental impact and short reaction time. The carbon-based solid acid catalysts synthesized in this study were used for the thermal hydrolysis of cellulose and their catalytic performances were evaluated. The results showed that the introduction of sulfonic groups to the carbons by the solution plasma process improved the yield of lactic acid.
Keywords : Solution Plasma; Solid Acid Catalyst; Carbon Catalyst; Sulfonic Solid Acid; Hydrolysis of cellulose

光合成により二酸化炭素を吸収して成長する植物の主成分であるセルロースはカーボンニュートラルであり、自然界に豊富に存在する再生可能な資源として注目されている。このセルロースを有用な化学原料に効率よく変換する研究が盛んに行われている。セルロースの有用な変換先として、エタノールの原料であるグルコースや生分解性プラスチックの原料である乳酸が存在する。また、セルロースの変換にスルホン基を導入したカーボン系固体酸触媒が水熱条件下で高い触媒活性を示すことが報告されている[1)]。しかし、カーボン材料へのスルホン基の導入には、環境負荷が高く危険な濃硫酸を使用する点や反応時間が長い問題がある。本研究では、チオ硫酸アンモニウムと希硫酸を用い、低環境負荷かつ短時間のソリューションプラズマプロセスでスルホン基を導入したカーボン系固体酸触媒を合成した。

本研究で合成したカーボン系固体酸触媒を用いてセルロースの熱加水分解を行い、触媒性能を評価した。ソリューションプラズマ処理によるスルホン基の導入により、乳酸の収率が向上することが明らかとなった。

1) Hydrolysis of cellulose using solid acid catalysts has been reported. A. Onda, et al, *Green Chem*. **2008**, 10, 1033-1037.

© The Chemical Society of Japan

脱合金酸化法を用いたマンガン含有酸化セリウムナノ材料の作製と低温酸素吸蔵活性評価

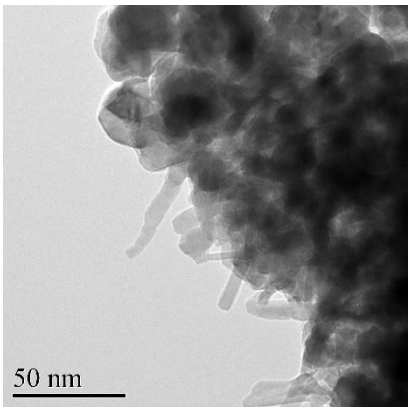
（信州大院総理工）○小池　遼太・浅尾　直樹

Synthesis of MnO_x - CeO_2 nano materials with oxygen storage activity at low-temperature by dealloying-oxidation method (Graduate School of Science and Technology, Shinshu University) ○Ryota Koike, Naoki Asao

Cerium oxide is used as the co-catalyst of exhaust catalyst for improving purification ability of precious metal catalysts due to its remarkable oxygen storage property, but the activity is decreased at low temperature region. Previously, we have reported that cerium oxide nanorods were fabricated by dealloying of Ce-Al alloy ribbon under alkaline conditions. The process involves Al leaching and Ce oxidation simultaneously, and the resulting materials exhibit oxygen storage activity even at low temperature region.[1] Here we report that the oxygen storage activity is enhanced by addition of manganese chloride in the dealloying process, and the effect is depended on the loading amount of manganese chloride.

Keywords: Automotive catalyst; Oxygen storage capacity; Ceria; Low temperature activity; Three-way catalyst

酸化セリウムの持つ酸素吸蔵能は、自動車排ガスの助触媒として貴金属触媒の浄化能を向上させることが知られており、より低温域での酸素吸蔵活性の向上が期待されている。以前我々は、Ce-Al 合金リボンをアルカリ水に浸漬させることにより Al を溶出させ金属酸化物を得る脱合金酸化法により、低温活性をもつ酸化セリウムナノロッドを作製している [1)]。この結果を踏まえ、最近我々は本手法を用いて他種金属をドープした酸化セリウム材料の作製を試みた。今回アトマイズ法により得られた Ce-Al 合金粉末に塩化マンガン四水和物を添加しアルカリ水に浸漬させることで、マンガン含有酸化セリウムナノ材料を作製した。得られた材料はマンガン無添加体と比較して低温域における酸素吸蔵活性の向上が見られたので報告する。



マンガン含有酸化セリウムナノ材料の TEM 像

1) Cerium oxide nanorods with unprecedented low-temperature oxygen storage capacity. Y. Ishikawa, M. Takeda, S. Tsukimoto, K. S. Nakayama, N. Asao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1467-1471.

© The Chemical Society of Japan

Cu-Ni、Cu-Mo、Cu-Rh 触媒を用いた 1,4-ジオキサンの水熱酸化分解に対する温度・圧力の影響

（阪市大院工）○古賀 陸朗・米谷 紀嗣
Temperature and Pressure Effects on Hydrothermal Oxidative Decomposition of 1,4-Dioxane with Cu-Ni, Cu-Mo, and Cu-Rh catalysts (*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Rikuro Koga, Noritsugu Kometani

In our laboratory, catalytic hydrothermal oxidative decomposition of persistent organic substances has been studied. Catalytic hydrothermal oxidative decomposition is the combination of hydrothermal oxidation and Fenton-like reaction. Preceding studies have shown that Cu-Ni, Cu-Mo, and Cu-Rh bimetallic catalysts have high catalytic activity at 200℃ and 10 MPa. In this study, the decomposition of 1,4-dioxane was conducted at lower temperature and pressure. Also, temperature and pressure effects on this reaction was studied.

It was shown that Cu-Ni catalyst at 180 °C and 2 MPa has lower catalytic activity than that at 200 °C and 10 MPa. It was also shown that Cu-Mo and Cu-Rh catalysts have much lower catalytic activities than Cu-Ni catalyst at 180°C and 2 MPa. Compared with preceding studies, much lower activities of the Cu-Mo and Cu-Rh catalysts may be attributed to the effects of catalyst supports, temperature, and pressure. Thus, each of these factors was studied.
Keywords : Hydrothermal Oxidation, Fenton-like Reaction, 1,4-Dioxane, Cu-Ni Bimetallic Catalyst, Cu-Rh Bimetallic Catalyst

本研究室では、難分解性有機物質の分解処理技術として、水熱酸化法とフェントン型反応を組み合わせた「触媒促進水熱酸化法」という技術を開発した。先行研究により 200℃, 10 MPa で Cu-Ni、Cu-Mo、Cu-Rh 触媒の高い活性が確認された。本研究では、この 3 種類の触媒を用いてより低温度・低圧力での 1,4-ジオキサンの分解を試みるとともに、本技術に対する温度・圧力の影響について調査した。

Fig.1 に、200℃, 10 MPa と 180℃, 2 MPa の条件下で各触媒を用いて分解を行ったときの TOC 除去率を示す。まず、Cu-Ni 触媒の TOC 除去率は、180℃, 2 MPa 条件下では、200℃, 10 MPa 条件下よりも 5%以上低下することがわかった。10 MPa と 2 MPa の圧力差では溶媒の水の物性の変化がほとんど無いため、この低下の原因は温度による影響だと考えられる。また、180℃, 2 MPa 条件下で Cu-Mo、Cu-Rh 触媒による TOC 除去率は、同条件下の Cu-Ni 触媒よりも 20%以上低いことが分かった。従って、180℃, 2 MPa 条件下では Cu-Ni 触媒が最も優れた触媒だといえる。先行研究と比較して、Cu-Mo、Cu-Rh 触媒の著しい活性低下の原因には、触媒担体、温度、圧力の影響が考えられ、それぞれについて調査した。

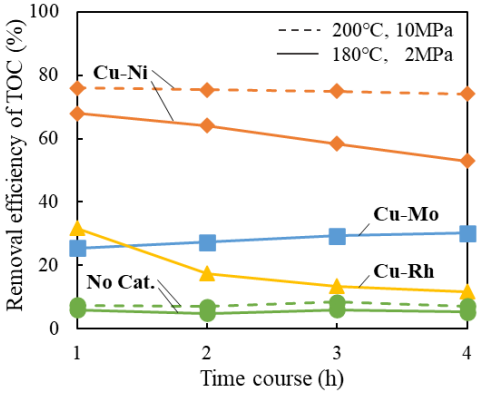


Fig.1 Removal efficiency of TOC after continuous reaction with Cu-Ni, Cu-Mo, and Cu-Rh bimetallic catalysts: [DO] = 100 ppm, [H_2O_2] = 14.8 mM. Flow rate 2.0 mL/min

© The Chemical Society of Japan

酸水素化物を用いた電気化学的 CO_2 多電子還元反応

（東工大理[1]・高エネ研[2]・京都大学[3]）○山本 壱成[1]・西岡 駿太[1]・金澤 知器[2]・野澤俊介[2]・加藤 大地[3]・陰山 洋[3]・前田 和彦[1]
Electrochemical CO_2 multielectron reduction using oxyhydrides ([1]*Tokyo Institute of Technology,* [2]*High Energy Accelerator Research Organization,* [3]*Kyoto University*) Issei Yamamoto,[1] Shunta Nishioka,[1] Tomoki Kanazawa,[2] Shunsuke Nozawa,[2] Daichi Kato,[3] Hiroshi Kageyama,[3] Kazuhiko Maeda[1]

Oxyhydrides containing oxide- and hydride-ions in their structure have attracted attention as functional materials that show new physical and chemical properties. For example, it has been reported that the conductivity of oxyhydrides changes, depending on the concentration of the hydride,[1)] which may be useful for application in electrochemical devices.

In order to approach energy/environmental issues, we used oxyhydrides as electrocatalysts for CO_2 reduction reaction. In this study, we succeeded in realizing electrochemical CO_2 reduction reaction using a transition metal oxyhydride as a catalyst component. Furthermore, modification with an additional transition metal promoter was found to increase the reaction rate and alter the selectivity.

In fact, when a vanadium-based oxyhydride was applied, methanol, a six-electron reduction product, was detected in addition to H_2 and HCOOH. When Co was loaded on the oxyhydride support, the efficiency of methanol production was improved.

Keywords : Oxyhydride; electrochemical catalysts; CO_2 reduction

「酸水素化物」とは、金属酸化物の酸素の一部がヒドリドに置換された物質であり、ヒドリドに置換されることで、カチオンの価数、結晶構造、電子構造が変化し、新たな物性が発現することから、酸水素化物は材料化学の分野で注目されている。例として、ヒドリド濃度により、絶縁体から半導体及び金属的性質を持つようになったという報告[1)]があり、電気化学デバイスとしての利用に期待できる。

当研究室では、環境・資源問題に対してアプローチするために、CO_2 還元反応を促す電気化学触媒として遷移金属酸水素化物を用いた。本研究では、酸水素化物を担体とし、電気化学的な CO_2 還元反応の進行に成功した。さらに金属助触媒を修飾することで、反応速度が向上し、選択性に変化が生じることが分かった。

実際にバナジウム系の酸水素化物を用いて反応させたところ、H_2 や HCOOH に加えて、6 電子還元体であるメタノールの生成が確認できた。さらに、Co を酸水素化物に担持すると、メタノール生成効率が向上した。

1) Y. Kobayashi, O. J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J. E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano and H. Kageyama, *Nat. Mater.*, **2012**, *11*, 507–511.

© The Chemical Society of Japan

有機分子の吸着により触媒表面上の酸化チタンの表面積を求める手法の開発

（東京工科大院工[1]・横浜国大高等研究院[2]）○商 磊[1]・石原 顕光[2]・原 賢二[1]

Development of a Quantitative Method for Determining Surface Area of Titanium Oxide Based on Adsorption of Organic Molecules

([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Technology*, [2]*Institute of Advanced Science, Yokohama National University*)
○Lei SHANG,[1] Akimitsu ISHIHARA,[2] Kenji HARA[1]

In this study, in order to establish a method for determining the oxide surface area of an oxide-based fuel cell catalysts, we searched for the organic molecules that selectively adsorb to TiO_2 in the presence of carbon and the experimental conditions suitable for the purpose.

After examining various molecules and experimental conditions, the adsorption rates were calculated from the UV-Vis measurement of the supernatant after stirring TiO_2 powder in DMF solution of Tiron (Table 1). Under this condition, Tiron selectively adsorbed on TiO_2 whereas it absorbed much less on carbon materials. The adsorption rates were proportional to the specific surface areas of TiO_2 regardless of crystal structure and particle size. Therefore, this experimental condition was found to be appliable to determine the surface area of TiO_2 supported on carbon.

Accordingly, this method was applied to quantify the oxide surface area of a series of Nb-doped TiO_2/CSCNT fuel cell catalysts with different preparation temperatures and catalytic activities[1)]. The obtained surface areas and ORR activities showed negative correlation.

Keywords : Surface Area; Titanium Oxide; Adsorption; Carbon; Fuel Cell Catalyst

本研究では、酸化物系燃料電池触媒の酸化物表面積を求める手法を開発するために、カーボン共存下で TiO_2 に選択的に吸着する有機分子と実験条件を探索した。

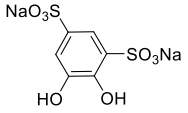
各種吸着分子と吸着実験条件の検討を行った上で、タイロンの 0.20 mM DMF 溶液 5.0 mL 中で TiO_2 10 mg を 110℃で 1 時間攪拌した後の上澄み液の UV-Vis 測定から吸着率を算出した（Table 1）。この条件において、タイロンは種々のカーボンに比べて、TiO_2 に選択的に吸着した。また、TiO_2 への吸着率は、結晶構造や粒子径によらず、TiO_2 の比表面積に比例した。従って、本実験条件は、カーボン担体に担持された TiO_2 の表面積を求めることに利用可能だと思われる。

そこで、本手法を調製温度と触媒活性の異なる Nb ドープ TiO_2/CSCNT 燃料電池触媒 [1)]の酸化物表面積の定量に適用したところ、求められた酸化物表面積と ORR 触媒活性が負の相関を示した。

Table 1. Adsorption of Tiron on TiO_2

Crystal structure	Anatase	Anatase	Rutile	Rutile
Particle size (nm)	30	100	30	100
Specific surface area(m^2/g)	49	18	27	14
Adsorption rate (%)	**40**	**22**	**13**	**12**
Adsorption rate /Specific surface area	0.82	0.71	0.80	0.87

Conditions: Tiron 0.20 mM in DMF 5.0 mL, TiO_2 10 mg, 110 ℃, 1 h.



Tiron

1) 足立 吉徳, 永井 崇昭, 大城 吉郎, 黒田 義之, 松澤 幸一, 光島 重徳, 石原 顕光; *燃料電池*, **2021**, *21*, 80.

© The Chemical Society of Japan

放射線照射法により ABS 樹脂板に固定化された Pd ナノ粒子の化学状態と無電解めっき膜の密着性の関係

（阪大院工）○上垣直人・清野智史・大久保雄司・中川貴

Relationship between adhesion of electroless plating film and chemical state of Pd nanoparticles on ABS substrate immobilized by radiation irradiation method (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Naoto Uegaki, Satoshi Seino, Yuji Ohkubo, Takashi Nakagawa

Electroless plating film with high adhesion strength was obtained by using Pd nanoparticles immobilized by radiation method as catalysts[1]. However, it is still unknown which composition of ABS resin (acrylonitrile, butadiene, styrene) contributes to the high adhesion strength in this method. In this study, relationship between adhesion of electroless plating film and chemical states of Pd immobilized on the surface of ABS, AS, and PS substrates was investigated. Polymer substrate was enclosed in aqueous solutions of Pd ion. The solution was irradiated and Pd nanoparticles were immobilized. The obtained samples were characterized by ICP-AES, XPS and so on. Figure 1 shows the Pd3d-XPS spectra of prepared Pd/polymer substrates before electroless Cu plating treatment. The peaks derived from Pd coordinated to carbonyl group and from Pd metal were observed. Relationship between the chemical state of Pd and the adhesion strength of electroless plating film were discussed.

Keywords : Radiation; Nanoparticles; ABS; Chemical states

放射線を利用した手法により、Pd ナノ粒子を ABS 樹脂板に固定化でき、Pd ナノ粒子を触媒として、密着性の高い無電解めっき膜が得られることが報告されている [1]。しかし、本手法において ABS 樹脂のどの組成（アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン）が高い密着性に寄与しているかは未解明である。そこで本研究では、ABS に加え、AS、PS 樹脂板に固定化された Pd ナノ粒子の化学状態と無電解めっき膜の密着性との関係を調査した。Pd イオン水溶液に含浸した樹脂板に放射線を照射し、Pd ナノ粒子を固定化した。得られた Pd/樹脂基板は ICP-AES、XPS などで分析を行った。めっき処理前の Pd/樹脂板の Pd3d-XPS スペクトルを Figure 1 に示す。Pd がカルボニル基の酸素に配位している状態と金属 Pd に由来するピークがみられた。これら Pd の化学状態とめっき膜の密着性との関係について議論する。

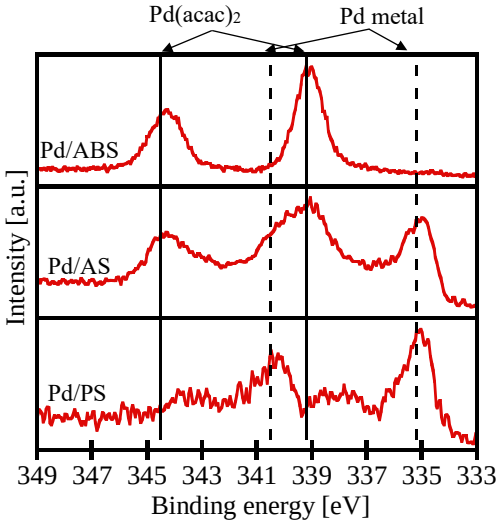


Figure 1 Pd3d-XPS spectra of prepared Pd/polymer substrates before electroless Cu plating treatment.

1) 上垣直人 他, 第 101 日本化学会春季年会講演予稿集, A07-2am-01 (2021)

© The Chemical Society of Japan

$BiFeO_3$ 光触媒を用いた磁性のある複合光触媒の作製と水浄化評価

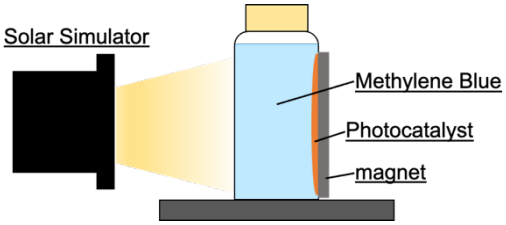
（東理大工 [1]）○川田　耕作 [1]・永田　衞男 [1]

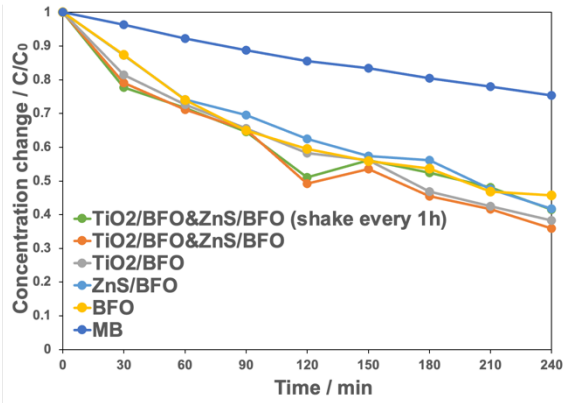
Fabrication and water purification performance evaluation of $BiFeO_3$-based magnetic photocatalyst ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Kosaku Kawata[1], Morio Nagata[1]

Photocatalyst can decompose organic compounds by redox reaction on its surface when exposed to light. However, it is difficult to separate and collect photocatalyst powder from solution. In this study, we combined magnetic $BiFeO_3$ photocatalyst with TiO_2 and ZnS photocatalyst respectively. Magnetic photocatalyst powder can be separated and collected easily from solution using magnet. Additionally, we create an experimental system that may improve the photocatalytic activity utilized magnetism. Photodecomposition of methylene blue solution was performed as water purification evaluation. Composite photocatalysts was able to decompose 60% of methylene blue in the solution. In this experimental system, we could separate photocatalyst powder from the solution using magnet during light irradiation.
Keywords : Photocatalyst; Water purification; Magnetism

光触媒は、水中の有機物を光照射での酸化還元反応で分解でき、近年深刻化している水質汚染の対策として期待される機能性材料である。しかし、粉末状の光触媒を溶液中から分離、回収するのは困難である。そこで、本研究では磁性のある $BiFeO_3$ 光触媒[1)](以下 BFO)を、TiO_2、ZnS 光触媒とそれぞれ複合し、BFO/TiO_2 および BFO/ZnS の 2 種類の複合光触媒を作製した。磁性を持つ光触媒であれば、粉末状でも磁石を用いて、簡単に溶液中から分離、回収することができる。さらに、2 種類の複合光触媒を混合することで、磁石で吸着された際の光触媒同士の接触による光触媒活性の向上を目指した。

メチレンブルー(以下 MB)溶液の光照射分解による水浄化評価を行ったところ、4 時間の光照射で、複合光触媒は溶液中の MB の 60%を分解することができた(下右図)。また、磁石を用いた実験系(下左図)において、光触媒粉末を溶液と分離しながら、光照射を行うことができた。





1) Renqing Guo, Liang Fang, Wen Dong, Fengang Zheng and Mingrong Shen, *J. Mater. Chem.* ***2011****, 21,* 18645.

© The Chemical Society of Japan

Cu 担持 WO_3 光触媒上における VOC の完全光分解反応：TiO_2 との物理混合による複合効果

（阪工大工）○今井康介・東本慎也
Complete decomposition of VOCs over Cu-supported WO_3 photocatalyst: Effects of a physical mixing of TiO_2 on the photocatalysis (*Osaka Institute of Technology*) ○Kosuke Imai, Shinya Higashimoto

It is desirable to develop visible light responsive photocatalysts that can mineralize volatile organic compounds (VOCs) such as benzene. The Pt supported WO_3 (Pt/WO_3) was previously found to act as a visible light responsive photocatalyst and is effective in the photodegradation of acetic acid and other compounds. In this study, we investigated the photocatalytic degradation of various VOCs on Cu-WO_3 photocatalyst supported with Cu, which is cheaper than Pt. Furthermore, we found that the activity of the photocatalyst was significantly enhanced by physical mixing of Cu-WO_3 and TiO_2 and calcination.

In fact, the photocatalytic activity for decomposition of benzene or m-xylene was very low on the Cu (0.1 at%)-WO_3 photocatalyst by itself. However, a physical mixture of Cu (0.1at%) -WO_3 and TiO_2 significantly improved the activity with an efficiency of almost 100%.
Keywords : Photocatalyst; VOC; WO_3; TiO_2 ; Cu-WO_3

ベンゼンなどの難分解揮発性有機化合物(VOC)を完全に CO_2 にまで無害化できる可視光応答型光触媒の構築が切望されている。Pt 担持 WO_3 (Pt-WO_3)光触媒は可視光に応答し、酢酸等の光分解反応に有効であることが報告されている [1)]。本研究では、白金よりも安価な銅を WO_3 に担持した Cu-WO_3 光触媒上での様々な VOC の光分解反応ついて検討を行った。さらに、Cu-WO_3 と TiO_2 を 1：1 の質量比で物理混合するのみで光触媒の活性が著しく向上することを見出した。

表 1 に示すように、可視光(λ > 420 nm)の照射下、Cu(0.1at%)-WO_3 光触媒単体上では、ベンゼンまたは *m*-キシレンの分解活性は低かったが、Cu(0.1at%)-WO_3 と TiO_2 を物理混合した Cu(0.1at%)-WO_3/TiO_2 光触媒上では、反応活性は著しく向上し、それぞれの VOC をほぼ 100%の効率で分解することができた。

表 1 Cu-WO_3光触媒上におけるベンゼンおよびm-キシレンの光分解反応

VOC	反応時間 / h	Cu(0.1at%)-WO_3		Cu(0.1at%)-WO_3/TiO_2	
		CO_2生成量 /μmol	分解率 /%	CO_2生成量/μmol	分解率 /%
ベンゼン	26	1.05	7.8	13.1	96.3
m-キシレン	20	0.88	6.8	13.4	100

導入量：ベンゼン 2.26 μmol; *m*-キシレン 1.63 μmol

1) Pristine Simple Oxides as Visible Light Driven Photocatalysts: Highly Efficient Decomposition of Organic Compounds over Platinum-Loaded Tungsten Oxide, R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 25, 7780.

© The Chemical Society of Japan

金・銀ナノ粒子を含有する可視光応答光触媒の合成とその物性

(府大高専[1]・滋賀県立大工[2]) ○東田　卓[1]・吉田　匠太郎[1]・山本 希積[1]・秋山　毅[2]

Synthesis of visible-light-sensitive photocatalyst of titanium dioxide embedded gold and silver nanoparticles and its properties ([1]*Environmental and Materials Chemistry Course, Osaka Prefecture University College of Technology*, [2]*Department of Materials Science, School of Engineering, The University of Shiga Prefecture*) ○Suguru Higashida,[1] Shotaro Yoshida,[1] Kiseki Yamamoto,[1] Tsuyoshi Akiyama,[2]

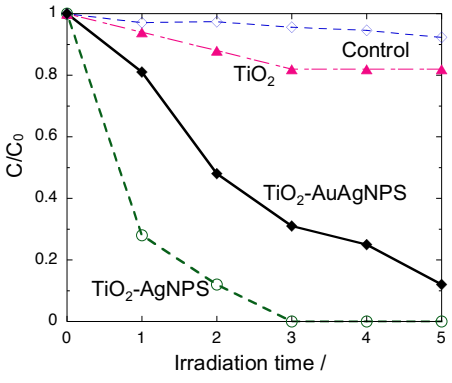
In recent years, metal nanoparticles-containing titanium dioxide photocatalysts using localized surface plasmons have been widely studied. We have succeeded in simple one-pot synthesis of visible-light-responsive titanium dioxide photocatalyst with embedded silver nanoparticles, and succeeded in efficient visible light decomposition of methylene blue (MB) under 530 nm LED irradiation.

In this time, titanium isopropoxide and gold / silver ions were mixed under ultraviolet light irradiation to synthesize a visible-light-responsive photocatalyst in which gold / silver nanoparticles were embedded, and then the calcined temperature was changed. A photocatalyst obtained by calcining gold / silver nanoparticles at 400 °C was synthesized, and decomposition of MB was observed.

Keywords: photocatalyst; Gold; Silver; Nanoparticle; Visible-light

近年、局在表面プラズモンを利用した金属ナノ粒子含有二酸化チタン光触媒が広く研究されている。これまで我々は銀ナノ粒子を二酸化チタン内に埋め込んだ可視光応答光触媒を簡便なワンポット合成に成功し、530 nm の LED 照射下、メチレンブルー (MB) の効率的な可視光分解に成功した[1)]。

今回、チタンイソプロポキシドと金・銀イオンを紫外光照射下で混合し、金・銀ナノ粒子を埋め込んだ可視光応答光触媒を合成し、その後、焼成温度の変化を行った。金・銀ナノ粒子を 400 ℃で焼成した光触媒が合成でき、MB の分解が観測された。



The MB decomposition rate profiles obtained using TiO_2-AuAgNPS, TiO_2-AgNPS and TiO_2, and corresponding control under 530 nm light irradiation.

1) One-pot synthesis of visible-light-responsive titanium oxide photocatalyst with embedded silver nanoparticles has been reported. S. Higashida, S. Yoshida, N. Koyama, K. Suzuki, T. Oku, T. Akiyama, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2021**, 98, 281

© The Chemical Society of Japan

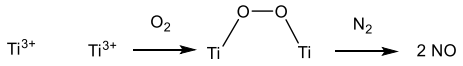
日本化学会 第102春季年会 (2022)

表面酸素欠陥を有する二酸化チタン光触媒による水と空気からの硝酸合成

（阪大院基礎工）○レイヴィン 希々・白石 康浩・平井 隆之
Photocatalytic nitrate generation from water and air on titanium dioxide photocatalysts with surface oxygen vacancies (Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○ LAVIN, Kiki; SHIRAISHI, Yasuhiro; HIRAI, Takayuki

Nitrate (HNO_3) is currently manufactured by the Ostwald process with NH_3 and O_2 under extremely high temperature conditions. In addition, the process requires NH_3 produced by the Haber-Bosch process with H_2 and N_2 under severe reaction conditions. A new catalytic process that produces HNO_3 directly from air by N_2 fixation ($1/2N_2 + 5/4O_2 + 1/2H_2O \rightarrow HNO_3$; $\Delta G° = +25.3$ kJ mol^{-1}) at atmospheric pressure and room temperature is therefore desirable. We found that HNO_3 can be produced by photoirradiation of TiO_2 powders with surface oxygen vacancies (JRC-TIO-9) in water under air flow. None of rutile TiO_2 and vacancy-free anatase TiO_2 show activity. Photocatalytic reaction in the presence of electron acceptors decreases the HNO_3 formation, while the addition of electron donor enhances the HNO_3 formation. This indicates that HNO_3 is not produced by the N_2 oxidation with the photogenerated holes. Raman spectroscopy of the JRC-TIO-9 catalyst exhibits the formation of a peroxide oxygen species, suggesting that the oxygen species formed by the O_2 reduction on the surface oxygen vacancies are the active species for the N_2 oxidation. DRIFTS measurements with air confirmed the formation of NO. The reaction of peroxide species with N_2 may produce NO, which may undergo autooxidation ($NO + 3/4O_2 + 1/2H_2O \rightarrow HNO_3$) to form HNO_3.
Keywords : titanium dioxide; anatase; nitrate; photocatalysis

HNO_3 は、高温条件下、NH_3 を酸素酸化するオストワルト法により合成される。その原料となる NH_3 は、過酷な条件下、多量の H_2 を用いる空中窒素固定（ハーバー・ボッシュ法）により製造される。したがって、空気中の N_2 を直接酸素酸化して HNO_3 を合成（$1/2N_2 + 5/4O_2 + 1/2H_2O \rightarrow HNO_3$, $\Delta G° = +25.3$ kJ mol^{-1}）できれば、新たな省エネルギー技術となる。本研究では、表面酸素欠陥を多量に含有するアナターゼ型 TiO_2 光触媒（JRC-TIO-9）を純水に懸濁させ、空気流通下で紫外光を照射すると、HNO_3 が生成することを見出した。他の欠陥を持たないアナターゼ型 TiO_2、あるいはルチル型 TiO_2 は全く活性を示さない。電子アクセプターを添加した場合には HNO_3 生成量は減少したのに対し、電子ドナーを添加した場合には増加した。したがって本反応では、N_2 の正孔酸化が HNO_3 を生成させるのではないことが分かる。一方、ラマン分光測定により JRC-TIO-9 触媒上では、O_2 還元種であるパーオキサイド種が確認され、DRIFTS 測定により NO 生成が確認された。したがって、アナターゼ型 TiO_2 の酸素欠陥での O_2 還元により生成したパーオキサイド種が N_2 を酸化して NO を生成し、続く NO の自動酸化により HNO_3 が生成すると考えられる。



© The Chemical Society of Japan

レゾルシノール樹脂光触媒を用いた過酸化水素合成における尿素の添加効果

（阪大院基礎工）○地黄　将弘・白石 康浩・平井 隆之
Effect of urea on the photocatalytic generation of hydrogen peroxide on resorcinol-formaldehyde resins (Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○JIO, Masahiro; SHIRAISHI, Yasuhiro; HIRAI, Takayuki

H_2O_2 has received increasing attention as a new liquid fuel. We have reported that the resorcinol-formaldehyde (RF) resin photocatalysts successfully produces H_2O_2 from water and O_2 under visible light irradiation.[1,2] However, the generated H_2O_2 undergoes subsequent decomposition by the photocatalytic oxidation and reduction. It is well known that H_2O_2 forms a stable urea-hydrogen peroxide (UHP) white solid via an H-bonding interaction. We therefore envisioned the direct synthesis of the UHP solids by adding urea to the above RF photoreaction system. We found that urea behaves as a stabilizer that inhibits the subsequent oxidation and reduction of the formed H_2O_2 via the formation of the UHP complex in the solution, thereby promoting enhanced formation of H_2O_2. In contrast, addition of excess amounts of urea leads to an adsorption of urea onto the catalyst surface and suppresses the H_2O_2 generation.
Keywords: photocatalysis; hydrogen peroxide; urea; hydrogen bonding

H_2O_2 は新たな液体エネルギーとして注目を集め始めている。我々は、レゾルシノールーホルムアルデヒド（RF）樹脂光触媒により、可視光照射下、水と酸素から H_2O_2 を高効率で生成させることが可能であることを見出しているが[1,2]生成した H_2O_2 は触媒上で逐次的に酸化および還元される問題がある。尿素と H_2O_2 は水素結合により安定な尿素-過酸化水素付加物（UHP）白色固体を形成する。本研究では、RF 樹脂を用いた光触媒反応系に尿素を添加し、UHP 固体を直接合成することを目的としている。実際に尿素存在下で光触媒反応を行った結果（Figure 1）、少量の尿素の添加により H_2O_2 の生成が促進されることが分かった。ラマン分光ならびに電気化学測定により、尿素と生成した H_2O_2 の相互作用により溶液中で UHP 錯体が生成し、H_2O_2 の酸化・還元による光触媒分解を抑制することが H_2O_2 生成を促進することが分かった。一方、過剰量の尿素を加えた場合には、尿素が触媒表面に吸着することにより水の酸化と酸素の還元が抑制され、H_2O_2 生成を抑制することが分かった。

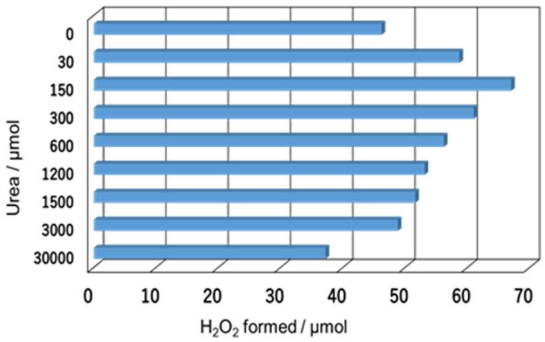


Figure 1 Effect of the amounts of urea on the photocatalytic H_2O_2 generation. [RF resin (50 mg), water (30 mL), O_2 (1 atm), Xe Lamp (λ >420 nm), 6 h, 298 K].

[1] Y. Shiraishi, T. Takii, T. Hagi, S. Mori, Y. Kofuji, Y. Kitagawa, S. Tanaka, S. Ichikawa, T. Hirai, *Nat. Mater.* **18**, 985–993 (2019) [2] Y. Shiraishi, T. Hagi, M. Matsumoto, S. Tanaka, S. Ichikawa, T. Hirai, *Commun. Chem.*, **3**, 169 (2020)

© The Chemical Society of Japan

オキシ水酸化鉄による硝酸からアンモニアの光触媒変換

（阪大院基礎工）○秋山 翔太郎・白石 康浩・平井 隆之
Photocatalytic nitrate-to-ammonia conversion on iron oxyhydroxides (Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○ AKIYAMA, Shotaro; SHIRAISHI, Yasuhiro; HIRAI, Takayuki

We found that iron oxychloride (β-FeOOH(Cl)) catalysts, when photoirradiated in water containing chloride anion (Cl^-), successfully reduce nitrate anion (NO_3^-) to ammonia (NH_3) with almost 100% selectivity using water as an electron donor. Upon photoexcitation of the catalyst, the photogenerated holes are consumed efficiently by the oxidation of its tunnel Cl^- ($2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$). The formed Cl_2 rapidly reacts with water to form HClO ($Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + H^+ + Cl^-$). The formed HClO absorbs light to be decomposed into O_2 and Cl^- ($HClO \rightarrow 1/2O_2 + H^+ + Cl^-$). As a result of these sequential reactions, the holes are consumed by the water oxidation ($2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$), while the photoformed conduction band electrons reduce NO_3^- to NH_3. The removed tunnel Cl^- is compensated by the Cl^- in the solution. The cyclic voltammogram obtained using β-FeOOH(Cl)-loaded FTO electrode in the presence of Cl^- and NO_3^- clearly showed reversible currents of tunneling Cl^- oxidation and NO_3^- reduction. In contrast, the measurements without Cl^- showed decreased currents during the cycles, indicating that the oxidation of the tunnel Cl^- leads to irreversible catalyst inactivation. The photoreactions in Cl^- solutions therefore promotes stable generation of NH_3.
Keywords : Iron oxyhydroxide; Chloride ions; Nitrate; Photocatalysis

β-オキシ水酸化鉄（β-FeOOH(Cl)）を、塩化物イオン（Cl^-）を含む水溶液に懸濁させ、不活性ガス雰囲気下で光照射を行うと、水を電子源として硝酸イオン（NO_3^-）からアンモニア（NH_3）がほぼ 100%の選択率で生成することを見出した。本反応系では、触媒の光励起により生成したホールは電荷を補償するために存在するトンネル Cl^-を酸化（$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$）して消費される。生成した Cl_2 は速やかに水分子との反応（$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + H^+ + Cl^-$）により次亜塩素酸（HClO）を生成した後、光分解（$HClO \rightarrow 1/2O_2 + H^+ + Cl^-$）して O_2を生成する。すなわち、水を電子源として NO_3^-が還元される。この際、脱離したトンネル Cl^-は溶液中の Cl^-により補填される。Figure 1 に示すように、Cl^-および NO_3^-存在下で β-FeOOH(Cl)を作用極とするCV 測定を行うと、トンネル Cl^-の酸化と NO_3^-還元にもとづく可逆的な電流が確認され、上述の酸化・還元メカニズムが支持された。一方、溶液中に Cl^-が存在しない場合には、サイクルを重ねるごとに電流が減少し、トンネル Cl^-の自己酸化により、触媒が不可逆的に不活性化することが分かった。したがって、Cl^-存在下での光反応が水を電子源とする安定的な NH_3 生成を進めることが分かった。

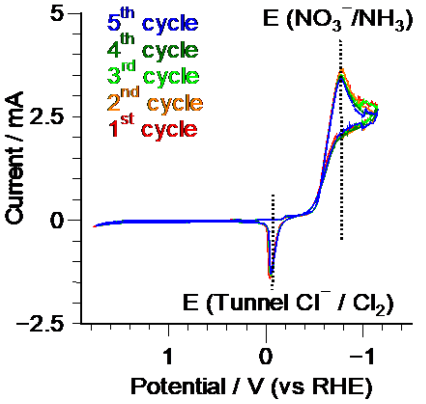


Figure 1. CV curves obtained with β-FeOOH(Cl)-loaded FTO electrode (550 mM KCl solution, KNO_3, under Ar).

© The Chemical Society of Japan

超音波還元法により Ag 助触媒を担持した Ga_2O_3 光触媒の Cr 化合物被覆による CO_2 還元性能向上

（住友金属鉱山株式会社[1]・京都大学[2]）○西本 大夢[1]・寺村 謙太郎[2]・田中 庸裕[2]

Improvement of Photocatalytic Activity for CO_2 Reduction by Chromium Compound Coating of Ga_2O_3 Photocatalyst with Ag Cocatalyst Loaded by Ultrasonic Reduction Method

([1]*Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.*, [2]*Kyoto Univ.*)
○Masamu Nishimoto[1], Kentaro Teramura[2], Tsunehiro Tanaka[2]

Ag cocatalyst were loaded on Ga_2O_3 particles by the ultrasonic reduction method. The obtained Ag/Ga_2O_3 particles were mixed with an aqueous solution of chromium nitrate. After drying, they were heated at 723 K in air. Silver chromate (Ag_2CrO_4) were generated on the surface of Ag/Ga_2O_3 particles. Regarding photocatalytic activities for CO_2 reduction, CO evolution rate when using the photocatalyst coated with Ag_2CrO_4 was 2.5 times higher than that without coating.

Keywords : Ag; CO_2 Reduction; Cr; Photocatalyst; Ultrasonic Reduction Method

超音波還元法を用いて Ga_2O_3 粒子表面へ Ag ナノ粒子助触媒を担持させた[1]。この Ag/Ga_2O_3 粒子の表面に残留した有機物を除去するために大気中で 473 K、1 時間の熱処理を行った[2]。次に、得られた Ag/Ga_2O_3 粒子に対して、含侵法と光電析法でクロム化合物被覆を行った。含侵法の場合、Ag/Ga_2O_3 粒子と硝酸クロム水溶液を混合し 353 K で溶媒を蒸発させた後、大気中 723 K で熱処理することにより Cr 化合物被覆を行った。光電析法の場合、硝酸クロム水溶液中に Ag/Ga_2O_3 粒子を分散させた状態で Ar 雰囲気下において 1.5 時間紫外光を照射することで Cr 化合物被覆を行った。

含侵法で Cr 化合物被覆した場合、XRD パターンから Ag_2CrO_4 の生成を確認した。CO_2 還元光触媒性能評価結果を図 1 に示す。CO 生成速度は被覆前の約 2.5 倍に向上し、CO 選択率（CO 生成速度／（H_2＋CO 生成速度）×100）は被覆前の 72%から 69%へとわずかに低下したのみであった。一方、光電析法で Cr 化合物被覆した場合は、XRD パターンにおいて明確な Cr 化合物のピークが検出されなかったため、アモルファス状態の水酸化クロムが生成していると推測した。CO_2 還元光触媒性能評価の結果、被覆前と比較して CO 生成速度は約 1.8 倍に向上したが、CO 選択率は 28%まで低下した。

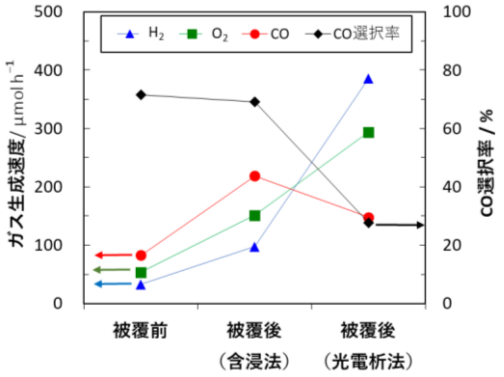


図 1　CO_2 還元光触媒性能評価結果

1)西本大夢，阿部能之，寺村謙太郎，田中庸裕，日本化学会第 100 春季年会，2PB-083 (2020).
2)西本大夢，阿部能之，寺村謙太郎，田中庸裕，日本化学会第 101 春季年会，P02-3am-01 (2021).

© The Chemical Society of Japan

Ru(II)-Re(I)二核錯体と C_3N_4 のハイブリット光触媒の特性に対するOs(II)錯体光増感剤の添加効果

（東工大理）○田中 寿弥・榊原 教貴・静野 充彦・前田 和彦・玉置 悠祐・石谷 治
Additional effects of an Os(II)-complex photosensitizer on photocatalysis of a hybrid consisting a Ru(II)-Re(I) complex and C_3N_4 (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*)
○Toshiya Tanaka, Noritaka Sakakibara, Mitsuhiko Shizuno, Kazuhiko Maeda, Yusuke Tamaki, Osamu Ishitani

Hybrid photocatalysts combining metal complexes and semiconductors have been attracted much attention owing to their high selectivity for CO_2 reduction. We reported that the hybrid photocatalyst consisting of a Ru(II)-Re(I) supramolecule photocatalyst, a Ru(II)-complex-photosensitizer, and carbon nitride (C_3N_4) with high selectivity for CO_2 reduction into CO with high turnover number. In this study, we used a photosensitizer with Os(II) as a central metal ion was introduced into the hybrid photocatalyst instead of the Ru(II) photosensitizer for improving absorption of longer wavelength in visible region. We newly synthesized the Os(II) complex with methylphosphonic acid as anchor groups for adsorbing on the C_3N_4, of which absorption edge is $\lambda \sim 730$ nm, much longer than that of the Ru complex (Figure 1). Photocatalytic activity of the hybrid with this Os(II) complex as the photosensitizer will be also reported in this presentation.
Keywords : hybrid photocatalyst, CO_2 reduction, Os(II) complex, carbon nitride

近年、光酸化力に優れた半導体と CO_2 還元選択性に優れた金属錯体を組み合わせたハイブリッド光触媒が注目されている。当研究室では、半導体光触媒カーボンナイトライド(C_3N_4)と Ru(II)-Re(I)超分子光触媒を組み合わせたハイブリッド光触媒 [1]に、Ru(II)錯体光増感剤を導入するとターンオーバーナンバーが向上することを見出している。本研究では、長波長側の吸収端が約 600 nm までしかない Ru(II)錯体光増感剤の代わりに、高い重原子効果により長波長側に強い S-T 吸収を有する Os(II)錯体を光増感剤として用いたハイブリッド光触媒の開発を目指した。アンカーとしてメチルホスホン酸基を導入した Os(II)錯体の合成に成功した。この錯体は約 750 nm までの可視光を効率よく吸収する (Figure 1)。当日は、この Os(II)錯体光増感剤を利用したハイブリット光触媒の CO_2 還元光触媒反応についても報告する。

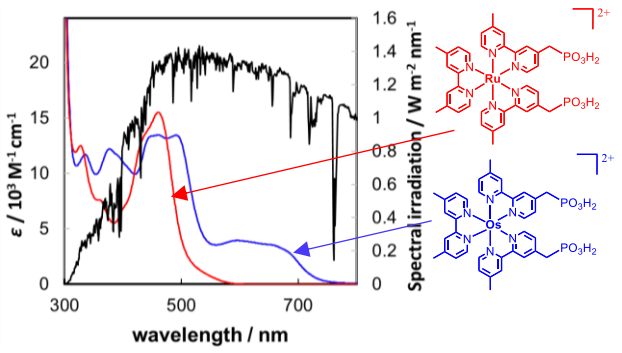


Figure 1 今回合成した Os(II)錯体(青)と対応する Ru(II)錯体(赤)の吸収スペクトル及び太陽光波長分布(黒)

1) K. Wada, C.S.K. Ranasinghe, R. Kuriki, A. Yamakata, O. Ishitani, K. Maeda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, *28*, 23869–23877.

© The Chemical Society of Japan

銀を担持したハイドロタルサイトによる二酸化炭素の光還元

（静岡大工[1]）○渡邉 航平[1]・河野 芳海[1]・渡部 綾[1]・福原 長寿[1]
Photocatalytic reduction of CO_2 by Ag-loaded hydrotalcite ([1]*Graduate School of Engineering, Shizuoka University*) ○Kohei Watanabe[1], Yoshiumi Kohno[1], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1]

Hydrotalcite (HT) has superior adsorption capacity for carbon dioxide and shows catalytic activity for the CO_2 photoreduction. However, the activity is generally very low. In this study, silver, which has been reported to be specifically effective for CO_2 photoreduction, was loaded on the HT surface as a co-catalyst to examine the possibility of improving the activity.

Silver was loaded on the HT surface by the evaporation to dryness method with given amount (0 to 0.5 wt%) of $AgNO_3$ as a precursor. After reduction treatment using L-ascorbic acid, Ag/HT was obtained. The photoreduction of CO_2 was carried out with 0.3 g of Ag/HT and 15 mL of methanol solution (25 vol%) in a quartz Erlenmeyer flask. After the gas phase was replaced by CO_2, the reaction mixture was irradiated with UV light from a 100 W high-pressure mercury lamp for 5 h. Carbon monoxide was detected as a main product by GC, and quantitatively analyzed to evaluate the photocatalytic activity.

Fig. 1 shows the amount of CO evolved by each sample after 5 h of irradiation. The activity of Ag/HT decreased along with the amount of Ag loading, and the activity of every Ag/HT was below that of unmodified HT. This might be due to the inhibition of the adsorption of CO_2 by the Ag loading on the HT surface.

Keywords : Photocatalyst; CO_2 reduction; hydrotalcite; silver; carbon monoxide

ハイドロタルサイト（HT）は CO_2 に対して優れた吸着能を有し，CO_2 光還元の触媒活性を示すが，その低さが課題である。本研究では，CO_2 光還元に対して特異的に有効であると報告されている銀を助触媒として HT 表面に担持し，活性向上の可能性を検証した。

銀は HT 表面に蒸発乾固法で担持し，担持後の試料に L-アスコルビンで還元処理を施すことで Ag/HT を調製した。前駆体である硝酸銀の量を変更することで担持量を 0 から 0.5 wt%に制御した。CO_2 の還元反応は石英製の三角フラスコに 0.3 g の試料と 15 mL のメタノール水溶液(25 vol%)を入れ，気相を CO_2 で置換後，100 W 高圧水銀灯からの紫外光を 5 h 照射して行った。ガスクロマトグラフを用いて生成物を分析し，主な還元生成物である CO の生成量から触媒活性を評価した。

各試料の光照射 5 h 後の CO 生成量を Fig. 1 に示す。銀を担持した試料では銀の担持量が増えるにつれて活性が低下し，いずれの試料においても無修飾の HT に比べ低活性であった。これは，HT 表面に銀を担持することで，HT 表面への CO_2 の吸着が阻害されたためであると考えた。

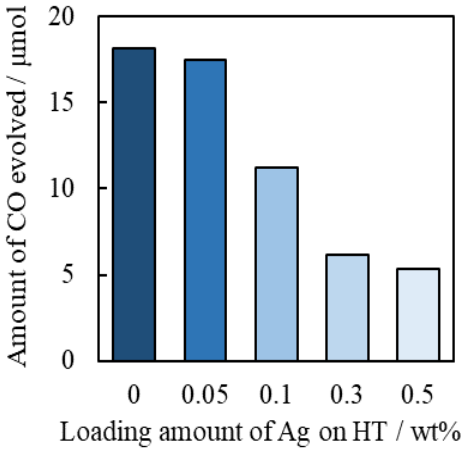


Fig. 1 Amount of CO evolved after 5 h irradiation of various Ag/HT samples under CO_2 atmosphere.

© The Chemical Society of Japan

$SrTaO_2N$ の水素生成活性向上に効果的な助触媒の開発

（信大院総合理工[1]・信大学先鋭材料研[2]・JST さきがけ[3]）○大槻 丈碩[1]・久富 隆史[2,3]・堂免 一成[2]

Development of Cocatalysts Effectively Improving the Hydrogen Production Activity of $SrTaO_2N$

([1]*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*, [2]*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*, [3]*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*) ○Takehiro Otsuki,[1] Takashi Hisatomi,[2,3] Kazunari Domen[2]

Single crystalline $SrTaO_2N$ is active in hydrogen and oxygen evolution reactions from aqueous solutions containing sacrificial reagents under visible light irradiation up to 580 nm. However, the activity for the hydrogen evolution reaction remains is low likely because the hydrogen evolution cocatalyst (Pt) does not function effectively. In this study, additives to the Pt cocatalyst were investigated to improve the hydrogen evolution activity. Regardless of the Pt loading methods, photodeposition of Cr_2O_3 did not induce noticeable change in the loading sites or particle sizes of the cocatalyst. However, when Pt was successively loaded by impregnation and photodeposition, the hydrogen production activity was enhanced by the photodeposition of Cr_2O_3. It is suggested that coating an appropriate amount of Cr_2O_3 on the photodeposited Pt nanoparticles can enhance the hydrogen evolution process.

Keywords : Oxynitride; Visible light; Sequential loading

$SrTaO_2N$ は 580 nm までの可視光照射下での犠牲試薬を含む水溶液からの水素・酸素生成反応に活性をしめす。また、フラックス法を用いることで単結晶微粒子を合成することもできる。しかし、メタノール水溶液からの水素生成活性は低く、水素生成助触媒（Pt）が効果的に機能していないと考えられる。本研究では、効果的な助触媒の設計を目的に助触媒の表面修飾を行い、水素生成活性を向上させることを試みた。

$SrTaO_2N$ 単結晶微粒子に対し、Pt を NaOH との共含浸[1)]、及び光電着法を用いて逐次的に担持した。さらに Cr_2O_3 を光電着法を用いて逐次的に担持し、メタノール水溶液からの可視光照射下（$\lambda > 420$ nm）における水素生成活性を評価した。

Pt の担持方法によらず、Cr_2O_3 を光電着した後の助触媒の担持サイトや粒径には目立った変化が見られなかった（図 1）。しかし、Pt を含浸・光電着により逐次的に担持した場合のみ、Cr_2O_3 の光電着により水素生成活性が向上した。光電着法で担持された Pt を適量の Cr_2O_3 が被覆することで水素生成活性が向上することが示唆された。

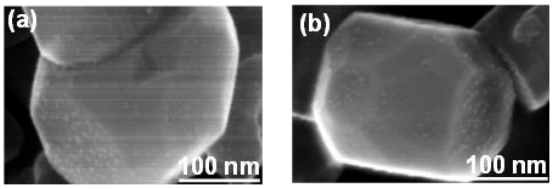


図 1．Cr_2O_3/Pt/$SrTaO_2N$ の SEM 像。Pt 担持方法：（a）含浸、（b）逐次的担持

1) Na-containing Pt cocatalyst for efficient visible-light-induced hydrogen evolution on $BaTaO_2N$. L. Huihui, *et al*, *J. Mater. Chem. A Mater.* **2021**, *9*, 13851.

© The Chemical Society of Japan

多層色素担持ニオブ酸光触媒とポリオキソメタレート電子伝達剤を組み合わせた光水素生成系の構築

（北大院総化[1]・北大院理[2]・京大院工[3]）○吉村修隆[1]・吉田将己[2]・冨田修[3]・阿部竜[3]・小林厚志[2]

Photocatalytic hydrogen production by dye-multilayered niobate nanoparticles in the presence of polyoxometalate electron mediator ([1]*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, [2]*Graduate School of Science, Hokkaido University,* [3]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○ Nobutaka Yoshimura,[1] Masaki Yoshida,[2] Osamu Tomita,[3] Ryu Abe,[3] Atsushi Kobayashi[2]

Solar water splitting has attracted considerable attention to generate H_2 as clean and renewable energy resource. In this study, to improve the electron transfer process from photosensitizers (PS) to electron donor (ED), we fabricated three types of Ru(II)-PS doubly layered the internally platinated layered niobium oxide $Pt/K_xH_{4-x}Nb_6O_{17}$ (LNO) with different surface functional groups: Zr^{4+}, phosphonic acid, and non-functional group (**Zr-2Ru**@LNO, **P-2Ru**@LNO, and **2Ru**@LNO)[1)]. Photocatalytic H_2 generation experiments were carried out in the presence of $K_6[SiV^{IV}W_{11}O_{40}]$ polyoxometalate as ED under blue LED light irradiation (pH = 3, λ = 470 nm) (Fig. 1). Interestingly, the photocatalytic H_2 evolution activity clearly depended on the surface structure. Details will be discussed.

Keywords : Solar water splitting; polyoxometalate; Layered metal oxide nanoparticle; Ru(II) photosensitizer; Multilayering

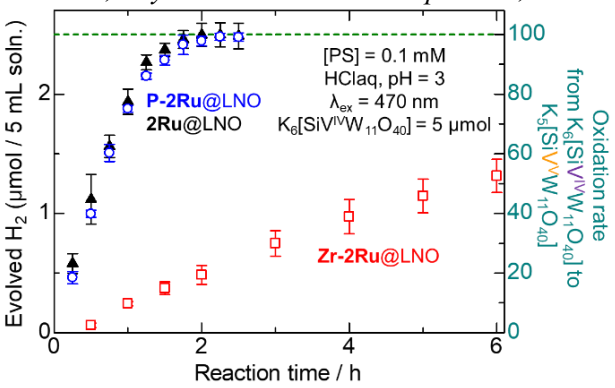


Fig. 1 Results of photocatalytic H_2 evolution by **X-2Ru**@LNO nanoparticles in 1 mM $K_6[SiV^{IV}W_{11}O_{40}]$ aq.

高効率な 2 段階励起型（Z スキーム型）光水分解の実現には、電子伝達剤と光増感部間の一方向的かつ迅速な電子移動が必要である。本研究では Ru(II)光増感剤を層状ニオブ酸カリウムナノ粒子上(LNO)に二層固定化した光触媒ナノ粒子を用いて、表面に Zr イオンを露出させた系(**Zr-2Ru**@LNO)、ホスホン酸アニオンを露出させた系(**P-2Ru**@LNO)、無置換ビピリジン配位子を露出させた系(**2Ru**@LNO)の 3 系を既報 [1)]に従って合成し、電子伝達剤として機能し得るポリオキソメタレート(POM)種 $K_6[SiV^{IV}W_{11}O_{40}]$を電子源とした光水素発生実験を行った(Fig. 1)。その結果、**Zr-2Ru**@LNO に対し、**P-2Ru**@LNO と **2Ru**@LNO は初期 1 時間において 3 倍以上の光水素発生量を示し、全ての POM 骨格中の V^{4+}から V^{5+}への 1 電子酸化を伴う量論的な水素生成が進行することが明らかとなった。これは $[SiV^{IV}W_{11}O_{40}]^{6-}$から$[SiV^{V}W_{11}O_{40}]^{5-}$への 1 電子酸化反応の反応性が、光触媒ナノ粒子の表面構造に強く依存しているためと考えられる。詳細は当日報告する。

1)**N. Yoshimura** *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 14352-14362.

© The Chemical Society of Japan

真空封管法による $ZnGeN_2$:ZnO 固溶体の合成と光触媒反応への応用

（信大工[1]・信大院工[2]・信大先鋭材料研[3]・JST さきがけ[4]）○阿部慎太郎[1]・岩佐捺伽[2]・久富隆史[3,4]・堂免一成[3]
Synthesis of $ZnGeN_2$:ZnO Solid Solution by Vacuum Sealing Method and Application to Photocatalytic Reaction ([1] *Department of Materials Chemistry, Shinshu University*, [2] *Department of Engineering, Shinshu University*, [3] *Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University*, [4] *Japan Science and Technology Agency, PRESTO*) ○ Shintaro Abe[1], Natsutogi Iwasa[2], Takashi Hisatomi[3,4], Kazunari Domen[3]

$ZnGeN_2$:ZnO having a higher ZnO content was synthesized in a sealed evacuated tube to extend the absorption edge, and the water splitting activity of the product was studied. $ZnGeN_2$:ZnO with an absorption edge extended to 500 nm was obtained when ammonium chloride was used as a solid nitrogen source, although impurities such as Ge and Zn_2GeO_4 were included due probably to hydrogen and water generated from the ammonium salt. Almost pure $ZnGeN_2$:ZnO was obtained by using zinc nitride as a nitrogen source.
Keywords : Oxynitride; Hydrogen evolution activity; Cocatalyst

$ZnGeN_2$:ZnO 固溶体はウルツ鉱型構造を有する酸窒化物であり、460 nm までの光を吸収し水分解活性を示す光触媒として知られている。従来、$ZnGeN_2$:ZnO はアンモニア気流下で出発原料を加熱窒化することで合成されていた。しかし、ZnO が揮発するために吸収端に関わる ZnO の含有量に限界があった。しかし最近、真空封管法を用いることで金属と固体窒素源から Ta_3N_5 が得られるという報告がなされた[1)]。そこで、本研究では金属、酸化物、固体窒素源を出発原料に用いて、真空封管法により従来よりも ZnO 含有量が大きく、吸収端波長が長波長域にある $ZnGeN_2$:ZnO を合成し、水分解活性を検討した。

窒素源として塩化アンモニウムを用いた場合、主相の $ZnGeN_2$:ZnO の他に単体 Ge や Zn_2GeO_4 を含む混合物が得られ、吸収端は最大で 500 nm であった（図１）。これは、アンモニウム塩の反応で生じた水素や水分のためであると考えらえる。水素生成活性は 0.2 $\mu molh^{-1}$、酸素生成活性は 150 $\mu molh^{-1}$ 程度であった。一方、窒素源として Zn_3N_2 を用いると、不純物が少なく吸収端の長い試料（520 nm）が得られた。

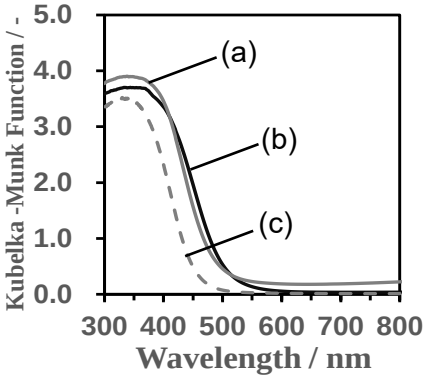


図１　$ZnGeN_2$:ZnO の拡散反射スペクトル。
(a) 封管法 (NH_4Cl)、(b) 封管法 (Zn_3N_2)、
(c) 従来法 (アンモニア窒化)

1) Xiang *et al. Chem. Commun*., **2020**, 56, 11843-11846

© The Chemical Society of Japan

層状酸化物を出発原料とする $LaTiO_2N$ の合成と光触媒活性の検討

(信大工[1]・信大先鋭材料研[2]・JST さきがけ[3]) ○柏木紀穂[1]・久富隆史[2,3]・堂免一成[3]
Study on synthesis and photocatalytic activity of $LaTiO_2N$ prepared from layered oxides ([1]*Engineering, Shinshu University*, [2]*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, PRESTO, JST*) ○Kiho Kashiwagi,[1] Takashi Hisatomi,[2,3] Kazunari Domen[3]

$LaTiO_2N$, a perovskite-type oxynitride with an absorption edge at approximately 600 nm, has been studied as a photocatalyst for water splitting. $LaTiO_2N$ can be synthesized by heating $La_2Ti_2O_7$ in ammonia stream, but Ti^{4+} is easily reduced during the prolonged nitridation. In this work, $LaTiO_2N$ was synthesized from $KLaTiO_4$ with various treatments. Nitridation of $La_2Ti_2O_7$ resulted in broad absorption at longer wavelengths than the absorption edge, regardless of the nitridation time or pulverization treatment. In contrast, $LaTiO_2N$ with a clear absorption edge was obtained from $KLaTiO_4$ after nitridation for a short time. In addition, $LaTiO_2N$ was obtained from pulverized $KLaTiO_4$ in a shorter time, indicating that the smaller particles size of the raw material was effective in promoting the nitridation. However, the hydrogen production activity was not improved. The control of photocatalyst composition and the construction of active sites are still considered to be problematic.

Keywords ： layered compound / perovskite / pulverization / nitridation

ペロブスカイト型酸窒化物である $LaTiO_2N$ は約 600 nm に吸収端を持つ水分解用光触媒として研究されている。$LaTiO_2N$ は $La_2Ti_2O_7$ をアンモニア気流中で加熱して合成できるが、長時間の窒化中に Ti^{4+}が還元されやすい。そこで、本研究では各種処理を施した $KLaTiO_4$ を出発原料とする $LaTiO_2N$ の合成を検討した。

La_2O_3、TiO_2、KOH を空気中で加熱し、洗浄して $KLaTiO_4$ を調製した。KLaTiO4 をアンモニア気流中で窒化し $LaTiO_2N$ 試料を得た。一部の $KLaTiO_4$ はボールミル粉砕を行った。また、比較のためフラックス法で合成した $La_2Ti_2O_7$ も同様の手順で $LaTiO_2N$ 試料を得た。

図 1 に各種出発原料から合成した $LaTiO_2N$ の拡散反射スペクトルを示す。$La_2Ti_2O_7$ を窒化すると窒化時間や粉砕処理の有無によらず、吸収端よりも長波長域にブロードな吸収が見られた。これに対し、$KLaTiO_4$ からは短時間の窒化で比較的明瞭な吸収端を示す $LaTiO_2N$ が得られた。さらに粉砕した $KLaTiO_4$ からはより短時間で $LaTiO_2N$ が得られ、小径化が窒化促進に効果があることがわかった。しかし、水素生成活性は向上せず、組成の制御や活性サイトの構築が課題と考えられる。

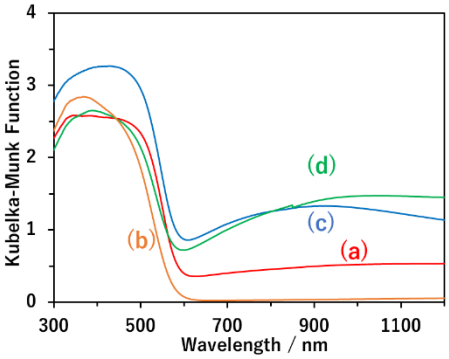


図 1　$LaTiO_2N$ の拡散反射スペクトル。出発原料: (a) $KLaTiO_4$、(b) 粉砕した $KLaTiO_4$、(c) $La_2Ti_2O_7$、(d) 粉砕した $La_2Ti_2O_7$。

© The Chemical Society of Japan

ヨウ素とペロブスカイト層の協奏効果による特異的バンドギャップ縮小を利用した新規可視光水分解用層状酸ヨウ化物光触媒の開発

（京大院工）○小川 幹太・鈴木 肇・冨田 修・阿部 竜

Layered Oxyiodide Photocatalysts for Visible-light Water Splitting Having Band Gaps Narrowed by Specific Interaction between Iodide and Perovskite Layers (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kanta Ogawa・Hajime Suzuki・Osamu Tomita・Ryu Abe

Semiconductors containing iodide are usually unstable as water splitting photocatalysts. Although high energy I-5p provides narrower band gaps and more negative valence band maxima (VBMs) compared to chloride or bromide counterparts, the dominant occupation of I-5p at VBM causes facile oxidation of iodide rather than water by photogenerated holes. Herein, we demonstrate that some Sillén–Aurivillius (S–A) oxyiodides function as stable photocatalysts for oxidizing water under visible-light. These oxyiodides exhibit narrower band gaps and higher O_2 generation activities than the chloride counterparts. The highly polarizable iodide causes the electrostatic destabilization of O-2p orbital in perovskite layer, shifting negatively the VBM composed of O-2p. This specific band structure narrows the band gap without sacrifice of the stability under light irradiation.[1] In addition, the negative shift of CBMs compared to the chloride counterparts was also observed in some cases, which will be discussed based on the intra- and inter-layer interaction.

Keywords : Photocatalyst; Water splitting; Layered materials; mixed anion, Iodide

ヨウ素を含む半導体は、ペロブストカイト型太陽電池で代表されるように、高い光電変換効率を示す鍵物質であるが、水分解用光触媒として利用した場合には安定性の欠如が課題となっていた。ヨウ素の I-5p 軌道が価電子帯上端（VBM）を形成することで他のハロゲン化物よりバンドギャップが縮小するが、一方で光励起で生成した正孔が水ではなく化合物中のヨウ化物イオン（I^-）を酸化して不活性化を引き起こすためである。本研究では各種の Sillén–Aurivillius（S–A）層状酸ヨウ化物（Fig. 1）が、可視光照射下で安定に水を酸化できることを見出した。いずれの I 体も Cl 体に比べて小さなバンドギャップを有し、かつ高い O_2 生成活性を示した。サイトポテンシャル解析から、分極率の高いヨウ化物イオンがペロブスカイト中の酸素アニオンを特異的に不安定化し、これにより O-2p が I-5p 軌道に代わって VBM を構成してそのレベルをさらに上昇させていることが示された。ゆえに、高い安定性を維持しながらバンドギャップの狭窄化が可能になったと言える[1]。さらに、伝導帯下端（CBM）に着目すると、$Bi_3Ba_2Nb_2O_{11}X$（n＝2）以外では、ヨウ素導入に伴う負側へのシフトが見られた。発表では、層内および層間の軌道相互作用から考察した CBM の負側へのシフトの起源についても報告する。

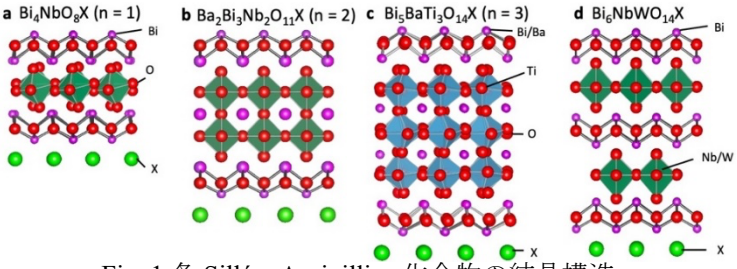


Fig. 1 各 Sillén–Aurivillius 化合物の結晶構造

1) K. Ogawa, H. Suzuki, C. Zhong, R. Sakamoto, O. Tomita, A. Saeki, H. Kageyama, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8446–8453.

© The Chemical Society of Japan

粉砕処理を利用した小径な $BaTaO_2N$ の合成と水素生成活性の検討

(信大院総合理工[1]・信大先鋭材料研[2]・JST さきがけ[3])
○有賀 航大[1]、Junie John Vequizo[2]、久富 隆史[2,3]、堂免 一成[2]

Investigation on the synthesis of $BaTaO_2N$ fine particles via pulverization and their hydrogen evolution activity

(*[1]Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, [2]Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, [3]PRESTO, Japan Science and Technology Agency*)
○Kodai Aruga,[1] Junie John Magdadaro Vequizo,[2] Takashi Hisatomi,[2,3] Kazunari Domen[2]

$BaTaO_2N$ nitrided from a perovskite-type oxide precursor shows high oxygen evolution activity. However, the long-time nitridation is required because the particle size of the precursor is large. As a result, particle growth and defect formation are likely to occur, and the hydrogen evolution activity is low. In this study, $BaTaO_2N$ was nitrided from a pulverized oxide precursor to promote the nitridation and improve the hydrogen evolution activity. $BaTaO_2N$ synthesized by nitriding the oxide precursor in the presence of KCl flux consisted of particles up to approximately 500 nm in size but also included small particles. In contrast, particulate $BaTaO_2N$ smaller than 200 nm in particle size were synthesized from the pulverized precursor oxide. To benefit from the smaller particle size, however, it is likely necessary to improve the photocatalyst and cocatalyst preparation.
Keywords : Oxynitride, Flux method, Volatile element, Particle size, Pulverization

ペロブスカイト型構造を有する酸化物前駆体を窒化すると高い酸素生成活性を持つ $BaTaO_2N$ が合成できる[1]。しかし、前駆体の粒径が大きく長時間の窒化が必要なため、粒成長や欠陥生成が起こりやすく水素生成活性は低い。本研究では、窒化の進行を容易にするために酸化物前駆体を粉砕処理により微細化して $BaTaO_2N$ を合成し、水素生成活性の向上を図った。

酸化物前駆体（図 1a）を KCl フラックス存在下で加熱窒化して $BaTaO_2N$ を合成した。SEM 像からは粒径が最大で 500 nm 程度の $BaTaO_2N$ が得られたが微小な粒子も含まれることが確認され、窒化の進行が不均一であったと考えられる（図 1c）。一方、遊星ボールミル粉砕処理した酸化物前駆体（図 1b）を窒化すると、$BaTaO_2N$ の粒径は最大でも 200 nm 程度となり小径化された（図 1d）。しかし、$BaTaO_2N$ の小径化に関わらず水素生成活性には顕著な活性の向上は見られず、光触媒調製や助触媒担持の改善が必要と考えられる。

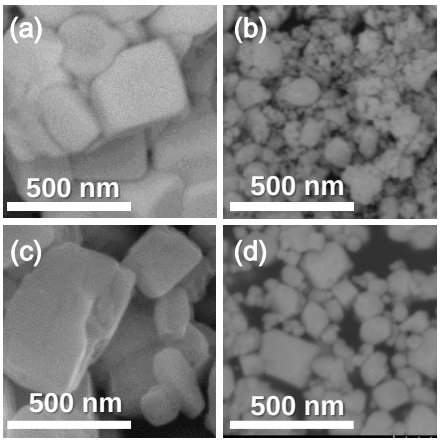


図 1 酸化物前駆体(a)及び遊星ボールミル処理した前駆体(b)をそれぞれ窒化して得られた $BaTaO_2N$ (c),(d) の SEM 像。

1) Jadhav *et al. J. Mater. Chem. A* 2020, 8, 1127.

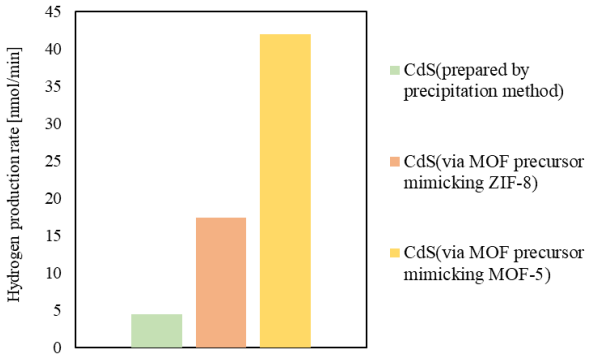
© The Chemical Society of Japan

MOF 前駆体を経由した CdS 光触媒による光改質

（東京理科大学 [1]）○鎌田 空 [1]・永田 衞男 [1]
Photoreforming of highly active CdS photocatalyst via MOF precursor ([1]*Tokyo University of Science*) ○Sora Kamata,[1] Morio Nagata[1]

CdS photocatalyst is one of the photocatalysts which are applied for photoreforming of household waste into H_2. This method will solve not only the energy problems but the waste problems. However, we need to further improve its photocatalytic activity. In this study, CdS photocatalyst was prepared via MOF precursor of Cd. This method improved the crystallinity of the catalyst and increased the photocatalytic activity by several tens of times. In fact, CdS photocatalyst prepared using precursor Cd mimicking ZIF-8 and MOF-5 improved the hydrogen production rate remarkably. Furthermore, the crystallinity and photocatalytic activity of the photocatalyst were significantly changed by the type and amount of organic ligands used in the preparation of the MOF precursor.
Keywords : Photocatalyst, Photoreforming, Metal organic frameworks, Hydrogen production, Waste management

CdS 光触媒は家庭ごみを分解し有用な資源である水素に変換する光改質に応用出来る光触媒の一つである。これによってエネルギー問題とごみ問題を同時に解決出来る。しかしながら、光触媒活性は十分なものとは言えず、さらなる活性向上が不可欠である。そこで本研究では、CdS 光触媒を Cd の MOF 前駆体を経由して作製する事で触媒の結晶性を向上させ光触媒活性を従来の数十倍に上げることに成功した。実際に、ZIF-8[1] や MOF-5 を模倣した前駆体 Cd を用いて CdS 光触媒を作製したところ、光改質における水素生成速度は著しく向上した。さらに、MOF 前駆体 Cd 作製時の有機配位子の種類やその量を変える事で、その後作製される光触媒の結晶性や水素生成活性が大きく変わる事も分かった。



1) Highly Efficient Hydrogen Production in the Photoreforming of Lignocellulosic Biomass Catalyzed by Cu,In-Doped ZnS Derived from ZIF-8. Haruki Nagakawa, Morio Nagata, *Adv. Mater. Interfaces* 2021, 2101581.

© The Chemical Society of Japan

光析出法による酸化チタンへの白金助触媒担持における犠牲剤の影響

（東京理科大学[1]）○稲熊綾子[1], 永田衞男[1]

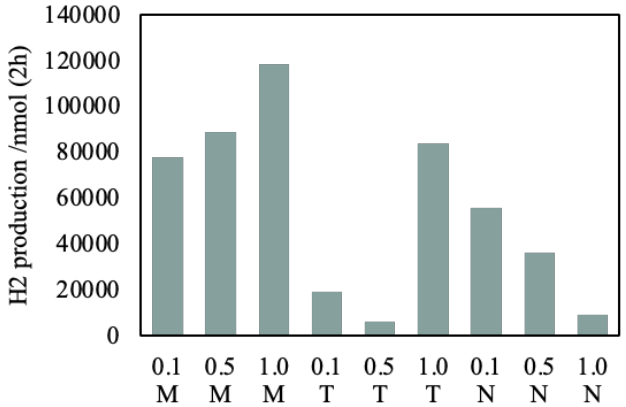
Effect of sacrificial agent in the photodeposition of Pt cocatalyst on TiO_2

([1]*Tokyo University of Science*) ○Ayako Inaguma[1], Morio Nagata[1]

In recent years, energy depletion and environmental problems have become more serious around the world. As one of the solutions to these problems, hydrogen production by sustainable and clean photocatalysts has been attracting attention. In the photodeposition method, the electrons and holes generated by photoexcitation reduce and oxidize the metal precursor and sacrificial agent. Methanol is often used as a sacrificial agent, but the hydrogen production activity differs depending on how easily the sacrificial agent is adsorbed onto the photocatalyst. In this study, we investigated the difference in hydrogen production activity by varying the amount of metal precursors. Pt was loaded on photocatalysts TiO_2, CdS, and gC_3N_4 with sacrificial agents (methanol, 2,2',2"-nitriotriethanol, and Na_2S), and it was found that the hydrogen production activities of the prepared photocatalysts differed significantly.

Keywords : photodeposition, co-catalyst, photocatalyst, sacrificial agent, platinum

近年、世界中でエネルギー枯渇・環境問題が深刻化しており、それらの問題を解決する一つの方法として、持続可能でクリーンな光触媒による水素生成に注目が集まっている。光触媒活性向上のための効果的手法として、光触媒への助触媒の表面光析出は多く利用される。光析出法は光励起により生成した電子と正孔が金属前駆体・犠牲剤を還元・酸化し、助触媒を担持する方法である。犠牲剤としてメタノールが利用されているが、光触媒への犠牲剤の吸着のしやすさの違いから水素生成活性が異なる[1)]。本研究では、光析出法において添加する金属前駆体の量と犠牲剤の種類を変化させ、水素生成活性の違いを調査した。実際に、光触媒(TiO_2,CdS,gC_3N_4)に対し、助触媒 Pt を犠牲剤(メタノール, 2,2',2"-ニトリロトリエタノール, Na_2S)で担持したところ、光触媒毎に水素生成活性が大きく異なることが明らかとなった。



photocatalyst – TiO_2
concentration /wt%
sacrificial agent
(M: MeOH, T: TEOA, N: Na_2S)

1) Elucidating the Factors Affecting Hydrogen Production Activity Using a CdS/TiO_2 Type-II Composite Photocatalyst. Haruki Nagakawa and Morio Nagata, *ACS Omega* **2021** *6* (6), 4395-4400

© The Chemical Society of Japan

メタルヘキサシアノフェレート種によるレドックスの酸化促進に基づいたZスキーム型可視光水分解の高効率化

(京大院工[1]) ○松岡 輝[1]・鈴木 肇[1]・坂本 良太[1]・冨田 修[1]・阿部 竜[1]

Development of metal hexacyanoferrate cocatalysts for boosting oxidation of redox mediators in Z-scheme photocatalytic water splitting ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hikaru Matsuoka,[1] Hajime Suzuki,[1] Ryota Sakamoto,[1] Osamu Tomita,[1] Ryu Abe[1]

Z-scheme water splitting systems with the Fe^{3+}/Fe^{2+} redox mediator have been extensively studied.[1,2] However, the sufficiently effective H_2 evolution photocatalyst employing an Fe^{2+} electron donor has been almost limited to Rh-doped $SrTiO_3$. In this study, we succeeded to activate TaON-based photocatalysts that have so far been regarded as inactive for H_2 evolution from aqueous Fe^{2+} solutions. Photocatalytic H_2 evolution over ZrO_2/TaON photocatalyst[3] in the presence of Fe^{2+} was drastically enhanced by co-modification with indium hexacyanoferrate (InHCF) and Rh-Cr mixed oxide (RCO) reduction cocatalyst. A series of experiments confirmed that InHCF functioned as the effective cocatalyst for Fe^{2+} oxidation, which was responsible for enhanced H_2 evolution. Z-scheme water splitting with an Fe^{3+}/Fe^{2+} redox mediator was established using the ZrO_2/TaON photocatalyst co-loaded with InHCF and RCO as an H_2 evolution photocatalyst, combined with a WO_3-based O_2 evolution photocatalyst.
Keywords : Photocatalyst; Water splitting; Cocatalyst; Cyanoferrate; Prussian blue

Z スキーム型水分解系において、H_2 生成用と O_2 生成用光触媒粒子間の電子伝達を担うレドックス対として、Fe^{3+}/Fe^{2+}が広く検討されてきた[1,2]。しかし、Fe^{3+}/Fe^{2+}存在下において効率よく H_2 を生成できる光触媒は Rh^{III}をドープした $SrTiO_3$ に限定され、TaON などの他の H_2 生成用可視光応答型光触媒はこれまで本系に適用できなかった。

本研究では、インジウムヘキサシアノフェレート(InHCF)種を、Fe^{2+}の酸化サイトとして光触媒表面に担持することで、これまで Fe^{2+}存在下の H_2 生成に不活性と見なされてきた光触媒を活性化できることを見出した。例えば、本反応に活性を示さない ZrO_2/TaON 光触媒[3] の表面に、H_2 生成用助触媒として Fe^{3+}の還元(逆反応)に低活性な Rh-Cr 混合酸化物(RCO)種を担持後、さらに InHCF 種を担持すると H_2 生成速度が劇的に向上した。RCO のみの担持ではほとんど活性を示さないことから、Fe^{2+}酸化サイトとしての InHCF 種の担持が活性発現の鍵と言える。InHCF と RCO を共担持した ZrO_2/TaON を H_2 生成光触媒として、既存の O_2 生成光触媒と組み合わせると、Fe^{3+}/Fe^{2+}存在下での Z スキーム型水分解が高効率に進行した(Fig. 1)。

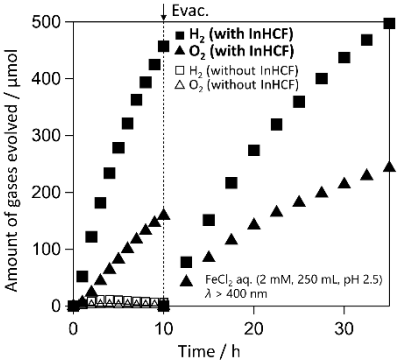


Fig. 1. Z-scheme water splitting using ZrO_2/TaON co-loaded with InHCF and RCO, and surface-treated WO_3.

1) Kato, H.; Kudo, A. et al. C*hem. Lett.* **2004**, *33*, 1348. 2) Abe, R.; Tang, J. et al. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5201. 3) Maeda, K.; Domen, K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 132, 5858.

© The Chemical Society of Japan

[P2-3vn] 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry-

Fri. Mar 25, 2022 4:10 PM - 5:40 PM P2 (Online Meeting)

[P2-3vn-01] Synthesis of organometallic molecular gears possessing a propeller-shaped rotor

○Menghua Shi[1], Kenichiro Omoto[1], Shigeki Kawai[2], Gwénaël Rapenne[1] （1. Nara Institute of Science and Technology, 2. National Institute for Materials Science）

[P2-3vn-02] Derivatizations by functional group conversion using fullerene bis-adduct

○Takatoshi Ito[1], Shuhei Sumino[1], Fukashi Matsumoto[1], Toshiyuki Iwai[1] （1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology）

[P2-3vn-03] Investigation on the two-dimensional (2-D) molecular ordering of a C_5 symmetric corannulene derivation at a liquid/solid interface

○Yuta Fujimoto[1], Daiki SHIMIZU[2], Kenji MATSUDA[2] （1. Kyoto University, 2. Kyoto University）

[P2-3vn-04] *In silico* evaluation of the effect of radical substituents on the open-shell characters of molecules

○Tomohito Shinozuka[1], Daiki Shimizu[1], Kenji Matsuda[1] （1. Kyoto University）

[P2-3vn-05] Preparation of Spiroborate Peapod Polymers Containing Luminescent Guests

○Wako Matsumoto[1], Eriko Kondo[1], Hiroshi Danjo[1] （1. Konan Univ.）

[P2-3vn-06] Synthesis of Zinc(II) Complexation having Nonsymmetrical Ligands

○Takako Ishihara[1], Junpei Yuasa[1] （1. Fac. Sci. TUS ）

[P2-3vn-07] Solvothermal Synthesis of Porous Coordination Polymer Possessing Ethynyl Groups in its One-dimensional pores.

○Ayaka Norisue[1], Motoko Akita[1] （1. Josai University）

[P2-3vn-08] Development of Dithienobenzothiazole-based Organic Semiconductors: Design, Synthesis, and Charge Transport Properties

Takuya Ogaki[1,2], Haruki Okamoto[1], Reitaro Hattori[1], Keijin Nakaguro[3], Hiroyasu Sato [4], Yasunori Matsui[1,2], Eisuke Ohta[1,2], Toshio Asada[3,2], Hiroyoshi Naito[1,2], ○Hiroshi Ikeda[1,2] （1. Grad. Sch. Eng., Osaka Pref. Univ., 2. RIMED, Osaka Pref. Univ., 3. Grad. Sch. Sci., Osaka Pref. Univ., 4. Rigaku Corp.）

[P2-3vn-09] Supramolecular formation and Fluorescence properties of 5-arylethynyl-4-(2-pyridylethynyl)imidazole with long chain substituents

○Naoyuki Ando[1], Kazuki Murai[1], Youhei Miura[1], Naoki Yoshioka[1] （1. Keio University）

[P2-3vn-10] Chiral sensing of primary amines by a new tetraphenylethylene with two aldehyde groups

○Yudai Araki[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[3], Mari Ikeda[2], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] （1. The Univ. of Tokyo, 2. Chiba Inst. of Tech., 3. Gangneung-Wonju National Univ.）

[P2-3vn-11] Synthesis of tris(tetra-armed cyclen)s and structures of their silver (I) complexes

○Hiroki Horita[1], Huiyeong JU[1], Eunji Lee[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] （1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.）

©The Chemical Society of Japan

[P2-3vn-12] Synthesis of new macrocycle including carbamate group

○Izumi Sato[1], Hiroki Horita[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P2-3vn-13] Synthesis of bistetra-armed cyclens with styrylmethyl groups as side-arms

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

[P2-3vn-14] Synthesis of tetra-armed cyclens having 3-[(1,1’-biphenyl]-4-yl)-allyl groups and structure of Ag^{+} complexes

○Hitoshi Furuya[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[2], Mari Ikeda[3], Syunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P2-3vn-15] Simultaneous capture of Ag^{+} and X^{-} by argentivorous molecules having urea units in the side arms

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

[P2-3vn-16] Chiral recognition of aminoalcohols by quaterphenyl derivative

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

[P2-3vn-17] Synthesis of a new coumarin probe with benzoate chromophore for chiral sensing of primary amines

○Ryoto Araki[1], Huiyeong ju[1], Eunji Lee[2], Mari Ikeda[3], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] (1. Toho Univ., 2. Gangneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P2-3vn-18] Synthesis and Photoisomerization of isatin type molecular motor derivatives

○Takuma Noguchi[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[2], Mari Ikeda[3], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] (1. Toho Univ., 2. Ganbneung-Wonju National Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P2-3vn-19] Synthesis and Photoisomerization of new molecular valves with 5-bromotetraline unit

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

[P2-3vn-20] Synthesis of sensing molecules based on 4,4'-diaminodiphenylmethane and their fluorescence detection of protons and metal ions

○Shunsaku Watanabe[1], Takaaki Miyazaki[1], Osamu Hayashida[1] (1. Fukuoka University)

[P2-3vn-21] Evaluation of Changes in Luminescence Properties of Pyrene-Containing Oils and Fats Materials under Changes in Crystal Polymorphs

○Nachika Matsukawa[1], Daiki Kuzuhara[1] (1. Graduate School of Arts and Sciences, Iwate University)

[P2-3vn-22] Solid-State Excimer Emission of 2-Substituted 1,3-Di(anthracen-9-yl)propanes

○Takanobu Taguchi[1], Takeshi Yamada[1], Ryuichiro Yada[1], Yuki Iwasaki[1], Sentaro Okamoto[1] (1. Kangawa University)

[P2-3vn-23] Spin-state selective photoexcitation of weakly-coupled diradicals by introducing CT transitions

©The Chemical Society of Japan

○Hodaka Hamamoto[1], Daiki SHIMIZU[1], Kenji MATSUDA[1] （1. Kyoto University）

[P2-3vn-24] Synthesis of belt-shaped macrocycles by using dehydration condensation reaction

○Shoma Kasahara[1], Hironobu Hayashi[1], Naoki Aratani[1], Hiroko Yamada[1] （1. Nara Institute of Science and Technology）

[P2-3vn-25] Controlling Pyrene Aggregates by DNA Structural Transitions

○Ryota Osako[1], Hibiki Yoshioka[1], Mitsunobu Nakamura[1], Tadao Takada[1] （1. Univ. of Hyogo）

[P2-3vn-26] Synthesis and solid-state fluorescence properties of anthracene-1,9-dicarboximides with substituents on the imide N-atom

○Nagisa Kobayashi[1], Shin-ichiro Kato[1], Takashi Kobayashi[2], Hiroyoshi Naito[2], Chitoshi Kitamura[1] （1. The Univ. of Shiga Pref., 2. Osaka Pref. Univ.）

[P2-3vn-28] Proton-coupled electron transfer in a series of redox-active amphoteric azaphenalenes

○Hiroaki Suzuki[1], Masaaki Haga[1,2], Yuki Wada[1], Pavel Usov[1], Nanami Asada[1], Hiroyoshi Ohtsu[1], Masaki Kawano[1] （1. Tokyo Tech, 2. Chuo Univ.）

©The Chemical Society of Japan

プロペラ型回転子と芳香族固定子から構築される有機金属型分子ギアの合成

(奈良先端大先端技術[1]・物質・材料研究機構[2]・ポールサバティエ大学[3]) ○史 夢華[1]・尾本 賢一郎[1]・川井 茂樹[2]・Rapenne Gwénaël[1,3]

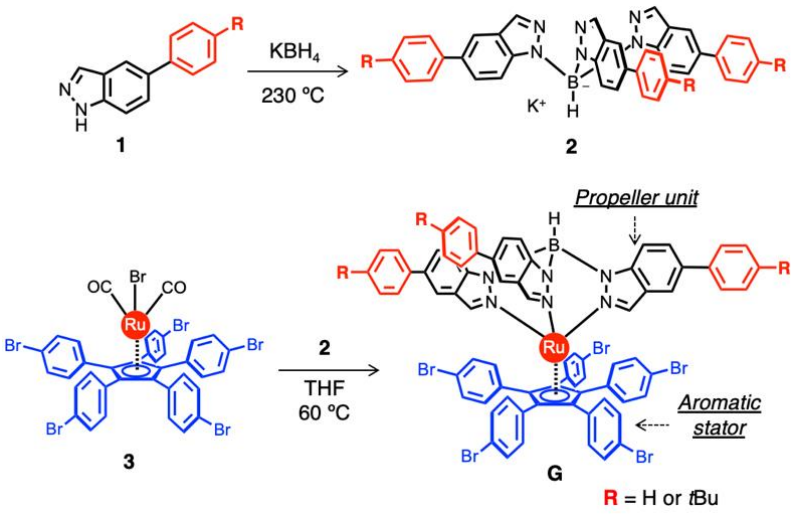
Synthesis of Organometallic Molecular Gears Possessing Propeller Shaped Rotor and Aromatic Stator ([1]*Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology,* [2]*National Institute for Materials Science,* [3]*University of Toulouse*) ○Shi Menghua,[1] Omoto Kenichiro,[1] Kawai Shigeki,[2] Rapenne Gwénaël[1,3]

Molecular gears have attracted attention as a system to transfer energy through a rotational motion at the molecular scale. In order to create a train of gear to realize long range propagation of rotational motion, it is necessary to develop molecular gears that can be arranged and immobilized at appropriate positions on a substrate. In this study, we designed and synthesized organometallic molecular gear **G** consisting of an aryl-functionalized tris(indazolyl)borate ligand as a propeller unit and an aryl substituted cyclopentadienyl ligand as an aromatic stator which would work as an anchor on metal surface. First, propeller precursor **2** was prepared by reacting KBH_4 with aryl substituted indazole **1**. The target molecular gear **G** was obtained by a ligand exchange reaction between **2** and the ruthenium complex **3**. In this presentation, we will discuss the detail of the molecular structure of **G** based on its crystal structure.

Keywords : Molecular machine; Molecular gear; Organometallic; Single molecular manipulation; STM

分子スケールにおける回転運動の伝搬・変換を実現するシステムとして、分子ギアが注目されている。回転運動の長距離伝搬を実現可能な分子ギアの配列を構築するには，基板上の適切な位置に配置・固定化できる分子ギアを開発する必要がある。

本研究では、金属表面上に配列・固定化可能な分子ギアとして、トリス(インダゾリル)ボレート誘導体からなるプロペラ型回転子と、アリール置換シクロペンタジエニル配位子からなる固定子を有する有機金属型分子ギア **G** を設計・合成した。まず、アリール基で修飾されたインダゾール **1** と KBH_4 を反応させることで、プロペラ型前駆体 **2** を合成した。続いて、**2** とルテニウム錯体 **3** との配位子交換反応により、目的の分子ギア **G** を得た。本発表では **G** の構造について結晶構造をもとに詳細に議論する。



© The Chemical Society of Japan

フラーレン有機二付加体を利用した官能基変換による誘導体化

（大阪技術研）○伊藤 貴敏・隅野 修平・松元 深・岩井 利之

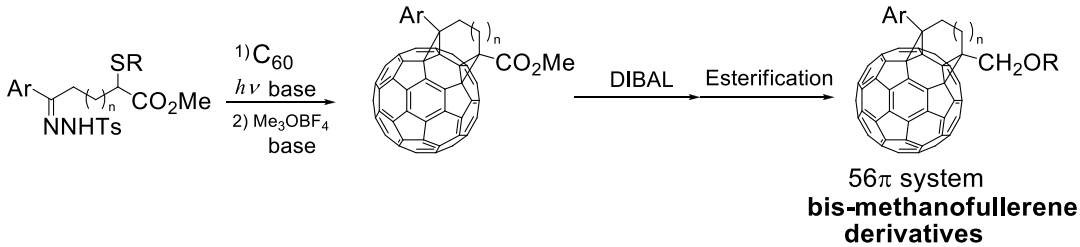
Derivatizations by Functional Group Conversion Using Fullerene Bis-adduct

(*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*)
○Takatoshi Ito, Shuhei Sumino, Fukashi Matsumoto, Toshiyuki Iwai

Fullerene derivatives with 56π-electron systems such as Bis-PCBM and ICBA, which are reduced π-electron conjugated systems in fullerene skeleton, have been reported as higher-performance acceptor molecules for organic thin-film solar cells. However, these bis-methanofulellene often inhibit the fullerene packing on account of existing as the regioisomeric mixtures. To date, we have developed a regioselective synthesis of bis-methanofullerene derivatives by using a novel addition precursor both functionalizing sulfur and hydrazone groups. Here we report the derivatizations by functional group conversion using the fullerene bis-adduct.

Keywords：bismethanofullerene, regioselective reaction, organic solar cell

フラーレン誘導体のπ電子共役系を縮小した bis-PCBM や ICBA が、有機薄膜太陽電池のより高性能なアクセプター分子として報告されている。しかしながら、いずれも異性体混合物として存在し、置換位置の制御が困難である。これまでには二分子の付加原料をエステル基で結合させた前駆体を利用するなどして異性体数を減少させる合成検討がなされてきた[1]。先に我々は室温条件下で直接[6,6]付加体の PCBM が生成する反応として、新規な硫黄イリドを付加原料とする合成法を開発した[2]。これらの方法を利用することで、2 つのメタノ架橋をリンカーで結合でき、単一構造異性体かつ高度に縮環した 56π電子共役系ビスメタノフラーレン誘導体を合成することに成功した。更に 56π電子共役系ビスメタノフラーレン誘導体の展開として、各種官能基を置換したビスメタノフラーレン誘導体の合成を報告した。今回、ビスメタノフラーレン誘導体のエステル基を利用し、ジイソブチルアルミニウムヒドリド（DIBAL）還元によって得られたアルコール体の官能基変換により、新規ビスメタノフラーレン誘導体を合成できたので報告する。



1) J. C. Hummelen. et al. Chem. Eur. J. 2010, 16, 11250-11253.
2) T. Ito. et al. Synlett. 2013, 24, 1988-1992., T. Ito. et al. Synlett. 2017, 28, 1457-1462.

© The Chemical Society of Japan

5 回対称性を持つコラニュレン誘導体の固液界面における 2 次元配列の観測

（京大院工）○藤本 雄大・清水 大貴・松田 建児

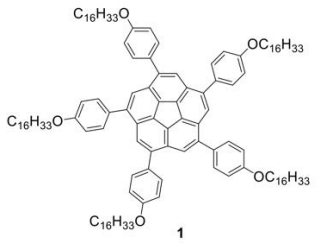
Investigation on the two-dimensional (2-D) molecular ordering of a C5 symmetric corannulene derivation at a liquid/solid interface

(*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Yuta Fujimoto, Daiki Shimizu, Kenji Matsuda

Although pentagons cannot fill a plane without gaps, they can form a 2-D pseudo crystalline form like the Penrose tile. As an example of such an arrangement realized by self-assemble molecule, the Penrose tile-like structures consist of ferrocenecarboxylic acid has been observed by STM *in vacuo*.[1] In this study, we designed and synthesized C_5-symmetric corannulene derivative **1** to achieve such a Penrose tile structure and to reveal its thermodynamics by STM at solid-liquid interface. STM observation of **1** at 1-octanoc acid/HOPG interface showed that the pair of **1** regularly aligned (Figure 1). In addition, several different lattices were observed under similar conditions, and we will report details in this presentation.

Keywords : C_5 symmetric, pseudo crystal, STM, self-assembly, corannulene

五角形は平面を隙間なく埋めることができないが、ペンローズタイルのような秩序性のある配列を形成することができる。このような配列を分子の自己集積で実現した例として、フェロセンカルボン酸がペンローズタイル様の構造体を作ることが固気界面 STM 測定によって観測されている。[1] 本研究ではこのようなペンローズタイル構造をつくる分子の合理的設計と固液界面 STM による配列形成の熱力学的解析を目指して、5 回対称性を持つコラニュレン誘導体 **1** を設計・合成した。化合物 **1** が作る 2 次元配列をオクタン酸/HOPG 界面において STM 観察したところ、二量体が規則正しく整列した配列が観測された（Figure 1）。また、同条件での測定で格子定数の異なる配列が複数確認されており、当日はそれらの詳細について報告する。



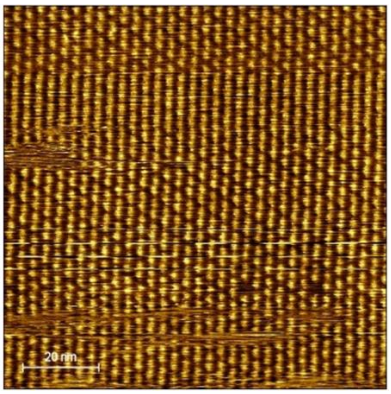


Figure 1. STM image of **1** at an octanoic acid/HOPG interface.

[1] N. A. Wasio, R. C. Quardokus, R. P. Forrest, C. S. Lent, S. A. Corcelli, J. A. Christie, K. W. Henderson, S. A. Kandel, *et al.*, *Nature*, **2014**, *507*, 86.

© The Chemical Society of Japan

計算化学によるラジカル置換基が分子の開殻性に与える影響の評価

（京大院工）○篠塚 智仁・清水 大貴・松田 建児
In silico evaluation of the effect of radical substituents on the open-shell characters of molecules (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Tomohito Shinozuka, Daiki Shimizu, Kenji Matsuda

The open-shell character *y* of molecules correlates with its physical properties such as singlet fission and nonlinear optical responses. In this study, we employed pentacene as a model molecule with moderate open-shell character (*y* = 0.287) and investigated the effect of various radical substituents on *y* values evaluated by occupation numbers of natural orbitals at the UBHHLYP/6-311G(d,p) level. Compared to non-radical substituents, radical substituents significantly altered the open-shell character of pentacene. Specifically, substitution of spin-delocalized radicals such as dicyanomethyl radicals decreased the *y* value, while substitution of spin-localized radicals such as nitronyl nitroxide increased it. The origin of the differences in *y* values will be reported.
Keywords : Open-shell character; Radical; Quantum calculation

分子の開殻性 *y* は一重項分裂や非線形光学応答といった物性と相関があることが報告されている。[1] 本研究では中程度の開殻性 (*y* = 0.287) を持つペンタセンをモデル分子として、ラジカル置換基による開殻性への影響を自然軌道（UBHHLYP/6-311G(d,p)）の占有数で評価したところ、非ラジカル性の置換基と比べてラジカル置換基が大きく開殻性を変化させることが予測された。具体的にはジシアノメチルラジカルのようなスピン非局在ラジカルを置換すると *y* が減少し、ニトロニルニトロキシドのようなスピン局在ラジカルを置換すると *y* が増加した（Figure 1）。原因を探るため ROBHHLYP/6-311G(d,p) レベルでの軌道エネルギーを見ると、非局在ラジカルについてはラジカルの軌道がペンタセンのフロンティア軌道と相互作用し HOMO–LUMO ギャップが増大することで *y* が減少したと解釈できる。一方で局在ラジカルにおいてはエネルギーギャップの変化は小さく、*y* の増大の解釈にはスピン分極効果を考慮した議論が必要だと考えられ、詳細を当日報告する。

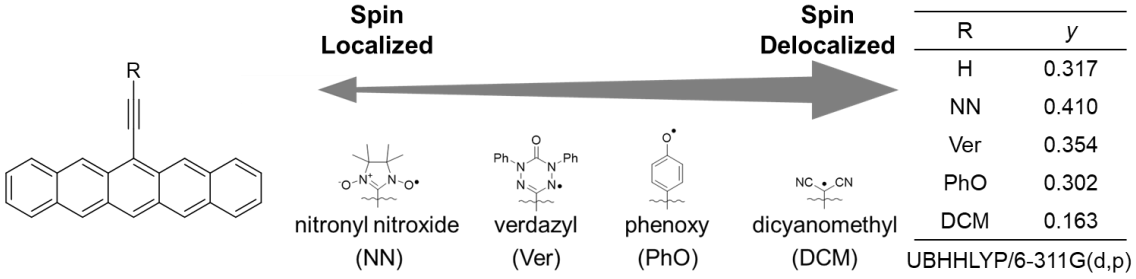


Figure 1. Open-shell character *y* of pentacenes substituted with various radical substituents evaluated from the occupation numbers of natural orbitals.

1) M. Nakano, *Chem. Rec.*, **2017**, *17*, 27.

© The Chemical Society of Japan

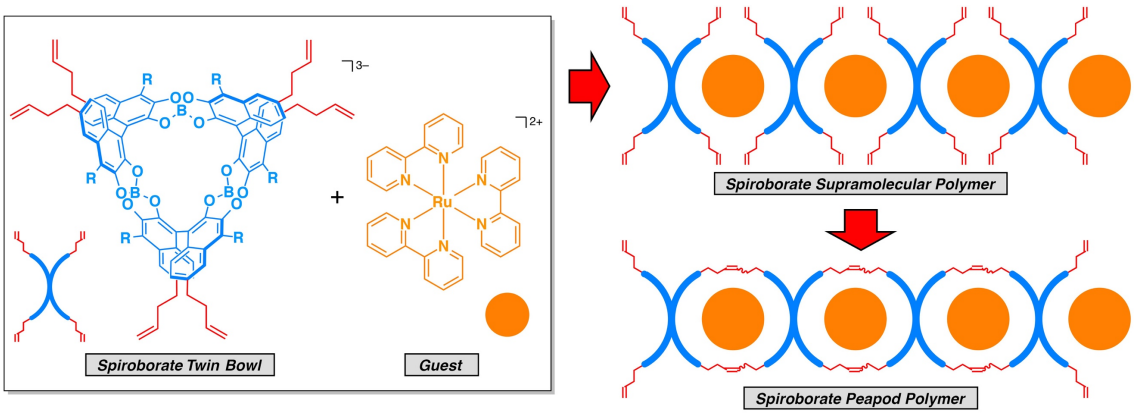
発光性ゲスト内包型スピロボラートピーポッドポリマーの作製

(甲南大院自然[1]・甲南大理工[2]) ○松本 和虹[1]・近藤 恵理子[2]・檀上 博史[2]

Preparation of Spiroborate Peapod Polymers Containing Luminescent Guests ([1]*Graduate School of Natural Science, Konan University*, [2]*Department of Chemistry, Konan University*) ○Wako Matsumoto,[1] Eriko Kondo,[2] Hiroshi Danjo[2]

Previously, we have reported the preparation of supramolecular polymers iteratively containing cationic iridium(III) complex by the use of spiroborate cyclic trimers, so called “twin bowls” having bowl-shaped cavities on both sides of its symmetry plane, which were obtained by the reaction of 2,2’,3,3’-tetrahydroxy-1,1’-binaphthyl and boric acid in DMF. It was also revealed that those supramolecular polymers were converted into peapod-shaped polymers (peapod polymers) with conserving their chemical components and one-dimensional array structure by olefin metathesis polymerization. This time, we will present the preparation of spiroborate supramolecular polymer and peapod polymer containing photoluminescent guest such as ruthenium(II) complex. The optical property of those polymers will also be discussed.
Keywords: supramolecular polymers; peapod polymers; spiroborates; luminescent guests

当研究室では以前に、2,2’,3,3’-テトラヒドロキシ-1,1’-ビナフチルと等量のホウ酸をDMF 中で加熱撹拌させることにより、表裏二面にお椀型のキャビティーを有するスピロボラート環状三量体（Twin Bowl）が形成され、これが二面性ホストの役割を果たすことで、カチオン性イリジウム(III)錯体を連続的に内包した超分子ポリマーが自己配列的に形成されることを報告している [1)]。さらに、オレフィンメタセシス重合を利用することにより、超分子ポリマーのモノマー組成を維持したまま高分子化されたさやえんどう型の高分子、すなわちピーポッドポリマーが得られることを明らかにしている [2)]。今回我々は、新たにルテニウム(II)錯体をはじめとする発光性ゲストを内包した超分子ポリマーおよびピーポッドポリマーを作製し、それらの発光挙動について評価を行った。



References

1) Danjo, H.; Hirata, K.; Yoshigai, S.; Azumaya, I.; Yamaguchi, K. *J. Am. Soc. Chem.* **2009**, *131*, 1638
2) Danjo, H.; Nakagawa, T.; Morii, A.; Muraki, Y.; Sudoh, K. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 62

© The Chemical Society of Japan

非対称性配位子を利用した Zn 超分子錯体の合成

（東理大理）○石原 多佳子・湯浅 順平

Synthesis of Zinc (II) Complexation Having Nonsymmetrical Ligands

(Fac. Sci. TUS) ○Takako Ishihara, Junpei Yuasa

In this work, we have synthesized a new ditopic ligand having imidazole/pyridine as coordination sites (ImPyAcrN) at positions 2 and 7 of acridine via ethynyl spacer. UV/Vis absorption spectra of L with $Zn(OSO_2CF_3)_2$ showed a biphasic change in response to the molar ratio of $[Zn^{2+}]/[ImPyAcrN]=0.50$. then, we measured ESI Mass of ImPyAcrN with 0.25 and 0.50 equiv. of Zn $(OSO_2CF_3)_2$, where intense single peaks assignable to the $Zn(ImPyAcrN)_4$ and $Zn_2(ImPyAcrN)_4$ complexes were observed.

Keywords : Nonsymmetrical ligand, Supramolecular complex, Zinc, Acridine

自然界のタンパク質などのトポロジーは、非対称性を持つ構成成分の自己組織化から高い対称性を示す構造体を形成する。一方、超分子錯体の多くは高い対称性を持つように設計されており、天然構造の模倣には、対称性を持たない超分子構造を選択的に構築できる合理的な設計戦略の確立が必要である。これに関して、当研究室では、カルバゾールに異なる配位結合力を持つ配位サイトを配置した非対称性配位子を用いた、動的超分子錯体を報告している [1]。

本研究では、分子骨格にアクリジンを採用し、その 2,7 位に三重結合を介してイミダゾール環とピリジン環を導入した新規非対称性配位子 ImPyAcrN を合成した。非対称性配位子と遷移金属による超分子錯体の設計や制御を目的に研究を行った。ImPyAcrN は ^{1}H NMR 及び質量分析(ESI-MS)で同定した。

ImPyAcrN と Zn^{2+}との錯形成を調べるため、ImPyAcrN と $Zn(OSO_2CF_3)$との紫外可視吸収スペクトルを測定すると、等吸収点を持つスペクトル変化が観測された(Figure 1)。ImPyAcrN と Zn^{2+}のモル比($[Zn^{2+}]/[ImPyAcrN]_0$)で滴定曲線を作ると、$[Zn^{2+}]/[ImPyAcrN]_0=0.50$ に変曲点がある一段階の変化であったことから、$[Zn^{2+}]/[ImPyAcrN]_0=1:2$ の量論比で錯形成することがわかった(Figure 1 Inset)。

また、Pd^{2+}との錯形成についても検討した。紫外可視吸収スペクトルの滴定実験では、二段階の変化があり、$[Pd^{2+}]/[ImPyAcrN]_0=0.25$、0.50 に変曲点が見られた。さらに ESI-MS で $Pd(ImPyAcrN)_4$ のピークを確認したことから、$[Pd^{2+}]/[ImPyAcrN]_0=1:2$、1:4 の量論比で錯形成することが示唆された。

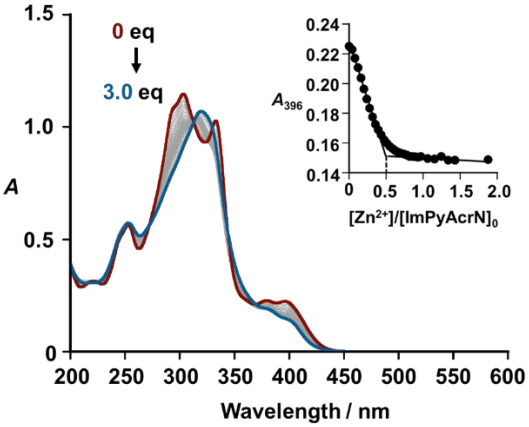


Figure 1. UV-vis absorption spectra of ImPyAcrN (concentrations: 1.7×10^{-5} M) in the presence of $[Zn(OSO_2CF_3)_2]$ ([0 equiv (red lines) to 3.0 equiv (blue lines)]) in CH_3CN. Inset: Plot of absorbance at 396 nm vs. $[Zn^{2+}]/[ImPyAcrN]_0$.

1) Ogata, D.; Yuasa, J. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2019**, *58*, 18424−18428.

© The Chemical Society of Japan

一次元細孔内にエチニル基を持つ多孔性配位高分子の溶媒熱合成

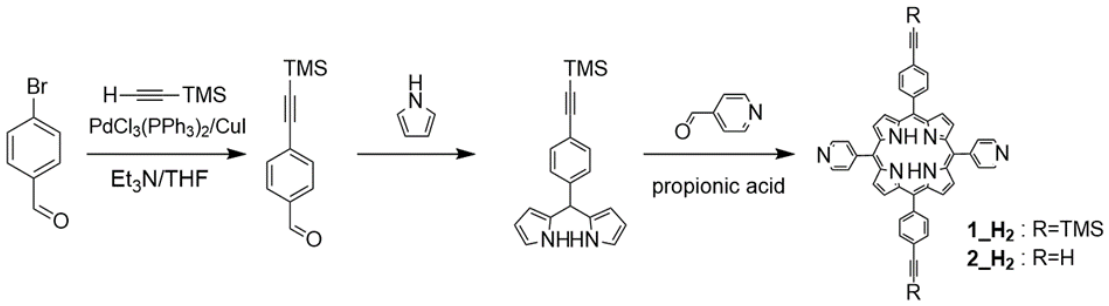
(城西大理)○乗末 彩香・秋田 素子

Solvothermal Synthesis of Porous Coordination Polymer Possessing Ethynyl Groups in its One−dimensional pores. (*Faculty of Science, Josai University*) ○Ayaka Norisue, Motoko Akita

Formation of ultrafine metallic nanowires are expected by conducting the template reactions inside the one-dimensional pores of PCPs. In this study, to obtain the PCP in which the ethynyl groups that form acetylides with metals ions are oriented inside the one-dimensional cavity, a new trimethylsilyletynyl porphyrin ligand was synthesized. The target ligand was obtained in a total yield of 6.31% as shown in scheme 1. The solvothermal synthesis of **1_H2** and Mn^{II} ion carried out at 200°C gave the PCP possessing one-dimensional pore but the ethynyl group in the ligand was changed to a vinyl group. Therefore, solvothermal synthesis was carried out at reaction temperatures of 190, 180, 170, and 140 °C. The target PCP which has ethynyl groups in the one-dimensional channel was formed at 180 °C reaction. The structure of obtained PCP was decided by the Single-crystal X-ray structure analysis.

Keywords : Porous Coordination Polymer; Metal-Organic Framework; Solvothermal Synthesis; Porphyrin; One-dimensional channel

構造設計可能な有機配位子と金属イオンからなる多孔性配位高分子(PCP)は、配位子や金属イオンの種類を変えることで細孔のサイズや内部環境を変えられるため、細孔に様々な機能を付加できる。PCP の一次元細孔を鋳型として用い、細孔内部で反応を行うと、極細金属ナノワイヤーの合成が期待できる。本研究では、金属とアセチリドを形成するエチニル基が一次元細孔内を向く鋳型となる PCP を得るために、エチニル基を有する新たなポルフィリン配位子を合成し、溶媒熱合成による結晶化を行った。目的の配位子 **1_H2** を全収率 6.31%で得た後、反応温度 200 ℃で溶媒熱合成を行ったところ、形成された PCP の配位子中のエチニル基がビニル基へ変化していた。そこで、反応温度を 190,180,170,140 ℃で溶媒熱合成を行うと、180 ℃で目的のエチニル基が一次元細孔内部を向く PCP が形成されていることが単結晶 X 線構造解析によって示された。



Scheme 1.

© The Chemical Society of Japan

ジチエノベンゾチアゾールを基盤とした有機半導体の開発：設計，合成，および電荷輸送特性

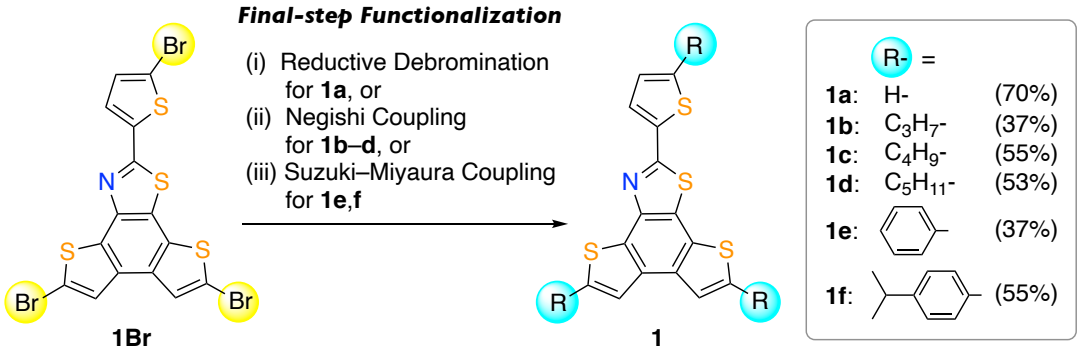
（阪府大院工[1]・阪府大 RIMED[2]・阪府大院理[3]・リガク[4]）大垣拓也[1,2]・岡本温貴[1]・服部励太郎[1]・中畔慶人[3]・佐藤寛泰[4]・松井康哲[1,2]・太田英輔[1,2]・麻田俊雄[2,3]・内藤裕義[1,2]・○池田　浩[1,2]

Development of Dithienobenzothiazole-based Organic Semiconductors: Design, Synthesis, and Charge-Transport Properties ([1] *Grad. Sch. Eng., Osaka Pref. Univ.*, [2] *RIMED, Osaka Pref. Univ.*, [3]*Grad. Sch. Sci., Osaka Pref. Univ.*, [4]*Rigaku*) Takuya Ogaki,[1,2] Haruki Okamoto,[1] Reitaro Hattori,[1] Keijin Nakaguro,[3] Hiroyasu Sato,[4] Yasunori Matsui,[1,2] Eisuke Ohta,[1,2] Toshio Asada,[2,3] Hiroyoshi Naito,[1,2] ○Hiroshi Ikeda[1,2]

In organic semiconductors used for organic field-effect transistor (OFET), substituents affect the properties of materials, such as solubilities and hole mobilities. For this reason, it is required to prepare many derivatives efficiently. In this work, we designed dithienobenzothiazole (**1**, Scheme) by using machine learning. We also developed a divergent synthetic route *via* a common precursor **1Br**, which enables various molecular modification of **1** at the final step. The alkylated derivatives **1b**–**d** with high solubilities can be applied to the solution-processed OFET by spin coating. In the presentation, we will discuss crystal structures and characteristics of the OFET of **1**.

Keywords : Organic Semiconductors; Machine Learning; Organic Field-effect Transistors; Charge Transport; Crystal Structure

有機電界効果トランジスタ（OFET）に用いられる有機半導体において，置換基は溶解性や正孔移動度などの材料特性に大きな影響を与えるため，材料の効率的な置換基修飾が求められる．そこで本研究では，ジチエノベンゾチアゾール誘導体（**1**, Scheme）を機械学習の結果を基に設計し，最終合成段階で **1** の様々な分子修飾が可能となるダイバージェント合成経路を開発した．即ち，種々のアルキルおよびアリール誘導体 **1b–f** の合成を，トリブロモ前駆体 **1Br** を共通の合成中間体として好収率で達成した．また，**1 b–d** はトルエンに容易に溶解し，塗布法により OFET を作製できた．発表では **1** の結晶構造と OFET の特性評価についても議論する．



Scheme. Synthetic route for **1a–f** *via* the final-step functionalization of **1Br**.

© The Chemical Society of Japan

長鎖置換基を導入した 5-アリールエチニル-4-(2-ピリジルエチニル)イミダゾールの超分子形成と蛍光特性

（慶應大理工）○安藤 直行・村井 一貴・三浦 洋平・吉岡 直樹

Supramolecular Formation and Fluorescence Properties of 5-Arylethynyl-4-(2-pyridylethynyl)imidazole with Long Chain Substituents (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Naoyuki Ando, Kazuki Murai, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

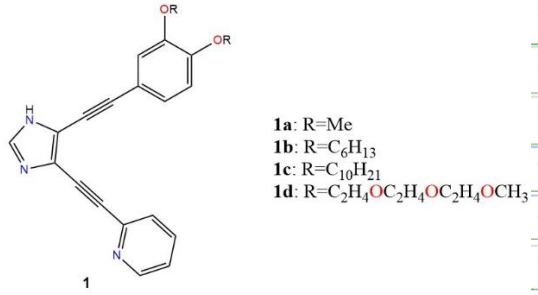
Imidazoles have both intramolecular hydrogen bond donors and acceptors and can be used for supramolecular formation. We have reported that compounds with arylethynyl groups at the 4 and 5 positions of imidazole ring exhibit enhanced fluorescence properties. In addition, 5-arylethynyl-4-(2-pyridylethynyl)imidazole with a pyridine ring as a hydrogen bond acceptor was found to form a supramolecular cyclic tetramer in the crystalline state with enhanced fluorescence properties. In this study, we introduced long chain substituents into the benzene ring (**1a-d**, Scheme 1) and investigated the supramolecular formation and fluorescence properties in solution.

The ^{1}H NMR spectra of **1c** were measured at different temperatures, and the signals showed significant changes and shifts indicating aggregation in solution. Their fluorescence properties will be reported.

Keywords : *Imidazole; hydrogen Bond; Organic Fluorescent molecule; Self-Aggregation; Supramolecule*

イミダゾール誘導体は、分子内に水素結合ドナーとアクセプターの両方を持つため超分子形成に利用される。我々は、イミダゾール環 4, 5 位にアリールエチニル基を導入した化合物が高い蛍光特性を示すことを報告している [1)]。また水素結合アクセプターとしてピリジン環を導入した 5-アリールエチニル-4-(2-ピリジルエチニル)イミダゾールは、高い蛍光特性と結晶状態で超分子環状四量体を形成することが確認された。本研究ではこのベンゼン環に長鎖置換基を導入し(**1a-d**, **Scheme 1**)、溶液中での超分子形成と蛍光特性について検討した。

イミダゾールに薗頭カップリングで 2-ピリジルエチニル基とアリールエチニル基を導入して合成した。**1c** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルでは、シグナルに顕著な変化・シフトが見られた(**Fig. 1**)。これは溶液中での会合を示唆している。当日は、これらの蛍光特性も合わせ議論する。



Scheme 1

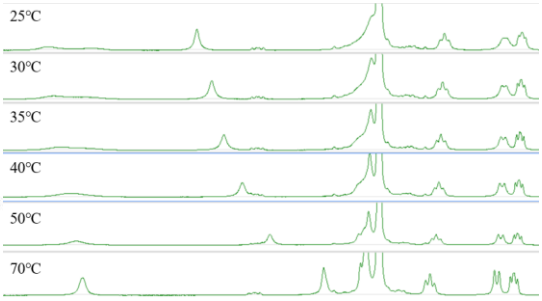


Fig. 1 ^{1}H NMR spectra of **1c** at various temperatures.

1) Y. Miura, K. Kobayashi, N. Yoshioka, *New J. Chem.*, **2021**, *45*, 898-905.

© The Chemical Society of Japan

2 つのアルデヒドをもつテトラフェニルエチレンによる 1 級アミン類のキラルセンシング

（東邦大理[1]・東邦大複合物性研究セ[2]・江陵原州大[3]・千葉工大工[4]）○荒木 雄大[1]・朱 喜英[1]・李 恩智[3]・池田 茉莉[4]・幅田 揚一[1,2]・桑原 俊介[1,2]

Chiral Sensing of Primary Amines by A New Tetraphenylethylene with Two Aldehyde Groups

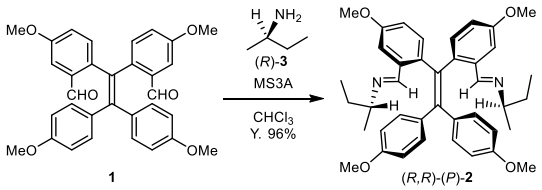
(*[1]Faculty of Science and [2]Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University*, *[3]Gangneung-Wonju National University, [4]Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Yudai Araki,[1] Huiyeong Ju,[1] Eunji Lee,[3] Mari Ikeda,[4] Yoichi Habata,[1,2] Shunsuke Kuwahara[1,2]

Chiral amines are important in the fields of pharmaceuticals, foods, flavors, and functional materials, and a method that can accurately, quickly, and easily determine their absolute configuration and optical purity is desired. The purpose of this study was to develop a tetraphenylethylene (TPE) probe (**1**). **1** is a simple structure in which an aldehyde group is introduced into the TPE skeleton and can be synthesized in a short stage. In addition, the aldehyde group of **1** can form a Schiff base with an amine. If the chirality of the amine propagates to the TPE site and the twist can be detected in the CD spectrum, it may be possible to determine the absolute configuration of the chiral amine. Using 4,4-dimethoxybenzophenone as a starting material, **1** was synthesized in two steps. It was confirmed by ^{1}H NMR spectrum that Schiff base (*R,R*)-(*P*)-**2** was produced when 2 equal amounts of chiral amine (*R*)-**3** were allowed to act on **1**. As a result of measuring the CD spectrum of (*R,R*)-(*P*)-**2**, it was found that the chirality of (*R*)-**3** was propagated to the TPE site, and a clear Cotton effect could be observed (Fig. 1).

Keywords : Chiral Sensing, Chiral Amine, Tetraphenylethylene, CD Spectrum

キラルアミン類は医薬品, 食品, 香料, 機能性材料の分野で重要であり, その絶対配置や光学純度を正確, 迅速, 簡便に決定できる方法が望まれている. 本研究では，テトラフェニルエチレン(TPE)プローブ(**1**)を設計した. **1** は TPE 骨格にアルデヒド基を導入した単純な構造であり，短段階で合成できる．また **1** のアルデヒド基はアミンと Schiff 塩基形成が可能である．もしアミンのキラリティーが TPE 部位に伝播し，そのねじれを CD スペクトルで検出することができれば，キラルアミンの絶対配置決定が可能になるのではないかと考えた.

4,4-ジメトキシベンゾフェノンを出発原料とし，2 段階で **1** を合成した. **1** に 2 等量のキラルアミン(*R*)-**3** を作用させたところ，Schiff 塩基(*R,R*)-(*P*)-**2** が生成した. (*R,R*)-(*P*)-**2** の CD スペクトルを測定した結果，(*R*)-**3** のキラリティーが TPE 部位に伝播し，明瞭な Cotton 効果が観測された (Fig.1).



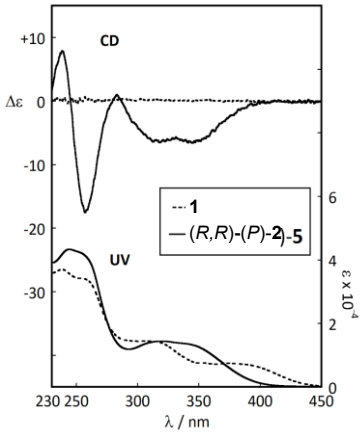


Fig. 1. CD and UV-vis spectra. [**1**]= 1.2 x 10^{-4} M in 1,2-dichloromethane.

© The Chemical Society of Japan

トリス（テトラアームドサイクレン）の合成と銀錯体の構造

（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]）○堀田 拓希[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]
Synthesis of tris(tetra-armed cyclen)s and structures of their silver (I) complexes (*[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*) ○Hiroki Horita,[1] Huiyeong Ju,[1] Eunji Lee,[3] Mari Ikeda,[4] Shunsuke Kuwahara,[1,2] Yoichi Habata[1,2]

Tetra-armed cyclen, a 12-membered cyclic tetraamine with aromatic side-arms, forms a complex with a silver (I) as if the side-arms cover the silver (I). In addition, two isomers (delta- and lambda-forms) exist as racemic forms depending on the wrapping conformation, as shown in Fig. 1[1]. Here, we report the synthesis of two ligands containing three cyclens connected in a linear- (**L1**) and L-shaped (**L2**) manner (Fig. 2), and study the differences in their structures and complexation mechanism of these silver(I) complexes. **L1** and **L2** were synthesized in 15 steps from a cyclen as a starting material. The complexation of these ligands with a silver (I) was investigated by titration experiments using ESI-MS and ^{1}H NMR. Although no significant difference was observed in the ESI-MS titration experiments, significant changes were observed in the ^{1}H NMR experiments. In addition, the complexation mechanism of silver (I) complexes with **L1** and **L2** was inferred from the chemical shift changes of the proton signals. Also, VT ^{1}H NMR measurements of the complexes showed the splitting of some proton signals, suggesting the existence of multiple isomers.

Keywords : cyclen; silver (I) complex; conformer

サイクレンに芳香環側鎖を導入したテトラアームドサイクレンは，銀イオンと錯体を形成すると芳香環側鎖が立ち上がり銀イオンを包み込むように捕捉する．また，その包み方により 2 つの異性体(*Δ*体と*Λ*体)がラセミ体として存在する(Fig. 1). 本研究では, 3 個のサイクレン部位を直線型とＬ字型に連結した配位子(**L1**, **L2**)を合成し(Fig. 2), それらの銀錯体の構造と錯形成メカニズムの違いについて検討した.

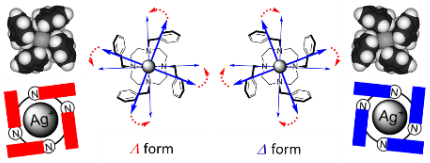


Fig. 1 *Δ* and *Λ* forms of silver (I) complex with tetra-armed cyclen.

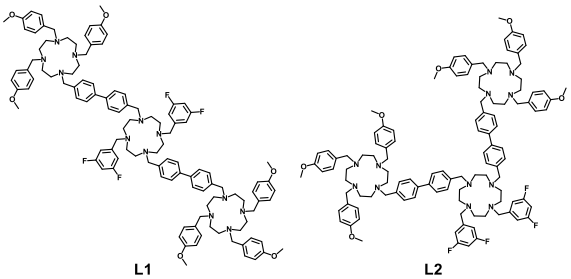


Fig. 2 Structures of **L1** and **L2**.

サイクレンを出発物質として 15 段階で **L1** および **L2** を合成した．ESI-MS および ^{1}H NMR にて銀イオン滴定実験を行い, **L1** および **L2** の銀錯体形成挙動について検討した．ESI-MS 滴定実験では大きな違いは見られなかったが，^{1}H NMR 滴定実験ではそれぞれの配位子のプロトンシグナルが異なる挙動を示した．加えて，シグナルの変化から錯形成のメカニズムが推測された. また, 錯体を形成させた状態で VT ^{1}H NMR を測定したところ，複数のシグナルの複雑な分裂が起こったことから複数の異性体の存在が示唆された.

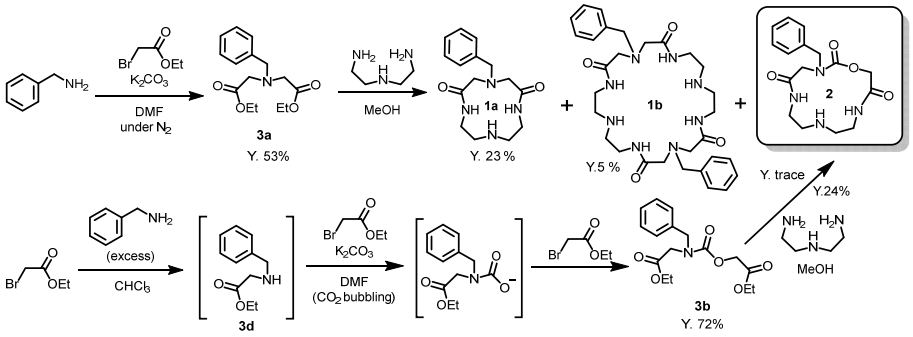
© The Chemical Society of Japan

カルバメート基を含有する新規環状分子の合成

(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]) ○佐藤 泉美[1]・堀田 拓希[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]
Synthesis of new macrocycle including carbamate group (*[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*) ○Izumi Sato,[1] Hiroki Horita,[1] Huiyeong Ju,[1] Eunji Lee,[3] Mari Ikeda,[4] Shunsuke Kuwahara,[1,2] Yoichi Habata[1,2]

Cyclen, a 12-membered tetraamine, is known to form complexes with various metal ions. We have been reported armed cyclenes with various aromatic side-arms and their functions. When a dioxocyclene derivative, a precursor of cyclen, was prepared by the reaction of **3a** with diethylenetriamine, a cyclic compound **2** with CO_2 inserted in the ring was obtained from residual oil after separation of **1**. The structure of **2** was confirmed by ^{1}H and ^{13}C NMR, Mass, elemental analysis, and X-ray crystallography. After investigating the synthetic conditions, we succeeded in the selective synthesis of **2**. Since 14-membered ring compounds containing both carbamate groups and heteroatoms in the ring have never been reported, we are currently investigating the complexation ability of **2** with various metals.
Keywords : Cyclen; Carbamate; Amide; Macrocycle; CO_2

12 員環テトラアミンであるサイクレンは様々な金属イオンと錯形成することが知られている．これまで当研究室では新規機能性物質を開発することを目的として様々な芳香環側鎖を導入したアームドサイクレンを合成してきた．今回，その出発物質である **1a** を得るために **3a** とジエチレントリアミンの反応を行ったところ，目的物 **1a** に加えて 2 量体である **1b** が生成することを報告した[1]．これらを分離した後の残留油状物質から，環内に CO_2 が挿入した 14 員環 **2** が得られた．**2** の構造は各種スペクトル，元素分析，および X 線結晶構造解析によって確認した．カルバメート基が導入された過程を検討するために，CO_2 存在下でベンジルアミンとブロモ酢酸エチルを反応させたところ，**3a** の合成時にカルバメート基を含む化合物 **3b** が得られることを確認した．また，合成条件を検討した結果，**2** を選択的に合成することに成功した．これまで環内にカルバメート基とヘテロ原子が混在する 14 員環化合物は報告されていないため，現在，**2** と様々な金属との錯形成能について検討中である．



1) Ju, H. et al. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 9847-9853.

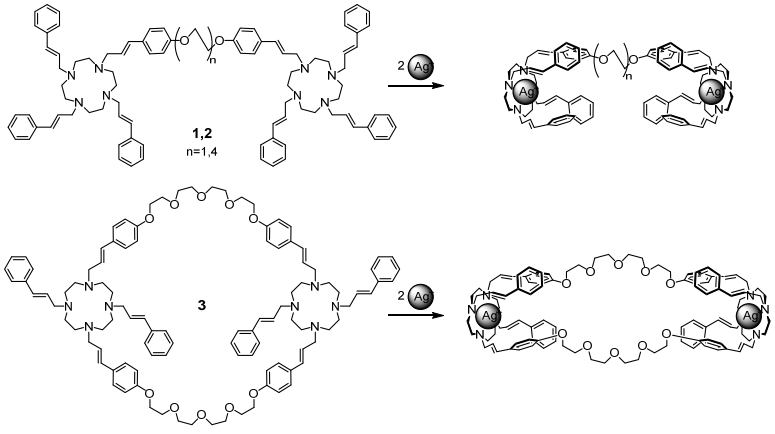
© The Chemical Society of Japan

スチリルメチル基を側鎖として導入した架橋ビステトラアームドサイクレンの合成

（東邦大理[1]・東邦大複合物性研究セ[2]・江陵原州大[3]・千葉工大工[4]）○仲村 恵司郎[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]
Synthesis of Bistetra-armed Cyclens with Styrylmethyl Groups as Side-arms (*[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*) ○Keijiro Nakamura,[1] Huiyeong Ju,[1] Eunji Lee,[3] Mari Ikeda,[4] Shunsuke Kuwahara,[1,2] Yoichi Habata[1,2]

We have previously reported that tetra-armed cyclenes with styrylmethyl groups in their side-arms can form silver complexes that encapsulate coordinating organic guests such as alkyl dinitriles and α,ω-alkyldinitriles in the pseudo-cavity formed by the four side-arms. Here we report the synthesis of bis(tetra-armed cyclen)s linked with oxyethylene unit (**1** and **2**) and a cylindrical cryptand based on tetra-armed cyclen linked with two oxyethylene units between the cyclens. These compounds showed fragmentation peaks arising from 1:2 complexes of the compounds with silver ions, as measured by CSI-MS spectra. We are now investigating the inclusion phenomena of 1-3 towards α,ω-alkyl dinitriles.
Keywords : Cyclen; Complex; Silver Ion; Organic Guests

これまで我々は, 側鎖にスチリルメチル基を有するテトラアームドサイクレンが銀錯体を形成すると, 側鎖によって生じる疑似空孔内にα,ω-アルキルジニトリルなどの配位性有機ゲストを包接することを報告してきた. 本研究ではビステトラアームドサイクレンの架橋鎖の長さや数によって配位性有機ゲストの包接能を制御することを目的とした. 側鎖にスチリルメチル基を持ち，サイクレン間を 1 本のオキシエチレン鎖で架橋したビステトラアームドサイクレン **1**，**2** および，サイクレン間を 2 本のエチレンオキシド鎖で架橋した円筒状クリプタンド（**3**）を合成した．これらの化合物のに銀イオンを 2 当量添加し，CSI-MS スペクトルを測定したところ，いずれの化合物も化合物と銀イオンの 1:2 錯体に由来するフラグメントピークが観測された．現在，**1**～**3** の銀錯体のα,ω-アルキルジニトリルに対する包接錯体について検討を行っている．



© The Chemical Society of Japan

3-([1,1'-biphenyl-]-4-yl)allyl 基を側鎖として持つ新規テトラアームドサイクレンの合成と Ag^+錯体の構造

（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]）○古谷 仁志[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]
Synthesis of Tetra-armed Cyclens Having 3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-allyl Groups and Structure of Ag^+ Complexes (*[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*) ○Hitoshi Furuya[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[3], Mari Ikeda[4], Shunsuke Kuwahara[1,2], Yoichi Habata[1,2]

Recently, we found that an Ag^+ complex with a tetra-armed cyclen with styrylmethyl groups (**1**/Ag^+) incorporates acetonitrile in the *pseudo*-cavity formed by the four styrylmethyl side-arms to form an inclusion complex. Therefore, the absolute configuration of chiral nitriles can be determined by measuring the CD spectra of a mixture of **1**/Ag^+ and chiral nitriles. However, the absolute configuration could not be determined for nitriles containing aromatic rings or carbonyl groups because the UV absorption wavelength of **1** is as short as 250 nm. Therefore, we prepared a new compound with 3-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-allyl group as side-arms (**L**) to observe the Cotton effect at longer wavelengths. The CD spectrum of a mixture of **L**/Ag^+ complexes with (*R*)-4-chloro-3-hydroxybutyronitrile (**L**/Ag^+/*R*) showed a first negative and then a second positive Cotton effect at 320-240 nm, and the mirror image of the **L**/Ag^+/(*R*) in the **L**/Ag^+/(*S*) system. We are now investigating nitriles containing aromatic rings and carbonyl groups.
Keywords :Cyclen; Silver Complexes; Chiral Nitrile; CD Spectrum

最近，我々はスチリルメチル基を導入したテトラアームドサイクレン(**1**)のAg^+錯体（**1**/Ag^+）にキラルニトリルを加えると，キラルニトリルの不斉がスチリルメチル側鎖のコンホメーションに伝播し CD スペクトルを測定することで絶対配置を決定できることを報告した[1]．しかしながら，**1** の UV スペクトルのλ_{max}が 250 nm と短波長であったため芳香環やカルボニル基を含むニトリルでは絶対配置の決定ができなかった．そこで，これらの官能基を含むニトリルの不斉も判別できる配位子の開発を目的として，3-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-allyl 基を側鎖とする化合物（**L**）を合成した．**L** の銀錯体に(*R*)-および(*S*)-4-chloro-3-hydroxy butyronitrile を加えて CD スペクトルを測定したところ，320-240 nm の領域で(*R*)-体では長波長側から励起子分裂型の負の第一 Cotton 効果および正の第二 Cotton 効果が，(*S*)-体ではその鏡像の Cotton 効果を観測した．現在，芳香環やカルボニル基を含むニトリルについて検討を行っている．

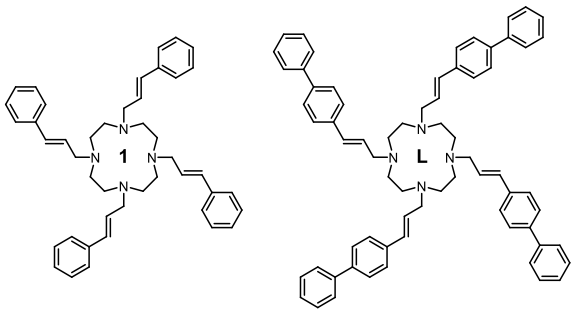


Fig. 1. Structural formula of **1** and **L**.

1) Ju, H.; Temma, H.; Iwase, M.; Lee, E.; Ikeda, M.; Kuwahara, S.; Habata, Y. *Dalton Trans*. **2020**, *49*, 3112-3119.

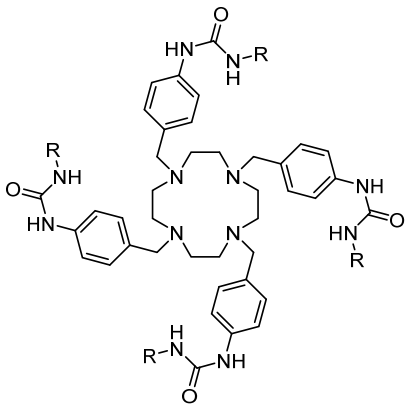
© The Chemical Society of Japan

側鎖に尿素基を導入した銀食い分子による Ag^+ と X^- の同時捕捉

（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]）○宮内 彩咲[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]
Simultaneous capture of Ag^+ and X^- by argentivorous molecules having urea units in the side-arms ([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*)) ○Asaki Miyauchi[1], Huiyeong Ju[1], Eunji Lee[3], Mari Ikeda[4], Shunsuke Kuwahara[1,2], Yoichi Habata[1,2]

Many anion recognition systems have been reported. Here, we report new tetra-armed cyclens (**L1**-**L9**) with -NHC(=O)NH-R or -NHC(=O)NH-Ar groups at the 4-position of the aromatic side-arms that can simultaneously bind anions (OTf^-, NO_3^-, PF_6^-, BF_4^-, F^-, and Cl^-) only in the presence of Ag^+ ions. It is known that aromatic side-arms of tetra-armed cyclens cover the Ag^+ ions when they form complex with Ag^+ ions. Therefore, we predicted that when these ligands form Ag^+ complexes, a pseudo-cavity is formed by the four urea groups that can bind anions, and capture Ag^+ and anions simultaneously. As a result of X-ray crystallograpy of the complexes, we found that the urea groups of the side chains have several patterns for trapping anions depending on the type of terminal substituents. The selectivity for anions is also being investigated and will be reported.
Keywords： Cyclen; Silver Complex; Molecular Recognition; Anion; Urea

これまで数多くのアニオン認識システムが報告されている．本研究では Ag^+ イオンが存在したときにのみ陰イオン（OTf^-，NO_3^-，PF_6^-，BF_4^-，F^-，Cl^-）を同時捕捉できる化合物を開発することを目的として，側鎖芳香環の 4-位に-NHC(=O)NH-R または-NHC(=O)NH-Ar 基を導入したテトラアームドサイクレン（**L1**～**L9**）を合成した．これらの化合物ではサイクレン環が銀イオンと錯体を形成すると芳香環側鎖が銀イオンを覆うようにコンホメーション変化し，4 個の尿素基による疑似空孔が形成されることで Ag^+ と陰イオンを同時捕捉させることができると期待した．単結晶が得られた錯体について X 線結晶構造解析を行った結果，末端置換基の種類によって側鎖の尿素基が陰イオンを捕捉するためにいくつかのパターンがあることを見出した．現在，陰イオンに対する選択性についても検討しており，これについても併せて報告する．



L1: R = Et **L2**: R = *n*-Bu **L3**: R = *n*-Oct
L4: R = c-Hex **L5**: R = Ph **L6**: R = 4-F-Ph
L7: R = 3-F-Ph **L8**: R = 2-F-Ph **L9**: R = 4-NO_2-Ph

© The Chemical Society of Japan

クォーターフェニル誘導体によるアミノアルコール類のキラル認識

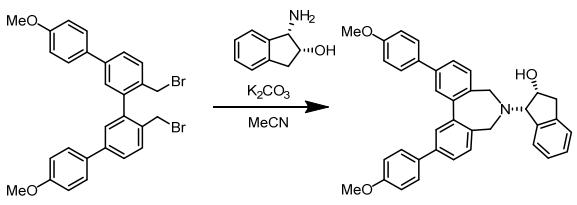
（東邦大理 [1]・東邦大複合物性研究セ [2]・江陵原州大理 [3]・千葉工大工 [4]）○武内 悠花 [1]・朱 喜英 [1]・李 恩智 [3]・池田 茉莉 [4]・幅田 揚一 [1,2]・桑原 俊介 [1,2]

Chiral Recognition of Amino Alcohols by Quaterphenyl Derivative ([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*) ○Yuka Takeuchi,[1] Huiyeong Ju,[1] Eunji Lee,[3] Mari Ikeda,[4]Yoichi Habata,[1,2] Shunsuke Kuwahara[1,2]

Currently, the importance of chiral compounds is recognized in pharmaceuticals, fragrances, and functional materials. It is important to determine the absolute configuration of the chiral compound because the enantiomers show different bioactivity. Therefore, the development of chiral probes for quickly and easily determining the optical purity and the absolute configuration of chiral compounds is being actively researched. Recently we have reported a quaterphenyl derivative (**1**) to determine the absolute configurations of acyclic amines. Here, we report the extension of this method to chiral amino alcohols. **1** was connected with (*1S,2R*)-1-Amino-2-indanol in the presence of K_2CO_3 to yield conjugates **2**. The CD spectrum of **2** in 1,2-dichloroethane exhibits typical exciton split Cotton effects of negative chirality around 270 nm indicating that two long axes of biphenyl chromophores prefer an *M* conformer. (Fig.1). We will also report on its application to various amino alcohols and its solvent effect.

Keywords : Chiral Sensing; Chiral Amine; CD Spectrum; Solvent Effect

近年，医薬品，香料，機能性材料分野においてキラル化合物の重要性が認識されている．特に機能性材料分野では，キラル磁性体やキラル液晶が特異な磁気特性や光学特性を示すことで注目を集めている．このような背景のもと，キラル化合物の光学純度や絶対配置を迅速，簡便に決定するためのキラルプローブの開発が盛んに研究されている.最近我々は鎖状アミン類の絶対配置決定に有効なクォーターフェニル誘導体(**1**)について報告してきた．今回この方法をキラルアミノアルコール類に適用したので報告する．**1** と(1*S*,2*R*)-1-アミノ-2-インダノールを反応させ連結体 **2** を得た．**2** の CD スペクトルを測定した結果，270 nm 付近で負の励起子分裂型 Cotton 効果が観測され，2 つのビフェニル発色団は反時計回りにねじれた構造をとることがわかった (Fig.1)．種々のアミノアルコールへの適用と溶媒効果についても報告する予定である．



1 **2**

Scheme 1

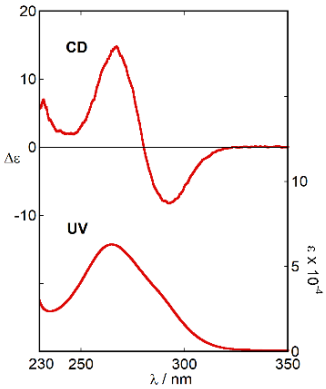


Fig.1. CD and UV spectra of (1*S*,2*R*)-**2**. [**2**] = 2 x 10^{-4} M in $CHCl_3$.

© The Chemical Society of Japan

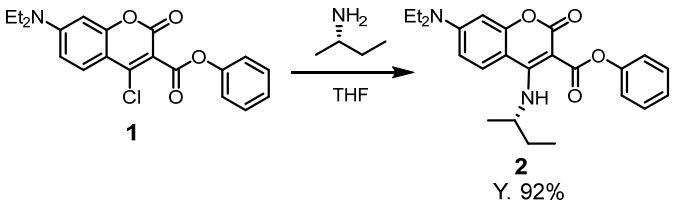
ベンゾエート連結型クマリンプローブの合成と 1 級アミンのキラルセンシング

（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[4]）○荒木 玲人[1]・朱 喜英[1]・李 恩智[3]・池田 茉莉[4]・幅田 揚一[1,2]・桑原 俊介[1,2]

Synthesis of a New Coumarin Probe with Benzoate Chromophore for Chiral Sensing of Primary Amines. ([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*) ○Ryoto Araki,[1] Huiyeong Ju,[1] Eunji Lee,[3] Mari Ikeda,[4] Yoichi Habata,[1,2] Shunsuke Kuwahara[1,2]

The development of simple methods for determining the absolute configuration of chiral compounds is important in chemistry and pharmacology. Thanzeel et al. reported a coumarin probe that reacted with chiral amines quickly and succeeded in amplifying the chirality of amines by CD spectroscopy. However, they do not provide information on the absolute configuration of amines. We designed a new probe (**1**), in which a benzoate chromophore was introduced into coumarin. We expected that (i) the probe **1** would couple readily with chiral primary amines yielding **1**–chiral amine conjugates, (ii) information on the absolute configurations of the amines would be transcribed into a spatial arrangement of coumarin and benzoate chromophore which is detected by CD, and (iii) the conformers of the **1**–chiral amine conjugates would be predicted by the analysis of conformational distributions using theoretical calculations. **1** was synthesized from 3-diethylaminophenol in 5 steps. **1** was connected with (*S*)-*sec*-Butylamine to yield conjugates (**2**). The CD spectrum of **2** exhibits exciton split Cotton effects of positive chirality.

Keywords :Chiral sensing; Chiral amine; CD spectrum; Coumarin



キラル化合物の簡便な絶対配置決定法は化学や薬学などの分野おいて重要な課題である．近年，Wolf らはクマリン型マイケル受容体とキラルアミンをクリック反応で連結体を合成し，それらのキラリティーの増幅に成功しているが絶対配置の決定には至っていない[1)]．本研究ではクマリンにベンゾエート発色団を導入した新規クマリンプローブ(**1**)を設計した．**1** はキラル 1 級アミンと容易に Michael 付加で連結することができる．連結体においてアミンのキラリティーがクマリンおよびベンゾエート発色団のねじれに伝播し，そのねじれを CD スペクトルで検出することによってキラルアミンの絶対配置を決定できると考えた．**1** は 3-ジエチルアミノフェノールから 5 段階で合成した．**1** と(*S*)-*sec*-ブチルアミンは THF 中で混合しただけで反応し連結体(**2**)を得た．**2** の構造は NMR および X 線結晶構造解析で決定した．**2** の CD スペクトルを測定した結果，励起子分裂型の Cotton 効果が観測できることがわかった．種々の 1 級キラルアミンへの適用についても報告する予定である．

1) Thanzeel, F. Y.; Balaraman, K.; Wolf, C. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 5323.

© The Chemical Society of Japan

イサチン骨格分子モーターの異性化挙動の追跡と二本のエチレンオキシド鎖の導入の検討

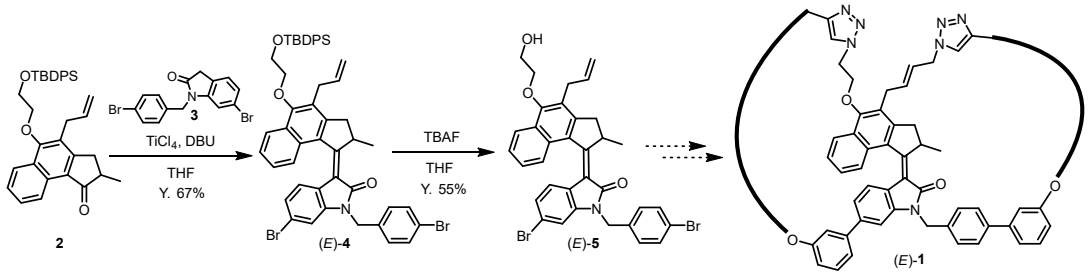
（東邦大理 [1]・東邦大複合物性研究セ [2]・江陵原州大理 [3]・千葉工大工 [4]）○野口 拓馬 [1]・朱 喜英 [1]・李 恩智 [3]・池田 茉莉 [4]・幅田 揚一 [1,2]・桑原 俊介 [1,2]

Tracking the isomerization behavior of isatin structure molecular motors and studying the introduction of two ethylene oxide chains. (*[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*) ○Takuma Noguchi,[1] Huiyeong JU,[1] Eunji Lee,[3] Mari Ikeda,[4] Yoichi Habata,[1,2] Shunsuke Kuwahara[1,2]

There are two ways to form artificial double-helical structures: i) by introducing functional groups into the chain molecules to interact with each other beforehand and forming the double-helical structure by self-assembly1, and ii) by twisting the two chains by rotating them in one direction. In this study, we attempted to synthesize a cyclic compound (*E*)-**1** containing a molecular motor driven by heat or light as the rotation site in one direction. This method does not require any interaction between the chain molecules, and therefore, in principle, it is possible to construct a double-helix structure from any chain molecules. The molecular motor (*E*)-**5** was synthesized involving Knoevenagel condensation. The structure of (*E*)-**5** was determined by X-ray crystallography. The photoisomerization behavior of (*E*)-**5** will also be reported.

Keywords： *molecular machine; photoisomerization; double helix structure*

人工的な二重らせん構造を形成するためには, i) あらかじめ相互作用するための官能基を鎖状分子に導入し自己組織化によって二重らせん構造を形成させる方法 [1)]と ii) 二本の鎖を一方向に回転させてねじることで形成させる方法がある．本研究室では一方向に回転させる部位として熱や光で駆動する分子モーターを組み込んだ環状化合物 **(*E*)-1** の合成を試みた．この手法を用いると鎖状分子間の相互作用が不要なため原理的にどのような鎖状分子からでも二重らせん構造を構築できると考えられる．本研究では，合成中間体である分子モーター **(*E*)-5** の合成を行ったので報告する．1-メトキシベンゼンから 5 段階の反応でケトン **2** を合成した．**2** とアミド **3** との Knoevenagel 縮合、続く脱保護により分子モーター **(*E*)-5** を得た．**(*E*)-5** の構造は X 線結晶構造解析により決定した．**(*E*)-5** の光異性化挙動についても報告する予定である．



1) Tanaka, Y.; Katagiri, H.; Furusho, Y.; Yashima, E. *Angew. Chem.,Int. Ed.* **2005**, *44*, 3867-3870.

© The Chemical Society of Japan

テトラリン骨格の 5 位に臭素を導入した新規分子バルブの合成と光異性化挙動

（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]）○片山 知季 [1]・朱 喜英 [1]・李 恩智 [3]・池田 茉莉 [4]・幅田 揚一 [1,2]・桑原 俊介 [1,2]

Synthesis and Photoisomerization of New Molecular Valves with 5-Bromotetraline Unit

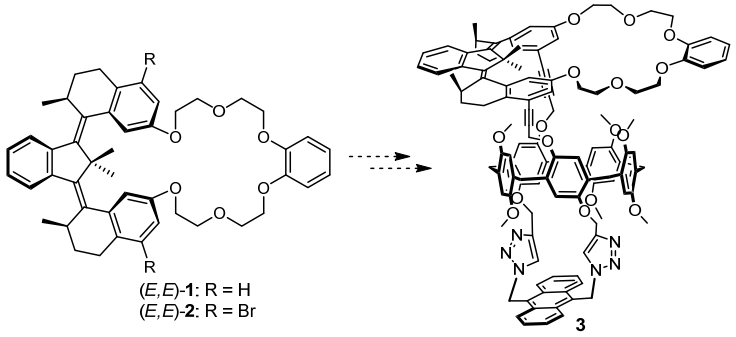
([1]*Faculty of Science and* [2]*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University*, [3]*Gangneung-Wonju National University,* [4]*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○ Tomoki Katayama,[1] Huiyeong Ju,[1] Eunji Lee,[3] Mari Ikeda,[4] Yoichi Habata,[1,2] Shunsuke Kuwahara[1,2]

Recently several groups have demonstrated artificial molecular machines, showing switches, gears, brakes, shuttles, and motors. Among molecular machines, “molecular valves” have attracted much recent attention. We have designed new molecular valves (**1**), which are expected to work as the one-directional molecular transport system by photoirradiation. Since **1** can rotate the valve part in one direction by light, it is expected to control [inclusion] ⇌ [release] of the cationic molecule at the crown ether site by light irradiation. In the molecular valve (**3**) in which the pillar arene derivative is linked as a pocket, [encapsulation] ⇌ [release] of larger cationic molecules will also be controlled. Here we will report the synthesis and isomerization behavior of a molecular valve (**2**) in which bromine was introduced as a linking site with a pillar arene derivative. **2** was synthesized using a 12-step reaction, including the Barton-Kellogg reaction. The structures of (*E*,*E*)-**2** and (*Z*,*Z*)-**2** were determined by NMR and X-ray crystallography. We also report the photoisomerization of (*E*,*E*)-**2** and (*Z*,*Z*)-**2**.

Keywords: *Molecular machine; Photoisomerization; Molecular valve; Barton-Kellogg Coupling*

近年スイッチ，ギア，シャトル，モーターなどの機械部品を模倣した人工分子マシンの開発が盛んに行われている．本研究室では光照射による分子の一方向輸送を目的とした新規分子バルブ(**1**)を設計した．**1** は光によって弁部を一方向に回転することができるため，クラウンエーテル部位におけるカチオン性分子の [包接] ⇌ [放出] の光照射による制御が期待される．ピラーアレーン誘導体をポケット部位として連結させた分子バルブ(**3**)では，より大きなカチオン性分子の [取り込み] ⇌ [放出] も期待される．本研究では，ピラーアレーン誘導体との連結部位として臭素を導入した分子バルブ(**2**)の合成および異性化挙動を検討した．

(*E*,*E*)-**2** と(*Z*,*Z*)-**2** は Barton-Kellogg 反応を含む 12 段階の反応で合成した．それぞれの構造は NMR および X 線結晶構造解析により決定した．(*E*,*E*)-**2** と (*Z*,*Z*)-**2** の光異性化反応についても併せて報告する．



© The Chemical Society of Japan

4,4’-ジアミノジフェニルメタンを基盤としたセンシング分子の合成とプロトンと金属イオンの蛍光検出

（福岡大院理）○渡邊　隼作・宮﨑　隆聡・林田　修

Synthesis of sensing molecules based on 4,4'-diaminodiphenylmethane and their fluorescence detection of protons and metal ions

(*Graduate School of Science, Fukuoka University*) ○Shunsaku Watanabe, Takaaki Miyazaki, Osamu Hayashida

4,4’-Diaminodiphenylmethane (DPM) has been used as a component of polymers and macrocyclic cyclophane due to its easy chemical modification. A DPM-based molecule **1**, which acts as a fluorescence probe capable of sensing and detecting both protons and metal ions, was designed. **1** has not only a diarylmaleimide as an electron acceptor and a fluorophore but also an aniline moiety as an electron donor and a detection unit. **1** in acetonitrile showed weak fluorescence intensity, while the fluorescence intensity of **1** increased upon the addition of trifluoroacetic acid. Moreover, **1** in a mixture of acetonitrile and various pH buffers exhibited a pH-dependent fluorescent property in intensity. As a metal ion sensor, the increase in the fluorescence intensity of **1** was observed with the addition of zinc ion in the presence of 2-formyl pyridine.

Keywords :　Sensing molecule

4,4’-ジアミノジフェニルメタン (DPM) はアミノ基に由来する化学修飾の容易さから、ポリマーや環状化合物であるシクロファンの構成分子として使用されている。DPM の化学修飾の容易さを利用することで、DPM を基盤としたプロトンおよび金属イオンの検出が可能な蛍光センシング分子 **1** を設計した (図 1)。**1** は電子アクセプターおよび発光部位としてジアリールマレイミドを持ち、電子ドナーおよび検出部位としてアニリンを持つ。**1** はアセトニトリル中では弱い蛍光強度を示すが、トリフルオロ酢酸 (TFA) を添加することで蛍光強度の増強が観測され、プロトン応答性を示した。さらに、種々の pH 緩衝液とアセトニトリル混合溶液中では、**1** は pH に応じた蛍光挙動変化も示した。また、金属イオンとして亜鉛イオンを選択し、**1** のアセトニトリル溶液に添加したところ、蛍光増強は観測されなかったが、2-ピリジルカルバデヒド存在下で亜鉛イオンを添加すると蛍光増強が観測された。これは **1** が 2-ホルミルピリジンを反応し、Schiff 塩基を形成し、亜鉛イオンを捕捉したためである。以上より DPM を基盤とすることで容易にプロトンおよび金属イオンを検出可能な蛍光センシング分子を創出することができた。

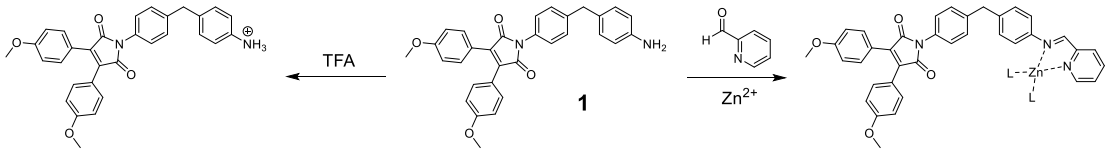


Figure 1. DPM-based fluorescent sensing molecule **1** and its sensing mechanism for protons and metal ions.

© The Chemical Society of Japan

ピレン含有油脂材料の結晶多形変化に伴う発光特性変化の評価

（岩手大院総合）○松川 奈愛・葛原 大軌

Evaluation of Changes in Luminescence Properties of Pyrene-Containing Oils and Fats Materials under Changes in Crystal Polymorphs (*Graduate School of Arts and Sciences, Iwate University*) ○Nachika Matsukawa, Daiki Kuzuhara

Triacylglycerol (TAG), a representative of fats and oils, is composed of glycerol and three fatty acids. TAG exhibits several crystal polymorphs depending on tempering. Pyrene exhibits monomeric luminescence in dilute solutions and excimeric luminescence by forming dimers in concentrated solutions. In this study, we examined the control of luminescent properties of pyrene-containing oils and fats materials, **PyPP** and **PPyP**, by changing the distance between pyrenes under changes in crystal polymorphs.

PyPP and **PPyP** were prepared by the introduction of pyrene into *sn*-1 and *sn*-2 positions of TAG. Figure 1 shows the fluorescence spectra of **PyPP** and **PPyP**. **PyPP** and **PPyP** showed very similar fluorescence spectra in $CHCl_3$, whereas melted films of **PyPP** and **PPyP** showed fluorescence peaks at 473 nm and 434 nm, respectively. In this presentation, we will report the detailed change of physical properties depending on the substitution position of pyrene.

Keywords : Fats and oils; Fluorescent molecules; polymorphism

油脂の代表であるトリアシルグリセロール(TAG)はグリセリンと 3 つの脂肪酸からなり、テンパリングによって数種類の結晶多形を示すことが知られている。また、ピレンは希薄溶液中ではモノマー発光を示し、濃厚溶液中では二量体を形成することによってエキシマー発光を示す。本研究では、TAG にピレンを導入し、結晶多形の変化に伴ってピレンの分子間距離を変化させ、発光特性を制御させることを試みた。

TAG の *sn*-1 と *sn*-2 にピレンを導入した **PyPP** と **PPyP** の発光特性を評価した。**PyPP** と **PPyP** の蛍光スペクトルを Figure1 に示す。希薄溶液での蛍光スペクトルに変化は見られなかったが、融解膜では **PyPP** が 473 nm、**PPyP** は 434 nm に発光ピークを示し顕著な違いが見られた。本発表では、TAG 中のピレンの置換位置による物性変化の詳細を報告する。

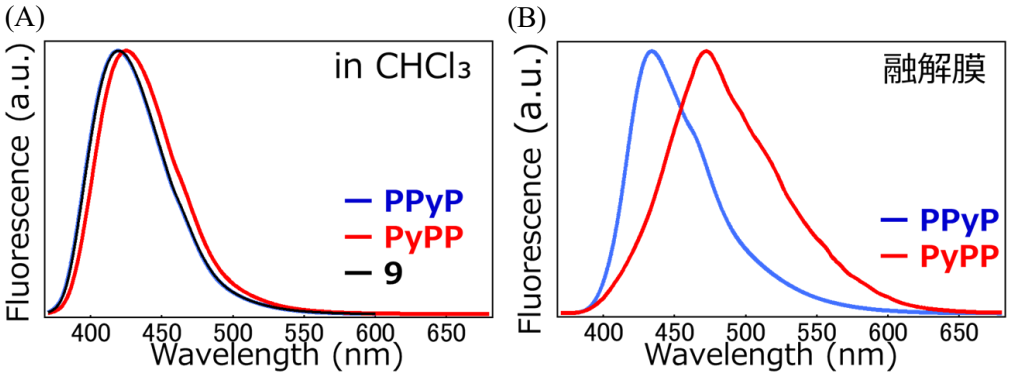


Figure 1. Fluorescence spectra of (A) **PyPP** and **PPyP** in $CHCl_3$ and (B) melting film of **PyPP** and **PPyP**

© The Chemical Society of Japan

2 位置換 1, 3-ジ(アントラセン-9-イル)プロパンの固体エキシマー発光

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

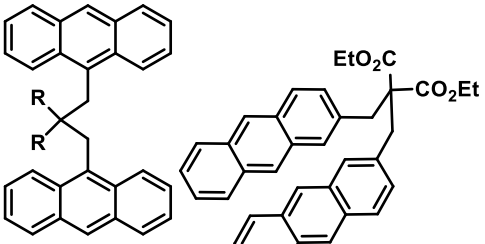
Solid-State Excimer Emission of 2-Substituted 1,3-Di(anthracen-9-yl)propanes

([1]*Kanagawa University*) ○Takanobu Taguchi,[1] Takeshi Yamada,[1] Ryuitiro Yada,[1] Yuki Iwasaki,[1] Sentaro Okamoto[1]

Many chromophoric molecules do not emit fluorescent light in solid state due to their concentration quenching. In particular, there are only a few molecules that show excimer emission in solid. We found that 2-substitued 1,3-di(anthracen-9-yl)propanes exhibit selective excimer emission in their solid state. The X-ray crystallographic analysis confirmed that anthracenyl moieties have plane-to-plane stacking orientation in their solid. It was found that the fluorescence emission quantum yield was improved as the stacking distance decreased in the order of **1a**, **1b**, **1c**, and **1d**. Whereas, interestingly, 1,3-di(anthracen-2-yl)propane **2** exhibited excimer emission in the $CHCl_3$ solution but not in the solid state.

Keywords : excimer emission; 1,3-di(anthracen-9-yl)propane; fluorescence, solid state

蛍光発光性分子は，固体状態では濃度消光のために発光しない場合が多く，特に，固体状態でエキシマー発光する分子は限られている。我々は，2 位に嵩高い置換基を有する 1,3-ジ(アントラセン-9-イル）プロパン類 [1)]が，溶液中ではエキシマー発光を示さないが，固体状態で選択的なエキシマー発光を示すことを見いだした。X 線回折による構造解析でアントラセン基が分子間でスタッキングしていることが判明した。蛍光量子収率は，アセチルアセトン型 **1a**＜ジオール型 **1b**＜ジエチルエステル型 **1c**＜ジメチルエステル型 **1d** の順に大きく，アントラセン基の分子間スタキング距離に依存することを見いだした。一方，1,3-ジ(アントラセン-2-イル）プロパン **2** は，固体状態では発光せず $CHCl_3$ 溶液中でエキシマー発光するという興味深い結果が得られた。これらの詳細について報告する。



1a: R = $C(=O)CH_3$
1b: R = CH_2OH
1c: R = CO_2Et
1d: R = CO_2Me

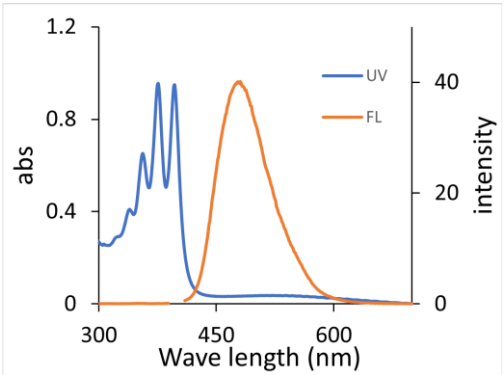


Figure1. UV-vis absorption and Fluorescence spectra of a film of 1d; Excited at 397 nm

Reference**:** (1) J. Watanabe, T. Hoshino, Y. Nakamura, E. Sakai, S. Okamoto, *Macromolecules*, **2010,** *43*, 6562-6569.

© The Chemical Society of Japan

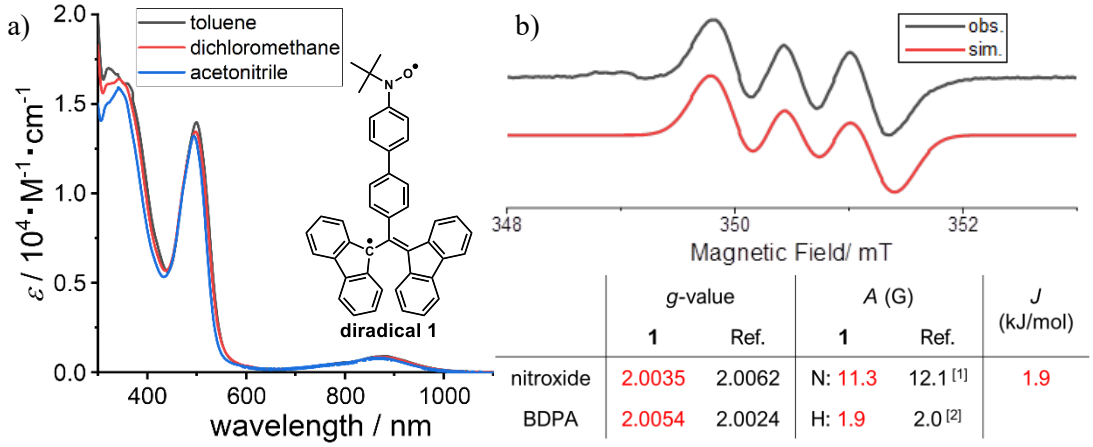
弱く相互作用したジラジカル分子への CT 遷移の導入によるスピン多重度選択的な光励起

（京大院工）○濱本 穂高・清水 大貴・松田 建児
Spin-state selective photoexcitation of weakly-coupled diradicals by introducing CT transitions
([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○ Hodaka HAMAMOTO, Daiki SHIMIZU, Kenji MATSUDA

Recently, excited triplet state (T_1) energy engineering has succeeded to induce interesting photochemical phenomena such as TADF and TTA. From the viewpoint of T_1 energy, molecular systems with T_1 energy close to that of the ground (S_0) state have been unexplored in photochemistry. In such systems, it is possible to access the coexisting two multiplicities in thermal equilibrium. In this work, we designed nitroxide-BDPA diradical **1** with small ΔE_{ST} and large excitation energy separation between singlet and triplet states by introducing CT transition. In this presentation, we will present synthesis and properties of **1** in detail.
Keywords : Organic Photochemistry; Diradical; Excited State Dynamics; Intersystem Crossing; ESR

熱活性化遅延蛍光や三重項–三重項消滅など、励起三重項状態（T_1）のエネルギー制御により誘起される光化学現象に注目が集まっている。中でも T_1 のエネルギーが基底一重項状態（S_0）に近接する系は光化学に未開拓である。このような分子系では、S_0 と T_1 という二つの多重度が室温下において共存することに起因して、一般的な S_0 からの光励起の他に T_1 からの励起が見られるなど新しい現象が期待される。

本研究では S_0 と T_1 がエネルギー的に近接した分子の励起状態ダイナミクスを研究するため、ニトロキシド–BDPA ジラジカル **1** を設計した。**1** は小さなΔE_{ST} を持つジラジカル分子であり、またドナー・アクセプター性の導入による CT 遷移の誘起により、一般のジラジカルには困難な多重度ごとの選択励起を可能とし、励起状態の観察を容易とする設計を行った。本発表では **1** の合成およびその物性について報告する。



	g-value		*A* (G)		*J* (kJ/mol)
	1	Ref.	**1**	Ref.	
nitroxide	2.0035	2.0062	N: 11.3	12.1 [1]	1.9
BDPA	2.0054	2.0024	H: 1.9	2.0 [2]	

Figure 1. a) Absorption spectrum of **1**. b) X-Band ESR spectrum of **1** in toluene and fitted parameters.

[1] K. Ishizu, H. Nagai, K. Mukai, M. Kohno, T. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1973**, *2*, 1261.
[2] N. S. Dalal, D. E. Kennedy, C.A. McDowell, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *61*, 1689.

© The Chemical Society of Japan

脱水縮合反応を用いたベルト型環状分子の合成

(奈良先端大先端科技[1]・JST さきがけ[2]) ○笠原 彰真[1]・林 宏暢[1,2]・荒谷 直樹[1]・山田 容子[1]

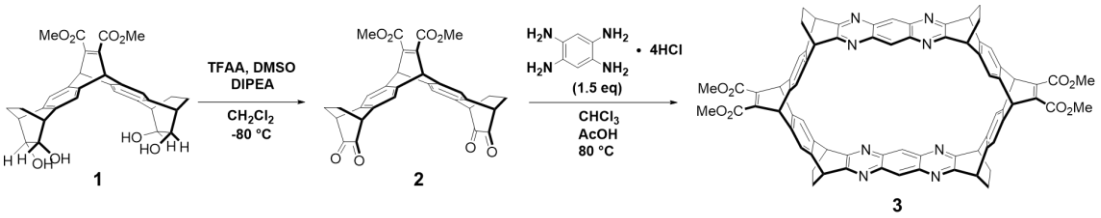
Synthesis of belt-shaped macrocycles by using dehydration condensation reaction

([1]*Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology*, [2]*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*) ○Shoma Kasahara,[1] Hironobu Hayashi,[1,2] Naoki Aratani,[1] Hiroko Yamada[1]

Belt-shaped macrocycles have been regarded as important materials for molecular recognition. However, there are only a limited number of such macrocycles because of synthetic difficulty. In this study, the synthetic strategy of belt-shaped macrocycles was developed on the basis of a dehydration condensation reaction of diketone and diamine moieties. Without separation of bisdiketone isomers, the condensation reaction gave the target macrocycle in low yield. Thus, we have isolated desirable isomer from tetraol precursors, which contributes to the macrocycle formation. The structure of isomer isolated was unambiguously confirmed by single-crystal X-ray analysis. We found that this separation greatly improved the yield of cyclization product.

Keywords : Macrocycle; Dehydration condensation reaction; Single crystal structure; Cyclacene; Cyclization reaction

芳香族部位が２本の結合で連結されたベルト型環状分子は、剛直な構造を有し、分子認識などの分野において注目されている。しかしながら、収率が低いなどの合成上の難しさから、ベルト型環状分子の合成例はそれほど多くない。本研究では、通常高収率で進行するジケトンとジアミンとの脱水縮合と、折れ曲がり骨格を有する前駆体分子の組み合わせを用いて、ベルト型環状分子 **3** の合成を検討した (Scheme 1)。ビシクロ部位を両末端に有するアントラセン誘導体をオスミウム酸化して得られる化合物 **1** は、様々な立体異性体を含む複雑な混合物であったため、環化に寄与する異性体のみを分離することで、最終生成物の収率向上を目指した。カラムクロマトグラフィーによりテトラオール **1** の各異性体を分離し、それぞれの構造を単結晶 X 線構造解析を用いて同定することに成功した。このうち環化反応に寄与する化合物 **1** のスワーン酸化を行って純粋な化合物 **2** を得たのち、テトラアミンとの縮合反応を行った。その結果、異性体混合物を用いて反応を行った場合と比べて、ベルト型環状分子 **3** の収率を大きく向上することに成功した。



Scheme 1. Synthetic scheme of a belt-shaped macrocycle.

© The Chemical Society of Japan

DNA の構造転移によるピレン集合体の配列制御

（兵庫県立大院工[1]）○大迫 龍太[1]・吉岡 響[1]・中村 光伸[1]・高田 忠雄[1]
Controlling Pyrene Aggregates by DNA Structural Transitions ([1]*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*) ○ Ryota Osako,[1] Hibiki Yoshioka,[1] Mitsunobu Nakamura,[1] Tadao Takada[1]

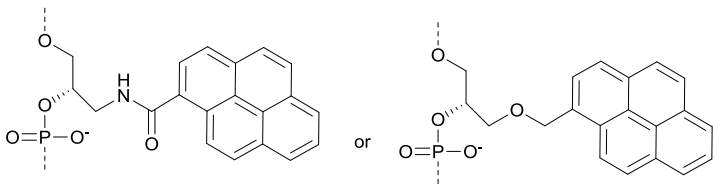
B-Z DNA transitions play a crucial role in biological systems and have attracted the interest of researchers for their applications in DNA nanotechnology. DNA and DNA analogs have also been used as templates to construct helical chromophore associations with π-interactions. In this work, the B- to Z-DNA transition-induced switching of pyrene in an aggregation manner was evaluated using DNAs with non-nucleosidic pyrene residues in the middle of d(CG) repeat sequences. Some of the pyrene-labeled DNAs was shown to exhibit inverted exciton coupled circular dichroism signals upon pyrene aggregation through a B-Z DNA transition. This observation indicates that the B- to Z-DNA transition switches the pyrene aggregation from right- to left-handed. The fluorescence of the pyrene-labeled DNA duplex also changed upon switching of the pyrene in an aggregation-based manner.

Keywords : Pyrene; DNA; Molecular Aggregate; B-Z Transition; Excimer

DNA は溶液中の分子環境に応じて右巻き二重鎖、三重鎖、四重鎖、左巻き二重鎖といった特異な高次構造を形成する。このような核酸の構造転移をうまく活用して、ナノ構造を可逆的に変換できる分子スイッチが構築できれば、生体分子センサー等への展開が期待できる。本研究では自己相補型のピレン修飾 DNA を合成し、溶液中の塩濃度により DNA 二重らせんの B-Z 転移を誘起して、それによるピレン集積体の構造変化を紫外・可視吸収、蛍光、円偏光二色性（CD）スペクトルにより調べた。

いくつかのピレン修飾 DNA で B-Z 転移に伴い、ピレン集合体に起因する誘起 CD シグナルの反転が観察された。この結果は B-Z 転移によりピレン集合体の配列をスイッチできることを示している。さらにこれらの DNA ではピレンのモノマー蛍光だけでなくエキシマー蛍光も観察され、B-Z 転移によりそれらの蛍光強度が変化したことからピレンの配列変化を蛍光によっても識別できることが明らかになった。

P1: 5'-dCGC GCG **Py** CGC GCG-3'
P2: 5'-dCGC GCG **PyPy** CGC GCG-3'
P3: 5'-dCGC GCG **PyPyPy** CGC GCG-3'
P4: 5'-dCGC GCG **PyPyPyPy** CGC GCG-3'

Py = 

© The Chemical Society of Japan

窒素上に置換基を有するアントラセン-1,9-ジカルボキシイミドの合成と固体蛍光特性

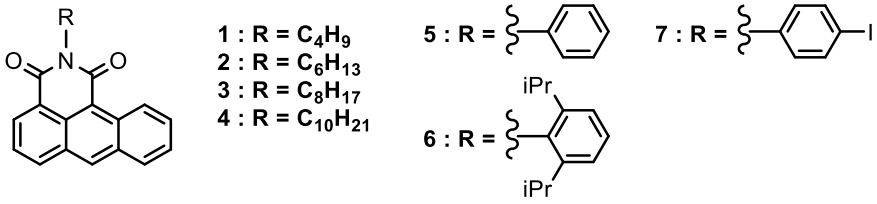
(滋賀県大院工[1]・阪府大院工[2]) ○小林 渚[1]・加藤 真一郎[1]・小林 隆史[2]・内藤 裕義[2]・北村 千寿[1]

Synthesis and Solid-state Fluorescence Properties of Anthracene-1,9-dicarboximides with Substituents on the Imide N-atom ([1]*Graduate School of Engineering, The University of Shiga Prefecture*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*) ○ Nagisa Kobayashi[1], Shin-ichiro Kato[1], Takashi Kobayashi[2], Hiroyoshi Naito[2], Chitoshi Kitamura[1]

To survey the solid-state optical properties, we prepared anthracene-1,9-dicarboximides **1**–**7**, which have a different substituent on N-atom. Their fluorescent spectral profiles were largely divided into two groups of **1**–**4** and **5**–**7**. The effects of changing the substituent were observed in the solid-state while the optical properties in the solution were almost the same. Among **1**–**4**, the spectral shapes of absorption spectra in the solid-state were almost the same although there was a great difference between **5**–**7**. The fluorescence quantum yields in the solid-state were relatively large in **1**–**4**. However, **5**–**7** had considerably slight quantum yields near zero.
Keywords : Anthracene Dicarboximide; Optical Properties; XRD

光機能性材料としてアントラセン-1,9-ジカルボキシイミド骨格 [1] に着目し、窒素上の異なる置換基による固体状態の光物性への影響について調査するために、化合物 **1**–**7** を合成した。

溶液の吸収と蛍光スペクトルの波形とピーク位置は、全ての間でほぼ同一であり、置換基の影響が見られなかった。このことは、希薄溶液におけるアントラセン誘導体の性質は同じであることを示唆している。一方、固体状態の吸収と蛍光スペクトルは置換基による違いがあることが分かった。吸収スペクトルにおいて **1**–**4** よりも **5**–**7** の方がレッドシフトしており、ベンゼン環の存在による分子間相互作用の関与が考えられた。蛍光スペクトルの波形はアルキル基の長さの違いや窒素上のベンゼン環の置換基の違いなどの分子構造の違いにより変化が見られた。この結果が分子配列の違いのためであることは粉末 X 線回折のパターンから推測された。固体蛍光量子収率は **1**–**4** が 0.024–0.11、**5**–**7** が 0.001 以下の値をとり、窒素上にアルキル基を持つものの方が芳香環を持つものよりも高い蛍光量子収率を示した。



1) H. Langhals, G. Schönmann, K. Polborn, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5290.

© The Chemical Society of Japan

両性をもつアザフェナレニル類の酸化還元挙動

(東工大理[1]・中央大研究開発機構[2])○鈴木 啓朗[1]・芳賀 正明[1,2]・和田 雄貴[1]・Pavel Usov[1]・淺田 七海[1]・大津 博義[1]・河野 正規[1]

Proton-Coupled Electron Transfer in a Series of Redox-Active Amphoteric Azaphenalenes

(*[1]School of Science, Tokyo Institute of Technology, [2]Research & Development Initiative, Chuo University*) ○Hiroaki Suzuki[1], Masaaki Haga[1,2], Yuki Wada[1], Pavel Usov[1], Nanami Asada[1], Hiroyoshi Ohtsu[1], Masaki Kawano[1]

1,3-Diazaphenalenyl (DAP) derivatives, one of basic nitrogen-containing π-conjugated polycyclic compounds that generate delocalized neutral radicals, attracted considerable attention as promising multifunctional materials because of its redox and magnetic properties. However, the proton-coupled redox behavior of 1,3-DAP has not been revealed in detail. We elucidated by Pourbaix diagram that 1,3-DAP showed an amphoteric property and the electron transfer was coupled with proton transfer. We report the electrochemical properties of 1,3-DAP, including the stability of the radical generated by oxidation.

Keywords:1,3Diazaphenalenyl; Electrochemistry; Amphoteric; Proton-Coupled Electron Transfer; Organic Radicals

アザフェナレニル類は基本的な含窒素 π 共役多環化合物で、非局在化中性ラジカルを生成することから、そのレドックス挙動や磁気的性質から多機能性材料として様々な分野への応用が期待されている。その一方でアザフェナレニル類の酸化還元挙動の詳細は明らかになっていない。本研究では、1,3−ジアザフェナレニル(1,3-DAP)の電気化学測定を行い、酸化電位の pH 依存性を示す Pourbaix 図を作成した。そして、1,3-DAP の図 1 に示した酸化還元反応が酸塩基反応と絡んでプロトン共役電子移動で記述できることを明らかにした。今回、1,3-DAP の酸化の分光電気化学から生成するラジカルの安定性について報告する。

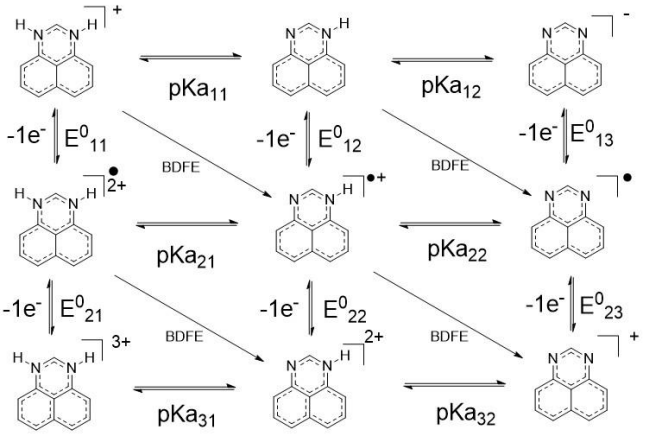


図 1. 1,3-DAP の熱化学的関係

© The Chemical Society of Japan

[P1-3vn] 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry-

Fri. Mar 25, 2022 4:10 PM - 5:40 PM P1 (Online Meeting)

[P1-3vn-01] Syntheses of Calix[3]pyrrole Analogues by Hetero-atom substitution

○Yu Kakibayashi[1], Yuya Inaba[1], Yuki Ide[2], Tomoki Yoneda[1], Yasuhide Inokuma[1,2] (1. Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., 2. WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.)

[P1-3vn-02] Flow Microreactor Synthesis of Azulene-Inserted Borylpyridine and Self-Assembly

○Shigeharu Wakabayashi[1], Masahiro Takumi[2], Yoshino Araki[1], Yasuhiro Ohki[3], Aiichiro Nagaki[2] (1. Suzuka Univ. of Medical Science, 2. Graduate School of Engineering, Kyoto Univ., 3. Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.)

[P1-3vn-03] Solvent-dependent conformational alteration of *N*-methyl-*N,N'*-diphenylsquaramides

○Kimiko Tanaka[1], Midori Kanda[1], Shinya Fujii[2], Kosuke Katagiri[3], Masatoshi Kawahata[4], Hiroyuki Kagechika[2], Aya Tanatani[1] (1. Ochanomizu Univ., 2. Tokyo Medical and Dental Univ., 3. Konan Univ., 4. Showa Pharmaceutical Univ.)

[P1-3vn-04] Synthesis and Photophysical Properties of Partially Overlapped [3.4](3,9)Carbazolophane Derivatives Having Substituent at 6-Position of Carbazole

○Takayoshi Ikura[1], Miyuki Masaki[1], Kazushige Hori[1], Koji Kubono[1], Tadashi Mori[2], Kenta Goto[3], Humito Tani[3], Takunori Harada[4], Keita Tani[1] (1. Osaka Kyoiku University, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University, 3. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 4. Faculty of Science and Technology, Oita University)

[P1-3vn-05] Development of dynamic foldamer based on the conformational properties of imidazoleamides

○Sakiko Kimura[1], Chiharu Takubo[1], Mami Ichinomiya[1], Kosuke Katagiri[2], Masatoshi Kawahata[3], Hiroyuki Kagechika[4], Aya Tanatani[1] (1. Ochanomizu University, 2. Konan University, 3. Showa Pharmaceutical University, 4. Tokyo Medical and Dental University)

[P1-3vn-06] Relevant Structural Analysis to the Multi-Substituted Buckybowl of Diindeno(1,2,3,4-*defg*:1',2',3',4'-*mnop*)chrysene

○Ryuhei Akasaka[1], Naoki Yoshida[1], Tetsuo Iwasawa[1] (1. Ryukoku University)

[P1-3vn-07] Relevant Analysis to Selective Dimerization of Fluorenones for Synthesis of Dibenzo[*g,p*]chrysenes

○Yuta Taguchi[1], Tetsuo Iwasawa[1] (1. Ryukoku University)

[P1-3vn-08] Synthetic Exploitation of Non-Planar Dibenzo[*g,p*]chrysenes through Regio-Specific Substitution Reactions

○Shugo Tokai[1], Tetsuo Iwasawa[1] (1. Ryukoku University)

[P1-3vn-09] Synthesis of a New Oligo(*o*-Phenylene) Derivative Featuring 4,5-Dihydroxyphenylene Units

○Taiga Aoyagi[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.)

[P1-3vn-10] Generation of π-extended xathenium cation by acid-induced ring-closure of 6-(9-phenanthryl)benzanthrone

○Kouhei Kawasaki[1], Jun-ichi Nishida[1], Takeshi Kawase[1] (1. Univ. of Hyogo)

©The Chemical Society of Japan

[P1-3vn-11] Substituent effect on the conjugation character of diarylethene annulated isomer
○Ami Sakazaki[1], Youki Sumiya[1], Kenji Higashiguchi[1], Kenji Matsuda[1] （1. Kyoto University）

[P1-3vn-12] Synthesis of partial structures of edge-fluorinated graphene nanoribbons
○Daichi Kishimoto[1], Hironobu Hayashi[1], Naoki Aratani[1], Hiroko Yamada[1] （1. Nara Institute of Science and Technology）

[P1-3vn-13] Development of soluble ladder-type π-conjugated molecules and their charge transport properties
○Yusei Tanaka[1,2], Tatsuya Mori[2], Takuma Yasuda[1,2] （1. Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., 2. IFRC, Kyushu Univ.）

[P1-3vn-14] Domino Scholl Reaction between Tetracene and Biphenyl
○Yui Tsuboi[1], Daisuke Mishima[1], Masahiro Muraoka[1], Michihisa Murata[1] （1. Osaka Institute of Technology）

[P1-3vn-15] Synthesis and Properties of Phthalimide Linked Calixpyrroles
○Mayu Kaneko[1], Kakeru Kikuchi[1], Daiki Kuzuhara[1] （1. Graduate school of arts and sciences. Iwate university）

[P1-3vn-16] Preparation of novel perylene luminophores and their circularly polarized luminescence (CPL) property
○Seika Suzuki[1], Takahiro Kimoto[1], Maho Kitahara[1], Hiroyuki Nishikawa[2], Yoshitane Imai[1] （1. Kindai university, 2. ibaraki university）

[P1-3vn-17] Synthesis and Properties of Electron Deficient π-Systems Based on Dimerization of Tetracene Imides
○Takumu Ito[1], Kousuke Fujii[1], Yui Tsuboi[1], Masahiro Muraoka[1], Michihisa Murata[1] （1. Osaka Institute of Technology）

[P1-3vn-18] Synthesis and Properties of Biindenylidene Analogues Bearing Ketazine Moiety
○Shu Takagi[1], Masahiro Hayakawa[2], Aiko Fukazawa[1] （1. Kyoto Univ., 2. Nagoya Univ.）

[P1-3vn-19] Synthesis of cyclopenta[1.2.3-*de*]indeno[1,2,3-*op*]tetracene derivatives and their properties.
○Tomohiko Hatakawa[1], Toko Furutani[1], Shin-ichiro Kato[1], Jun-ichi Nishida[2], Takeshi Kawase[2], Chitoshi Kitamura[1] （1. The University of Shiga Prefecture, 2. University of Hyogo）

[P1-3vn-20] Different mechanofluorochromic behaviors of optical active and racemic phenanthroimidazoles containing pyridinium salt.
○Naoki Kakemura[1], Kazushige Hori[1], Keita Tani[1] （1. Osaka-Kyoiku University）

[P1-3vn-21] Creation of a (σ+π)-Mixed Electron-delocalized System Bearing Two σ-Delocalized Systems Connected by an Acetylene Unit
○Manami Shiono[1], Shunsuke Furukawa[1], Mao Minoura[2], Masaichi Saito[1] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 2. Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University）

[P1-3vn-22] Influence on Fluorescence Properties of Substituents on Benzene Ring of Diimidazo- and Dipyrrolo[1,2-*a*:2',1'-*c*]quinoxalines
○Makoto Takamori[1], Motohiro Akazome[1], Shoji Matsumoto[1] （1. Graduate School of Engineering, Chiba University）

©The Chemical Society of Japan

[P1-3vn-23] Synthesis of π-extended aza[5]helicene oligomers for NIR emission
○Satoru Hiroto[1], Moeko Chujo[1] （1. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University）

[P1-3vn-24] Toward a highly congested cyclic pentacene dimer and its unique electronic properties
○Yuta MAKIHARA[1], Tomohiko NISHIUCHI[2], Takashi KUBO[2] （1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. Graduate School of Science, Osaka University）

[P1-3vn-25] Study on the Synthesis of a Molecular Goldfish
○Takeyuki Maruyama[1], Shunsuke Furukawa[1], Masaichi Saito[1] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University）

[P1-3vn-26] Synthetic study of macrocyclic oxa[5]helicene
○Hina Hayakawa[1], Akihiro Tsurusaki[1], Ken Kamikawa[1] （1. Osaka Prefecture University）

[P1-3vn-27] Synthesis and physical properties of penta(*t*-butylphenyl)phenyl substituted dibenzophosphole oxide derivatives and related dehydrogenation cyclization product
○Yuki Yagi[1], Tomoaki Yusuke[1], Risa Takeda[1], Jun-ichi Nishida[1], Kawase Takeshi[1] （1. Grad. Sch. of Eng., Univ. of Hyogo）

[P1-3vn-28] Synthesis and Solid State Optical Properties of 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives with Various Acceptor Moieties
○Kazumasa Ueda[1], Atsuya Toyoshima[1], Maki Matsumoto[1], Yuma Asano[1] （1. Shizuoka Univ.）

[P1-3vn-29] Synthesis of radical-substituted pentalene derivatives for investigation of the effect of external spins on the antiaromatic systems
○Kaho Yamaguchi[1], Daiki Shimizu[1], Kenji Matsuda[1] （1. Kyoto University）

[P1-3vn-30] Synthesis of Novel Selenophene Derivatives by Photocyclization Reactions of Polysubstituted Arylselenylbenzenes and Their Selectivities
○Ryoji Kishibe[1], Soshi Mibu, Hironobu Chiba, Shunsuke Furukawa[1], Masaichi Saito[1] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Scienece and Engineering, Saitama University）

[P1-3vn-31] Synthesis of Silicon Tetraazaporphyrins Bearing Push-Pull Substituents and Their μ-Oxo Dimerization
○Ryutarou Kanamori[1], Shigeki Mori[2], Hiroyuki Furuta[1], Soji Shimizu[1] （1. Graduate school of Engineering, Kyusyu university, 2. Ehime university advanced research support center）

[P1-3vn-32] Synthesis and structure of 1,3-phenylene bridged 2,7-anthrylene macrocyclic compounds
○Kotoho Jo[1], Eiji Tsurumaki[1], Shinji Toyota[1] （1. Tokyo Tech）

[P1-3vn-33] Synthesis and characterization of Benzothiazinophenothiazine derivatives for n-type semiconductors in organic thin-film solar cells
○Shun Motoshio[1], Tomoki NISHIYAMA[1], Hinata EZOE[1], Yuki TNAKA[1], Takayoshi KURODA-SOWA[1], Masahiko MAEKAWA[2], Takashi OOKUBO[1] （1. Faculty of Science and Engineering , Kinda University, 2. Res. Ins. for Science and Technology, Kindai University）

©The Chemical Society of Japan

ヘテロ原子置換による calix[3]pyrrole 類縁体の合成

(北大院工[1]・北大 WPI-ICReDD[2])○柿林 佑[1]・稲葉 佑哉[1]・井手 雄紀[2]・米田 友貴[1]・猪熊 泰英[1,2]

Syntheses of Calix[3]pyrrole Analogues by Hetero-atom Substitution

([1]*Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ.*, [2] *WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.*)
○Yu Kakibayashi,[1] Yuya Inaba,[1] Yuki Ide,[2] Tomoki Yoneda, [1] Yasuhide Inokuma[1,2]

Calix[3]pyrrole composed of three pyrroles has a distorted ring structure, and we have reported ring expansion reaction proceeds immediately under acidic conditions. In this study, we prepared calix[3]pyrrole analogues with hetero-atoms in the ring structure (**Figure 1**), and evaluated their ring distortion and reactivity to expansion reactions. Cyclic compound **2** containing two furan rings reacted with Lawesson's reagent in toluene solution, giving two ketone moieties converted to thiophene, calix[2]furan[1]thiophene **3** in 71% yield (**Figure 2**). As a result of examining the reactivity under acidic conditions with a drop of TFA into a dichloromethane solution of cyclic compound **3**, the ring cleavage reaction was confirmed to be in progress after 3 hours.

Keywords : Calix[3]pyrrole analogues; Crystal structure; Ring strain; Furan; Thiophene

4つのピロールで構成されるポルフィリンは生合成過程において酵素反応などの多段階反応により得られるが、3 つの環で構成される環状化合物が全く得られない理由については明らかにされていなかった。当研究室では鎖状の脂肪族ケトン化合物から 3 つのピロール環で構成された calix[3]pyrrole **1** の合成を報告しており、歪んだ環構造に起因して酸性条件下で即座に環拡大反応が進行することを報告している[1)]。本研究では環状化合物 **1** のピロール部位をフランやチオフェンのようなヘテロ原子置換された類縁体の合成を試み(**Figure 1**)、環構造歪みや環拡大の反応性評価を行った。

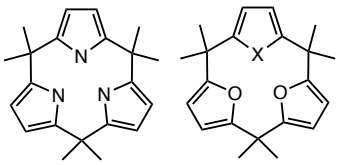


Figure 1. calix[3]pyrrole 類縁体構造

直鎖状化合物のヘキサケトンから合成された環状化合物 **2** と Lawesson's 試薬をトルエン溶液中で反応させることで、2 ヶ所のケトン部位がチオフェンへと変換された calix[2]furan[1]thiophene **3** が収率 71%で得られた(**Figure 2**)。環状化合物 **3** の結晶構造からチオフェン環では、大きな構造歪みを有していることが明らかとなった。環状化合物 **3** のジクロロメタン溶液中へ TFA を滴下した酸性条件下での反応性を検討した結果、3 時間経過後には環開裂反応が進行していることを確認した。

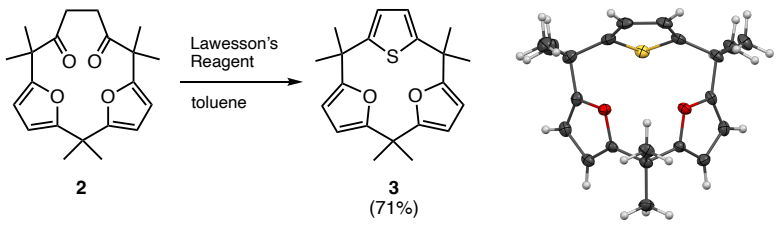


Figure 2. calix[2]furan[1]thiophen **3** の合成および結晶構造

1) Y. Inaba, Y. Nomata, Y. Ide, J. Pirillo, T. Yoneda, A. Osuka, J. L. Sessler, Y. Inokuma, *J. Am. Chem. Soc*., **2021**, *143*, 12355–12360.

© The Chemical Society of Japan

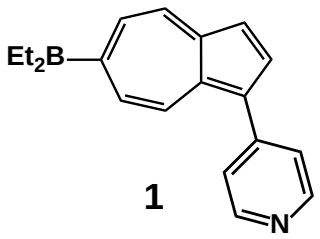
アズレン挿入型ボリルピリジンのフローマイクロ合成と自己集合

（鈴鹿医療科学大保健衛生[1]・京大院工[2]・京大化研[3]）○若林 成知[1]・宅見 正浩[2]
荒木 美乃[1]・大木 靖弘[3]・永木 愛一郎[2]

Flow Microreactor Synthesis of Azulene-Inserted Borylpyridine and Self-Assembly ([1]*Faculty of Health Science, Suzuka University of Medical Science,* [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University,* [3]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)
○Shigeharu Wakabayashi,[1] Masahiro Takumi,[2] Yoshino Araki,[1] Yasuhiro Ohki,[3] Aiichiro Nagaki[2]

Our recent studies on borylpyridines, which contain a boron atom as a coordination center and a pyridine ring as a ligand, revealed that these compounds form the cyclic oligomeric assembly via intermolecular boron-nitrogen coordination bonds. The title compound is significant from the viewpoint of the chirality and intermolecular interactions in the self-assembled oligomer. Here we report that the use of flow microreactor systems enables the synthesis of azulene-inserted borylpyridine, affording the cyclic trimer.
Keywords: Self-Assembly; Borylpyridine; Azulene; Flow Microreactor Synthesis

表題化合物**1**が形成する会合体は、キラリティーや分子間相互作用の点で興味が持たれる。合成は、6-ブロモアズレンから2段階で得られる臭素体**2**に、*n*-ブチルリチウムとホウ素化剤（ジエチルメトキシボラン）をフローマイクロ法（**Figure 1**）により反応させ行うことができる。-50 ℃で、R1が25 cm（滞留時間1.6秒）の時、NMR収率69%、GPCによる単離収率59%と最も良い結果を与えた。得られた**1**はESIMSおよび^{11}B NMRスペクトルなどから、環状3量体を生じていると考えられる。可視吸収極大波長は532 nm（赤色）で、ピナコラト体（λmax: 588 nm, 青色）に比べ約50 nm短波長シフトしている。ユニット分子が集合して鮮明に色調を変える自己集合系であることが示唆される。



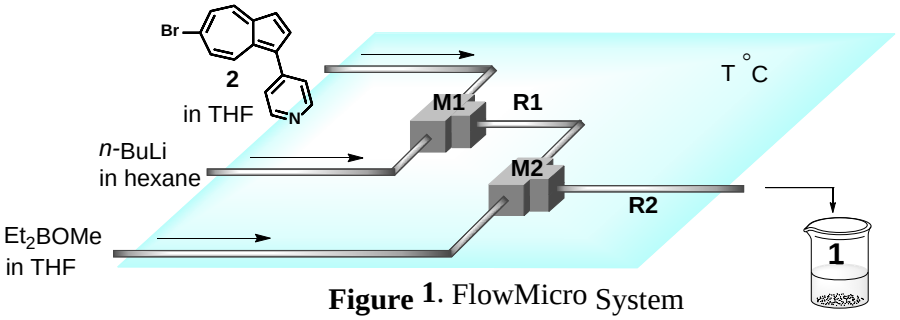


Figure 1. FlowMicro System

© The Chemical Society of Japan

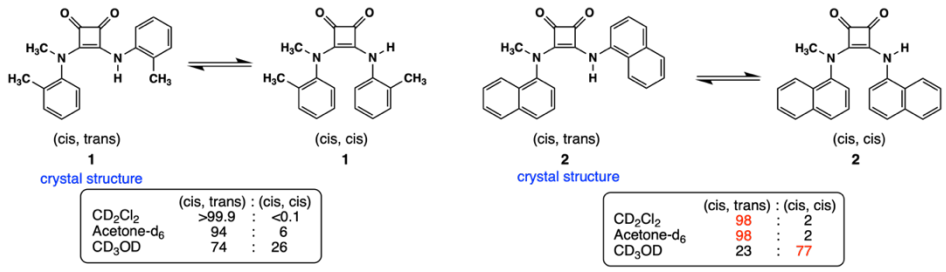
N-メチル-*N,N'*-ジフェニルスクアルアミドの溶媒依存的立体転換

(お茶大院理[1]・医科歯科大生材研[2]・甲南大理工[3]・昭和薬科大[4]) ○田中 希実子[1]・神田 翠[1]・藤井 晋也[2]・片桐 幸輔[3]・川幡 正俊[4]・影近 弘之[2]・棚谷 綾[1]
Solvent-dependent conformational alteration of *N*-methyl-*N,N'*-diphenylsquaramides ([1]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University;* [2]*Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University;* [3]*Department of Chemistry of Functional Molecules, Faculty of Science and Engineering, Konan University;* [4]*Faculty of Pharmaceutical Science, Showa Pharmaceutical University*) ○Kimiko Tanaka[1], Midori Kanda[1], Shinya Fujii[2], Kosuke Katagiri[3], Masatoshi Kawahata[4], Hiroyuki Kagechika[2], Aya Tanatani[1].

Squaramide is a diamino derivative of squaric acid, a four-membered cyclic dibasic acid. *N,N'*-Dimethylation of *N,N'*-diphenylsquaramide changed the conformation from (trans, trans) to (cis, cis) form. Previously, we found *N*-methyl-*N,N'*-diphenylsquaramide such as compound **1** showed solvent-dependent change of the conformational ratio. In this study, to clarify the origin of solvent-dependent conformational switching, we synthesized *N*-methyl-*N,N'*-diphenylsquaramide derivatives, having various substituents on the phenyl rings. As a result, *N*-monomethyl derivatives had (cis, trans) form in the crystal, independent on the recrystallization solvent, and most derivatives showed the solvent-dependent change of the conformational ratio. Among them, the naphthyl derivative **2** showed remarkable solvent-dependency, and existed predominantly (cis, trans) form (98%) in CD_2Cl_2 or acetone-d_6, whereas the (cis, cis) form was major (77%) in CD_3OD. These results indicated that squaramides could be applied to development of solvent-responsive molecular switch.
Keywords : Squaramide; Solvent-dependent conformational switching; Cis-trans isomer.

スクアルアミドは、四員環骨格を有するスクアリン酸のジアミノ誘導体である。一般に、*N,N'*-ジフェニルスクアルアミドは、結晶、溶液中で(trans, trans)型で存在するが、*N,N'*-ジメチル化により、芳香環が近接して向かい合う(cis, cis)型へ立体転換する[1,2]。演者らは、芳香族スクアルアミドの立体構造解析の過程で、*N*-メチル-*N,N'*-ジフェニルスクアルアミド**1**が，溶媒依存的に(cis, trans)型と(cis, cis)型のコンフォメーション比を変化させることを見いだした。本研究では、その構造要求性を明らかにするために、芳香環上に種々の置換基をもつ誘導体を系統的に合成し、立体構造を解析した。

X 線結晶構造解析より、多くの誘導体が、結晶中、再結晶溶媒によらず(cis, trans)型をとることがわかった。一方、ナフチル体 **2** が顕著な溶媒依存性を示し、CD_2Cl_2、Acetone-d_6 中では(cis, trans)型で存在するのに対して、CD_3OD 中では(cis, cis)型を優先させ、溶媒によって主コンフォマーが逆転した。



1) Muthyala, R. S. et al. *Org. Lett.* **2004**, *6,* 4663; 2) Arimura, M. et al. *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 198.

© The Chemical Society of Japan

6 位に置換基を導入した[3.4]系部分重なり型カルバゾロファン誘導体の合成と光物性

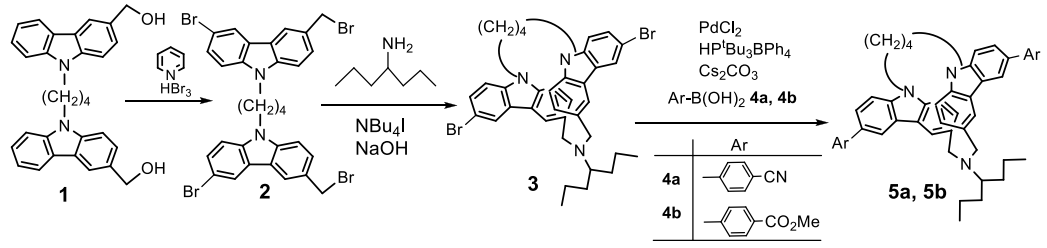
(阪教大[1]・阪大院工[2]・九大先導研[3]・大分大理工[4]) ○以倉 孝剛[1]・正木 深雪[1]・堀 一繁[1]・久保埜 公二[1]・森 直[2]・五島 健太[3]・谷 文都[3]・原田 拓典[4]・谷 敬太[1]
([1]*Osaka Kyoiku University,* [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University,* [3]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,* [4]*Faculty of Science and Technology, Oita University*)○Takayoshi Ikura,[1] Miyuki Masaki,[1] Kazushige Hori,[1] Koji Kubono,[1] Tadashi Mori,[3] Kenta Goto,[2] Fumito Tani,[3] Takunori Harada,[4] Keita Tani[1]

Recently, we have reported that $|g_{lum}|$ (luminescence dissymmetry factor in circularly polarized luminescence) of partially overlapped [3.3]carbazolophane derivative was comparatively large as a small organic compound (10^{-2} order).[1] Here [3.4]carbazolophane framework is employed for examining the relationship between $|g_{lum}|$ and the geometry of carbazole chromophore. Although yields of cyclization were generally low, heptylamine bridged **3** was prepared in good yield of ca.50% by considering very poor solubility of tetrabromide **2**. Now that a large amount of **3** can be obtained and preliminary experiment showed Suzuki-Miyaura coupling reaction can be applied for **3**, boronic acid derivatives **4a** and **4b**, which have electron-withdrawing substituent, were used for this reaction. Formation of **5a** and **5b** were detected, and optical resolution of them is in progress.

Keywords ;Carbazole; Cyclophane; Planar Chirality; Chiroptical Property; Circularly Polarized Luminescence

我々はカルバゾール発色団のエキシマー構造を調べるために種々のカルバゾロファン誘導体を合成してきた。最近、[3.3]系部分重なり型カルバゾロファンを光学分割し、その円偏光発光における異方性因子g_{lum}が有機小分子としては大きな値(10^{-2}オーダー)であることを報告した[1)]。

今回、カルバゾール発色団の相対配置と円偏光発光との関係を調べるために、[3.4]系骨格を用いることにした。一般にカルバゾロファンの環化収率は低いが、テトラブロモ体 **2** の溶解度が極めて低いことを利用することにより[3.4]系 **3** を約 50%の良好な収率で合成することができた。カルバゾロファン **3** の大量合成が可能になったこと、および予備実験から **3** のブロモ基は鈴木-宮浦反応によりアリール基へ変換できることがわかったことから、電子求引基を持つボロン酸誘導体 **4a, 4b** との反応を行った。現在、**5a, 5b** の生成は確認しており、これらを精製した後、光学分割を行いドナーーアクセプター相互作用が光物性やキロプティカル特性に与える影響を調べる予定である。



1) *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 2057

© The Chemical Society of Japan

イミダゾールアミドの立体転換を利用した動的フォルダマーの創製

（お茶大院理[1]・甲南大[2]・昭薬大[3]・東京医科歯科大[4]）○木村 彩紀子[1]・田久保 千晴[1]・一宮 麻未[1]・片桐 幸輔[2]・川幡 正俊[3]・影近 弘之[4]・棚谷 綾[1]
Development of dynamic foldamer based on the conformational properties of imidazoleamides ([1]*Department of Chemistry, Ochanomizu University*, [2]*Konan University*, [3]*Showa Pharmaceutical University*, [4]*Tokyo Medical and Dental University*) ○ Sakiko Kimura,[1] Chiharu Takubo,[1] Mami Ichinomiya,[1] Kosuke Katagiri,[2] Masatoshi Kawahata,[3] Hiroyuki Kagechika,[4] Aya Tanatani[1]

N-Alkylated aromatic amides such as *N*-methylbenzanilide prefer the cis conformation, and *N*-alkylated poly(*p*-benzamide)s exist in the dynamic helical conformation. Further, we found that *N*-methylated imidazoleamides also existed mainly in cis form, while the addition of acid in the solution changed the major conformer from cis to trans, due to the intramolecular hydrogen bond formation between the protonated imidazole nitrogen atom and amide carbonyl oxygen atom. In order to develop pH-switchable foldamers, we designed and synthesized compound **1**, bearing an imidazoleamide in the helical *N*-alkylated benzamide oligomer. Variable temperature ^{1}H NMR showed that the major conformer of foldamer **1** was all-cis form, whereas the addition of acid caused the conformational change of the imidazoleamide bond from cis to trans.
Keywords : Imidazoleamide; Oligomer; Helical Structure; Conformational Alteration

ベンズアニリドなどの芳香族第二級アミドは結晶、溶液中ともにアミド結合が trans 型で存在するが、アミド結合の窒素原子上にアルキル基を導入すると立体転換が起こり、芳香環同士が向かい合う cis 型構造を優先する [1)]。この *N*-メチルベンズアニリドをモノマー単位としてオリゴマーやポリマーを構築すると、らせん構造をとる [2)]。更に、演者らは、*N*-メチルベンズアニリドの 1 つのベンゼン環を *N*-メチルイミダゾールに変えた化合物も cis 型構造を優先するが、これに酸を添加するとイミダゾールのプロトン化により分子内で水素結合を形成した trans 型構造を優先し、アミド結合の立体転換が起きることを見いだした。本研究では、pH で立体転換するフォルダマー (Fig. 1) の創製を目的に、らせん構造をとる *N*-アルキルベンズアミドオリゴマーの中央部に立体転換を起こすイミダゾールアミドを導入した化合物 **1** (Fig. 2) を設計、合成した。温度可変 ^{1}H NMR で構造解析を行ったところ、化合物 **1** の主コンフォマーはアミド結合がすべて cis 型であるのに対して、酸を添加するとイミダゾールアミド部分が trans 型を優先し、立体転換を起こすことがわかった。

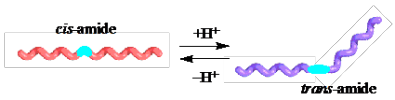


Fig. 1 立体転換のイメージ図

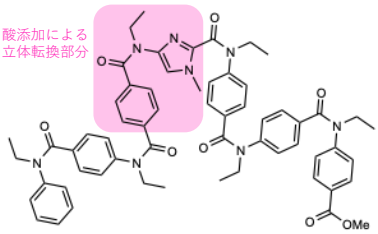


Fig. 2 化合物 **1** の構造

1) Tanatani, A. et al., *J. Synth. Org. Chem. Jpn*. **2000**, *58*, 556-567.
2) Tanatani, A. et al., *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 8553-8561.

© The Chemical Society of Japan

ジインデノクリセン型バッキーボウルの合成と構造解析

（龍大理工）○赤阪龍平・吉田尚樹・岩澤哲郎
Relevant Structural Analysis to the Multi-Substituted Buckybowl of Diindeno(1,2,3,4-*defg*:1',2',3',4'-*mnop*)chrysene (*Ryukoku University*) ○Ryuhei Akasaka, Naoki Yoshida, Tetsuo Iwasawa.

Herein we present new synthesis of the solution-processable and multi-substituted buckybowl, namely diindeno(1,2,3,4-*defg*:1',2',3',4'-*mnop*)chrysene. Crystallographic analysis revealed the gently curved buckybowl is featured with interesting bond lengths and angles and bowl-depth as well as significant packing views. With the aid of DFT calculation based on B3LYP/6-31G(d,p), definite values of POAV (pi-orbital axis vector) and HOMO/LUMO levels were clarified. Of important note was that the states of HOMO were obviously different between the substituted buckybowl and unsubstituted one: Substitution effect would clearly appear on the 6:6-bond, centered olefinic bond, where no coefficient of HOMO orbitals was observed (**Figure 1**).
Keywords : Buckybowl; Diindeno(1,2,3,4-defg:1',2',3',4'-mnop)chrysene; Polycycles; POAV; Bowl-depth

今回我々は、多置換化されたジインデノクリセン型バッキーボウルを創製した[1]。最大の特徴は、アルキル基とメトキシ基をそれぞれ４つ持ち、溶解性に優れている点である。得られたバッキーボウルの構造をX線により解析し、結合距離や結合角だけでなく、湾曲構造やパッキングの様子についても詳しい情報を得ることができた。また、DFT 計算（B3LYP/6-31G(d,p)）を用いて構造の最適化を行なった結果、HOMO/LUMO のマッピングやエネルギーレベルだけでなく、ボウルの深さや POAV（pi-orbital axis vector）も確認することができた。興味深いことに、アルキル基とメトキシ基が結合した構造と無置換の構造それぞれの HOMO/LUMO マッピングを比較したところ、HOMO が互いに大きく異なることが明らかになった（**Figure 1**）。

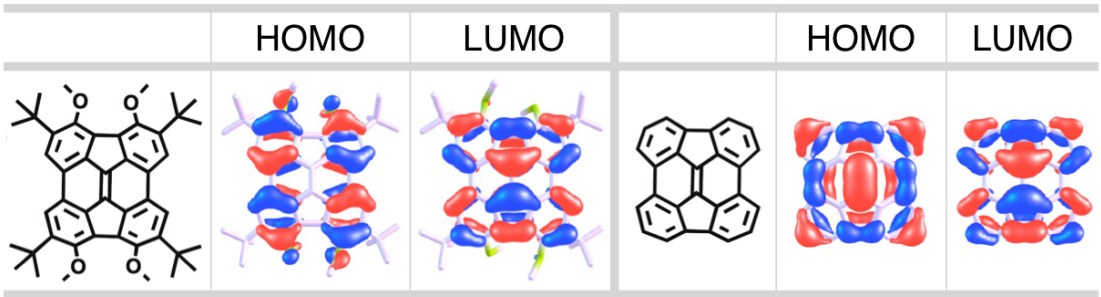


Figure 1. HOMO/LUMO of the substituted buckybowl (left) and unsubstituted one (right).

1) N. Yoshida, R. Akasaka, Y. Awakura, T. Amaya, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 5343-5347.

© The Chemical Society of Japan

非対称フルオレノンの二量化における反応プロセスの検討

（龍大理工）○田口雄太・岩澤哲郎
Relevant Analysis to Selective Dimerization of Fluorenones for Synthesis of Dibenzo[*g*,*p*]chrysenes (*Ryukoku University*) ○Yuta Taguchi, Tetsuo Iwasawa

Dibenzo[*g*,*p*]chrysenes (DBCs) are known as one of the most attractive functional organic materials. Recently our group reported construction of skeletal DBCs through dimerization of 9-fluorenones. The method features metal-free, and three-step protocol: Actually, we readily prepare unsubstituted DBC in 500 grams without unpleasant side-production of isomers. On the other hand, the scope and limitation of the protocol are not well-studied. Herein we present the dimerization of unsymmetrically structural 9-fluorenones, focusing basic research for understanding the reaction process and the following rearrangement (**Figure 1**). We anticipated the optimization of the process greatly contributes to the selective synthesis of varied DBCs.
Keywords : Dibenzo[g,p]chrysene; Spiroketones; Selective synthesis; Wagner-Meerwein rearrangement; Functional organic materials

ジベンゾ[*g*,*p*]クリセン（DBC）は特徴的な物理化学的性質を持った比較的小さな縮環分子であるが、簡便な合成法が確立されているとは言い難い。当研究室では、フルオレノンの二量化を契機とした DBC の構築方法を報告し、DBC が持つ固有の反応性について研究を進めてきた [1]。本法は高価な金属や試薬を用いないため、安く大量かつ高品質に DBC 骨格を構築できる。一方、基質の適用範囲や反応条件の改善については、詳しい研究が皆無である。今回我々は、非対称構造の 9−フルオレノン体を原料に用い、二量化における生成物（スピロケトン）の選択性とそれに続く DBC 合成を行い、本スキームの生産性向上に資する知見の収集に臨んだ (**Figure 1**)[2]。その結果、反応性や選択性を決定的に向上させる幾つかの反応条件を見出すことができた。

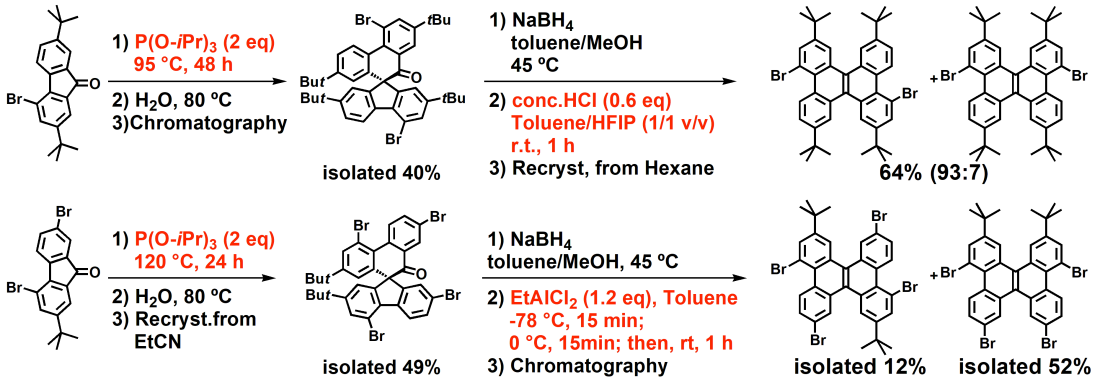


Figure 1. Dimerization of structurally unsymmetric 9-fluorenones for synthesis of DBCs.

1) N. Yoshida, S. Kamiguchi, K. Sakao, R. Akasaka, Y. Fujii, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152033.
2) Y. Fujii, Y. Taguchi, S. Tokai, Y. Matsumoto, N. Yoshida, T. Iwasawa, *Tetrahedron* **2021**, *95*, 132353.

© The Chemical Society of Japan

ジベンゾ[*g*,*p*]クリセン骨格の位置選択的官能基化と非平面性の拡張

（龍大院理工）○東海 柊吾・岩澤 哲郎
Synthetic Exploitation of Non-Planar Dibenzo[*g*,*p*]chrysenes through Regio-Specific Substitution Reactions (*Ryukoku University*) ○Shugo Tokai, Tetsuo Iwasawa

Syntheses of regio-defined multi-substituted dibenzo[*g*,*p*]chrysene (DBC) derivatives are described, including scalable construction of DBC skeleton. The scalable protocol drove us to exploit reactivity of the DBC core, which found the following three salient features. One, regio-specific tetra-bromination of DBC at 2,7,10,15-positions was demonstrated. Two, a straightforward route to a solution-processable DBC scaffold was performed. Three, direct four-fold bromination reactions at the *fjord* or *bay* regions were succeeded.
Keywords : Dibenzo[g,p]chrysene; Regio-Defined Substitution; Polyaromatic hydrocarbons; Non-planar pi-conjugation; Functional organic materials

ジベンゾ[*g*,*p*]クリセン（DBC）は六環性の縮環構造をとる比較的小さい非平面性π共役系分子である。DBC は特徴的な構造を有するため注目を集めてきたが、その合成は未だ容易ではない。これに対し我々は、DBC を大量に調製する方法を見出し、DBC の反応性を詳らかにする研究を進めてきた。その結果、三つの知見を見出した（**Figure 1**）。一つは、DBC 骨格は位置特異的に臭素化できること [1)]。また、フリーデル・クラフツ反応を行うと、位置を定めて置換基が導入できること [2)]。さらに、水酸基を補助基にするとフィヨルド・ベイ領域に臭素が置換され、最大５６度までねじれ角が拡大すること [3)]。不明だった DBC の反応性を予想できるようになってきた。

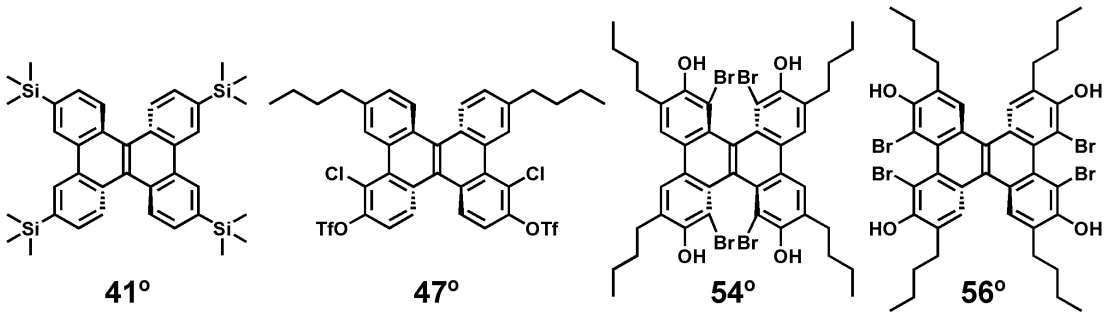


Figure 1. Regio-defined multi-substituted DBCs with description of torsion angles.

1) N. Yoshida, S. Kamiguchi, K. Sakao, R. Akasaka, Y. Fujii, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152033.
2) N. Yoshida, S. Kamiguchi, Y. Fujii, K. Sakao, T. Maruyama, S. Tokai, Y. Matsumoto, Y. Taguchi, R. Akasaka, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152406.
3) Y. Fujii, T. Maruyama, R. Akasaka, K. Sakao, S. Tokai, Y. Taguchi, Y. Matsumoto, S. Kamiguchi, N. Yoshida, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.* **2021**, *65*, 152758.
1) *g. Chem.* **2021**, 5343-5347.

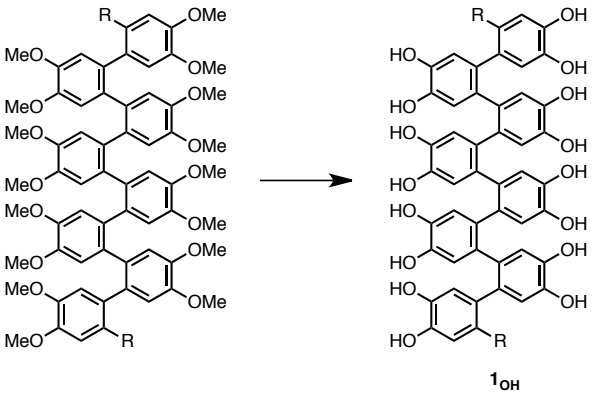
© The Chemical Society of Japan

4,5-ジヒドロキシフェニレンが連結した新規オリゴオルトフェニレン誘導体の合成

（東工大化生研[1]・東工大物質理工[2]）○青柳 太賀[1,2]・庄子 良晃[1,2]・福島 孝典[1,2]
Synthesis of a New Oligo(o-Phenylene) Derivative Featuring 4,5-Dihydroxyphenylene Units
([1]*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.,* [2]*Sch. Mater. and Chem. Tech., Tokyo Tech.*) ○Taiga Aoyagi[1,2], Yoshiaki Shoji[1,2], Takanori Fukushima[1,2]

Previously, we developed oligomeric *o*-phenylene derivatives, in which 4,5-dimethoxyphenylene units are linked at the 1,2-position of the benzene ring. The oligomeric *o*-phenylenes adopt a helical conformation with densely packed benzene units but show a rapid helical inversion, the rate constant of which depends on the oxidation state. Here we report the synthesis of a new oligomeric *o*-phenylene derivative (**1**$_{OH}$) consisting of 4,5-dihydroxyphenylene units by the demethylation of all the methoxy groups. We will also present the derivatization of **1**$_{OH}$ under various reaction.
Keywords: o-Phenylene, Helical Conformation, Helical Inversion, Catechol, Structural Extension

o-フェニレンオリゴマーは、フェニレンユニットがオルト位で連結されたπ共役オリゴマーである。我々は、4,5-ジメトキシフェニレンを繰り返し単位としてもつ *o*-フェニレンオリゴマーを合成し、これらが、π電子が高密度に集積した動的ならせん構造を形成することを報告している[1]。興味深いことに、溶液中、この分子のらせん反転速度は酸化状態によって変化する。今回我々は、すべてのメトキシ基を脱メチル化し、らせん骨格の周りが密にフェノール性水酸基で覆われた新規オルトフェニレンオリゴマー（**1**$_{OH}$）を合成した。また、様々な反応条件を用いて **1**$_{OH}$ の誘導化を検討したので報告する。



1$_{OH}$

[1] (a) E. Ohta, H. Sato, S. Ando, A. Kosaka, T. Fukushima, D. Hashizume, M. Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Aida, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 68–73. (b) S. Ando, E. Ohta, A. Kosaka, D. Hashizume, H. Koshino, T. Fukushima, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11084–11087. (c) T. Kajitani, Y. Suna, A. Kosaka, T. Osawa, S. Fujikawa, M. Takata, T. Fukushima, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc*. **2013**, *135*, 14564–14567.

© The Chemical Society of Japan

6-フェナンスリルベンズアンスロンの酸誘起閉環によるπ拡張キサンテニウムカチオンの生成

（兵庫県立大院工）○川﨑 康平・西田 純一・川瀬 毅

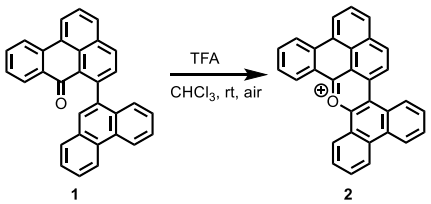
Generation of π-extended xanthenium cation by acid-induced ring-closure of 6-(9-phenanthryl)benzanthrone (*Grad. School of Engineering, Univ. of Hyogo*) ○Kouhei Kawasaki, Jun-ichi Nishida, Takeshi Kawase

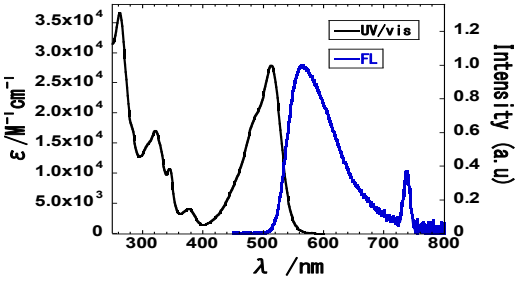
It has been known that photoirradiation of 9-phenylphenalenone undergoes ring-closure to afford naphthoxanthene.[1)] On the other hand, photoreaction of 6-arylbenzanthrones has not been reported so far. Recently, we find that 6-(9-phenanthryl)benzanthrone **1** undergoes analogous ring-closure to form π-extended xanthenium cation **2** under acidic conditions without photoirradiation. The structure can be assigned by NMR and MS spectra. The cation **2** shows the absorption and fluorescence maxima at 513 nm and 565 nm in acetonitrile, respectively. When $NaHCO_3$ was added, a methanol adduct was formed in methanol. In addition, the cation self-associates in CD_3CN. To investigate the generation mechanism of **2**, we synthesize some 6-arylbenzanthrone derivatives and conduct ring-closure reactions in acidic media.

Keywords : Benzanthrone; polycyclic heteroaromatics; π-extended xanthenium cation; ring-closure

9-フェニルフェナレノンは光照射により閉環し、ナフトキサンテンに変換されることが知られているが [1)]、6-アリールベンズアンスロンが同様の閉環反応を示すかは知られていない。我々は、6-(9-フェナンスリル)ベンズアンスロン **1** が光照射を必要とせず、酸性条件下で同様の閉環反応を起こし、π拡張キサンテニウムカチオン **2** を生成することを見出した。その構造は NMR と質量分析によって帰属した。**2** はアセトニトリル中 513 nm に吸収極大と 565 nm に発光極大を示した。炭酸水素ナトリウム存在下、メタノール中で付加体が生成された。また、重アセトニトリル中で会合する性質を示した。

ベンズアンスロンの 6 位に種々のアリール基を導入した誘導体を合成し、このπ拡張キサンテニウムカチオン種の生成機構を検討した結果を発表する。





1) O. Anamimoghadam, M. D. Symes, D.-L. Long, S. T. Caldwell, C. Flors, S. Nonell, L. Cronin, G. Bucher, *Org. Lett*., **2013**, *15*, 2970-2973.

© The Chemical Society of Japan

ジアリールエテン縮環体のπ共役特性に与える置換基効果

（京大院工）○坂崎 亜実・墨谷 祐希・東口 顕士・松田 建児
Substituent effect on the conjugation character of diarylethene annulated isomer (*Kyoto University*) ○Ami Sakazaki, Youki Sumiya, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

Diarylethene (DAE) has three types of isomers; the colorless open-ring isomer, the colored closed-ring isomer, and the colored annulated isomer. Although the conjugation system of the annulated isomer is similar to the closed-ring isomer, the annulated isomer is a photoirreversible product. The conjugation properties of the annulated isomer had been investigated from the viewpoints of electron transition and radical exchange interaction in our previous study. In this study, we synthesized the annulated isomer having the other types of substituents.
Keywords : Diarylethene; Annulated isomer; Meso form

ジアリールエテン (DAE) には可逆な光異性化を示す開環体と閉環体の他に、光不可逆な異性体である縮環体が存在する [1]。縮環体は閉環体とよく似た共役構造を有し、吸収スペクトルやビラジカルの交換相互作用も類似していた [2]。これまでは、分子平面表裏に 2 つのメチル基が突き出した化合物のみ合成されているため、本研究ではメチル基以外の置換基を導入した DAE 縮環体の性質について評価する。

共役平面表裏の片方にメチル基、もう片方にシクロヘキシル基を導入した **DAE1** を設計した。可視域の吸収極大波長は量子化学計算により閉環体 **DAE1c** について 482 nm、縮環体 **DAE1h-u**, **DAE1h-d** についてそれぞれ 476, 479 nm となった(B3LYP/6-31G(d))。ピナコールカップリングにより合成した **DAE1o** に紫外光を照射したところ、可視域に吸収バンドが立ち上がった。続いて可視光を照射したところ、450-650 nm のバンドが下がったことから、450-650 nm は閉環体や様々な副生成物に相当し、450 nm 付近が縮環体 **DAE1h** と見做された。**DAE1h-u** と **DAE1h-d** の区別については、今後行う予定である。

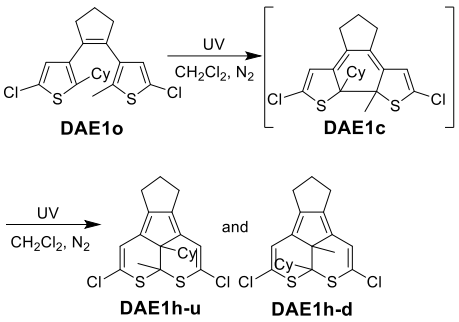


Figure 1. Photoisomerization of **DAE1**.

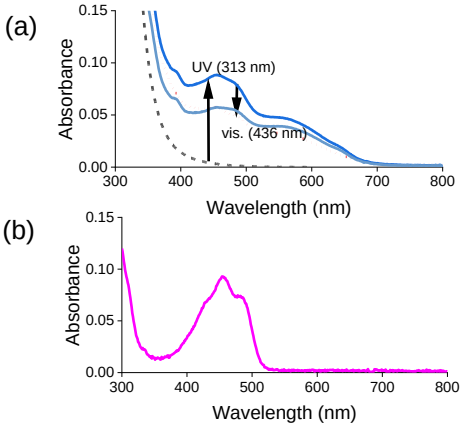


Figure 2. (a) Photochromism of **DAE1o**. (b) Absorption spectrum of **DAE1h**.

1) M. Irie *et al.*, *Chem. Commun.* **1999**, 747. 2) Y. Sumiya *et al.*, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2447.

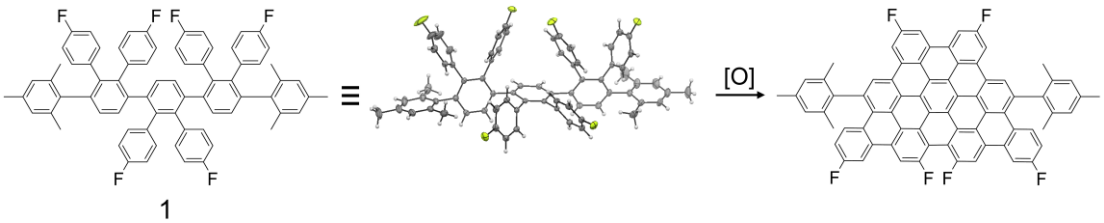
© The Chemical Society of Japan

フッ素修飾グラフェンナノリボンの部分構造合成

(奈良先端大先端科技[1]・JST さきがけ[2]) ○岸本 太地[1]・林 宏暢[1,2]・荒谷 直樹[1]・山田 容子[1]
Synthesis of partial structures of edge-fluorinated graphene nanoribbons ([1]*Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology*, [2]*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*) ○Daichi Kishimoto,[1] Hironobu Hayashi,[1,2] Naoki Aratani,[1] Hiroko Yamada[1]

Edge-substitution of graphene nanoribbons (GNRs) is known to tune the electronic property of GNRs. However, the surface-assisted reactions of GNRs by using catalytic property of Au(111) surface often cleaves the substituents at edge positions of precursors. In this study, the bottom-up organic synthesis of partial structures of the edge-fluorinated GNRs was investigated to understand their physical properties. As the result, we have successfully synthesized the oligomers which could be precursors for the partial structure of GNRs, and one of the precursors was confirmed by single-crystal X-ray analysis. Currently, oxidative cyclodehydrogenation reactions of the oligomers are ongoing. MALDI-TOF-MS spectrum of the oxidation product indicated the formation of the target compound.
Keywords : Graphene nanoribbon, Edge-functionalization, Single crystal structure, Cyclodehydrogenation, On-surface synthesis

グラフェンナノリボン(GNR)は、エッジ部分への置換基導入によりその物性を変調できる。しかしながら、金の触媒作用を用いた基板上合成では、脱水素環化反応の際に前駆体に導入した置換基の脱離が起こるため[1]、エッジ修飾 GNR の合成を実現できた例はほとんどない。本研究では、溶液での有機合成を用いてエッジにフッ素を導入した GNR の部分構造を合成し、その物性を評価することを目的とした。その結果、前駆体となる多量体の合成とその X 線構造解析に成功した（スキーム１）。化合物 **1** の酸化の予備的な結果として、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノンとトリフルオロメタンスルホン酸を用いて反応を行ったところ、MALDI-TOF-MS 測定により目的化合物の生成を示唆する結果を得た。現在、さらなる条件最適化による目的のフッ素修飾 GNR の部分構造合成を検討中である。



1

Scheme 1. Synthesis of partial structures of edge-fluorinated graphene nanoribbon.

1) Hayashi, H.; Yamaguchi, J.; Jippo, H.; Hayashi, R.; Aratani, N.; Ohfuchi, M.; Sato, S.; Yamada, H. *ACS Nano* **2017**, *11*, 6204.

© The Chemical Society of Japan

可溶性ラダー型π共役分子の開発と電荷輸送特性

（九大院工[1]・九大稲盛フロンティア研[2]）○田中 優成[1,2]・森 達哉[2]・安田 琢麿[1,2]

Development of soluble ladder-type π-conjugated molecules and their charge transport properties

([1]*Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.*, [2]*IFRC, Kyushu Univ.*)
○Yusei Tanaka,[1,2] Tatsuya Mori,[2] Takuma Yasuda[1,2]

In the design of organic semiconductor materials, alkyl chains are typically introduced at both termini of π-conjugated skeletons to enhance the solubility and self-assembling ability. An asymmetric molecular design, which incorporates an alkyl chain only on one side of π-conjugated skeletons, has recently attracted much attention. In this study, we designed and synthesized ladder-type π-conjugated molecules with different numbers of terminal alkyl chains (Fig.1a). The solubility and thermal and physicochemical properties of the materials depend on the number of the introduced alkyl chains. Moreover, the single-crystal molecular packing structures were significantly affected by the number of the alkyl chains: the symmetric dialkyl molecule adopted a monolayer-type packing structure, while the asymmetric monoalkyl molecule self-organized into a bilayer-type packing structure (Fig.1b). Using these materials, single-crystal field-effect transistors were fabricated, and their charge transport properties were evaluated.

Keywords : organic semiconductors, field-effect transistors, single crystals, heteroacenes

有機半導体分子の典型的な分子設計において、溶解性の改善や自己組織化能の向上を目的としてπ共役骨格の両端にアルキル鎖が導入されている。近年、アルキル鎖をπ共役骨格の片側にのみ導入し、非対称化する分子設計が注目を集めている。本研究では末端アルキル鎖数の異なるラダー型π共役分子を設計・合成した(Fig.1a)。アルキル鎖数の違いにより、溶解性や熱物性に大きな変化が見られた。さらに、これらの結晶構造は顕著に異なり、対称なジアルキル型分子ではモノレイヤー型パッキング構造であるのに対し、非対称なモノアルキル型分子は特徴的なバイレイヤー型パッキング構造を自己組織的に形成した(Fig.1b)。また、これらの材料を用いた単結晶電界効果トランジスタを作製し、それらの電荷輸送特性を評価した。

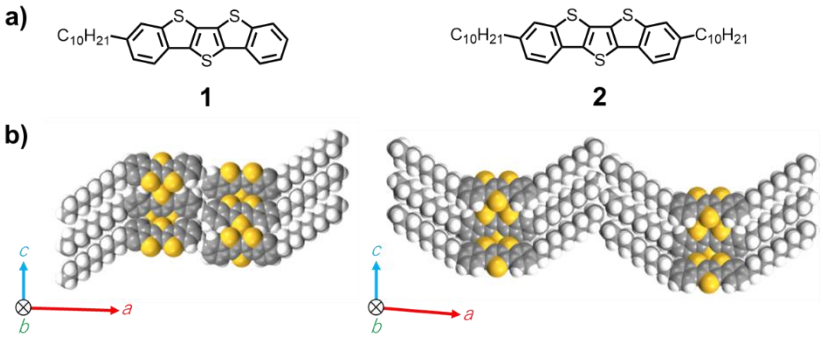


Fig. 1 a) Chemical structures and b) molecular packing structures of **1** and **2.**

© The Chemical Society of Japan

テトラセンとビフェニルとのドミノ Scholl 反応

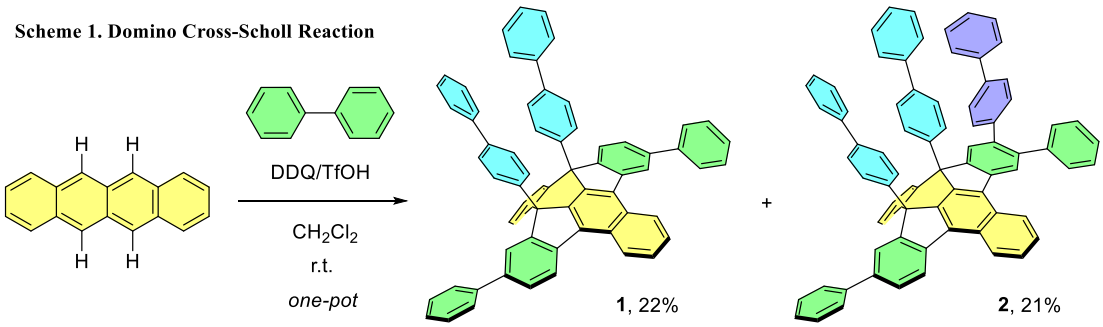
（阪工大工[1]・阪工大院工[2]）○坪井 由衣[1]・三嶋 太將[2]・村岡 雅弘[1]・村田 理尚[1]
Domino Scholl Reaction between Tetracene and Biphenyl ([1]*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology,* [2]*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*)
○Yui Tsuboi,[1] Daisuke Mishima,[2] Masahiro Muraoka,[1] Michihisa Murata[1]

Oxidative aromatic C–H/C–H coupling is an ideal and powerful method to synthesize π-conjugated systems, which include functional organic materials and biologically active compounds. We have recently reported that a domino cross-Scholl reaction occurs between tetracene and six molecules of benzene in one pot to furnish an aromatic compound with a curved π-system. In this study, we studied a reaction between tetracene and biphenyl under the typical conditions of the Scholl reaction. The reaction gave a unique tetracene derivative via domino-type direct arylation reactions. The structure of the product was unambiguously determined by a single-crystal X-ray diffraction analysis.
Keywords: Tetracene; Scholl Reaction; Dehydrogenative Coupling; Direct Coupling

多環芳香族炭化水素 PAH を合成する強力な手法として、酸化的 C–H カップリング（Scholl 反応）が広く利用されている。とくに Scholl 反応を用いた分子内環化により、炭素πネットワークの構築が多数報告されてきた。一方、異種分子間における Scholl 反応は、一般的に位置選択性および効率が低く、研究例は限られている。

我々の研究グループでは、5 員環を組み込んだ電子受容性π共役系に関する研究に取り組んでいる [1,2]。その過程で、テトラセンに対して 6 個のベンゼン分子がワンポットで連結されるドミノ Scholl 反応を最近見出した [3]。本研究では、この反応の汎用性に関して知見を得ることを目的に、テトラセンとビフェニルとの反応を検討した (Scheme 1)。その結果、4 個のビフェニルがワンポットで連結された **1** に加えて、さらにビフェニルが反応した **2** が生成することが単結晶 X 線構造解析により明らかとなった。DFT 計算を用いた反応機構の解析および固体発光特性についても発表する。

Scheme 1. Domino Cross-Scholl Reaction



1) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 5082.
2) M. Murata, M. Togo, D. Mishima, A. Harada, M. Muraoka, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4162.
3) D. Mishima, H. Nakanishi, Y. Tsuboi, Y. Kishimoto, Y. Yamanaka, A. Harada, M. Togo, Y. Yamada, M. Muraoka, M. Murata, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7921.

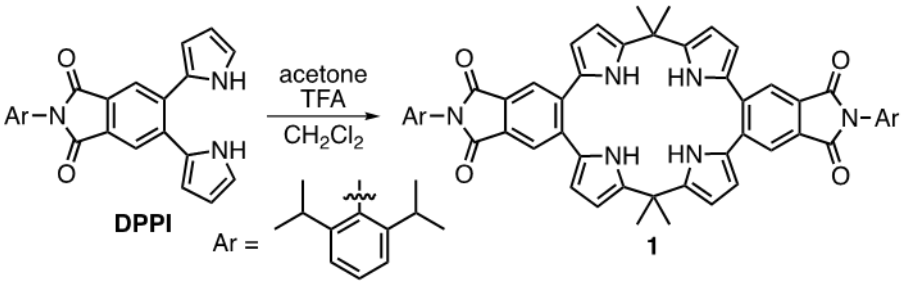
© The Chemical Society of Japan

フタルイミド架橋カリックスピロールの合成と物性

（岩大院総合）○金子 真夕・菊池 翔・葛原 大軌
Synthesis and Properties of Phthalimide Linked Calixpyrroles (*Graduate School of Arts and Sciences, Iwate University*) ○Mayu Kaneko, Kakeru Kikuchi, Daiki Kuzuhara

Calixpyrrole is a macrocyclic compound obtained by the condensation of pyrrole and acetone in the presence of acid and has been widely studied as a neutral anion receptor that selectively recognizes anions such as fluoride and chloride ions[1]. The incorporation of electron-withdrawing phthalimides into calixpyrrole can be expected to change the electronic state through the capture of anions, resulting in changes in luminescence properties. In this study, we synthesized a phthalimide-linked calixpyrrole **1** using dipyrrolylphthalimide (**DPPI**). Scheme 1 shows the synthetic scheme of compound **1**. **DPPI** was reacted with acetone in the presence of TFA to give **1** in 30% yield. In this presentation, we report on the synthesis and structures of phthalimide-bridged calixpyrroles and investigation of the anion recognitions.
Keywords : Calixpyrrole; Cyclic molecule; Anion sensor; Porphyrin

ピロールとアセトンを酸の存在下で縮合させて得られる大環状化合物の一種であるカリックスピロールはアニオン受容体として広く研究されており [1]、フッ化物や塩化物イオンなどのアニオンを選択的に認識するアニオンセンサーとして知られている。電子求引性のフタルイミドをカリックスピロールに導入することで、アニオンの取り込みにより電子状態を変化させ、発光特性の変化が期待できる。そこで本研究では、ジピロリルフタルイミド (**DPPI**) を用いてフタルイミドで架橋されたカリックスピロール **1** の合成を試みた。Scheme 1 に化合物 **1** の合成スキームを示す。TFA を触媒として **DPPI** とアセトンを反応させることで **1** を 30%の収率で得た。本発表では、フタルイミド架橋カリックスピロールの合成やアニオンとの相互作用などについて報告する。



Scheme 1. Synthesis of phthalimide-linked calix-pyrrole.

1) Dutzler, R.; Campbell, E. B.; Cadene, M.; Chait, B. T.; MacKinnon, R. *Nature.* **2002**, 415, 287−294.

© The Chemical Society of Japan

新規ペリレン発光体の合成と円偏光発光（CPL）特性

（[1]近畿大理工・[2]茨城大院理工）○鈴木　聖香[1]・木元　隆裕[1]・北原　真穂[1]・
西川　浩之[2]・今井　喜胤[1]

Preparation of novel perylene luminophores and their circularly polarized luminescence (CPL) property

([1]*Kindai University*, [2]*Ibaraki University*) ○Seika Suzuki,[1] Takahiro Kimoto, [1]
Maho Kitahara, [1]Hiroyuki Nishikawa,[2] Yoshitane Imai[1]

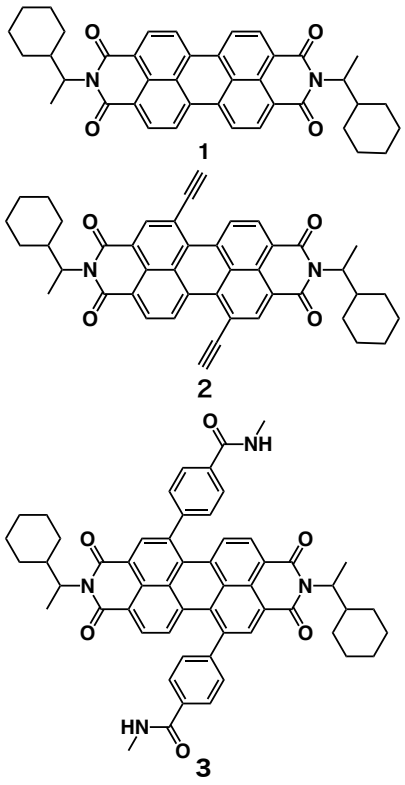
In this work, novel three types of perylene luminophores were prepared by changing the chiral site of perylene luminophores to cyclohexane ring instead of phenyl ring. Their circularly polarized luminescence (CPL) properties were evaluated in solution and PMMA-film states.

Keywords : Aggregation-Induced Emission(AIE); Perylene; Circularly polarized luminescence (CPL); Chiral; Florescence

発光体は EL 素材やオプトデバイスなど多方面への応用が考えられ注目を集めている。なかでも、発光効率が高く、分子設計により特異的な機能を付加できる機能性有機発光体の研究は盛んに行われている。

当研究室では、AIEnh(凝集誘起増強)発光特性を有する、光学活性なペリレンジイミド発光体 BPP を合成し、PMMA-film 状態において、円偏光発光(CPL)特性の発現に成功している。[1)]また BPP のベイポジションに置換基を導入した新しい発光体の開発に成功しており、円偏光の増大やその回転方向の制御に成功した。[2)]

本研究では、光学活性部位をフェニル環ではなくシクロヘキサン環に変えたペリレンジイミド発光体 **1** の合成および、ベイポジションに置換基を導入した、ペリレンジイミド発光体 **2,3** の合成を行い、それら発光体の CPL 特性を検討した。



まず、発光体 **1** は(*R*)体、(*S*)体それぞれ 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylicdianhydride と Cyclohexylethylamine を出発物質として、発光体 **2** および発光体 **3** は (*R*)体、(*S*)体それぞれ 1.7-dibromo-3,4,9,10-tetracarboxyic acid dianhydride と Cyclohexylethylamine を出発物質として高収率で合成することに成功した。光学特性については、当日報告する。

1) *Rsc Advances*, **2019**, *9*, 1976-1981. *Tetrahedron*, **2019**, *75*, 2944-2948.
2) *Asian J. Org. Chem.*, **2021**, *10*, 2969-2974.

© The Chemical Society of Japan

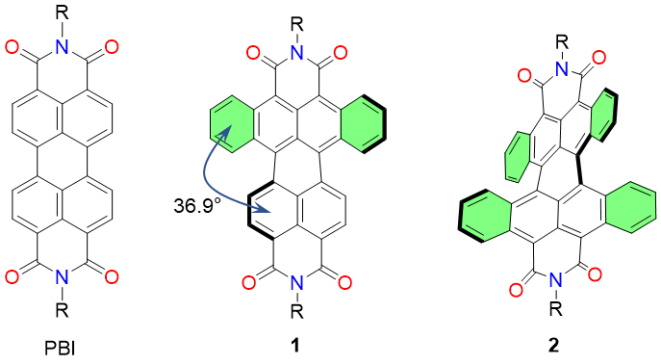
テトラセンイミドの二量化による電子受容性π共役系の合成と性質

(阪工大工[1]・阪工大院工[2]) ○伊藤 巧夢[1]・藤井 恒介[2]・坪井 由衣[1]・村岡 雅弘[1]・村田 理尚[1]

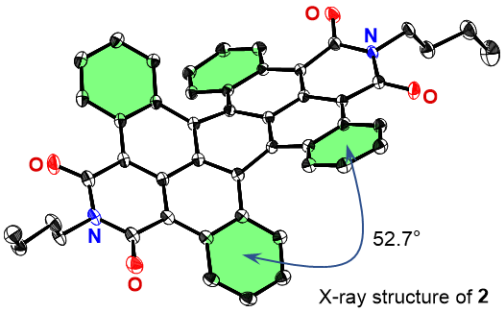
Synthesis and Properties of Electron Deficient π-Systems Based on Dimerization of Tetracene Imides ([1]*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Takumu Ito,[1] Kousuke Fujii,[2] Yui Tsuboi,[1] Masahiro Muraoka,[1] Michihisa Murata[1]

Perylene bisimides (PBIs) have been extensively investigated in the past several decades as fascinating dyes with great potentials for various applications. In this study, in order to elucidate the effects of the introducing fused rings on the perylene core, we synthesized electron deficient π-systems based on the dimerization of a tetracene imide derivative. The twisted structures of the obtained products were unambiguously characterized by single crystal X-ray analysis. In particular, the tetrabenzo-fused PBI derivative possesses a small HOMO-LUMO gap and exhibited orange color in solution with an absorption band at 892 nm with a tail up to 1050 nm.
Keywords : Perylene Bisimide; n-Type Semiconductor; Tetracene; X-ray Analysis

ペリレンビスイミド (PBI) は平面構造をもつ n 型半導体材料として広く知られている。PBI のペリレン骨格に２つのベンゾ縮環構造を導入した化合物 **1** は、π 共役系がねじれた構造をもち、長波長領域に吸収帯 (λ_{max} = 735 nm) を示すことが報告されている [1]。本研究では、ベンゾ縮環構造の導入効果をさらに解明することを目的として、PBI に対して合計４つのベンゾ縮環構造を導入することにより、テトラセン骨格を２つ含む化合物 **2** を合成し、構造と性質の解明に取り組んだ。



化合物 **2** (R = *n*-C_4H_9) は対応するテトラセンイミド誘導体 [2] の二量化を用いる手法により合成することができた。得られた **2** は、大気下での光照射に対して高い安定性をもつことがわかった。単結晶 X 線構造解析の結果、**2** は２つのテトラセン骨格の間の立体障害により、**1** と比較して大きくねじれた構造をもち、近赤外領域に広がる吸収帯 (λ_{max} = 892 nm) をもつことが明らかとなった。化合物 **2** の合成と電子物性についても発表する。



1) Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3136.
2) T. Okamoto, T. Suzuki, H. Tanaka, D. Hashizume, Y. Matsuo, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 105.

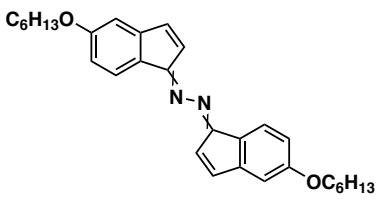
© The Chemical Society of Japan

ケタジン骨格を組み込んだビインデニリデンの合成と物性

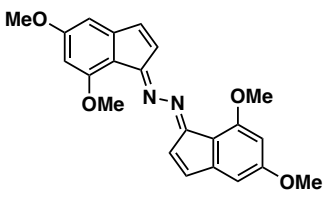
（京大院工[1]・名大院理[2]・京大 iCeMS[3]）○高木 周[1]・早川 雅大[2]・深澤 愛子[1,3]
Synthesis and Properties of Biindenylidene Bearing Ketazine Skeleton ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Science, Nagoya University,* [3]*WPI-iCeMS, Kyoto University*) ○Shu Takagi,[1] Masahiro Hayakawa,[2] Aiko Fukazawa[1,3]

The dense packing of the electron-accepting π-electron systems is expected to acquire excellent electron-transporting properties. Aiming at the development of a novel core skeleton of electron-accepting π-electron systems suitable for this purpose, we now report the design and synthesis of indenone azine derivatives **1**–**3**. We envisioned that these compounds should be highly planar π-electron scaffolds with high electron-accepting property, owing to their structure in which the double bond of pentafulvalene was replaced with a ketazine moiety with the enhanced electron-accepting character without severe steric hindrance. While **1** was obtained as a mixture of three diastereomers owing to the *E/Z* isomerization of C=N bonds, **2** and **3** composed of methoxy and hydroxy group, respectively, at the 7-position of indenone moiety were exclusively obtained as the *E,E*- and *Z,Z*-isomer, respectively, presumably due to the steric effect and the intramolecular hydrogen bonding. Single-crystal X-ray diffraction studies and electrochemical measurements revealed that these compounds have a highly planar structure and a relatively low reduction potential (**2**: $E_{1/2}$ = –1.66 V, **3**: E_{pc} = –1.43 V (vs. Fc/Fc^+)). The photophysical properties of **2** and **3** will also be discussed.
Keywords : Ketazine; Biindenylidene; π-conjugation; Electron-accepting character; E/Z isomerization

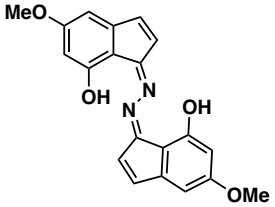
電子受容性 π 電子系を高密度に集積させることで，突出した電子輸送能の獲得が期待される．本研究では，高密度集積に適した新たな電子受容性 π 電子系の基本骨格の創出を目的に，インデノンアジン誘導体 **1**–**3** を設計，合成した．これらは，ペンタフルバレンに対して電子受容性の高いケタジン部位を挿入した構造をもち，平面性の高さと電子受容性を兼ね備えた基本骨格であると期待される．合成検討の結果，**1** は C=N 結合の *E/Z* 異性化のため 3 種類のジアステレオマー混合物として得られたが，インデノン部位の 7 位にメトキシ基およびヒドロキシ基をもつ **2** および **3** では，置換基の立体効果や分子内水素結合の形成に起因してそれぞれ *E,E* 体，*Z,Z* 体が選択的に得られた．単結晶 X 線構造解析と電気化学測定により，これらの化合物は平面性の高い構造と，比較的低い還元電位 (**2**: $E_{1/2}$ = –1.66 V，**3**: E_{pc} = –1.43 V (vs. Fc/Fc^+)) をもつことがわかった．**2** および **3** の光物性についても併せて報告する．



1



2



3

© The Chemical Society of Japan

シクロペンタ[1,2,3-*de*]インデノ[1,2,3-*op*]テトラセン誘導体の合成と性質

(滋賀県大院工 [1]・兵庫県大院工 [2]) ○畑川 智彦 [1]・古谷 遥子 [1]・加藤 真一郎 [1]・西田 純一 [2]・川瀬 毅 [2]・北村 千寿 [1]

Synthesis and Properties of Cyclopenta[1,2,3-*de*]indeno[1,2,3-*op*]tetracene Derivatives

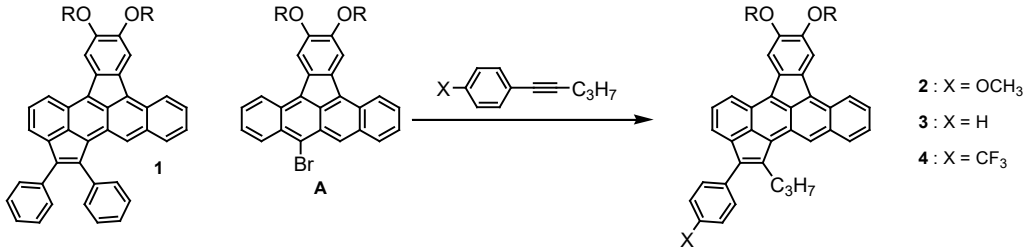
([1]*Graduate School of Engineering, The University of Shiga Prefecture*, [2]*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*) ○Tomohiko Hatakawa, [1] Toko Furutani,[1] Shin-ichiro Kato,[1] Jun-ichi Nishida,[2] Takeshi Kawase,[2] Chitoshi Kitamura[1]

To overcome the photo-instability of tetracene framework, we prepared new cyclopenta[1,2,3-*de*]indeno[1,2,3-*op*]tetracene dervatives in which were annulated by indeno and cyclopentene rings; the latter has aryl and alkyl substituents regioselectively, which were clarified by ^{1}H NMR irradiation experiments. All the compouds prepare were stable under light and air. Their cyclic volammograms exhibited one reversible oxidation and two reversible reduction wave, showing amphoteric properties.

Keywords : Tetracene; Polycyclic aromatic hydrocarbon; Photo-stability; Redox potentials

テトラセンなどのアセンは光と酸素の共存下で酸化されやすいことが知られている。我々は、シクロペンテン環とインデン環がテトラセンに縮環した化合物 **1** が高い光安定性を示すことやp型半導体特性を有することを最近見出し、**1** の母骨格(以下、**CIT** と称す）が新しいアセンベースの機能性材料になりうると考えた[1)]。鍵化合物 A とアルキニルベンゼンとのシクロペンテンアニュレーションを行い、シクロペンテンの位置やアセチレンに付いた二つの置換基の位置が変わるかについて検討を行った。

生成物の ^{1}H-NMR の照射実験から、単離された化合物のシクロペンテン環の位置は **1** と同じであること、および、シクロペンテン環に付いたベンゼン環が分子の外側でアルキル基が内側に存在する構造に一義的に決まることが分かった。また、**2**–**4** の実験室条件下（室温、空気下、蛍光灯連続照射、密封容器内）での CH_2Cl_2 溶液の光安定性を調べたところ、いずれも 4 週間後で数%しか分解しないぐらいの高い光安定性を示すことがわかり、**CIT** の高い光安定性が証明された。サイクリックボルタモグラム（CV）は 1 段階の可逆な酸化波と 2 段階の可逆な還元波を示し、電気化学的に両性であった。酸化還元電位は **4**, **3**, **2** の順に負電位方向にシフトしたことから、フェニル基上の置換基の電子的効果が **CIT** に影響をもたらすことがわかった。また、低移動度ながらp型の FET 特性が計測された。



1) 古谷，寺田，加藤，西田，川瀬，北村，日本化学会第 101 回春季年会，A09-1pm-15, **2021**.

© The Chemical Society of Japan

光学活性体とラセミ体で異なるメカノフルオロクロミズム挙動を示すピリジニウム塩連結型フェナントロイミダゾール

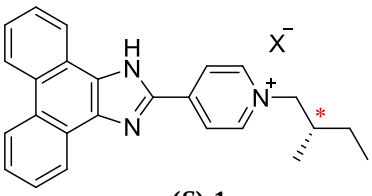
（阪教育大）○掛村直樹・堀一繁・谷敬太
Different mechanofluorochromic behaviors of optical active and racemic phenanthroimidazoles containing pyridinium salt (*Osaka-Kyoiku University*) ○ Naoki Kakemura, Kazushige Hori, and Keita Tani

Some D-A molecules have been reported to exhibit mechanofluorochromism, which is phenomenon of fluorescence wavelength change in responce to mechanical forces (such as grinding, stretching or pressing) in a solid-state. We have investigated chiral D-A molecules with phenanthroimidazole as donor and pyridinium salt as acceptor.

As a result, it found that the optical active and racemic phenanthroimidazoles with PF_6^- exhibit different mechanofluorochromic behaviors.

Keywords : Mechanofluorochromism; Chiral; Racemic; Phenanthroimidazole

ドナー・アクセプター連結型分子には、摩砕など、外部からの機械的刺激に応答し、蛍光波長が変化するメカノフルオロクロミズム (MFC)を示す分子が多く報告されている。今回我々はドナーとしてフェナントロイミダゾール、アクセプターとしてピリジニウム塩を持ち、ピリジニウム塩のアルキル鎖に不斉中心を持つ **1** を合成し、その物性を調べた。



(*S*)-1

アニオンに Cl^-、NTf_2^-を持つ $\mathbf{1_{Cl}}$、$\mathbf{1_{NTf2}}$ の固体の蛍光スペクトルを測定した結果、摩砕の前後で蛍光波長が変化し、MFC が観測されたが、光学活性体・ラセミ体で MFC 挙動に違いは見られなかった。

一方で、アニオンに PF_6^-を持つ $\mathbf{1_{PF6}}$ は、摩砕前、光学活性体である(*S*)-$\mathbf{1_{PF6}}$ は黄緑色蛍光 (λ_{fl}= 525 nm)、ラセミ体の *rac*-$\mathbf{1_{PF6}}$ は黄色蛍光 (λ_{fl}= 542 nm)を示し、光学活性体とラセミ体で異なる発光色を示した。しかし、摩砕後、(*S*)-$\mathbf{1_{PF6}}$ と *rac*-$\mathbf{1_{PF6}}$ は、共に極大蛍光波長が約 560 nm の橙色蛍光を示した (Figure 1, 2)。

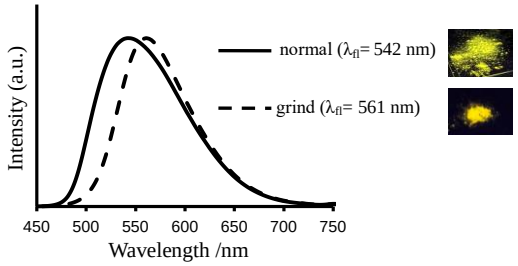


Figure 1. Fluorescence spectra of *rac*-$\mathbf{1_{PF6}}$ in the solid states.

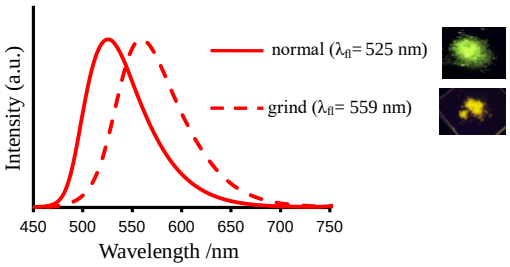


Figure 2. Fluorescence spectra of (*S*)-$\mathbf{1_{PF6}}$ in the solid states.

© The Chemical Society of Japan

二つのσ非局在電子系がアセチレンによって連結された(σ+π)混合非局在電子系の創製

(埼玉大院理工[1]・立教大理[2]) ○塩野 真奈美[1]・古川 俊輔[1]・箕浦 真生[2]・斎藤 雅一[1]

Creation of a (σ+π)-Mixed Electron-delocalized System Bearing Two σ-Delocalized Systems Connected by an Acetylene Unit ([1]*Graduate School of Engineering, Saitama University*, [2] *Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University*) ○ Manami Shiono,[1] Shunsuke Furukawa,[1] Mao Minoura,[2] Masaichi Saito[1]

The expansion of electron-delocalized systems is one of the important fundamental tasks, indispensable to the development of material science, and attempts have so far focused on mainly the extension of π-delocalized systems. On the other hand, we have recently reported σ-delocalized systems arising from interactions between lone pair electrons on the selenium atoms at the periphery of a benzene platform. To extend the σ-delocalized system, we have designed a (σ+π)-mixed delocalized system that has two σ-delocalized systems connected by an acetylene unit.

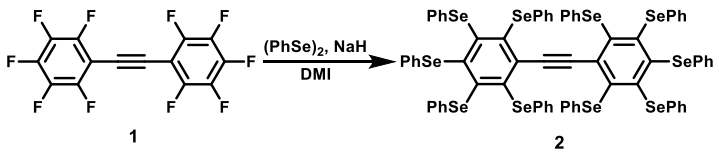
Reaction of compound **1** with phenylselenolate afforded compound **2** that has two σ-delocalized systems connected by an acetylene unit.(Scheme 1). The optimized geometry by theoretical calculations showed that HOMO is composed of two σ-delocalized orbitals derived from five lone pairs on the selenium atoms and π-orbitals on the acetylene unit. The electronic property and oxidation reaction of **2** is also described.

Keywords : σ-delocalized system; acetylene; (σ+π)-mixed delocalized system

非局在電子系の拡張は物性科学の発展に欠くことのできない重要な基礎研究の一つであり、これまで、主にπ非局在電子系の拡張が試みられてきた。一方、当研究室は、独自にベンゼン環周縁部に配置したセレン原子に由来するσ非局在電子系を設計し、その合成を報告している。そこで今回、そのσ非局在電子系を拡張させるべく、二つのσ非局在電子系を炭素－炭素三重結合で連結した(σ+π)混合非局在電子系を設計し、その合成を検討した。

化合物 **1** にセレノラートを作用させたところ、二つのσ非局在電子系が炭素－炭素三重結合で連結された化合物 **2** の合成・単離に成功した（Scheme 1)。X線構造解析によって明らかになった分子構造を基に理論計算を行ったところ、最安定構造のHOMOはカルコゲン原子のローンペアから成る二つのσ非局在電子系がアセチレン炭素上のπ軌道と相互作用して分子全体に拡がった軌道であることを見いだした(Figure 1)。この分子の電気化学的性質も調べたので、併せて報告する。

Scheme 1 Synthesis of compound **2**



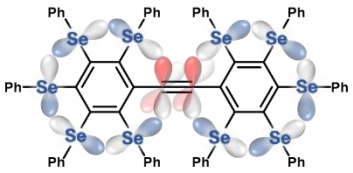


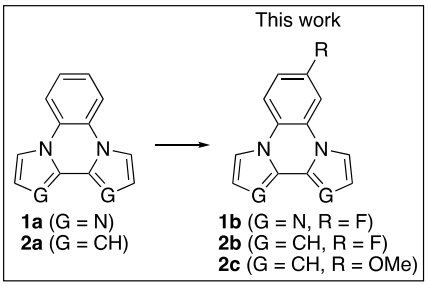
Figure 1 Schematic drawing of orbital interactions in compound **2**

© The Chemical Society of Japan

Influence on Fluorescence Properties of Substituents on Benzene Ring of Diimidazo- and Dipyrrolo[1,2-*a*:2*'*,1*'*-*c*]quinoxalines

(*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○ Makoto Takamori, Motohiro Akazome, Shoji Matsumoto

Keywords: Fluorescence; Diimidazoquinoxaline; Dipyrroloquinoxaline; Substituent Effect; CT Transition



We have reported the fluorescence of diimidazo- and dipyrrolo[1,2-*a*:2*'*,1*'*-*c*]quinoxalines (**1a** and **2a**) in UV and blue region.[1)] To achieve longer fluorescence wavelength using CT transition, we examined the introduction of substituents on their benzene rings.

When fluorine substituent was introduced at 6 position of **1a**, longer fluorescence peaks of **1b** (385 and 396 nm) were obtained compared with **1a** (367 nm) in THF and CH_3CN (Table 1) accompanied with hypsochromic shift of absorption peaks (Table 1). We also found solvent effect in the fluorescence of **1b** although there was no change in **1a**. It would be caused by the CT transition in the excited state of **1b**.

In the case of dipyrrolo[1,2-*a*:2*'*,1*'*-*c*]quinoxalines, similar bathochromic shift of the fluorescence peaks was observed in **2b** against **2a**. Both compounds showed the solvent effect on fluorescence peaks. It would be reason for the electron-rich character of bipyrrole moiety. To compare with **2b**, we investigated methoxy substituted **2c**. Little change of fluorescence peaks was observed with no solvent effect, which means π-π^*transition in the excited state of **2c**. Thus, we revealed that the longer fluorescence was achieved by introducing the electron-withdrawing substituent on benzene rings of **1a** and **2a**.

Table 1. Optical Properties of **1** and **2**

Compound	Solvent	λ_{abs} (nm) [ε($M^{-1}cm^{-1}$)]a)	λ_{em} (nm)b) [Φ_F]c)
1a	CH_3CN	307.5 [12,200]	367 [0.70]
	THF	309 [9,400]	367 [0.72]
1b	CH_3CN	247(sh) [11,900]	396 [0.33]
	THF	249(sh) [12,800]	385 [0.44]
2a	CH_3CN	320 [10,700]	434 [0.17]
	THF	321 [10,600]	416 [0.43]
2b	CH_3CN	322 [15,600]	453 [0.12]
	THF	322 [11,200]	434 [0.22]
2c	CH_3CN	369 [4,900]	434 [0.02]
	THF	367 [4,800]	435 [0.01]

a) Concentration: 3.0×10^{-5} M. b) Concentration: 3.0×10^{-7} M.
c) Determined using *p*-terphenyl (Φ_f=0.87, 265 nm) as a standard.

1) Matsumoto, S.; Sakamoto, K.; Akazome, M. *Heterocycles* **2015**, *91*, 795.

© The Chemical Society of Japan

近赤外発光を指向したπ拡張アザ[5]ヘリセン多量体の合成

（京大院人間環境[1]）○廣戸 聡[1]・中條 萌絵子[1]
Synthesis of π-extended aza[5]helicene oligomers for NIR emission ([1]*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*)○Satoru Hiroto,[1] Moeko Chujo[1]

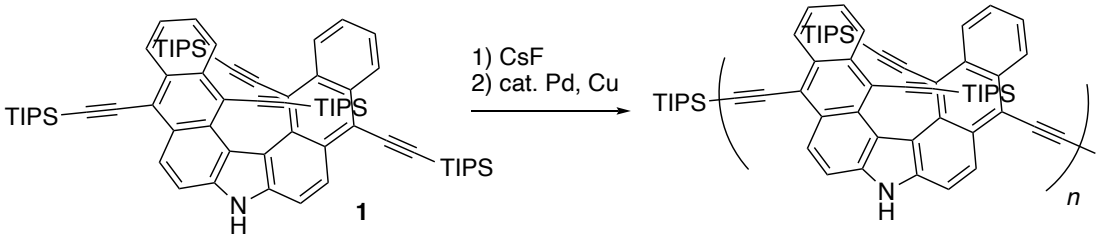
Since near-infrared light can penetrate living organisms, organic dyes that can absorb and emit near-infrared light have been developed and studied as biological probes and imaging devices. In this study, we investigated the synthesis of helicenes, which can absorb and emit near-infrared light. Helicenes exhibit excellent circular dichroism and circularly polarized light emission, and their helical structure are expected to provide specific recognition of the target. However, helicenes usually have poor luminescence properties, and helicenes with NIR absorption properties have been limited.

Recently, we have developed a regioselective substitutions of π-extended aza[5]helicene(**1**) with excellent luminescence properties. According to this technique, various substituents can be introduced on the alkynyl groups located outside or inside compound **1**. In this study, we have used this technique to synthesize π-extended aza[5]helicene multimers, which exhibit excellent luminescence, by linking alkynyl groups together to form multimeric compounds. The synthesis and photochemical properties will be presented in this presentation.

Keywords : Aza[5]helicene; oligomer; NIR emission

近赤外光は生体透過性を示すため、これを吸収・発光できる有機色素は生体プローブやイメージング素子として、開発・研究が盛んに行われている。今回、我々は近赤外光を吸収・発光できるヘリセンの合成を検討した。ヘリセンは円二色性、円偏光発光に優れている上、螺旋構造による標的への特異的認識も期待できる。しかし、ヘリセンは従来発光特性に乏しく、近赤外光を吸収できるヘリセンは限られている。

最近、我々は発光特性に優れた、π拡張アザ[5]ヘリセン(**1**)の選択的修飾反応を開発した[1)]。この手法を利用することで、化合物 **1** の外側あるいは内側に位置するアルキニル基上に様々な置換基を導入できる。今回、この手法を利用し、アルキニル基を連結することで多量化することで、優れた発光を示す π 拡張アザ[5]ヘリセン多量体の合成を行った。本発表ではその合成および光化学特性について発表する。



1) A. Ushiyama, H. Shinokubo, S. Hiroto *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1069.

© The Chemical Society of Japan

密接した環状ペンタセン二量体の合成検討と特異な電子物性

（阪大理[1]・阪大院理[2]）○槙原 優太[1]、西内 智彦[2]、久保 孝史[2]

Toward a highly congested cyclic pentacene dimer and its unique electronic properties

([1] Graduate School of Science, Osaka University, [2]Graduate School of Science, Osaka University) ○Yuta MAKIHARA[1], Tomohiko NISHIUCHI[2], Takashi KUBO[2]

In cyclophane-type compound composed of anthracene units, an open-shell character is suggested in the transition state during the photoisomerization and reversion event, where the two aromatic rings are closer together (Figure 1).[1-2] It is noteworthy that, in quantum chemical calculations, the cyclophane-type compound composed of pentacene units exhibits an open-shell character at longer distance (~3.00 Å) than that of anthracene units. Herein, we designed a cyclophane-type compound **1** with pentacene units (Figure 2) and the synthetic study and quantum chemical calculations will be discussed.

Keywords: π-cluster; pentacene; biradical

高次アセンの１つであるアントラセンを用いたシクロファン型化合物において、光異性化前後の芳香環同士がより密着した遷移状態(2.25~2.50 Å)において、開殻性の発現が示唆されている。(図 1)[1-2] そしてより高次なペンタセンを用いたシクロファン型化合物においては、アントラセン骨格を用いた場合と比較してより長い距離(~3.00Å)で開殻性を発現するという興味深い結果を量子化学計算によって見出した。そこで本研究ではペンタセン骨格を用いたシクロファン型化合物 **1** を設計した。(図 2) 発表では合成検討よび量子化学計算について報告する。

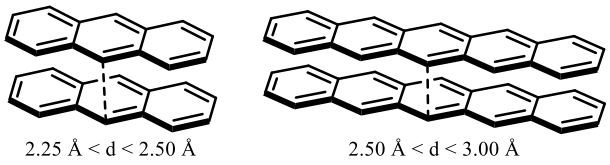


図１　開殻性発現の距離依存性

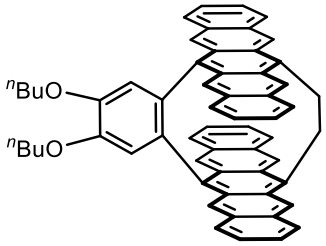


図２　ペンタセンを用いたシクロファン型化合物 **1**

(1) B. Slepetz, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13720-13727.
(2) T. Nishiuchi, K. Kisaka, T. Kubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 5400-5406.

© The Chemical Society of Japan

分子金魚の合成検討

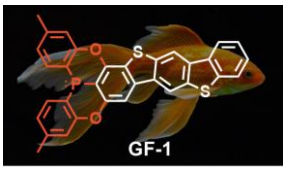
（埼玉大院理工）○丸山 武行・古川 俊輔・斎藤 雅一
Study on the Synthesis of a Molecular Goldfish (*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Takeyuki Maruyama, Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito

In general, the motion of molecules can be classified into three types: translation, rotation, and vibration, and with these motions, molecules move randomly. By controlling rotational and vibrational motions, molecular machines such as molecular motors or shuttles have been developed. Molecular nanocars driven by these motions can move translationally. The development of molecules that move in translation by driving forces other than rotational/vibrational motion is important in the development of molecular machines. In this study, we have designed a goldfish-type molecule (**GF-1**) driven by motion of tail fins of fish.

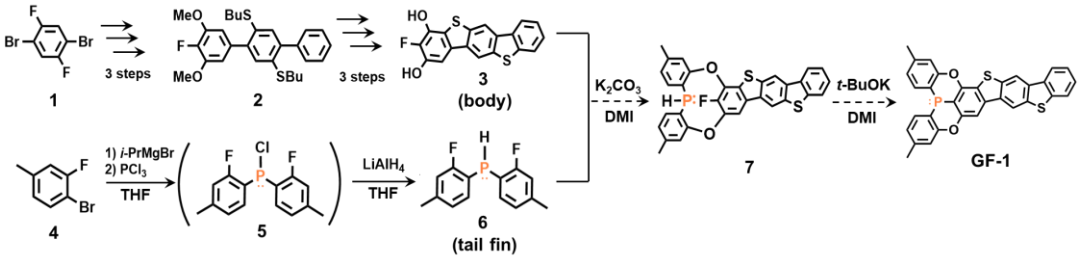
We planned to synthesize **GF-1** by connecting a body and a tail units. Compound **1** was used as the starting material for the body unit, Compound **3** was synthesized in six steps including Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction and an intramolecular cyclization of sulfide **2**. The tail unit **6** was synthesized by the introduction of a phosphorus atom into the starting material **4** followed by the hydrogenation using LAH. We will also report the reactions to connect these two units.

Keywords : molecular machines, molecular motion, molecular goldfish; translational motion.

一般に、分子の運動は並進・回転・振動の 3 種類に大別され、これらが組み合わさることで分子はランダムに動く。これまでに、回転運動や振動運動が制御されることで分子モーターや分子シャトルといった分子機械が開発されてきた [1,2]。また分子モーターを駆動力とするナノカーは、分子を並進移動させることを可能とする [3]。回転/振動運動以外の駆動力で並進運動する分子の開発は、分子機械の発展において重要である。そこで本研究では、魚類の尾びれの動きを駆動力とする分子金魚（**GF-1**）を設計し、その合成を検討した。



分子金魚（**GF-1**）の合成は、胴体部と尾びれ部をそれぞれ合成した後に、これらを連結させる経路を検討した。胴体部は、化合物 **1** を出発原料とし、鈴木-宮浦クロスカップリング反応、およびスルフィドの分子内環化反応等を利用した 6 段階の反応で **3** を合成した。また、尾びれ部は、原料 **4** へのリン原子の導入および LAH による水素化を経て **6** を合成した。これら 2 つの部位の連結反応についても報告する。



1) N. Koumura, R. W. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature,* **401**, 152 (1999).
2) R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature*, **369**, 133 (1994).
3) T. Kudernac, Karl-Heinz Ernst, B. L. Feringa et al., *Nature*, **479**, 208–211 (2011).

© The Chemical Society of Japan

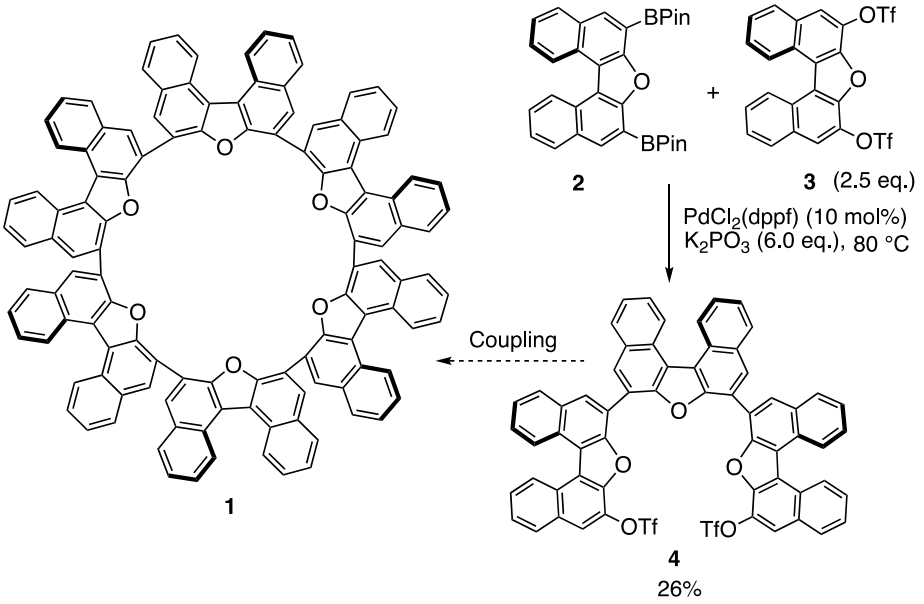
大環状オキサ[5]ヘリセンの合成研究

（阪府大理）○早川陽菜・津留崎陽大・神川憲
Synthetic Study of Macrocyclic Oxa[5]helicene (*Science, Osaka Prefecture University*) ○ Hina Hayakawa, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa

In recent years, macrocyclic polyaromatic compounds have been actively studied because they exhibit interesting physical properties due to their distorted aromaticity. We have investigated the synthesis of oxa[5]helicene functionalized with appropriate substituents at the 6 and 8 positions, aiming at the synthesis of macrocyclic helicenes having oxa[5]helicene as a repeating unit. The Suzuki-Miyaura coupling reaction of **2** and **3** (2.5 eq.) afforded the trimer **4** with TfO groups at both terminal substructures in 26% yield. The dimerization reaction of **4** were also investigated.
Keywords : Helicene; Oxa[5]helicene; Macrocyclic Polyaromatic Compound

近年、芳香族化合物を環状に繋いだ大環状多環芳香族化合物は歪みを持った芳香族性に由来する興味深い物性を発現することから活発に研究が行われている。本研究では、オキサ[5]ヘリセンを繰り返し単位にもつ大環状ヘリセン **1** の合成を目指して検討を行った。まず、オキサ[5]ヘリセンよりカップリングパートナー **2**、および **3** を合成した(Scheme 1)。次に、**2** と **3** (2.5 eq)を鈴木-宮浦カップリング反応によって、TfO基を両末端に有する三量体 **4** を得た(26%)。**4** の二量化による環状六量体 **1** の合成を検討した結果について報告する。

Scheme 1. Synthetic plan for macrocyclic oxa[5]helicene **1**



© The Chemical Society of Japan

ペンタ（*t*-ブチルフェニル）フェニル置換ジベンゾホスホールオキシド誘導体と関連する脱水素環化生成物の合成と物性

（兵庫県立大院工）○八木 祐樹・西田 純一・村上 友亮・竹田 梨紗・川瀬 毅

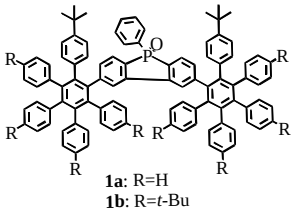
Synthesis and physical properties of penta(*t*-butylphenyl)phenyl substituted dibenzophosphole oxide derivative and related dehydrogenation cyclization product

(*Grad. Sch. of Eng., Univ. of Hyogo*) ○Yuki Yagi, Jun-ichi Nishida, Yusuke Murakami, Risa Takeda, Takeshi Kawase

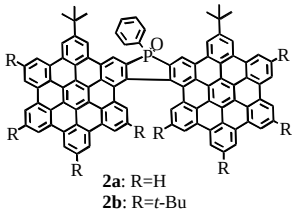
Dibenzophosphole oxides (DBPOs) are expected to be applied in organic electronics materials because of their good electron transporting and photoluminescent properties. In order to explore π-extended DBPOs, we previously synthesized DBPO **1a** possessing tetraphenyl(4-*tert*-butylphenyl)phenyl moieties at 2,8-positions by using the Diels-Alder reaction of 4-*t*-butylphenylethynyl DBPO and tetracyclone. The oxidative dehydrogenation of **1a** afforded cyclization products assigned by mass spectrum. However, the compounds were obtained as an isomeric mixture. In this study, we prepared pentakis(4-*t*-butylphenyl)phenyl DBPO derivative **1b** using tetracyclone with four *t*-butylphenyl groups. Moreover, the compound **2b** with a phosphahelicene structure was successfully synthesized by dehydrogenative cyclization of **1b**. The physical and electronic properties will be reported.

Keywords: dibenzophosphole oxide; Diels-Alder reaction; hexaphenylbenzene; dehydrogenation; helicene

ジベンゾホスホールオキシド(DBPO)は、電子輸送性、発光特性を持ち、有機エレクトロニクス材料への応用が期待される。我々は炭素共役ユニットの拡張を目指して、2,8位に 4-*tert*-ブチルフェニルエチニル基を導入した DBPO とテトラサイクロンを Diels-Alder 反応させて化合物 **1a** が得られることを報告している。[1] その酸化的脱水素化による化合物 **2a** の合成検討を行ったが、*t*-ブチル基の位置異性体の混合物となった。今回、4 つの *t*-ブチル基が導入されたテトラサイクロンを用いて同様の検討を行い、**1b** から環化生成物 **2b** を得た。**1b** やフォスファヘリセン構造を持つ **2b** の物性についても発表する。



1a: R=H
1b: R=*t*-Bu



2a: R=H
2b: R=*t*-Bu

1) 第 30 回基礎有機化学討論会 (2019), 1P050.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and Solid State Optical Properties of 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives with Various Acceptor Moieties

([1]*Faculty of Engineering, Shizuoka University*, [2]*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*) ○ Kazumasa Ueda,[1,2] Atsuya Toyoshima,[1] Maki Matsumoto,[1] Yuma Asano[2]

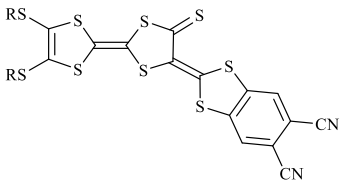
Keywords: *Redox, Near-infrared Absorption, Solid State, Acceptor*

Tuning of solid state colors of redox active molecules is one of the current issues for an application of functional dyes to the light absorbing system. Through the investigation of the optical properties of phthalonitrile fused 2,5-di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione derivatives, we found that the magnitude of near-infrared (NIR) absorbance was controlled by the size of alkyl substituents but the absorption region was not enhanced. In order to enhance absorption region and absorbance in solution and in solid state, we introduced various acceptor moieties to a 2,5-di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione framework and investigate their optical properties.

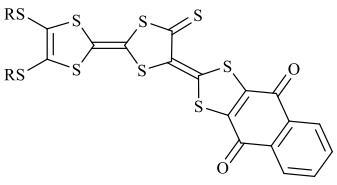
All derivatives were synthesized by the reaction of the corresponding tetrathiafuravalene dithiolates and the corresponding ylium salts in good yields.

In diluted solution all derivatives show two strong absorption maxima around 600 nm and 450 nm.

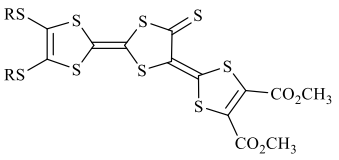
In solid state all derivative absorbs both visible light and NIR light. Derivatives **1** and **2** have the absorption edge around 1500 nm and 1900 nm, respectively. This results revels that the introduction of naphthoquinone enhanced the absorption edge in NIR region. The magnitude of NIR-light-region-absorbance of the derivative **1** is 80% of the magnitude of visible-light-region-absorbance. On the other hand, the magnitude of NIR-light-region-absorbance of the derivative **2** is 20% of the magnitude of visible-light-region-absorbance. This ratio is quite smaller than the ratio of the derivative **1**. The detail of solid state absorption spectra of all derivatives will be discussed.



1



2



3

© The Chemical Society of Japan

ラジカル置換ペンタレン誘導体の合成と外部スピンが反芳香族電子構造に与える影響の調査

（京大院工）○山口 華穂・清水 大貴・松田 建児

Synthesis of radical-substituted pentalene derivatives for investigation of the effect of external spins on the antiaromatic systems (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Kaho Yamaguchi, Daiki Shimizu, Kenji Matsuda

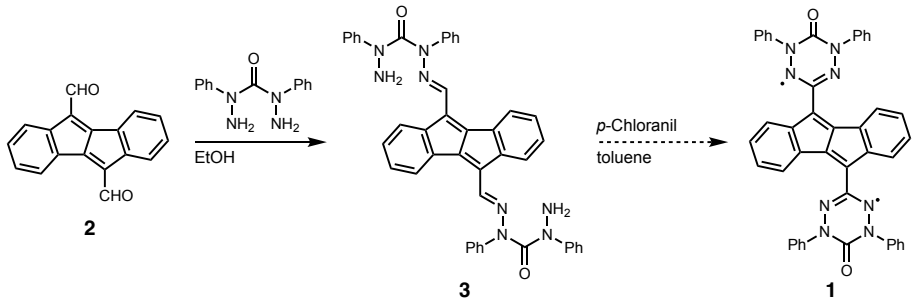
[4n]π-Antiaromatic molecules intrinsically have an open-shell electronic structure with degenerated frontier orbitals. The degeneracy is, however, generally dissolved by Jahn–Teller distortion. If the intrinsic diradical character of antiaromatic molecules can be recovered, attractive functions such as magnetism, nonlinear optical properties, and antiaromaticity based on the open-shell [4n]π-electronic structure are expected to emerge.

In this study, we hypothesized that the diradical character of an antiaromatic molecule could be induced by introducing radical substituents into the molecule which provide an electronic perturbation of external spins. Based on this idea, we designed verdazyl-substituted dibenzopentalene **1**. At first, compound **2** was synthesized as a precursor and treated with 2,4-diphenylcarbonohydrazide to give **3**. In the oxidation reaction of **3**, the APCI-TOFMS and ESR analysis suggested the formation of target product **1**. In this presentation, we will report the latest results on the synthesis and properties of **1**.

Keywords : antiaromaticity, diradical character, radical, pentalene, magneticity

反芳香族分子は本質的にフロンティア軌道が縮退した開殻電子構造を有するが、一般に Jahn-Teller 歪みにより縮退が解けた電子構造をとることが知られている。反芳香族分子の本質的なジラジカル性を回復することができれば、開殻性に基づく磁性や非線形光学特性、反芳香族性など魅力的な機能の発現が期待できる。

本研究では反芳香族分子にラジカル置換基を導入して外部スピンによる電子的な摂動を与えることにより、そのジラジカル性を誘起することができるのではないかと考え、ベルダジルラジカル置換ジベンゾペンタレン **1** を設計した。**1** の合成経路を下に示す。まず前駆体として化合物 **2** を合成し、2,4-ジフェニルカルボノヒドラジドと反応させることにより、**3** が得られた。前駆体 **3** から **1** への酸化反応では APCI-TOFMS や ESR スペクトルによって目的の **1** が生成したことが示唆された。本発表では **1** の合成および物性についての最新の研究成果を報告する。



© The Chemical Society of Japan

多置換アリールセレニルベンゼンの光環化反応による新規セレノフェン類の合成とその環化における選択性

(埼玉大院理工) ○岸部亮志・壬生颯史・千葉宏伸・古川俊輔・斎藤雅一
(*Department of Chemistry, Gradutate School of Science and Engineering, Saitama University*)
○Ryoji Kishibe, Mibu Soshi, Hironobu Chiba, Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito

π-Extended selenophenes are promising materials as organic semiconductors because of their high charge transporting ability. We have succeeded in synthesizing various selenophenes by a simple photoirradiation of polysubstituted selenylarenes. The feature of this photoreaction is to give selective formation of selenophene derivatives from a number of possible products. In this study, we have investigated the selectivity of the photocyclization using pentakis(phenylselenyl)benzene **1** as the starting material, and analyzed products and cyclization manner.

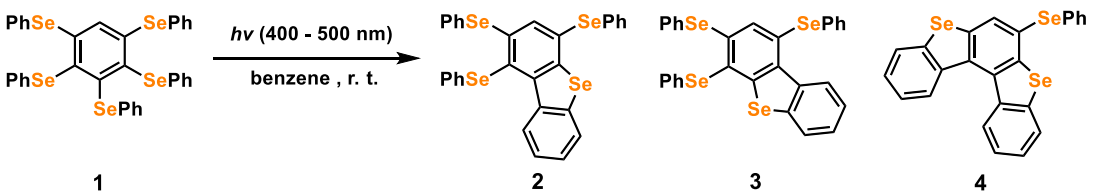
Photoreactions of substrate **1** using visible light in benzene afforded singly-cyclized products **2**,**3** and doubly-cyclized product **4** among the eleven possible products (**Scheme 1**). This result indicates site-selectivity of the eliminating phenylselenyl groups (–SePh) and ring construction of the remaining phenylselenyl groups. We report the selectivity of the photocyclization from the two viewpoints of "the dihedral angles between the phenylselenyl groups and the central benzene ring" and "the steric congestion by the central benzene ring".

Keywords: selenophene, photocyclization reaction, polysubstituted arylselenylbenzene, reaction selectivity

高い電荷移動特性を示す π 共役拡張セレノフェン類は、有機半導体としての応用が期待されている。当研究室では多置換セレニルアレーンに光を照射することで、簡便に種々のセレノフェン類を合成することに成功している。本光反応の特色は、数多の予想される環化生成物の中から、いくつかの環化体が選択的に得られることである。本研究では、この光環化の選択性を調査するため、ペンタキス（フェニルセレニル）ベンゼン **1** を出発物質とし、その生成物と環化様式から選択性に関する調査を行った。

基質 **1** のベンゼン溶液に可視光を照射したところ、予想生成物 11 種の内、一重環化体 **2**、**3**、および二重環化体 **4** が得られた (**Scheme 1**)。この結果は、本光環化反応において脱離するフェニルセレニル基（–SePh）の位置と、縮環を形成する残存フェニルセレニル基の位置に選択性があることを示している。この要因として、「フェニルセレニル基と中心ベンゼン環の二面角」および「中心ベンゼン環近傍の立体混雑」の 2 つの観点から考察を行ったので、その詳細について報告する。

Scheme 1. Photoreaction of pentakis(phenylselenyl)benzene **1**



1 **2** **3** **4**

© The Chemical Society of Japan

Push-Pull 置換基を有するケイ素テトラアザポルフィリンの合成と μ-oxo 二量化

(九大院工[1]・愛媛大 ADRES[2]) ○金森 隆太郎[1]・森 重樹[2]・古田 弘幸[1]・清水 宗治[1]
Synthesis of Silicon Tetraazaporphyrins Bearing Push-Pull Substituents and Their μ-Oxo Dimerization ([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, [2]*Advanced Research Support Center* (*ADRES*), *Ehime University*) ○Ryutarou Kanamori,[1] Shigeki Mori,[2] Hiroyuki Furuta,[1] Soji Shimizu[1]

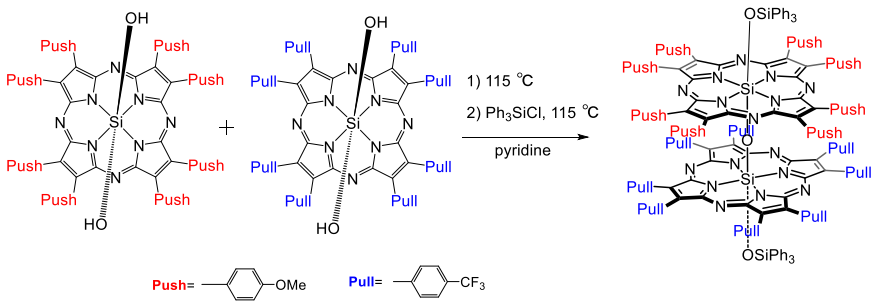
A μ-oxo dimer of silicon tetraazaporphryin (SiTAP) is a simple model structure to elucidate inter-unit interactions between stacked π-conjugated systems but has not yet been synthesized. Recently, we succeeded in its synthesis from SiTAP bearing aryl groups at the β-pyrrolic positions and revealed significant inter-unit interactions by the spectroscopic measurements.

In this study, to give a detailed insight into the inter-unit interactions, we have synthesized a hetero μ-oxo dimer of SiTAPs each bearing electron-donating (push) groups and electron-withdrawing (pull) groups. The UV/vis absorption spectrum of the hetero dimer exhibited broad Q bands, which is indicative of the significant inter-unit interactions. The inter-unit interactions in the hetero dimers will be discussed based on spectroscopic measurements and theoretical calculations.

Keywords : Tetraazaporphyrin; Silicon Complex; Push-Pull Effect; μ-Oxo Dimer

ケイ素テトラアザポルフィリン（SiTAP）が中心のケイ素で μ-オキソ架橋された二量体は、積層したπ系ユニット間の相互作用を解明するためのモデル構造として、興味が持たれるが、合成はなされていなかった。近年、我々は、外周部にアリール置換基を有する SiTAP の μ-オキソ二量体の合成に成功し、ユニット間の小さなねじれ角により、積層間で強く相互作用することを各種分光測定から明らかにしている。

本研究では、ユニット間の相互作用をさらに解明するために、それぞれの SiTAP ユニットに、電子供与性及び電子求引性置換基を有するヘテロ二量体を合成した。ヘテロ二量体の紫外可視吸収スペクトルでは Q 帯吸収がブロード化して観測され、積層ユニット間での大きな相互作用の存在が示唆された。本発表では、ヘテロ二量体におけるユニット間相互作用について、各種分光測定及び理論計算結果に基づき議論する。



© The Chemical Society of Japan

1,3-フェニレンで架橋した 2,7-二置換アントラセン大環状化合物の合成と構造

（東工大理）○城 思穂・鶴巻 英治・豊田 真司

Synthesis and structure of 1,3-phenylene bridged 2,7-anthrylene macrocyclic compounds

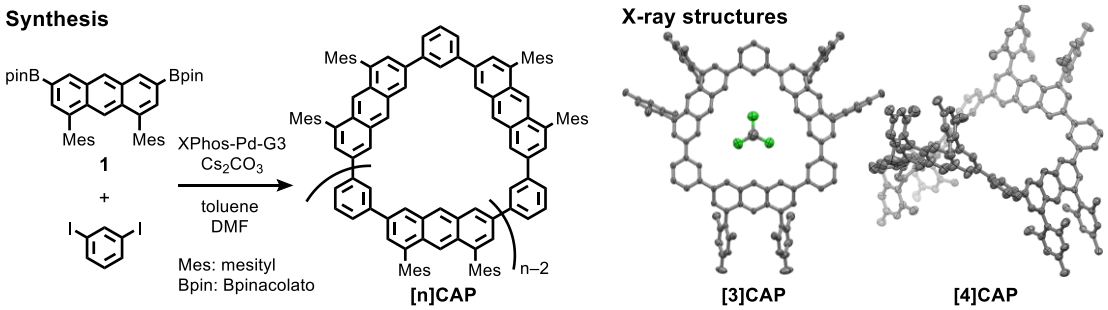
(*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Kotoho Jo, Eiji Tsurumaki, Shinji Toyota

We designed macrocyclic compounds **[n]CAP** consisting of 2,7-anthrylene units and 1,3-phenylene bridges at alternative positions as new cyclic oligoarenes. The target compounds were synthesized by Suzuki-Miyaura coupling of dimesityl substituted 2,7-diborylanthracene **1** and 1,3-diiodobenzene. The separation of the crude products afforded **[3]CAP** and **[4]CAP** both in 8% isolated yields. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that **[3]CAP** and **[4]CAP** had disk-shaped and saddle-shaped structures, respectively. In the crystal of **[3]CAP**, a solvent chloroform molecule was included in the cavity. In addition, we observed association behavior of **[4]CAP** with fullerenes in toluene by fluorescence titration measurements. Structures and spectroscopic properties of these macrocycles will be reported.

Keywords : macrocyclic compound; oligoarene; anthracene; Suzuki-Miyaura coupling; fluorescence

最近我々は，2,7-二置換アントラセンユニットを連結した環状 6 量体が空孔にフラーレン C_{60} を包接して土星形錯体を形成することを報告した[1]．この骨格に異なる芳香環を組み込むと，様々な構造を持つオリゴアレーンが設計できる．このような大環状化合物として，1,3-フェニレン架橋を交互に組み込んだ大環状化合物**[n]CPA** を合成し，構造と性質を調べた．

目的化合物は，ジメシチル置換 2,7-ジボリルアントラセン **1** と 1,3-ジヨードベンゼンの Suzuki-Miyaura カップリングにより合成した．粗生成物を分離すると，**[3]CAP** と**[4]CAP** がともに単離収率 8%で得られた．単結晶 X 線構造解析により，**[3]CAP** はディスク形，**[4]CAP** はサドル形の構造をとることが明らかになった．結晶中では **[3]CAP** の空孔に結晶溶媒のクロロホルム 1 分子が包接されていた．また，蛍光スペクトルの滴定測定から，トルエン溶液中で**[4]CAP** がフラーレンと会合挙動を示すことを観測した．合成した大環状化合物の構造および分光学的性質について報告する．



[1] Y. Yamamoto, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8199.

© The Chemical Society of Japan

有機薄膜太陽電池の n 型半導体への応用を指向したベンゾチアジノフェノチアジン誘導体の合成と特性評価

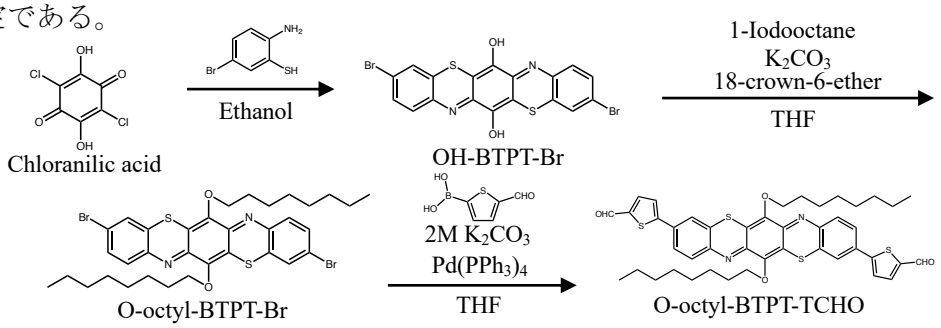
(近畿大理工[1]・近畿大理工総研[2]) ○本塩 駿[1]・西山 智貴[1]・江副 日菜多[1]・田中 悠希[1]・大久保 貴志[1]・前川 雅彦[2]・黒田 孝義[1]

Synthesis and characterization of Benzothiazinophenothiazine derivatives for n-type semiconductors in organic thin-film solar cells ([1] *Faculty of Science and Engineering, Kindai Univ.*, [2]*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering*) ○Shun Motoshio,[1] Tomoki Nishiyama,[1] Hinata Ezoe,[1] Yuki Tanaka,[1] Takashi Okubo,[1,3] Masahiko Maekawa,[2] Takayoshi Kuroda-Sowa

In recent years, organic thin-film solar cells are attracting attention as a low-cost energy conversion device using organic semiconductors as environmental problems become more serious. Currently, various organic molecules have been synthesized to improve the power conversion efficiency of the organic thin-film solar cells. We focused on benzothiazinophenothiazine derivatives, which is a heteroacene moiety incorporating nitrogen and sulfur atoms and shows strong absorption in the visible region. In this study, we synthesized OH-BTPT-Br using Chloranilic acid and 2-Amino-5-bromobenzenethiol, then O-octyl-BTPT-Br by ether synthesis using 1-Iodooctane, and finally O-octyl-BTPT-TCHO by Suzuki-Miyaura coupling using 5-Formyl-2-thiopheneboronic acid. In this symposium, we will report synthesis, physical properties, and device application of benzothiazinophenothiazine derivatives.

Keywords : Organic thin film solar cells; n-type semiconductor; Metal Free; non-fullerene acceptor

近年、環境問題が深刻化する中、有機薄膜太陽電池は有機半導体を用いた低コストで作製できるエネルギー変換デバイスとして注目されている。現在、エネルギー変換効率の向上を狙って様々な有機分子が合成されており、本研究室ではベンゾチアジノフェノチアジン誘導体に着目した。ベンゾチアジノフェノチアジンは窒素と硫黄を組み込んだヘテロアセン骨格を含む色素であり可視領域で強い吸収を示す。本研究では、Chloranilic acid と 2-Amino-5-bromobenzenethiol を用いて OH-BTPT-Br を合成し、次に 1-Iodooctane を用いたエーテル合成により O-octyl-BTPT-Br を合成し、さらに 5-Formyl-2-thiopheneboronic acid を用いた鈴木・宮浦カップリングにより O-octyl-BTPT-TCHO を合成した。今後様々なアクセプター性置換基を有するベンゾチアジノフェノチアジン誘導体を合成する予定であり、当日は、合成、物性、デバイス特性について報告する予定である。



© The Chemical Society of Japan

[P3-3am] 18. Polymer

Fri. Mar 25, 2022 9:40 AM - 11:10 AM P3 (Online Meeting)

[P3-3am-02] Effect of Substituents of Copper-Triazacyclononane Complex Catalysts in Oxidative Polymerization of 2-Phenylphenol

○Akiyuki Nakano[1], Naoki Asao[2], Kiyoshi Fujisawa[3], Hideyuki Higashimura[1] (1. Grad. Sch. of Sci., Okayama Univ. of Sci., 2. Grad. Sch. of Sci. and Tech., Shinshu Univ., 3. Col. of Sci., Ibaraki Univ.)

[P3-3am-03] Structure and characterization of networked polymers formed by thermal reaction of *p-tert*-butylcalix[n]arene and bisoxazoline

○Morio Yonekawa[1], Hajime Kimura[1], Keiko Ohtsuka[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

[P3-3am-04] Synthesis and polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene substituted with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)

○Yasuto Hara[1], Keiichi Imato[1], Yousuke Ooyama[1], Ichiro Imae[1] (1. Hiroshima University)

[P3-3am-06] Synthesis of cyclic polymers using inclusion complexes of γ-cyclodextrin with poly(ethylene glycol)

○Yoshihiro Tsuji[1], Yuichiro Kobayashi[1], Hiroyasu Yamaguchi[1], Akira Harada[2] (1. Osaka University, 2. The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

[P3-3am-07] Oxidation-Triggered Self-Degradation of Polyurethane

○Tsukushi Shibuya[1], nobuhiro kihara[1] (1. Kanagawa university)

[P3-3am-08] Synthesis of oxidatively degradable vinyl polymers

○Kouhei Kajiwara[1], Nobuhiro Kihara[1] (1. kanagawa university)

[P3-3am-09] Synthesis of Diacylhydrazines Bearing Hydroxy Group for Oxidative Degradation under Anhydrous Conditions

○Takahiro Kaneko[1], Nobuhiro Kihara[1] (1. Kanagawa University)

[P3-3am-10] Synthesis of cage-shaped polymers by star-shaped polymers with boronic acid terminals

○Haruna Sugimura[1], Tsuyoshi Ando[1], Hiroharu Ajiro[1] (1. Nara Institute of Science and Technology)

[P3-3am-11] Network structures of biocompatible hydrogels revealed by probe DLS measurements

○Keita Namba[1], Takuto Hirayama[1], Takuma Kureha[1] (1. The Univ. of Hirosaki)

[P3-3am-12] Synthesis and characterization of porous organic materials based on Trö ger's base framework

○Takumi Higuchi[1], Makoto Miyasaka[1] (1. Tokyo denki university)

[P3-3am-13] Synthesis and properties of nitrogen-containing porous organic polymers based on spirocyclic structures

○Masato Ishii[1], Makoto Miyasaka[1] (1. Tokyo Denki University)

[P3-3am-14] Influence of Terminal Groups in the Phenyl Benzoate Side-Chain for Liquid Crystal Formation in Liquid Crystalline Comb-Shaped Polymethacrylates

○Daisuke Hirose[1], Shogo Nakagawa[1], Masanori Nata[2], Seiji Ujiie[2] (1. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ., 2. Fac. of Sch. and Tech., Oita Univ.)

©The Chemical Society of Japan

[P3-3am-15] Relationship between Molecular Weight and Liquid Crystal Behavior of Linear Polyurethanes with Calamitic Groups

○Ryoga Nishimura[1], Riku Kawahara[2], Seiji Ujiie[1] （1. Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ.）

[P3-3am-16] Dielectric property of ternary polyimide network crosslinked with triamine derivatives

○Kazuki Hironaka[1], Toshihiro Hiejima[1], Satoshi Naka[2] （1. Tokyo Polytech. Univ., 2. Essex Furukawa Magnet Wire LLC.）

[P3-3am-17] Mechanical Properties of Biocompatible and Temperature-responsive Hydrogels

○Kazuma Takahashi[1], Hikaru Kida[1], Taichi Nishi[1], Takuma Kureha[1] （1. Hirosaki University）

[P3-3am-18] Effects of Flexibility of Hydrogen Bonds on Mechanical Properties of Crosslinked Polymers

○Rena Tajima[1], Shintaro Nakagawa[2], Wataru Nakao[1], Naoko Yoshie[2] （1. Yokohama National University, 2. IIS UTokyo）

[P3-3am-21] Relationship between side chain structure and physical properties of alkoxy-substituted polythiophenes

○Miki Morimoto[1], Keiichi Imato[1], Yousuke Ooyama[1], Ichiro Imae[1] （1. Hiroshima University）

[P3-3am-22] Molecular Force Probe for Fluorescence Imaging of Elongation Stress in Flow

○Sachika Akitomo[1], Takuya Yamakado[1], Hidetsugu Kitakado[1], Ryo Kimura[1], Shohei Saito[1] （1. Kyoto University）

[P3-3am-23] Development of imprinted membranes with bisphenol A removal ability

○Shogo Nakajima[1], Kumiko Sato[1], Yasuaki Kikuchi[1] （1. NIT, Hachinohe College）

[P3-3am-24] Synthesis and gas separation properties of membranes composed of non-conjugated polythiophene produced by Brø nsted acid-mediated polyaddition reaction of thiophene

○Wataru Matsumoto[1], Hiroki Nagahata[2], Yuto Muramatsu[1], Toshikazu Sakaguchi[3], Takeru Iwamura[1], Masashi Shiotsuki[1] （1. Fac. of Sci. and Tech., Tokyo City Univ., 2. Grad. Sch. of Integr. Sci. and Eng., Tokyo City Univ., 3. Grad. Sch. of Eng., Univ. of Fukui）

[P3-3am-25] Selective permeation of poly(*p*-xylylene) with cationic substituents

○Satsuki Yoshida[1], Yu Kitazawa[2], Mutsumi Kimura[1,2] （1. Faculty of Textile Science and Technology,Shinshu University, 2. Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University）

[P3-3am-26] Synthesis and unique orientation behavior of methacrylate copolymers containing N-Benzylidenaniline (NBA) and Benzoic Acid in side chains

○Gento Nakajima[1], Ayaka Sakai[1], Mizuho Kondo[1], Nobuhiro Kawatsuki[1] （1. University of Hyogo）

[P3-3am-27] Polarized fluorescence pattern of *N*-salicylideneaniline formed by in situ exchange from *N*-benzylideneaniline side groups in photoaligned liquid crystalline polymer films

○Hinano Yamaguchi[1], Ito Akari, Norisada Yunosuke, Kondo Mizuho[1], Kawatsuki Nobuhiro[1] （1. The Univ. of hyogo）

©The Chemical Society of Japan

[P3-3am-28] Synthesis of polyester having sulfobetaine structure and their functions

○Rika Itomitsu[1], Akifumi Kawamura[1,2], Takashi Miyata[1,2] （1. Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, 2. ORDIST, Kansai University）

[P3-3am-29] Construction of temperature-responsive injectable polymer system using biomacromolecules as a crosslinker

○Nobuo Murase[1], Yuichi Ohya[1] （1. Kansai University）

[P3-3am-30] Analysis of Swelling and Temperature-responsiveness of Hydrogels

○Taichi Nishi[1], Yuki Takahashi[1], Takuto Hirayama[1], Takuma Kureha[1] （1. Hirosaki University）

[P3-3am-31] Development of Polyion Complex Vesicle loaded with a pH sensitive fluorescence probe

○Takumi Obara[1], Yasutaka Anraku[1], Jumpei Norimatsu[1], Takayoshi Watanabe[1] （1. The Univ. of Tokyo）

[P3-3am-32] Polymer Mechanochemistry of Molecular Switches Combining Both Large Movement and High Thermal Stability

○AKIRA ISHII[1], Keiichi Imato[1], Ayane Sasaki[1], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] （1. Hiroshima University）

[P3-3am-33] Phototransformation of Polymer Structures and Properties by Molecular Switches with Large Movement and High Thermal Stability

○Naoki Kaneda[1], Keiichi Imato[1], Ayane Sasaki[1], Akira Ishii[1], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] （1. Hiroshima Univ.）

[P3-3am-34] Development of photoactuators based on molecular switches that combine both large movement and high thermal stability.

○Yuta Tsujii[1], Keiichi Imato[1], Akira Ishii[1], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] （1. Hiroshima Univ.）

[P3-3am-35] Development of Skeletal Muscle-Mimetic Gel Actuators Driven by Bipolar Electrochemistry

○Taichi Hino[1], Keiichi Imato[1], Naoki Shida[2], Shinsuke Inagi[3], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] （1. Hiroshima Univ., 2. Yokohama Natl. Univ., 3. Tokyo Inst. of Technol.）

[P3-3am-36] Synthesis of a Dynamic Helical Polymer Accompanying with Redox-Induced Chirality Inversion

○Junnosuke Motoori[1], Gaku Fukuhara[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

[P3-3am-37] Separation and functionalization of yeast-derived *beta*-1,3-glucans

○Keigo Inada[1], Shun-ichi Tamaru[1], Seiji Shinkai[1] （1. Sojo University）

[P3-3am-38] Toughening, Self-healing, and Recycling Polymeric Materials through Planetary Ball Milling based on Host-Guest Interactions

○Junsu Park[1], Yui Sasaki[2], Shunsuke Murayama[3], Tomoka Kokuzawa[3], Hiroyasu Yamaguchi[1,4,5], Akira Harada[6], Tsuyoshi Minami[2], Go Matsuba[3], Yoshinori Takashima[1,4,5,7] （1. Grad. Sch. of Sci., Osaka Univ., 2. IIS., The Univ. of Tokyo, 3. Grad. Sch. of Org. Mater. Eng., Yamagata Univ., 4. PRC., Osaka Univ., 5. OTRI., Osaka Univ., 6. SANKEN., Osaka Univ., 7. IACS., Osaka Univ.）

[P3-3am-39] Surfaice modifications by Polyoxazoline-based Telechelics

○Ayaka Hatayama[1], Yasuaki Kikuchi[1], Kumiko Satoh[1] （1. National Institute of Technology, Hachinohe college）

©The Chemical Society of Japan

©The Chemical Society of Japan

２－フェニルフェノールの酸化重合における銅－トリアザシクロノナン錯体触媒の置換基効果

（岡山理大院理[1]・信州大院総理工[2]・茨城大理[3]）○中野 晟志[1]・浅尾 直樹[2]・藤澤 清史[3]・東村 秀之[1]

Effect of Substituents of Copper-Triazacyclononane Complex Catalysts in Oxidative Polymerization of 2-Phenylphenol ([1]*Graduate School of Science, Okayama University of Science*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*, [3]*College of Science, Ibaraki University*) ○ Akiyuki Nakano,[1] Naoki Asao,[2] Kiyoshi Fujisawa,[3] Hideyuki Higashimura[1]

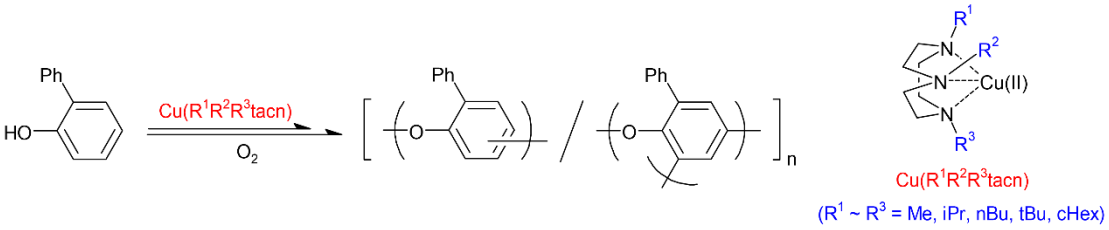
Oxidative polymerization of phenols is a low-loading synthetic method for aromatic polyethers, but it had been difficult to control the coupling selectivity of 2- and/or 6-unsubstituted phenols. We developed a copper-triazacyclononane complex as an enzyme model catalyst for regulating such coupling.[1)] By the catalyst, selective oxidative polymerization of 2-phenylphenol has been achieved to produce poly(2-phenylphenylene oxide) with an extremely low dielectric constant.[2)]

In this work, we synthesized new triazacyclononanes with different substituents, examined the resulting Cu complex by single crystal X-ray structure analysis, and investigated the effect of substituents on the polymerization catalysts. The catalysts with one or two tBu substituent(s) significantly enhanced the reactivity and increased the molecular weight of the polymer.

Keywords: Enzyme Model Catalyst; Triazacyclononane; Oxidative polymerization; 2-Phenylphenol

フェノール類の酸化重合は低環境負荷な芳香族ポリエーテルの合成法だが、両オルト位に置換基を持たない場合は結合選択性の制御が難しかった。当方では、高い結合選択性を持つ酵素モデル触媒として銅－トリアザシクロノナン錯体触媒を見出している[1)]。また該触媒を用いた２－フェニルフェノールの酸化重合により、超低誘電性のポリ（２－フェニルフェニレンオキサイド）の合成にも成功した[2)]。

本研究では、トリアザシクロノナンの置換基を変えた新規配位子を合成し、該錯体の単結晶構造解析を行うとともに、本重合への影響を調べた。その結果、置換基に１つ又は２つ tBu 基を導入することで触媒活性を大きく向上させ、ポリマーを高分子量化できることを見出した。



1) H. Higashimura, K. Fujisawa, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8529.
2) A. Nakano, Y. Tanabe, and H. Higashimura, *Polymer* **2021**, *237*, 124345.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

p-tert-ブチルカリックス[n]アレーンとビスオキサゾリンの熱反応により形成されるネットワークポリマーの構造と物性

（阪技術研）○米川 盛生・木村 肇・大塚 恵子

Structure and characterization of networked polymers formed by thermal reaction of p-tert-butylcalix[n]arene and bisoxazoline (*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○Morio Yonekawa, Hajime Kimura, Keiko Ohtsuka

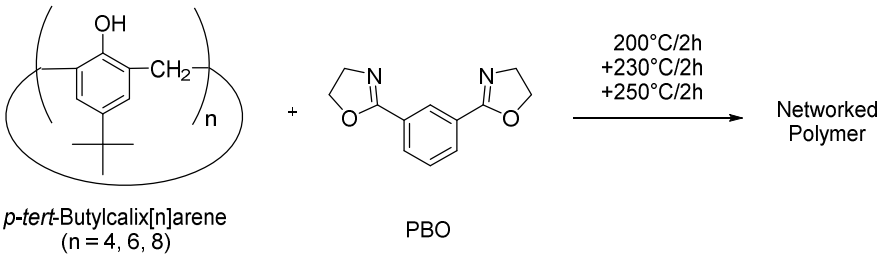
Recently, thermosetting resins which have high heat resistance as well as good mechanical properties are required in aerospace industry and electronic industry. Our group have reported that thermosetting resins containing calix[8]arene structure, a cyclic octamer of phenolic novolac, showed high glass transition temperature and decomposition temperature[1]. We present here characterization of copolymers made from *p-tert*-butylcalix[n]arenes (n = 4, 6, 8) with 1,3-phenylene bisoxazoline (PBO) in order to reveal the relationship between the ring size of calixarenes and the properties of the networked polymers containing them.

We prepared the cured test samples from *p-tert*-butylcalix[n]arene/PBO mixture by heating at 200°C for 2 h, 230°C for 2 h and 250°C for 2 h. From the dynamic mechanical analysis of the test pieces, a copolymer made from the cyclic hexamer (n = 6) exhibits higher physical thermal stability than those made from the cyclic tetramer (n = 4) or octamer (n = 8). We monitored the model reactions by ^{1}H NMR to discuss the structure of the polymer network.

Keywords : Calixarene; Oxazoline; Networked Polymer

近年、航空宇宙材料や電子部品材料には良好な機械特性だけでなく高い耐熱性を有する樹脂が求められている。演者らは、これまでにフェノール樹脂の環状 8 量体であるカリックス[8]アレーン構造を有する硬化物を作製し、それらが高いガラス転移温度と熱分解温度を示すことを報告している[1]。本研究では、環サイズの異なるカリックスアレーンを用いて硬化物を作製し、環サイズと硬化物物性の関係性を評価した。

硬化物の試験片は*p-tert*-ブチルカリックス[n]アレーンと 1,3-フェニレンビスオキサゾリン(PBO)を 160℃で溶融させたのち 200℃/2 時間+230℃/2 時間+250℃/2 時間加熱することで作成した。得られた硬化物の動的粘弾性測定から *p-tert*-ブチルカリックス[n]アレーンと PBO の二成分混合系においては環状 6 量体を用いたもの(n=6)が環状 4 量体(n=4)、環状 8 量体(n=8)を用いたものよりも高い物理的耐熱性を有することが示唆された。^{1}H NMR によるモデル反応を追跡することでネットワークポリマーの構造について考察を行った。



1) M. Yonekawa, H. Kimura, K. Ohtsuka, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 601.

© The Chemical Society of Japan

籠状オリゴシルセスキオキサン(POSS)で置換された 3,4-エチレンジオキシチオフェンの合成と重合

（広大工[1]・広大院先進理工[2]）○原 泰斗[1]・今任 景一[2]・大山 陽介[2]・今榮 一郎[2]

Synthesis and polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene substituted with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)([1]*Fuclty of Engineering, Hiroshima University*, [2] *Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*)○Yasuto Hara[1], Keiichi Imato[2], Yousuke Ooyama[2], Ichiro Imae[2]

Since poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) has excellent electrical conductivity, light transmittance in the visible region, and absorption in the near-infrared region, it has attracted much interest for applications in transparent conductive films, thermal barrier materials, and organic thermoelectrics. In this study, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) was introduced into the side chains of PEDOT to introduce new functions to PEDOT. At first, 3,4-ethylenedioxythiophene with POSS (EDOT-POSS) was synthesized, and PEDOT derivatives containing POSS in various proportions were synthesized by electrolytic oxidative polymerization or polycondensation. The chemical structures of the obtained polymers were identified by NMR, IR and XPS, and their optical, electrochemical, and electrical properties were investigated.

Keywords: Polythiophene, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS, PEDOT

ポリチオフェンは高い導電性と安定性を持つポリマーとして知られている。また 3,4 位への置換の容易さを有するため、様々なポリチオフェン誘導体が開発されている。その中で、3,4 位にエチレンジオキシ基が置換されたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)がドープ状態で高い電気伝導性を有することや可視光領域の透過率が高く、近赤外領域の光吸収が高いため、透明導電膜や遮熱材料、熱電変換材料などへの応用に期待がもたれている。本研究では、PEDOT に新たな機能を付与することを目的として、側鎖に嵩高い籠状オリゴシルセスキオキサン(POSS)を導入した。具体的には、図 1 に示す経路で POSS を有する 3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT-POSS)を合成し、EDOT-POSS を電解酸化重合や重縮合により様々な割合で POSS を有する PEDOT 誘導体を合成した。得られたポリマーの化学構造を NMR、IR および XPS により同定するとともに、それらの光学的、電気化学的、電気的性質についても調査した。

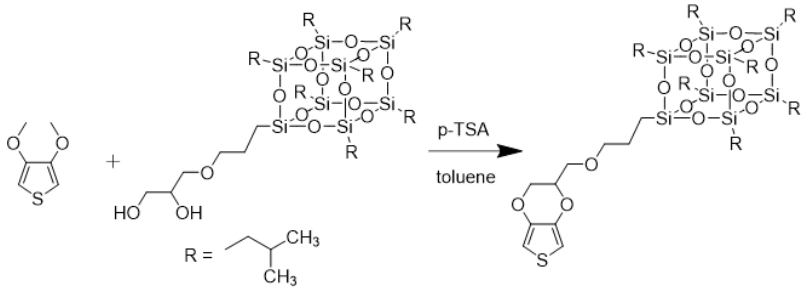


図 1　EDOT-POSS の合成

© The Chemical Society of Japan

γ-シクロデキストリンとポリエチレングリコールからなる包接錯体を利用した環状高分子合成

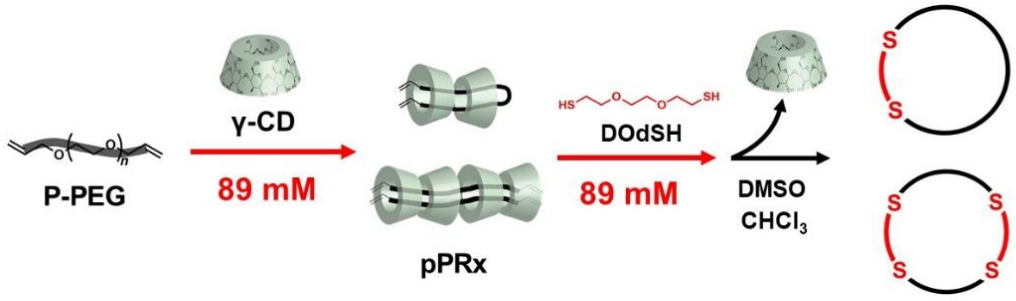
（阪大院理[1]・阪大産研[2]）○辻　佳弘[1]・小林　裕一郎[1]・原田　明[2]・山口　浩靖[1]
Synthesis of cyclic polymers using inclusion complexes of γ-cyclodextrin with poly(ethylene glycol) (*[1]Graduate School of Science, Osaka University*, *[2]The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,*) ○ Yoshihiro Tsuji,[1] Yuichiro Kobayashi,[1] Akira Harada,[2] Hiroyasu Yamaguchi[1]

We developed a new method for synthesizing cyclic polymers at high-concentrations using a *pseudo*-polyrotaxane (pPRx). After obtaining pPRx of linear polymers and γ-cyclodextrins, cyclic molecules were prepared by thiol-ene reaction. The cyclic structure of products obtained was confirmed by ^{1}H NMR, ESI-MS and DSC measurements. We succeeded in obtaining a cyclic polymer in a higher concentration range (more than 10 times higher) compared to the concentration suitable for conventional cyclic polymer synthesis.

Keywords : Cyclic polymer, Cyclodextrin, Pseudo-polyrotaxane, Poly(ethylene glycol), Inclusion complex

環状ポリマーは他の形状のポリマーとは異なる機能・特性を発現する。環状ポリマーを合成するには、線状ポリマーの両末端を連結して環状にする Ring-closing 法がある。しかし、この手法では、線状ポリマーの分子間反応を抑制するために低濃度で合成する必要があり大量合成が困難であった。本研究では、環状ホストである γ-シクロデキストリン(γ-CD)が、線状ポリマーであるポリエチレングリコール(PEG)を二本貫通した擬ポリロタキサン(pPRx)を形成することを利用し[1)]、pPRx の PEG の両末端を連結し、環状ポリマーを合成する手法を開発した(Scheme 1)。

PEG (M_n = 400)の両末端をプロペニル基で修飾した P-PEG を γ-CD 飽和溶液中で混合し、pPRx を得た。ここに 3,6-dioxa-1,8-octanedithiol (DOdSH)を添加し、チオールーエン反応によって末端を連結した。反応後、カラムクロマトグラフィーにて精製し、^{1}H NMR 測定、ESI-MS 測定、DSC 測定により生成物が環状構造であることがわかった。本手法は、過去に報告されている Ring-closing 法と比較して 10 倍以上の高濃度で環状ポリマーを合成可能であった。当日は線状ポリマーの分子量や、末端連結方法による影響について議論していく予定である。



Scheme 1. Synthesis of cyclic polymers using a *pseudo*-polyrotaxane prepared by mixing P-PEG and γ-CD

1) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature*.**1994**, *370*, 126.

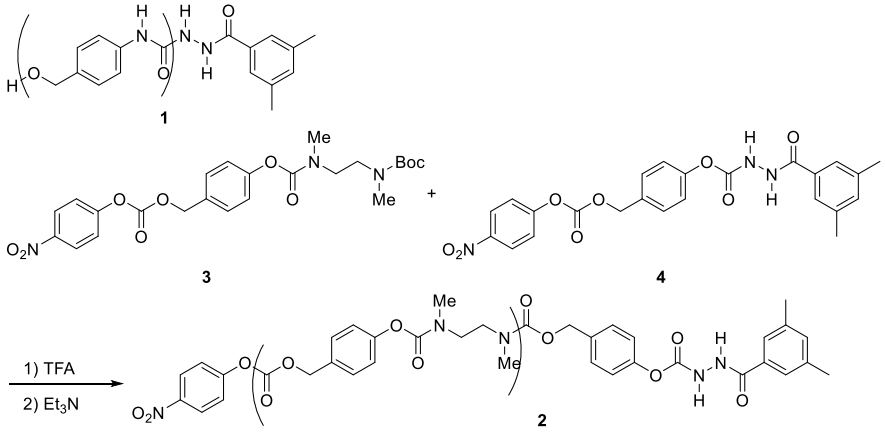
© The Chemical Society of Japan

酸化分解により自己崩壊するポリウレタンの開発

（神奈川大院理）○渋谷　土筆・木原伸浩
Oxidation-Triggered Self-Degradation of Polyurethane （Graduate School of Science, Kanagawa University）○Tsukushi Shibuya, Nobuhiro, Kihara

Poly(acylsemicarbazide) can be used as an oxidatively degradable polymer, which degrades by the treatment of sodium hypochlorite solution, although equimolar amount of oxidizing agent is necessary to complete the oxidative degradation. Polyurethane **1** that has an acylsemicarbazide moiety at the terminus is expected to undergo zipper-like degradation triggered by the selective oxidation of terminal acylsemicarbazide moiety. However, when oxidation of **1** with sodium hypochlorite solution was examined, oxidation of the NH group in the urethane moiety was accompanied with the oxidation of acylsemicarbazide. Thus, novel polyurethane **2** that has an acylsemicarbazate moiety at the terminus of self-degradable polyurethane without NH group was investigated. Monomer **3** was synthesized. Polymerization of **3** in the presence of **4** and the oxidative degradation of **2** are in progress.
Keywords : oxidative degradation; acylsemicarbazate; self-degradable polyurethane; acylsemicarbazide

ポリ（アシルセミカルバジド）は次亜塩素酸ナトリウム水溶液によって分解する酸化分解性ポリマーであるが、酸化分解には当量の酸化剤を必要とする。末端にアシルセミカルバジド部位を導入したポリウレタン **1** はアシルセミカルバジド部位を選択的に酸化分解すればジッパー式に分解すると期待される。しかし、**1** を酸化したところ、アシルセミカルバジド部位だけでなくウレタン部位の酸化も起こった。そこで、ウレタン部位に NH 基を持たない自己分解性ポリウレタンの末端にアシルセミカルバゼートを導入した **2** について検討することとした。モノマーとして **3** を合成した。**4** の存在下での **3** の重合による **2** の合成と酸化分解を検討している。



© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

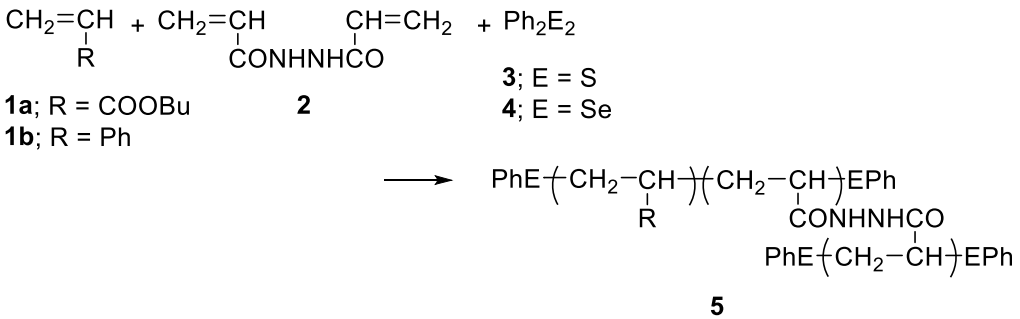
酸化分解性ビニルポリマーの合成

（神奈川大院理） ○梶原光平・木原伸浩
Synthesis of oxidatively degradable vinyl polymers (Graduate School of Science, Kanagawa University) ○Kouhei Kajiwara, Nobuhiro Kihara

In order to incorporate the diacylhydrazine moiety, an oxidatively degradable functional group, into the main chain of a vinyl polymer whose main chain consists of a carbon skeleton, copolymerization of vinyl monomer **1** with bifunctional monomer **2** bearing a diacylhydrazine moiety in the presence of a chain transfer agent to prevent the crosslinking was investigated. When the copolymerization of **1a** and **2** (8 mol%) was carried out in the presence of **3**, only crosslinked gel was obtained. High molecular weight of polymer **5** was obtained without crosslinking when the copolymerization of **1b** and **2** (8 mol%) was carried out in the presence of **4** (1.5 mol%).

Keywords ; vinyl polymer; oxidative degradation; chain transfer agent; crosslinking; diacylhydrazine

主鎖が炭素骨格からなるビニルポリマーの主鎖に酸化分解性の官能基であるジアシルヒドラジンを組み込み、ビニルポリマーを酸化分解性にするために、ビニルモノマー**1** とジアシルヒドラジン構造を持つ二官能性モノマー**2** を、架橋体の生成を防ぐために連鎖移動剤の存在下で重合することを検討した。連鎖移動剤として **3** を用いて 8 mol%の **2** の存在下 **1a** のラジカル重合を行ったが、架橋体しか得られなかった。そこで連鎖移動定数の大きい **4** を用いて 8 mol%の **2** の存在下 **1b** のラジカル重合を行ったところ、**4** を 1.5 mol%用いることで、架橋体の生成を抑え高分子量のポリマー **5** が得られた。



5

© The Chemical Society of Japan

ヒドロキシ基をもつジアシルヒドラジンの合成と無水条件での酸化分解

（神奈川大院理）○金子　卓弘・木原　伸浩

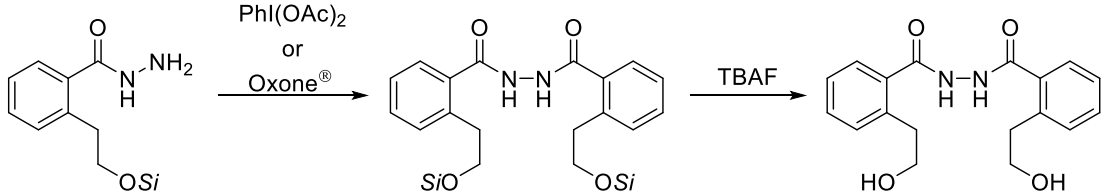
Synthesis of Diacylhydrazines Bearing Hydroxy Group for Oxidative Degradation under Anhydrous Conditions

（Graduate School of Science, Kanagawa University）○Takahiro Kaneko, Nobuhiro Kihara

Poly(diacylhydrazine) is a useful degradable polymer that rapidly degrades by oxidizing agents such as sodium hypochlorite solution. Since the oxidative degradation of diacylhydrazine requires water, there is a limitation in the application of poly(diacylhydrazine). In this study, the synthesis and oxidation of diacylhydrazine **1** bearing a hydroxy group at the δ-position of the diacylhydrazine moiety to induce the intramolecular nucleophilic attack in the absence of water was investigated. The oxidative coupling reaction of **2a** with Oxone® gave **3a** in 10% yield. Since the partial deprotection of TBS was observed during the reaction, the oxidative coupling reaction of **2b**, in which the hydroxy group was protected with TIPS, was investigated using $PhI(OAc)_2$ as the oxidant to obtain **3b** in 33% yield. Deprotection of **3** gave **1**. The oxidative degradation of **1** under anhydrous conditions is in progress.

Key word: oxidative degradation; diacylhydrazine; anhydrous condition

ポリ（ジアシルヒドラジン）は次亜塩素酸ナトリウム水溶液のような酸化剤によって速やかに酸化分解される分解性ポリマーとして利用可能である。しかし、ジアシルヒドラジンの酸化分解には水が必要なため、応用範囲が限定される。そこで、水の代わりとなる求核性置換基としてヒドロキシ基を δ-位に導入したジアシルヒドラジン **1** の合成とその無水条件での酸化反応を検討した。Oxone®による **2a** の酸化カップリング反応を行ったところ、**3a** が収率 10%で得られた。反応中に TBS 基が一部外れたことから、保護基を TIPS とした **2b** で $PhI(OAc)_2$ による酸化カップリング反応を行ったところ、**3b** が収率 33%で得られた。**3** を脱保護し **1** を得た。現在、**1** の無水条件での酸化分解を検討している。



2 **a**: *Si* = TBS　**b**: *Si* = TIPS　　**3**　　**1**

© The Chemical Society of Japan

末端ボロン酸修飾星型高分子を用いたかご状高分子の合成

(奈先端大物質[1]) ○杉村 春奈[1]・安藤 剛[1]・網代広治[1]

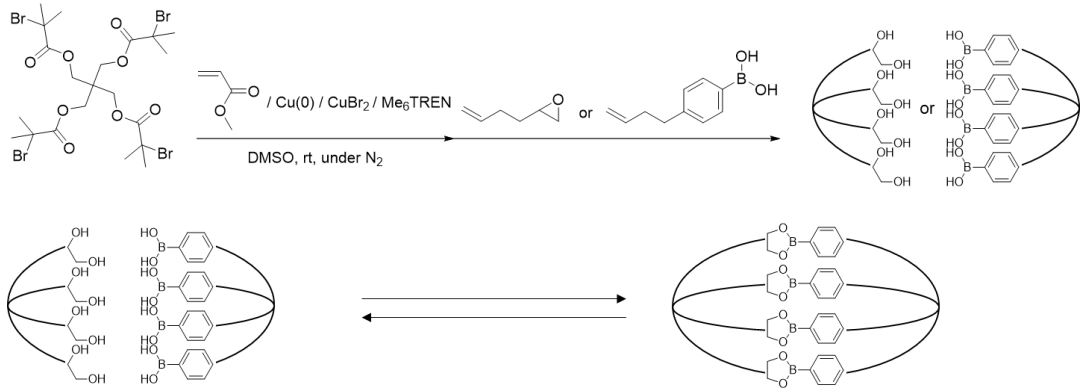
Synthesis of cage-shaped polymers from star-shaped polymers with boronic acid terminals

([1]*Nara Institute of Science and Technology*) ○Sugimura Haruna,[1] Tsuyoshi Ando,[1] Hiroharu Ajiro[1]

The properties of polymeric materials depend on not only monomer structure, polymer sequences, but also the architecture and topology. The cage-shaped polymers which have branches without terminals in the molecule are thus interesting structure. The cage-shaped polymer formation from the star-shaped polymer requires the highly diluted condition, otherwise the intermolecular coupling branched polymer will be formed. We assume that the cage-shaped polymer can form effectively by using a reversible coupling reaction based on the thermodynamic stability. In this study, we synthesized star-shaped polymers by living radical polymerization and the following introduction of phenylboronic acid groups or diol groups into their terminal was performed. The cage-shaped polymers were synthesized by mixing the phenylboronic acid-terminated polymer and the diol-terminated polymer utilizing reversible boronic ester formation under highly diluted conditions.

Keywords : living radical polymerization, star-shaped polymer, cage-shaped polymer, boronic ester, reversible bond formation

高分子材料の性質は、モノマーの種類、配列、形態、およびトポロジーに影響を受けるため、分岐構造を有しながら末端が無い、かご状高分子は興味深い高分子である。また、かご状高分子は、その形状により不安定な分子や薬剤などを包括する分子としての応用が期待される。かご形成反応の際に高希釈条件下で行わなければ複数の星型高分子が結合した副生成物が生成する。これを解決する方法として、かご形成反応に可逆的結合反応を用いると、熱力学的安定性に基づいてかごが生成すると仮定した。本研究では可逆的結合反応を用いたかご状高分子の合成に取り組んだ。非共役アルケンを有するフェニルボロン酸またはジオール誘導体を末端に 1 分子導入した星型高分子の 1-pot 合成に成功した。その後、大希釈条件下でこれら末端基導入高分子を混合してボロン酸エステルを形成させる手法によって、かご状高分子の合成を検討した(**scheme 1**)。



Scheme 1. Synthesis of cage-shaped polymers from star-shaped polymers with boronic acid terminals.

© The Chemical Society of Japan

プローブ DLS による生体適合性ゲルの網目構造解析

（弘大理工 [1]）○難波恵汰 [1]・平山拓杜 [1]・呉羽拓真 [1]

Network structures of biocompatible hydrogels revealed by probe DLS measurements

([1]*Faculty of Science and Technology, Hirosaki University*) ○ Keita Namba,[1] Takuto Hirayama,[1] Takuma Kureha[1]

Poly(oligoethylene glycol methyl ether methacrylate), (pOEGMA) gels have the characteristic properties, such as high biocompatibility, large swelling degree, and so on. Indeed, pOEGMA gels are studied to apply the biomaterials. However, their network structures are still unclear. To reveal their structure, the dynamic light scattering (DLS) measurements were applied, but the scattering intensity from the gels was low because of low refractive index difference between the gel and solvent. Therefore, in this study, the network structures of pOEGMA gels were evaluated by probe DLS using silica nanoparticles, where the sufficient scattering intensity can be observed from nanoparticles. The nanoparticles exhibited the different movements depending on the gel conditions in the cell (Figure 1).

Keywords : Probe dynamic light scattering; Silica particles; Hydrogels; Network structures

ポリオリゴエチレングリコールメタクリレートゲル（pOEGMA）は、高い生体適合性を有することや、温度応答性を示すことから生体・医療材料に応用できると期待されている。応用する際には、ゲル網目の構造が物性や機能に大きく影響するため、網目構造を評価する必要がある。動的光散乱法（DLS）は、ゲル網目の評価法として有用だが、溶媒との屈折率差が小さいゲルは散乱光強度が低く測定が困難である。そこで、本研究はゲル網目や溶媒と屈折率差が大きく、散乱光強度が高い微粒子をプローブに用い、ゲル網目内におけるプローブの拡散挙動から pOEGMA ゲルの網目構造解析を試みた(Figure 1)。

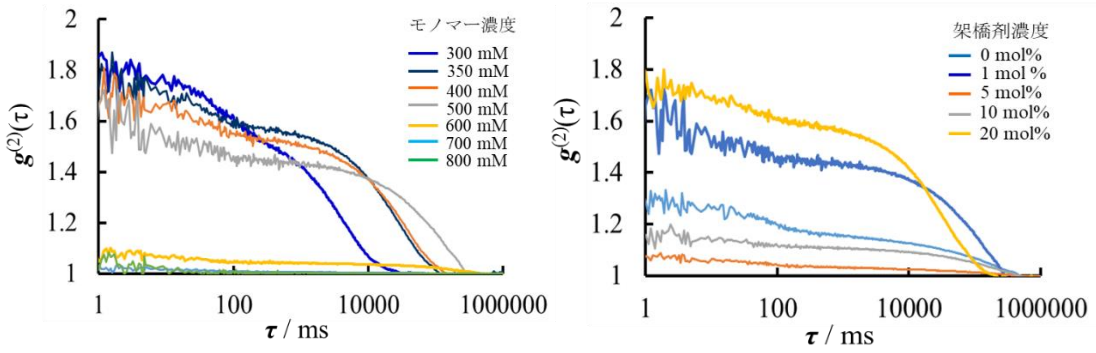


Figure 1. Time-correlation functions of probe particles in pOEGMA gels: dependence of (a) monomer concentration and (b) cross-linking concentration.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

トレガ―塩基骨格を基盤とした有機多孔質材料の合成とその特性評価

（東電大院工 [1]）○樋口 拓実 [1]・宮坂 誠 [1]

Synthesis and characterization of porous organic materials based on Tröger's base framework

([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*)○Takumi Higuchi [1] Makoto Miyasaka,[1]

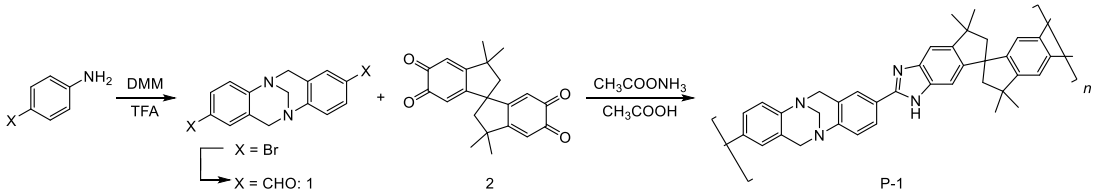
The development of novel materials that can be used as CO_2 adsorbents in CCS is underway. Particularly, nitrogen-containing porous materials are the mainstream because they are expected to interact with CO2 by providing nitrogen into the polymer structure. With this background, we focused on the Tröger base (TB), which has a V-shaped structure due to the presence of two bridgehead nitrogen atoms in the structure.

We synthesized porous organic materials based on Tröger's base and evaluation of their adsorption properties. A diformyl monomer **1** with Tröger base moiety was synthesized by the synthesis of bromo precursor followed by the introduction of formyl groups. The target porous organic material was obtained by copolymerization with spiro-skeleton monomer **2**. In the day, we will report the detailed structural analysis and pore properties of this material. In addition, the preparation and characterization of TB-containing porous materials by one-pot reaction using commercially available aromatic diamine monomers as starting materials will also be discussed.

Keywords : Tröger's base; porous organic polymer; CO_2 adsorbent material; microporous structure

近年、CO_2 を主とする温室効果ガスによる地球温暖化が問題視されている。それに伴い、CO_2 を大気から回収し地中に埋める CCS と呼ばれる技術が注目されている。CO_2 吸着材として従来利用されているものに替わる新奇な材料開発が進められている。特に窒素核を構造内に付与した含窒素多孔質材料は、CO_2 との相互作用が期待されることから主流である。このような背景のものと、構造中に 2 つの橋頭窒素原子を有することで V 字構造を示す Tröger 塩基（TB）に着目した [1)]。

本報告では、Tröger 塩基を基盤とした有機多孔質材料の合成と、その吸着特性の評価を行った。Tröger 塩基部位を有するジホルミルモノマーである **1** の合成は、臭素前駆体の合成とホルミル基の構築によって得た。スピロ骨格モノマー**2** との共重合により目的とする有機多孔質材料を得た。当日は、詳細な構造解析ならびにその孔特性について報告する。併せて、市販の芳香族ジアミンモノマーを出発物としたワンポット反応による TB 含有多孔質材料の創製とその評価についても行う。



1) Guo *et al.*, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2020**, *294*, 109870.

© The Chemical Society of Japan

スピロ環を基盤とした窒素含有多孔質有機ポリマーの合成とその特性

（東京電機大学大学院工[1]）○石井 聖人[1]・宮坂 誠[1]

Synthesis and properties of nitrogen-containing porous organic polymers based on spirocyclic structures ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*,) ○ Masato Ishii,[1] Makoto Miyasaka,[1]

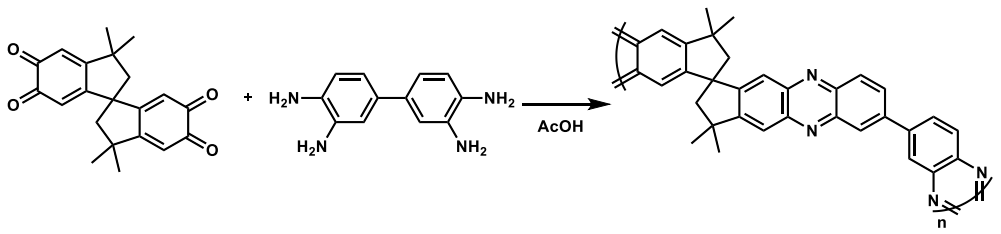
Carbon dioxide emission is thought to be one of the contributing factors in the rise of global warming. Consequently, with the need to reduce the CO_2 emission into the atmosphere, technologies and materials to selectively recover CO_2 have been attracting attention. In particular, the porous organic polymers with a spiro skeleton show excellent gas adsorption performance, as the twisted structure and rigidity of the spiro ring promotes the formation of micropores. Furthermore, by introducing heteroatoms, especially nitrogen, into the polymer, it is possible to enhance the selectivity CO_2 capture, and is expected to be an excellent CO2 capture material.

In this study, we synthesized porous organic polymers based on the spiro-skeleton, incorporating phenazine, a nitrogen-containing functional group, into the structure, and evaluated the porosity of the polymers by N_2 adsorption measurements.

Keywords : porous organic polymer; spiro skeleton; microporous structure; carbon dioxide

近年、大気中への CO_2 排出削減が求められている中、CO_2 を選択的に回収する技術が注目を集めている。CO_2 回収材料としてアルカノールアミンが一般的に利用されているが、毒性や低沸点性といった問題が存在する。多孔質有機ポリマーは熱的・化学的安定性が高く、有機材料特有の分子設計の容易さから特性を柔軟に変えることが可能である。特に、スピロ骨格を有するポリマーは、スピロ環のねじれ構造と剛直さから細孔の形成を促し、優れたガス吸着性能を示すことが知られている[1)]。さらに、ポリマー内にヘテロ原子である窒素核を導入することにより、CO_2 との相互作用が生起することで、優れた CO_2 回収材料として期待される。

本研究では、スピロ骨格を基盤とし、構造内に含窒素官能基であるフェナジンを組み込んだ多孔質有機ポリマーの合成と、ポリマーの孔特性を評価する。



1) Mckeown *et al.*, *Chem. Commun.*, **2004**, 230–231.

© The Chemical Society of Japan

櫛形高分子液晶におけるフェニルベンゾアート側鎖末端基の液晶形成への影響

（大分大院工[1]・大分大理工[2]）○廣瀬 大祐[1]・中川 翔吾[1]・那谷 雅則[2]・氏家 誠司[2]

Influence of Phenyl Benzoate Side-Chain Terminal Groups for Liquid Crystal Formation in Liquid-Crystalline Comb-Shaped Polymers ([1]*Graduate school of Engineering, Oita University,* [2]*Faculty of Science and Technology, Oita University*) ○Daisuke Hirose[1], Shogo Nakagawa[1], Masanori Nata[2], Seiji Ujiie[2]

The liquid crystal formation of liquid-crystalline comb-shaped polymers strongly depends on an interaction between mesogenic side-chains. Also, the side-chain functional groups noticeably affect the liquid crystal formation. In this work, the influence of the side-chain terminal units was examined in liquid-crystalline comb-shaped polymethacrylates (LCCSPMs) with the phenyl benzoate core in the side-chain. LCCSPMs exhibited smectic A, B, C, and F phases. The polar unit with cyano and nitro groups enhanced the thermal stability of Smectic A orientation. The introduction of 4-pyridyl and 3-pyridyl units also led to the formation of the smectic A phase. LCCSPM (P3) with 3-pyridyl unit revealed a higher isotropization temperature when compared to LCCSPM (P4) with 4-pyridyl unit. This indicates that in the case of P3, a lateral interaction between mesogenic side-chains is stronger than that of P4.

Keywords：Liquid-Crystalline Comb-Shaped Polymer; Terminal group; Phase transition; X-ray

本研究では，フェニルベンゾアートコアを側鎖にもつ側鎖型高分子液晶（**LCCSPMs**）を合成し，メソゲン側鎖末端基の液晶形成に及ぼす効果について検討した．高分子骨格主鎖はポリメタクリレートとし，メソゲン側鎖末端基として，アルキル基，シアノ基，ニトロ基，ニトロフェニル基，ニトロフェニルアゾ基およびピリジルアゾ基など複数の原子団を用いた．**LCCSPMs** は，末端基に依存して，スメクチック A, B, C および F 相を形成した．シアノ基およびニトロ基のような極性基をもつ **LCCSPMs** は，アルキル鎖やピリジル基をもつ **LCCSPMs** よりも 相転移温度が高くなった．これは極性基によってメソゲン側鎖基が二量化し，液晶相の配向状態を熱的に高安定化するためである．末端アルキル鎖は，スメクチック C および F 相のようなチルトスメクチック相の形成に有用であった．一方，ピリジル基をもつ **LCCSPMs** では，窒素原子の導入位置が液晶相の熱安定性に影響を与えた．3-ピリジルアゾ基をもつ **LCCSPM**（**P3**）は，4-ピリジルアゾ基をもつ **LCCSPM**（**P4**）よりも高いスメクチック A－等方相転移温度を示した．これは，窒素原子が側方に位置する **P3** のメソゲン側鎖基間の相互作用が，**P4** の場合よりも強いことを示唆するものと考えられる．いずれの **LCCSPMs** でもスメクチック相において，ずり応力で容易に配向遷移する異方性流体としての性質を示した．また，これらの液晶配向はガラス転移温度以下で変わらずに保持された．

© The Chemical Society of Japan

カラミチック基を有する直鎖状ポリウレタンの分子量と液晶挙動の関係

（大分大理工[1]・大分大院工[2]）○西村 諒雅[1]・川原 陸[2]・氏家 誠司[1]

Relationship between Molecular Weight and Liquid Crystal Behavior of Linear Polyurethanes with Calamitic Groups

（[1]*Faculty of Science and Technology, Oita University*, [2]*Graduate School of Engineering, Oita University*）○Ryoga Nishimura,[1] Riku Kawahara,[2] Seiji Ujiie[1]

New liquid-crystalline linear polyurethanes (LCPUs) with a calamitic mesogenic groups were synthesized by the polyaddition of diisocyanates and mesogenic diols with biphenyl, azobenzene and benzylideneaniline. Tolylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, and 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexane were used as diisocyanate materials. Phase transitions and orientational behavior of LCPUs were examined by polarizing microscopy, DSC measurement, and the temperature-variable X-ray diffraction measurement. The relationship between molecular weight and liquid-crystalline behavior was discussed. LCPUs formed a nematic phase exhibiting a schlieren texture on heating and cooling processes. LCPUs revealed glass transition (T_g) and nematic-isotropic phase transition (T_i) temperatures. In T_i, the endothermal peak was observed in the DSC measurement.

Keywords : Main-chain Liquid Crystal Polyurethane; Thermal Property; Orientational Behavior; Nematic

芳香族原子団であるメソゲン基を有するカラミチック液晶ポリウレタンは，分子配向の熱安定性が高く，異方性配向場である液晶相での処理により機械的性質に優れた材料の開発が可能となる．本研究では，メソゲンコアとして，ビフェニル，アゾベンゼンおよび2,4-ベンジリデンアニリンをもつジオール（メソゲンジオール）を合成し，それらとジイソシアナート化合物との重付加反応によって，直鎖状液晶ポリウレタン(LCPUs)を合成した．LCPUs の基礎的性質を調べ，相転移と分子量との関係を検討した．ビフェニルに比べ軸比が大きいベンジリデンアニリンおよびアゾベンゼンを有するLCPUs は，高い液晶形成能を示した．ベンジリデンアニリンコアを有するメソゲンジオール（AMD）と2,4-トリレンジイソシアナート（T）との反応で得られる LCPU（LCPU-AMDT，M_n=49000，M_w/M_n=4.09）は，ネマチック相を形成し，シュリーレン組織が観察された．LCPU-AMDT の DSC 測定では，ガラス転移とネマチック－等方相転移が明瞭に観測された．一方，LCPU-AMDT の分子量が 1 万以下である場合には，ガラス転移温度以上で液晶形成を明瞭に示す光学的異方性が観察されなかった．これらの結果は，適度な剛直性をもつ原子団が長く鎖状に連結することで液晶相が発現する一般的な主鎖型高分子液晶の液晶形成挙動に一致する．

© The Chemical Society of Japan

トリアミンを架橋点に有する三成分ポリイミド・ネットーワークの誘電特性

（東工芸大[1]・エセックス古河マグネットワイヤジャパン[2]）○廣中 一貴[1]・比江島 俊浩[1]・仲 聡志[2]

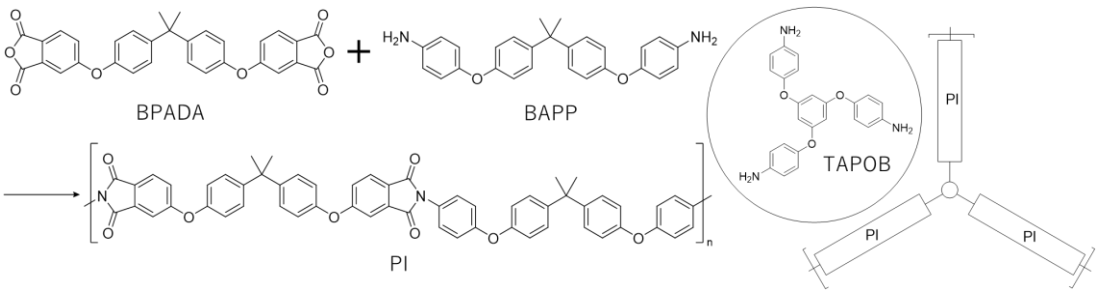
Dielectric property of ternary polyimide network crosslinked with triamine derivatives

([1]Tokyo Polytech. Univ. [2]Essex Furukawa Magnet Wire Japan Co., Ltd.) ○Kazuki Hironaka,[1] Toshihiro Hiejima,[1] Satoshi Naka[2]

Low dielectric constant materials are in great demand to suppress the partial discharges generating in the motor of the electric vehicle. One of the most popular methods to reduce the dielectric constant of aromatic polymers is to reduce the imide concentration per unit volume or to increase the free volume. We have previously reported the synthesis of a ternary polyimide network structure (PINet) using an acid dianhydride (BPADA), a diamine (BAPP) and a triamine derivative (TAPOB). In this study, we have investigated the dependence of the dielectric properties of PINet on the concentration of crosslinking points. As the result, it was found that the dielectric constant of PINet was significantly reduced by a small amount of TAPOB.

近年、モータのインバータ駆動に伴う過電圧により発生する部分放電が巻線の絶縁劣化を引き起こし、モータの耐電圧寿命が低下することが問題になっている。寿命向上のためには、部分放電の発生を抑制することが必要であり、絶縁被覆への低誘電率材料の適用が求められている。一般に芳香族高分子の誘電率を下げる方法として、単位体積当たりのイミド濃度を下げるかあるいは自由体積を大きくするという方法が考えられる。我々は分子鎖長の長い酸二無水物 BPADA とジアミン誘導体 BAPP を組み合わせたポリイミド(PI)にトリアミン誘導体(TAPOB)を混入した三成分系ポリイミドネットワーク構造体(PINet)を合成することに成功し、450℃の高い耐熱性を有するだけでなく、機械的強度が約 57%増加することを見出した。

今回、我々は PINet の誘電特性に与える架橋点濃度依存性について検証したところ、TAPOB を少量加える事により、二成分 PI に比べて誘電率を大幅に低下することを見出したので報告する。



© The Chemical Society of Japan

高い生体適合性と温度応答性を有するハイドロゲルの力学特性評価

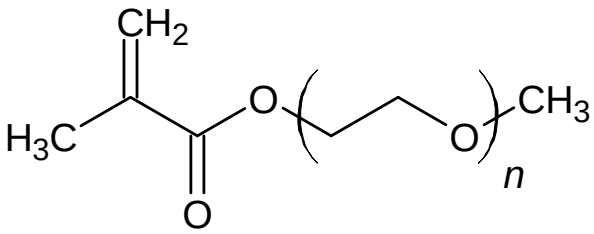
(弘前大学[1]) ○髙橋 一真[1]・木田 光[1]・西 太一[1]・呉羽 拓真[1]
Mechanical Properties of Biocompatible and Temperature-responsive Hydrogels ([1]*Hirosaki University*) ○Kazuma Takahashi,[1] Hikaru Kida,[1] Taichi Nishi,[1] Takuma Kureha[1]

Poly (oligo-ethylene glycol methyl ether methacrylate) (pOEG) hydrogels have the high biocompatibility because of the ethylene glycol units of side chains. To utilize pOEG hydrogels for biomedical applications, the mechanical properties of pOEG gels were investigated.

Compression tests were conducted on cylindrical samples at a 50 mm/min compression rate. pOEG hydrogel samples were synthesized by the free-radical polymerization. As the concentration of OEG, the number of ethylene glycol units and the concentration of crosslinker increased, pOEG hydrogels in as-prepared state exhibited the increase of stress. It suggested that the gel network density was increased in hydrogels. On the other hand, pOEG gels in equilibrium swelling state, which were soaked in water for more than 7 days, showed much smaller stress than those in as-prepared state. It indicated that the density of the polymer chains decreased because of the expansion of gel network by swelling.
Keywords: hydrogels; biocompatible polymer; compression tests; tensile tests; rheology

ポリ（オリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート）(pOEG)ゲルは、側鎖にエチレングリコールユニットを持ち、高い生体適合性を有するため、バイオ医療への応用が期待されている。本研究では、ゲルの重要な特性の一つである力学特性を pOEG ゲルにおいて測定した。

実際にフリーラジカル重合で合成した pOEG ゲルの円柱形サンプルについて 50 mm/min の試験速度で圧縮試験を行ったところ、as-prepared 状態の pOEG ゲルは OEG 濃度、エチレングリコールユニット数、架橋剤濃度の増加に伴い、応力の増大を示した。これは、ゲル内のポリマー鎖の密度が高まることに起因していると考えられる。一方で、7 日間以上水に浸すことで平衡膨潤状態に達した pOEG ゲルは、膨潤状態と比べ簡単に破壊され、100 分の 1 程度の極めて小さい応力を示した。これは、ゲル網目が膨潤により広がることで、ポリマー鎖の密度が小さくなったためと考えられる。



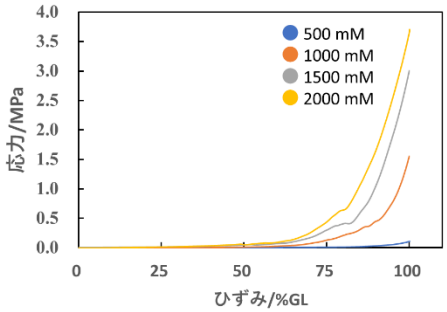


Figure 1. Chemical structure of oligo-ethylene glycol methyl ether methacrylate (OEG). Figure 2. Compressive stress-strain curves for OEG (n = 4~5) hydrogels. The OEG concentration was verified from 500 to 2000 mM, and the crosslinker content was 1.0 mol.% added to hydrogels.

© The Chemical Society of Japan

水素結合性基の柔軟性が架橋高分子の力学特性に及ぼす影響

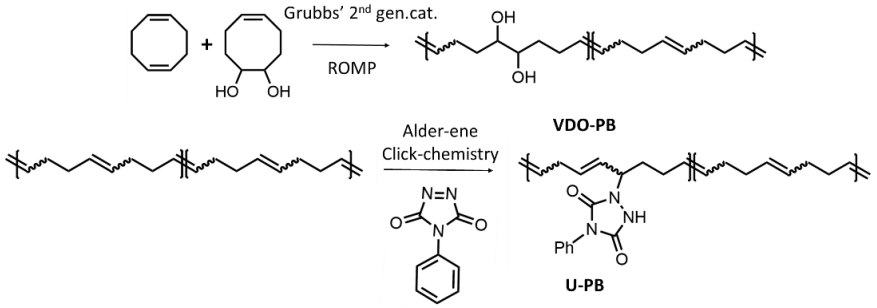
（横浜国立大[1]・東大生産研[2]）○田島怜奈[12]・中川慎太郎[2]・中尾航[1]・吉江尚子[2]

AEffects of Flexibility of Hydrogen Bonds on Mechanical Properties of Crosslinked Polymers([1]*College of Engineering Science, Yokohama National University*, [2]*Institute of Industrial Science, Tokyo University*) ○Rena Tajima,[1] Shintaro Nakagawa,[2] Wataru Nakao,[1] Naoko Yoshie[2]

Crosslinked polymers are necessary for our life. Introduction of weak and reversible dynamic bonds such as hydrogen bonds (H-bonds) is an effective strategy to achieve various dynamic mechanical functionalities including self-heal ability and extensibility. However, it is challenging to design crosslinked polymers which have high mechanical strength while exhibiting good dynamicity. We previously reported that a polymer crosslinked solely H-bonds between vicinal diol (VDO) showed both good toughness and dynamicity due to the structural flexibility of VDO. In this study, we aimed to reveal the effects of flexibility of VDO on mechanical properties of crosslinked polymer. We synthesized polybutadiene with urazole side groups, which had rigid heterocyclic structure, and as well as that with VDO groups. Mechanical properties of these polymers were compared to reveal the effects of flexibility at the microscopic level on macroscopic properties.

Keywords : Self-healing material; Hydrogen Bonding; Mechanical Properties; Elastomer

架橋高分子は我々の生活に不可欠である。水素結合などの弱く可逆的な動的結合の導入は、自己修復性や変形許容能等の動的力学特性を実現する有用な方法である。しかし、高強度と優れた動的特性を同時に満たす高分子材料の設計は困難である。我々は以前、vicinal diol（VDO）間の水素結合でのみ架橋された高分子が優れた強度と動的特性を示すことを見出した。これは VDO の構造柔軟性によるものだと考えられるが、VDO の柔軟性と力学特性の相関は未解明である。本研究では、水素結合性基の構造柔軟性が架橋高分子の力学特性に及ぼす効果の解明を目的とする。まず、VDO を有する polybutadiene（PB）に加え、剛直な複素感情の水素結合性基である urazole を有する PB を合成した。これらの高分子の力学特性の比較により、水素結合性基の微視的な柔軟性が巨視的な特性に及ぼす影響を観察した。



1) Kim, C.; et al. *Macromolecules* **2020**, *53*, 4121.

© The Chemical Society of Japan

アルコキシ置換ポリチオフェンの側鎖構造と物性との相関

（広大院先進理工[1]）○森元 美樹[1]・今任 景一[1]・大山 陽介[1]・今榮 一郎[1]
Relationship between side chain structure and physical properties of alkoxy-substituted polythiophenes ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Miki Morimoto,[1] Keiichi Imato,[1] Yousuke Ooyama,[1] Ichiro Imae[1]

In recent years, conductive polymers have been attracting attention as flexible thermoelectric materials which can work at temperature region below 200 °C. Among them, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), containing an ethylenedioxy group in the side chain of polythiophene, has been the most actively studied because of their excellent optoelectronic properties. However, although PEDOT has excellent electrical performance, it does not dissolve in common organic solvents and has poor processability. In this study, we synthesized polythiophenes with alkoxy groups having long alkyl chains in order to develop conductive polymers with high electrical properties and excellent processability (Fig. 1). The chemical structures of the obtained polymers were identified by NMR spectra and GPC, and their optical, electrochemical, and electrical properties were analyzed in relation to the structures of the side chain groups.
Keywords : polythiophene, alkoxy group, polycondensation, electrical conductivity

近年、導電性高分子が 200 ℃ 以下の温度域でも作動できるフレキシブルな熱電変換材料として応用できることが見いだされ注目を集めている[1)]。中でも、側鎖にエチレンジオキシ基を導入したポリチオフェン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) が優れた特性を示すことから最も活発に研究されている。しかしながら、PEDOT は電気的性能には優れているものの、汎用の有機溶媒に溶解しないため、成型加工性に乏しく、製造プロセス面で課題が残っている[2)]。そこで本研究では、高い電気的性質を維持したまま、成型加工性も付与した導電性高分子を開発することを目的として、長いアルキル鎖を有するアルコキシ基を導入したポリチオフェンを合成した（図１）。得られたポリマーの構造を NMR スペクトルおよび GPC により同定し、光学的、電気化学的、電気的性質を側鎖基の構造と関連付けて解析した。

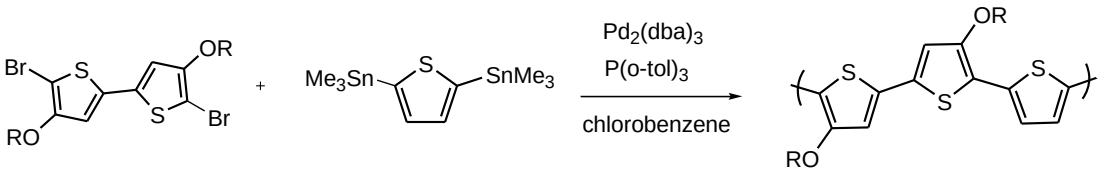


図 1　アルコキシ置換ポリチオフェンの合成（R = n-オクチル, 2-エチルヘキシル）

1) S. Masoumi, S. O'Shaughnessy, A. Pakdel, *Nano Energy*, **92**, 106774 (2022).
2) I. Imae, R. Ogino, Y. Tsuboi, T. Goto, K. Komaguchi, Y. Harima, *RSC Adv.*, **5**, 86855 (2015).

© The Chemical Society of Japan

流体の伸長応力イメージングを志向した蛍光 Force Probe の開発

（京大院理）○秋友祥香・山角拓也・北鹿渡秀嗣・木村 僚・齊藤尚平

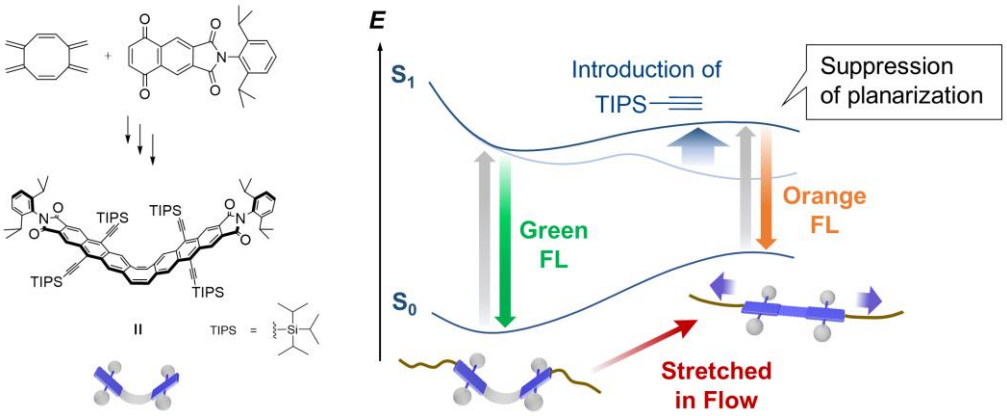
Molecular Force Probe for Fluorescence Imaging of Elongation Stress in Flow

(*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Sachika Akitomo, Takuya Yamakado, Hidetsugu Kitakado, Ryo Kimura, Shohei Saito

The conventional FLAP force probe requires the adjustment of solvent viscosity for visualizing the elongation stress, because the excited-state planarization occurs in the low-viscosity solvents even without stress. We designed a new FLAP molecule bearing TIPS ethynyl groups. The molecule is expected to suppress spontaneous planarization in the excited state, and therefore it will work as a force probe even in low-viscosity solvents. Here, we report synthesis and photophysical properties of this novel FLAP molecule.

Keywords : Dual Fluorescence, Excited-State Engineering, Mechanochemistry, Force Probe

羽ばたく蛍光分子 FLAP は両翼の剛直な骨格と柔軟な 8π 系からなり、コンフォメーション変化に伴い、力に応答して二重蛍光を示す[1,2]。この FLAP を高分子に導入することで、高分子溶液の流れ場において伸長応力を可視化できる[3]。しかし従来の FLAP 骨格では、低粘度溶媒中では自発的な励起状態平面化のため、張力の有無によらず平面構造に起因する蛍光しか見られず、伸長応力イメージングには高粘度の溶媒を用いる必要があった。そこで、従来の FLAP のアントラセンイミド骨格に TIPS エチニル基を導入することで、励起状態平面化を抑制し[4]、低粘度の溶媒中でも伸長応力への応答が期待される新たな FLAP 骨格を設計した。ここでは、新規前駆体を用いた FLAP 骨格の合成検討を報告する。



[1] R. Kotani, S. Yokoyama, S. Nobusue, S. Yamaguchi, A. Osuka, H. Yabu, and S. Saito, *Nat. Commun.* **2022**, *accepted*.
[2] T. Yamakado and S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *accepted*.
[3] 山本和佳，栗山怜子，北鹿渡秀嗣，齊藤尚平，巽 和也，中部主敬，流体力学会誌「*ながれ*」2021 年 12 月号.
[4] T. Yamakado, K. Otsubo, A. Osuka, and S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6245.

© The Chemical Society of Japan

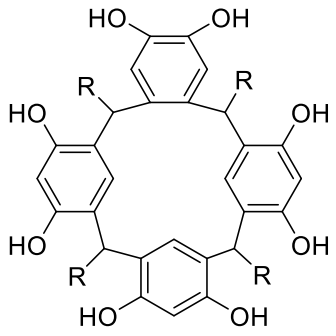
ビスフェノール A 認識能を有するインプリント膜の開発

（八戸高専）○中島捷吾・佐藤久美子・菊地康昭
Development of imprinted membranes with Bisphenol A removal ability
(National Institute of Technology, Hachinohe College) ○ Shogo Nakajima , Kumiko Sato , Yasuaki Kikuchi

Resorcinol cyclic tetramers form complexes with sugars and polar organic compounds and exhibit molecular recognition ability. In this study, polymeric membranes containing resorcinol cyclic tetramers or their derivatives were prepared, and adsorption experiments of bisphenol A (BPA), an environmental hormone, were conducted. n-Host was expected to increase the amount of BPA adsorbed as its content increased. However, the maximum adsorption amount was reached when the content was 10%, and then decreased. Therefore, reducing the number of carbons in the alkyl chain suppressed the aggregation of the alkyl chains and further improved the adsorption capacity. In addition, the imprinted membranes will be prepared to develop a membrane material that can adsorb BPA more selectively.
Keywords : Bisphenol A; Calix[4]resorcarene ; Host molecule ; Polymer membrane

レゾルシン環状四量体は、糖やフェノール類のような極性有機化合物と錯体を形成し、その際分子認識能を発現する。そこで本研究ではレゾルシン環状四量体およびその誘導体を含有させた高分子膜を調製し、内分泌かく乱物質と懸念されているビスフェノール A(BPA) に対する吸着実験を行った。尚、炭素数 12 のアルデヒドより合成されたレゾルシン環状 4 量体は以後 n-Host と表記する。n-Host 含有率が高いほど吸着量が増加すると予想したが結果は 10%含有率の時吸着量が最大値となりその後減少していった。その原因として考えられたのがアルキル鎖同士の凝集である。アルキル鎖の炭素数を小さくすることでアルキル鎖同士の凝集を抑制し更なる吸着能の向上を図った。合成したホスト分子を含む PES 膜を作成し吸着実験を行い新規ホスト含有膜の吸着能を検討する.

加えて、インプリント膜を調製することでより選択的に吸着可能な膜材を開発する。



n-Host : R=$(CH_2)_{10}CH_3$
n-Host10 : R=$(CH_2)_8CH_3$
n-Host8 : R=$(CH_2)_6CH_3$
n-Host6 : R=$(CH_2)_4CH_3$
n-Host4 : R=$(CH_2)_2CH_3$

図 1　炭素鎖数の異なるレゾルシン環状四量体

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

ブレンステッド酸触媒による非共役ポリチオフェン膜の合成と気体分離特性

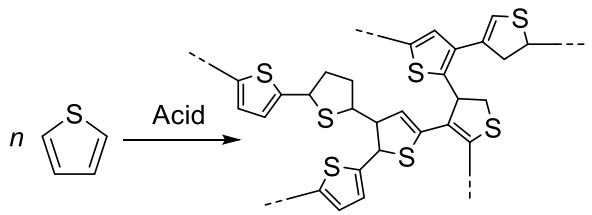
（東京都市大理工[1]・東京都市大院総合理工[2]・福井大院工[3]）○松本 渉[1]・長畑 宏樹[2]・村松 宥飛[1]・阪口 壽一[3]・岩村 武[1]・塩月 雅士[1]
Synthesis and gas separation properties of membranes composed of non-conjugated polythiophene produced by Brønsted acid-mediated polyaddition reaction of thiophene
([1] Fac. of Sci. and Tech., Tokyo City Univ., [2] Grad. Sch. of Integr. Sci. and Eng., Tokyo City Univ., [3] Grad. Sch. of Eng., Univ. of Fukui) Wataru Matsumoto,[1] Hiroki Nagahata,[2] Yuto Muramatsu,[1] Toshikazu Sakaguchi,[3] Takeru Iwamura,[1] Masashi Shiotsuki[1]

Gas separation membrane can achieve effective gas separation with relatively low energy. Currently the target on the construction of the membranes is to realize high gas permeability with sufficient gas separation performance. Polythiophene is one of the promising membrane materials. In this study, a novel membrane composed of polythiophene was developed with chemical polymerization of thiophene using Brønsted acid catalysts. The presentation includes the synthetic method of the chemical polymerization of thiophene and their gas separation performance.

Keywords : polymer membrane; polythiophene; acid catalyzed polyaddition; gas separation; non-conjugated polymer

気体透過膜による気体分離法は混合ガスから任意のガスを分離する手法の一つと有効である. 高性能な気体分離膜を得ることで低ランニングコストかつ省エネルギーな気体分離装置を実現できるが，気体透過膜の材料として気体透過性・分離性能の両方が優れたものは未だ例が少なく，その開発が期待されている.

膜材料として期待されているものの一つにポリチオフェンが挙げられ，実際にZhangらはチオフェンとアルキルチオフェンとを電解重合により高分子膜化すること水素分離能に優れた膜が得られることを報告している．本研究では，チオフェンをブレンステッド酸触媒により化学重合することで簡便に高分子膜化する手法ならびに生成した膜の気体分離性能について報告する.



Scheme. ブレンステッド酸触媒による
チオフェンの化学重合.

Table. 気体透過および分離性能

透過係数 (Barrars)			分離性能	
P_{CO_2}	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CO_2}/P_{N_2}	P_{O_2}/P_{N_2}
0.969	0.178	0.00897	108	19.8

1) M. Zhang, et al. *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **2019**, *58(26)*, 8768-8772.

© The Chemical Society of Japan

カチオン性置換基を導入した poly(*p*-xylylene)膜の選択透過性能

（信大繊維[1]・信大 RISM[2]）○吉田彩月[1]・北沢 裕[2]・木村 睦[1,2]
Selective permeation of poly(p-xylylene) with cationic substituents ([1]*Faculty of Textile Science and Technology*, [2]*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*) ○Satsuki Yoshida[1], Yu Kitazawa[2], Mutsumi Kimura[1,2]

Aromatic polyamide (PA) membranes have problems on fouling and chemical stability in practical uses. Poly(p-xylylene) (parylene) can be deposited by chemical vapor deposition process to form a uniform and defect-free thin films on various target surfaces. We have found that parylenes substituted with hydrophilic side chains have a water permeability and a selective separation performance. In this study, we prepared a novel parylene with tertiary amine side chains and investigated its separation performance.

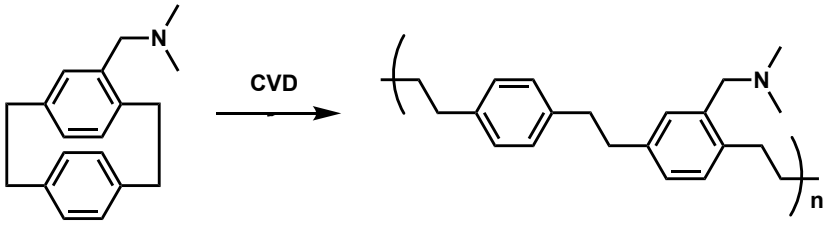
New films prepared from monomer possessing tertiary amine side showed a smooth surface observed by AFM. The film showed zeta surface potential change on varying pH values. The water permeability was about 6.0 L h^{-1} m^{-2} MPa^{-1}, and the rejection ratio of negative-charged dye molecule were higher than that of positive-charged dye. These results indicate that this film can be given a selective permeability by introducing

charged side chains.

Keywords : Membrane; Separation; Poly(p-xylylene)

現在、代表的な逆浸透膜には芳香族ポリアミド（PA）膜が用いられている。しかし、ファウリングや耐薬品性が課題点であった。また、PA 膜は負の電荷を持つことから分離対象は限定されている。そこで本研究室では新たな膜材料として poly(p-xylylene)（パリレン）に着目してきた。パリレンは化学蒸着法を用いて成膜することで均一で欠陥のない薄膜を形成することが可能である。親水性側鎖の導入により、透水性および選択性分離性能を発現することを見出してきた。本研究では、新たな分離性能の発現を期待し、カチオン性置換基である三級アミン側鎖を導入したパリレン膜を形成し、その選択透過性能について調査した。

CVD 法により成膜したパリレンは平均粗さ 1 nm 以下の平滑な膜表面を示した。パリレン膜は、ゼータ表面電位の pH 依存性を示し、酸性条件でプラスの電荷を有する。また、分離性能に関して、透水量は約 6.0 L h^{-1} m^{-2} MPa^{-1} であり、阻止率は特に負電荷を有する色素分子に対して高い阻止率（Methyl Orange (-)：89%、Methylene Blue (+)：41%）を示した。この結果から、電荷を有する側鎖の導入により、パリレンに選択透過性能を付与できることが明らかとなった。



© The Chemical Society of Japan

側鎖に *N*-ベンジリデンアニリン（NBA）及び安息香酸を有するメタクリレート共重合体の合成と特異な配向挙動

（兵庫県大工[1]・兵庫県大院工[2]）○中島玄登[1]・酒井郁佳[2]・近藤瑞穂[2]・川月喜弘[2]

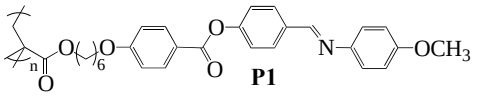
Synthesis and unique orientation behavior of methacrylate copolymers containing N-Benzylideneaniline (NBA) and Benzoic Acid in side chains

(Univ. of Hyogo,[1] Grad. Sch. Eng., Univ. of Hyogo[2]) ○Gento Nakajima,[1] Ayaka Sakai,[2] Mizuho Kondo,[2] Nobuhiro Kawatsuki[2]

We have focused on the photo induced molecular reorientation of *N*-benzylideneanilines (NBA) and have been studying the photo alignment of various NBA derivatives and their copolymers. In this study, we synthesized **P1**, which exhibits large birefringence due to photoalignment, and liquid crystalline copolymers (**P2** and **P3**) with benzoic acid (BA) in the side chain, and investigated their photoalignment behavior. **P3**, which contained less NBA, efficiently and cooperatively oriented its molecules in the in-plane direction when annealed in the LC temperature range (G 125 N 177 I) after light irradiation. On the other hand, **P2** showed significant in-plane molecular orientation up to 140°C after light irradiation, but mainly out-of-plane molecular orientation above 160°C. This is due to the transition from in-plane orientation to out-of-plane orientation at the temperature where the hydrogen bonds of the BA dimer in the copolymer decompose independently of the NBA.

Keywords : Liquid crystalline polymer, Photo alignment

液晶性光反応性フィルムへの偏光照射と液晶の熱的な自己組織化による光配向はフィルム自体を分子配向できるので、複屈折フィルムや回折デバイスとして有用である。我々は *N*-ベンジリデンアニリン（NBA）類の光分子配向に注目し、種々の NBA 誘導体ならびにそれらとの共重合体の光配向を研究している。

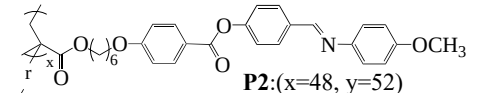


P1

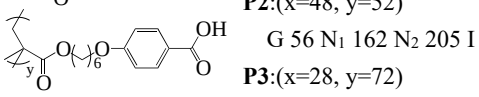
G 68 Sm 146 N 294 I

Figure 1. Chemical structure of compounds used in previous study.

今回、光配向により大きな複屈折を示す **P1**［1］と、側鎖に安息香酸（BA）を持つ液晶性共重合体（**P2**, **P3**）を合成し、それらの光配向挙動を精査した。



P2:(x=48, y=52)



G 56 N_1 162 N_2 205 I

P3:(x=28, y=72)

G 117 N 171 I

Figure 2. Chemical structure of compounds used in this study.

NBA 含有の少ない **P3** では光照射後、液晶温度範囲（G 125 N 177 I）でアニールすると、効率的に面内方向に協調的に分子配向した。一方 **P2** では、光照射後 140℃までは面内に大きく分子配向したが、160℃以上では主に面外方向に分子配向した。これは共重合体中の BA２量体の水素結合が NBA と独立して分解するため、面内配向から面外へ移行するものと思われる。

［1］T. Nishizono, M. Kondo, and N. Kawatsuki, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 912-915

© The Chemical Society of Japan

光配向した液晶生高分子フィルムの *N*-ベンジリデンアニリンから *in situ* 反応により形成した *N*-サリチリデンアニリンの偏光発光パターニング

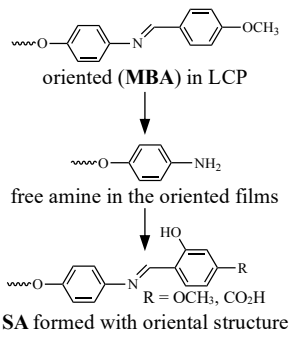
（兵庫県大院工 [1]）○山口　ひなの [1]・伊藤　朱里・則定　優之介・近藤　瑞穂 [1]・川月　喜弘 [1]

Polarized fluorescence pattern of *N*-salicylideneaniline formed by *in situ* exchange from *N*-benzylideneaniline side groups in photoaligned liquid crystalline polymer films ([1]*Graduate School of Engineering, Hyogo University*) ○ Hinano Yamaguchi,[1] Akari Ito, Yunosuke Norisada, Mizuho Kondo,[1] Nobuhiro Kawatsuki[1]

We have carried out systematic studies on a thermally stimulated photoinduced molecular reorientation of liquid crystalline copolymer films containing *N*-benzylideneaniline (**NBA**) derivative, where the axis-selective *trans-cis-trans* photoisomerization of **NBA** generates molecular reorientation. The **NBA** derivatives in photoaligned liquid crystalline (LC) copolymer films could be hydrolyzed with maintaining molecular orientation when the hydrolyzed films exhibit the LC characteristics. *N*-salicylideneaniline (**SA**) derivates were formed in situ reaction. **SA** derivates phototautomerize due to excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) by irradiated with UV light and exhibit fluorescence. Using this fluorescence, we tried to convert to polarizing light emitting patterning films.

Keywords : N-benzilideneaniline; Liquid crystalline polymer; Photoalignment; N-salicylideneaniline; Polarized photoluminescence

光反応基を有する液晶性材料は直線偏光紫外 (LPUV) 光照射により光学異方性が生じる。このような光反応材料はフラットパネルディスプレイに利用されている。我々は LPUV 光照射により軸選択的 *trans-cis-trans* 光異性化するシッフ塩基 (**NBA**) を有する液晶性高分子の光配向について研究してきた [1)]。光反応基として **NBA**、非光反応基として安息香酸 (**BA**) 基を有する共重合体を合成し、協調的な分子配向の誘起ならびに **NBA** 側鎖の *in situ* 加水分解について報告した。



Scheme. SA formed by *in situ* exchange from **MBA**.

本研究では、**MBA** と **BA** の共重合体を合成し協調的な分子配向を誘起し、種々のサリチルアルデヒドを作用させ *N*-サリチリデンアニリン (**SA**) 液晶性高分子フィルムを作製した (**Scheme**)。**SA** は UV 光を照射すると分子内水素移動 (ESIPT) により光互変異性し蛍光発光する [2)]。光配向でパターニングしたフィルムに **SA** を作用させ偏光発光方向の切り替わる発光のパターニングを検討した。

1) H. Matsushita, T. Washio, J. Koduki, T. Sasaki, H. Ono, M. Kondo, N. Kawatsuki, *Macromolecules* **2014**, *47*, 324.
2) C. H. Kim, J. Park, J. Seo, S. Y. Park, T. Joo, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5618.

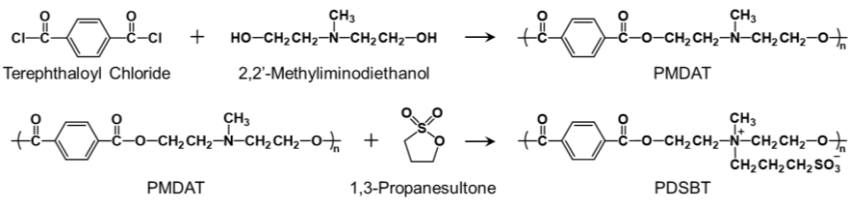
© The Chemical Society of Japan

スルホベタイン構造を有するポリエステルの合成と機能評価

(1 関西大化学生命工・2 関西大 ORDIST) ○糸満 璃香 1・河村 暁文 1,2・宮田 隆志 1,2
Synthesis of polyester having sulfobetaine structure and their functions (1*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering and* 2*ORDUST, Kansai University*) ○Rika Itomitsu,[1] Akifumi Kawamura,[1,2] Takashi Miyata,[1,2]

Zwitterionic polymers show high hydrophilicity and oil repellency in water. Sulfobetaine polymers, one of zwitterionic polymers, exhibit an upper critical solution temperature (UCST) type temperature-responsive behavior. Differing from the conventional sulfobetaine polymers composed of poly(meth)acrylate main chain, this paper describes the synthesis of poly(diethyl sulfobetaine terephthalate) (PDSBT), the sulfobetaine polyester. PDSBT was synthesized by polycondensation of terephthaloyl chloride and 2,2'-methyliminodiethanol, followed by the ring opening reaction of 1,3-propanesultone. The sulfobetaine contents of PDSBT were controlled up to 98%. The increase in the sulfobetaine contents of PDSBT induced increasing in the 5% weight loss temperature. On the other hand, glass transition temperature of PDSBTs decreased with increasing sulfobetaine contents. The PDSBTs exhibited melting point at approximately 115 °C after neutralization of unreacted tertiary amino groups.
Keywords : Zwitterionic polymer; Sulfobetaine polymer; Polyester; Polyester having tertiary amino group

双性イオンポリマーは，優れた親水性と水中はつ油性とを有する。双性イオンポリマーの 1 種であるスルホベタインポリマーは低温凝集―高温溶解の上限臨界溶液温度（UCST）型の温度応答挙動を示し，その UCST は塩濃度に依存する。本研究では，従来のポリ（メタ）アクリレート系とは異なり，スルホベタイン構造を有するポリエステル型の poly(diethylsulfobetaine terephthalate)（PDSBT）の合成を試みた（Scheme1）。*N*-methyl-2-pyrrolidone 中において pyridine 存在下で terephthaloyl chloride と 2,2'-methyliminodiethanol との重縮合により 3 級アミノ基を有するポリエステルである poly(*N*-methyldiethylamino terephthalate)（PMDAT）を得た。続いて，PMDAT に 1,3-propanesultone を付加させ，PDSBT を得た。PMDAT へのスルホベタイン導入率は 1,3-propanesultone の添加量により制御でき，最大 98%のスルホベタイン導入率を有する PDSBT が得られることがわかった。また，PDSBT の熱的性質を評価したところ，スルホベタイン導入率の増加に伴い 5%重量減少温度がわずかに上昇し，ガラス転移点が低下することがわかった。また, PDSBT の未反応の 3 級アミンを中和すると, 115 °C に融点を示すことがわかった。



Scheme 1. Synthesis of PDSBT.

本研究は，（独）環境再生保全機構の環境研究総合推進費（JPMEERF20203R01）により実施した。

© The Chemical Society of Japan

生体高分子を架橋剤とした温度応答型インジェクタブルポリマーシステムの構築

○村瀬 敦郎[1]・大矢 裕一[1]（関西大学[1]）

Construction of temperature-responsive injectable polymer system using biomacromolecules as a crosslinker

○Nobuo Murase[1], Yuichi Ohya[1] ([1]*Kansai University*)

In recent years, injectable polymer (IP) systems, which form a hydrogel in response to temperature change, have been widely investigated as biomedical materials such as cellular scaffolds for tissue regeneration.

So far, we have reported on an ABA-type triblock polymer (tri-PCG) consisting of poly(ε-caprolactone-*co*-glycolic acid) (PCGA) and poly(ethylene glycol) (PEG) as biodegradable IP[1], and that the mixture system of tri-PCG having succinimide groups on the termini and poly(L-Lysine) (PLL) as a polyamine crosslinker could form covalent crosslinking *via* amide bonds after temperature-responsive physical gelation and showed longer duration of gel state *in vivo*[2]. However, PLL is known to show relatively high cytotoxicity and the IP system containing PLL may not be suitable for application as cellular scaffold materials.

Therefore, in this study, we investigated the duration of gel state and cytocompatibility of the IP system using gelatin, which is a biomacromolecule, as a crosslinker. Consequently, we found that the IP crosslinked by gelatin has dramatically lower cytotoxicity than that crosslinked by polylysine as a typical polyamine. In addition, we clarified that a certain amount of cells survived over 3 weeks in the IP hydrogel crosslinked by gelatin.

Keywords : Injectable polymer; Biomacromolecules; Gelatin; Cellular scaffolds; Temperature-responsive

生体内に注入すると体温に応答してヒドロゲルを形成するインジェクタブルポリマー(IP)は，組織工学材料などとしての応用が期待されている。我々はこれまでに，温度応答型生分解性 IP として，ポリエチレングリコール(PEG)とカプロラクトン-グリコール酸共重合体(PCGA)からなるトリブロックポリマー(tri-PCG)の生医学材料としての応用を検討してきた[1]。また，tri-PCG 末端にスクシンイミド(OSu)基を導入した tri-PCG-OSu とポリアミンである Poly(L-Lysine)(PLL)の混合溶液が，温度に応答してゲル化する際に PLL と OSu 基との反応により部分的な化学架橋を形成し，体内投与後にも長期間ゲル状態を維持できることを報告している[2]。しかし，PLL は細胞毒性が比較的高く，PLL を架橋剤とした IP は細胞足場材料としては適していない可能性が示唆されていた。そこで本研究では，より低毒性でアミノ基を有する生体高分子(ゼラチン)を架橋剤とした IP システムを設計し，体内でのゲル状態維持期間の延長と細胞足場材料としての機能の両立を検討した**(Figure 1)**。

その結果、ゼラチン架橋型 IP は代表的なポリアミンであるポリリシン架橋型 IP に比して劇的に細胞毒性が低下することがわかった。また、ゼラチン架橋型 IP ゲル中では一定量の細胞が３週間以上生存していることが明らかになった。

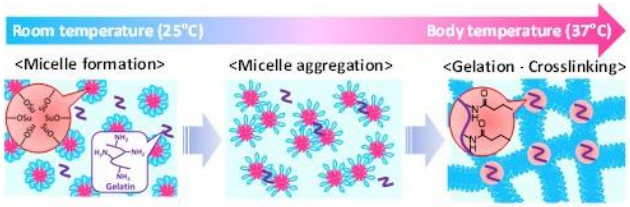


Figure 1. Schematic illustration for gelation behavior of temperature-responsive injectable polymer system (tri-PCG + tri-PCG-OSu) using gelatin as a crosslinker.

1.Y. Ohya, *Polym. J.*, **2019**, *51*, 997-1005., 2.Y. Yoshida, Y. Ohya *et al.*, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **2017**, *3*, 56-67.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

生体適合性と温度応答性を兼ね備えたハイドロゲルの膨潤・応答挙動解析

（弘前大理工 1）○西 太一[1]・高橋 佑季[1]・平山 拓杜[1]・呉羽 拓真[1]

Analysis of Swelling and Temperature-responsiveness of Hydrogels (Department of Frontier Materials Chemistry, Faculty of Science and Technology, Hirosaki University [1]) ○Taichi Nishi[1], Yuki Takahashi[1], Takuto Hirayama[1], Takuma Kureha[1]

The temperature-responsive, poly (oligo-ethylene glycol methyl ether methacrylate) (pOEG) (Figure 1) has high biocompatibility, and its Lower Critical Solution Temperature (LCST) is close to the human body temperature, allowing us to apply for the advanced applications. The LCST can be controlled by copolymerizing with diethylene glycol methyl ether methacrylate (MEO_2MA), which has similar chemical properties of OEG because the LCST differs depending on the number of ethylene glycol units in the side chain. However, the behavior of swelling and response are unclear. Thus, in this study, we analyzed the swelling and temperature-responsive behavior of gels with different copolymerization ratio and LCST. In fact, a total of 12 types of gels (Table 1) in which the copolymerization ratios were changed for 3 of the average molecular weight of OEG of 300, 500, 950 (g/mol) in the p(OEG-*co*-MEO_2MA) gels. In the swelling behavior, we found that the degree of swelling depends on the number of ethylene glycol units in the hydrophilic side chain. On the other hand, the LCSTs of the tested gels were also depended on the number of ethylene glycol units in the side chain. Based on the results of these swelling and deswelling experiments, we will discuss the physicochemical properties of pOEG gels.

Keywords: Hydrogels; Temperature-responsiveness; Swelling ratio; Free radical polymerization; Lower critical solution temperature

温度応答性ポリマー、ポリ(オリゴエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート)(pOEG)(Figure 1)は、生体適合性が高く、下限臨界溶液温度(LCST)が人間の体温に近いことから生物医学の分野での応用が期待できる。この pOEG は側鎖のエチレングリコールユニット数により、LCST が異なるため、化学的性質の似たジエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート(MEO_2MA)と共重合することで LCST を調節することができるが、その膨潤特性や温度応答挙動は不明確である。そこで本研究では、共重合比と LCST が異なるゲルの膨潤・応答挙動を評価した。実際に、p(OEG-*co*-MEO_2MA)ゲル中の OEG の平均分子量 300, 500, 950 (g/mol)の 3 つに対して 4 種の共重合比を変えた計 12 種類のゲル(Table 1)について膨潤実験を行い、その膨潤度が親水性である側鎖のエチレングリコールユニット数に依存しているということがわかった。温度応答性は、もっとも人間の体温に近い LCST を持つ分子量 300 の pOEG に着目し、MEO_2MA との共重合ゲルにおいて、LCST を測定し、その収縮挙動を解析した。本研究では、これらの膨潤収縮実験による結果をもとに、未だ知見の乏しい pOEG ゲルの物理化学的性質を議論する。

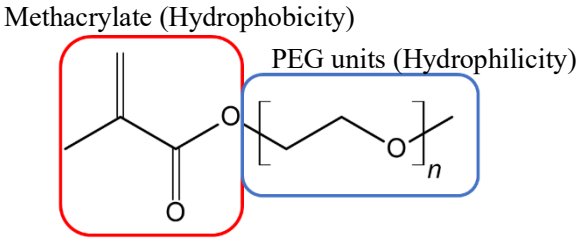


Figure1. Chemical structure

Table1. The code and LCST of each OEG

Sample code	*n*	LCST
MEO_2MA	2	20°C
OEG(300)	4~5	64°C
OEG(500)	8~9	90°C
OEG(950)	19~20	

© The Chemical Society of Japan

生体内の pH 変化を可視化する PICsome の開発

（東大院工）○小原 巧・乗松 純平・渡邉 隆義・安楽 泰孝
Development of Polyion Complex Vesicle loaded with a pH sensitive fluorescence probe (*Graduate School of Engineering, The university of Tokyo*) ○ Takumi Obara, Jumpei Norimatsu, Takayoshi Watanabe, Yasutaka Anraku

Drug Delivery System (DDS) is being popular as a way of delivering drugs to a particular part in human body. Polyion Complex Polymersome (PICsome) is a polymer vesicle composed of a pair of oppositely charged block copolymers derived from a biocompatible PEG and poly(amino acid)s. PICsome is easily prepared by simple mixing in aqueous medium, and it is able to hold water soluble polymers inside the vesicle, and it has a semipermeability derived from the PIC membrane.

This study succeeded in visualizing pH *in vivo* (in tumor tissues), utilizing PICsome loaded with a pH sensitive fluorescence probe (AcidiFluorORANGE (AF-ORANGE)). Measurement of fluorescence intensity was conducted *in vitro* to optimize the condition of preparing AF-PICsome. As a result, monodispersed nano particle with a diameter of 106nm was prepared and it was confirmed that the fluorescence intensity was twice higher in pH 6.0, compared to the intensity in pH 7.4.

Further experiment was conducted *in vivo*. AF-PICsome was injected intravenously to CT26 tumor cell transplanted mouse and the tissue was observed with *in vivo* confocal laser scanning microscopy (CLSM). As a result, it also showed increased fluorescence intensity in tumor, which was reported to be in acidic environment, compared to the fluorescence intensity in flap tissue.

Keywords : Drug Delivery System; PICsome; pH

薬物送達システム(DDS)は、疾患部位に選択的に薬物を送達することのできるシステムとして注目が高まっている。その中でも、ポリエチレングリコールとポリアミノ酸由来の反対電荷を有する荷電性セグメントから形成される荷電性ブロック共重合体を構成高分子とし、静電相互作用を形成駆動力とする一枚膜構造の高分子ベシクル Polyion Complex Polymersome (PICsome)は、従来の疎水性相互作用を利用したベシクルと比較して水溶液中で単純混合で容易に調製可能で、内水相に水溶性高分子の封入が可能で、PIC 膜由来の物質透過性を有する点を特徴としている。本研究では PICsome の PIC 膜中に酸性環境において蛍光強度が上昇する pH プローブを搭載することで、生体内(特に腫瘍部位)における pH 変化を可視化することを検討した。

まず PICsome の PIC 膜中に、pH プローブである AcidiFluorORANGE(AF-ORANGE)を導入した AF-PICsome の調製条件を最適化した。その結果、直径 106 nmd で単分散性の高いナノ粒子の調製に成功し、pH7.4 と比較して pH6.0 では蛍光強度が約 2 倍と pH 変化に応答して蛍光強度が変化することを確認した。続いて、CT26 腫瘍細胞を移植したマウスに AF-PICsome を尾静脈投与し、腫瘍内での挙動を *in vivo* 共焦点顕微鏡(CLSM)で観察した。その結果、*in vivo* においても、皮弁組織における蛍光強度と比較して、酸性環境である腫瘍内では、AF-ORANGE の蛍光強度が増加することを確認した。

© The Chemical Society of Japan

大きな構造変化と熱安定性を兼ね備えた分子スイッチの高分子メカノケミストリー

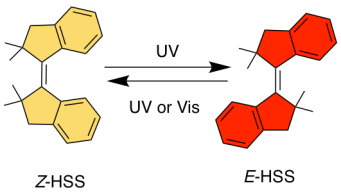
(広島大院先進理工[1]・JST さきがけ[2]) ○石井 祥[1]・今任 景一[1,2]・佐々木 綾音[1]・今榮 一郎[1]・大山 陽介[1]

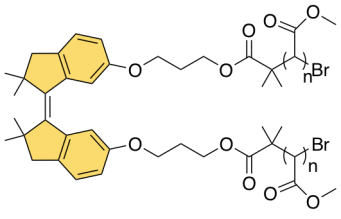
Polymer Mechanochemistry of Molecular Switches Combining Large Movement and High Thermal Stability ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, [2]*PRESTO, JST*) ○Akira Ishii,[1] Keiichi Imato,[1,2] Ayane Sasaki,[1] Ichiro Imae,[1] Yosuke Ooyama[1]

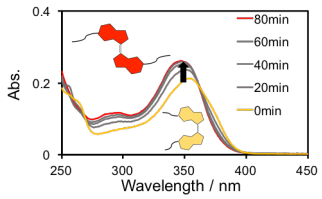
Reversibly photoisomerizable molecular switches have been widely used as molecular machines due to the small structures and simple movement. Recently, we have found that hindered stiff stilbene (HSS), a new molecular photoswitch, generates the largest movement in existence, exhibits significantly high thermal stability. However, the response of HSS to mechanical force remains unclear. Since HSS is a tiny machine, its mechanical response should be elucidated for use as a molecular machine. In this study, we introduced one HSS into the center of a polymer chain and investigated the response to mechanical force by sonicating in solution. We synthesized *Z*-HSS-PMA by atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl acrylate (MA) initiated from both ends of *Z*-HSS. Sonicating *Z*-HSS-PMA in THF (2 mg mL^{-1}, 5.6 Wcm^{-1}, 1.0 s on, 0.5 s off) generated photoabsorption bands originated from *E*-HSS in UV-vis spectra, indicating isomerization of the incorporated HSS from *Z* to *E* by mechanical force.

Keywords: Molecular Machine; Molecular Switch; Mechanochemistry; Polymer Chemistry

光可逆的に異性化する分子スイッチは、小さな構造やシンプルな動きから広く利用されている。我々は最近、新たな分子スイッチのヒンダードスティッフスチルベン（HSS）が大きな動きと高い熱安定性を両立することを見出した。一方で HSS は分子機械であるため、力に対する応答性は利用する上で非常に重要になるが、これまでに明らかになっていない。そこで本研究では、直鎖状高分子の中央に HSS を 1 つだけ導入して、超音波を照射することで高分子鎖を介して HSS に力を加え、その応答性を調査した。







Z-HSS の両末端を開始点としたアクリル酸メチル（MA）の原子移動ラジカル重合（ATRP）により *Z*-HSS を高分子鎖中央に 1 つだけ有する *Z*-HSS-PMA を合成した。この THF 溶液に超音波を照射したところ（2 mg mL^{-1}, 5.6 Wcm^{-1}, 1.0 s on, 0.5 s off）、*E* 体に由来する光吸収帯が新たに観測され、HSS が機械的な力によって *Z* 体から *E* 体へ異性化することが明らかになった。

© The Chemical Society of Japan

大きな動きと熱安定性を兼ね備えた分子スイッチによる高分子の構造・物性の光変換

(広島大工[1]・広島大院先進理工[2]・JST さきがけ[3]) ○兼田 直輝[1]・今任 景一[2,3]・佐々木 綾音[2]・石井 祥[2]・今榮 一郎[2]・大山 陽介[2]

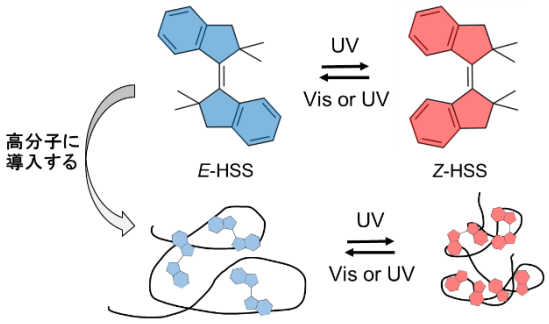
Phototransformation of Polymer Structures and Properties by Molecular Switches with Large Movement and High Thermal Stability ([1]*School of Engineering, Hiroshima University,* [2]*Graduate school of Advanced science and Engineering, Hiroshima University,* [3]*PRESTO, JST*) ○Naoki Kaneda,[1] Keiichi Imato,[2,3] Ayane Sasaki,[2] Akira Ishii,[2] Ichiro Imae,[2] Yosuke Ooyama[2]

Reversibly photoisomerizable molecular switches have been widely used as molecular machines due to the small structures and simple movement. However, previous photoswitches cannot combine both large movement and high thermal stability, limiting their applications particularly in soft materials. Recently, we have found that hindered stiff stilbene (HSS), a new photoswitch, generates the largest movement in existence and shows significantly high thermal stability. In this study, we incorporated HSS into linear polymers and investigated changes in the structures and properties in solution and the solid state upon the photoisomerization of HSS.

We synthesized linear polymers containing HSS as repeating units by polycondensation and polyaddition and confirmed reversible photoisomerization of HSS in their polymer solutions. The photoisomerization of HSS largely increased and decreased hydrodynamic radii of the polymers measured by SEC. In addition, glass transition temperatures of the polymers significantly changed upon the photoisomerization, e.g., between 44°C (all-*E*) and -2°C (mainly *Z*).

Keywords : Molecular Machine, Molecular Switch, Photoisomerization, Polymer Chemistry

光可逆的に異性化する分子スイッチは小さな構造とシンプルな動きから分子マシンとして広く利用されている。しかし、既存の分子スイッチは大きな動きと熱安定性を両立できず、特にソフトマテリアルへの応用は限られた。本研究では、演者らが見出した大きな動きと高い熱安定性を示す新たな分子スイッチのヒンダードスティッフスチルベン(HSS)に着目し、直鎖状高分子に導入して、溶液構造と固体物性の光応答性を調査した。



HSS を繰り返し単位に有する直鎖状高分子を重縮合と重付加により合成し、高分子溶液中においても HSS が光可逆的に異性化することを確認した。また、HSS の光異性化に伴い溶液中の高分子鎖の広がりが大きく増減することが SEC 測定から明らかになった。さらに、高分子中の HSS が全て *E* 体のときは 44 ℃であったガラス転移温度は、*Z* 体への光異性化の後、-2 ℃に低下することを見出した。

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

大きな動きと熱安定性を兼ね備えた分子スイッチによる光駆動アクチュエーターの開発検討

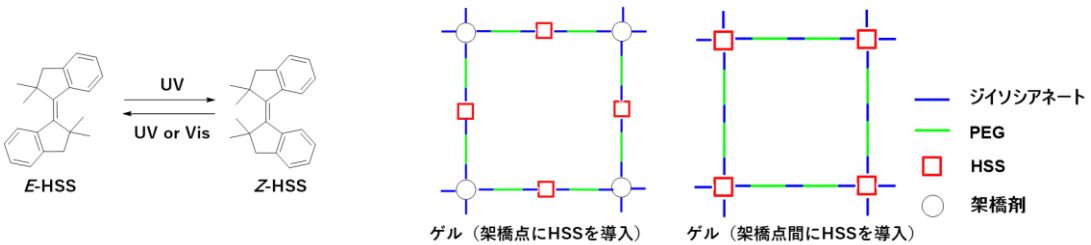
(広島大工[1]・広島大院先進理工[2]・JST さきがけ[3]) ○辻井 雄大[1]・今任 景一[2,3]・石井 祥[2]・今榮 一郎[2]・大山 陽介[2]

Development of Photoacutuators Based on Molecular Switches that Combine Both Large Movement and High Thermal Stability ([1]*School of Engineering, Hiroshima University*, [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University,* [3]*PRESTO, JST*) ○Yuta Tsujii,[1] Keiichi Imato,[2,3] Akira Ishii,[2] Ichiro Imae,[2] Yousuke Ooyama[2]

Reversibly photoisomerizable molecular switches have been widely used as molecular machines due to the small structures and simple movement. However, previous photoswitches cannot combine both large movement and high thermal stability, limiting their applications particularly in soft materials. Recently, we have found that hindered stiff stilbene (HSS), a new photoswitch, generates the largest movement in existence, shows significantly high thermal stability, and therefore, promises its use in various fields, where previous photoswitches are unavailable. In this study, we incorporated HSS into cross-linked polymer gels and investigated their macroscopic actuation in response to the photoisomerization of HSS. HSS was incorporated as a cross-link or between cross-links in gels by polyaddition of hydroxy groups and isocyanate groups. Photoisomerization of HSS in gels was confirmed by UV-vis spectra, and volume changes of gels upon the photoisomerization were visually evaluated.

Keywords : Gel; Acutuator; Molecular Switch; Molecular Machine

光可逆的に異性化する分子スイッチは小さな構造とシンプルな動きから分子マシンとして広く利用されている。しかし、既存の分子スイッチは大きな動きと高い熱安定性を両立できず、特に高分子材料への応用は限られた。一方、演者らは新たな分子スイッチのヒンダードスティッフスチルベン（HSS）が大きな動きと高い熱安定を示すことを見出した。本研究では HSS を高分子ゲルに導入し、光異性化に伴う変化について調査した。HSS はポリエチレングリコールを主鎖とするゲルの架橋点あるいは架橋点間に水酸基とイソシアネート基の重付加によって導入した。ゲル中の HSS の光異性化は UV-vis 吸収測定から確認し、体積変化を目視にて評価した。



© The Chemical Society of Japan

バイポーラ電気化学により駆動する骨格筋模倣ゲルアクチュエーターの開発

(広島大院先進理工[1]・横浜国大院工[2]・東工大物質[3]・JST さきがけ[4]) ○日野 太一[1]・今任 景一[1,4]・信田 尚毅[2]・稲木 信介[3,4]・今榮 一郎[1]・大山 陽介[1]
Development of Skeletal Muscle-Mimetic Gel Actuators Driven by Bipolar Electrochemistry
([1]*Graduate school of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, [2]*Faculty of Engineering, Yokohama National University,* [3]*School of Material and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [4]*PRESTO, JST*) ○Taichi Hino,[1] Keiichi Imato,[1,4] Naoki Shida,[2] Shinsuke Inagi,[3,4] Ichiro Imae,[1] Yousuke Ooyama[1]

Electrically driven soft actuators have been attracted much attention, particularly in the field of soft robotics, because their actuation can be easily and precisely controlled. However, the shapes and movement of conventional electrically driven soft actuators are limited to thin films and bending and extension, respectively.[1–3] Soft actuators that show extension and contraction in the long axis direction promise unrestricted shapes and flexible movement like skeletal muscle, which is the best soft actuator, but there are no examples. In this study, we aim to develop gel actuators that mimic the structure and function of skeletal muscle by utilizing viologen, which reversibly forms a dimer by redox reactions (Fig. 1), and bipolar electrodes (Fig. 2), which work wirelessly in a dilute electrolyte solution. As a first step, we successfully demonstrated contraction of viologen-containing gels on a bipolar electrode.
Keywords: Bipolar Electrochemistry; Soft Actuator; Gel

電気で駆動するソフトアクチュエーターは、その動作を容易かつ精密に制御できるため、特にソフトロボティクス分野で注目されている。しかし、従来の電気駆動ソフトアクチュエーターの形状と動作は、それぞれ薄膜と屈曲・伸展に限られた。現状の最も優れた電気駆動ソフトアクチュエーターであるヒトの骨格筋のように長軸方向に伸縮できれば、自由な形状や柔軟な動きを再現できるが、その例はない。本研究では、酸化還元反応により可逆的に二量体を形成するビオロゲンを側鎖に有するゲルと、希薄電解質溶液中でワイヤレスに駆動するバイポーラ電極を利用し、骨格筋の構造と機能を模倣したゲルアクチュエータの開発を目指している。その第一段階として、バイポーラ電極上でのビオロゲン含有ゲルの伸縮に成功した。

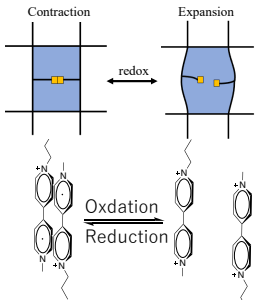


Fig. 1. Illustration of gel contraction and swelling based on formation and dissociation of interactions (viologen dimer).

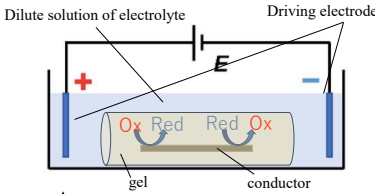


Fig. 2. Illustration of gel actuators driven by bipolar electrochemistry.

1) O. Kim, S. J. Kim, M. J. Park, ***Chem. Commun.***, **2018**, *54*, 4895
2) B. T. White, T. E. Long, ***Macromol. Rapid Commun.***, **2019**, *40*, 1800521.
3) Z. Liu, Y. D. Liu, Q. Shi, Y. Liang, ***J. Mater. Sci.***, **2021**, *56*, 14943–14963.

© The Chemical Society of Japan

酸化還元によってキラリティー反転が可能な動的高分子の合成

（東工大理[1]）○本告 潤之介[1]・福原 学[1]
Synthesis of a Dynamic Helical Polymer Accompanying with Redox-Induced Chirality Inversion ([1]*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Junnosuke Motoori,[1] Gaku Fukuhara[1]

Dynamic polymers have attracted much attention due to their potential application as CPL materials. In this study, we want to further develop a dynamic polymer that shows a chiral inversion in monomer units. The monomer unit composed of an amino acid-cupper complex that can be chirally inverted by redox and of a biphenyl scaffold as a chirality propagation moiety. Thus, we designed an alternating copolymer consisting of the monomer unit and a fluorene derivative. In this presentation, we will report the synthetic results of the novel dynamic polymer.
Keywords: Polymer; Chirality Inversion; Fluorene

動的高分子は新規 CPL 材料などへの応用が可能であることから注目を集めている。これまでの代表的な動的高分子の研究としてポリアセチレンやポリキノキサリン誘導体の例が挙げられる[1)]。

本研究では、新たな動的高分子の構築を目指した。酸化還元によってキラル反転が可能な銅錯体[2)]とキラル伝播部位として軸不斉を生じうるビフェニルからなる単量体ユニット、シグナルリポーター部位であるフルオレン誘導体との交互共重合体（Figure 1）を設計した。1,4-dibromo-2-nitrobenzene を出発原料とし 4,4'-dibromo-2,2'-diiodo-1,1'-biphenyl を合成した[3)]。続いて、得られたビフェニル化合物とキノリン誘導体を鈴木・宮浦反応により連結させた後にアリル位のブロモ化を行い、単量体ユニットの前駆体である 7-(bromomethyl)-2-(4,4'-dibromo-2'-(2-(bromomethyl)quinolin-7-yl)-[1,1'-biphenyl]-2-yl)quinoline の合成を行った。本発表では、動的高分子の合成結果について報告する。

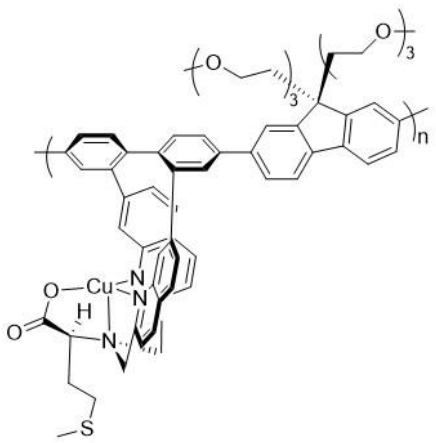


Figure 1. Structure of the dynamic polymer.

1) (a) Yashima, E.; Maeda, K.; Okamoto, Y. *Nature* **1999**, *399*, 449. (b) Nagata, Y.; Yamada, T.; Adachi, T.; Akai, Y.; Yamamoto, T.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10104.

2) Zahn, S.; Canary, J. W. *Science* **2000**, *288*, 1404.

3) Xu, X.; Bai, K.; Ding, J.; Wang, L. *Org. Electron.* **2018**, *59*, 77.

© The Chemical Society of Japan

酵母由来β-グルカン類の分離と機能化

（崇城大 工[1]・ISIT[2]）○稲田 慶后[1]・田丸 俊一[1]・新海 征治[2]

Separation and functionalization of yeast-derived β-1,3-glucans

(*[1]Deapartment of Engineering, Sojo University*, *[2]Institute of Systems, Information Technologies and Nanotechnologies*) ○Keigo Inada,[1] Shun-ichi Tamaru,[1] Seiji Shinkai[2]

By treating yeasts with hypochlorous acid, the polysaccharide β-glucans, which can be expected to apply as a functional 1D polymeric solubilizer, were efficiently separated and purified by simple operations. Furthermore, it was found that the structure and physical properties of the β-glucans could be changed by controlling the conditions of hypochlorous acid treatment. The water-soluble β-glucan obtained by this method had been applied as a polymeric solubilizer toward functional hydrophobic cosmetic materials, such as UV absorbers, antioxidants and so on, into water.

Keywords : Helical structure, polysaccharides, cosmetic materials, carbon nanotubes, supramolecular chemistry

β-1,3-グルカン類は、他の天然または合成らせん性高分子とは大きく異なる特徴を有する天然のらせん性高分子の一つである。β-1,3-グルカン類は、免疫賦活効果を有するだけでなく、可逆的らせん構造形成能を持ち、核酸やカーボンナノチューブ、共役系高分子などと効果的に錯形成することができる。本研究では、天然由来のβ-グルカン類の化粧品・医療材料などへの応用を開拓することを目指して、酵母から分離した、各種β-グルカン類（β-1,3-β-1,6-グルカン類）の物性評価、および可溶化剤として、難水溶性機能性物質との複合化に関する検討を行った。

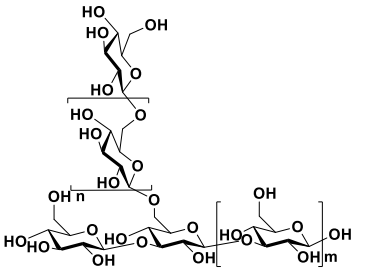


図 1. β-1,3-1,6-グルカンの構造

酵母残渣から化学処理により水溶性の異なるβ-グルカン類を得た。**2,6-ANS** を指標としたＣＤスペクトルより、いずれも三重らせんを形成し、物質包摂能を持つことが確認された。水溶性の高いβ-グルカン類を固体状態で各種紫外線吸収剤を混合し、ボールミルを用いて激しく混合することで、溶媒を使うことなく紫外線吸収剤をβ-グルカンに包接し水溶化することに成功した。包接率はβ-グルカン量に対して 2 ~ 6 wt% 程度であり、より分子量が大きいβ-グルカン類がより多くの紫外線吸収剤を包接する傾向が見られた。さらに、同様な操作はアスタキサンチンなどの疎水性抗酸化剤にも適用可能であり、酵母由来β-グルカン類が疎水性小分子の可溶化剤として有用であることが確認された。さらに、種類の異なる酵母から回収されるβ-グルカン類の疎水性小分子包接能についても評価し、それぞれが異なる分子包接能を示すことが確認された。

[References] Tamaru, S. -I.; et al., *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, *12*, 815; *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2102–2107.

© The Chemical Society of Japan

遊星型ボールミルによるホスト—ゲスト相互作用からなる高分子材料の強靭化・自己修復性・リサイクル特性の発現

(阪大院理[1]・東大生産研[2]・山大院有機[3]・阪大 PRC[4]・阪大 OTRI[5]・阪大産研[6]・阪大高等研[7]) ○朴　峻秀[1]・佐々木　由比[2]・村山　駿介[3]・石澤　朋佳[3]・山口　浩靖[1,4,5]・原田　明[6]・南　豪[2]・松葉　豪[3]・髙島　義徳[1,4,5,7]

Toughening, Self-healing, and Recycling Polymeric Materials through Planetary Ball Milling based on Host-Guest Interactions ([1]*Grad. Sch. of Sci., Osaka Univ.*, [2]*IIS, The Univ. of Tokyo,* [3]*Grad. Sch. of Org. Mater. Eng., Yamagata Univ.*, [4]*PRC., Osaka Univ.*, [5]*OTRI., Osaka Univ.*, [6]*SANKEN., Osaka Univ.*, [7]*IACS., Osaka Univ.*) ○ Junsu Park,[1] Yui Sasaki,[2] Shunsuke Murayama,[3] Tomoka Kokuzawa,[3] Hiroyasu Yamaguchi,[1,4,5] Akira Harada,[6] Tsuyoshi Minami,[2] Go Matsuba,[3] Yoshinori Takashima[1,4,5,7]

Ball milling is a ubiquitous technique in industrial field to fabricate composite materials. We have revealed that planetary ball milling contributes to functionalities of polymeric materials as well as extraordinary mixing degree. A supramolecular cross-link formed by β-cyclodextrin and adamantane enhanced the mechanical properties of the polymeric materials. The reversibility of the cross-link is attributed to the mechanical property. Moreover, functions of the materials, such as self-healing, and recycling also appeared after being mixed by the planetary ball milling. The strong mixing power generated by the planetary motion improved the chain mobility of the polymeric materials, resulting in the diverse functions based on the promoted reversible supramolecular cross-links.

Keywords : Mechanical Toughness; Self-healing Properties; Recycling Properties; Planetary Ball milling; Supramolecular Chemistry

【緒言】ボールミルは強い混合力を用いて材料混合等で産業的に広く使われている技術である。その用途は主に材料の粉砕、または無機物と高分子材料の複合化などである。本研究では遊星型ボールミルによる高分子材料の自己修復性や強靭化等の高機能化を筆頭に、ボールミル技術の新たな展開を提案する。

【結果】アセチル化 β−シクロデキストリン（AcβCD）とアダマンタン（Ad）からなる可逆性架橋とする Poly(ethyl acrylate)を作製した（図 1）。この高分子材料は遊星型ボールミルによって高分子鎖の運動性が向上し、AcβCD と Ad 間の架橋点が組み替えやすくなった。この組み替えやすさにより、強靭性だけでなく自己修復性のような架橋点由来の機能化も達成した[1]（図 2）

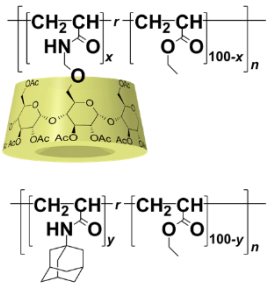


図 1.可逆性架橋点を有する高分子材料の構造式。

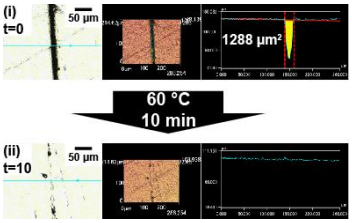


図 2.自己修復性の発現。

【参考文献】

1) J. Park, S. Murayama, M. Osaki, H. Yamaguchi, A. Harada, G. Matsuba, Y. Takashima, *Adv. Mater.,* **2020**, *32*, 2002008.

© The Chemical Society of Japan

ポリオキサゾリンを基盤としたテレケリックスによる各種表面改質

（八戸工業高等専門学校）○畑山 彩華、菊地 康昭、佐藤 久美子
Surface Modifications by Polyoxazoline-based Telechelics (*National Institute of Technology, Hachinohe College*) ○Ayaka Hatayama, Yasuaki Kikuchi, Kumiko Satoh

Poly (2-alkyl-2-oxazoline) is useful for surface modifications because its hydrophilicity and hydrophobicity can be adjusted by alkyl groups. In order to prepare of novel anti1bacterial organic-inorganic composites, we have synthesized hydrophilic PMeOZO telechelics with various triazine thiols at the ends. These were grafted onto the PVC surface, and a film filled with scallop shell powder as hydrophilic filler was prepared. For the purpose of improve the wettability of the surface of the copper plate in the formation of electronic circuits, the same telechelics were filmed on the copper plate by a one-step method. From the results of water contact angle measurement and surface resistivity measurement of each product, the ability of the *N*-alkyl groups of triazine thiol to improve the hydrophilicity of the material surface and suppress the electrostatic charge were examined.
Keywords : Polyoxzazoline; Surface Modification; Biocompatibility; Hydrophilic

ポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）PROZO は、アルキル基により親水性・疎水性が調整可能であるため、各種表面の改質に有用である。本研究では、新規抗菌性有機無機複合体調製のベースへの展開を目的に、末端に各種トリアジンチオールを有する親水性 PMeOZO テレケリックスを合成した。これらを PVC 表面にグラフトさせ、ホタテ貝殻粉末を親水性フィラーとして充填したグラフト共重合体フィルムを調製し、比較検討を行った。また、電子回路形成における銅板表面のぬれ性向上を図り、同テレケリックスを一段階法にて銅板に造膜し、物性評価を行った。各生成物の水接触角測定と表面抵抗率測定の結果より、トリアジンチオールの *N*-アルキル基が及ぼす材料表面の親水性向上と帯電性の抑制能力を検討した。

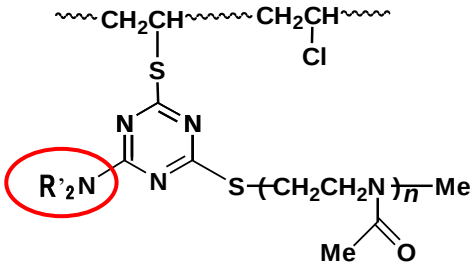


Fig.1. PVC-*g*-PMeOZO,
(*n* = 1; R' = Et, Pr, ^{i}Pr)
(*n* = 4; R' = Pr)

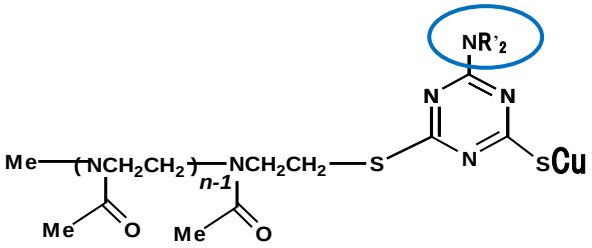


Fig.2. Telechelics filmed on copper plate,
(*n* = 1; R' = Me, Et, Pr)
(*n* = 4; R' = Et)

© The Chemical Society of Japan

[P3-3vn] 22. Resources Utilization Chemistry, Environmental and Green Chemistry

Fri. Mar 25, 2022 4:10 PM - 5:40 PM P3 (Online Meeting)

[P3-3vn-01] Synthesis of Various Calcium Phosphates from Calcium Phytate

○Kazuki Maeda[1], Yoshiki Aoto[1], Satoru Dohshi[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

[P3-3vn-02] Effect of temperature during water exchange of cellulose/ionic liquid-DMSO solution on the physical properties of cellulose hydrogel

○Kodai Kikuchi[1], Seonju Jeong[1], Shuichi Ichihashi[1], Kazuyoshi Kaneko[1], Toshihumi Inoue[2], Hirotaka Ishii[2], Akio Shimizu[1] (1. Soka University, 2. Nichirei Corporation)

[P3-3vn-03] Effect of hydrolysis in direct liquefaction of woody biomass using light oil solvent

○Miono Ishizuka[1], Takuya Ito[1] (1. NIT, Numazu college)

[P3-3vn-04] Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Solid Base Supported Nickel Catalyst

○ryuji mochizuki[1], takuya ito[1] (1. NIT, Numazu College)

[P3-3vn-05] Investigation of gasification characteristics of early- successional *Paulownia*

○Gakuto Muramatsu[1], Takuya Ito[1] (1. NIT, Numazu college)

[P3-3vn-06] Study on Gas Seal Formation in a New Horizontal Rotating Cylinder Gasifier

○noa yamazaki[1], Takuya Ito[1] (1. NIT, Numazu College)

[P3-3vn-07] Synthesis of an anthracene derivatively reduces and recovers gold ions from a mixture of different noble metal ions

○Ryo OKuda[1], Takahito Imai[1], Masahiro Asano[1], KIn-ya Tomizaki[1] (1. Faculty of Advanced Science and Technology Ryukoku University)

[P3-3vn-08] Analysis of Hydrolyzed Bamboo Lignins and Their Applications to Polymer Materials

○Koki Yoshioka[1], Long Phi Nguyen[1], Taro Kinumoto[2], Masaya Moriyama[2] (1. Oita Univ., 2. Oita Univ.)

[P3-3vn-09] Grafting of hydrophobic polymers to cellulose nanofibers derived from bamboo in aqueous dispersion and fabrication of their dried materials

○Ryotaro Takayama[1], Sumika Hirota[2], Taro Kinumoto[2], Masaya Moriyama[2] (1. Oita Univ., 2. Oita Univ.)

[P3-3vn-10] Development of pyrazole-based ligands for the selective extraction of lithium-ion

○Subaru Yamada[1], Mune-aki Sakamoto[1], Syunichi Oshima[1], Yasutada Suzuki[1] (1. Kanazawa Institute of Technology)

[P3-3vn-11] Development of immobilized catalyst for hydrogen storage

○Naoya Onishi[1], Yuichiro Himeda[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

[P3-3vn-13] Fabrication of functional thin films mimicking the surface structure of Tengu Termite wings for collecting water from fog

©The Chemical Society of Japan

○Yuki Hashimoto[1], Ryo Nishimura[4], Yohei Hattori[1], Satoshi Yokojima[2], Shinichiro Nakamura[3], Kingo Uchida[1] （1. Ryukoku University, 2. Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences, 3. RIKEN, 4. Rikkyo University）

[P3-3vn-14] Development of fluorescence detection procedure of PET degradation products

○Shumpei Kimura[1], Mikio Ozawa[1], Takeji Takamura[1] （1. Kanagawa Institute of Technology）

[P3-3vn-15] Investigation of Pharmaceuticals in the Ishikari River and Its Tributaries

○Ryo Kariya[1], Ruriko Tahara[1] （1. Research Institute of Energy, Environment and Geology, Hokkaido Research Organization）

[P3-3vn-16] Mechanism of reduction for 2-chlorobiphenyl by using nano-sized metallic calcium

○Yusaku Imasaka[1], Mitoma Yoshiharu[1] （1. Prefectural University of Hiroshima）

[P3-3vn-17] Reduction of p-nitrophenol over Ni catalysts supported on single-walled carbon nanotubes with high specific surface area

○Naoyuki Matsumoto[1], Naoki Toyama[2,3], Hiroe Kimura[3], Shinnosuke Kamei[2], Don N. Futaba[1], Norifumi Terui[3], Shigeki Furukawa[2] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Nihon University, 3. National Institute of Technology, Ichinoseki College）

[P3-3vn-18] Reaction of Monosodium Glutamate in Water using a Closed Vessel Reactor

○Nozomi Sato[1], Hirofumi Nakano[1] （1. Aichi University of Education）

[P3-3vn-19] Catalyst-Free Oxidation of Alcohols with Ozone Fine Bubble

○Takuya Kurahashi[1], Yuka Nakao[1] （1. University of Nagasaki）

[P3-3vn-20] Feasibility study of hydrothermal oxidative degradation of organic pollutants using Cu/Ni bimetallic catalysts

○Ishibashi Yuzuka[1], Kometani Noritugu[1] （1. Osaka City University）

[P3-3vn-21] Catalyst-free conversion of 2,5-bis(hydroxymethyl) furan into cyclopentenone derivatives in water

○Hirotaka Nakatsuji[1], Takaaki kamishima[1], Toshiyuki Nonaka[1], Yoshitaka Koseki[2], Hitoshi Kasai[2] （1. Genesis Research Institute, Incorporated, 2. The Univ. of Tohoku）

[P3-3vn-22] Effect of adsorbents on the photocatalytic degradation of organic matters in water

○Hiyori Takeuchi[1], Kazuki Hirano[1], Yoshiumi Kohno[1], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1] （1. Shizuoka University）

[P3-3vn-23] Basic research for recycling carbon fiber recovered from CFRP

○Kazuya Yamamoto[1], Yuma Kawamura[1], Saya Isaki[1], Yasuhisa Nagata[1] （1. National Institute of Technology, Kitakyushu College）

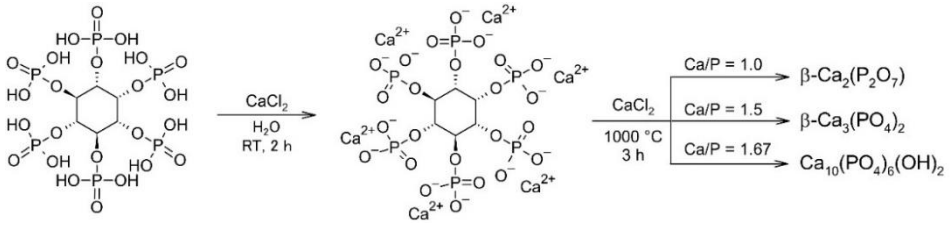
©The Chemical Society of Japan

フィチン酸カルシウムを原料とした各種リン酸カルシウムの合成

（大阪技術研）○前田 和紀・青戸 義希・道志 智
Synthesis of Various Calcium Phosphates from Calcium Phytate (Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Kazuki Maeda, Yoshiki Aoto, Satoru Dohshi.

Calcium phosphates have been used in a variety of applications such as biomaterials, catalyst supports, and fluorescent materials. Hence, sustainable synthesis methods of calcium phosphates have been developed with natural calcium sources such as shells and eggshells. However, natural phosphorus sources were rarely used for the synthesis of calcium phosphates. In this study, phytic acid contained in plants was used as a biomass-phosphorus source, and the synthesis conditions of calcium phosphate using phytic acid were investigated. Calcium phytate was synthesized by the reaction of phytic acid with calcium chloride ($CaCl_2$). Calcium phytate was characterized by X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Moreover, calcium phytate was mixed with $CaCl_2$ to adjust the Ca/P ratio, and the mixture was calcinated for 3 h in air conditions to synthesize calcium phosphates. When the Ca/P ratio was adjusted to 1.0, 1.5, and 1.67, the XRD patterns of the products were consistent with β-calcium pyrophosphate, β-tricalcium phosphate, and hydroxyapatite, respectively, indicating that the Ca/P ratio of the reaction mixture affected the products.
Keywords : Biomass; Phytic acid; Calcium phosphates

リン酸カルシウムは生体材料、触媒担体、蛍光材料など様々な用途で用いられている。そのため、天然物原料を用いた持続可能なリン酸カルシウムの合成法が検討されてきた。しかし、これまでの合成例は、貝殻などをカルシウム原料として用いたものが多く、天然物由来のリン資源を活用した例は非常に少ない。そこで本研究では、植物に含まれるフィチン酸をバイオマス由来のリン資源として活用したリン酸カルシウムの合成ルートについて検討した。まず、フィチン酸と $CaCl_2$ を水溶液中で反応させてフィチン酸カルシウムを合成し、リン酸カルシウムの合成原料として用いた。フィチン酸カルシウムは XRD、ICP-AES, FE-SEM によってキャラクタリゼーションを行った。次に、Ca/P 比を調整するためにフィチン酸カルシウムと $CaCl_2$ を物理混合した後、空気中で 1000 ℃、3 時間焼成し、リン酸カルシウムを合成した。Ca/P 比を 1.0、1.5、1.67 に調整した場合、生成物の XRD パターンはそれぞれ、β-ピロリン酸カルシウム、β-リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイトと一致した。この結果より、Ca/P 比を調整することにより、様々なリン酸カルシウムを合成可能であることが明らかとなった。



© The Chemical Society of Japan

セルロース/イオン液体-DMSO 溶液の水置換時の温度がセルロースハイドロゲルの物性に与える影響

（創価大[1]・ニチレイ[2]）○菊池 廣大[1]・鄭 宣珠[1]・市橋 秀一[1]・金子 和義[1]・井上 敏文[2]・石井 寛崇[2]・清水 昭夫[1]

Effect of temperature during water exchange of cellulose/ionic liquid-DMSO solution on the physical properties of cellulose hydrogels

(*[1]Soka University, [2]Nichirei corporation*)
○Kodai Kikuchi, [1]Jeong Seonju,[1] Syuishi Ichihashi, [1] Kazuyoshi Kaneko, [1]
Toshihumi Inoue, [2] Hirotaka Ishii, [2] Akio Shimizu[1]

Cellulose hydrogels (CHGs) are expected to be used as drug delivery systems [1], contact lenses [2], and a high absorbent of toxic substances such as heavy metals [3]. CHGs can be obtained by dissolving cellulose in a solvent and replacing this solvent with water (water exchange). It is known that the temperature during water exchange affects the physical properties of CHGs [4]. In this study, by using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([BMIm][OAc]) as a solvent and Dimethyl sulfoxide (DMSO) as a co-solvent and systematically changing the temperature during water exchange, the mechanical strength, water content, crystallinity, and volume of the CHGs changed sigmoidally with an inflection point around 36 °C. In addition, the effect of the CHGs' microstructure will be reported in the presentation.

Keywords: Cellulose Hydrogel; Physical Properties of gel; Temperature Dependence; Ionic Liquid

セルロースハイドロゲル（CHG）はドラッグデリバリーシステム[1]やコンタクトレンズ[2]、重金属など有害物質の高吸収体としての利用が期待されている[3]。CHG はセルロースを溶剤に溶解し、この溶剤を水と置換（水置換）することで得られる。そしてこの水置換時の温度はゲル物性に影響を与えることが知られている[4]。そこで本研究では溶剤としてイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([BMIm][OAc])、共溶媒として Dimethyl sulfoxide（DMSO）を用いて、水置換時の温度を系統的に変えることでゲルの機械強度、含水率、結晶化度、体積は 36 ℃付近を変曲点としてシグモイダルに変化することを明らかにした。さらに発表では微細構造などのゲル物性にどのような影響を与えるかあわせて報告する予定である。

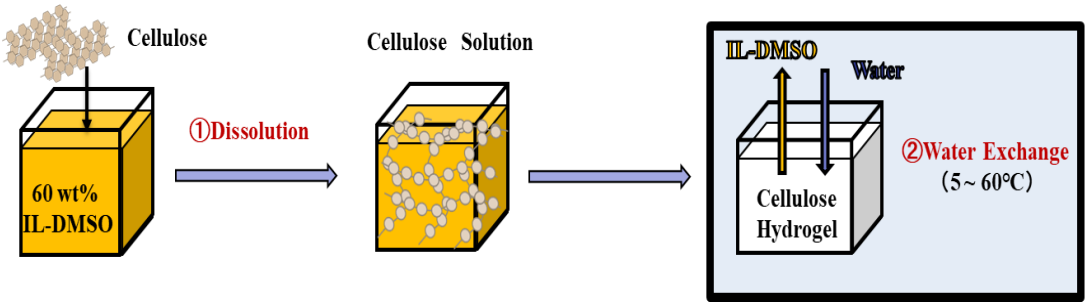


Fig. Manufacturing process diagram of CHGs

1) Li J, Mooney DJ. *Nat. Rev. Mater,* 1, 16071 (2016). 2) Karlgard CC, Wong NS, Jones LW, Moresoli C. *Int. J. Pharm*. 257,141-51 (2003). 3) Basak S, Nanda J, Banerjee A. *J. Mater. Chem*, 22,11658 (2012). 4) Peng, H., Wang, S., Xu, H., Dai, G. *J. Appl. Polym*, 135, 45488 (2018).

© The Chemical Society of Japan

軽油溶媒を用いた木質バイオマスの直接液化における加水分解効果

（沼津高専[1]）○石塚 美音野[1]・伊藤 拓哉[1]
Effect of hydrolysis in direct liquefaction of woody biomass using light oil solvent ([1]*National Institute of Technology, Numazu College*) ○Miono Ishizuka,[1] Takuya Ito[1]

The depletion of fossil resources has become a global problem. Therefore, the use of woody biomass attracting attention. The liquefaction of woody biomass under light oil, the homogeneous liquefied oil is obtained due to the low polarity of the liquefied oil. However, the problems are the liquefaction rate is low. Therefore, the authors considered that the method to improve the liquefaction rate by using a light oil solvent added with water and promoting the decomposition of woody biomass by the hydrolysis effect. The present results showed that a higher liquefaction rate was obtained with water than that without it.
Keywords : Direct Liquefaction, Hydrolysis, Solvent Polarity, Woody Biomass, Liquefied Oil

化石燃料の枯渇が危惧される中，木質バイオマスの利用が進められている．木質バイオマスはアルカリ水溶液溶媒下で液化すると，木質バイオマスの加水分解が生起するため，高収率で液化油を得ることができる[1)]．しかし，アルカリ水溶液溶媒下で得られた液化油は極性が高いため，燃料として使用する際，軽油と混合できないことが問題である．一方，軽油溶媒下で液化すると，木質バイオマス分解物が軽油分解物と化合し軽油に似た構造となるため，液化油は軽油と均一に混合した状態で得られることが報告されている．しかし，液化油収率が低いことが問題である[2)]．そこで著者らは，軽油溶媒にアルカリ水溶液を添加した混合溶媒下での液化について検討した．その結果，軽油溶媒にアルカリ水溶液を添加すると液化率が向上することが判明した．

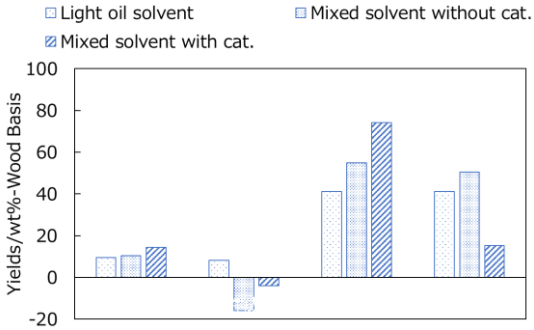


Fig. Effect of addition of water on product yields

1) “Direct Liquefaction of Woody Biomass”, Tomoko, O.; Shinya, Y.; Tomoaki, M.; Yutaka, D., The Chemical Society of Japan, 5, 442-452(1992)
2) “Production of Diesel Oil Mixed Fuel by Direct Liquefaction of Woody Biomass Using Diesel Oil as a Solvent”, Yusuke, K.; Kentarou, M.; Takuya, I.; Katsumi, H., J. Jpn. Inst. Energy, 93, 1000-1004(2014)

© The Chemical Society of Japan

ニッケル担持固体塩基触媒を用いた廃食用油由来バイオディーゼル燃料製造

(沼津高専 [1])○望月隆志 [1]・伊藤拓哉 [1]

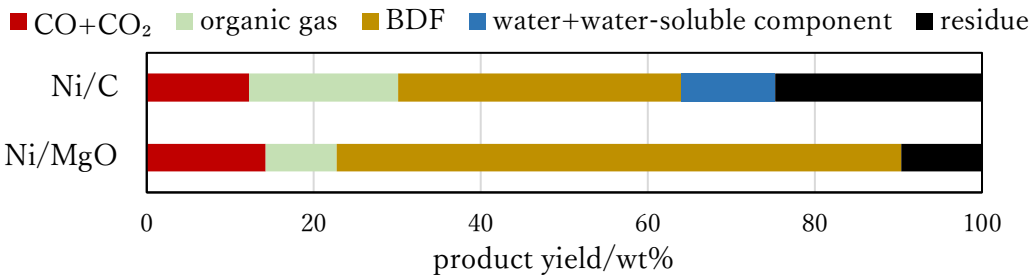
Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Solid Base Supported Nickel Catalyst

([1]*National Institute of Technology, Numazu College*) ○Ryuji Mochizuki,[1] Takuya Ito[1]

When waste cooking oil is used as a feedstock for biodiesel, the problem is that the free fatty acids produced by the degradation of fats and oils in the conventional transesterification method cause loss of alkaline catalyst. Furthermore, if the waste cooking oil used as a feedstock contains the animal fats, it's the low temperature properties are poor. On the other hand, biodiesel derived from vegetable oils is also a problem because it contains a large amount of unsaturated fatty acid chains, which results in poor storage stability. Therefore, we focused on the decarboxylation method to obtain hydrocarbons by decarboxylating ester bonds of fats and oils. The hydrocarbon has a lower melting point and better storage stability compared to biodiesel obtained by conventional methods. We have studied nickel-supported activated carbon as a catalyst for decarboxylation, however the problem is that it produces a lot of the residue. In this study, we considered using a solid base support to selectively react with the carboxy groups and suppress the formation of residue. As a result, it was confirmed that the formation of residue was suppressed and the biodiesel yield was improved.

Keywords: biodiesel; decarboxylating; clog point; waste cooking oil; solid base supported nickel

廃食用油をバイオディーゼル燃料(BDF)の原料とすると、従来のエステル交換法では油脂の劣化により生成する遊離脂肪酸がアルカリ触媒を損失させることが問題である。さらに、原料となる廃食用油に動物油脂が含まれていると低温物性が悪く、一方で植物油脂由来の BDF も不飽和脂肪酸鎖を多く含むため貯蔵安定性が悪いことも問題である。そこで、油脂を脱炭酸することで炭化水素を得る脱炭酸法に注目した。炭化水素は従来法で得られる BDF と比較して融点が低く、貯蔵安定性も良い。著者らはこれまでに脱炭酸法の触媒としてニッケル担持活性炭について検討してきたが、残渣が多く生成することが問題である。本研究では、担体を固体塩基とすることでカルボキシ基を選択的に反応させて残渣の生成を抑制することを考えた。その結果、残渣の生成が抑制されると共に BDF 収率の向上も確認された。



© The Chemical Society of Japan

・早生桐のガス化特性の検討

（沼津高専[1]）○村松 鶴斗[1]・伊藤 拓哉[1]

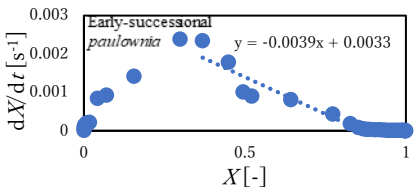
Investigation of Gasification Characteristics of Early-Successional *Paulownia*（[1]*National Institute of Technology, Numazu College*）○Gakuto Muramatsu[1], Takuya Ito[1]

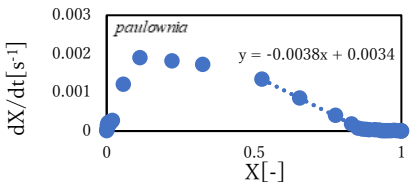
Currently, biomass is attracting attention as a fossil alternative fuel. While, biomass gasification is characterized by its high versatility. From the perspective of energy security, there is an urgent need to develop means of energy production in Japan. Early successional *Paulownia* can reach 15 m in 6 to 7 years, and their high land utilization rate has attracted attention as a means of energy production in Japan, where arable land is scarce. The purpose of this study was to investigate the characteristics of gasification of early-successional *Paulownia*. Early-successional *Paulownia*, *Paulownia*, *Eucalyptus*, Japanese cedar, and bamboo were pyrolyzed, followed by steam gasification, and the product gases were analyzed by GC. The gasification rate was calculated from the production rates of CO and CO_2, and the gasification rate curve was obtained. As a result, the gasification rate constants of *Paulownia* and early-successional *Paulownia* were almost the same, however it was suggested that the gasification characteristics were different.

Keywords：Early-successional paulownia, biomass gasification, , Energy production , Gasification rate, steam gasification

現在化石代替燃料としてバイオマスが注目されている．中でもバイオマスのガス化は汎用性が高いことが特長である．エネルギーセキュリティの観点から日本国内でのエネルギー生産手段の開発が急務である．早生桐は 6〜7 年で 15 m となるほど成長速度が速く，土地利用率が高いため耕地面積の狭い日本国内でのエネルギー生産手段として注目されている．そこで，本研究では早生桐のガス化の特性の検討を行った．

早生桐，桐，ユーカリ，スギ，タケを 900℃で 30 分間乾留した後に水蒸気ガス化を行い，生成ガスを適当な間隔でサンプリングし，GC-FID，TCD にて分析した．ガス化反応速度を一酸化炭素と二酸化炭素の生成速度から算出し，転化率に対してプロットしてガス化速度曲線を得た．その結果，桐と早生桐ではガス化速度定数はほぼ同程度であったが，ガス化特性は異なることが示唆された．





© The Chemical Society of Japan

新規水平回転円筒ガス化炉のガスシール形成条件に関する検討

（沼津高専[1]）○山﨑乃亜[1]・伊藤拓哉[1]
Study on Gas Seal Formation in a New Horizontal Rotating Cylinder Gasifier (*[1]National Institute of Technology, Numazu College*) ○Noa Yamazaki,[1] Takuya Ito,[1]

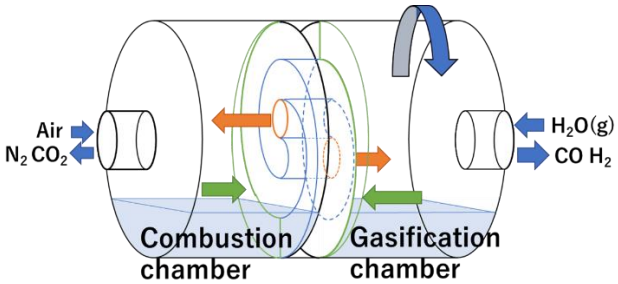
While the gasification of biomass is attracting attention, we have devised a new horizontal rotary kiln with a spiral transport mechanism as an air blown gasifier that can be operated in a small size and can produce medium to high calorific value gas. The feature of this kiln is that the furnace is divided into two chambers, a gasification and a combustion chamber, by the transport mechanism with spiral channels. When the kiln is rotated horizontally, heat is transferred back and forth between the two chambers through the transport mechanism by the heat carrier particles, however gas does not mix between the two chambers (gas seal) due to the heat carrier particles filled in the transport mechanism. In this study, the design conditions of the transport mechanism that can reliably form a gas seal was investigated using a cold model that is easy to create.

It was found that in order to reliably form a gas seal, the width of the flow channel must be constant, the particles must be sufficiently filled, and the particle layer to be used as a seal must be at least two places at any angle during horizontal rotation.

Keywords : Air-blown gasification; Rotary kiln; Spiral transport mechanism; Cold model; Pressure drop

バイオマスのガス化が注目される中、当研究室では小型で運用可能かつ、中～高発熱量の生成ガスが得られる部分燃焼ガス化炉として渦巻状移動機構を内部に有する新規水平回転円筒炉を考案した。このガス化炉は、渦巻状の流路を有する移動機構によって炉内がガス化室と燃焼室の二室に分けられているのが特徴である。この炉に熱媒体粒子とバイオマスを投入し，水平回転させると、熱は熱媒体粒子によって移動機構を介して両室を行き来するが，ガスは移動機構に充填された熱媒体粒子によって両室間で混合しない（ガスシール）構造となっている。本研究では作成が容易なコールドモデルを用いて、確実にガスシールが形成される移動機構の設計条件を検討した。これにより、空気で希釈されることなく部分燃焼ガス化が可能となる。

ガスシールを確実に形成するためには、流路の幅を一定にすること，粒子が十分に充填され，シールとして利用する粒子層が、水平回転中どの角度でも二か所以上必要であることが判明した。



© The Chemical Society of Japan

貴金属イオン混合溶液から金イオンを選択的に還元回収するアントラセン誘導体の合成

(龍谷大先端理工) ○奥田 龍[1]・今井 崇人[1]・浅野 昌弘[2]・富﨑 欣也[1]

Synthesis of an anthracene derivative that selectively reduces and recovers gold ions from a mixture of different noble metal ions ([1]*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*, [2]*Ecology and Environmental Engineering Course, Ryukoku University*) ○Ryo OKUDA[1], Masahiro ASANO[2], Takahito IMAI[1], Kin-ya TOMIZAKI[1]

Noble metals are widely used industrially because of their chemical stability, excellent electrical conductivity, and catalytic activity. However, from the viewpoint of low-scale productivity and environmental conservation, the importance of recovering noble metals from secondary resources such as electronic waste and industrial liquid waste is increasing. In our laboratory, the L-2-anthrylalanine-containig peptide (RU065: Ac-A-I-A-K-A-2Ant-K-I-A-NH_2) which selectively reduced gold ions and recovered metallic gold from a mixture of $HAuCl_4$ and H_2PtCl_6 was synthesized. We also downsized the structure of RU065 for industrial use and found that the peptide ($RU065_{4-8}$: Ac-K-A-2Ant-K-I-NH_2) showed gold recovery activity at the same level as the RU065. From these results, it was found that the selective reduction and recovery of gold requires positively-charged lysine side chains for incorporating $AuCl_4^-$ and an anthracene moiety for electron donation. However, since amino acids are generally expensive, for industrialization, we designed and synthesized a non-peptidyl anthracene derivative with a simple chemical structure based on the chemical structure of $RU065_{4-8}$, and examined selectivity in gold recovery.

Keyword: Gold recovery; Anthracene

貴金属は化学的安定、電気伝導性に優れ、触媒能を有することから工業的に広く用いられている。しかし、低生産性と環境保全の観点から、廃電子部品や工業廃液などの二次資源からの貴金属回収の重要性が高まっている。当研究室では、$HAuCl_4$ と H_2PtCl_6 の希薄混合水溶液中から金イオンを選択的に還元回収する L-2-アントリルアラニンを含有するペプチド (RU065: Ac-A-I-A-K-A-2Ant-K-I-A-NH_2) を獲得した [1)]。また、産業応用を指向して、RU065 の構造を最小化させたところ、ペプチド ($RU065_{4-8}$: Ac-K-A-2Ant-K-I-NH_2) が RU065 と同等の機能を示した [2)]。このことから、金の還元回収には $AuCl_4^-$ を取り込むためのリシン残基由来のカチオン性と電子供与のためのアントラセン環が必要なことが分かった。しかし、アミノ酸は高価であるため、本研究では、更なるを低コスト化を指向し、$RU065_{4-8}$ の構造を基に、単純な構造をもつ非ペプチド性のアントラセン誘導体を化学合成し、金選択的回収機能の評価を行った。

1) Tomizaki et al. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21, 5064.
2) Tomizaki et al. *Processes* **2021**, 9, 2010.

© The Chemical Society of Japan

竹由来リグニン分解生成物の分析と高分子材料化の試み

（大分大院工[1]・大分大理工[2]）◯吉岡 孝樹[1]・グェン フィーロン[1]・衣本 太郎[2]・守山 雅也[2]

Analysis of Hydrolyzed Bamboo Lignins and Their Applications to Polymer Materials

([1]*Graduate School of Engineering, Oita University,* [2]*Fuculty of Science and Technology, Oita University*) ◯Koki Yoshioka,[1] Long Phi Nguyen,[1] Taro Kinumoto,[2] Masaya Moriyama[2]

Lignin contained in plants is natural polymer compounds including aromatic structures. The natural lignin is expected to be utilized for realization of carbon neutrality society. However, lignin is mostly used as biomass fuel, and there are only a few the use as a functional material. In this study, to utilize the lignin for material construction, hydrolyzed lignin components have been extracted from bamboo and examined their molecular structures. The components of the extracted bamboo lignins were characterized by IR and ^{1}H-NMR spectroscopies, and the amount of hydroxyl and carboxyl groups contained in the structures is estimated by chemical modification methods. In addition, we tried to prepare polymer materials such as polyurethanes containing the extracted bamboo lignins. As a result, hydrolyzed bamboo lignin fractions were found to contain free *p*-coumaric acid. Furthermore, aliphatic and aromatic hydroxyl, and carboxyl groups in the fractions were estimated to be 3.3 and 3.8 mmol/g, and 1.6 mmol/g, respectively. Polyesters were obtained by polymerization of the lignin fractions or copolymerization of the lignins with sebacic acid. Polyurethanes were synthesized by the reaction of the lignin fractions and hexamethylene diisocyanate.

Keywords; Lignin; Bamboo; Hydroxyl group; Carboxyl group; Polyurethane

植物に含まれるリグニンは芳香環を多く有する天然高分子化合物であり，脱炭素社会に向けてその有効利用が期待されている。しかし，リグニンはバイオマス燃料としての利用がほとんどであり，機能材料としての利用例は少ない。本研究では，大分県でも非常に多く存在する竹から抽出した加水分解リグニンを分画し，IR，^{1}H-NMR スペクトル測定等で分析するとともにその構造内に含まれる脂肪族および芳香族 OH 基，COOH 基の量を見積もった。また，竹由来リグニン分解生成物を原料としたポリエステル，ポリウレタンのポリマー材料の合成を試みた。

分析の結果，竹由来リグニン分解生成物には遊離した *p*-クマル酸が含まれることがわかった（図 1）。また分画した竹由来リグニン分解生成物には最大で脂肪族 OH 基が 3.3 mmol/g，芳香族 OH 基が 3.8 mmol/g，COOH 基が 1.6 mmol/g 含まれていた。ポリエステルはリグニン分解生成物のみで重合，またはセバシン酸との共重合，ポリウレタンはリグニン分解生成物とヘキサメチレンジイソシアネートを用いて合成した。

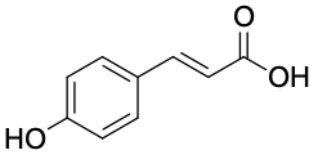


図 1. *p*-クマル酸の構造式

© The Chemical Society of Japan

竹由来セルロースナノファイバーの水分散液中での疎水性ポリマーのグラフト化と乾燥体の作製

(大分大学大学院工学研究科 [1]・大分大学理工学部 [2])○高山遼太郎 [1]・廣田純香 [2]・衣本太郎 [2]・守山雅也 [2]

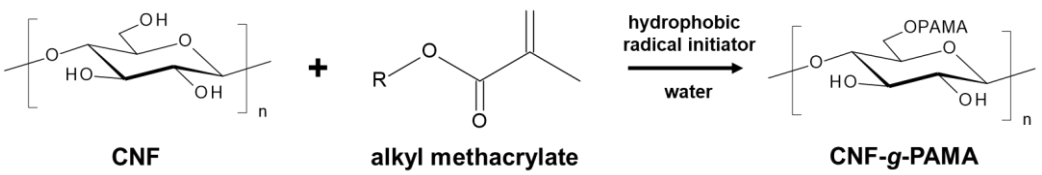
Grafting of Hydrophobic Polymers to Cellulose Nanofibers Derived from Bamboo in Aqueous Dispersion and Fabrication of Their Dried Materials

([1]*Graduate School of Engineering ,Oita University*, [2]*Faculty of Science and Technology ,Oita University*) ○ Ryotaro Takayama,[1] Sumika Hirota,[2] Taro Kinumoto,[2] Masaya Moriyama[2]

Cellulose nanofibers (CNFs) are expected to be used as reinforcing materials for synthetic resins because of its light weight and high strength. On the other hand, CNFs are prepared as aqueous dispersion due to its hydrophilic property. Therefore, hydrophobic modification of CNFs is necessary for the addition of CNF to the resin materials. For the chemical modification of CNFs, the reaction is generally carried out in an organic solvent after solvent displacement. However, the increase in preparing process and induction of CNF aggregation are problems in the modification. In this study, we have employed facile experimental procedures using a hydrophobic radical initiator in water media for the grafting of hydrophobic polymers on the bamboo derived CNFs. As the results, the bamboo CNFs partially grafted with alkyl methacrylate could be readily obtained. In addition, we could prepare freeze-dried CNF materials, in which the nanofiber aggregation was prevented, and examined their dispersibility to water and organic solvents.

Keyword : Cellulose Nanofiber; Bamboo; Grafting; Hydrophobic Modification; Dried Material

セルロースナノファイバー（CNF）は軽量かつ高強度なため、合成樹脂等の補強材としての活用が期待されている。一方で，CNF は親水性であるものの水にも溶解せず，通常水分散液として調製される。そのため汎用樹脂への添加には疎水変性が必要となる。しかし，一般的には水媒体を有機溶媒に置換して疎水化反応を行うため，工程の増加や CNF の凝集等が課題となる。本研究では簡便な方法による水中での竹由来 CNF の疎水性ポリマーのグラフト化について検討し，水中で疎水性のラジカル重合開始剤を使用して CNF にアルキルメタクリレートをグラフト化することに成功した（下図）。また、CNF は一度自然乾燥、加熱乾燥させると強く凝集し，溶媒中または樹脂溶液中で分散させることが困難となる。そこで，乾燥時に過度な凝集を抑制した変性および未変性 CNF の凍結乾燥体を作製し，水や有機溶媒への再分散性について検証した。



CNF　　alkyl methacrylate　　CNF-*g*-PAMA

© The Chemical Society of Japan

ピラゾロン誘導体を用いたリチウムイオン選択的抽出材料の開発

（[1]金工大院工・[2]金工大）○山田 昂 [1]・坂本 宗明 [2]・大嶋 俊一 [2]・鈴木 保任 [2]

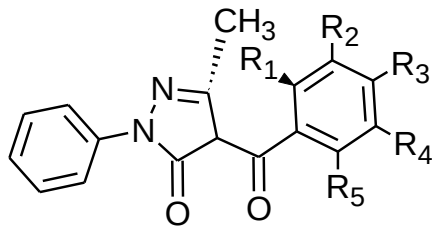
Development of pyrazole-based ligands for the selective extraction of lithium-ion

([1]Graduate School of Engineering, Kanazawa Inst. Tech., [2]Kanazawa Inst. Tech.) ○Subaru Yamada[1], Mune-aki Sakamoto[2], Syunichi Oshima[2], Yasutada Suzuki[2]

4-Benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone has been used as an extractant for lithium. In order to establish an extract-process of lithium ions from an aqueous solution, a series of 4-benzoyl-1-phenyl-5-pyrazolone derivatives with different structures of benzoyl moiety have been prepared as novel ligands. Their ability as ligands for selective extraction of lithium-ion has been evaluated using the solvent extraction method. Trisubstituent derivative shows higher extractability of Li(I) compared to other derivatives. The results suggest that substituent on the benzoyl moiety would affect the extraction ability of lithium-ion.

Keywords：β-diketone; urban mine; rare metal; Alkali metals; metal recovery

リチウムは海水や塩湖かん水から溶媒抽出法による段階的精製により回収されている。これまでに、4-ベンゾイル-3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンがリチウムの抽出剤として報告されているが、金属イオンの選択性は乏しく、実際に水相中のリチウムイオンを抽出・分離するにはさらなる改良が必要とされる[1]。本研究では、溶媒抽出法によるアルカリ金属イオンの選択的抽出に用いる新奇な配位子（Figure 1）として，ベンゾイル部位に異なる数の同一置換基を導入したベンゾイルピラゾロン誘導体 3 種を設計・合成し、溶媒抽出法による水溶液系からのリチウムイオン抽出能評価を行った。合成した誘導体を抽出剤として用いた抽出試験の結果を Figure2 に示す。一置換体、二置換体は 0 から 20 %のリチウムイオン抽出率に留まったが，三置換体は平衡 pH7 より塩基側において 91 から 98 %の抽出率が得られ、ベンゾイル部位に導入した置換基がジケトン部位の構造に影響を与えることを示唆するものであった。



Unsubstituted: $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot R_4 \cdot R_5$ = H
Monosubstituted: $R_1 \cdot R_2 \cdot R_4 \cdot R_5$=H, R_3=Sub
Disubstituted: $R_1 \cdot R_3 \cdot R_5$=H, $R_2 \cdot R_4$= Sub
Trisubstituted: $R_2 \cdot R_4$=H, $R_1 \cdot R_3 \cdot R_5$=Sub

Figure1 Chemical structures of pyrazole-based ligands

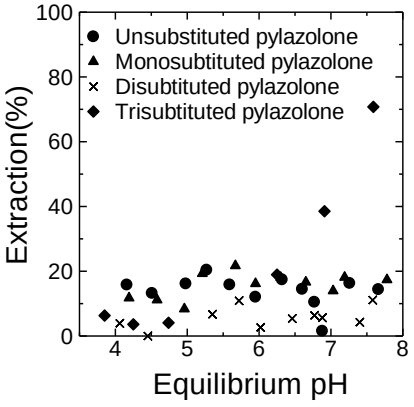


Figure 2 Effect of equilibration pH on percentage extraction of Li(I) ions as a function of equilibrium pH

[1] BROR SKYTTE JENSEN, The Synthesis of 1-Phenyl-3- methyl-4-acyl-pyrazolones-5, Acta Chem. Scand. 13, No.8 pp.1668-1670, (1959).

© The Chemical Society of Japan

ギ酸を用いた水素貯蔵のための固定化触媒開発

（産総研）○尾西 尚弥・姫田 雄一郎
Development of immobilized catalyst for hydrogen storage (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Naoya Onishi, Yuichiro Himeda

In order to solve global warming, it is strongly desired to search for an energy source to replace fossil fuels. Hydrogen is known as clean energy, which produces enormous energy when burned and emits only water. However, since hydrogen gas is light and easy to burn, the issue is how to safely store hydrogen.

Formic acid is a safe chemical because it does not burn in aqueous solutions. Since formic acid can be synthesized from CO_2/H_2, it can be regarded as a hydrogen storage substance. So far, research on extracting hydrogen from formic acid has been carried out, but only expensive rare metals have been used. In this study, we attempted to immobilize an iridium catalyst for hydrogen storage. The iridium catalyst immobilized on SBA-15 was able to generate hydrogen from formic acid, and was able to dehydrogenate high-concentration formic acid 5 times.

Keywords : Formic acid, Hydrogen generation, Immobilized catalyst

地球温暖化を解決するためには、化石燃料に代わるエネルギー源を探すことが強く望まれている. 水素はクリーンエネルギー源として知られているが, 燃えやすいため, 安全に水素を貯蔵する方法が課題となっている．一つの候補として，ギ酸があげられる．ギ酸は比較的安全な化合物であり，また，CO_2/H_2 から合成できるため，水素貯蔵物質と見なすことができる. これまでギ酸から水素を抽出する均一系触媒の研究が行われてきたが [1]，高価なレアメタルが使用されており，実用化には向いてなかった. そこで，本研究では，水素貯蔵用のイリジウム触媒の固定化を試みた.

図 1 に示す通り，SBA-15 に固定化されたイリジウム触媒を調整した．配位子としては，これまでに高活性であることが判明しているピコリンアミドを選択した．調整した固定化イリジウム触媒を用い，水中でギ酸の脱水素化を行ったところ（条件: $[HCOOH]_{aq}$ = 4 M, 60 ℃），反応が完結することを確認した．反応後に固定化触媒を回収し, リサイクル反応を行ったところ, 重大な触媒失活も無く反応が完結した（図 1，下部）. また, 本触媒を CO_2/H_2 からのギ酸合成に使用後，ギ酸の脱水素化に使用しても失活は見られなかった.

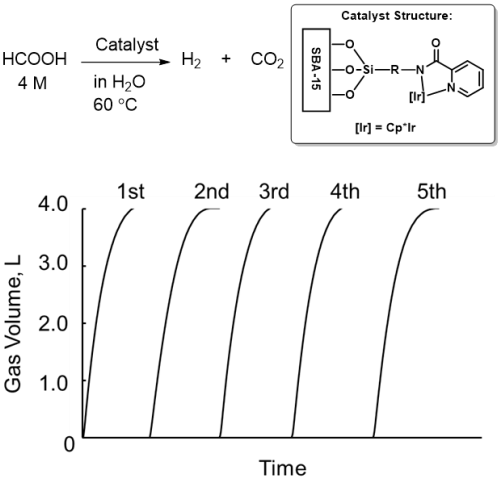


Figure 1. Reaction profiles of catalytic runs in the recycling experiment. Reaction conditions: [HCOOH] = 4 M, T = 60 ℃

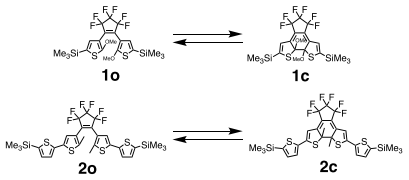
1) M. Beller et al., *Chem. Rev*. **2018**, 118, 372-433.

© The Chemical Society of Japan

テングシロアリの翅の表面構造を模倣した霧から水を集める機能性薄膜の作製

(龍谷大理工[1]・立教大理[2]・東薬大薬[3]・理研[4]) ○橋本 祐希[1]・服部 陽平[1]・西村 涼[2]・横島 智[3]・中村 振一郎[4]・内田 欣吾[1]
Fabrication of functional thin films mimicking the surface structure of Termite wings for collecting water from fog ([1] *Fac. Sci. Tech., Ryukoku Univ.,* [2] *Dept. of Chem., Rikkyo Univ.,* [3] *Sch. Pharm., TUPLS,* [4] *RIKEN*) ○Yuki Hashimoto,[1] Yohei Hattori,[1] Ryo Nishimura,[2] Satoshi Yokojima,[3] Shinichiro Nakamura,[4] Kingo Uchida[1].

The surface structure of termite wing (*Nasutitermes sp.*), which exhibit a dual wettability that repelling raindrops and collecting fogs, was mimicked using microcrystalline films containing a mixture of two diarylethene derivatives **1o** and **2o**.[1)] It transferred onto a versatile low-cost material and investigated whether the double wettability can be reproduced. It was reproduced by making a concave mold with polyvinyl alcohol and the transferring onto polystyrene. The film showed contact angle of 145.2 ± 2.7° with water droplets, indicating water repellency. Using a fog sprayer, we confirmed that fog with a diameter of around 0.1 mm were collected, and large water droplets with a diameter of 0.2 mm or more were repelled (Fig. 1). This was very similar to the surface characteristics of the termite wing.
Keywords: Biomimetics; Termite wing; Structural Transcription; Collecting Fog; Photochromic Diarylethene



雨粒を弾き、霧を集める二重濡れ性を示すテングシロアリの翅の表面構造を二種類のジアリールエテン誘導体 **1o**、**2o** を混合した微結晶膜を用いて模倣した[1)]。この表面構造を汎用的な安価な材料へ転写し、二重濡れ性が再現できるか検討した。**1o**、**2o** の微結晶膜にポリビニルアルコールで雌型をとり、これから再度、ポリスチレンで転写することで、最初の微結晶膜の表面構造を再現した。この膜は、水滴接触角 145.2 ± 2.7° の撥水性を示した。霧吹きで霧を吹きかけると、直径 0.1 mm 前後の霧粒を集め、直径 0.2 mm 以上の大きな水滴は弾くことを確認した (Fig. 1)。これは、テングシロアリの表面のもつ性質に酷似していた。

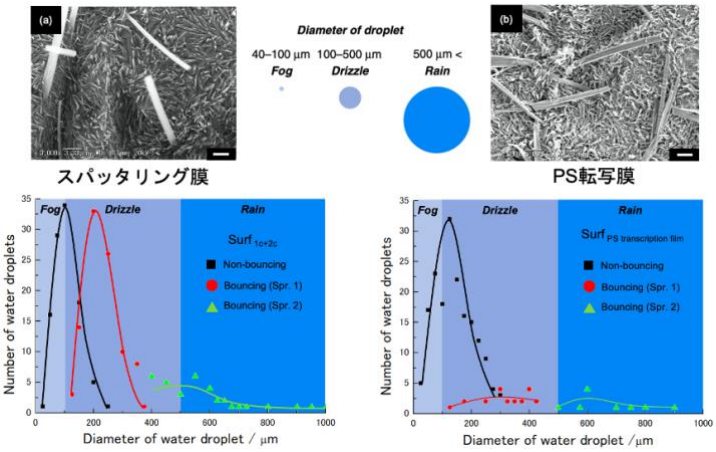


Figure 1. The diameter classification and size distribution of water droplets on polystyrene films. The surface structure of polystyrene films was obtained by transferring from a template of a diarylethene microcrystalline film to mimick termite wing.

1) R. Nishimura, K. Hyodo, H. Mayama, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *Commun. Chem*. **2019**, *2*, Article number 90.

© The Chemical Society of Japan

PET 分解産物の蛍光定量法の開発

（神奈川工科大学）○木村隼平　小澤美樹男　高村岳樹

Development of the fluorescence detection procedure of PET degradation products

(Kanagawa Institute of Technology) ○Shumpei Kimura, Mikio Ozawa, Takeji Takamura

Much attention has been paid to beneficial bacteria that decompose poly (ethylene terephthalate) (PET) in recent years. To rapidly evaluate new PET-degrading bacteria, it is desired to develop a rapid quantification method for PET degradation products generated in a culture solution. Terephthalic acid (TPA) produced by enzymatic degradation of PET is known to be hydroxylated by the Fenton reaction and convert to 2-hydroxyethylterephthalic acid (HOTP). However, it was found that the fluorescence intensity was not stable with this method, and some parameters had to be determined to obtain reproducible results. The fluorescence intensity derived from HOTP was found to decrease with time, and the disappearance of the fluorescence largely depended on the initial concentration of TPA and the reaction time. When the concentrations of TPA and HOTP in the system were measured by HPLC-fluorescence detection, the concentrations of TPA were confirmed to decrease with time, and that of HOTP decreased rapidly after the concentration reached its maximum after a certain period. These results indicated that the fluorescence disappearance of HOTP was due to the reaction proceeding due to the excessive hydrogen peroxide present. Since the disappearance of HOTP was suppressed by adding catalase after a certain period after adding hydrogen peroxide, it may be practical to add a hydrogen peroxide scavenger such as catalase or an OH radical scavenger.

Keywords: PET decomposition, terephthalate detection, 2-Hydroxyethylterephthalic Acid,

近年、poly(ethylene terephthalate)(PET)を分解する有用菌が注目されている。新規の PET 分解菌を迅速に評価する目的で、培養液中に生じる PET 分解産物の迅速な定量方法の開発が望まれる。PET の酵素的分解によって生じる terephthalic acid（TPA）は、フェントン反応により水酸化され 2-hydroxyethylterephthalic acid（HOTP）へと変化することが知られている。HOTP は蛍光性を有するため、培養液をフェントン反応で処理し、蛍光発光強度を測定することにより、系中に存在する分解された TPA の濃度を推定することが可能である。しかしながらこの方法は蛍光強度が安定せず、再現性のある結果を得るにはいくつかのパラメーターを決定する必要があることがわかった。HOTP に由来する蛍光強度は時間とともに減少し、そして、その蛍光の消失は、TPA の初期濃度、反応時間に大きく依存する事がわかった。HOTP が過酸化水素と反応し無蛍光物質となることが推定されたため、HPLC–蛍光検出により系中の TPA と HOTP の濃度を測定した所、TPA は時間経過と共に濃度が減少し、HOTP は一定時間後に濃度が極大となった後に迅速に減少することが確認できた。この事から、HOTP の蛍光消失は、過剰に存在する過酸化水素により反応が進行したことによるものであることが確かめられた。過酸化水素を添加して一定時間後にカタラーゼを添加することにより、HOTP の消失は抑えられたことから、カタラーゼなどの過酸化水素消去剤または OH ラジカルの消去剤等の添加が効果的であることがわかった。現在、詳細な検出条件を検討中である。

© The Chemical Society of Japan

石狩川及びその支川における医薬品の実態調査

（道総研 エネルギー・環境・地質研究所[1]）○仮屋 遼[1]・田原 るり子[1]
Investigation of Pharmaceuticals in the Ishikari River and Its Tributaries ([1]*Research Institute of Energy, Environment and Geology, Hokkaido Research Organization*) ○Ryo Kariya,[1] Ruriko Tahara[1]

Pharmaceuticals are detected in rivers in Japan[1], that reflects growing concern about river ecosystems. We carried out investigation of pharmaceuticals that have been detected in rivers in Japan at around Asahikawa, which is in the middle reaches of the Ishikari River. In the Ishikari River, investigation points were selected in the upstream (Point 1-3) and downstream (Point 4,5) of a sewage treatment plant. In three tributaries flowing through no-sewerage system areas, investigation points were selected in the most downstream bridge (Point 6-8).

At the Point 5 which is in the Ishikari River, clarithromycin (16 ng/L) and sulfamethoxazole (17 ng/L) were detected. In tributaries, at the Point 6 which is in the Ushubetsu River, sulfamethoxazole (96 ng/L) and trimethoprim (41 ng/L) were detected. These three pharmaceuticals have been detected frequently in rivers in Japan[1]. We are considering further investigations in the no-sewerage system area upstream of Point 6.

Keywords : Aquatic Environment; Water Pollution; Pharmaceuticals; the Ishikari River

国内の河川から医薬品の検出が報告され[1]、河川の生態系に対する懸念が高まっている。北海道内の石狩川中流域である旭川周辺で、医薬品を対象に環境実態調査を行った。調査地点は、石狩川では下水処理場の上流 3 地点（①～③）及び下流 2 地点（④, ⑤）とし、下水道未整備地区を流れる 3 つの支川では各々の最下流の橋（⑥～⑧）とした（図 1）。

石狩川では地点⑤にてクラリスロマイシン（16 ng/L）とスルファメトキサゾール（17 ng/L）が、支川では牛朱別川の地点⑥にてスルファメトキサゾール（96 ng/L）とトリメトプリム（41 ng/L）が検出された。これらは、国内の河川で検出頻度の高い医薬品であった[1]。地点⑥の上流の下水道未整備地区では、今後さらなる調査を検討している。

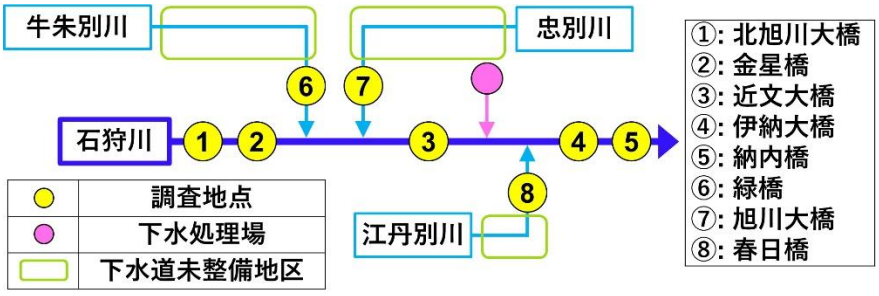


図 1　調査地域の模式図

本研究の一部は（国研）国立環境研究所 II 型実施共同研究「LC-MS/MS による分析を通じた生活由来物質のリスク解明に関する研究」の一環として行われたものです。

[1] 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課, “平成 27 年度版化学物質と環境【詳細版】”, **2016**, pp. 48-94.

© The Chemical Society of Japan

2-クロロビフェニルを用いたナノサイズ化された金属カルシウムによる還元反応の機構解明

（県立広島大学 大学院 [1]）○今坂 祐作[1]・三苫 好治[1]

Mechanism of reduction for 2-chlorobiphenyl by using nano-sized metallic calcium

([1] *Graduate School of Comprehensive Scientific Research*)
○Yusaku Imasaka[1], Yoshiharu Mitoma[1]

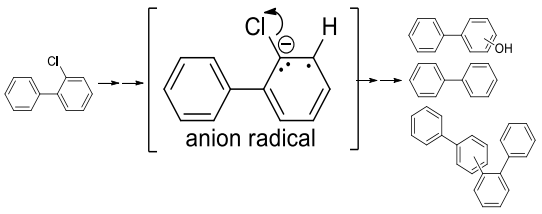
Polychlorinatedbiphenyls (PCBs), which are categorized in persistent organic pollutants, are disposed by appropriate methods under a global rule. However, these pollutants are well known as difficult detoxified ones, because they have a highly thermal and chemical stability in the environment [1].

In our laboratory, a nano-sized metallic calcium (nCa) additive for detoxification of PCBs-contaminated soil by heating at 250 ℃ for 4 hours under Ar conditions was developed. The decomposition efficiency was reached to 99.9% over. Therefore, in this research, 2-chlorobiphenyl was selected as a model compound of PCBs, and detoxification mechanism by nCa was deeply investigated. After the reaction, 2-chlorobiphenyl was completely diminished, and then ca. 29.4%, 21.8%, and 24.4% of biphenyl, cyclohexylbenzene, and quaterphenyl were derived respectively. Furthermore, when a radical scavenger was added to the reaction, decomposition efficiency was decreased by about 75%. Therefore, it is considered that a radical process is related in this reaction (Scheme 1).

Keywords : Environmental chemistry, Poly chlorinated biphenyls, Nano sized materials, Solid phase reaction

ポリクロロビフェニル類（以下、PCBs とする）は残留性有機汚染物質に指定され、国際的枠組みの中で処理が進められているが、熱安定性と耐薬品性の高さから低温度域（350℃以下）での無害化は非常に困難である [1]。そのため、高い処理効率を維持しつつ、より省エネルギー化を達成できる技術の開発が望まれている。

当研究室ではナノサイズ化された金属カルシウム（以下、nCa とする）を PCBs 汚染土壌に添加し、Ar 雰囲気下、250℃で 4 時間加熱することで低温度域かつ、乾式条件下、99.9%以上の PCBs の無害化を達成している（以下、nCa 加熱分解法とする）。本研究では、PCBs のモデル化合物として、2-クロロビフェニル（以下、2-CB とする）を用いて nCa による PCBs 加熱分解法の反応機構の検討を行った。2-CB に対して nCa 加熱分解法を適用すると、原料は検出下限値以下となり、ビフェニルが 29.4%、シクロヘキシルベンゼンが 21.8%、クォーターフェニルが 24.4%生成していることが確認された。さらに、反応時にラジカル捕集剤を添加すると、反応効率は 75.0%低下したことからこの反応にはラジカルが関与していると考えられる(Scheme 1)。



(Scheme 1) nCa 加熱分解法による 2-CB の無害化機構

[1] Jing, R. et al., Remediation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in contaminated soils and sediment: State of knowledge and perspectives. *Front. Environ. Sci*. **2018**, 6, 1–17.

© The Chemical Society of Japan

高比表面積単層カーボンナノチューブ担持 Ni 触媒を用いた *p*-ニトロフェノールの還元反応

（産総研[1]・日大生産工[2]・一関高専[3]）○松本 尚之[1]・外山 直樹[2,3]・木村 寛恵[3]・亀井 真之介[2]・照井 教文[3]・古川 茂樹[2]・Don Futaba[1]
Reduction of *p*-nitrophenol over Ni catalysts supported on single-walled carbon nanotubes with high specific surface area ([1]*CNT-Application Research Center, AIST*, [2]*College of Industrial Technology, Nihon University,* [3]*Division of Chemical Engineering and Biotechnology, National Institute of Technology, Ichinoseki College*) ○Naoyuki Matsumoto,[1] Naoki Toyama,[2,3] Hiroe Kimura,[3] Shinnosuke Kamei,[2] Norifumi Terui,[3] Shigeki Furukawa,[2] Don N. Futaba[1]

Although *p*-nitrophenol is a highly toxic organic pollutant, it can be converted to harmless *p*-aminophenol by using a catalyst. In this study, we prepared supported Ni catalysts based on carbon nanotubes (SG-CNTs) with high specific surface area synthesized by the super-growth method and investigated the effect of the supported Ni catalysts on the reduction of *p*-nitrophenol. We succeeded in depositing the same amount of Ni catalyst on SG-CNTs as the starting Ni amount (15 mass%) on SG-CNTs, which has a complicated shape, with an impregnation method. The specific surface areas of SG-CNTs and graphene were 1144 and 309 m^2/g, respectively, inducing that the Ni catalyst supported on SG-CNTs was more active than that on graphene. From these results, we demonstrated that Ni was highly dispersed and highly active in the SG-CNTs supported catalysts.
Keywords : Carbon nanotubes; Supported Ni catalysts; Specific surface area; p-Nitrophenol; p-Aminophenol

p-ニトロフェノールは、毒性が高い有機汚染物質であるが、触媒を用いることで無害な *p*-アミノフェノールに変換できる。近年では Ni をカーボン系材料に担持させた触媒が高活性を示すことが明らかになっているが、担体の比表面積について着目していなかった。本研究では、スーパーグロース法で合成した高比表面積なカーボンナノチューブ（SG-CNT）を担体とした担持 Ni 触媒を調製し、この担持 Ni 触媒が *p*-ニトロフェノールの還元反応に与える影響を明らかにした。まず、SG-CNT 担体を硝酸 Ni 六水和物溶液中で撹拌・含侵させる簡便な含侵法でチューブが絡み合う複雑な形状の SG-CNT に Ni 仕込み量（15 mass%）と同量の Ni 触媒を SG-CNT に担持することに成功した。さらに、SG-CNT 担持 Ni 触媒および同様に調製したグラフェン担持 Ni 触媒を用いて *p*-ニトロフェノールの還元反応における触媒活性を調査した。*p*-ニトロフェノールの濃度の減少率と反応時間から算出した SG-CNT 担持 Ni 触媒およびグラフェン担持 Ni 触媒の反応速度定数 k は、それぞれ 0.083 min^{-1} および 0.019 min^{-1}（初期）/ 0.062 min^{-1}（16 分以降）であった。SG-CNT およびグラフェンの比表面積は、1144 m^2/g および 309 m^2/g であることから、SG-CNT 担持 Ni 触媒では担持される Ni が高分散して高活性を示すことを示唆した。

1) Naoki Toyama et al., *Nanotechnology* **2022**, *33* 065707.

© The Chemical Society of Japan

グルタミン酸モノナトリウムの密閉合成反応

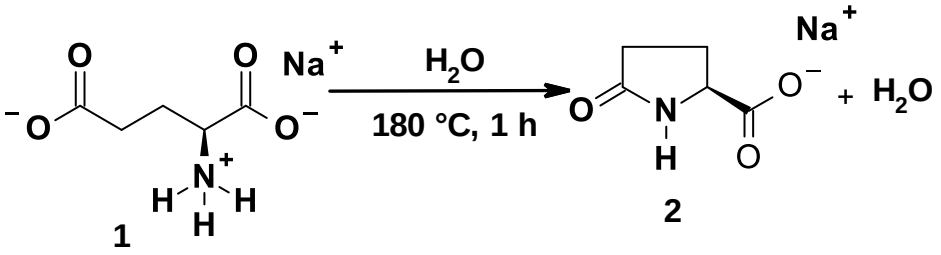
（愛知教育大学[1]）○佐藤 望[1]・中野 博文[1]
Reaction of Monosodium Glutamate in Water using a Closed Vessel Reactor ([1]*Aichi University of Education*) ○Nozomi Sato,[1] Hirofumi Nakano[1]

Monosodium glutamate is the main component of Ajinomoto, is supplied at low cost, and is attracting attention as a starting material for synthetic building blocks. It had been reported that a self-cyclization reaction of monosodium glutamate was occurred by heating in an aqueous solvent at high temperature.[1)]

We had been investigated the synthesis of a surfactant by the reaction of monosodium glutamate (**1**) with olive oil using a closed vessel reactor. By NMR measurement of the reaction mixture, we found that sodium 5-oxopyrrolidine-2-carboxylate (**2**) was formed. Therefore, we investigated the reaction conditions for synthesizing **2** in a laboratory with efficient manner, and the reaction when Ajinomoto was used as a starting material. Furthermore, we report the attempted synthesis using **2** as a starting material.
Keywords: Monosodium Glutamate; Closed Vessel Reactor

グルタミン酸モノナトリウムは、味の素の主成分となっている物質であり、安価に供給され、合成ビルディングブロックの原料として注目されている。グルタミン酸モノナトリウム**(1)**を水溶媒中で、高温で加熱することで自己環化反応が起きることが報告されている。[1)]

我々は、グルタミン酸モノナトリウム**(1)**とオリーブオイルとの反応による界面活性剤の合成を、密閉合成反応装置を用いて検討していたところ、反応混合物の NMR 測定により、5-オキソピリリジン-2-カルボン酸ナトリウム**(2)**が生成していることがわかった。そこで、今回 **2** を実験室的かつ効率的に合成する条件や、味の素を原料とした場合の反応を検討し、さらに **2** を原料とした合成を試みたので報告する。



1) WO2011102395 - METHOD FOR PRODUCING PYRROLIDONECARBOXYLIC ACID OR SALT THEREOF. https://patentimages.storage.googleapis.com/dc/16/a8/25c8876b9817e7/WO2011102395A1.pdf (accessed Sep 10, 2021).

© The Chemical Society of Japan

オゾンファインバブルを用いるアルコール類の無触媒酸化

（長崎県大・看護栄養）○倉橋 拓也、中尾 友香
Catalyst-Free Oxidation of Alcohols with Ozone Fine Bubble (*University of Nagasaki, Siebold*)
○Takuya Kurahashi, Yuka Nakao

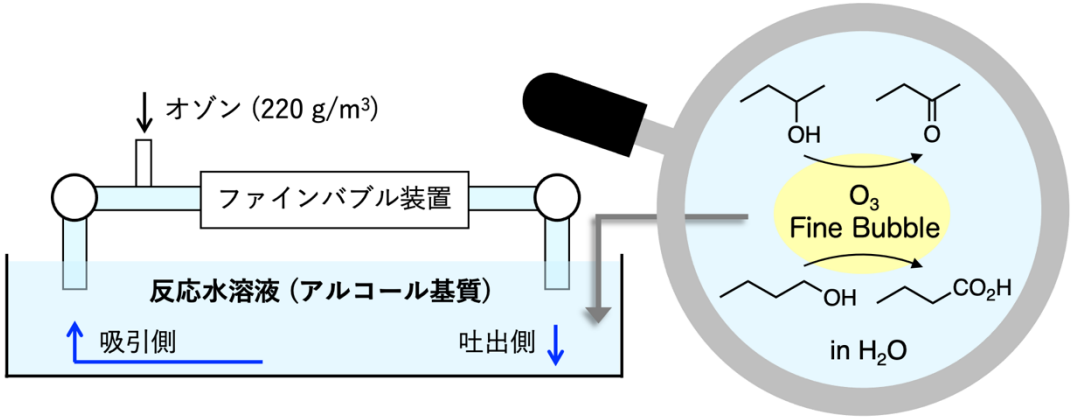
The present study investigated the reaction of ozone fine bubble with water-soluble alcohols, leading to ketones/aldehyde and carboxylic acid. Because of extended lifetime of ozone gas in water because of fine bubble conditions, ozone is utilized almost quantitatively for the reaction of alcohols without any catalyst. To clarify reactive species generated from hydrated ozone, we investigated the selectivity of primary and secondary alcohols.
Keywords : Ozone; Fine Bubble; Alcohol Oxidation; Hydroxyl Radical; Metal Free

オゾンは、フッ素ガスに次ぐ極めて強力な酸化剤として知られている。しかしガス状であることに加えて反応溶媒とも反応する高い酸化力を持つことから、有機化合物の酸化的化学変換への応用は極めて限定的であった。本研究では、（１）水を反応溶媒にすること、（２）オゾンバブルを微細化することで長く溶液中に滞留させることによって、無触媒条件下で高効率的にアルコール類をケトンやカルボン酸に化学変換できることを見出したので報告する。

概略図に示した反応装置を使って 2-ブタノールのオゾン酸化を行ったところ、投入したオゾン量とほぼ同じモル数の 2-ブタノールが消失し高効率にブタノンが生成することがわかった。水溶液中に溶解させたオゾンでは反応進行が認められないことから、オゾンファインバブルが浮上消滅する前に 2-ブタノールとほぼ定量的に反応していると推測される。

全く同じ反応条件で 1-ブタノールとオゾンファインバブルの反応も検討した。２級アルコールの 2-ブタノールと比べると１級アルコールの 1-ブタノールの反応効率はやや低下するものの、最終的に酪酸を生成することがわかった。

水溶液中で生成する反応活性種についての知見を得るために、１級アルコールと２級アルコールの競争反応も行ったのでその結果についても報告する。



© The Chemical Society of Japan

Cu/Ni 二元系触媒を用いた有機汚染物質の水熱酸化分解処理のフィージビリティスタディ

（阪市大工 [1]）○石橋 柚佳・米谷 紀嗣
Feasibility study of hydrothermal oxidative degradation of organic pollutants using Cu/Ni bimetallic catalysts (*Faculty of Engineering, Osaka City University*) ○Yuzuka Ishibashi, Noritugu Kometani

The hydrothermal oxidation process is attracting attention as an environmentally friendly treatment technology for wastewater containing harmful organic substances. Hydrothermal oxidation is a method of oxidizing and decomposing organic substances in a fluid mixture of water and oxidizing agent under high temperature and pressure conditions. In this study, hydrogen peroxide is used as an oxidant. In high temperature and high pressure water, hydrogen peroxide produces hydroxyl radicals having high oxidizing power by thermal decomposition. To accelerate the decomposition reaction, this study also uses a decomposition method in combination with a Fenton-type reaction, using Cu/Ni bimetallic catalysts that was most active in the previous study. Experiments were carried out on the decomposition of cyclic and linear ethers such as 1,4-dioxane, and aromatic compounds such as phenol, which are persistent organic compounds. Fig.1 shows the decomposition rate of each target substance. The degradation rate of the aromatic compounds varied with the substituents, and the degradation rate was lower for the electron-withdrawing groups.
Keywords : Hydrothermal Oxidation; Cu/Ni Catalyst

有機汚染物質を含む排水の無害化技術として、水熱酸化処理が注目されている。水熱酸化処理とは、高温高圧状態で水と酸化剤を加えた混合流体を分解する方法で、本研究では、酸化剤に過酸化水素を用いた。過酸化水素は高温高圧水中では熱分解により、酸化力の高いヒドロキシルラジカルを生成する。また、分解反応を促進するため、Cu/Ni 二元系触媒を用いてフェントン型反応と併用した手法を用いた。

難分解性有機化合物である 1,4-ジオキサンを始めとしたエーテル類、また、フェノールを始めとした芳香族化合物の分解実験を連続式反応管を用いて 200 ℃、10 MPa の条件下で行った。

Fig.1 は各分解対象物質の分解率を示している。芳香族化合物は置換基によって分解率が変化し、電子求引性基のものほど分解率が低いことが分かった。

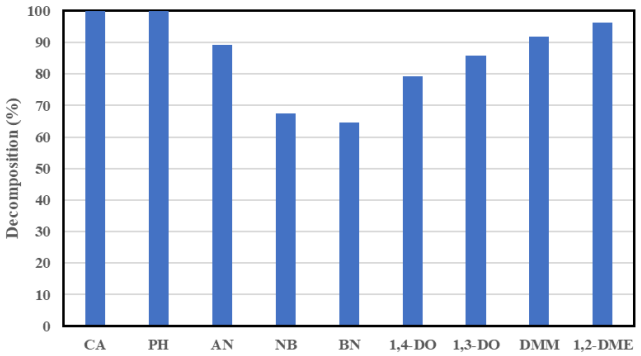


Fig.1 Decomposition rate of catechol(CA), phenol(PH), aniline(AN), nitrobenzene(NB), benzonitrile(BN),1,4-dioxane(1,4-DO), 1,3-dioxolane(1,3-DO), dimethoxymethane (DMM), 1,2-dimethoxyethane(1,2-DME) after treatment at 200 ℃ and 10MPa

© The Chemical Society of Japan

2,5-ビスヒドロキシメチルフランのシクロペンテノン化合物への水中変換

(コンポン研[1]・東北大多元研[2]) ○中辻　博貴[1]・神島　尭明[1]・野中 利之[1]・小関　良卓・笠井　均[2]

Catalyst-free conversion of 2,5-bis (hydroxymethyl) furan into cyclopentenone derivatives in water ([1]*Genesis Research Institute, Incorporated* [2]*Tohoku University*) Hirotaka Nakatsuji, Takaaki Kamishima, Toshiyuki Nonaka, Yoshitaka Koseki, Hitoshi Kasai

Cyclopentenones have a potential for precursor of chemical products such as pharmacologically active compounds. In this study, we developed catalyst free conversion method of 2,5-dihydroxymethyl furan into highly oxidized cyclopentenones in water. The 2,5-dihydroxymethyl furan were easily obtained by reducting 5-hydroxymethyl furfural, which is presentative biomass derived materials. The ratio of the converted cyclopentenones 1 and 2 were controllable by adjusting reaction temperature (100-160°C) and time. The compound 1 were mainly obtained at 100°C with highest yield (54%). On the other hand, the isomerization from compound 1 to 2 were promoted at higher reaction temperature. This method can convert furfural alcohol to cyclopentenones without any additive and adjustment of pH and it would be greener method for production of cyclopentenones.

Keywords : cyclopentenone, furan, Piancatelli reaction

シクロペンテノンは、薬剤や香料など様々な化学製品の中間体として有用である。我々は、過去にデオキシ糖を密閉容器中で加熱することで触媒などの添加物なしに one-pot でシクロペンテノンが得られることを報告した[1]。本研究では、コスト面で優れたバイオマスから得られる代表的な物質の一つである 5-ヒドロキシメチルフルフラールを還元した 2, 5-ビスヒドロキシメチルフランを水と共に 100~160℃条件で反応させることで、触媒などの添加物なくシクロペンテノン化合物が得られることを確認した。100℃の条件では主に化合物 1 が得られ、より高温の反応条件では異性化反応が進行し、140℃で最も高い化合物２の比率が得られた。一方で、それ以上の高温の条件では不溶性の固形物が増加し、全体の収率が低下した。本反応は、従来の水熱反応などに比べて低温低圧化で進行し、環境負荷の少ない手法として期待できる。

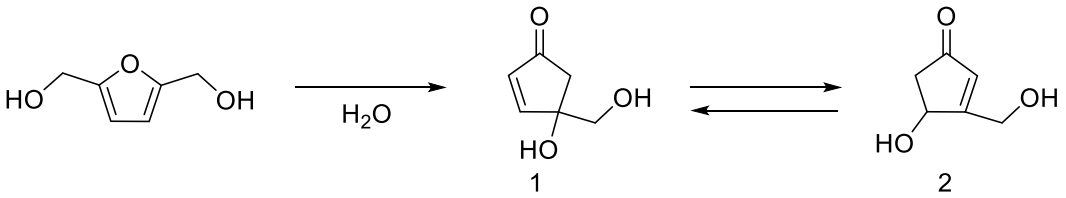


Fig. 1. Schematic illustration of conversion from furfuryl alcohol to cyclopentenone

1) T. Kamishima, T. Nonaka, T. Watanabe, Y. Koseki and H. Kasai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2018, 91, 1691-1696.

© The Chemical Society of Japan

光触媒を用いた水中有機物分解反応に対する吸着剤の添加効果

（静岡大学[1]）○竹内日和[1]・平野一樹[1]・河野芳海[1]・渡部綾[1]・福原長寿[1]

Effect of adsorbents on the photocatalytic degradation of organic matters in water ([1]*Shizuoka University*) ○Hiyori Takeuchi[1], Kazuki Hirano[1], Yoshiumi Kohno[1], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1]

Titanium dioxide (TiO_2) is expectedly applied for water purification because of its high photocatalytic activity; however, the reaction rate is insufficient under low concentration of the dissolved organic pollutants. In this study, we investigated the improvement of the photocatalytic reaction rate by the addition of adsorbents to concentrate the organic matters.

Three types of mesoporous silica (MCM-41, SBA-15 and HMS) with different surface areas and pore sizes were used as adsorbents. Each adsorbent was mixed with TiO_2 (8:2 w:w) in a mortar for 30 min, followed by calcination at 500 °C for 2 h (TiO_2 +MCM-41, TiO_2+SBA-15 and TiO_2 +HMS). The mixtures were added to the aqueous methylene blue (MB) solution as model organics and stirred in the dark for 2 h to achieve the adsorption equilibrium. The samples were then irradiated with UV light and the photocatalytic activity was evaluated by the decrease in the absorbance of MB.

Fig. 1 shows the change in the MB concentration during UV irradiation of each sample. Compared to that of TiO_2 alone, the reaction rate was enhanced in case of using the mixture of TiO_2 and adsorbents. This was attributed to an increase in the contact probability between TiO_2 and MB, because MB was adsorbed and concentrated in the pores of mesoporous silica, irrespective of the surface area and pore size.

Keywords: photocatalyst, water purification, adsorbent, titanium dioxide, mesoporous silica

二酸化チタン(TiO_2)は高い光触媒活性を示すことから水質浄化への利用が期待されている。しかし，排水中の汚染有機物が低濃度の場合，十分な反応速度が得られないという課題がある。そこで本研究では，種々の吸着剤と TiO_2 を混合した触媒を調製し，汚染物質を吸着剤に濃縮することで，反応速度の向上を試みた。

吸着剤には表面積や細孔径が異なる 3 種類のメソポーラスシリカ(MCM-41,SBA-15,HMS)を用いた。吸着剤と TiO_2 を重量比 8:2 で，乳鉢内で 30 分間混合し，500 ℃で 2 時間焼成することで混合物(TiO_2+MCM-41, TiO_2+SBA-15, TiO_2+HMS)とした。モデル汚染有機物としてメチレンブルー(MB)水溶液に混合物を加え，2 時間暗中で攪拌し吸着平衡とした後，紫外線を照射し，MB の吸光度の減少量から光触媒活性を評価した。

吸着剤と TiO_2 の混合物を添加した MB 水溶液に，紫外線を 6 時間照射した際の MB 濃度の経時変化を Fig. 1 に示す。TiO_2 のみの場合と比較して，吸着剤と混合した TiO_2 では反応速度の向上が確認できた。メソポーラスシリカでは表面積や細孔径によらず，細孔内に MB を濃縮することで，TiO_2 と MB の接触確率が増加したためと考えた。

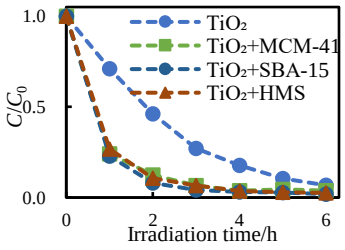


Fig 1. Changes in the concentration of MB under UV irradiation with mixtures containing TiO_2 photocatalyst and various adsorbents.

© The Chemical Society of Japan

CFRP から炭素繊維を再生しリサイクルするための基礎研究

（北九州高専）○山本 和弥・河村 友真・伊﨑 早耶・永田 康久
Basic research for recycling carbon fiber recovered from CFRP (*National Institute of Technology, Kitakyushu College*) ○ Kazuya Yamamoto, Yuma Kawamura, Saya Isaki, Yasuhisa Nagata

Carbon fiber (CF) is expected to improve fuel efficiency of automobiles by reducing the weight, but a huge amount of energy is required to manufacture CF. Recycling of CF form CFRP is essential from an environmental impact perspective. In this study, to try the complete decomposition of CFRP resin components and CF regeneration using oxidizing active species such as peroxosulfuric acid obtained from the electrolysis of sulfuric acid aqueous solution. The decomposition condition of CFRP resin components was investigated and recovered CF was characterized.

The peroxosulfuric acid to decompose resin components of CFRP was obtained by electrolyzation in diaphragm electrolytic cell with diamond electrode. The oxidizing species concentration in electrolyzed sulfuric acid was evaluated by redox titration using KI. In a decomposed experiment of CFRP resin, CFRP (0.2~0.3 g) placed in 50 mL electrolyzed sulfuric acid was heated at 150 ºC for 2 hours in convection oven.

Fig. 1 was SEM image of the carbon fiber recovered from CFRP after resin decomposition with peroxosulfuric acid. There was no reside of resin component on the surface of CF treated with peroxosulfuric acid, and long fiber of CF was also obtained. This decomposition method with electrolyzed sulfuric acid succeeded to decompose completely the resin of CFRP and obtain the pristine carbon fiber.

Keywords : Carbon fiber, CFRP, Electrolytic sulfuric acid

炭素繊維（CF）を配合した炭素繊維複合材料（CFRP）は、軽量化により自動車等の燃費向上が期待されるが、CF の製造には膨大なエネルギーが必要である。よって CFRP から CF のリサイクルは、環境への影響の観点から不可欠である。本研究では、硫酸水溶液の電気分解で得られたペルオキソ硫酸などの酸化活性種を用いて、CFRP 樹脂成分の完全分解と CF 再生を試みた。更に CFRP 樹脂成分の分解条件を調査し、回収された CF の特性を調べた。

ダイヤモンド電極を用いた電気分解セルにて硫酸水溶液の電気分解を行い、得られた電解硫酸はヨウ素滴定法により酸化性活性種濃度を測定した。電解硫酸 50 mL に CFRP（0.2~0.3 g）を加え乾燥器内 150℃で 2 時間程度反応させることで樹脂成分の分解が確認された。Fig. 1 に樹脂成分分解後に回収した CF の電子顕微鏡像を示す。樹脂残渣が確認できないため、樹脂成分を完全分解し、CF が長繊維のまま回収できたことが確認された。

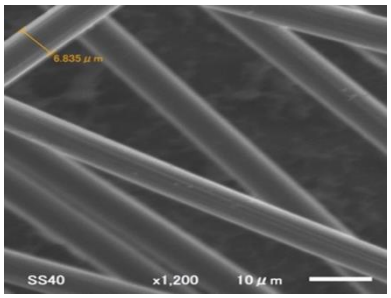


Fig. 1 SEM image of CF recovered from CFRP obtained by decomposing the resin component.

© The Chemical Society of Japan