Wed. Mar 22, 2023

Poster Site

Academic Program [Poster] | 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry | Poster

[P1-1am] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

9:40 AM - 11:10 AM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-1am-01] Development of P,olefin-type ligands with central and axial chiralities and their application to Pd-catalyzed allylic substitution reaction

○Yuto Toba[1], Takashi MINO[1], Yusuke KANDA[1], Toru YAGI[1], Yasushi YOSHIDA[1], Masami SAKAMOTO[1] (1. Chiba University)

[P1-1am-02] Synthesis and redox properties of Cu(I) complexes of tripodal tridentate ligands with tris(2-pyridyl)methane structure.

○Hiroyuki Sato[1], Toshi Nagata[1] (1. Meijo University)

[P1-1am-03] Synthesis of Titanium and Zirconium Complexes with Dinucleating Ligands Containing Bis(phenoxide) Groups

○Kenta Hiromoto[1], Yutaka Ishida[1], Hiroyuki Kawaguchi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P1-1am-04] Synthesis and Reactions of Vanadium and Titanium Complexes Supported by Calix[4]arene

○Junichi Mikami[1], Yutaka Ishida[1], Hiroyuki Kawaguchi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P1-1am-05] Counter Ion Effect in Anionic Dinuclear Titanium Complexes with a Bridging Dinitrogen Ligand

○Hiroki Iwama[1], Yutaka Ishida[1], Hiroyuki Kawaguchi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P1-1am-06] Preparation of highly luminescent co-crystals using cyclometalated platinum(II) complexes

○Kai Mitani[1], Yusuke Makino[2], Daisuke Saito[1,2], Masaki Yoshida[1], Masako Kato[1] (1. Kwansei Gakuin Univ., 2. Hokkaido Univ.)

[P1-1am-07] Synthesis of a Metal– Organic Framework Including Tetravalent Ions in the Pores.

○Mitsuki Kabaya[1], Masaaki Sadakiyo[1] (1. Tokyo Univ. of Sci.)

[P1-1am-08] Selective synthesis and reactivities of mono- or binuclear manganese(I) carbonyl complexes utilizing a supporting ligand

○Junya Ogura[1], Tsugiko Takase[1], Dai Oyama[1] (1. Fukushima university)

[P1-1am-09] Reactions of Doubly Nitrosyl-Bridged Diruthenium Complex with Acids.

○Sota Fujikawa[1], Tomoyo MIsawa[1], HIrotaka Nagao[1] (1. Fac. of Sci. and Thec., Sophia Univ.)

[P1-1am-10] Syntheses of multinuclear cobalt complexes having a benzylbis(2-pyridylmethyl)amine tridentate ligand.

○Ryosei Ito[1], Tomoyo Misawa[1], Hirotaka Nagao[1] (1. Fac. of Sci. and Tech., Sophia Univ.)

[P1-1am-11] Reactions with acids of Nitrido-bridged Diruthenium (IV, IV) Complexes and Electrochemical Behaviors

○Mori Fujita[1], Tomoyo Misawa[1], Hirotaka Nagao[1] (1. Fac. of Sci. and Tech, Sophia Univ.)

[P1-1am-12] Photochemical Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by a New Co-NHC Complex

○Kaori Kawamura[1], Kosei Yamauchi[1], Ken Sakai[1] (1. Dept. Chem. Kyushu Univ.)

[P1-1am-13] The Syntheses and Structures of Chromium Complexes Bearing Triamidoamine Ligands with Tertiary C Atoms on Terminal N Atoms.

○Yoshiaki Kokubo[1], Yuji Kajita[1] (1. Aichi Institute of Technology)

[P1-1am-14] Synthesis and chiral separation of bis (bipyridyl) manganese-tartrate complex

○Satsuki ARAI[1], Yuta KOBAYASHI[1], Hiroshi OHKI[1], Atsushi ISHIKAWA[1], Akari TAKEUCHI[1] (1. Shinshu University)

[P1-1am-15] Structural Change of a Macrocyclic Hexanuclear Palladium Complex According to the Lengths of Bidentate Ligands Binding to Its Inner Cavity

○Satoru Watanabe[1], Takashi Nakamura[1] (1. Univ. of Tsukuba)

[P1-1am-16] Synthesis of a Germacyclopentadienylidene and its Reaction with Carbon Monoxide

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

[P1-1am-17] Synthesis of Schiff base type Cyclic Compounds using Novel Chiral Diamines Containing Pyrene and Evaluation of Their

©The Chemical Society of Japan

Metal Coordination Ability
○Fumika Sakurai[1], Itsuki Nakayama, Makoto Miyasaka[1] (1. Tokyo Denki University)

[P1-1am-18] Fluorescence Property of Chiral Linear Chain Ligand with Variable Denticity Containing Quinoline Amide Terminals and Its Metal Complexes
○Shohei Wada[1], Eiko Mieda[2], Satoshi Shinoda[2], Hiroyuki Miyake[2] (1. Osaka City Univ., 2. Osaka Metropolitan Univ.)

[P1-1am-19] Syntheses and structures of polyoxometalate-silver ethynide fused clusters encapsulating carbonate ions
○Yui Harada[1], Kenji Ohashi[1], Toshiharu Ishizaki[1], Tomoji Ozeki[1] (1. Nihon Univ.)

[P1-1am-20] Study of design strategy for the formation of heterometallic interactions in cyclic complexes of tripeptides
○Hinako Minomura[1], Eri Suganuma[1], Ryosuke Miyake[1] (1. Ochanomizu University)

[P1-1am-21] Control of chirality on cyclic metal arrangement in metal complexes of peptides
Shoko Tanaka[1], Keyun Wang[2], Naoki Kishimoto[2], ○Ryosuke Miyake[1] (1. Ochanomizu University, 2. Tohoku University)

[P1-1am-22] Isolation and structural characterization of a new mixed-ligand cluster $(C_5Me_5)(Ph_2C_2S_2)_3Fe_4S_5$
○youzheng huang[1], Takeru Hayakawa[1], Tsugiko Takase[1], Shinji Inomata[1] (1. Fukushima University)

[P1-1am-23] Isolation and structural characterization of oxo-molybdenum dimeric complexes $(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ (R = H, Me, ^{t}Bu, $SiMe_3$)
○Takeru Hayakawa[1], Tsugiko Takase[1], Shinji Inomata[1] (1. Fukushima University)

[P1-1am-24] Syntheses of Phenylethenylpyrene Carboxylic Acid Derivatives and Their Metal Complexes
○Ryoto Katagiri[1], Shinpei Kusaka[2], Hiroaki Iguchi[2], Ryotaro Matsuda[2] (1. Nagoya Univ., 2. Nagoya Univ.)

[P1-1am-25] Synthesis and Structure of Cyclic Complexes Bearing Dihydrophenazine Moieties
○Shunya Asano[1], Shinpei Kusaka[1], Hiroaki Iguchi[1], Ryotaro Matsuda[1] (1. Nagoya Univ.)

[P1-1am-26] Fabrication of Cu(BDC) MOF thin film by casting method
○Yusuke Fujii[1], Tomoyuki Haraguchi[1] (1. Tokyo University of Science)

[P1-1am-27] Development of pipetting robot and high-throughput screening of ternary MOFs
○Shinya Takaishi[1], Ayaka Niinuma[1], Hiroaki Kawamoto[2] (1. Tohoku University, 2. The University of Tsukuba)

[P1-1am-28] Syntheses and properties of amphiphilic metallophthalocyanines with eight tri(oxyethylene) chains introduced at non-peripheral α positions
Makoto Handa[1], Tomohiro Urata[1], ○Kai Nakashima[1], Tamotsu Sugimori[2], Haruo Akashi[3], Masahiro Mikuriya[4] (1. Shimane University, 2. University of Toyama, 3. Okayama University of Science, 4. Kwansei Gakuin University)

[P1-1am-29] Synthesis and characterization of palladium complexes and clusters supported by organotin ligands
○Risa Nishiura[1], Yusuke Sunada[2,3] (1. Chuo University, 2. Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, 3. JST PRESTO)

[P1-1am-30] Molecular design and synthesis of a visible-light luminescent dinuclear zinc complex using organosilyl ligands with rigidity
○Hidemitsu Iwamoto[1], Yoshimasa Wada[1,2], Yusuke Sunada[1,2,3] (1. The Univ. of Tokyo, 2. Institute of Industrial Science, 3. JST PRESTO)

[P1-1am-31] Development of dinuclear Cd complexes absorbing visible light and their photophysical performance
○Eri Matsuo[1], Yoshimasa Wada[2], Yusuke Sunada[2,3] (1. Chuo Univ., 2. IIS, The Univ. of Tokyo, 3. JST PRESTO)

[P1-1am-32] Synthesis and luminescent properties of triazine substituted luminescent platinum complexes
Kazushi Takemoto[1], Yuto Ootsuka[1], Hideo Konno[2], ○Masashi Hashimoto[1] (1. Josai University, 2. AIST)

[P1-1am-33] Influence of asymmetrizing terpyridine iron complexes to catholyte properties for redox-flow batteries
○Takayuki Kakuchi[1], Atsushi Okazawa[1], Masashi

©The Chemical Society of Japan

Okubo[1], Kosuke Kawai[1] （1. Waseda University）

[P1-1am-34] Synthesis and Electrochemical Properties of C3-Symmetric Trinuclear Nickel Complexes with Chiral Schiff Base Ligands
Teruto Furukawa[1], ○Naoto Kuwamura[2], Hijiri Kanehira[1], Noriko Chikaraishi[1], Masakazu Hirotsu[1] （1. Kanagawa University, 2. Kogakuin University）

[P1-1am-35] Synthesis and chirality induction of Ag_{29} cluster capped with naphthalene-1,3-dithiol
○Kazuya Yamano[1], Wataru Ishi[1], Takuya Nakashima[1] （1. Osaka Metropolitan University）

[P1-1am-36] Study by First-Principles calclation of structure and electronic property of perovskite-type mixted-valence compound $Cs_2Au^{I}Au^{III}Cl_6$ and its analogues, $Cs_2Ag^{I}Au^{III}Cl_6$, $Cs_2Cu^{I}Au^{III}Cl_6$
○Keita Soma[1], Hiroshi Ohki[1], Atsushi Ishikawa[1], Akari Takeuchi[1] （1. The Univ. of Shinshu）

[P1-1am-37] Exploring of Salen-type Single-Molecule Magnets via Deep Learning
○Yuji Takiguchi[1], Daisuke Nakane[1], Takashiro Akitsu[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-1am-38] Highly-organized charge-transfer complexes driven by imidazole-zinc coordination
○Yuzuki Chinen[1], Kengo Fukuda[1], Daiji Ogata[1], Junpei Yuasa[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-1am-39] Chiral recognition of multinuclear Europium(III) helicates having β-diketonate bridging ligands
○Kanako Watanabe[1], Daiji Ogata[1], Junpei Yuasa[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-1am-40] Structural changes of 1,3-dione dioximes by mixing with copper(II) salts
○Hanaka Kinjo[1], Yosuke Hosoya[1], Kosuke Sugawa[1], Otsuki Joe[1] （1. Nihon University）

[P1-1am-41] Slow magnetic relaxation in mononuclear Gd(Ⅲ) complexes and the effect of complex aggregation on magnetic properties
○Fumika Murai[1], Satoe Ikeda[1], Mone Kamioka[1], Shiho Ueoka[1], Yoji Horii[1], Takashi Kajiwara[1] （1. Nara Women's University）

[P1-1am-42] Syntheses, structures and properties of cyclometalated Pt(II) complexes with pyridine derivatives
○Arisa Suzuki[1], Taiki Matsuda[1], Keiji Ohno[2], Akira Nagasawa[1], Takashi Fujihara[1] （1. Saitama University, 2. Japan Women's University）

[P1-1am-43] Mechanochromic Luminescent Platinum(II) Complex That Responds to Heat and Vapor
○Soichiro Mizutani[1], Kono Sasaki[2], Daisuke Saito[2,1], Masaki Yoshida[1], Masako Kato[1] （1. Kwansei Gakuin University, 2. Hokkaido University）

[P1-1am-44] Dependence of Ionic Conductivity of an Aluminum Ion-Containing Metal– Organic Framework on Partial Vapor Pressure
○Ryo Nakashima[1], Masaaki Sadakiyo[1] （1. Tokyo Univ. of Sci.）

[P1-1am-45] Relationship between Ionic Conductivity and Structural Feature of Magnesium Ion-Including Metal– Organic Frameworks
○Kouhei Aoki[1], Masaaki Sadakiyo[1] （1. Tokyo Univ. of Sci.）

[P1-1am-46] Synthesis of a porous metal-macrocycle framework-6 crystal with low-symmetric one-dimensional nanochannels
○Tomoaki OKOCHI[1], Shohei TASHIRO[1], Mitsuhiko SHIONOYA[1] （1. Grad. Sch. of Sci.; The Univ. of Tokyo）

[P1-1am-47] Designing uniformed 2D Hofmann-like motif by using pyridine derivatives with a wide range of substituent size
○Shion Kitabatake[1], Ryota Kosuge[2], Takashi Kosone[1,2] （1. Tokyo Denki University, 2. Graduate School of Tokyo Denki University）

[P1-1am-48] Synthesis and structure of a zinc-included 15-membered cyclic hexaene derivative and its reaction with rhodium complex
○Takako Muraoka[1], Fumina Kobayashi[1] （1. Gunma University）

[P1-1am-49] Synthesis and physical properties of a assembled metal complex using tetraazamacrocycle Cu(Ⅱ) complex with tricarboxylic ligand
○Taichi Watanabe[1], Hiroshi Ohki[1], Atsushi Ishikawa[1], Akari Takeuchi[1] （1. Shinshu University）

[P1-1am-50] Electronic and Electrochemical Characterization of Structurally Dynamic Ru-Naphthalenediimide-Metal-Organic Framework

©The Chemical Society of Japan

○Akimitsu Shimizu[1], Pavel M Usov[1], Takaya Matsumoto[2,1], Masaki Kawano[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. ENEOS Corporation)

[P1-1am-51] Emission properties of [Au(CN)2]- oligomers with cationic surfactants

○Daichi Inoue[1], Munetaka Iwamura[1], Koichi Nozaki[1] (1. Grad. Sch. Sci. Eng., Univ. of Toyama)

[P1-1am-52] Femtosecond time-resolved emission measurements of prompt fluorescence of luminescent halogeno copper(I) coordination polymers

○Taishi Kobayashi[1], Kosuke Miura[1], Munetaka Iwamura[1], Koichi Nozaki[1] (1. University of Toyama)

[P1-1am-53] Syntheses, structures, and slow magnetic relaxation phenomena of lanthanide complexes constructed with a dodecadentate cage ligand based on 18-membered cyclic polyamines

○Ayaka Horii[1], Yuki Nakamura[1], Yoji Horii[1], Takashi Kajiwara[1] (1. Nara Women's University)

[P1-1am-54] A Photophysical Study of Tandem-Type Schiff Base-Pt Complexes that Show Alkaline Metal Ion-Responsive Chromism

○Zhaohao Huang[1], Ruiyu Zeng[1], Isao Yoshikawa[1], Hirohiko Houjou[1] (1. The University of Tokyo)

[P1-1am-55] Synthesis and Luminescent Properties of Heteroleptic d10 Metal Complexes Containing Diethyldithiophosphate and Diphosphines

○Toshiaki Tsukuda[1], Hirotaka Nakatsubo[1] (1. Faculty of Education, University of Yamanashi)

[P1-1am-56] Fabrication of Chiral Phthalocyanine-coated Electrodes

○Ryo Ishii[1], Kei Murata[1], Kazuyuki Ishii[1] (1. Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

[P1-1am-57] Synthesis of cobalt(II) complexes incorporating amino-derivative substituent showing both spin crossover and luminescence properties

○Naoki Izumiyama[1], Manabu Nakaya[1] (1. Josai University)

[P1-1am-58] Ion selective removal of hazardous ions by Lanthanide-oxalate frameworks

○Takuya Nankawa[1], Yurina Sekine[1], Teppei Yamada[2] (1. Japan Atomic Energy Agency, 2. The Univ. of Tokyo)

[P1-1am-59] Change of magnetic anisotropy induced by a structual transition in a nanochannel molecule-based magnet

○Ryota Shimoharai[1], Kunal Kumar[1], Koji Nakabayashi[1], Shin-ichi Ohkoshi[1] (1. The Univ. of Tokyo)

[P1-1am-60] Luminescence and slow magnetic relaxation in Dy-Fe$(CN)_5$NO dinuclear complex.

○Tatsuya Ono[1], Junhao Wang[2], Koji Nakabayshi[1], Shin-ichi Ohkoshi[1] (1. The University of Tokyo, 2. University of Tsukuba)

[P1-1am-61] Structure and luminescence properties of a heterometallic coinage cluster with chiral bis-monodentate NHC ligands

○Hiromi Yanase[1], Hitoshi Ube[1], Zhen Lei[1], Xiao-Li Pei[1], Mitsuhiko Shionoya[1] (1. The Univ. of Tokyo)

[P1-1am-62] The synthesis, crystal structures, magnetic behavior of new 1D, 2D, 3D Hofmann-like spin crossover complexes $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$

○Mao Morioka[1], Ryota Kosuge[2], Takashi Kosone[1,2] (1. Tokyo Denki University, 2. Graduate School of Tokyo Denki University)

[P1-1am-63] Luminescence spectral behavior of Eu complexes with the hexadentate-pincer type ligand according to the distortion of central-symmetry configurations

○Miyu Takakura[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] (1. Coll. Sci. &Eng., Aoyama Gakuin University)

[P1-1am-64] Soft Crystalline behavior of the helicate lanthanide complexes with phenanthroline derivatives

○Akinari Abe[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] (1. Coll.Sci.&Eng., Aoyama Gakuin University)

[P1-1am-65] Luminescence spectra of lanthanide complexes coordinated to bipyridine with valinamide derivatives

○Reo Ohno[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] (1. Coll. Sci. &Eng., Aoyama Gakuin University)

[P1-1am-66] Control of Dioxygenation Reaction of Catecholato Ligands of Chromium(V) Nitrido Complexes by Using a Platinum(II) Complex

©The Chemical Society of Japan

○Kosei NEGISHI[1], Tomoyo Tsuda[1], Hideki Ohtsu[2], Kiyoshi Tsuge[2] （1. Univ. of Toyama, 2. Grad. Sch. of Sci. and Eng., Univ. of Toyama）

[P1-1am-67] Temperature-Dependence of Emission in Heteroleptic Copper(I) Complexes Bearing di-*n*-Butyl Phenanthroline and Diphosphine Ligands

○Ryuya Sakuma[1], Shimo Makoto[1], Takeda Hiroyuki[1], Asano S. Motoko[1] （1. Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ ）

[P1-1am-68] Comparison of Temperature Dependence of Emission from Heteroleptic Cu(I) Complexes in Solutions and in Thin Films

○Makoto Shimo[1], Tomoya Sato[1], Hiroyuki Takeda[1], Naoki Asakawa[1], Motoko S. Asano[1] （1. Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ.）

[P1-1am-69] A New Stimuli-Responsive Heteroatom-Functionalized Pb(II) Coordination Polymer: Acidochromic and Thermochromic Luminescence

○Sujitra Tunsrichon[1,2], Kittipong Chainok[3], Vinich Promarak[4], Sujittra Youngme[2], Motohiro Nakano [1], Jaursup Boonmak [2] （1. Research Center for Thermal and Entropic Science, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama, Toyonaka 560-0043, Osaka, Japan, 2. Materials Chemistry Research Center, Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand, 3. Thammasat University Research Unit in Multifunctional Crystalline Materials and Applications (TU-MCMA), Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Pathum Thani 12121, Thailand, 4. School of Molecular Science &Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), Wangchan, Rayong 21210, Thailand）

[P1-1am-70] Heterometallic Metal-Organic Cages: Characterising the Complexity of a Confined System

○Phitchayapha Phattharaphuti[1], Javier Troyano[2], Shuhei Furukawa[1,2] （1. Kyoto University, Graduate School of Engineering, Department of Synthetic Chemistry and Biologcal Chemistry, 2. Institute for Integrated Cell-Material Sciences ）

[P1-1am-71] Electrochemical Synthesis and Electrocatalytic Performance of Coordination Nanosheets

○Hiroaki Maeda[1], Mayumi Fujino[1], Sayoko Nagashima[1], Hiroshi Nishihara[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-1am-72] Two-step Spin crossover behavior of the iron(II) complex with a novel tridentate Schiff-base ligand derived from aminonaphthol

Katsuhiro Senju[1], Sora Kosaka[1], ○Takayoshi Kuroda[1], Kunihisa Sugimoto[1], Masahiko Maekawa[2] （1. Kindai University, Faculty of Science and Engineering, 2. Kindai University, Res. Inst. for Science and Technology）

[P1-1am-73] Synthesis and properties of K-DMTCNQ complexes

○Koyo Sasaki[1], Yosuke Tokuda[1], Hideo Yamakado[1] （1. Wakayama Univ.）

[P1-1am-74] SCO properties in halogen-substituted qsal iron(III) complexes

○Niya Maeda Maeda[1] （1. Kindai university）

[P1-1am-75] Visualization of property of Mixed Valence Complexes with Pivalate Anions by Quamtum Crystallography

○Taku Yamase[1], Yosuke Ito[1], Takayosi Kuroda[1], Masahiko Maekawa[1], Kunihisa Sugimoto[1] （1. Kindai University）

[P1-1am-76] Multi-functional optical properties of a cesium-octacyanotungstate

○Tatsuya Konishi[1], Kunal Kumar[1], Yuuki Mineo[1], Kazuki Nakamura[1], Taiki Sakaguchi[1], Koji Nakabayashi[1], Shin-ichi Ohkoshi[1] （1. The University of Tokyo）

[P1-1am-77] Visualization of gas selective functin of porous coordination polymer consisted of cobalt and squaric acid

○Kohei Yamada[1], Takayosi Kuroda-Sowa[1], Masahiko Maekawa[1], Kunihisa Sugimoto[1] （1. Kindai University）

[P1-1am-78] Properties of Anionic Silicon Clusters Having Bulky Substituents

○Wataru Ijichi[1], Yoshiyuki Mizuhata[1], Norihiro Tokitoh[1] （1. Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.）

[P1-1am-79] Ligand Extension Effect with O_6, S_6 Coordinating Condition in an Iron Mixed-

©The Chemical Society of Japan

valence Complex
○Ryosuke Taniai[1], Takuya Kanetomo[1], Masaya Enomoto[1] (1. Tokyo University of Science)

[P1-1am-80] Development of dehydrogenative coupling reaction of germanium hydrides for application of hydrogen storage material by iron catalyst
○Yoshinao Kobayashi[1], Yusuke Sunada[1,2] (1. School of Eng., The Univ. of Tokyo, 2. IIS, The Univ. of Tokyo)

[P1-1am-81] Highly Recyclable MOF-Based Photoredox Catalytic Systems Containing Ru(II) Polypyridyl Complexes
○SEONG HUH[1], Yoon Sukbin[1], Kim Jong-Seo[1] (1. Hankuk University of Foreign Studies)

[P1-1am-82] Electrocatalytic CO_2 reduction using Ru(II) complexes with a tetradentate ligand
○Hiroharu Watanabe[1], Yusuke Tamaki[1], Osamu Ishitani[1,2] (1. Tokyo Institute of University, 2. Hiroshima University)

[P1-1am-83] Development of CO_2 capture and electrocatalytic reduction systems using a Re(I) complex in the presence of alcohols
○Masahiko Miyaji[1], Yusuke Tamaki[1], Osamu Ishitani[1,2] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Hiroshima University)

[P1-1am-84] Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation of Isatins Using an Imidazolium Salt Bearing a γ-Cyclodextrin as a *N*-Heterocyclic Carbene Ligand Precursor
○Narumichi Nozawa[1], Susumu Tsuda[2], Ryoji Ueda[3], Shin-ichi Fujiwara[2], Takanori Iwasaki[4], Nobuaki Kambe[3], Yutaka Nishiyama[1] (1. Kansai Univ., 2. Osaka Dental Univ., 3. Osaka Univ., 4. The Univ. of Tokyo)

[P1-1am-85] Influence of supporting ligands in various reactivities using Ru(III) aqua complexes
○Chihiro Iwasaki[1], Ken Hishinuma[2], Tsugiko Takase[2], Daichi Sugawara[3], Tohru Wada[4], Dai Oyama[2] (1. Graduate School of Science and Engineering, Fukushima University, 2. Fukushima Unuversity, 3. Graduate school of Science, Rikkyo University, 4. Rikkyo University)

[P1-1am-86] Synthesis of Palladium Complexes with Phosphine-Amidine Chelate Ligands and their application to Activation Reactions of Organic Molecules.
○Tatsuya Fujimoto[1], Yuka Yamamoto, Naofumi Tsukada[1] (1. Shizuoka University)

[P1-1am-87] Catalysis of Co-NHC Complexes in Electrochemical Hydrogen Evolution from Water in the Presence of Pyridine Derivatives
○Yasuhiro Suwa[1], Masanori Kan[1], Kosei Yamauchi[1], Ken Sakai[1] (1. Dept. Chem. Kyushu Univ.)

[P1-1am-88] Photocatalytic CO_2 Reduction to Formate Promoted by Pentamethylcyclopentadienyl Rhodium Catalysts
○Dongseb Lee[1], Yuto Sakaguchi, Kosei Yamauchi, Ken Sakai (1. Dept. Chem. Kyushu Univ.)

[P1-1am-89] Preparation of the electrodes modified with platinum nanoclusters and their catalytic properties in hydrogen evolution reaction
○Tatsunori Ikeda[1], Kosei Yamauchi[1], Hironobu Ozawa[1], Ken Sakai[1] (1. Dept. Chem. Kyushu Univ.)

[P1-1am-90] Photochemical CO_2 reduction by a special-pair model porphyrin dimer directly linked to a bipyridine rhenium complex at the *meso*-position of the porphyrin.
○Ryota Hiroe[1], Yusuke Kuramochi[1], Akiharu Satake[1] (1. Tokyo Univ. of Sci.)

[P1-1am-91] Photochemical CO_2 reduction catalyzed by cyclic Ni porphyrin dimer connected via 2,2'-bipyridine and isophthalamide linkers
○Yuta Yamazaki[1], Yusuke Kuramochi[1], Akiharu Satake[1] (1. Tokyo Univ. of Sci.)

[P1-1am-92] Synthesis of rhenium complex-linked porphyrin having phosphonic acid group for adsorption onto metal oxide surfaces
○Naoya Matsumoto[1], Yusuke Kuramochi[1], Akiharu Satake[1] (1. Tokyo Univ. of Sci.)

[P1-1am-93] $Bi(OTf)_3$-catalyzed allylation/cyclization reactions of phenols with allyl alcohols
○Maki Minakawa[1], Syuya Sato[1] (1. Yamagata University)

[P1-1am-94] Concentration Dependence of Triethanolamine in Photocatalytic CO_2 Reduction using Fe-ion Mixed Catalysts and a Cu complex as a photosensitizer
○YUNA MATSUURA[1], Masao Kurosu[1], Hiroyuki Takeda[1], Motoko Asano[1] (1. Grad. Sch. Sci. Tech,

©The Chemical Society of Japan

Gunma Univ.)

[P1-1am-95] Photocatalytic CO_2 Reduction Using Mixed Catalyst of Bipyridine Derivatives and Fe ion -Effect of Methyl Groups as a Steric Hinderance for Metal Coordination-

○Masao Kurosu[1], Taisei Monji[1], Hiroyuki Takeda[1], Motoko S Asano[1] (1. Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ.)

[P1-1am-96] Highly Regio- and Enantioselective Rhodium-catalyzed 1,4-Addition of Arylboronic Acids to β,γ-Unsaturated-α-ketoamides Using (R,S_S)-Sulfoxide-MOPLigand

○Eriko Shibata[1], Yutaro Ueyama[1], Akina Inaba[2], Takashi Hoshi[2], Toshio Suzuki[2] (1. Graduate School of Science and Technology, 2. Faculty of Engineering)

[P1-1am-97] Synthesis of novel multidentate ligands and their heterobimetallic complex catalysts towards site-selective C-H borylation

○Miyuki Asoma[1], Mio Suzuki[1], Nao Tsunoda[1], Miyu Miyoshi[1], Noriyuki Suzuki[1] (1. Sophia University)

[P1-1am-98] Development of Mesoporous Aluminosilicate Thin Films on ITO Electrode and Immobilization of a Ru-water oxidation catalyst.

○Shunpei harada[1], Ayano yamada[1], Narumi nakano[1], Masaya okamura[1], Shiro hikichi[1] (1. Kanagawa University)

[P1-1am-99] Luminescence Properties of Mononuclear Yttrium(III) Complexes with Tetradentate Schiff Base Ligands in Solution

○Naoki Takeda[1], Shuhei Itoh[1], Tomoaki Sugaya[1], Masanobu Tsuchimoto[1] (1. Chiba Institute of Technology)

[P1-1am-100] Crystalline-State Reaction of an Iridium Dithionite Complex with Ethyltetramethylcyclopentadienyl Ligands

○YUCHENG LI[1], Hidetaka Nakai[1] (1. Grad. Sch. Sci. Eng. Kindai Univ.)

[P1-1am-101] The Purification of Methanol using Prussian blue analogues capturing trace methanol gas.

○Yuta Shudo[1], Setsuko Numano[1], Tohru Kawamoto[1], Akira Takahashi[1] (1. AIST)

[P1-1vn] 13. Organic Chemistry -Reaction Mechanism, Photochemistry, Electrochemistry-

4:10 PM - 5:40 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-1vn-01] Development of Cyclic Sulfide Synthesis Using Thiourea Derivatives under Mild Reaction Conditions

○Urara Masamoto[1], Yusuke Yoshinaga[1], Daisuke Kaneno[1] (1. Kochi Univ.)

[P1-1vn-02] Intramolecular cyclisation of 1,5-diene compounds with organoselenium reagents

○Shotaro Ogawa[1], Makoto Uemura[1], Kana Morita[1], Daisuke Kaneno[1] (1. Kochi Univ.)

[P1-1vn-03] Regioselectivity in the tricyanovinylation of *N*-substituted pyrroles

○Ayako Hidaka[1], Yoshiaki Sasaki[1], Sora Takahashi[1], Saori Arisawa[1], Ryota Tani[1], Daisuke Kaneno[1] (1. Kochi Univ.)

[P1-1vn-04] tetrahydrofluorene synthesiss by Lewis acid-catalyzed intramolecular electrophilic substitution reactions

○Mamoru Asano[1], Kosei Kobira[1], Daisuke Kaneno[1] (1. Kochi Univ.)

[P1-1vn-05] Study on photo-deprotection mechanism of Indole-type photolabile protecting groups

○Ryuei Hayashi[1], Ryoko Oyama[1], Manabu Abe[1] (1. Hiroshima university)

[P1-1vn-06] Suppression of riboflavin-photosensitized singlet oxygen generation by a water-soluble organic UV absorber, benzimidazole derivative

○Soichiro Hisanaga[1], Mikio Yagi[1], Azusa Kikuchi[1] (1. Yokohama National University)

[P1-1vn-07] Development of photo sulfonamide coupling with nitrobenzene derivatives and thiols

○Tomohiro Yube[1], Hideya Yuasa[1], Takashi Kanamori[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P1-1vn-08] Diarylethene dimer showing stepwise ring-closing reactions by photoirradiation and electrochemical oxidation

○Kurumi Satake[1], Ootsuki Naoto, Higashiguchi Kenji[1], Kenji Matsuda[1] (1. Kyoto University)

[P1-1vn-09] Flapping fluorophores bearing xanthene wings

©The Chemical Society of Japan

○Sayu Fukuda[1], Hidetsugu Kitakado[1], Takuya Yamakado[1], Shohei Saito[1] (1. Kyoto University)

[P1-1vn-10] Substituent effect of methoxy group on the conjugation character of diarylethene annulated isomer

○Taisei Takaoka[1], Ami Sakazaki[1], Kenji Higashiguchi[1], Kenji Matsuda[1] (1. Kyoto University)

[P1-1vn-11] Morphological Analysis of Crosslinking Supramolecular Assembly of Amphiphilic Diarylethene Having Divinyl Chains.

○Yodai Yoshikawa[1], Atsushi Namikawa, Kenji Higashiguchi[1], Kenji Matsuda[1] (1. Kyoto University)

[P1-1vn-12] Investigation of photolysis reaction of porphyrin dimer with water-soluble substituents

○Kosuke Umemoto[1], Hideki Tanaka[1], Ryo Sasai[1], Takuya Fujimura[1], Takahisa Ikeue[1] (1. Shimane university)

[P1-1vn-13] Photoexcited triplet state of quinine, an antimalarial drug, and suppression of quinine- photosensitized singlet oxygen generation

○Yuta Suzuki[1], Mikio Yagi[1], Kikuchi Azusa[1] (1. Yokohama National University)

[P1-1vn-14] Substituent Effects in Photoreduction of Cationic Porphyrins

○Takumi Ogawa[1], Toshi Nagata[1] (1. Meijo University)

[P1-1vn-15] Aggregation behavior of perylenediimide carboxylic acid derivatives in solutions

○Masaki Ito[1], Toshi Nagata[1] (1. Meijo University)

[P1-1vn-16] Flow Synthesis and Photochemical Analysis of Diarylethene Having Polystyrene Chain

○Rikako Yoshioka[1], Kenji Higashiguchi[1], Kenji Matsuda[1], Aiichiro Nagaki[2] (1. Kyoto University, 2. Hokkaido University)

[P1-1vn-17] Cation generation using two-molecule organic photoredox catalysts via photodecarboxylation

○Miwa Ichihashi[1], Mugenn Yamawaki[1] (1. National Institute of Technology, Fukui College)

[P1-1vn-18] Photocatalytic CO_2 reduction using TADF organic molecules as photosensitizers and a Mn(I) complex as a catalyst.

○Rei Inoue[1], Elena Bassan[2], Francesco Calogero[2], Simone Potenti[2], Andrea Gualandi[2], Pier Giorgio Cozzi[2], Paola Ceroni[2], Yusuke Tamaki[1], Osamu Ishitani[1,3] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. University of Bologna, 3. Hiroshima University)

[P1-1vn-19] Visible light-induced oxidative lactonization of alkenyl carboxylic acids

○Maika Yamaguchi[1], Wanibuchi Kiyofumi[1], Shoji Mitsuru[1] (1. Yokohama University of Pharmacy)

[P1-1vn-20] Development of magnetic circularly polarized organic light emitting diode (MCP-OLED) composed of single achiral platinum(III) complex.

○Yoshitane Imai[1], Yuta Yamamoto[1], Kengo Hara[1], Maho Kitahara[1], Shigeyuki Yagi[2] (1. Kindai University, 2. Osaka Metropolitan University)

[P1-1vn-21] Thermal bleaching behavior of light-starting irreversible thermosensors using diarylethenes in polymer films

○Mizuki Kameda[1], Daichi Kitagawa[1,2], Seiya Kobatake[1,2] (1. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan Univ., 2. Grad. School of Eng., Osaka City Univ.)

[P1-1vn-22] Near-infrared optical properties of luminescent lanthanide complexes

○Koki Tajima[1], Ryuta Shikura[2], Nakai Hidetaka[1], Shatoko Shuzuki[3], Shigeyuki Yagi[2], Yoshitane Imai[1] (1. KINDAI Univ., 2. Osaka Metropolitan Univ., 3. JASCO)

[P1-1vn-23] Development of magnetic circularly polarized organic light emitting diode (MCP-OLED) composed of iridium complexes

○Hiroshi Iwasaki[1], Kengo Hara[1], Maho Kitahara[1], Shigeyuki Yagi[2], Yoshitane Imai[1] (1. Kindai Univ., 2. Osaka metropolitan University)

[P1-1vn-24] Selective Photoreduction and *N*-Alkylation of Nitroaromatic Compound in Microreactors Incorporated TiO_2 and Pt/TiO_2 Thin Films

○Toshiaki Yamashita[1], Yuji Okabe[1] (1. National Institute of Technology, Miyakonojo College)

[P1-1vn-25] Development of a method for the construction of quaternary carbon centers via photochemical [2+2] cycloaddition reactions

○Aiki Sotokawa[1], Eiji Yamaguchi[1], Akichika Itoh[1] (1. Gifu Pharmaceutical University)

[P1-1vn-26] Development of Photochemical Degradation

©The Chemical Society of Japan

Reaction of Tyrosine with Phenols by Halogen Bonding Interaction

○Mai Momose[1] (1. Gifu Pharmaceutical Univercity)

[P1-1vn-27] Synthesis and Photophysical Properties of Cyclen-Centered Cyclic Pentacene Tetramers

○Shion MIZUNO[1], Hayato SAKAI[1], Taku HASOBE[1] (1. Fac. Sci. Tech. of Keio Univ.)

[P1-1vn-28] Photosensitized Electron-transfer Cope Rearrangement of Diarylhexadiene Using a Thermally Activated Delayed Fluorescence Material 4CzIPN

○Tatsuki Kawaoka[1], Shunsuke Hata[2], Takuya Ogaki[1,3], Yasunori Matsui[1,3], Hiroshi Ikeda[1,3] (1. Grad. Sch. Eng., Osaka Metro. Univ., 2. Col. Eng., Osaka Metro. Univ., 3. RIMED, Osaka Metro. Univ.)

[P1-1vn-29] External environment sensitive circularly polarized luminescence properties of chiral boron difluoride complex

○Hongxi He[1], Maho KITAHARA[3], Yoshitane IMAI[3], Masahiro IKESITA[2], Takashi TSUNO[2] (1. Graduate School of Industrial Technology, Nihon University, 2. College of Industrial Technology, Nihon University, 3. Graduate School of Science and Engineering, Kindai University)

[P1-1vn-30] Synthesis of Helicenes via Mallory Cyclization of 1,4-bis(ethenylsulfonyl) benzene under Purple LED Irradiation

○Hikaru Watanabe[1], Takaaki Kishigami[1], Moeno Nishinaka[1], Hiroki Morimoto[1], Yasuhiro Okuda[1], Akihiro Orita[1] (1. Okayama University of Science)

[P1-1vn-31] Circularly polarized luminescent bis(boron difluoride) complexes with chiral Schiff-base ligands

Taichi Oka[1], ○Masahiro Ikeshita Ikeshita[1], Maho Kitahara[2], Yoshitane Imai[2], Tsuno Takashi[2] (1. College of Industrial Technology, Nihon University, 2. Graduate School of Science and Engineering, Kindai University)

[P1-1vn-32] Synthesis of a novel diarylethene monomer and photomechanical behavior of the crystal

○Yuka Sakamoto[1], Daichi Kitagawa[2,3], Seiya Kobatake[2,3] (1. Fac. of Eng., Osaka City Univ., 2. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan Univ., 3. Grad. School of Eng., Osaka City Univ.)

[P1-1vn-33] Persistent Room-Temperature Phosphorescence of styrene glycol derivatives.

○Masaya Sugimoto[1], Daisuke Aoki[1], Tatsuo Taniguchi[1], Takashi Karatsu[1] (1. Chiba University)

[P1-1vn-34] Isolation and structure determination of minor byproducts produced by photochromic reaction of diarylethene

○Masashi Araki[1], Daichi Kitagawa[2,3], Seiya Kobatake[2,3] (1. Fac. of Eng., Osaka City Univ., 2. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan Univ., 3. Grad. School of Eng., Osaka City Univ.)

[P1-1vn-35] Persistent Room-Temperature Phosphorescence from crystals of monoacylated-hydrobenzoin derivatives

○Kyoshiro Tanno[1], Daisuke Aoki[1], Tatsuo Taniguchi[1], Masami Sakamoto[1], Takashi Karatsu[1] (1. Chiba University)

[P1-1vn-36] Functionalization of photocation initiators for 3D printers usable for 405 nm LED.

○Kanji Otoshi[1], Daisuke Aoki[1], Tatsuo Taniguchi[1], Takashi Karatsu[1], Nobuaki Takane[2], Hiroaki Okamoto[2], Yuki Yamauchi[3] (1. Chiba Univercity, 2. Okamoto Chemical Industry, 3. Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute)

[P1-1vn-37] Elucidation Thermal Cycloreversion Reaction Mechanism of Diarylethene Closed-ring Isomers in the Presence of Acid

○Kenta Nagaretani[1], Hiroyuki Maemichi[1], Daichi Kitagawa[1,2], Seiya Kobatake[1,2] (1. Grad. School of Eng., Osaka City Univ., 2. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan Univ.)

[P1-1vn-38] Relationship between Photocyclization and Photocycloreversion Quantum Yields of Diarylethene Derivatives and their Structures

○Shoichiro Shikata[1], Daichi Kitagawa[1,2], Seiya Kobatake[1,2] (1. Grad. School of Eng., Osaka City Univ., 2. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan Univ.)

[P1-1vn-39] Synthesis of Benzoxazine Derivatives by Photocyclization of *N*-Acyl-*o*-alkynylanilines

○Kan Wakamatsu[1], Sampo Kawahara[1], Haruo Yamada[1] (1. Okayama University of Science)

[P1-1vn-40] Elucidation of the Mechanism of Specific

©The Chemical Society of Japan

Photoinduced Two-Step Bending Behavior of the Diarylethene Crystal

○Keita Shimizu[1], Yusuke Yamauchi[2], Daichi Kitagawa[1,2], Seiya Kobatake[1,2] (1. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan University, 2. Grad. School of Eng., Osaka City University)

[P1-1vn-41] Promoting and Accepting Modes in Internal Conversion Processes

○Tohru Sato[1,2], Motoyuki Uejima[3], Wataru Ota[1,2] (1. FIFC, Kyoto University, 2. Graduate School of Engineering, Kyoto University, 3. MOIFEX, Inc.)

[P1-1vn-42] Synthesis of imidazo[1,5-*a*]pyridinium salts exhibiting piezochromic emission

○Souta Abe[1], Yuna Seki[1], Seiya Fujiwara[1], Chisaki Teraoka[1], Naoki Noguti[1], Hidekazu Okamura[1], Keiji Minagawa[1], Yasushi Imada[1], Fumitoshi Yagisita[1,2] (1. Tokushima Univ., 2. Tokushima Univ. pLED)

[P1-1vn-43] Synthesis of *N*-(4-methoxyaryl)naphthalimides with alkyl groups and its fluorescence behavior

○Ryosei Takahashi[1], Satoshi Nakajima[1], Reo Sawaguchi[1] (1. National Institute of Technology (KOSEN), Gunma College)

[P1-1vn-44] Sodium salt of biphenyl di-, and tricarboxylate as an anode material for Na-ion batteries

○Kanata Takahashi[1], Makoto Miyasaka[1] (1. Tokyo Denki University)

[P1-1vn-45] Development of Electrochemical N_2 gas insertion reaction into carbonyl compounds using group 4 metal catalysts

○Minami Fukuhara[1], Nozomi Yamaguchi[1], Yutaka Saga[1], Mio Kondo[1,2], Shigeyuki Masaoka[1] (1. The Univ. of Osaka, 2. JST PRESTO)

[P1-1vn-46] Synthesis of benzotrithiophene derivative bearing long alkyl chains and evaluation of physical properties

○Yuhi Kanaboshi[1], Kauri Iba[1], Weichun Weng[1], Takashi Okubo[1], Kouichi Matsumoto[1] (1. Kindai University)

[P1-1vn-47] Photoinduced and Non-photoinduced Electron-transfer Reactions of Highly Strained Compounds: Various Reactivity Depending on the Number of Substitutions of the Diphenylamino Group

○Ryohei Takayasu[1], Takuya Ogaki[1,2], Yasunori Matsui[1,2], Takashi Kubo[3], Hiroshi Ikeda[1,2] (1. Grad. Sch. Eng., Osaka Metro. Univ., 2. RIMED, Osaka Metro. Univ., 3. Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.)

[P1-1vn-48] Synthesis and Redox Properties of Biacridine Derivatives with Carboxylic Acid Moieties

○Teppei Takahara[1], Shinpei Kusaka[1], Hiroaki Iguchi[1], Ryotaro Matsuda[1] (1. Nagoya Univ.)

[P1-1vn-49] Mechanofluorochromic properties of 1,4-diphenylanthracene derivatives

○Manato Nishimura[1], Tadatoshi Adachi[1], Fumihiro Kannen[1], Takahiro Kusukawa[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P1-1vn-50] Phosphonic acid recognition of a diamidine having a tetraphenylethylene unit

○Kohei Matsushima[1], Hiroki Murakami[1], Takahiro Kusukawa[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P1-1vn-51] Phosphonic acid recognition of a tetraamidine based on aggregation induced emission

○Yuusuke Yamamoto[1], Kazuki Yamana[1], Takahiro Kusukawa[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P1-1vn-52] Synthesis of Vinyloxiranes by Corey-Chaykovsky Reaction with Reduced Odor

○Yoshiki Mizuhara[1], Asahi Mochizuki[2], Shoji Matsumoto[2], Motohiro Akazome[2] (1. Faculty of Engineering, Chiba University, 2. Graduate School of Engineering, Chiba University)

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

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

1:20 PM - 2:50 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-1pm-01] Design and synthesis of novel chiral derivatization agent for simultaneous analysis of D- and L-amino acids

○Hideki Azuma[1], Sun Sato[2], Kazunori Sasaki[2], Takeshi Nagasaki[1] (1. Osaka Metropolitan University, 2. Human Metabolome Technologies Inc.)

[P1-1pm-02] Development of functional compounds for optical control of intracellular degradation of tag-fused proteins

○Akihiro Matsuo[1], Toshiyuki Kowada[1,2], Himadri Sekhar Sarkar[2], Toshitaka Matsui[1,2], Shin

©The Chemical Society of Japan

Mizukami[1,2] (1. Graduate School of Science, Tohoku University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

[P1-1pm-03] Selective imaging of enzyme activity using Raman probes with improved cellular retention by utilizing aggregate formation

○Hiroyoshi Fujioka[1], Spencer John Spratt[2], Yasuteru Urano[1,3], Yasuyuki Ozeki[2], Mako Kamiya[4,5] (1. Grad. Sch. Pharm. Sci., Tokyo Univ., 2. Grad. Sch. Eng. Sci., Tokyo Univ., 3. Grad. Sch. Med., Tokyo Univ., 4. Dept. of Life Sci. and Tech., Tokyo Tech., 5. LiSM/IRFI)

[P1-1pm-04] Synthesis of a peptide heterodimer labeled with different fluorescent dyes

○Karen Tanaka[1], Kin-ya Tomizaki[1] (1. Ryukoku University)

[P1-1pm-05] Synthesis of nuclear transfer and membrane-permeable peptides that enhance boron delivery

○Takahiro Kayashita[1], Kin-ya Tomizaki[1] (1. Ryukoku University)

[P1-1pm-06] Development of a novel Raman probe for glutathione

○Yuta Murao[1], Hiroyoshi Fujioka[2], Spratt John Spencer[3], Yasuyuki Ozeki[3], Mako Kamiya[1,4] (1. Dept. of Life Sci. and Tech., 2. Grad. Sch. Pharm. Sci., Tokyo Univ., 3. Grad. Sch. Eng. Sci., Tokyo Univ., 4. LiSM/IRFI)

[P1-1pm-07] Incorporation of Glucose-conjugated Photosensitizers into UCNPs

○Shota Fukuda[1], Yoshiyuki Uruma[1], Nozomi Hara[1], Mitsuhiko Ozaki[2], Futoshi Okada[2], Ping-Shan Lai[3] (1. National Institute of Technology, Yonago College, 2. Department of Biomedical Science school of Life science, Tottori University, 3. National Chung Hsing University)

[P1-1pm-08] Stable Isotope-Labeled Phosphorylcholine Polymer Bearing a 2-Nitroimidazole Unit as an Efficient Radio-Sensitizer

○Taiki Kouno[1], Daichi Sugimoto[1], Momoka Gohda[1], Yoshihiro Uto[1], Hisatsugu Yamada[1] (1. Tokushima University Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences)

[P1-1pm-09] Development of DDS Carriers using Bioionic Liquids

○Yuga Sakai[1], Yuichi Ishikawa[2], Satoshi Kitaoka[3], Hiroyasu Nishiguti[4], Kaoru Nobuoka[2] (1. Graduated School of Engineering, Oita University, 2. Faculty of Sceience Technology, Oita University, 3. Faculty of Engineerring, Kindai University, 4. Research Management Orgranization, Oita University)

[P1-1pm-10] Analysis of Cas9 inhibition mechanism of anti-CRISPR in cells by using CRISPRa system

○Kanae Kishi[1], Nigorikawa Kiyomi[1,2], Hasegawa Yuki[2], Matsumoto Daisuke[1,2], Nomura Wataru[1,2] (1. Grad. Sch. Pharm. Sci., Hiroshima Univ., 2. Sch. Pharm. Sci., Hiroshima Univ.)

[P1-1pm-11] Structural observation for the organogelation of chlorosomal pigment mixture

○Jiro Harada[1], Kinoshita Yusuke[2], Tsuyoshi Hashishin[3], Mizoguchi Tadashi[2], Ken Yamamato[1], Hitoshi Tamiaki[2] (1. Department of Medical Biochemistry, Kurume University School of Medisin, 2. Grad. Sch. Life Sci., Ritsumeikan Univ., 3. Facul. Adv. Sci. Tech., Kumamoto Univ.)

[P1-1pm-12] Synthesis of bio-functional molecules with nitro groups as smart drugs for hypoxic cells

○Yuki Hida[1], Tatsuya Nishihara[1], Kazuhito Tanabe[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P1-1pm-13] Synthesis of a His-tagged collagen model peptide

○Raraho Kanda[1], Kin-ya Tomizaki[1] (1. Ryukoku University)

[P1-1pm-14] Design of polymeric micelles containing photosensitizers for photodynamic therapy and evaluation of the micellization by NMR

○ALTANNAVCH BATBAYAR[1], Uruma Yoshiyuki[1], Hara Nozomi[1], Okada Futoshi[2], Ping Shan Lai[3], Doe Matsumi[4] (1. National Institute of Technology, Yonago College, 2. Faculty of Medicine Tottori University, 3. National Chung Hsing University, 4. Osaka Metropolitan University)

[P1-1pm-15] Development of conjugation-extended pterin-type fluorescence probes by contact/separation

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

©The Chemical Society of Japan

[P1-1pm-16] Photodynamic therapy utilizing the up-conversion method and application to polymeric nanomedicine
○Hayato Yao[1], Yoshiyuki Uruma[1], Koki Sindo[1], Keita Sakamoto[1], Kunishige Onuma[2], Masahiro Inoue[2] （1. National Institute of Technology, (KOSEN) Yonago College, 2. Graduate school medicine and faculty of medicine Kyoto university）

[P1-1pm-17] Design and synthesis of gold-nanoparticle based multivalent hydrophobic tags for protein degradation
○Riko Sueki[1], Kotaro Abe[1], Kaori Sakurai[1] （1. Tokyo University of Agriculture and Technology）

[P1-1pm-18] Synthesis and properties of zinc 3-hydroxymethylchlorin possessing a hydrophilic group at the 7-position.
○Yoshiki Hayashi[1], Koki Yoshioka[1], Hitoshi Tamiaki[2], Tomohiro Miyatake[1] （1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ., 2. Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan Univ.）

[P1-1pm-19] Reactivity of novel diazaboroles
○Sota Chiba[1], Makoto Roppongi[2], Toru Oba[1] （1. Department of Material and Environmental Chemistry, Utsunomiya University, 2. Center for Instrumental Analysis, Utsunomiya University）

[P1-1pm-20] Synthesis and biological evaluation of electrophilic covalent inhibitors for intrinsically disordered circadian clock transcription factors
○Kazuya Yamanaka[1], Miki Imanishi[2], Junko Ohkanda[1] （1. The Univ. of Shinshu, 2. The Univ. of kyoto）

[P1-1pm-21] Development of reactive OFF-ON type alkylating agents based on pyrimidine structure
○Ping-Yun Lan[1,2], Kazumitsu Onizuka[1,2], Yutong Chen[1,2], Fumi Nagatsugi[1,2] （1. Graduate School of Science, Tohoku University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University）

[P1-1pm-22] Development of photo-crosslinkable peptides containing 3-cyanovinylcarbazole-based amino acid
○siddhant sethi[1], Zhiyong QIU[1], Kenzo Fujimoto[1] （1. Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology ）

[P1-1pm-23] Development of DNA circuits using 3-cyanovinylcarbazole induced ultra-fast photo-crosslinking
○ZUMILA HAILILI[1], SETHI SIDDHANT[1], Fujimoto Kenzo[1] （1. Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-24] Evaluation of the ROS-generating capability of tripodal quinone-cyanine dyes toward the photodynamic therapy of cancer
○Junya Muramoto[1], Yasuhara Yu, Takashi Sakamoto[1] （1. Wakayama University）

[P1-1pm-25] Chemoenzymatic synthesis of nucleosides with multiple stable isotopes
○Genki Shimane[1], Nanae Terado[1], Akihiko Hatano[1] （1. Shibaura Institute of Technology）

[P1-1pm-26] Synthesis of peptide-nucleic acid complexes and attempts of gene delivery to cancer cells
○Rika Fujisawa[1] （1. ryukoku university ）

[P1-1pm-27] Development of thymine-specific photocrosslinking reaction in DNA strands
○Eita Satonaka[1], Jun-ichi Mihara, Siddhant Sethi[1], Kenzo Fujimoto[1] （1. Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-28] Fluorine-Containing Nucleic Acids with the Enhanced Cell Permeability
○Ai Kohata[1], Arisa Kagami[1], Taiichi Kageyama[1], Honoka Watanabe[1], Kohsuke Aikawa[1], Kunihiko Morihiro[1], Akimitsu Okamoto[1], Takashi Okazoe[1,2] （1. The University of Tokyo, 2. AGC Inc.）

[P1-1pm-29] Synthesis and Fluorescent Property of 2'-*O*-Methyl RNA Containing Amide-linked RNA Modified with Pyrene at the 2'-Position
○Reiko Iwase[1], Fumiya Ikeda[1], Masatoshi Kadomatsu[1], Miki Hayakawa[1], Gaku Nakajima[1], Miki Ando[1], Misaki Hashimoto[1] （1. Teikyo University of Science）

[P1-1pm-30] Regulation of photoreaction by conformational change of artificial oligonucleotides
○Sae Harada[1], Tatsuya Nishihara[1], Kazuhito Tanabe[1] （1. Aoyama Gakuin University）

©The Chemical Society of Japan

[P1-1pm-31] Synthesis of glycol nucleic acids with oxime bonds
○Yuwa Ota[1], Tomohisa Moriguchi[1] (1. Gunma University)

[P1-1pm-32] Synthesis of Uridine with nitroxyl radicals and spin-labeled RNAs
○Nagihiro Miyahara[1] (1. Shibaura Institute of Technology)

[P1-1pm-33] Development of SARS-CoV-2 Spike Protein-Binding Molecules Using G4-Based DNA Aptamer: IRDAptamer
○Masataka Mizunuma[1], Yuka Yamagata[1], Mirai Suzuki[1], Shingo Tanaka[1], Kazuhiro Furukawa[1], Yoshiro Chuman[1] (1. Niigata Univ.)

[P1-1pm-34] Facile detection of cancer cell-derived exosomes by split aptamers
○Kengo Iwata[1], Xing Meng[2], Riena Sengoku[2], Kazuya Matsuo[1], Tomonori Waku[1], Akio Kobori[1] (1. Graduate School of Kyoto Institute of Technology, 2. Kyoto Institute of Technology)

[P1-1pm-35] Application of Dumbbell-shaped Molecular Beacon Probes Incorporating the Silylated Methoxypyrenes to Signal Amplification Methods
○Chihiro Higashi[1], Tomohisa Moriguchi[1] (1. Gunma University)

[P1-1pm-36] Invasion of cyanine dye modified PNA into dsDNA.
○Yuki Omi[1], Jun Sumaoka[2] (1. Tokyo University of Technology Graduate School, 2. School of Engineering, Tokyo University of Technology)

[P1-1pm-37] Synthesis of HNF4α decoys with 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid as pseudo-nucleoside backbone
○kaito takashima[1], hiromu ueno[1], ichiro matsuo[1], tomohisa moriguchi[1] (1. Gunma university)

[P1-1pm-38] Development of a Method to Control the Function of G4-based DNA Aptamer; IRDAptamer
○Mirai Suzuki[1], Yuka Yamagata[1], Masataka Mizunuma[1], Kazuhiro Furukawa[1], Yoshiro Chuman[1] (1. Niigata university)

[P1-1pm-39] Development of novel long-acting insulin formulations using a human insulin analogue with an azido moiety as a precursor.
○Rikana Takahashi[1], Kenta Arai[1] (1. Tokai University)

[P1-1pm-40] Galloylation of alcohols using immobilized *Aspergillus oryzae* tannase in organic media
○Renshiro Otaka[1], Yuki Hatayama[1], Hideo Kojima[1] (1. Osaka Metropolitan University)

[P1-1pm-41] Lipase-catalyzed benzyloxycarbonylation of alcohols
○Yamamoto Yuto[1], Yuki Hatayama[1], Hideo Kojima[1] (1. Osaka Metropolitan University)

[P1-1pm-42] Effect of additive concentration on asymmetric reduction of fluorine-containing ketones using cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803
○Satsuki Fukui[1], Jina Yoshida[1], Hideo Kojima[1], Satomi Takeda[1], Rio Yamanaka[2] (1. Osaka Metropolitan University, 2. Himeji Dokkyo Universityty)

[P1-1pm-43] LLPS Materials Functionalized for Oxidative Protein Folding Promotion
○Yukino Yamashita[1], Erika Miura[1], Takuya Mabuchi[2], Takahiro Muraoka[1,3] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. Tohoku University, 3. KISTEC)

[P1-1pm-44] Ring-opening metathesis polymerization of norbornene-type monomers displayed on an amyloid fibril
○Hiroki Uchida[1], Takanori Ueno[1], Koji Oohora[1], Takashi Hayashi[1] (1. Osaka University)

[P1-1pm-45] Modification of a hexameric hemoprotein with Sn porphyrin toward an artificial light harvesting system
○Shohei Katsumoto[1], Koji Oohora[1], Takashi Hayashi[1] (1. Osaka University)

[P1-1pm-46] Preparation of Myoglobin Reconstituted with a Cobalt(II) Corrin Complex toward Radical Cyclization Reactions
○Shunsuke Konishi[1], Shunsuke Kato[1], Takashi Hayashi[1] (1. Osaka University)

[P1-1pm-47] Distribution behavior in ammonium-based ionic liquid/buffer biphasic systems.
○Daigo Sasaki[1], Kazune Kobayashi[1], Yuichiro Kimoto[1], Kimiyoshi Ichida[1], Kyoko Fujita[1] (1. Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences;Department of Pathophysiology)

[P1-1pm-48] Synthesis of Gold Nanorods Modified with Hepatocellular Carcinoma Target Peptides

©The Chemical Society of Japan

○Shoya Fujimoto[1], Takahito Imai[1], Kin-ya Tomizaki[1] (1. Ryukoku University)

[P1-1pm-49] NMR analysis of dimeric structures of amyloid β hydrophobic fragments encapsulated in a self-assembled spherical complex

○Yuta Onodera[1], Erina Takeuchi, Takahiro Nakama[1], Maho Yagi[2], Daishi Fujita[3], Koichi Kato[2], Makoto Fujita[1,2] (1. The University of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science, 3. The University of Kyoto)

[P1-1pm-50] Cytotoxicity of Mitochondria Transfer Signal Peptides

○Katsuya Kishine[1] (1. Department of Material Chemistry, Ryukoku University)

[P1-1pm-51] Preparation of an azide-linked albumin using triazole-carbaldehyde derivatives and immobilization of the protein on a materials surface using SPAAC reaction

○Yu Ikarashi[1], Shoichi Kitai[2], Takashi Hayashi[2], Akira Onoda[1,3] (1. Grad. Sch. Env. Sci., Hokkaido Univ., 2. Grad. Sch. Engineering, Osaka Univ., 3. Faculty of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.)

[P1-1pm-52] Structure and thermal stability of membrane proteins in hydrated ionic liquids

○Kaho Ishii[1], Kazune Kobayashi[1], Kimiyoshi Ichida[1], Kyoko Fujita[1], Eiichi Mizohata[2], Yutaka Takebe[2] (1. The University of Pharmacy and Life Sciences, 2. Osaka University)

[P1-1pm-53] Preparation of Proteins with a Long Alkyl Chain at N-Terminus Using Triazole Carbaldehyde Derivatives and Immobilization of the Proteins on the Surface of Liposomes

○Lisa Tara Connolly[1], Akira Onoda[1,2] (1. Grad. School Env. Sci., Hokkaido Univ., 2. Faculty of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.)

[P1-1pm-54] Quantum Chemical Studies on IDO1-mediated Singlet Oxygen Formation andStereoselective Tryptophan Oxidation

○Tatsuya Fujiwara[1], Toru Saito[1], Yu Takano[1] (1. Hiroshima city university)

[P1-1pm-55] Comparison of binding affinity between representative Urease inhibitors based on the free energy

○Shunya Suenaga[1], Toru Saito[2], Yu Takano[2] (1. Hiroshima City University, 2. Hiroshima City University Graduate School)

[P1-1pm-56] Phosphorolysis reaction of the nucleosides modified ribose moiety as substrates with pyrimidine nucleoside phosphorylase

○Rai Hamano[1], Akihiko Hatano[1], Koichi Otsuki (1. Shibaura Institute of Technology)

[P1-1pm-57] Functional analysis of characteristic loops in oncogenic protein phosphatase PPM1D

○Yuki Hara[1], Hikaru Saito[1], Nobuyasu Koga[2], Kazuhiro Furukawa[1], Yoshiro Chuman[1] (1. Niigata University, 2. Osaka University)

[P1-1pm-58] Study of regulation of kinesin using photo controllable kinesin auto-inhibitory domain.

○Pradnya Vivekanand Pise[1], Yuichi Hiratsuka[1] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

[P1-1pm-59] Development of Photoresponsive Glycolipid Derivatives for Immunoregulation

○Daisuke Nakabun[1], Takashi Kanamori[1], Satoshi Kojo[2], Hiroshi Watarai[2], Hideya Yuasa[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kanazawa University)

[P1-1pm-60] Detection and evaluation of carbohydrate-carbohydrate interactions using agarose gel beads carrying carbohydrate-appendages

○Keisuke Yoshida[1], Truaki Hasegawa[2] (1. Graduate School of Life Sciences, Toyo University, 2. Faculty of Life Sciences, Toyo University)

[P1-1pm-61] Volatile metabolites derived from biological process and the development of applied technology

○Akito Matsushima[1], Syo Yoshida[1], Naoko Nishida[1] (1. Chiyoda Corporation)

[P1-1pm-62] Fusogenic liposomes containing malachite green derivative for delivery system

Rei Okamoto [1], Kihiro Asaka[1], Keita Hayashi[1], ○Ryoko M. Uda[1] (1. National Institute of Technology, Nara College)

[P1-1pm-63] Solvent-Free Organic Synthesis by Ball Mill: Investigation of Reaction Conditions for Benzylidene Protection of Trehalose

○Makoto Shinya[1], Kota Sato[1], Hirofumi Nakano[1] (1. Aichi University of Education)

[P1-1pm-64] Encapsulation of phospholipase D expressed by artificial gene circuits into liposomes

○Sumin Lee[1], Koki Kamiya[2] (1. School of Science

©The Chemical Society of Japan

and Technology, Gunma University, 2. Graduate School of Science and Technology, Gunma University)

[P1-1pm-65] Naked eye– detectable system for carbohydrate– carbohydrate interactions among Lewis X trisaccharides using bacterial cellulose hydrogels

○jiayu dong[1], Mizuki Tobito[1], teruaki hasegawa[1] (1. Toyo University)

[P1-1pm-66] *N*-Terminal chemical modification of aminoacyl-tRNA and its application to *in vitro* translation system

○Hiroki Murakami[1], Naohiro Terasaka[1], Haruo Aikawa[1], Hiroaki Suga[1] (1. The Univ. of Tokyo)

[P1-1pm-67] Development of an efficient method for synthesizing a *Neisseria meningitidis*-derived mannosamine 1-phosphate repeating structure

○Hiroki Sato[1], Kazumasa Muramoto[1], Tomomi Shiraishi[1], Kazuki Sato[1], Takeshi Wada[1] (1. Tokyo University of Science)

[P1-1pm-68] Synthesis of glycerophospholipid precursor analogues for analysis of membrane lipid biosynthesis

○Rina Ueshima[1], Nahoko Toda[1], Peter Greimel[2], Takashi Kikuma[1], Yoichi Takeda[1] (1. Ritsumeikan University, 2. RIKEN)

[P1-1pm-69] Investigation of the orientation of imidazolyl zinc porphyrins self-assembling in phospholipid bilayers

○Riko Sumiyoshi[1], Yuto Iura[1], Kazuma Yasuhara[2], Yusuke Kuramochi[1], Akiharu Satake[1] (1. Graduate School of Science, Tokyo University of Science, 2. Nara Institute of Science and Technology)

[P1-1pm-70] A theoretical study on multivalent interaction between proteins and ligands

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

[P1-1pm-71] Observation of surface-modified fluorescent beads with dead cell components in 3D-cultured pancreatic cancer cells

○Yuta TAKANO[1], Yukiko Miyatake[1], Kaori Kuribayashi Shigetomi[1], Biju Vasedevanpillai[1] (1. Hokkaido Univ.)

[P1-1pm-72] Interaction analysis of Gg3-type glycans using fluorescence spectroscopy

○Keita Matsui[1], Takumi Yamaguchi[1,2,3] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University, 3. Exploratory Research Center on Life and Living Systems (ExCELLS), National Institutes of Natural Sciences)

[P1-1pm-73] Chemoenzymatic synthesis and affinity analysis of the tandem repeat ligand for Siglec-2

Yuki Ito[1], Chanho Lee[1], Keiji Numata[1], ○Masashi Ohmae[1] (1. Kyoto University)

[P1-1pm-74] Membrane fluidity iinduced by drugs inhibits Trolox membrane protective action.

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

[P1-1pm-75] Synthesis of squaryl group modified UDP analogs toward creation of UDP-Glc: glycoprotein glucosyltransferase (UGGT) inhibitor

○Junpei Abe[1], Yoichi Takeda[2], Takashi Kikuma[2], Yasuhiko Kizuka[3], Hiroyuki Kajiura[4], Yasuhiro Kajihara[1], Yukishige Ito[1,5] (1. Grad. Sch. Sci., Osaka Univ., 2. Col. Life Sci., Ritsumeikan Univ., 3. iGCORE, Gifu Univ., 4. ICBiotech, Osaka Univ., 5. RIKEN CPR)

[P1-1pm-76] Molecular design methodology of cyclic peptide inhibitors with cell membrane permeability

○Koo Suzuki[1], Kyosuke Tsumura[1], Ichihiko Hashimoto[1], Takashi Tamura[1], Mai Mizuno[1], Noriyuki Ohashi[1], Masahiro Kochi[1], Kenta Miyahara[1] (1. FUJIFILM Corporation)

[P1-1pm-77] Observation of microstructural changes due to hair damage using SPring-8

Atsushi Baba[1], Kazuyuki Suzuta[1], Aya Ishihara[2], Yasunori Matsui[2], Masatoshi Saiki[3], ○Len Ito[1] (1. Milbon Co. Ltd.,, 2. Panasonic Corporation, 3. Sanyo-Onoda City University)

[P1-1pm-78] Effect of cation cluster structure on DNA compaction

○SHIGERU NEGI[1], MAMI HAMORI[1], Io tsuji[1] (1. Doshisha Wemen's University)

[P1-1pm-79] Antibacterial evaluation of Polyethylene Glycol (PEG)-Modified Glycol Lignin

○Akane Sakaguchi-Mikami[1], Megumi Ogikubo[1], Misato Kashiba[1], Takashi Yamashita[1] (1. Tokyo

©The Chemical Society of Japan

University of Technology)

Academic Program [Poster] | 19. Colloid and Interface Chemistry | Poster

[P2-1pm] 19. Colloid and Interface Chemistry

1:20 PM - 2:50 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P2-1pm-01] Dependence of Growth Rate and Structural Transition of Colloidal Crystals on Supersaturation

○Kotori Tsushima[1], Hideki Nabika[2] (1. Grad. Sch. Sci. Eng., Yamagata Univ. , 2. Fac. Sci., Yamagata Univ.)

[P2-1pm-02] Development of facile synthetic method of nanocomposites composed of gold and inorganic compounds and their application

○Tetsuro Soejima[1], Reki Takahashi[1], Kai Yoneda[1], Hiromu Ueda[1] (1. Kindai University)

[P2-1pm-03] Cu-based core-shell nanocubes with enhanced catalytic activity and chemical stability

Jianhui Yang[1], ○Shinya Maenosono[1] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

[P2-1pm-04] Pigment Encapsulated Spherical Polymer Fine Particles

○Naoki Imazu[1], Itaru Asano[1] (1. Toray Industries, Inc.)

[P2-1pm-05] Investigation of conditions for fabrication of photonic balls using TiO_2 particles

○Yangnan Jiang[1], Yukikazu Takeoka[1] (1. Graduate School of Engineering, Nagoya University)

[P2-1pm-06] Preparation and refractive index sensitivity of concave gold nanocubes

○Kotaro Ohishi[1], Ryota Yamamoto[1], Clara Imura[2], Yoshiro Imura[1] (1. Tokyo University of science, 2. Ochanomizu University)

[P2-1pm-07] Preparation of supported anisotropic gold nanocrystals by using supported gold nanoparticles as seed

○Taichi Yoshimoto[1], Ryota Yamamoto[1], Clara Imura[2], Yoshiro Imura[1] (1. Tokyo University of Science, 2. Ochanomizu University)

[P2-1pm-08] Preparation and catalytic performance of small size gold nanoflower supported on cerium oxide

○Koki Kuroha[1], Motoki Maniwa[1], Clara Imura[2], Yoshiro Imura[1] (1. Tokyo University of Science, 2. Ochanomizu University)

[P2-1pm-09] Preparation and catalytic performance of Au– Pt nanoflower

○Asuka Kasuga[1], Ryota Akiyam[1], Clara Imura[2], Yoshiro Imura[1] (1. Tokyo University of Science, 2. Ochanomizu University)

[P2-1pm-10] Control of Plasmonic Properties of Gold Nanoparticle Ensembles Based on Static Charging and Discharging

Yuki Higashi[1], ○Hiroyasu Nishi[1] (1. University of Toyama)

[P2-1pm-11] Effect of electrolyte additives on the gelation properties of amidoamine derived surfactants

○Saeko Hirotani[1], Clara Imura[1] (1. Ochanomizu University)

[P2-1pm-12] Construction of redox-responsive supramolecular nanomaterials comprising NADH mimic appended amino acid derivatives

○Nayuta Suzuki[1], Shintaro Sugiura[2], Yuki Shintani[3], Masato Ikeda[1,2,3,4] (1. Faculty of Engineering, Gifu University, 2. Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University, 3. United Graduate School of Drug Discovery and Medical Information Sciences, Gifu University, 4. Institute for Glyco-core Research (iGCORE), Gifu University)

[P2-1pm-13] Characterization of monolayers on the water surface of a novel partially fluorinated dimyristoylphosphatidylcholine series with a single fluorinated hydrophobic chain.

○Ai Nakagawara[1], Toshiyuki Takagi[2], Takafumi Shimoaka[3], Nobutaka Shioya[3], Takeshi Hasegawa[3], Hiroshi Takahashi[1], Hideki Amii[1], Masashi Sonoyama[1] (1. Gunma University, 2. AIST, 3. Kyoto University)

[P2-1pm-14] Effect of Substituents on Gelation in 4-Substituted 2-Oxochromen-6-yl Benzoates

○Nonoka Suzuki[1], Yui Endo[2], Yuri Hatsuda[2], Hiroshi Uemura[2], kosuke Kawabe[2], Yuki Morita[3], Hiroaki Okamoto[2] (1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institute, Yamaguchi University)

©The Chemical Society of Japan

[P2-1pm-15] Thermal Properties and Microscope Observation of Ionic Liquid Gels Formed by Fluorine-Containing Phenyl Benzoates Exhibited Liquid Crystallinity

○Miku Ishikura[1], Tatsuya Tomarino[2], Kenta Matsumoto[2], Yuta Kawamoto[2], Yuki Morita[3], Hiroaki Okamoto[2] （1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institute, Yamaguchi University）

[P2-1pm-16] Thermal Properties of Ionic Liquid Gels Formed by Dimeric Benzoates Having Fluoroalkyl Group at Both Terminal Positions

○Yuki Fujita[1], Ryoichiro Yoshihara[2], Kenta Matsumoto[2], Yuki Morita[3], Hiroaki Okamoto[2] （1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institure, Yamaguchi University）

[P2-1pm-17] Contact Angle and Antibacterial Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Gemini and Trimeric Surfactants

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

[P2-1pm-18] Structural Analysis of Aggregates Formed by Amino Acid-Sugar Hybrid Surfactants by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering and Rheology

○Yumi Nagahama[1], Ayami Kobayashi[1], Hiroki Iwase[2], Yohsuke Hada[3], Shigetoyo Sawaki[3], Shiho Yada[1], Tomokazu Yoshimura[1] （1. Nara Women's Univ., 2. CROSS, 3. Technoble Co., Ltd.）

[P2-1pm-19] Surface Adsorption and Antibacterial Properties of Cationic Gemini Surfactant Containing Amino Acid as Counterion

○Junsei Yahata[1], Risa Kawai[1,2], Hideyuki Kanematsutsu[1], Shiho Yada[2], Tomokazu Yoshimura[2] （1. National Institute of Technology, Suzuka College, 2. Nara Women's University）

[P2-1pm-20] Optical properties of 3-acetyl-chlorins possessing an oligooxyethylene chain

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

[P2-1pm-21] Surface-Active Properties of Novel Surfactants with Phosphorylcholine group

Haruna Kiriyama[1], Katsuyuki Sasaki[2], Makoto Endo[2], Arisa Watanabe[2], Shiho Yada[1], ○Tomokazu Yoshimura[1] （1. Nara Women's University, 2. ALBION Co.,ltd.）

[P2-1pm-22] Preparation of Multicellular Liposome Array Structures Templated by Honeycomb Porous Film

○Wakuto Kinoshita[1], Kazunari Matsumura[1], Ryota Nozaki[1], Kazuma Yamakawa[1] （1. Graduate School and Engineering, Shibaura Institute of Technology）

[P2-1pm-23] Air/liquid interfacial synthesis of porous coordination polymer nanosheet crystals composed of triphenylene derivatives: Relationship between fabrication conditions and nanosheet morphologies

○Kazuaki Tachimoto[1], Takashi Ohata[1], Kanokwan Jumtee Takeno[2], Rie Makiura[1,2] （1. Osaka Prefecture University, 2. Osaka Metropolitan University）

[P2-1pm-24] Effect of environmental factors on morphology of ultra-thin LbL films prepared by spray method

○Shota Yasuda[1], Ginga Watanabe[1], Toyoaki Hirata[1], Kenji Hisada[1] （1. University of Fukui）

[P2-1pm-25] Patterning of Ag Nanoparticles on Polystyrene Thin Films by Colloidal Lithography

○Toshiya Ezawa[1], Ke-Hsuan Wang[1], Takeshi Kawai[1] （1. Tokyo University of Science）

[P2-1pm-26] Adsorbent for recovery of dilute per- and polyfluoroalkyl substances in liquids

○Hatsuho Usuda[1], Yoshie Mishima[1], Kimitaka Minami[1], Tohru Kawamoto[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)）

[P2-1pm-27] Morphological characterizations of TiO_2 thin films prepared using mixed Langmuir monolayers of long-chain alkylamine and fluorotelomer alcohol

○Masashi Takahashi[1], Saki Inagaki[1], Akitoshi Usui[1] （1. Tokyo City University）

©The Chemical Society of Japan

[P2-1pm-28] Amyloid fibril formation of human insulin on fluorocarbon polymer membranes

○Risa Kimura[1], Satoru Goto[1], Ryotaro Koga[1] (1. Tokyo University of Science)

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

[P2-1vn] 23. CIP Poster

4:10 PM - 5:40 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P2-1vn-01] Development of photocatalysts based on supramolecular chemistry toward artificial photosynthesis

○Hajime Shigemitsu[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P2-1vn-02] Highly Efficient Solar-to-CO Conversion by Coupling Silicon Photovoltaics with CO_2 Gas Diffusion Electrolyzer using Mn(I) Complex and β-FeOOH Catalysts

○Keita Sekizawa[1], Sato Shunsuke[1], Suzuki M Tomiko[1], Takeshi Morikawa[1] (1. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

[P2-1vn-03] Effect of hydrogen production by interlayer functional metal complexes of the composite electrode of carbon-based mixed film and layered MnO_2

○Riku okiguchi[1], Senuma Ayuri[1], Zhao Hetian[1], Kamata Motoyuki[1], Tomono Kazuaki[1] (1. Kanto gakuin univ.)

[P2-1vn-04] Enhancement of Electrostatic capacitance with valence change in MnO_2 by interlayer metal complexes

○Maymi Abe[1], Ryosuke Okawa[1], Motoyuki Kamata[1], Kazuaki Tomono[1] (1. Kanto-Gakuin Univ.)

[P2-1vn-05] Transition Metal Oxide Nanoparticle Catalyst for Zinc-Air Flow Battery

Wei Jian Sim[1], Mai Thanh Nguyen[1], ○Tetsu Yonezawa[1] (1. Hokkaido University)

[P2-1vn-06] Demonstration of a World's Lightest Secondary Battery with Original Lithium-Sulfur Designs

○Kenji Kakiage[1], Toru Yano[1] (1. ADEKA CORPORATION)

[P2-1vn-07] Production and Properties of Asphalt with Starch-Derived Organogelators as Additives

○Rika Iwaura[1], Shiro Komba[1], Yoshihiro Kikkawa[2], Yoko Kawashima[3] (1. National Agriculture and Food Research Organization, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Public Works Research Institute)

[P2-1vn-08] Photocatalytic generation of *o*-quinone methides for [4+2] cycloadditions under irradiation with visible light

○Kenta Tanaka[1], Isao Kadota[2], Hiroyoshi Takamura[2] (1. Okayama Univ. Research Institute for Interdisciplinary Science, 2. Okayama Univ. Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology)

[P2-1vn-09] Efficient mineralization of functional fluoropolymers by use of subcritical water with alkaline reagent

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

[P2-1vn-10] Establishment of oxygen measurement method for fine bubbles dispersion and evaluation of fine bubbles as oxygen carriers

○Kenta Kakiuchi[1], Tomoki Kozuka[2], Nobuyuki Mase[2], Takehiro Miyasaka[3], Norikazu Harii[4], Shinji Takeoka[1] (1. Waseda University, 2. Shizuoka University, 3. Shonan Institute of Technology, 4. University of Yamanashi)

[P2-1vn-11] High-Precision Separation of Fatty Acid Methyl Esters by MOF Column Chromatography

○Akihiro Torimoto[1], Nobuhiko Hosono[1], Takashi Uemura[1] (1. Grad. Sch. of Eng., The Univ. of Tokyo)

[P2-1vn-12] Development of metal oxide clusters/clay nanosheets composites for gas adsorption using the template method

○Yuki Takeuchi[1], Yasushige Kuroda[1], Takahiro Ohkubo[1] (1. Okayama University)

[P2-1vn-13] Decomposition mechanism and reaction rate analysis of nanolayered reactor with ion selectivity

○Takumi Sato[1], Kotomi Tokiwa[1], Ichiro Koiwa[1], Kazuaki Tomono[1] (1. Kanto Gakuin University)

[P2-1vn-14] Development of chemical recycling method by low-temperature depolymerization of used tires

○Norihisa Fukaya[1], Hiroshi Yamashita[1], Putro Wahyu[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Jun-Chul Choi[1], Makiko Hatori[1], Makoto Sugiki[1], Faried Miftah[1], Masahiro Hojo[2], Seichi Tahara[2], Masahiro Homma[2]

©The Chemical Society of Japan

（1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Bridgestone Corporation）

[P2-1vn-15] H_2O Splitting Reaction on Photocatalyst Combined with Gas Separation Membrane

○Takeshi Ohtsu[1], Hidehisa Hagiwara[1] （1. University of Toyama）

[P2-1vn-16] Stabilization and properties of metal nanoparticles by amino talc-like clay

○Yamato Fujita[1], Triyono Basuki[1], Satoru Nakashima[1] （1. Hiroshima University）

[P2-1vn-17] Suppression of seawater biodegradation by photosensitizer

○Shodai Hino[1], Akihiko Masui[2], Hideo Okamura[3,4], Norioki Kawasaki[1], Naoko Yamano[1], Atsuyoshi Nakayama[1,4] （1. AIST, 2. ORIST, 3. KURCIS, Kobe Univ., 4. IMaRC, Kobe Univ.）

[P2-1vn-18] Synthesis of carbamic acid esters using regenerable reagents from low-concentration CO_2 equivalent to exhaust gas of thermal power plants

○Hiroki Koizumi[1], Katsuhiko Takeuchi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Kazuhiko Sato[1], Masahito Uchida[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[1], Junya Hirota[2], Makoto Nakashige[2], Choi Jun-Chul[1] （1. National Institute of advanced industrial science and technology (AIST), 2. Tosoh Corporation）

[P2-1vn-19] Effect of electrolyte on Au anode dissolution reaction

○Shinichiro OZAWA[1], Moe HOKUGO[1], Hisashi MIYAZAKI[1], Yoichi OKAMOTO[1] （1. National Defense Academy）

[P2-1vn-20] Evaluation of the compression behaviour of microgels monolayer film at the air/water interface

○Takahisa Kawamoto[1], Tetsuya Noguchi[1], Takumi Watanabe[1], Haruka Minato[1], Daisuke Suzuki[1,2] （1. Graduate School of Textile Science &Technology, Shinshu University,, 2. Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University）

[P2-1vn-21] Design and Synthesis of Metallo-supramolecular Polymer for Electrochromic Smart Window Application

○Susmita Roy[1], Masayoshi Higuchi[1] （1. National Institute for Material Science (NIMS)）

[P2-1vn-22] Design and Synthesis of Ruthenium-Based Metallosupramolecular Polymers for Electrochromic Application

○Banchhanidhi Prusti[1], Masayoshi Higuchi[1] （1. National Institute for Materials Science）

[P2-1vn-23] Design and Synthesis of Metallo-Supramolecular Polymer with an Electrochromic and Conformational Switch at a Junction

○Satya Ranjan Jena[1], Masayoshi HIGUCHI[1] （1. National Institute for Material Science）

[P2-1vn-24] Fabrication and evaluation of poly(vinyl alcohol) physical gels treated with borax for facilitation of high-strength gel synthesis

○Mahiro Takahashi[1], Yoshihiko Tanamura[1] （1. Yamagata East H.S.）

[P2-1vn-25] Establishment of novel non-volatile memory devices with single-molecule electret

○Masaru Fujibayashi[1], Yuki Nakano[1], Chisato Kato[1], Yoshiteru Amemiya[2], Akinobu Teramoto[1,2], Sadafumi Nishihara[1,3,4,5] （1. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, 2. Research Institute for Nanodevices, Hiroshima University, 3. Chirality Research Center, Hiroshima University, 4. Institute for Advanced Materials Research of Engineering, Hiroshima University, 5. JST PRESTO）

[P2-1vn-26] Development of a reversed-phase column packing material based on eggshell for therapeutic drug monitoring in blood

○Yuki Hiruta[1], Tomoka Yoshii[1], Daniel Citterio[1] （1. Keio University）

[P2-1vn-27] DNP-NMR Analysis of Wetting Behavior and Molecular Mobility of Adsorbed Surfactants on Solid Surface

○Hisamu Sasahara[1], Katsuaki Suzuki[2], Satoru Okamura[1], Keita Aono[1], Furitsu Suzuki[1], Hironori Kaji[2] （1. kao corporation, 2. Institute for Chemical Research, Kyoto University）

[P2-1vn-28] A detection method and a concentration estimation method for flavors and functional compounds using the phase separation structure of cell-sized liposomes and their problems

○Tsuyoshi Yoda[1] （1. Aomori Prefectural Industrial

©The Chemical Society of Japan

Technology Research Center, Hachinohe Industrial Research Institute)

[P2-1vn-29] Correlation between Predicted Conformational Variability and Seasonable Thermal Stability of Omicron Variants

○Hiroshi Izumi[1], Hiroshi Aoki[1], Laurence A. Nafie[2,3], Rina K. Dukor[3] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Syracuse University, 3. BioTools Inc.)

[P2-1vn-30] Development of designer thiopeptides with grafted noncanonical sequences inhibiting a target protein of interest

○Kakeru Narumi[1], Yuki Goto[1], Hiroaki Suga[1] (1. the University of Tokyo)

[P2-1vn-31] Phototunable cell killing technique by photochromic diarylethene

○Yuma Nakagawa[1], Kimio Sumaru[2], Kana Morishita[2], Satoshi Yokojima[3], Shinichiro Nakamura[4], Kingo Uchida[1] (1. Ryukoku Univ., 2. AIST, 3. TUPLS, 4. Kumamoto Univ.)

[P2-1vn-32] Development of bioactive prenylated peptides with enhanced cellular uptake efficiency

○Sumika Inoue[1], Rika Okuma[1], Yuki Goto[1], Hiroaki Suga[1] (1. The Univ. of Tokyo)

[P2-1vn-33] The observation of the interaction between cationic liposomes and cells by calcium imaging

○Kengo Hayase[1], Morihiro Hotta[1], Tianshu Li[1], Shinji Takeoka[1] (1. Waseda University)

[P2-1vn-34] Systematic Diversification of Ecteinascidin Macrocyclic Framework to Generate Potent Anticancer Mid-sized Alkaloidal Compounds Capable of Inducing DNA-double Strand Breaks in Cells

○Ryo Tanifuji[1], Erina Hosono[2], Yukiko Muramatsu[3], Hiroyuki Seimiya[3], Hiroki Oguri[1] (1. The University of Tokyo, 2. Tokyo University of Agriculture and Technology, 3. Japanese Foundation for Cancer Research)

[P2-1vn-35] Large-scale analysis of RNA alkylation using OFF-ON type alkylators

○Yutong Chen[1,2], Kazumitsu Onizuka[1,2], Kaoru R Komatsu[3], Emi Miyashita[3], Hirohide Saito[3], Fumi Nagatsugi[1,2] (1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 3. CiRA, Graduate School of Medicine, Kyoto University)

[P2-1vn-36] Bone-like micro models from micro-fabricated hydrogels by stereolithography

○Hiroki Miyajima[1], Hiroki Touji[1], Kaori Kojima[1], Masaru Mukai[1], Shoji Maruo[1], Kazutoshi Iijima[1] (1. Yokohama National Univ.)

[P2-1vn-37] Structure and Performance of Cationized Vesicles Formed by Addition of Gemini Surfactants

○Shiho Yada[1], Shimomura Toa[1], Eichi Numazaki[2], Naoyuki Hirata [3], Nobuhiro Kato[2], Haruma Kawaguchi[3], Tomokazu Yoshimura[1] (1. Nara Women's Univ., 2. Cosmedia Laboratories Inc., 3. Wamiles Cosmetics Inc.)

[P2-1vn-38] Electrochemical hydrophilicity switching of tricationic polymer synthesized by atom trasfer radical polymerization(ATRP) method

○Hiromu Moku[1] (1. The Univ. of Tokyo)

[P2-1vn-39] New pigments and peptides— potential of the green mussel, *Perna viridis*

○Shinnosuke Mori[1], Aki Kawamoto[1], Fumiaki Miyazawa[1], Tatsuya Kiuchi[1], Miho Sato[1], Rena Ikeya[1], Sho Miyazaki[1], Masaya Nakata[1], Yoko Saikawa[1] (1. Faculty of Science and Technology, Keio University)

©The Chemical Society of Japan

[P1-1am] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

Wed. Mar 22, 2023 9:40 AM - 11:10 AM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-1am-01] Development of P,olefin-type ligands with central and axial chiralities and their application to Pd-catalyzed allylic substitution reaction

○Yuto Toba[1], Takashi MINO[1], Yusuke KANDA[1], Toru YAGI[1], Yasushi YOSHIDA[1], Masami SAKAMOTO[1] (1. Chiba University)

[P1-1am-02] Synthesis and redox properties of Cu(I) complexes of tripodal tridentate ligands with tris(2-pyridyl)methane structure.

○Hiroyuki Sato[1], Toshi Nagata[1] (1. Meijo University)

[P1-1am-03] Synthesis of Titanium and Zirconium Complexes with Dinucleating Ligands Containing Bis(phenoxide) Groups

○Kenta Hiromoto[1], Yutaka Ishida[1], Hiroyuki Kawaguchi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P1-1am-04] Synthesis and Reactions of Vanadium and Titanium Complexes Supported by Calix[4]arene

○Junichi Mikami[1], Yutaka Ishida[1], Hiroyuki Kawaguchi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P1-1am-05] Counter Ion Effect in Anionic Dinuclear Titanium Complexes with a Bridging Dinitrogen Ligand

○Hiroki Iwama[1], Yutaka Ishida[1], Hiroyuki Kawaguchi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P1-1am-06] Preparation of highly luminescent co-crystals using cyclometalated platinum(II) complexes

○Kai Mitani[1], Yusuke Makino[2], Daisuke Saito[1,2], Masaki Yoshida[1], Masako Kato[1] (1. Kwansei Gakuin Univ., 2. Hokkaido Univ.)

[P1-1am-07] Synthesis of a Metal– Organic Framework Including Tetravalent Ions in the Pores.

○Mitsuki Kabaya[1], Masaaki Sadakiyo[1] (1. Tokyo Univ. of Sci.)

[P1-1am-08] Selective synthesis and reactivities of mono- or binuclear manganese(I) carbonyl complexes utilizing a supporting ligand

○Junya Ogura[1], Tsugiko Takase[1], Dai Oyama[1] (1. Fukushima university)

[P1-1am-09] Reactions of Doubly Nitrosyl-Bridged Diruthenium Complex with Acids.

○Sota Fujikawa[1], Tomoyo MIsawa[1], HIrotaka Nagao[1] (1. Fac. of Sci. and Thec., Sophia Univ.)

[P1-1am-10] Syntheses of multinuclear cobalt complexes having a benzylbis(2-pyridylmethyl)amine tridentate ligand.

○Ryosei Ito[1], Tomoyo Misawa[1], Hirotaka Nagao[1] (1. Fac. of Sci. and Tech., Sophia Univ.)

[P1-1am-11] Reactions with acids of Nitrido-bridged Diruthenium (IV, IV) Complexes and Electrochemical Behaviors

○Mori Fujita[1], Tomoyo Misawa[1], Hirotaka Nagao[1] (1. Fac. of Sci. and Tech, Sophia Univ.)

[P1-1am-12] Photochemical Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by a New Co-NHC Complex

©The Chemical Society of Japan

○Kaori Kawamura[1], Kosei Yamauchi[1], Ken Sakai[1] (1. Dept. Chem. Kyushu Univ.)

[P1-1am-13] The Syntheses and Structures of Chromium Complexes Bearing Triamidoamine Ligands with Tertiary C Atoms on Terminal N Atoms.

○Yoshiaki Kokubo[1], Yuji Kajita[1] (1. Aichi Institute of Technology)

[P1-1am-14] Synthesis and chiral separation of bis (bipyridyl) manganese-tartrate complex

○Satsuki ARAI[1], Yuta KOBAYASHI[1], Hiroshi OHKI[1], Atsushi ISHIKAWA[1], Akari TAKEUCHI[1] (1. Shinshu University)

[P1-1am-15] Structural Change of a Macrocyclic Hexanuclear Palladium Complex According to the Lengths of Bidentate Ligands Binding to Its Inner Cavity

○Satoru Watanabe[1], Takashi Nakamura[1] (1. Univ. of Tsukuba)

[P1-1am-16] Synthesis of a Germacyclopentadienylidene and its Reaction with Carbon Monoxide

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

[P1-1am-17] Synthesis of Schiff base type Cyclic Compounds using Novel Chiral Diamines Containing Pyrene and Evaluation of Their Metal Coordination Ability

○Fumika Sakurai[1], Itsuki Nakayama, Makoto Miyasaka[1] (1. Tokyo Denki University)

[P1-1am-18] Fluorescence Property of Chiral Linear Chain Ligand with Variable Denticity Containing Quinoline Amide Terminals and Its Metal Complexes

○Shohei Wada[1], Eiko Mieda[2], Satoshi Shinoda[2], Hiroyuki Miyake[2] (1. Osaka City Univ., 2. Osaka Metropolitan Univ.)

[P1-1am-19] Syntheses and structures of polyoxometalate-silver ethynide fused clusters encapsulating carbonate ions

○Yui Harada[1], Kenji Ohashi[1], Toshiharu Ishizaki[1], Tomoji Ozeki[1] (1. Nihon Univ.)

[P1-1am-20] Study of design strategy for the formation of heterometallic interactions in cyclic complexes of tripeptides

○Hinako Minomura[1], Eri Suganuma[1], Ryosuke Miyake[1] (1. Ochanomizu University)

[P1-1am-21] Control of chirality on cyclic metal arrangement in metal complexes of peptides

Shoko Tanaka[1], Keyun Wang[2], Naoki Kishimoto[2], ○Ryosuke Miyake[1] (1. Ochanomizu University, 2. Tohoku University)

[P1-1am-22] Isolation and structural characterization of a new mixed-ligand cluster $(C_5Me_5)(Ph_2C_2S_2)_3Fe_4S_5$

○youzheng huang[1], Takeru Hayakawa[1], Tsugiko Takase[1], Shinji Inomata[1] (1. Fukushima University)

[P1-1am-23] Isolation and structural characterization of oxo-molybdenum dimeric complexes $(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ (R = H, Me, ^{t}Bu, $SiMe_3$)

○Takeru Hayakawa[1], Tsugiko Takase[1], Shinji Inomata[1] (1. Fukushima University)

[P1-1am-24] Syntheses of Phenylethenylpyrene Carboxylic Acid Derivatives and Their Metal Complexes

○Ryoto Katagiri[1], Shinpei Kusaka[2], Hiroaki Iguchi[2], Ryotaro Matsuda[2] (1. Nagoya Univ., 2.

©The Chemical Society of Japan

Nagoya Univ.)

[P1-1am-25] Synthesis and Structure of Cyclic Complexes Bearing Dihydrophenazine Moieties

○Shunya Asano[1], Shinpei Kusaka[1], Hiroaki Iguchi[1], Ryotaro Matsuda[1] (1. Nagoya Univ.)

[P1-1am-26] Fabrication of Cu(BDC) MOF thin film by casting method

○Yusuke Fujii[1], Tomoyuki Haraguchi[1] (1. Tokyo University of Science)

[P1-1am-27] Development of pipetting robot and high-throughput screening of ternary MOFs

○Shinya Takaishi[1], Ayaka Niinuma[1], Hiroaki Kawamoto[2] (1. Tohoku University, 2. The University of Tsukuba)

[P1-1am-28] Syntheses and properties of amphiphilic metallophthalocyanines with eight tri(oxyethylene) chains introduced at non-peripheral α positions

Makoto Handa[1], Tomohiro Urata[1], ○Kai Nakashima[1], Tamotsu Sugimori[2], Haruo Akashi[3], Masahiro Mikuriya[4] (1. Shimane University, 2. University of Toyama, 3. Okayama University of Science, 4. Kwansei Gakuin University)

[P1-1am-29] Synthesis and characterization of palladium complexes and clusters supported by organotin ligands

○Risa Nishiura[1], Yusuke Sunada[2,3] (1. Chuo University, 2. Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, 3. JST PRESTO)

[P1-1am-30] Molecular design and synthesis of a visible-light luminescent dinuclear zinc complex using organosilyl ligands with rigidity

○Hidemitsu Iwamoto[1], Yoshimasa Wada[1,2], Yusuke Sunada[1,2,3] (1. The Univ. of Tokyo, 2. Institute of Industrial Science, 3. JST PRESTO)

[P1-1am-31] Development of dinuclear Cd complexes absorbing visible light and their photophysical performance

○Eri Matsuo[1], Yoshimasa Wada[2], Yusuke Sunada[2,3] (1. Chuo Univ., 2. IIS, The Univ. of Tokyo, 3. JST PRESTO)

[P1-1am-32] Synthesis and luminescent properties of triazine substituted luminescent platinum complexes

Kazushi Takemoto[1], Yuto Ootsuka[1], Hideo Konno[2], ○Masashi Hashimoto[1] (1. Josai University, 2. AIST)

[P1-1am-33] Influence of asymmetrizing terpyridine iron complexes to catholyte properties for redox-flow batteries

○Takayuki Kakuchi[1], Atsushi Okazawa[1], Masashi Okubo[1], Kosuke Kawai[1] (1. Waseda University)

[P1-1am-34] Synthesis and Electrochemical Properties of C3-Symmetric Trinuclear Nickel Complexes with Chiral Schiff Base Ligands

Teruto Furukawa[1], ○Naoto Kuwamura[2], Hijiri Kanehira[1], Noriko Chikaraishi[1], Masakazu Hirotsu[1] (1. Kanagawa University, 2. Kogakuin University)

[P1-1am-35] Synthesis and chirality induction of Ag_{29} cluster capped with naphthalene-1,3-dithiol

○Kazuya Yamano[1], Wataru Ishi[1], Takuya Nakashima[1] (1. Osaka Metropolitan University)

[P1-1am-36] Study by First-Principles calclation of structure and electronic property of perovskite-type mixted-valence compound $Cs_2Au^{I}Au^{III}Cl_6$

©The Chemical Society of Japan

and its analogues, $Cs_2Ag^{I}Au^{III}Cl_6$, $Cs_2Cu^{I}Au^{III}Cl_6$

○Keita Soma[1], Hiroshi Ohki[1], Atsushi Ishikawa[1], Akari Takeuchi[1] （1. The Univ. of Shinshu）

[P1-1am-37] Exploring of Salen-type Single-Molecule Magnets via Deep Learning

○Yuji Takiguchi[1], Daisuke Nakane[1], Takashiro Akitsu[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-1am-38] Highly-organized charge-transfer complexes driven by imidazole-zinc coordination

○Yuzuki Chinen[1], Kengo Fukuda[1], Daiji Ogata[1], Junpei Yuasa[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-1am-39] Chiral recognition of multinuclear Europium(III) helicates having β-diketonate bridging ligands

○Kanako Watanabe[1], Daiji Ogata[1], Junpei Yuasa[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-1am-40] Structural changes of 1,3-dione dioximes by mixing with copper(II) salts

○Hanaka Kinjo[1], Yosuke Hosoya[1], Kosuke Sugawa[1], Otsuki Joe[1] （1. Nihon University）

[P1-1am-41] Slow magnetic relaxation in mononuclear Gd(Ⅲ) complexes and the effect of complex aggregation on magnetic properties

○Fumika Murai[1], Satoe Ikeda[1], Mone Kamioka[1], Shiho Ueoka[1], Yoji Horii[1], Takashi Kajiwara[1] （1. Nara Women's University）

[P1-1am-42] Syntheses, structures and properties of cyclometalated Pt(II) complexes with pyridine derivatives

○Arisa Suzuki[1], Taiki Matsuda[1], Keiji Ohno[2], Akira Nagasawa[1], Takashi Fujihara[1] （1. Saitama University, 2. Japan Women's University）

[P1-1am-43] Mechanochromic Luminescent Platinum(II) Complex That Responds to Heat and Vapor

○Soichiro Mizutani[1], Kono Sasaki[2], Daisuke Saito[2,1], Masaki Yoshida[1], Masako Kato[1] （1. Kwansei Gakuin University, 2. Hokkaido University）

[P1-1am-44] Dependence of Ionic Conductivity of an Aluminum Ion-Containing Metal– Organic Framework on Partial Vapor Pressure

○Ryo Nakashima[1], Masaaki Sadakiyo[1] （1. Tokyo Univ. of Sci.）

[P1-1am-45] Relationship between Ionic Conductivity and Structural Feature of Magnesium Ion-Including Metal– Organic Frameworks

○Kouhei Aoki[1], Masaaki Sadakiyo[1] （1. Tokyo Univ. of Sci.）

[P1-1am-46] Synthesis of a porous metal-macrocycle framework-6 crystal with low-symmetric one-dimensional nanochannels

○Tomoaki OKOCHI[1], Shohei TASHIRO[1], Mitsuhiko SHIONOYA[1] （1. Grad. Sch. of Sci.; The Univ. of Tokyo）

[P1-1am-47] Designing uniformed 2D Hofmann-like motif by using pyridine derivatives with a wide range of substituent size

○Shion Kitabatake[1], Ryota Kosuge[2], Takashi Kosone[1,2] （1. Tokyo Denki University, 2. Graduate School of Tokyo Denki University）

[P1-1am-48] Synthesis and structure of a zinc-included 15-membered cyclic hexaene derivative and its reaction with rhodium complex

○Takako Muraoka[1], Fumina Kobayashi[1] （1. Gunma University）

©The Chemical Society of Japan

[P1-1am-49] Synthesis and physical properties of a assembled metal complex using tetraazamacrocycle Cu(II) complex with tricarboxylic ligand
○Taichi Watanabe[1], Hiroshi Ohki[1], Atsushi Ishikawa[1], Akari Takeuchi[1] （1. Shinshu University）

[P1-1am-50] Electronic and Electrochemical Characterization of Structurally Dynamic Ru-Naphthalenediimide-Metal-Organic Framework
○Akimitsu Shimizu[1], Pavel M Usov[1], Takaya Matsumoto[2,1], Masaki Kawano[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. ENEOS Corporation）

[P1-1am-51] Emission properties of [Au(CN)2]- oligomers with cationic surfactants
○Daichi Inoue[1], Munetaka Iwamura[1], Koichi Nozaki[1] （1. Grad. Sch. Sci. Eng., Univ. of Toyama）

[P1-1am-52] Femtosecond time-resolved emission measurements of prompt fluorescence of luminescent halogeno copper(I) coordination polymers
○Taishi Kobayashi[1], Kosuke Miura[1], Munetaka Iwamura[1], Koichi Nozaki[1] （1. University of Toyama）

[P1-1am-53] Syntheses, structures, and slow magnetic relaxation phenomena of lanthanide complexes constructed with a dodecadentate cage ligand based on 18-membered cyclic polyamines
○Ayaka Horii[1], Yuki Nakamura[1], Yoji Horii[1], Takashi Kajiwara[1] （1. Nara Women's University）

[P1-1am-54] A Photophysical Study of Tandem-Type Schiff Base-Pt Complexes that Show Alkaline Metal Ion-Responsive Chromism
○Zhaohao Huang[1], Ruiyu Zeng[1], Isao Yoshikawa[1], Hirohiko Houjou[1] （1. The University of Tokyo）

[P1-1am-55] Synthesis and Luminescent Properties of Heteroleptic d10 Metal Complexes Containing Diethyldithiophosphate and Diphosphines
○Toshiaki Tsukuda[1], Hirotaka Nakatsubo[1] （1. Faculty of Education, University of Yamanashi）

[P1-1am-56] Fabrication of Chiral Phthalocyanine-coated Electrodes
○Ryo Ishii[1], Kei Murata[1], Kazuyuki Ishii[1] （1. Institute of Industrial Science, The University of Tokyo）

[P1-1am-57] Synthesis of cobalt(II) complexes incorporating amino-derivative substituent showing both spin crossover and luminescence properties
○Naoki Izumiyama[1], Manabu Nakaya[1] （1. Josai University）

[P1-1am-58] Ion selective removal of hazardous ions by Lanthanide-oxalate frameworks
○Takuya Nankawa[1], Yurina Sekine[1], Teppei Yamada[2] （1. Japan Atomic Energy Agency, 2. The Univ. of Tokyo）

[P1-1am-59] Change of magnetic anisotropy induced by a structual transition in a nanochannel molecule-based magnet
○Ryota Shimoharai[1], Kunal Kumar[1], Koji Nakabayashi[1], Shin-ichi Ohkoshi[1] （1. The Univ. of Tokyo）

©The Chemical Society of Japan

[P1-1am-60] Luminescence and slow magnetic relaxation in Dy-Fe$(CN)_5$NO dinuclear complex.

○Tatsuya Ono[1], Junhao Wang[2], Koji Nakabayshi[1], Shin-ichi Ohkoshi[1] （1. The University of Tokyo, 2. University of Tsukuba）

[P1-1am-61] Structure and luminescence properties of a heterometallic coinage cluster with chiral bis-monodentate NHC ligands

○Hiromi Yanase[1], Hitoshi Ube[1], Zhen Lei[1], Xiao-Li Pei[1], Mitsuhiko Shionoya[1] （1. The Univ. of Tokyo）

[P1-1am-62] The synthesis, crystal structures, magnetic behavior of new 1D, 2D, 3D Hofmann-like spin crossover complexes $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$

○Mao Morioka[1], Ryota Kosuge[2], Takashi Kosone[1,2] （1. Tokyo Denki University, 2. Graduate School of Tokyo Denki University）

[P1-1am-63] Luminescence spectral behavior of Eu complexes with the hexadentate-pincer type ligand according to the distortion of central-symmetry configurations

○Miyu Takakura[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Coll. Sci. &Eng., Aoyama Gakuin University）

[P1-1am-64] Soft Crystalline behavior of the helicate lanthanide complexes with phenanthroline derivatives

○Akinari Abe[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Coll.Sci.&Eng., Aoyama Gakuin University）

[P1-1am-65] Luminescence spectra of lanthanide complexes coordinated to bipyridine with valinamide derivatives

○Reo Ohno[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Coll. Sci. &Eng., Aoyama Gakuin University）

[P1-1am-66] Control of Dioxygenation Reaction of Catecholato Ligands of Chromium(V) Nitrido Complexes by Using a Platinum(II) Complex

○Kosei NEGISHI[1], Tomoyo Tsuda[1], Hideki Ohtsu[2], Kiyoshi Tsuge[2] （1. Univ. of Toyama, 2. Grad. Sch. of Sci. and Eng., Univ. of Toyama）

[P1-1am-67] Temperature-Dependence of Emission in Heteroleptic Copper(I) Complexes Bearing di-*n*-Butyl Phenanthroline and Diphosphine Ligands

○Ryuya Sakuma[1], Shimo Makoto[1], Takeda Hiroyuki[1], Asano S. Motoko[1] （1. Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ ）

[P1-1am-68] Comparison of Temperature Dependence of Emission from Heteroleptic Cu(I) Complexes in Solutions and in Thin Films

○Makoto Shimo[1], Tomoya Sato[1], Hiroyuki Takeda[1], Naoki Asakawa[1], Motoko S. Asano[1] （1. Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ.）

[P1-1am-69] A New Stimuli-Responsive Heteroatom-Functionalized Pb(II) Coordination Polymer: Acidochromic and Thermochromic Luminescence

○Sujitra Tunsrichon[1,2], Kittipong Chainok[3], Vinich Promarak[4], Sujittra Youngme[2], Motohiro Nakano [1], Jaursup Boonmak [2] （1. Research Center for Thermal and Entropic Science, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama, Toyonaka 560-0043, Osaka, Japan, 2. Materials Chemistry Research Center, Department of Chemistry, Faculty

©The Chemical Society of Japan

of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand, 3. Thammasat University Research Unit in Multifunctional Crystalline Materials and Applications (TU-MCMA), Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Pathum Thani 12121, Thailand, 4. School of Molecular Science &Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), Wangchan, Rayong 21210, Thailand）

[P1-1am-70] Heterometallic Metal-Organic Cages: Characterising the Complexity of a Confined System

○Phitchayapha Phattharaphuti[1], Javier Troyano[2], Shuhei Furukawa[1,2] （1. Kyoto University, Graduate School of Engineering, Department of Synthetic Chemistry and Biologcal Chemistry, 2. Institute for Integrated Cell-Material Sciences ）

[P1-1am-71] Electrochemical Synthesis and Electrocatalytic Performance of Coordination Nanosheets

○Hiroaki Maeda[1], Mayumi Fujino[1], Sayoko Nagashima[1], Hiroshi Nishihara[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-1am-72] Two-step Spin crossover behavior of the iron(II) complex with a novel tridentate Schiff-base ligand derived from aminonaphthol

Katsuhiro Senju[1], Sora Kosaka[1], ○Takayoshi Kuroda[1], Kunihisa Sugimoto[1], Masahiko Maekawa[2] （1. Kindai University, Faculty of Science and Engineering, 2. Kindai University, Res. Inst. for Science and Technology）

[P1-1am-73] Synthesis and properties of K-DMTCNQ complexes

○Koyo Sasaki[1], Yosuke Tokuda[1], Hideo Yamakado[1] （1. Wakayama Univ.）

[P1-1am-74] SCO properties in halogen-substituted qsal iron(III) complexes

○Niya Maeda Maeda[1] （1. Kindai university）

[P1-1am-75] Visualization of property of Mixed Valence Complexes with Pivalate Anions by Quamtum Crystallography

○Taku Yamase[1], Yosuke Ito[1], Takayosi Kuroda[1], Masahiko Maekawa[1], Kunihisa Sugimoto[1] （1. Kindai University）

[P1-1am-76] Multi-functional optical properties of a cesium-octacyanotungstate

○Tatsuya Konishi[1], Kunal Kumar[1], Yuuki Mineo[1], Kazuki Nakamura[1], Taiki Sakaguchi[1], Koji Nakabayashi[1], Shin-ichi Ohkoshi[1] （1. The University of Tokyo）

[P1-1am-77] Visualization of gas selective functin of porous coordination polymer consisted of cobalt and squaric acid

○Kohei Yamada[1], Takayosi Kuroda-Sowa[1], Masahiko Maekawa[1], Kunihisa Sugimoto[1] （1. Kindai University）

[P1-1am-78] Properties of Anionic Silicon Clusters Having Bulky Substituents

○Wataru Ijichi[1], Yoshiyuki Mizuhata[1], Norihiro Tokitoh[1] （1. Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.）

[P1-1am-79] Ligand Extension Effect with O_6, S_6 Coordinating Condition in an Iron Mixed-valence Complex

○Ryosuke Taniai[1], Takuya Kanetomo[1], Masaya Enomoto[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-1am-80] Development of dehydrogenative coupling reaction of germanium hydrides for application of hydrogen storage material by iron catalyst

○Yoshinao Kobayashi[1], Yusuke Sunada[1,2] （1. School of Eng., The Univ. of Tokyo, 2. IIS, The Univ. of Tokyo）

©The Chemical Society of Japan

[P1-1am-81] Highly Recyclable MOF-Based Photoredox Catalytic Systems Containing Ru(II) Polypyridyl Complexes

○SEONG HUH[1], Yoon Sukbin[1], Kim Jong-Seo[1] （1. Hankuk University of Foreign Studies）

[P1-1am-82] Electrocatalytic CO_2 reduction using Ru(II) complexes with a tetradentate ligand

○Hiroharu Watanabe[1], Yusuke Tamaki[1], Osamu Ishitani[1,2] （1. Tokyo Institute of University, 2. Hiroshima University）

[P1-1am-83] Development of CO_2 capture and electrocatalytic reduction systems using a Re(I) complex in the presence of alcohols

○Masahiko Miyaji[1], Yusuke Tamaki[1], Osamu Ishitani[1,2] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Hiroshima University）

[P1-1am-84] Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation of Isatins Using an Imidazolium Salt Bearing a γ-Cyclodextrin as a *N*-Heterocyclic Carbene Ligand Precursor

○Narumichi Nozawa[1], Susumu Tsuda[2], Ryoji Ueda[3], Shin-ichi Fujiwara[2], Takanori Iwasaki[4], Nobuaki Kambe[3], Yutaka Nishiyama[1] （1. Kansai Univ., 2. Osaka Dental Univ., 3. Osaka Univ., 4. The Univ. of Tokyo）

[P1-1am-85] Influence of supporting ligands in various reactivities using Ru(III) aqua complexes

○Chihiro Iwasaki[1], Ken Hishinuma[2], Tsugiko Takase[2], Daichi Sugawara[3], Tohru Wada[4], Dai Oyama[2] （1. Graduate School of Science and Engineering, Fukushima University, 2. Fukushima Unuversity, 3. Graduate school of Science, Rikkyo University, 4. Rikkyo University）

[P1-1am-86] Synthesis of Palladium Complexes with Phosphine-Amidine Chelate Ligands and their application to Activation Reactions of Organic Molecules.

○Tatsuya Fujimoto[1], Yuka Yamamoto, Naofumi Tsukada[1] （1. Shizuoka University）

[P1-1am-87] Catalysis of Co-NHC Complexes in Electrochemical Hydrogen Evolution from Water in the Presence of Pyridine Derivatives

○Yasuhiro Suwa[1], Masanori Kan[1], Kosei Yamauchi[1], Ken Sakai[1] （1. Dept. Chem. Kyushu Univ.）

[P1-1am-88] Photocatalytic CO_2 Reduction to Formate Promoted by Pentamethylcyclopentadienyl Rhodium Catalysts

○Dongseb Lee[1], Yuto Sakaguchi, Kosei Yamauchi, Ken Sakai （1. Dept. Chem. Kyushu Univ. ）

[P1-1am-89] Preparation of the electrodes modified with platinum nanoclusters and their catalytic properties in hydrogen evolution reaction

○Tatsunori Ikeda[1], Kosei Yamauchi[1], Hironobu Ozawa[1], Ken Sakai[1] （1. Dept. Chem. Kyushu Univ.）

[P1-1am-90] Photochemical CO_2 reduction by a special-pair model porphyrin dimer directly linked to a bipyridine rhenium complex at the *meso*-position of the porphyrin.

○Ryota Hiroe[1], Yusuke Kuramochi[1], Akiharu Satake[1] （1. Tokyo Univ. of Sci.）

[P1-1am-91] Photochemical CO_2 reduction catalyzed by cyclic Ni porphyrin dimer connected via 2,2’-bipyridine and isophthalamide linkers

©The Chemical Society of Japan

○Yuta Yamazaki[1], Yusuke Kuramochi[1], Akiharu Satake[1] （1. Tokyo Univ. of Sci.）

[P1-1am-92] Synthesis of rhenium complex-linked porphyrin having phosphonic acid group for adsorption onto metal oxide surfaces

○Naoya Matsumoto[1], Yusuke Kuramochi[1], Akiharu Satake[1] （1. Tokyo Univ. of Sci.）

[P1-1am-93] $Bi(OTf)_3$-catalyzed allylation/cyclization reactions of phenols with allyl alcohols

○Maki Minakawa[1], Syuya Sato[1] （1. Yamagata University）

[P1-1am-94] Concentration Dependence of Triethanolamine in Photocatalytic CO_2 Reduction using Fe-ion Mixed Catalysts and a Cu complex as a photosensitizer

○YUNA MATSUURA[1], Masao Kurosu[1], Hiroyuki Takeda[1], Motoko Asano[1] （1. Grad. Sch. Sci. Tech, Gunma Univ.）

[P1-1am-95] Photocatalytic CO_2 Reduction Using Mixed Catalyst of Bipyridine Derivatives and Fe ion
-Effect of Methyl Groups as a Steric Hinderance for Metal Coordination-

○Masao Kurosu[1], Taisei Monji[1], Hiroyuki Takeda[1], Motoko S Asano[1] （1. Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ.）

[P1-1am-96] Highly Regio- and Enantioselective Rhodium-catalyzed 1,4-Addition of Arylboronic Acids to β,γ-Unsaturated-α-ketoamides Using (R,S_S)-Sulfoxide-MOPLigand

○Eriko Shibata[1], Yutaro Ueyama[1], Akina Inaba[2], Takashi Hoshi[2], Toshio Suzuki[2] （1. Graduate School of Science and Technology, 2. Faculty of Engineering）

[P1-1am-97] Synthesis of novel multidentate ligands and their heterobimetallic complex catalysts towards site-selective C-H borylation

○Miyuki Asoma[1], Mio Suzuki[1], Nao Tsunoda[1], Miyu Miyoshi[1], Noriyuki Suzuki[1] （1. Sophia University）

[P1-1am-98] Development of Mesoporous Aluminosilicate Thin Films on ITO Electrode and Immobilization of a Ru-water oxidation catalyst.

○Shunpei harada[1], Ayano yamada[1], Narumi nakano[1], Masaya okamura[1], Shiro hikichi[1] （1. Kanagawa University）

[P1-1am-99] Luminescence Properties of Mononuclear Yttrium(III) Complexes with Tetradentate Schiff Base Ligands in Solution

○Naoki Takeda[1], Shuhei Itoh[1], Tomoaki Sugaya[1], Masanobu Tsuchimoto[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-1am-100] Crystalline-State Reaction of an Iridium Dithionite Complex with Ethyltetramethylcyclopentadienyl Ligands

○YUCHENG LI[1], Hidetaka Nakai[1] （1. Grad. Sch. Sci. Eng. Kindai Univ.）

[P1-1am-101] The Purification of Methanol using Prussian blue analogues capturing trace methanol gas.

○Yuta Shudo[1], Setsuko Numano[1], Tohru Kawamoto[1], Akira Takahashi[1] （1. AIST）

©The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

中心不斉および軸不斉をもつ P,オレフィン型配位子の開発および Pd 触媒を用いたアリル位置換反応への応用

（千葉大院工）○鳥羽 結斗・三野 孝・神田 雄介・矢木 徹・吉田 泰志・坂本 昌巳

Development of P,olefin-type ligands with central and axial chiralities and their application to Pd-catalyzed allylic substitution reaction

(*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Yuto Toba, Takashi Mino, Yusuke Kanda, Toru Yagi, Yasushi Yoshida, Masami Sakamoto

We previously synthesized P,olefin-type ligands **1** having a cinnamoyl group and chiral amine as a chiral source. In this study, we synthesized compounds **2** with various acryloyl group, and used them as chiral ligands to the Pd-catalyzed asymmetric allylic substitution reaction of indole.

Comparing ligand **2a** and **2b**, it was revealed that the electron density of the olefin site affected the asymmetric environment. Beside, comparing **2c**-**g**, it was revealed that the factors determining the configuration of product were not limited to the difference in the diastereomers of ligand.

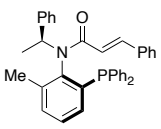
Among the ligands used in this Pd-catalyzed reaction, the (*S*,a*R*)-**2e** with a 3,3-dimethylacryloyl group was found to be the most effective, and the reaction was optimized.

Keywords : Chiral Ligand; P,Olefin Type Ligand; Palladium; Asymmetric Allylic Substitution

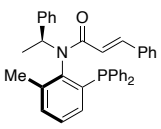
これまで当研究室では,シンナモイル基を有しキラルアミンを不斉源とした P,オレフィン型配位子 **1** を合成している [1)]。本研究では,シンナモイル基を様々なアクロイル骨格に変化させた化合物 **2** を合成し,それらを不斉配位子として Pd によるインドールの触媒的不斉アリル位置換反応に適応した。

配位子として **1**，**2a** および **2b** を用いた結果の比較より、オレフィン部位の電子密度は不斉環境に影響を与えることが明らかになった。また、配位子として **2c-g** を用いた場合の結果より、生成物の立体を決定する要因が配位子の軸不斉によるジアステレオマーの違いにとどまらないことが明らかになった。

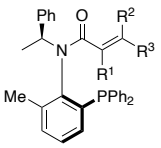
さらに、本反応に用いた配位子の中で 3, 3-ジメチルアクリロイル基をもつ (*S*,a*R*)-**2e** の配位子が最も有効に作用することが明らかになり、反応の最適化を行った。



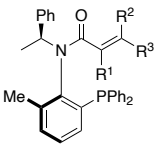
(*S*,a*S*)-**1**



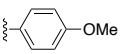
(*S*,a*R*)-**1**

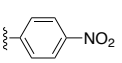


(*S*,a*S*)-**2**



(*S*,a*R*)-**2**

2a : R^1 = H , R^2 = H , R^3 = 

2b : R^1 = H , R^2 = H , R^3 = 

2c : R^1 = H , R^2 = H , R^3 = Me
2d : R^1 = Me , R^2 = H , R^3 = Me
2e : R^1 = H , R^2 = Me , R^3 = Me
2f : R^1 = H , R^2 = H, R^3 = H
2g : R^1 = H , R^2 = Ph , R^3 = H

1）T. Mino *et al*., *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, *19*, 10385-10389.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and redox properties of Cu(I) complexes of tripodal tridentate ligands with tris(2-pyridyl)methane structure.

(Graduate School of Science and Technology, Meijo University) ○Hiroyuki Sato, Toshi Nagata

Keywords: Cu(I) complex; Tripodal tridentate ligand; Disproportionation equilibrium; Cyclic voltammetry

Introduction. Reduction of CO_2 by using renewable energy sources is attracting attention as a technology that addresses both global warming and dependence on fossil fuels. Angamuthu et al. reported that a Cu(I) complex reduces CO_2 to $(COO)_2^{2-}$.[1] On the other hand, Donovan et al. reported that a Zn(II) complex with an uncoordinated lone pair can function as a catalyst for the electrolytic reduction of CO_2 to CO.[2] In this study, we synthesized two Cu(I) complexes with tris(2-pyridyl)methane structures that combine the features of these complexes and evaluated their redox properties (Fig.1).

Synthesis. The ligands were synthesized by the reaction of (6-bromo-2-pyridyl)bis(2-pyridyl)methoxymethane with an appropriate nucleophile in DMF under N_2. The complexes $[Cu(L_{SAr})]BF_4$ and $[Cu(L_{OMe})]BF_4$ were synthesized by the reaction of $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ and the ligand in CH_3CN for 1 day (Fig.1).

Electrochemistry. The cyclic voltammetry measurements were performed under N_2 by using the complexes $[Cu(L_{SAr})]BF_4$ and $[Cu(L_{OMe})]BF_4$ (Fig.2). In both voltammograms, reduction waves were observed around -0.4 V, and redox waves around 0.15 V and 0.65 V. The reduction waves around -0.40 V were attributed to the reduction of $[Cu(L)_2]BF_4$. The redox waves around -0.15 V and 0.65 V were attributed to the redox of $[Cu(L)]BF_4$ and $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$, respectively.[3] These results mean that part of $[Cu(L)]BF_4$ is disproportionated to $[Cu(L)_2]BF_4$ and $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ in solutions. In the ^1H NMR spectra, a single set of partly broadened signals was observed. This suggested that this disproportionation reaction was is reversible in the NMR time scale.

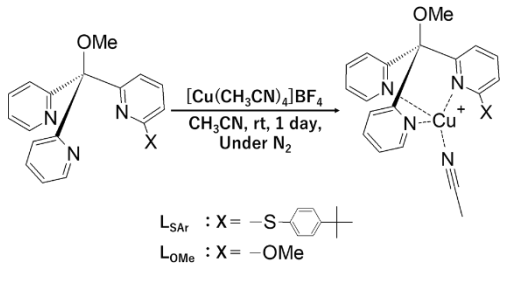


Figure 1. Synthetic scheme of Cu(I) complexes.

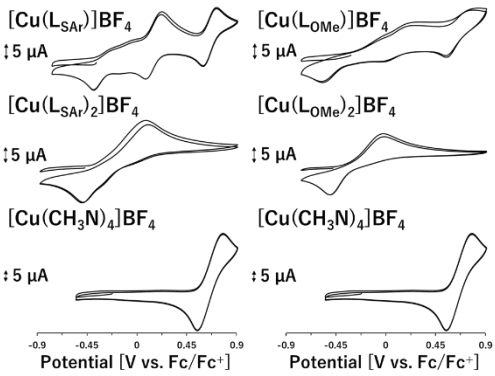


Figure 2. Voltammograms of Cu(I) complexes.

References. 1) R. Angamuthu, et al., *Science*, **2010**, *327*, 313-315. 2) E. S. Donovan, et al., *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 1685-1688. 3) R. T. Jonas, et al., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6615-6629.

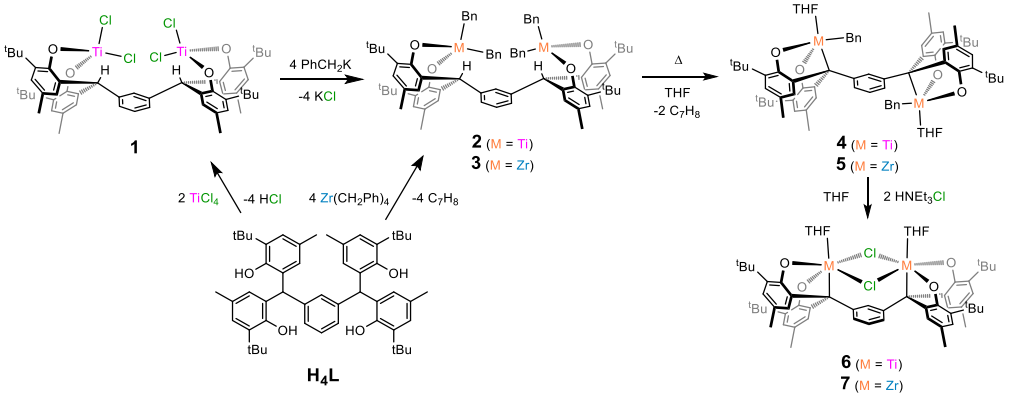
© The Chemical Society of Japan

ビス(フェノキシド)基を有する二核化配位子を用いたチタンおよびジルコニウム錯体の合成

(東工大院理)○洪本 健太、石田 豊、川口 博之
Synthesis of Titanium and Zirconium Complexes with Dinucleating Ligands Containing Bis(phenoxide) Groups (School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Kenta Hiromoto, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

The development of well-defined bimetallic complexes is attractive because multiple metals acting cooperatively can activate substrates and perform reactions that fail to occur in mononuclear systems. Here we describe the synthesis of titanium and zirconium complexes with tetraphenoxide ligands (H_4L), where two bis(phenoxide) units are linked by a benzene spacer.[1] The reaction of H_4L with $TiCl_4$ gave a dititanium complex **1**, where each bis(phenoxide) group is bound κ^2 to a titanium metal. Treatment of **1** with $PhCH_2K$ afforded **2**. The Zr analogue **3** was prepared by the reaction with $Zr(CH_2Ph)_4$. Heating the solutions of the benzyl complexes resulted in intramolecular C–H activation, yielding the corresponding complexes **4** and **5**. Subsequent addition of NEt_3HCl gave the chloride-bridged complexes **6** and **7**. The reactivity of these complexes are also reported.
Keywords : Dinucleating Ligand, Titanium, Zirconium

二核錯体では二つの金属中心の共同効果により、単核錯体では実現できない反応が達成できると期待される。今回、ビス(フェノキシド)部位をベンゼン環で連結した二核化配位子(H_4L)を用いたチタンおよびジルコニウム錯体の合成を行った。[1] この H_4L と $TiCl_4$ の反応から、ビス(フェノキシド)部位が 1 つの金属にキレート配位した二核錯体 **1** を得た。この二核錯体に $PhCH_2K$ を加えることで、ベンジル錯体 **2** を合成した。類似のジルコニウム錯体 **3** は H_4L と $Zr(CH_2Ph)_4$ の反応から得た。これらベンジル錯体を加熱すると分子内で C–H 結合活性化が進行し、対応する錯体 **4** と **5** が生成した。続いて NEt_3HCl を作用させると、クロリド架橋の錯体 **6** および **7** が得られた。本発表では、新しく合成した錯体の反応について併せて報告する。



1) L. Tang, E. P. Wasserman, D. R. Neithamer, R. D. Krystosek, Y. Cheng, P. C. Price, Y. He, T. J. Emge. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7306–7315.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

カリックス[4]アレーン配位子を用いたバナジウムおよびチタン錯体の合成と反応

（東工大院理）○三上 純一・石田 豊・川口 博之

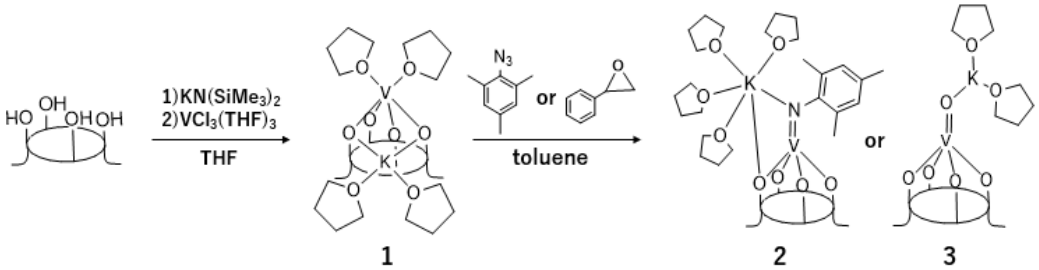
Synthesis and Reactions of Vanadium and Titanium Complexes Supported by Calix[4]arene

(*Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology*)○Junichi Mikami, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

Complexes containing both a transition metal ion and an alkali metal ion provide a bifunctional system, where two different types of metals can cooperatively bind and activate substrates. Here we present the synthesis of vanadium calix[4]arene complexes containing alkali ions. The reaction of $VCl_3(THF)_3$ with the potassium salt of calix[4]arene yielded the V/K complex **1**, which contains the solvated potassium ion within the cavity of the calixarene framework in the tight ion pair form. The V(III) complex **1** serves as a two-electron reductant. Addition of mesityl azide to a solution of **1** resulted in formation of the imide complex **2** along with release of N_2. Treatment of **1** with styrene oxide afforded the oxo complex **3** and styrene. During these reactions, the metal center is oxidized from V(III) to V(V). We also report the synthesis and reaction of Ti/Na complexes.

Keywords : Calixarene; Vanadium; Titanium

遷移金属とアルカリ金属イオンを併せ持つ錯体では、性質の異なる２つの金属が共同的に基質を捕捉、活性化することができる二官能性反応場となる。本発表では、アルカリ金属としてカリウム、遷移金属としてバナジウムを含むカリックス[4]アレーン錯体について報告する。カリックスアレーンのカリウム塩と $VCl_3(THF)3$ の反応から、V/K 錯体 **1** を得た。錯体 1 は溶媒和されたカリウムイオンをカリックスアレーンの空孔内に取り込み、接触型イオン対を形成している。錯体 **1** は２電子還元剤として作用する。メシチルアジドと錯体 **1** の反応では、N_2 の発生を伴いながらイミド錯体 **2** が生成した。また、スチレンオキシドとの反応は、オキソ錯体 **3** とスチレンを与えた。これらの反応過程で、中心金属は V(III)から V(V)に酸化される。本発表では、Ti/Na 錯体の合成と反応についても併せて報告する。



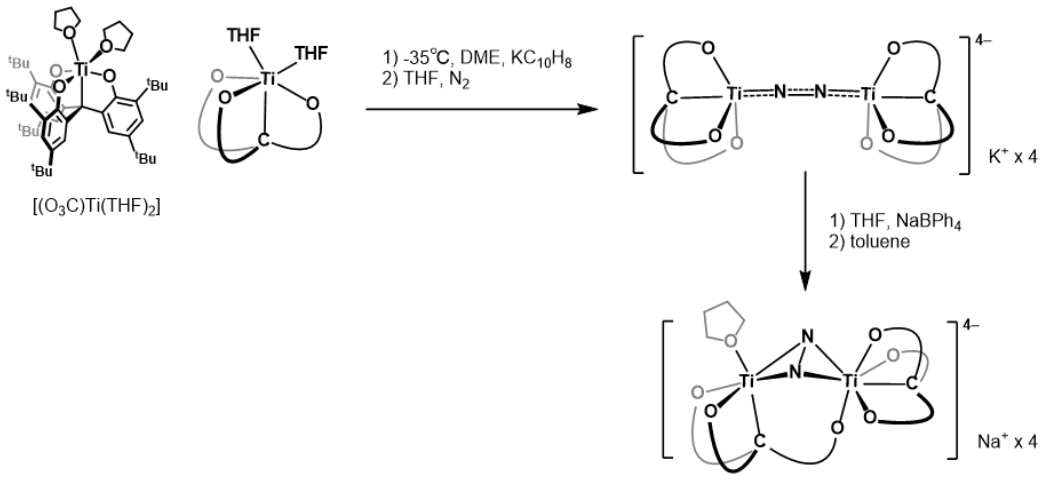
© The Chemical Society of Japan

架橋窒素配位子をもつアニオン性チタン二核錯体における対イオン効果

(東工大院理)○岩間 弘喜・石田 豊・川口 博之
Counter Ion Effect in Anionic Dinuclear Titanium Complexes with a Bridging Dinitrogen Ligand (*Tokyo Institute of Technology*) ○Hiroki Iwama, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

The strategy to control the binding modes of coordinated dinitrogen is important in dinitrogen functionalization chemistry. Here we report the counter ion effect on the structures of anionic dinuclear titanium complexes with a bridging dinitrogen ligand. The titanium/potassium dinitrogen complex **1** was synthesized by the reaction of $[(O_3C)Ti(THF)_2]$ with potassium naphthalenide under an atmosphere of N_2. In the complex **1**, the dinitrogen unit bridges two titanium centers in the end-on fashion. Treatment of **1** with $NaBPh_4$ resulted in the precipitation of $KBPh_4$, exchanging the K^+ ions for the Na^+ ions and yielding the Ti/Na complex **2**. The X-ray structure of **2** shows that the complex contains a bridging side-on dinitrogen ligand. The binding modes of coordinated N_2 in the Ti/Na system are found to depend on the solvent used.
Keywords : Titanium; Potassium; Sodium; Dinitrogen

窒素錯体における N_2 の配位様式を制御する手法は新しい窒素分子の変換を開拓する上で重要である。本発表では、架橋窒素配位子を持つアニオン性二核チタン錯体における対イオン効果について報告する。チタンとカリウムを含む窒素錯体 **1** はチタン錯体$[(O_3C)Ti(THF)_2]$とカリウムナフタレニドを窒素雰囲気下で反応させることで合成した。錯体 **1** では N_2 が end-on 型で２つのチタン金属を架橋している。この錯体 1 に $NaBPh_4$ を作用させると、$KBPh_4$ が沈殿するとともに、K^+イオンと Na^+イオンの交換が進み、チタンとナトリウムを含む錯体 **2** が得られた。X 線構造解析より、錯体 **2** では N_2 が架橋 side-on 型配位していることが明らかになった。



$[(O_3C)Ti(THF)_2]$

© The Chemical Society of Japan

シクロメタレート型白金(II)錯体の共結晶作製と強発光性導出

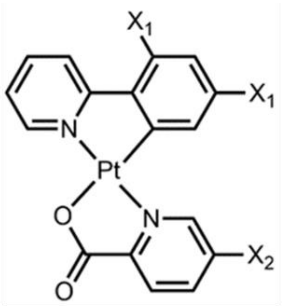
（関学大院理工[1]・北大院総化[2]）○三谷 開[1]・牧野 祐介[2]・齋藤 大将[1,2]・吉田 将己[1]・加藤 昌子[1]

Preparation of highly luminescent co-crystals using cyclometalated platinum(II) complexes ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University*, [2]*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*) ○Kai Mitani,[1] Yusuke Makino,[2] Daisuke Saito,[1,2] Masaki Yoshida,[1] Masako Kato[1]

Cyclometalated Pt(II) complexes tend to show highly efficient luminescence due to the strong ligand filed. In the present study, we have prepared luminescent cyclometalated Pt(II) complexes bearing halogen-substituted ligands, aiming hydrogen bonding and interhalogen interactions to control the packing structure. Depending on the packing structures, crystals of these complexes exhibited colorful luminescence ranging from green to red. Especially, the co-crystal composed of different complexes exhibited bright luminescence with an extremely high emission quantum yield of 0.94. The structural and photophysical properties of the co-crystals will be discussed in detail.

Keywords : Cyclometalated Pt(II) complex, Co-crystal, Luminescence, Intermolecular interactions

シクロメタレート型白金(II)錯体は強発光性を示しやすいことから、強発光材料として近年盛んに研究されている。本研究では、白金間相互作用を活用することで発光量子収率が 1 にせまる極めて強発光性の白金(II)錯体結晶の作製を試みた。具体的には、Fig. 1 に示すように、X_1, X_2 にハロゲン原子を導入した白金(II)錯体 **1**～**4** を合成し、水素結合やハロゲン間相互作用を駆使したパッキング制御に基づく強発光性の発現と発光性の制御を目指した。



1: X_1 = F, X_2 = H
2: X_1 = H, X_2 = H
3: X_1 = F, X_2 = Br
4: X_1 = H, X_2 = Br

Fig. 1 Structures of **1**-**4**.

錯体 **1**～**4** 及び、それらを混合した共結晶を作製した。得られた結晶について、単結晶X線構造解析を行った結果、錯体 **2**[1)]、**3**、**4** については白金間相互作用が見られない結晶構造をとっていたのに対し、錯体 **1** の結晶および錯体 **3** と **4** の共結晶においては白金間が近接した集積構造が確認された。構造と対応して、錯体 **2**～**4** の単結晶は配位子中心の $^3\pi\pi^*$発光やエキシマー発光に帰属される緑色～黄色発光（λ_{em} = 495 nm (錯体 **2**), 480 nm (錯体 **3**), 533, 636 nm (錯体 **4**)）を示したのに対し、錯体 **1** の結晶（λ_{em} = 765 nm）および **3** と **4** の共結晶（λ_{em} = 628 nm）はそれぞれ白金間相互作用に由来しオレンジ色～赤色発光を示した。興味深いことに、錯体 **3** と **4** の共結晶は発光量子収率が 94%と極めて高い発光効率であることが判明した。当日は、各種結晶および共結晶の構造および光物理特性について、より詳細な議論を行う予定である。

1) M. Kato *et al.*, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8878–8880.

© The Chemical Society of Japan

細孔内に四価金属イオンを包接した配位高分子の合成

（東理大理 [1]）○蒲谷 弥希 [1]・貞清 正彰 [1]

Synthesis of a Metal–Organic Framework Including Tetravalent Ions in the Pores. ([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Mitsuki Kabaya,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Metal–organic frameworks (MOFs) are porous solids composed of metal ions and organic ligands, and have attracted much attention as new class of solid-state ion conductors. Although ionic conduction of tetravalent metal ions is expected be impossible in solid at room temperature, we tried to explore the possibility of creation of novel tetravalent ionic conductors using MOFs as the ion-conductive pathways. In this study, we synthesized a tetravalent ion-containing MOF using hafnium (IV) triflate. Since the hafnium (IV) triflate would show Lewis acidity, we firstly evaluate the tolerance of MOFs for the hafnium (IV) ion. As a result, we found that MOF-808 showed excellent stability, and thus it was used as the mother framework. MOF-808⊃$\{Hf(OTf)_4\}_x$ was synthesized by immersing MOF-808 in a EtOH solution of hafnium (IV) triflate at 70 °C for approximately 3 days to evaporate the EtOH. The synthesized samples were identified by X-ray powder diffraction, nitrogen adsorption isotherms, and ICP-AES measurements.

Keywords : Metal–organic framework; Hafnium ion; Tetravalent ion

配位高分子（PCP または MOF）は金属イオンと有機配位子からなる多孔質固体であり、その細孔を利用した新たな固体イオン伝導体の開発が近年盛んに行われている。一方で、三価以上の金属イオンのイオン伝導は、固体中では高温でのみ可能であり [1]、室温における高イオン伝導は不可能であると考えられている。本研究では、MOF の細孔をイオン伝導の経路として利用することによる四価イオン伝導体創出の可能性を検討するため、四価の金属塩であるハフニウム(IV)トリフラートを包接した配位高分子の合成を行った。ハフニウム(IV)イオンはルイス酸性を示すため、耐性試験を行うことにより、ハフニウム(IV)イオンに耐性を示す母骨格を探索した。その結果、中心金属が四価のジルコニウム(IV)イオンである MOF-808 が優れた耐性を示すことがわかり、母骨格として選定した。まず、母骨格である MOF-808 を既報に従い合成した [2]。次に、EtOH にハフニウム(IV)トリフラートを溶解させた溶液に MOF-808 を浸し、70 °C で約 3 日間加熱し EtOH を蒸発させることによりハフニウム(IV)塩を内包した配位高分子 MOF-808⊃$\{Hf(OTf)_4\}_x$ を合成した。合成した試料は、粉末 X 線回析測定、窒素吸着等温線測定（図 1）、および ICP 発光分光測定により同定した。その結果、MOF-808 の骨格構造が壊れることなく、ハフニウム(IV)イオンが MOF-808 の細孔の内部に包接されていることがわかった。

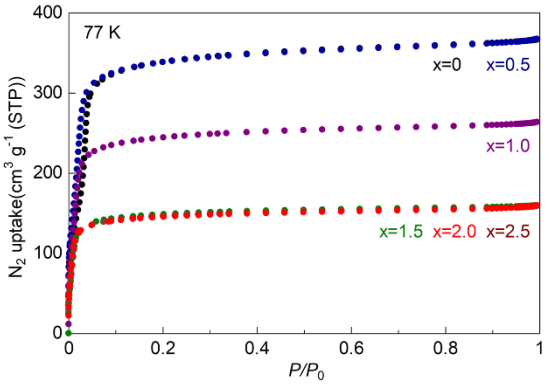


図 1. MOF-808⊃$\{Hf(OTf)_4\}_x$ の窒素吸着等温線

1) N. Imanaka, et al, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4481-4483.

2) H. Furukawa, et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369-4381.

© The Chemical Society of Japan

支持配位子を駆使した単核/二核マンガン（Ⅰ）カルボニル錯体の選択的合成と反応性比較

（福島大理工）○小椋 準也・高瀬 つぎ子・大山 大

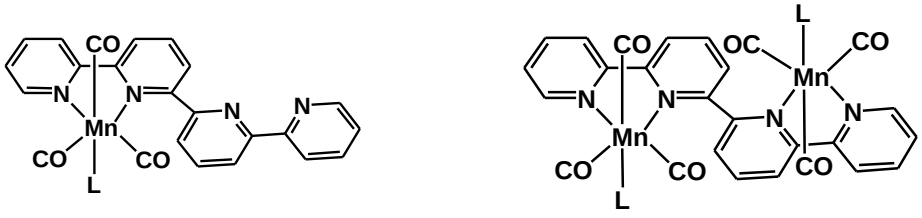
Selective synthesis and reactivities of mono- or binuclear manganese(I) carbonyl complexes utilizing a supporting ligand (*Fukushima Univ.*) ○Junya Ogura, Tsugiko Takase, Dai Oyama

A number of manganese carbonyl complexes containing polypyridines as supporting ligands have been reported, whereas selective synthesis of mono- and binuclear manganese complexes bearing an identical quarterpyridyl ligand is unknown. In this study, we selectively synthesized quarterpyridine-based mono- or binuclear manganese(I) carbonyl complexes and compared their structures and reactivities.

Keywords : Manganese; Quaterpyridine; Mononuclear Complex; Binuclear Complex; Crystal Structure

支持配位子としてポリピリジン類を含むマンガンカルボニル錯体は数多く報告されているが、同一のクオーターピリジル配位子を含む単核および二核マンガン錯体の選択的合成は知られていない。本研究では、クオーターピリジル配位子を基盤とした単核または二核マンガンカルボニル錯体を選択的に合成し（**図 1**）、それらの構造と反応性を比較した。

Br^-配位子を含む単核錯体[**1a**]と二核錯体[**2a**]は、出発物質の物質量比や反応温度・時間を制御することにより選択的に合成することが可能となった。さらに、既報に従い単座配位子の Br^-から CH_3CN への置換（[**1b**]および[**2b**]）を行った[1]。合成したこれら 4 種の錯体について、各種分光学的手法により同定し、加えて[**1a**]および[**2a**]は単結晶 X 線構造解析で分子構造を決定した。[**1a**]は非対称の単核構造、[**2a**]はねじれたクオーターピリジル配位子が架橋した二核構造であることを確認した。合成した錯体の電気化学測定により酸化還元挙動を検討したところ、単核錯体は従来のマンガンカルボニル錯体と同様に、ダイマーを経由した還元プロセスであることを確認した[1]。一方、二核錯体は 4 電子分の電流値を示す還元波を観測したことから、テトラマーを経由した還元プロセスであることが示唆された。また、酸をプロトン源として添加すると、加えたプロトン濃度にほぼ比例して水素発生に起因する触媒電流が増大した。



[1a]: L = Br^-, *n* = 0
[1b]: L = CH_3CN, *n* = 1+

[2a]: L = Br^-, *n* = 0
[2b]: L = CH_3CN, *n* = 2+

図 1　クオーターピリジル配位子を有する単核および二核錯体.

1. M. Bourrez *et.al, Angew. Chem.,* **2011**, *50*, 9903-9906.

© The Chemical Society of Japan

ニトロシル二重架橋ルテニウム二核錯体の酸との反応

（上智大理工）藤川　壮太・長尾　宏隆・三澤　智世

Reactions of Doubly Nitrosyl-Bridged Diruthenium Complex with Acids.

([1]*Graduate School of Engineering, Sophia University*) Sota Fujikawa, Hirotaka Nagao, Tomoyo Misawa

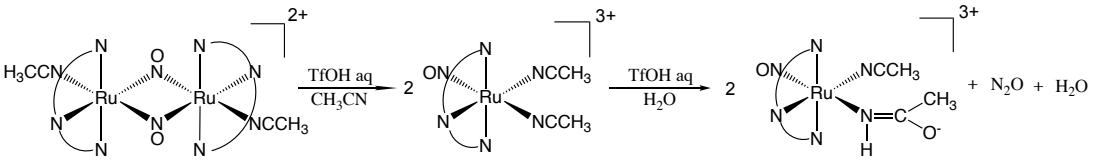
The nitrosyl (NO) ligand is a "non-innocent" ligand. In a nitrosylruthenium complex, a notation of $\{RuNO\}^n$, where n is the sum of the number of electron in the dπ orbitals of the Ru center and the π^* orbital of the nitrosyl ligand.[1)] Doubly nitrosyl-bridged diruthenium complex bearing ethyl(2-pyridylethyl)amine (ebpea) ($\{RuNO\}^8$-$\{RuNO\}^8$ type) has been synthesized by a reaction of triacetonitrileruthenium(II) complex with sodium nitrate.[2)]

In this study, reactions of the doubly nitrosyl-bridged diruthenium complex with trifluoromethanesulfonic acid in water or methanol were investigated to afford mononuclear complexes having a nitrosyl ligand ($\{RuNO\}^6$-type and $\{RuNO\}^7$-type). The reaction in water afforded an imidate complex by hydration of the coordinated acetonitrile, which was induced by an electron-accepting property of the nitrosyl ligand of the $\{RuNO\}^6$-type complex. This result indicated that a plausible precursor complex, $[Ru(NCCH_3)_2(NO)(ebpea)]^{3+}$, shows a redox couple at higher potentials. We also studied the isolation of $\{RuNO\}^7$-type complexes.

Keywords : Dinuclear Complex; Nitrosyl Ligand; Redox Behavior; Spectroscopic properties

ニトロシル（NO）配位子はノンイノセントな配位子である。ルテニウム中心にニトロシルが配位した錯体の電子状態は、中心金属 Ru の dπ軌道とニトロシルのπ^*軌道の電子数の総和 n を用いて$\{RuNO\}^n$と表す[1)]。これまでにエチル(2-ピリジルエチル)アミン（ebpea）を有するトリアセトニトリルルテニウム（II）錯体と硝酸ナトリウムの反応でニトロシル配位子がルテニウム間を二重に架橋した $[\{Ru(NCCH_3)(ebpea)\}_2(\mu\text{-}NO)_2]^{2+}$（ニトロシル二重架橋二核錯体、$\{RuNO\}^8$-$\{RuNO\}^8$型）を合成した[2)]。

本研究では、水あるいはメタノール中でニトロシル二重架橋二核錯体とトリフルオロメタンスルホン酸の反応により、共存配位子の異なるニトロシルルテニウム単核錯体（$\{RuNO\}^6$型および$\{RuNO\}^7$型）の生成について検討した。水-アセトニトリル中の反応では、共存配位子のアセトニトリルが水和されたイミド酸イオン錯体（Scheme 1）が生成した。$\{RuNO\}^6$型錯体中のニトロシル配位子の電子受容性によりアセトニトリル配位子が活性化されたことを示している。このことから前駆体と考えられるジアセトニトリルニトロシル錯体（$[Ru(NCCH_3)_2(NO)(ebpea)]^{3+}$）が、高電位に酸化還元電位を示すことが期待される。$\{RuNO\}^7$型錯体の単離についても検討した。



Scheme1. 水-アセトニトリル中でのニトロシル単核錯体の生成

1) J. H. Enemark, and R. D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *24,* 5002.
2) T. Suzuki, S. Hemmi, Y. Kazama, D. Ooyama, and H. Nagao, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2017**, *90*, 1067.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

ベンジルビス(2-ピリジルメチル)アミン三座配位子を有するコバルト多核錯体の合成

（上智大理工）○伊東稜晟・三澤智世・長尾宏隆

Syntheses of multinuclear cobalt complexes having a benzylbis(2-pyridylmethyl)amine tridentate ligand (*Faculity of Science and Technology., Sophia University)* ○Ryosei Ito, Tomoyo Misawa, Hirotaka Nagao

Multinuclear transition metal complexes could have multiple electronic structures depending on the kinds of the metal centers and the bridging structures. They are capable of multi-electron transfer and are expected to function as reaction centers for material conversion.

In our group, syntheses of multinuclear complexes have been investigated in the reaction of cobalt(II) salts with alkylbis(2-pyridylmethyl)amine (Rbpma; R = ethyl, benzyl) tridentate ligands.[1)] In this work, the reactions of cobalt(II) acetate tetrahydrate and bbpma (R = benzyl) in methanol with a 3:2 molar equivalents led to the isolation of trinuclear complexes with the two methoxido- and one acetato-bridged structure having Co(III)-Co(II)-Co(III) centers (Figure 1). The electronic structure, crystal structure, and electrochemical behaviors of the trinuclear complex were investigated. Magnetic susceptibility measurements at 298 K revealed the effective magnetic moment μ_{eff} was 4.01 μ_B and the number of unpaired electrons was three. Thus, the trinuclear complex had two low-spin Co(III) centers and a high-spin Co(II) center. Reactions of cobalt(II) salt with bbpma at a molar equivalent of 1:1 and 5:2 in organic solvents such as methanol and acetone, and in water were also investigated. The electrochemical and spectroscopic properties of the products were studied.

Keywords：multinuclear; redox behavior; crystal structure

多核遷移金属錯体は、金属の種類や架橋構造により複数の電子構造を取り、多電子移動反応が可能であることから、物質変換反応場として期待されている。

これまでに、コバルト（II）塩とアルキルビス（2-ピルジルメチル）アミン（Rbpma; R ＝ エチル、ベンジル）三座配位子の反応 [1)]で、多核錯体の合成を検討してきた。本研究では、メタノール中における酢酸コバルト四水和物と bbpma（R＝ ベンジル）の物質量比 3:2 での反応により、2 つのメトキシドと 1 つのアセタトが三重に架橋した Co(III)-Co(II)-Co(III)による三核錯体（Figure 1）を単離した。三核錯体の電子構造および結晶構造、サイクリックボルタンメトリー（CV）による電気化学的性質を検討した。298 K における磁化率測定では、有効磁気モーメントμ_{eff}が 4.01 μ_B であり、不対電子の数は 3 とわかった。よって、生成物は Co(III)が低スピン型、Co(II)が高スピン型の電子配置をとると考えられる。また、メタノール、アセトンなどの有機溶媒や水中において、Co と bbpma の物質量比が 1:1、5:2 の反応も検討し、生成物の電気化学的、分光化学的性質を検討した。

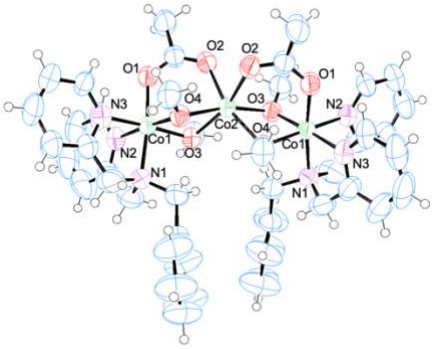


Figure 1. コバルト三核錯体

1) T. Misawa-Suzuki, H. Nagao, et al., *Polyhedron* **2022**, *218*, 115735.

© The Chemical Society of Japan

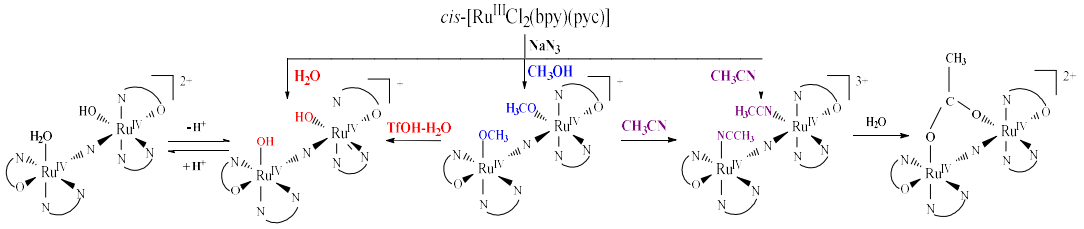
ニトリド架橋ルテニウム (IV, IV) 二核錯体の酸との反応および電気化学的挙動

（上智大理工）○藤田杜・三澤 智世・長尾 宏隆
Reactions with Acids of Nitrido-bridged Diruthenium (IV, IV) Complexes and Electrochemical Behaviors (*Faculity of Science and Technology., Sophia University)* ○Mori Fujita, Tomoyo Misawa, Hirotaka Nagao

We have been investigating reactions of ruthenium complexes having 2,2-bipyridine (bpy) and 2-pyridinecarboxylato (pyc) as supporting ligands to develop reaction centers for conversion of nitrogen -containing compounds. Nitrido-bridged diruthenium (IV, IV) complex, $[\{Ru^{IV}(OCH_3)(bpy)(pyc)\}_2(\mu\text{-}N)]PF_6$ (methoxido complex), was synthesized by a reaction of dichloridoruthenium complex, *cis*-$[Ru^{III}Cl_2(bpy)(pyc)]$, with NaN_3 as a nitrogen source.[1] In this study, a series of nitrido-bridged ruthenium complexes were synthesized by reactions of the dichloridoruthenium complex with sodium azide in water or acetonitrile. Substitution or conversion reactions of co-existing ligands through the reactions of methooxido complex with acids were also studied (Scheme 1). The electrochemical behaviors of these complexes under both Ar and CO_2 atmosphere will be discussed as well.
Keywords : Dinuclear Complexes; Nitrido-Bridged; Carbon Dioxide; Redox Behavior

2,2'-ビピリジン (bpy) と 2-ピリジンカルボン酸イオン(pyc)を支持配位子とするルテニウム錯体を含窒素化合物変換の反応場として、安定な結合の活性化や物質変換反応に関する研究を行ってきた。*cis*-$[Ru^{III}Cl_2(bpy)(pyc)]$（ジクロリド錯体）とアジ化物イオンの反応で、ニトリド架橋ルテニウム (IV, IV) 二核錯体$[\{Ru^{IV}(OCH_3)(bpy)(pyc)\}_2(\mu\text{-}N)]PF_6$（メトキシド錯体）の合成や反応について検討してきた[1]。

本研究では、ジクロリド錯体とアジ化ナトリウムの反応を水あるいはアセトニトリル中で行い、ニトリド架橋ルテニウム二核錯体 (IV, IV)を合成した。メトキシド錯体と酸との反応による共存配位子の置換・変換についても検討した （スキーム 1)。有機溶媒中で、アルゴンおよび二酸化炭素雰囲気における、合成した二核錯体の電気化学的挙動についても発表する。



スキーム 1 ニトリド架橋ルテニウム二核錯体の合成および反応

(1) S. Matsumura, K. Shikano, T. Oi, N. Suzuki, H. Nagao, *Inorg. Chem.* **2008**, *47,* 9125-9127.

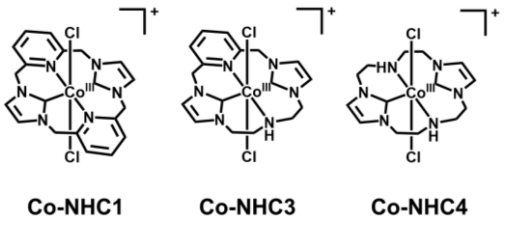
© The Chemical Society of Japan

新規 Co-NHC 錯体の合成と光水素生成触媒機能

（九大理化 [1]）○河村佳央理 [1]、山内幸正 [1]、酒井 健 [1]
Photochemical Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by a New Co-NHC Complex
([1]*Department of Chemistry, Kyushu University*)
○Kaori Kawamura,[1] Kosei Yamauchi,[1] Ken Sakai[1]

We have previously reported that the N-heterocyclic carbene cobalt complexes **Co-NHC1**[1,2] and **Co-NHC3** serve as excellent molecular catalysts in photochemical hydrogen evolution from neutral and alkaline water. In this study, we evaluate the H_2-evolving activity of **Co-NHC4** in hope of achieving highly efficient and robust molecular systems in photochemical H_2 evolution from alkaline water. The ligand **5** was successfully synthesized and is now used for the synthesis of **Co-NHC4**.
Keywords : N-heterocyclic carbene; Photocatalytic hydrogen evolution

近年、脱炭素社会の実現を目標として、太陽光を利用した水の完全分解反応による水素製造に大きな注目が寄せられている。当研究室では以前、N-ヘテロ環状カルベン（NHC）配位子を有するコバルト錯体 **Co-NHC1** が水からの光化学的な水素生成反応を促進することを明らかにした[1,2]。さらに **Co-NHC1** のピリジン部位の一つをアミン部位へと置き換えた **Co-NHC3** がアルカリ性条件下で優れた水素生成触媒特性並びに耐久性を示すことを明らかにした。本研究では、新規コバルト錯体 **Co-NHC4** がより高活性かつ高耐久な光水素生成触媒として作用すると期待して研究を進め、実際に新規 NHC 配位子の合成に成功した。



配位子 **5** はジエタノールアミンを出発物質として 5 段階で合成し、^{1}H NMR および元素分析によって同定した。現在はこの配位子を用いて、**Co-NHC4** の合成反応について検討しているところである。

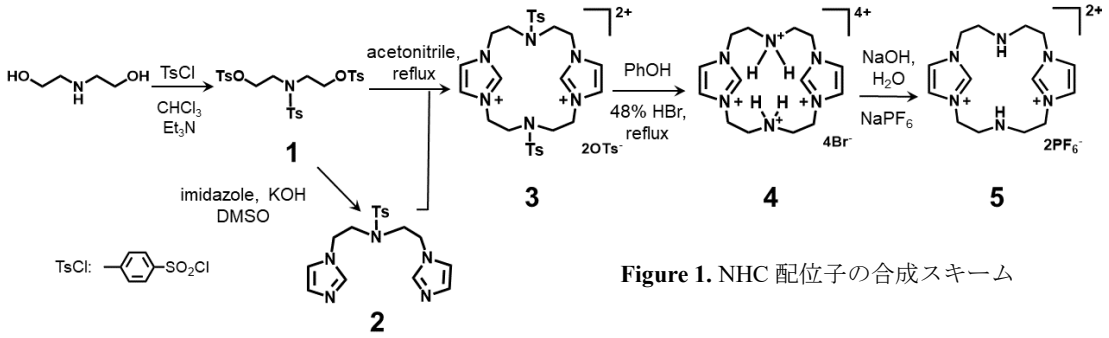


Figure 1. NHC 配位子の合成スキーム

1. K. Kawano, K. Yamauchi, and K. Sakai, *Chem. Commun*. **50**, 9872-9875 (2014).
2. K. Yatsuzuka, K. Yamauchi, K. Kawano, H. Ozawa, and K. Sakai, *Sustainable Energy Fuels* **5**, 740-749 (2021).

© The Chemical Society of Japan

末端 N 原子に第三級炭素が隣接しているトリアミドアミン配位子を用いたクロム窒素錯体の合成と構造

（愛工大院工） ○小久保 佳亮・梶田 裕二

The Syntheses and Structures of Chromium Complexes Bearing Triamidoamine Ligands with Tertiary C Atoms on Terminal N Atoms ([1]*Graduate School of Engineering, Aichi Institute of Technology*) ○Yoshiaki Kokubo, Yuji Kajita

Previously, we have synthesized dichromium dinitrogen complexes bearing triamidoamine ligands, and have investigated their structures and reactivities. To investigate the steric effect around the metal center, we synthesized a new dinitrogen complex using a triamidoamine ligand in which the C atom adjacent to the terminal N atom was changed from secondary to tertiary. In this time, the structures and of those complexes will be described in detail.
Keywords : Chromium Complex; Dinitrogen Complex; Dinitrogen Activation; Triamidoamine Ligand.

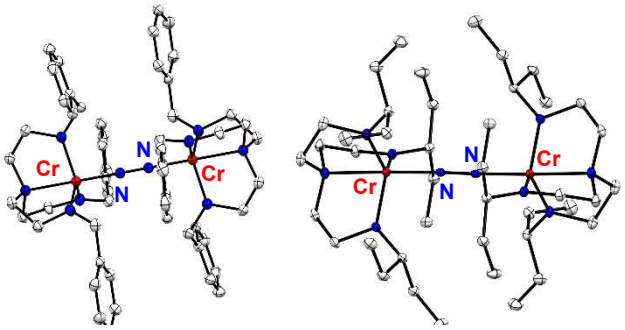
【緒言】

窒素固定を行う根粒菌に含まれるニトロゲナーゼの活性中心は FeMo-cofactor として知られている [1]。これを参考にモリブデンを用いて多くの窒素錯体が合成されているが、モリブデンと同族であるクロムを用いた窒素錯体の報告例は少ない [2]。

我々は、以前より tren 骨格を有する配位子を用いて二核クロム窒素錯体を合成し、その構造や反応性について研究してきた。今回、金属中心周りの立体障害を大きくするため、tren 配位子の末端 N 原子に隣接する炭素原子を第二級から第三級に変更し、窒素錯体に対する置換基の効果をさらに詳細に検討した。

【実験と結果】

置換基に三級炭素を有する 3-ペンチル基を持つクロム錯体 (錯体 **2**) では、二級炭素を有するベンジル基を持つクロム錯体 (錯体 **1**) と同様に二核窒素錯体 ([{Cr($\mathbf{L}^{\mathbf{Pen}}$)}$_2$(μ-$N_2$)]) が生成した (Figure 1)。錯体 **2** の N–N 結合 (1.185(3) Å) は、錯体 **1** に比べて僅かに短くなり、Cr–N_{N2} 結合 (1.8468(15)) は逆に長くなった。



錯体 **1**　　錯体 **2**

Figure 1. クロム窒素錯体の結晶構造

今回の発表では、これらの錯体の構造と化学的諸性質について詳細に報告する。

1) D. C. Rees et al. *Science* **2002**, *297*, 1696. 2) M. T. Mock et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 1358.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

Synthesis and chiral separation of bis (bipyridyl) manganese-tartrate complex

([1]*Graduate School of Science and technology, Shinshu University,* [2]*Faculty of Science,Shinshu University)* Satsuki Arai,[1] Yuta Kobayashi,[2] Hiroshi Ohki,[1] Atsushi Ishikawa,[1] Akari Takeuchi[1]

Keywords: Metal Complex, Chiral Separation

[Introduction]

Even metal complexes with no asymmetric carbon can have chirality by limiting the coordination direction of ligands. In this study, *cis*-bis-bipyridylmanganese(II) chloride (1) was selectively prepared, then, chiral separation of (+)- and (-)-bis-bipyridylmanganese(II) tartrate complexes was accomplished through the reaction of (1) with (+)-disodium tartrate. Structural analysis of the obtained complex was carried out by *e.g.* powder X-ray diffraction measurement. Chiral separation of organic reagent using the synthesized complex is also tested.

[Experiments and results]

cis-[Mn(bpy)$_2$]Cl$_2$: After mixing MeOH solutions of MnCl$_2$.H$_2$O and 2,2'-bpy in molar ratio of 1:2, the solvent was slowly evaporated by letting solution for several days. By recrystallizing the precipitates by H$_2$O/MeOH (1:1 v/v) mixed solvent, yellowish columnar crystals of *cis*-[Mn(bpy)$_2$]Cl$_2$(1) were obtained.(yield:43%)

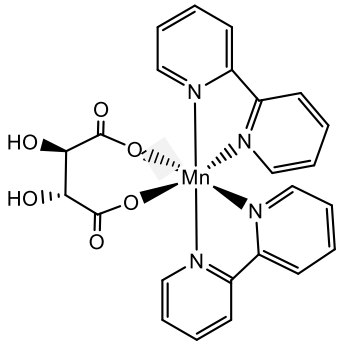


fig. chemical structure of (+)-[Mn(bpy)(+)-tart]

(+)-[Mn(bpy)$_2$(tart)]: aqueous solutions of (1) and (+)-Na$_2$(tart).H$_2$O were mixed in molar ratio of 1:2. Pale yellow needle-like crystals were filterd after standing for overnight. The presence of tartrate was confirmed by FT-IR spectrum, and the water molecule content was determined by TGA. The chemical formula should be (+)-[Mn(bpy)$_2$(tart)][Mn(tart)].10H$_2$O(2). Powder X-ray diffraction study revealed that the space group of the crystal is $P\ n\ a\ 2_1$, with no inversion symmetry, in accordance with chiral material. Specific rotation measurement gave the value of +24.9, which means that this compound is (+)- enantiomer.

(-)-[Mn(bpy)$_2$(tart)]: To the filtrate, excess amount of 30 wt% NaI solution was added, then brownish-yellow crystals of (-)-[Mn(bpy)$_2$(tart)](3) appeared by cooling the solution down to 0℃. After filtration, the substance was washed by EtOH and dried in air. (yield:11%)

chiral separation of (+/-)-alanine: To the aqueous solution of (1), (+/-)-alanine solved in water was added. After night, pale yellow precipitate was obtained.Chemical analysis of this substance is in progress.

1) Y. Kobayashi,2021 Synthesis and structural analysis of Mn(II) complex with 2,2'-bipyridine(graduation thesis).

© The Chemical Society of Japan

内孔に結合する直鎖状二座配位子の長さに応じた環状六核パラジウム錯体の構造変化

（筑波大院数理物質[1]・筑波大数理物質[2]）○渡部 悟[1]・中村 貴志[2]

Structural Change of a Macrocyclic Hexanuclear Palladium Complex According to the Lengths of Bidentate Ligands Binding to Its Inner Cavity

([1]*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*)
○Satoru Watanabe,[1] Takashi Nakamura[2]

We previously reported that the binding of six molecules of pyridine derivatives to a palladium complex of hexapap, a cyclic hexamer of chelating unit pap, leads to a twisted conformation in which each coordination site of the Pd(pap) complex is directed up-up-down-up-up-down[1)]. In this work, we have found that the coordination of various lengths of linear diamines $H_2N(CH_2)_nNH_2$ let the hexanuclear palladium complex $[\mathbf{1}Pd_6L_6]^{6+}$ (L: an exchangeable ligand) adopt different binding modes and macrocyclic conformations according to the number of methylene groups (n). In the case of n = 4–7, it took an alternate conformation in which each coordination site is directed up-down-up-down-up-down by binding three diamines. Meanwhile, it took a twisted conformation upon binding two 1,8-diaminoocatanes (n = 8), and three 1,12-diaminododecanes (n = 12) also resulted in a twisted conformation.

Keywords : Macrocycle; Palladium; Diamine; Supramolecular Chemistry; Multinuclear Complex

我々は以前、キレート配位部位 pap の環状六量体 hexapap のパラジウム錯体にピリジン誘導体を 6 分子結合することで、Pd(pap)錯体の各配位サイトが順に上上下上上下の向きになる捻れた配座をとることを報告した[1)]。今回、パラジウム 6 核錯体 $[\mathbf{1}Pd_6L_6]^{6+}$（L は交換可能な配位子）の内孔に、種々の長さの直鎖状ジアミン $H_2N(CH_2)_nNH_2$ を配位させたところ、メチレンの数（n）に応じて異なる結合様式と環状骨格の配座をとることがわかった。n = 4–7 の場合はジアミン 3 分子が結合して各配位サイトが交互に上下上下上下の向きになる配座をとった。一方で、n = 8 では 2 分子が結合して捻れた配座、n = 12 では 3 分子が結合して捻れた配座となった。

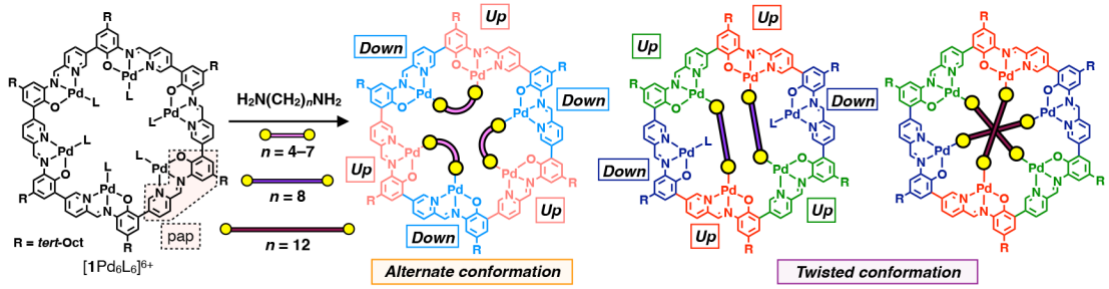


Figure. Structural change of hexanuclear palladium complex $[\mathbf{1}Pd_6L_6]^{6+}$ according to the lengths (n) of diamines $H_2N(CH_2)_nNH_2$.

1) A. Nagai, T. Nakamura, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2421.

© The Chemical Society of Japan

ゲルマシクロペンタジエニリデンの合成と一酸化炭素との反応

（埼玉大院理工）○工藤 俊輔・古川 俊輔・斎藤 雅一

Synthesis of a Germacyclopentadienylidene and its Reaction with Carbon Monoxide

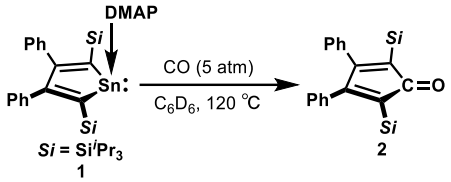
(*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*)
○Shunsuke Kudo, Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito

Small molecule activation using divalent species of heavy group 14 elements has recently attracted considerable attention. We have also reported carbon monoxide activation by stannacyclopentadienylidene **1** to give the cyclopentadienone **2** (Scheme 1). In this work, we have synthesized a germacyclopentadienylidene and investigated its reaction with carbon monoxide. Dilithiobutadiene **3** reacted with dichlorogermylene-dioxane complex in the presence of 4-dimethylaminopyridine (DMAP) to afford germacyclopentadienylidene **4** (Scheme 2). Reaction of **4** with carbon monoxide in benzene at 120 ºC gave germylene **5**. This reaction mode is of considerable interest, different from those of other group 14 divalent species.

Keywords: small molecule activation; heavy group 14 atoms; germacyclopentadienylidene; carbon monoxide

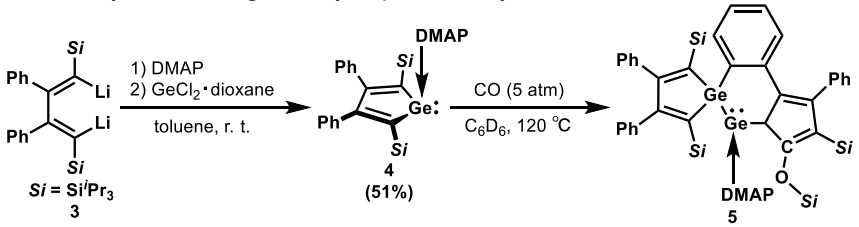
地球上に豊富に存在する典型元素を希少な遷移金属の代わりに用いる反応の開拓は、省資源の観点から重要な研究課題である。特に最近、高周期 14 族元素二価化学種を用いた小分子活性化反応が注目されており、当研究室においてもスタンナシクロペンタジエニリデン **1** と一酸化酸素の反応を報告している [1]。この反応では、スズが容易に脱離し、シクロペンタジエノン **2** が得られている（Scheme 1）。そこで本研究では、スズよりも炭素との結合が強いゲルマニウムを有するゲルマシクロペンタジエニリデンを設計・合成し、一酸化炭素との反応を検討した。

Scheme 1 Reaction of stannacyclopentadienylidene **1** with CO



ジリチオブタジエン **3** に 4-ジメチルアミノピリジン（DMAP）存在下で塩化ゲルマニウムジオキサン錯体を作用させたところ、1 分子の DMAP がゲルマニウム上に配位したゲルマシクロペンタジエニリデン **4** の合成・単離に成功した（Scheme 2）。さらに、化合物 **4** のベンゼン溶液に対し、封管中、120 ºC で一酸化炭素を作用させたところ、ゲルミレン **5** が得られた。この反応様式はこれまでに報告されている高周期 14 族元素二価化学種と一酸化炭素との反応とは異なるもので、フェニル基の C–H 結合の切断や Ge–Ge 結合の形成を経た反応として興味深い。現在、この反応の中間体の同定と機構の解明を検討中である。

Scheme 2 Synthesis of germacyclopentadienylidene **4** and its reaction with CO



1) Kudo, S.; Furukawa, S.; Saito, M. *The 49th Symposium on Main Group Element Chemistry* **2022**, PB-088.

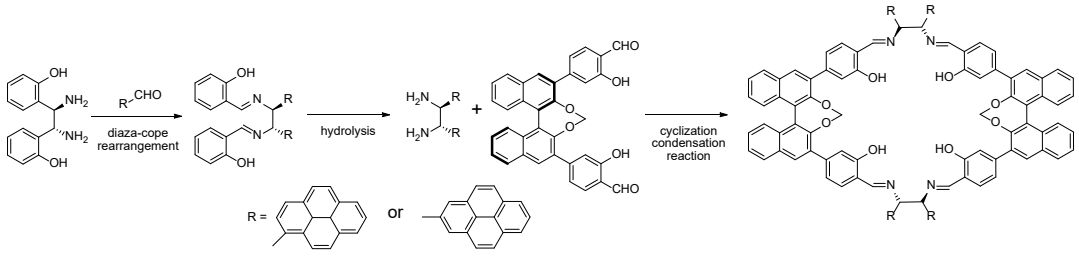
© The Chemical Society of Japan

ピレン含有型新規キラルジアミンを用いたシッフ塩基環状体の合成と金属配位能評価

（東電大工）○桜井 風美香・宮坂 誠
Synthesis of Schiff base type Cyclic Compounds using Novel Chiral Diamines Containing Pyrene and Evaluation of Their Metal Coordination Ability(*School of Engineering, Tokyo Denki University*) ○Fumika Sakurai, Makoto Miyasaka

The salen structure, which is classified as a Schiff base synthesized by the dehydration-condensation reaction of an aldehyde and an amine, is well known to form stable planar complexes with metals using N_2O_2 as a complexing site and has attracted attention as a fluorescent sensor for metal ions due to its high selectivity. In our laboratory, we have synthesized [2+2] Schiff base macrocycles composed of 1,2-cyclohexanediamine or 1,2-diphenyldiamine and (*R*)-BINOL derivatives as chiral diamines and have evaluated their metal coordination ability and luminescent properties. The limited variety of commercially available chiral diamines has been a barrier to the synthesis of a novel Schiff base cyclic compounds. In this study, we designed and synthesized novel pyrene-containing chiral diamines by using diaza-cope rearrangement and a novel Schiff base macrocycle.
Keywords : Schiff base; Salen; Metal Complex; Macrocycles

アルデヒドとアミンの脱水縮合反応によって合成できるシッフ塩基に分類されるサレン構造は N_2O_2 を錯形成部位として金属と安定した平面錯体を形成することで知られており、その高い選択性から金属イオンの蛍光センサーとして注目されている[1)2)]。当研究室では、キラルジアミンとして 1,2-シクロヘキサンジアミンや 1,2-ジフェニルジアミンと 1,2-ビナフトール誘導体からなる[2+2]シッフ塩基環状体の合成および金属配位能と発光特性の評価を行ってきた。市販のキラルジアミンは種類が限られているが、ジアザコープ転位による 1,2-ジアミン体の合成の報告により新しいキラルジアミンのデザインが可能となった。本研究ではジアザコープ転位によるピレン含有型新規キラルジアミンの設計と合成ならびに新規環状体を創製し、その特性評価を行った。



1) X. Niu, *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **2022**, *1259*, 132754l.
2) D. Wen-Kui, *et al*., *Sens. Actuators B Chem*., **2017**, *238*, 723-734
3) J. Chin, *et al*., *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 3330-3334

© The Chemical Society of Japan

キノリンアミド末端を含む配位座数可変型キラル直鎖状配位子と金属錯体化による蛍光評価

（阪市大理[1]・阪公大院理[2]）○和田 翔平[1]・三枝 栄子[2]・篠田 哲史[2]・三宅 弘之[2]
Fluorescence Property of Chiral Linear Chain Ligand with Variable Denticity Containing Quinoline Amide Terminals and Its Metal Complexes ([1]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka City University,* [2]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Shohei Wada,[1] Eiko Mieda,[2] Satoshi Shinoda,[2] Hiroyuki Miyake[2]

Structural conversions of chiral molecules in response to external stimuli are interesting for development of functional switching molecules. We previously reported that a Λ helical structure of a Co(II) complex with a chiral ligand H_2**L** having aminoquinoline unit at both terminals of *N,N′*-ethylene-bridged bis{*N*-methyl-(*S*)-alanine} was inversed to Δ helical structure upon NO_3^- ion and contracted upon organic base. On the other hand, it is known that quinoline amide group exhibits characteristic fluorescence. In this report, we describe synthesis of a chiral metal complex of group 12 with H_2**L** ligand, and their fluorescence properties with or without organic base.
Keywords: Metal Complex; Chiral Ligand; Helix; Dynamic Structural Conversion; Fluorescence

外部刺激に応答したキラル分子の構造変換は機能性スイッチング分子の開発に重要である。先に我々は、エチレン架橋ビス(*S*)-アラニンの両末端にアミノキノリンを有するキラル配位子 (H_2**L**) を合成し、その Co(II)錯体が Λ 型らせん構造を形成し、NO_3^-による Δ 型へのらせん反転や有機塩基による収縮運動を報告した(図 1)[1]。一方、キノリンアミドは特徴的な蛍光を示すことが知られている。本報ではキラル配位子 H_2**L** と第 12 族金属イオンからなる錯体の調製および有機塩基による蛍光特性変化について述べる。配位子 H_2**L** の蛍光色は青色であったが、錯形成させることで緑色に変化した。さらに、金属錯体の蛍光強度は周期が大きくなるにつれて減少した。

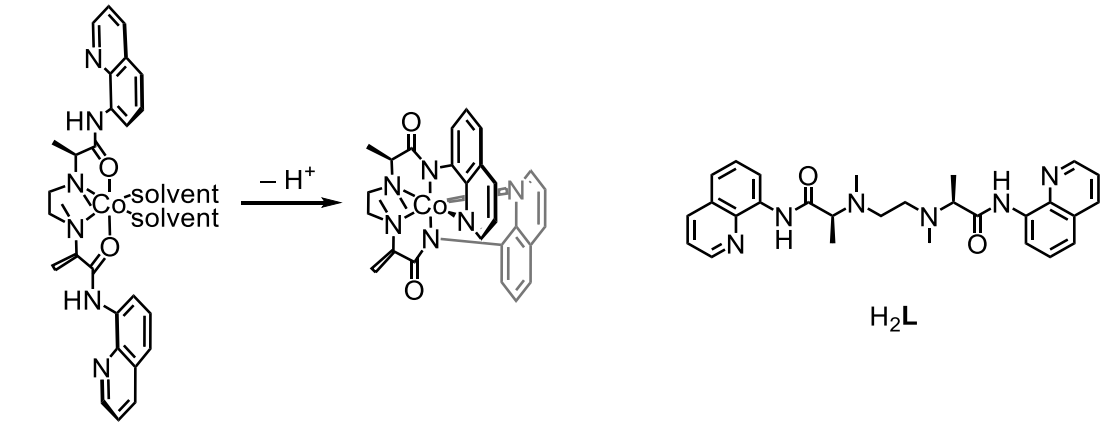


図 1. Co(II)–H_2**L** 錯体の動的構造変換

1) J. Gregoliński, H. Miyake *et al.*, *Inorg. Chem.,* **2016**, *55*, 633–643.

© The Chemical Society of Japan

炭酸内包エチニド銀–Keggin 型ポリオキソメタレート融合クラスターの合成と構造

(日大院総合基[1]・日大文理[2]) ○原田 唯衣[1]・大橋 賢二[2]・石崎 聡晴[2]・尾関 智二[2]
Syntheses and structures of polyoxometalate-silver ethynide fused clusters encapsulating carbonate ions (*[1]Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University*, *[2]College of Humanities & Sciences, Nihon University*) ○Yui Harada[1], Kenji Ohashi[2], Toshiharu Ishizaki[2], Tomoji Ozeki[2]

Polyoxometalates, anionic molecular metal oxides, can react with silver(I) ions to form various polyoxometalate-silver ethynide composite clusters[1)]. In this study, novel 33-nuclear silver(I)-polyoxometalate composite clusters, $[XW_{12}O_{40}]^{6-}$ (X = H_2 or Zn), are reported. The pale yellow plate-like crystals are precipitated with high reproducibility by standing acetonitrile solution containing Keggin-type polyoxometalates $[XW_{12}O_{40}]^{6-}$, silver(I) *tert*-butylethynide, silver(I) trifluoromethanesulfonate, *N,N,N′,N′*-tetramethylethylenediamine and potassium carbonate for 5 days at 5°C. Single crystal X-ray diffraction revealed that each polyoxometalate is partially covered by a 33-nuclear silver cluster and that the polyoxometalate and silver ethynide moieties sandwich a carbonate anion.
Keywords : Silver(I) ethynide cluster, Polyoxometalate, Single crystal X-ray diffraction

ポリオキソメタレート（ポリ酸）はアニオン性の分子性酸化物であり、銀(I)イオンとの反応により、様々なポリ酸-銀クラスター複合体を形成する[1)]。本研究では新規の 33 核銀(I)-ポリ酸複合体 $[Ag_{33}(C_6H_9)_{25}(CO_3)XW_{12}O_{40}]$ (X = H_2 or Zn)を報告する。これらの淡黄色板状結晶は Keggin 型ポリ酸 $[XW_{12}O_{40}]^{6-}$、*tert*-ブチルエチニド銀(I)、トリフルオロメタンスルホン酸銀、*N,N,N′,N′*-テトラメチルエチレンジアミン及び炭酸カリウムを含むアセトニトリル溶液を 5 日間 5°C で静置することで高い再現性で得られる。$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$、$[ZnW_{12}O_{40}]^{6-}$いずれを用いた場合も Keggin 型ポリ酸と 33 核エチニド銀クラスターが炭酸イオンを挟みこんで融合したクラスター（Fig. 1）が得られることが明らかになった。

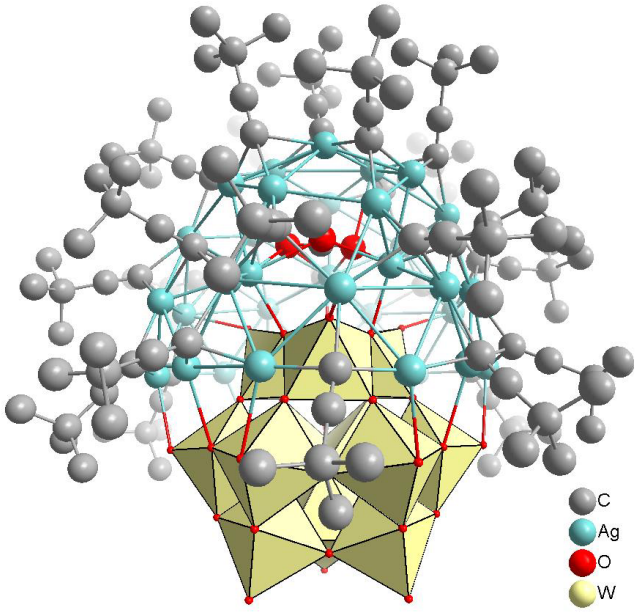


Figure 1. Structure of $[Ag_{33}(C_6H_9)_{25}(CO_3)XW_{12}O_{40}]$ (X = H_2 or Zn)

1) F. Gruber, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4924-4926.

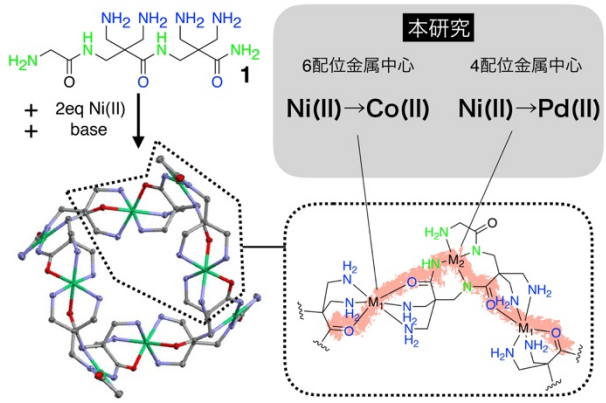
© The Chemical Society of Japan

トリペプチド環状錯体における異種金属イオン配列制御の検討

（お茶院理 [1]）○三野村 ひな子 [1]・菅沼 瑛里 [1]・三宅 亮介 [1]
Study of design strategy for the formation of heterometallic interactions in cyclic complexes of tripeptides ([1] *Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University*)
○Hinako Minomura,[1] Eri Suganuma,[1] Ryosuke Miyake[1]

Recently, we have succeeded the synthesis of a peptide cyclic complex possessing a cyclic metal array in which square planer- and octahedral- Ni(II) centers are connected through amide group of the peptide[1]. By using the Ni(II) complex, the formation of cyclic heterometallic array has been achieved through selective replacement of the square planer Ni(II) center[2]. In this study, we study the replacement of the octahedral centers towards further development of heterometallic array. In the presentation, we also report the formation of cyclic metal array including inert metal ions.
Keywords : heterometallic arrangement, peptide, metal-metal interaction, selective formation

最近我々は、アミノ酸側鎖と主鎖に異なる金属配位部位を持つトリペプチド配位子 **1** を用いて、4 配位と 6 配位の Ni(II)中心がアミド基を介して環状に連結した金属イオンの配列場を持つ環状錯体の合成に成功した [1]。この Ni(II)錯体は４配位中心を選択的に Cu(II)イオンに交換し異種金属イオン配列へと展開できる。また、金属中心間に効率的な相互作用が働くことも明らかにしている [2]。前回、我々は、この環状錯体を用いたさらなる異種金属イオン配列への展開を念頭に、6 配位金属中心の交換を検討し、Co(II)イオンが６配位中心選択的に交換することを報告した。しかし、４つの６配位 Ni(II)中心のうち Co(II)イオンに置き換わる割合を含めて、その詳細は不明であった。今回、合成条件の検討などにより、その詳細を調べたので報告する (図)。また、金属中心への選択的配位が難しい金属イオン種を含む配列形成に向け、配位子交換不活性な金属イオンを含む配列への展開も検討したので合わせて報告する。



図：４配位と６配位金属中心がアミド基を介して連結した環状金属イオン配列場を持つ Ni(II)錯体と異種環状金属イオン配列への展開の概念図

1) R. Miyake, A. Ando, M. Ueno, T. Muraoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8675.
2) R. Miyake, E. Suganuma, S. Kimura, H. Mori, J. Okabayashi, T. Kusamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 5179.

© The Chemical Society of Japan

ペプチド錯体の環状金属イオン配列におけるキラリティ制御

（お茶大院理[1]・東北大院理[2]）田中 頌子[1]・王 珂云[2]・岸本 直樹[2]・○三宅 亮介[2]
Control of chirality on cyclic metal arrangement in metal complexes of peptides ([1]*Ochanomizu University*, [2]*Tohoku University*) Shoko Tanaka,[1] Keyun Wang,[2] Naoki Kishimoto,[2] ○Ryosuke Miyake[1]

Previously, we reported the formation of cyclic metal complexes by using an achiral tripeptide **1**, in which a cyclic metal arrangement is formed with square planer metal center and octahedral metal center that connected through amide groups[1)]. These peptide cyclic complexes are also suitable for selective formation of heterometallic array[2)]. In this study, we report the induction and control of chirality on the cyclic metal arrangement by using chiral tripeptides or chiral counter anions.
Keywords : Metal-metal interactions; Chirality; Peptides

我々はこれまでに、人工のアキラルなトリペプチド配位子 **1** を用いて、４配位金属中心と６配位金属中心がアミド基を介して連結した金属イオン配列をもつ環状 Ni(II)錯体の合成に成功した[1)]。さらに、４配位中心を Cu(II)イオンへ置換した異種金属イオン配列の選択的形成も報告した[2)]。平面４配位中心の配位不飽和サイトが触媒や分子認識などに利用できるため、これら環状金属イオン配列にキラリティが導入できれば、将来的に様々な機能展開が期待できる。そこで、本研究では、ペプチド配位子もしくはカウンターアニオンのキラリティにより、環状配列へのキラリティ導入と制御に成功したので報告する (図 a)。

トリペプチド配位子 **1** の N 末端側のグリシンをキラルなアミノ酸に変更して環状 Ni(II)錯体を合成し、その CD スペクトルを測定した。平面 4 配位中心の吸収領域にコットン効果が観測され、アミノ酸側鎖の種類によってその正負が逆転した(図 b)。このことから、側鎖官能基によりキラリティ制御ができることがわかった。また、ペプチド配位子ではなくアニオンにキラリティを導入した場合、CD スペクトル形状が大きく異なり、金属イオン配列に誘起するキラリティが違うことも示唆された。本発表では、これら金属中心のキラリティの詳細についても議論する。

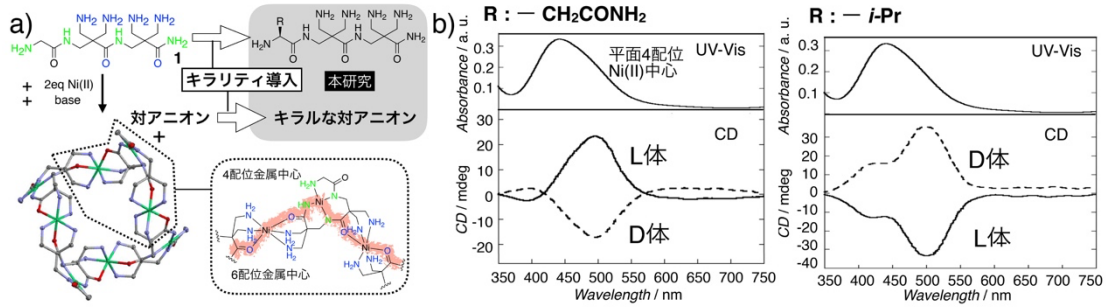


図 トリペプチド1の環状錯体の構造と本研究で目指すキラリティ導入の概念図(a)とトリペプチド配位子に導入するアミノ酸側鎖の違いによるCDスペクトルの変化(b: [Ni(II)錯体] = 0.9 mM)

1) R. Miyake, A. Ando, M. Ueno, T. Muraoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8675.
2) R. Miyake, E. Suganuma, S. Kimura, H. Mori, J. Okabayashi, T. Kusamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 5179.

© The Chemical Society of Japan

新規混合配位子クラスター$(C_5Me_5)(Ph_2C_2S_2)_3Fe_4S_5$の単離と構造

（福島大共生システム理工[1]）○黄 友征[1]・早川 武流[1]・高瀬 つぎ子[1]・猪俣 慎二[1]

Isolation and structural characterization of a new mixed-ligand cluster $(C_5Me_5)(Ph_2C_2S_2)_3Fe_4S_5$

（[1]*Faculty of symbiotic System Science,Fukushima University*）○ Youzheng Huang[1], Takeru Hayakawa[1], Tsugiko Takase[1], Shinji Inomata[1]

It is known that the reaction of dinuclear iron carbonyl complexes with pentamethylcyclopentadienyl (C_5Me_5) ligands with sulfur and alkynes gives mixed-ligand iron-sulfur clusters accompanying formation of dithiolene ligands. [1)] We now report a discovery of new mixed-ligand cluster produced by the similar method.

Heating mesitylene solution of $(C_5Me_5)_2Fe_2(CO)_4$ with sulfur and diphenylacetylene in a molar ratio of 1:2:2 for 20 h yielded a novel cluster $(C_5Me_5)(Ph_2C_2S_2)_3Fe_4S_5$ as a purple solid in 6% yield along with several known clusters. X-ray structural analysis reveals that this cluster has a sulfur-rich Fe_4S_5 core surrounded by one C_5Me_5 ligand and three dithiolene ($Ph_2C_2S_2$) ligands. The iron-sulfur framework is composed of four iron, three sulfide ligands and one disulfide ligand. There are three iron-iron bonds (2.6866(6)Å, 2.6927(7)Å, 2.6990(7)Å) and a slightly longer iron-iron bond (2.9478(8)Å) in the core.

Keywords : iron-sulfur cluster; mixed ligand; X-ray crystallography; iron-iron bond

ペンタメチルシクロペンタヂエニル（C_5Me_5）配位子を持つ鉄カルボニル二核錯体と硫黄およびアルキンとの反応はジチオレン配位子の形成を伴い混合配位子鉄－硫黄クラスターが生成することが知られている。[1)] 今回，同様な方法で新規なクラスターを得たので報告する。

$(C_5Me_5)_2Fe_2(CO)_4$と硫黄およびジフェニルアセチレンを1:2:2のモル比でメシチレン中20時間加熱還流したところ，いくつかの既知のクラスターと共に新規クラスター$(C_5Me_5)(Ph_2C_2S_2)_3Fe_4S_5$が約6%の収率で紫色固体として得られた。X線結晶構造解析の結果，このクラスターは１つのC_5Me_5配位子と３つのジチオレン$(Ph_2C_2S_2)$配位子で囲まれた硫黄過剰なFe_4S_5骨格を持つことが明らかとなった。鉄－硫黄骨格は４つの鉄と３つのスルフィド配位子と１つのジスルフィド配位子で構成されている。また，骨格内には3本の鉄－鉄結合（2.6866(6)Å，2.6927(7)Å，2.6990(7)Å）と少し長めの鉄－鉄結合（2.9478(8)Å）が存在することが明らかとなった。

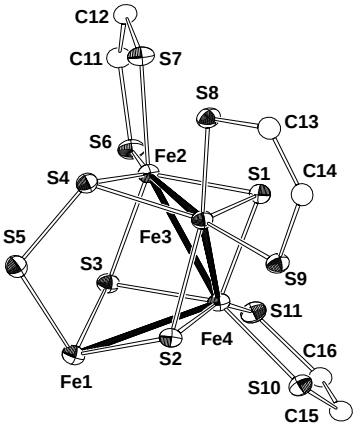


図　３つのジチオレン配位子を含むFe_4S_5骨格の構造

1) Inomata, S.; Hiyama, K.; Tobita, H.; Ogino, H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5337.

© The Chemical Society of Japan

オキソーモリブデン二核錯体$(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$(R = H, Me, ^{t}Bu, $SiMe_3$)の単離と構造

(福島大共生システム理工[1]) ○早川 武流[1]・高瀬 つぎ子[1]・猪俣 慎二[1]

Isolation and structural characterization of oxo-molybdenum dimeric complexes $(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ (R = H, Me, ^{t}Bu, $SiMe_3$)

(*[1]Faculty of Symbiotic System Science, Fukushima University)* ○Takeru Hayakawa,[1] Tsugiko Takase,[1] Shinji Inomata [1]

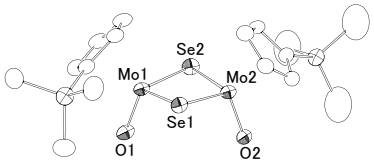
The reaction of molybdenum carbonyl complexes with cyclopentadienyl ligands with sulfur is known to give molybdenum sulfides capable of activating hydrogen molecules, alkenes, and alkynes. [1)] In this study, we tried the reaction of the molybdenum carbonyls with selenium instead of sulfur.

Reactions of $(RC_5H_4)_2Mo_2(CO)_6$ (R = H, Me, ^{t}Bu, $SiMe_3$) with gray selenium in refluxing xylene afforded molybdenum dimers in which two $(RC_5H_4)Mo=O$ moieties are bridged by two selenide ligands. The yields of the four products were12% - 44%. The IR spectra of the complexes showed a single strong Mo=O stretching band at 897 cm^{-1} - 902 cm^{-1}. The X-ray structural analysis showed the interesting geometrical difference. In case of the complex with ^{t}Bu groups on cyclopentadienyl rings, the two $(RC_5H_4)Mo=O$ moieties adopt *anti*-form in each other. In the remaining three complexes, the arrangements of the Mo=O moieties are *syn*-forms. The Mo-Mo, Mo-Se, and Mo=O distances are 2.97Å, 2.47Å, and 1.70Å in each case and normal.

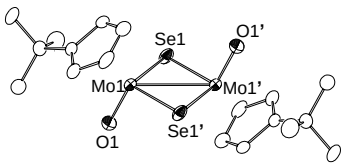
Keywords : Oxo Complex; Molybdenum Complex; Selenide Complex

シクロペンタジエニル配位子を持つモリブデンカルボニル錯体と硫黄との反応は水素分子やアルケン, アルキンを活性化可能なモリブデン硫化物を与えることが知られている。[1)] 今回，セレンとの反応を試み，興味深い結果を得たので報告する。

$(RC_5H_4)_2Mo_2(CO)_6$(R = H, Me, ^{t}Bu, $SiMe_3$)と灰色セレンをキシレン中で 17 時間加熱環流させることで 2 つの$(RC_5H_4)Mo=O$ 部位が 2 つのセレニド配位子で架橋された二核錯体 $(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ が得られた。各錯体の収率は 12% - 44%であった。いずれの錯体も赤外吸収スペクトルは 897 cm^{-1} - 902 cm^{-1} にオキソ配位子による Mo=O 伸縮振動を示した。この結果から，オキソ配位子が含まれていることがわかった。単結晶 X 線構造解析の結果，シクロペンタジエニル上の置換基が ^{t}Bu 基の場合は，2 つの$(RC_5H_4)Mo=O$ 部位は互いに *anti* 型, 残り 3 つの錯体では互いに *syn* 型であることが明らかとなった。各錯体の結合距離は Mo-Mo 距離 2.97Å, Mo-Se 距離 2.47Å，Mo=O 距離 1.70Åで，通常の値である。



R = $SiMe_3$



R = ^{t}Bu

図 $(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ (R = $SiMe_3$, ^{t}Bu)の構造

1) Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L.; VanDerveer, M. C.; Haltiwanger, R. C. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3064.

© The Chemical Society of Japan

フェニルエテニルピレンカルボン酸誘導体およびそれを配位子とした金属錯体の合成

（名大工[1]・名大院工[2]）○片桐 僚大[1]・日下 心平[1,2]・井口 弘章[1,2]・松田 亮太郎[1,2]

Syntheses of Phenylethenylpyrene Carboxylic Acid Derivatives and Their Metal Complexes([1]*School of Engineering, Nagoya University,* [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Ryoto Katagiri,[1] Shinpei Kusaka, [1,2] Hiroaki Iguchi, [1,2] Ryotaro Matsuda[1,2]

Nanoporous metal complexes (NMCs) are crystalline solids obtained by bridging metal ions with organic ligands and have nanometer-sized internal pores. Recently, many studies have been reported on MOFs whose structures and properties can be changed by light. For example, a two-dimensional sheet-like NMC was converted to a three-dimensional structure NMC by bonding of olefinic moieties upon light irradiation.

Phenylethenylpyrene is known to form a dimer by [2+2] photocyclization of two carbon-carbon double bond sites when irradiated with 400-500 nm visible light. In turn, photocleavage of the dimer by UV light with 340 nm light gives back to the monomer. We hypothesized that introducing phenylethenylpyrene as a substituent into MOFs would enable MOFs to undergo reversible structural transformation upon irradiation with light at different wavelengths. In this study, we synthesized phenylethenylpyrene derivatives with a carboxylic acid moiety as a metal coordinating moiety and investigated the synthesis of MOFs using these derivatives.

Keywords : Metal complexes; Phenylethenylpyrene Carboxylic Acid Derivatives; [2+2] photocyclodimerization reaction

多孔性金属錯体（NMC）は金属イオンを有機配位子が架橋することによって得られる結晶性固体であり、内部にナノメートルサイズの空孔を有する。近年、光により構造や物性を変化させられる MOF の研究が盛んに行われており、二次元のシート状の構造を有する NMC を、光照射によるオレフィン部位同士の結合生成により三次元の構造に転換するといった例が報告されている。

フェニルエテニルピレンは、400～500 nm の波長を持つ可視光を照射すると、炭素-炭素二重結合部位二つが[2+2]光環化反応を起こすこと二量体を形成し、逆に二量体に対して 340 nm の波長を持つ紫外光を照射すると光開裂を起こし、単量体に戻ることが知られている。我々はこのフェニルエテニルピレンを置換基として MOF に導入すると、異なる波長の光照射により可逆的な構造変換が可能な MOF が得られるのではないかと考えた。本研究では、金属配位部位としてカルボン酸部位を有するフェニルエテニルピレン誘導体を合成し、それを用いた MOF の合成を検討した。

© The Chemical Society of Japan

・ジヒドロフェナジン部位を有する環状錯体の合成と構造

（名大院工[1]）○浅野 駿也[1]・日下 心平[1]・井口 弘章[1]・松田 亮太郎[1]

Synthesis and Structure of Cyclic Complexes Bearing Dihydrophenazine Moieties

([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Shunya Asano,[1] Shinpei Kusaka,[1] Hiroaki Iguchi,[1] Ryotaro Matsuda[1]

Dihydrophenazine is a highly electron-donating polycyclic aromatic molecule that has attracted great interest due to its unique redox activity, photophysical property and catalytic ability. It is also known that the physical properties of dihydrophenazine are closely related to its steric structure. In this study, we incorporated dihydrophenazine into the backbone of the cyclic metal complex and evaluated the changes in steric structure and physical properties. Cyclic metal complexes are macrocyclic molecules with nanospace. Its steric structure can be designed by metal ions and organic ligands. The interactions with guest molecules in the internal nanospace can be utilized for separation, reactions, and sensing.

We synthesized a new cyclic complex with the organic ligand containing dihydrophenazine moiety and determined its detailed structure by single crystal X-ray structure analysis. We found that the dihydrophenazine moiety is highly distorted from the original planar structure in the backbone. Each cyclic complex assembles so as to form one-dimensional nanopores in the crystal. The changes in the physical properties of dihydrophenazine moiety associated with the structural changes were evaluated by fluorescence analysis, cyclic voltammetry, and DFT calculations.

Keywords : Phenazine; Cyclic compound

ジヒドロフェナジンは高い電子供与性を有する多環芳香族分子であり、酸化還元活性や光物性、触媒能を有することから高い注目を集めている。また、ジヒドロフェナジンの物性は立体構造と密接に関係していることが知られており、その制御による新たな物性の発現が期待される。そこで本研究では、ジヒドロフェナジンを環状錯体の骨格に組み込むことにより、ジヒドロフェナジンの立体構造の制御を試みた。環状錯体は内部にナノ空間を有する大環状分子であり、構成要素である金属イオンと有機配位子を様々に替えることで立体構造を設計することが可能である。また、内部のナノ空間におけるゲスト分子との相互作用により、物質の選択的な分離や反応、センシングへの利用が期待される。

我々は、ジヒドロフェナジン部位を有する配位子を用いた新規環状錯体を合成し単結晶 X 線構造解析によりその詳細な構造を決定した。骨格内でジヒドロフェナジン部位は元の平面構造から大きく歪んだ構造を有しており、結晶中で配列することで一次元細孔を形成していることが明らかとなった。さらに、構造変化に伴うジヒドロフェナジンの物性変化について、蛍光分析やサイクリックボルタンメトリー、DFT 計算によって評価した。

© The Chemical Society of Japan

Cu(BDC)　MOF 配向膜のキャスト法による構築と評価

（東理大院理）○藤井 祐輔・原口知之
Fabrication of Cu(BDC) MOF thin film by casting method ([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*)　○Yusuke Fujii, Tomoyuki Haraguchi

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are formed through self-assembly of metal ions and organic ligands, which are utilized for applications such as gas storage and separation, catalysis, and so on. Recently, MOF thin films have been expected to be applied as functional devices, though the methods of fabricating such films have been confined to complex techniques such as the layer-by-layer method. In this study, we successfully fabricated a 2D Cu(BDC) thin film on a substrate using the casting method.

First, we synthesized MOF nanosheets, Cu(BDC), by the solution diffusion method. Next, we fabricated a 2D MOF thin film of Cu(BDC) on a substrate using the casting method. Then, introducing 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) as pillar ligand, we constructed the 3D MOF thin film of $Cu_2(BDC)_2(DABCO)$. X-ray diffraction measurements of the films show their high crystallinity and orientation.

Keywords : Metal-Organic Frameworks

金属イオンと有機配位子の自己集合によって形成される多孔性配位高分子(MOF)は、ガスの貯蔵・分離、触媒などへの応用が期待されている。近年、この MOF を配向膜としてデバイス応用することを目的とした研究がなされているが、配向膜を作製する方法は Layer-by-layer 法などの複雑な方法に限られていた。我々は MOF ナノシート　Cu(TCCP) [TCCP = Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin]のコロイド溶液を基板に滴下・乾燥させる簡便なキャスト法で MOF 配向膜の作製に成功している。[1)]本研究では MOF ナノシート、Cu(BDC) (BDC＝Benzene-1,4-dicarboxylic acid)を用いたキャスト法による MOF 配向膜の構築と評価を行った。

まず既報 [2)]に従って溶液拡散法により MOF ナノシート、Cu(BDC)を合成した。次に Cu(BDC)のコロイド溶液を用いてキャスト法により、二次元 MOF 配向膜 Cu(BDC)を作製した。さらにこの薄膜に対して、ピラー配位子として DABCO を導入することで、三次元骨格を持つ MOF 配向膜、$Cu_2(BDC)_2(DABCO)$を作製した。得られた膜の構造と配向性について検討するため、X 線回折(XRD)測定を行った。図 1 に示すように二次元 MOF 配向膜 Cu(BDC)においては、out-of-plane 方向（基板垂直方向、図左）ではレイヤー間の周期構造由来の(*h*0*l*)の回折ピークのみが観測された。また in-plane 方向（基板水平方向、図右）ではレイヤー内の周期構造由来の(0*k*0)の回折ピークが観測された。したがって、膜が高い結晶性と配向性を有することが明らかとなった。

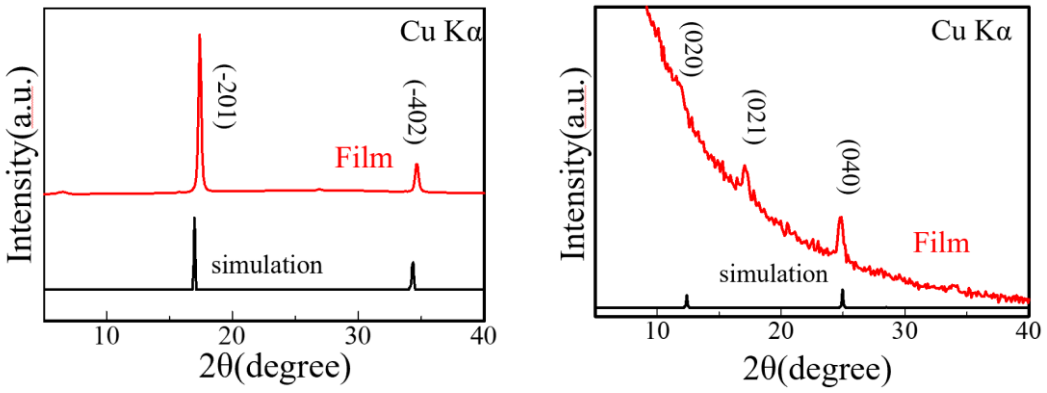


図 1. 二次元 MOF 配向膜 Cu(BDC)の XRD パターン out-of-plane（左）、in-plane（右）

1)T. Haraguchi, et al., 70th JSCC, 2020.
2)T. Rodenas, et al., *Nature Materials*, **14**, 48-55(2015).

© The Chemical Society of Japan

自動ピペットロボットの開発とハイスループットスクリーニングによる三元系 MOF の開発

（東北大院理[1]・筑波大院理工[2]）○高石 慎也[1]・新沼 綾花[1]・河本 浩明[2]
Development of pipetting robot and high-throughput screening of ternary MOFs ([1]*Graduate School of Science, Tohoku University*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, The University of Tsukuba*) ○Shinya Takaishi,[1] Ayaka Niinuma,[1] Hiroaki Kawamoto[2]

The pipetting robots are commercially available and widely used in the biology field. In the field of chemistry, on the other hand, such automatic robots have been rarely used in the laboratory-based research and most of the processes still depend on the so-called “human-power”. Especially, screening process is essential for developing new materials, but needs a lot of “humman-power”.

We focus on the crystallization process using slow diffusion in the glass tube, which is frequently used in the coordination chemistry. We developed the automatic pipetting robot using open-source technology such as 3D printer and computer numerical control (CNC) milling machine. The details will be discussed in the poster presentation.
Keywords : Pipetting robot; open source; Metal-organic Frameworks

生物学分野では市販のピペットロボットが幅広く用いられており、多くのプロセスが自動化されている。一方、化学分野においては自動化が遥かに遅れており、単純な繰り返しプロセスであってもマンパワーに頼っているのが現状である。特に、スクリーニングプロセスは新規物質開発において必要不可欠でありながら、試行条件が膨大であるために、それらすべてを網羅することは現実的でなく、有望な条件をいくつかピックアップするしかないのが現状であろうと思われる。このプロセスを自動化することができれば、有望な条件のとりこぼしを減らせることができ、研究の効率化を図ることができると考えられる。また、ヒューマンエラーの防止にも繋がると期待される。

そこで我々は、特に錯体化学において頻繁に用いられる単結晶の育成手法の一つであるガラス直管を用いた液々拡散法をターゲットとし、同手法を自動化するロボットを開発した。具体的には、3D プリンターや Computer Numerical Control (CNC)フライス盤などに用いられる技術を用いて 4 軸（x, y, z, A）制御による自動ピペットロボットを作製し、直管による液々拡散結晶化プロセスを自動化した。

また、同装置を用いて、クロラニル酸をリンカーとしたアニオン性 MOF のスクリーニングを行った。詳細については当日報告する。

© The Chemical Society of Japan

環周辺のα位に8個のトリ（オキシエチレン）鎖を導入した両親媒性フタロシアニン錯体の合成と性質

（島根大院自然科学[1]・富山大教養[2]・岡山理大フロンティア理工学研[3]・関学大生命環境[4]）半田 真[1]・浦田友寛[1]・○中島 海[1]・杉森 保[2]・赤司治夫[3]・御厨正博[4]
Syntheses and properties of amphiphilic metallophthalocyanines with eight tri(oxyethylene) chains introduced at non-peripheral α positions ([1]*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*, [2]*Institute of Liberal Arts and Sciences, University of Toyama,* [3]*Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science,* [4]*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*) Makoto Handa,[1] Tomohiro Urata,[1]○Kai Nakashima,[1] Tamotsu Sugimori,[2] Haruo Akashi,[3] Masahiro Mikuriya[4]

Phthalocyanine complexes (Mpc) have been attracted as functional dyes exhibiting a strong absorption (Q band) in the near-infrared region.[1)] We here report on amphiphilic zinc(II), nickel(II), and palladium(II) phthalocyanines with a 1,4,7,10-tetraoxaundecyl groups at the α-positions of the pc ring (Fig. 1). The complexes were prepared by refluxing 3,6-bis(1,4,7,10-tetraoxaundecyl)phthalonitrile and metal salts in *n*-pentanol containing small amount of DBU and purified by a silica gel or alumina column using chloroform as an eluent. All the complexes show a sharp Q band peak around 730 nm in CH_2Cl_2, while, in aqueous solution, the nickel(II) and palladium(II) complexes show an aggregate-based absorption band at the shorter wavelength side of the Q band around 730 nm, but the zinc(II) complex shows a relatively sharp Q band at 750 nm. Cyclic voltammograms in CH_2Cl_2 indicated that the pc rings of the complexes are readily oxidized.
Keywords : α-substituted phthalocyanines; tri(oxyethylene) chains; amphiphilic complexes

フタロシアニン錯体（Mpc）は，配位子の Pc 環に拡がったπ共役系に基づく特徴的な吸収帯（Q バンド）を，700nm 付近の近赤外領域に示す機能性色素として注目されている[1)]。本発表では，Fig. 1 に示す Pc 環のα位に 1,4,7,10-テトラオキサウンデシル基を導入した両親媒性の亜鉛(II)，ニッケル(II)及びパラジウム(II)フタロシアニン錯体について報告する。これら錯体は，3,6-ビス(1,4,7,10-テトラオキサウンデシル)フタロニトリルと対応する金属塩に DBU を少量加え，*n*-ペンタノール中で還流後，クロロホルムを溶離剤とし，シリカゲルあるいはアルミナカラムで精製することで得た。

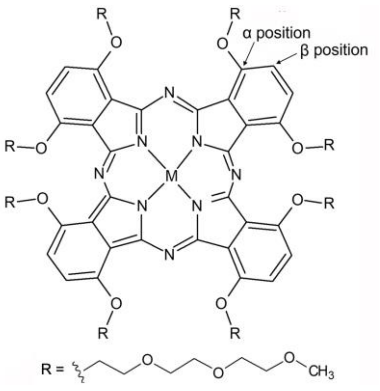


Fig. 1. Structure of Mpc with tri(oxyethylene) chains

ジクロロメタン中では，いずれの錯体も 730 nm 付近に Q バンドを鋭いピークとして示すが，水溶液中では，亜鉛(II)錯体は 750 nm に比較的鋭い Q バンドを示す一方，ニッケル(II)及びパラジウム(II)錯体は，730 nm 付近の Q バンドの短波長側に凝集体に基づく吸収帯を示した。ジクロロメタン中でのサイクリックボルタモグラムより，これらの錯体はフタロシアニン環の酸化が容易に起こることもわかった。

1) C. C. Leznoff *et al.*, *Phthalocyanines–Properties and Applications*, vols. 1-4, VCH, 1989-1996.

© The Chemical Society of Japan

有機スズ配位子を有するパラジウム錯体・クラスターの合成

（中央大理工[1]・東大生研[2]・JST さきがけ[3]）○西浦理佐[1]・砂田祐輔[2,3]

Synthesis and characterization of palladium complexes and clusters supported by organotin ligands

([1]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University,* [2]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo,* [3]*JST PRESTO*) ○Risa Nishiura,[1] Yusuke Sunada,[2,3]

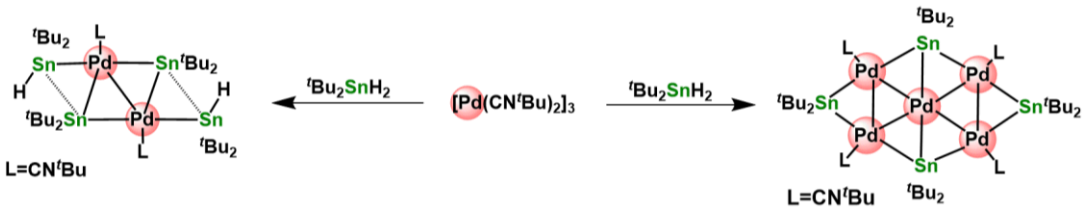
Group 14 element-based ligands contribute to generate the coordinatively unsaturated metal complexes and clusters because they effectively donate the electron(s) into metal centers and shows high trans-influence. We have recently synthesized a series of late transition metal complexes and clusters supported by organosilyl ligands. In this presentation, we focused on the use of organotin ligands instead of organosilyl groups, and it was found that mononuclear palladium complexes as well as palladium clusters supported by organotin ligands could be synthesized by the reactions of low valent palladium species such as $[Pd(CN^tBu)_2]_3$ and organotin reagents.

The reaction of $[Pd(CN^tBu)_2]_3$ with *in situ* generated $^tBu_2SnH_2$ afforded pentanuclear- and dinuclear palladium clusters, respectively, depending on the molar ratio of palladium precursor and $^tBu_2SnH_2$. Single-crystal XRD analysis revealed that these clusters have a planar structure that includes bridging stannylene ligands.

Keywords：Palladium; Clusters; Organotin Compounds

14 族元素化合物は遷移金属に対する配位子として活用した場合、強い電子供与性と高いトランス影響を示すため、配位不飽和で高い反応性を示す錯体・クラスターの構築に寄与する。当研究室では、シリレンやシリル配位子などの有機ケイ素配位子を有する後周期遷移金属錯体・クラスターの合成と触媒機能開発に関する研究を行ってきた。本研究では、ケイ素と同族であり、高い電子供与性を示すスズ化合物を配位子として活用することに注目し、低原子価パラジウム前駆体と、有機スズ試薬との反応から、有機スズ配位子を持つ Pd 錯体・クラスターの合成と機能開拓を指向した研究を行った。

パラジウム前駆体として$[Pd(CN^tBu)_2]_3$ を用い、系中で発生させた $^tBu_2SnH_2$ と反応させることで、Pd 前駆体と $^tBu_2SnH_2$ の化学量論比に依存して、Pd5 核クラスターまたは Pd2 核クラスターが生成することを見いだした。単結晶 X 線構造解析の結果、いずれのクラスターも Pd および Sn が高度に平面状に配列された構造を有することが明らかとなった。



© The Chemical Society of Japan

剛直な有機ケイ素配位子を用いた発光性亜鉛複核錯体の設計および合成

(東大院工[1]・東大生研[2]・JST さきがけ[3]) ○岩本 秀光[1]・和田 啓幹[1,2]・砂田 祐輔[1,2,3]
Molecular design and synthesis of a luminescent dinuclear zinc complex using organosilyl ligands with rigidity([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, [3]JST PRESTO*) ○Hidemitsu Iwamoto,[1] Yoshimasa Wada,[1,2] Yusuke Sunada[1,2,3]

We have developed various polynuclear complexes and clusters showing intermetallic interaction, by which unique chemical reactions[1,2)] and photophysical functions[3)] have been demonstrated. For example, although divalent zinc complexes have been known as colorless or white compounds, we have realized a visible-light responsive dinuclear Zn(II) complex by controlling two zinc distance[3)]. Theoretical calculations revealed that visible light absorption was owing to electronic transition using the molecular orbital localized over the two zinc atoms. In this study, we design and synthesize Zn(II) complexes suitable for "visible light emission" to further exploit photophysical functions of zinc. One indicator characterizing emission performance is photoluminescence quantum yield (PLQY), and introduction of a rigid skeleton is known to be promising for suppressing the non-radiative decay and consequently improving PLQY. Therefore, in our molecular design, rigid aromatic fragments are introduced into the molecular skeleton in addition to the control of the zinc-zinc distance. I will present the photophysical properties of a new dinuclear Zn(II) complex based on the theoretical calculations, and compare the results with those of previously reported dinuclear Zn(II) complexes[3)].

Keywords: Zinc; Visible light emission; Intermetallic interaction

当研究室ではこれまでに金属間に相互作用を有する様々な金属複核錯体・クラスターの開発により、特異的な化学反応[1,2)]や光機能の発現[3)]を可能にしてきた。その一例として、従来、二価の亜鉛錯体は無色もしくは白色化合物であると知られているが、亜鉛間距離を適切に制御することにより、可視光吸収を示す亜鉛二核錯体の開発に成功した[3)]。量子化学計算の結果から、この可視光吸収は、亜鉛 2 原子に局在化する分子軌道を利用した電子遷移に起因すると分かっている。そのような背景のもと、本研究では、亜鉛の可視光機能のさらなる開拓を目標に、”可視光発光”に適した新規亜鉛錯体の分子設計・合成を行った。発光性能の指標の一つとして、発光量子収率が挙げられるが、その向上の方策の一つに、剛直な骨格の導入が知られている。これは、励起状態において発光過程と競合する無輻射失活過程を効果的に抑制するためである。そこで、本研究の分子設計においては、亜鉛間距離の制御に加えて剛直な芳香族基導入に着目し、量子化学計算を用いた分子設計、ならびに合成を行った。当日は、過去に報告した亜鉛二核錯体[3)]との比較をふまえ、量子化学計算の結果に基づいて新規亜鉛複核錯体の光物性に関して発表する。

1) C. Yanagisawa *et. al*., *ChemCatChem,* **2021**, *13*, 169-173.
2) K. Shimamoto and Y. Sunada, *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, 4115-4121.
3) Y. Wada, T. Maruchi, R. Ishii, and Y. Sunada, *Available at SSRN*, DOI : 10.2139/ssrn.4197384.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

可視光応答を示すカドミウム二核錯体の開発およびその光物性評価

（中央大理工[1]・東大生研[2]・JST さきがけ[3]）○松尾　絵理[1]・和田　啓幹[2]・砂田　祐輔[2,3]

Development of dinuclear Cd complexes absorbing visible light and their photophysical performance ([1]*Faculity of Science and Engineering, Chuo University*, [2]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo,* and [3]*JST PRESTO*) ○Eri Matsuo,[1] Yoshimasa Wada,[2] Sunada Yusuke[2,3]

Although most of the d^{10} mononuclear complexes are exceptionally colorless, it has been reported that metal-metal interaction in multinuclear metal complexes and metal clusters could tune their photophysical properties[1)]. We developed an organosilyl dinuclear Zn(II) complex absorbing visible light based on an intermetallic interaction operating between two Zn(II) centers with a short Zn-Zn distance. In this study, we expanded the molecular design strategy to Cd, which is in the same group 12 element as Zn, and developed a visible light responsive dinuclear Cd(II) complex. By an appropriate molecular design of organosilicon backbone, Cd(II) complex showed visible-light absorption and was colored in yellow under natural light. From the photophysical measurements, the Cd(II) complex with short Cd-Cd separation exhibited clear visible light absorption as expected, whereas different photophysical performance was also observed from the corresponding Zn(II) complex. We will explain these results based on the theoretical calculation.

Keywords : cadmium; Intermetallic interaction; visible light absorption

d^{10} の電子配置をもつ金属化合物は、単核錯体においてほとんどの場合無色である一方、複核錯体や金属クラスターなど、金属―金属間の相互作用を適切に制御・活用することにより、光物性のチューニングが可能であることが報告されている[1)]。当研究室では、有機ケイ素化合物を用いた 2 つの亜鉛(II)原子の近接配置による金属間相互作用の発現に立脚し、可視光応答を示す亜鉛二核錯体を開発している[2)]。そこで本研究では、当手法のさらなる拡張として、報告例の少ない、周期表上で亜鉛の一つ下に位置するカドミウム(Cd)の活用に着目し、Cd 二核錯体の合成を行った。その結果、亜鉛錯体と同様に、架橋配位子として機能する有機ケイ素化合物を適切に設計することで、自然光において黄色を呈するカドミウム複核錯体が得られた。光物性測定では、得られたカドミウム二核錯体は予想通り可視光応答性を発現したが、亜鉛二核錯体とは異なる光応答も示した。これらの結果を量子化学計算結果とあわせて報告する。

1) Yam, V. W.-W. et al., *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589.
2) Wada, Y.; Maruchi, T.; Ishii, R.; Sunada, Y. **2022**, *submitted*.

© The Chemical Society of Japan

発光性配位子にトリアジン基を有する白金錯体の合成と発光特性

(城西大理[1]・産総研[2]) 竹本 和司[1]・大塚 悠斗[1]・今野 英雄[2]・○橋本 雅司[1]
Synthesis and luminescent properties of triazine substituted luminescent platinum complexes ([1]*Josai University*, [2]*AIST*) Kazushi Takemoto,[1] Yuto Ootsuka,[1] Hideo Konno,[2] Masashi Hashimoto[1]

Luminescent iridium (III) and platinum (II) complexes were have been investigated because of their great potential in both fields of luminescent censors and electroluminescent materials. We reported about the excellent blue luminescent property of tris-cyclometalated iridium complexes that introduced a triazine ring as luminescent ligands. We will report the synthesis and the luminescent properties of platinum complex based on 5-phenyl-1H-1,2,4-triazole groups. This novel platinum complex, which exhibited high emission efficiency (λ=472 nm, φ=0.66) in solid state.

Keywords : platinium; luminescent; phosphorescent

本研究では、発光性配位子にトリアジン基を有する青色りん光を示す白金錯体を新規に合成し、その発光特性を評価した。

フェニルイミダゾール骨格を有する錯体 1 とフェニルトリアゾール骨格を有する錯体 2 のトルエン中の吸収・発光スペクトルを Fig. 2 に示した。どちらの錯体も 320~350nm 付近にモル吸光係数の大きい吸収帯が観測された。これらの錯体は、トリアジン基の導入によってπ-π*性の強い励起状態を取っていると考えられる。また発光スペクトルでは、錯体 2 は錯体 1 に比べ 16 nm 短波長化した。これは、イミダゾール骨格に比べ電子受容性の大きいトリアゾール骨格では、中心金属からのπ逆供与が大きくなるため HOMO 軌道が安定化したためだと考えられる。また、錯体 2 はトルエン溶液中での発光収率が大きく低下した。

次に、錯体 1 と錯体 2 の固体での発光スペクトルを Fig. 3 に示す。錯体 1 は、振動構造を有するスペクトル形状を示しλmax=471 nm, Φ=0.09 であった。一方、錯体 2 は、ブロードなスペクトル形状で、λmax= 472 nm, Φ=0.66 であった。

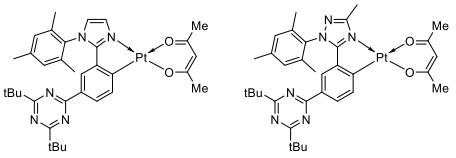


Fig. 1. Structure of Pt(II) complexes.

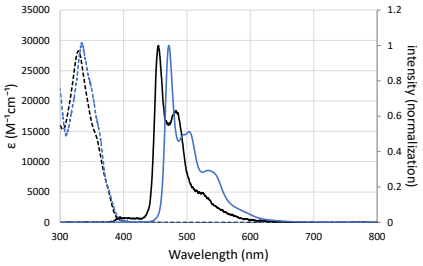


Fig. 2. Absorption and Emission spectra of 1 (▬) and 2 (▬).

Table 1. Optical physics of 1 and 2.

	Abs,λ_{max}(in Toluene)	Emission(in Toluene)		
Complex	λ(nm){ε(10^{-3}cm^{-1}M^{-1})}	λ_{max}(nm)	Fwhm(nm)	Φ
1	334(29)	471	18.4	0.23
2	330(28)	455	57.0	<0.05

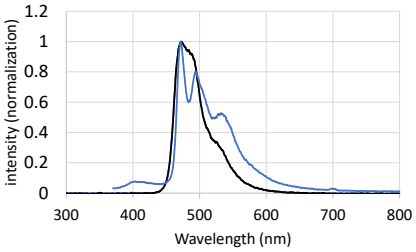


Fig. 3. Emission spectra of 1 (▬) and 2 (▬)

© The Chemical Society of Japan

ターピリジン鉄錯体の非対称化によるレドックスフロー電池用正極液特性への影響

（早大先進理工）○角地　貴行・岡澤　厚・川合　航右・大久保　將史

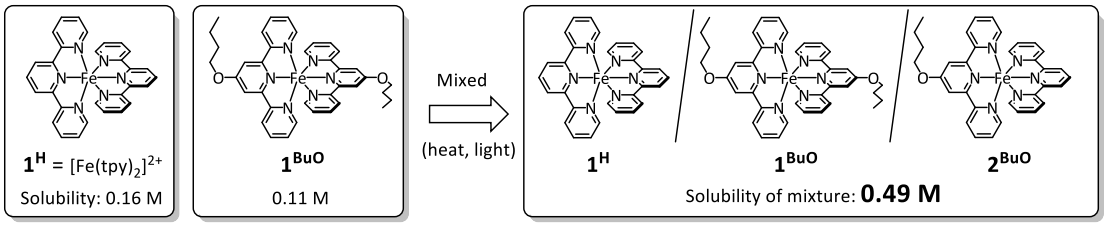
Influence of asymmetrizing terpyridine iron complexes to catholyte properties for redox-flow batteries

(*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*,) ○Takayuki Kakuchi, Atsushi Okazawa, Kosuke Kawai, Masashi Okubo

Redox-flow batteries (RFBs) are a stationary energy storage device suitable for a grid-scale use, where the electric and chemical energies are reversibly converted at electrodes separated from outer tanks to store electrolytes. Although vanadium RFBs have been commercialized, the use of vanadium causes severe disadvantages such as cost and low energy density. To address these issues, we focus on less-expensive iron terpyridine complexes that have higher redox potential of approximately 1 V (vs. NHE) as an active material for the catholyte of RFBs. A new iron terpyridine complex, $\mathbf{1}^{\mathbf{BuO}}$, was prepared in two steps. We found that mixing of a parent iron terpyridine complex $\mathbf{1}^{\mathbf{H}}$ and a butoxy-substituted one $\mathbf{1}^{\mathbf{BuO}}$ in acetonitrile provides an asymmetric complex ($\mathbf{2}^{\mathbf{BuO}}$), leading to the increase in the solubility from 0.16 M ($\mathbf{1}^{\mathbf{H}}$) and 0.11 M ($\mathbf{1}^{\mathbf{BuO}}$) to 0.49 M. The improved solubility of asymmetric $\mathbf{2}^{\mathbf{BuO}}$ largely enhances the energy density of the catholyte solution. We will also discuss the charge-discharge properties of the catholyte solution.

Keywords : Electrochemistry; Iron Ion; Solubility; Terpyridine; Redox-Flow Battery

レドックスフロー電池（RFB）は、グリッドスケール利用に適う定置型蓄電デバイスであり、エネルギー貯蔵を担う外部タンクとエネルギー変換を担う電極が分離された構造を有する。バナジウム RFB はすでに商用化されているが、価格や低エネルギー密度といった課題がある。この問題を解決するため、我々は安価かつ 1 V（vs. NHE）程度の高い酸化還元電位を有するターピリジン鉄錯体に着目し、RFB の正極液活物質に応用することを目指した。まず、新規にブトキシ基を導入した鉄錯体 $\mathbf{1}^{\mathbf{BuO}}$ を二段階で合成した。母体のターピリジン鉄錯体 $\mathbf{1}^{\mathbf{H}}$ とブトキシ置換体 $\mathbf{1}^{\mathbf{BuO}}$ をアセトニトリル中で混合し、加熱および光照射を行ったところ、非対称錯体（$\mathbf{2}^{\mathbf{BuO}}$）が生成することを見出した。錯体の非対称化の効果により、活物質の溶解度は元の 0.16 M（$\mathbf{1}^{\mathbf{H}}$）および 0.11 M（$\mathbf{1}^{\mathbf{BuO}}$）から 0.49 M にまで増加し、正極液のエネルギー密度を 3 倍以上向上させることに成功した。当日は、正極液としての充放電性能についても議論する。



© The Chemical Society of Japan

キラルシッフ塩基配位子を持つ C_3 対称ニッケル三核錯体の合成と電気化学的性質

(神奈川大[1]・工学院大[2]) 古川 照人[1]、○桑村 直人[2]、兼平 聖[1]、力石 紀子[1]、廣津 昌和[1]

Synthesis and Electrochemical Properties of C_3-Symmetric Trinuclear Nickel Complexes with Chiral Schiff Base Ligands ([1]*Faculty of Science, Kanagawa University*, [2]*Center for Promotion of Higher Education, Kogakuin University*) Teruto Furukawa,[1] ○Naoto Kuwamura,[2] Hijiri Kanehira,[1] Noriko Chikaraishi,[1] Masakazu Hirotsu[1]

Two-dimensional (2D) polymers have been paid attention because of their uniform porous structures in two dimensions and their potential applications such as pressure-sensors and catalyst support. Although a variety of 2D polymers, classified into 2D covalent organic frameworks (COFs) and 2D metal organic frameworks (MOFs), have been reported, the 2D-sheet electropolymerization of metal complexes are still less explored. Herein, we newly designed a chiral Schiff-base ligand to form a trinuclear nickel(II) complex with a C_3 molecular symmetry. Cyclic voltammograms of the complex suggested that the oxidative electrochemical polymerization proceeded on the electrode surface to generate a polymer film. In order to inhibit the polymerization, methyl groups were introduced on the carbon atoms which form the C-C bond between the two monomers, and the properties of the monomer complex were investigated.

Keywords : C_3 symmetry, Schiff base, nickel complex, electropolymerization

２次元シート状のポリマーは、感圧センサーや触媒支持体など多様な用途に注目されている。例として、C_3 対称を持つ平面型の分子を前駆体に、共有結合や配位結合で連結して生成する、２次元の共有結合性有機構造体（COF）や金属－有機構造体（MOF）が挙げられる。一方で、サレン配位子をもつニッケル(II)錯体は、電解酸化によりフェノール酸素のパラ位の炭素が分子間でカップリングして、配位ポリマーを生成することが報告されているが、これを用いた２次元シート状ポリマーの合成例は少ない。そこで本研究では、新規のサレン型シッフ塩基配位子を用いて、C_3 対称をもつ平面型ニッケル(II)三核錯体を開発し、この電解酸化による２次元シート状配位ポリマーの形成を検討した。

新規に合成したキラルシッフ塩基配位子を、エタノール中で酢酸ニッケル(II)と反応させることで、C_3 対称を持つニッケル三核錯体 **1** を合成した。錯体 **1** のサイクリックボルタモグラムを測定したところ、電極表面上で電解酸化重合が進行し、ポリマーフィルムを形成することが示唆された。そこで、ポリマー化を阻害するために 2 つのモノマー間で C-C 結合を形成する炭素上にメチル基を導入し、モノマー錯体 **2** の性質を調査したので併せて報告する。

© The Chemical Society of Japan

ナフタレンジチオールを配位子とする Ag_{29} クラスターの合成とキラリティー誘起

（大阪公立大理）○山野　一哉・石井　航・中嶋　琢也
Synthesis and chirality induction of Ag_{29} cluster capped with naphthalene-1,3-dithiol (*Department of Chemistry, School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Kazuya Yamano, Wataru Ishii , Takuya Nakashima

Atomically precise chiral clusters are an ideal candidate to discuss the relationship between asymmetric structure and chiroptical properties. Ag_{29} clusters functionalized with 1,3-benzenedithiol were reported to possess intrinsic chirality in the asymmetric arrangement of ligands. In the current study, we synthesize 1,3-naphthalenedithiol, which is further used for the preparation of Ag_{29} clusters. The asymmetric synthesis of Ag_{29} clusters with 1,3-naphthalenedithiol is also investigated.
Keywords : chiral clusters; optical activity; photoluminescence

キラルクラスターは、原子レベルで非対称配列構造を有し、特徴的なキラル光学特性を示す。例えば、1,3-ベンゼンジチオール(BDT)を配位子とする Ag_{29} クラスターは表面で BDT が非対称配列したキラル構造として得られる [1]。一方、クラスターの光学特性は、コアの原子配列に加え、配位子間の相互作用に依存する。そこで、本研究では、BDT からベンゼン環を拡張した 1,3-ナフタレンジチオール(NDT)を合成し、NDT を配位子とする銀クラスターの調製を行った。合成した銀クラスターについて、光学特性の変化を評価し、キラル試薬による脱ラセミ化合成について検討を行った。

BDT と同様、NDT を配位子として用いた場合においても、$[Ag_{29}(NDT)_{12}]^{3-}$の組成で Ag_{29} クラスターが得られることを確認した。吸収、発光スペクトルにおいては、$Ag_{29}(BDT)_{12}$ に比べていずれも数 nm 程度長波長シフトすることを見出した。さらに、アニオン性の Ag_{29} クラスター合成において、キラルなアンモニウム塩(BQNC)を共存させ合成を行ったところ、Fig. 1 に示すように、明確な光学活性が得られ、構造非対称性を有する $Ag_{29}(NDT)_{12}$ が立体選択的に合成されていることが明らかとなった。

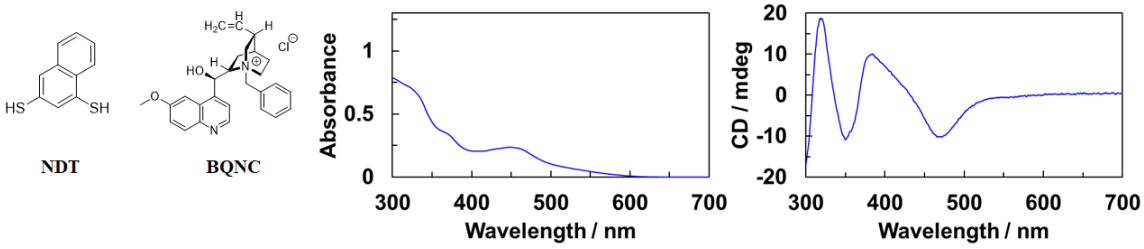


Fig. 1 Chemical structures of NDT and BQNC. UV-vis and CD spectra of Ag_{29} clusters prepared in the presence of BQNC.

1) H. Yoshida, M. Ehara, U. D. Priyakumar, T. Kawai, T. Nakashima, *Chem. Commun.*, 2020, **11**, 2394.

© The Chemical Society of Japan

Study by First-Principles calculation of structure and electronic property of perovskite-type mixed-valence compound $Cs_2Au^IAu^{III}Cl_6$ and its analogues, $Cs_2Ag^IAu^{III}Cl_6$ $Cs_2Cu^IAu^{III}Cl_6$

([1]*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*) ○Keita Soma,[1] Hiroshi Ohki,[1] Atsushi Ishikawa,[1] Akari Takeuch[1]
Keywords: mixed-valence compound

[Introduction] Mixed-valence compound $Cs_2Au^IAu^{III}Cl_6$ is known for showing semiconductor-metal transition by changing crystal structure at high pressure. On the other hand, quantitative correlation study between crystal structure and band gap is not studied yet. In this report, these correlations were estimated by first-principles calculation software Wien2k. And we synthesized analogues of $Cs_2Au^IAu^{III}Cl_6$ and compared band gap through diffuse reflectance measurement.

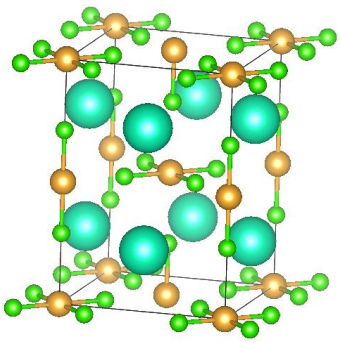


Fig.1 Crystal structure of $Cs_2Au^IAu^{III}Cl_6$

[Experiments] Crystal structure of $Cs_2Au^IAu^{III}Cl_6$ is shown in Fig.1.In the calculation, change of crystal structure by a pressure can be divided into four parts: (1) contraction of *a*,*b*-axes, (2) contraction of *c*-axis, (3) moving 8*h* site Cl atoms to Au-Au mid-position, (4) moving 4*e* site Cl atoms to Au-Au mid-position. We calculated band gap by reflecting these changes independently. Then, we synthesized $Cs_2Ag^IAu^{III}Cl_6$, $Cs_2Cu^IAu^{III}Cl_6$ and estimated band gap by taup plot of diffuse reflectance spectra.

[Results and discussion] The band gap of $Cs_2Au^IAu^{III}Cl_6$ in ambient pressure condition was 1.21 eV. We could evaluate the effect of structural change on bad gap as follows:

(1): contraction of *a,b*-axes made band gap increased (0.74 eV / Å :amount of change).

(2): contraction of *c*-axis made band gap decreased (0.17 eV / Å).

(3): moving to Au-Au mid-position of 8*h* site Cl atoms made band gap decreased (6.2 eV / Å).

(4): moving to Au-Au mid-position of 4*e* site Cl atoms made band gap decreased (2.4 eV / Å : place close to mid-position, 0.44 eV / Å : place far to mid-position).

There are three different crystal structures (T, C, U) in $Cs_2Ag^IAu^{III}Cl_6$ and, two different crystal structures (U,U') in $Cs_2Cu^IAu^{III}Cl_6$. In these compounds, band gap values were estimated as $Cs_2Au^IAu^{III}Cl_6$: 1.18 eV, $Cs_2Ag^IAu^{III}Cl_6$: 1.32 eV (T), 1.39 eV (U), 0.84 eV (C), $Cs_2Cu^IAu^{III}Cl_6$: 0.64 eV (U), 1.14 eV (U'). These results show adjastability of band gap between 0.64 eV - 1.39 eV through 8*h* site Cl position. In other respect, the position of 8*h* site Cl which couldn't be determined precisely by Rietveld analysis of powder XRD pattern, can be estimated by matching calculated band gap from Wien2k with the value from diffuse reflectance measurement.

© The Chemical Society of Japan

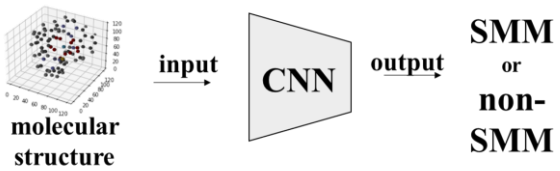
Exploring of Salen-type Single-Molecule Magnets via Deep Learning

([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Yuji Takiguchi[1], Daisuke Nakane[1], Takashiro Akitsu[1]

Keywords: Single-molecule magnets; Deep Learning; Salen-type metal complexes

Single-molecule magnets (SMMs) are metal complexes that show bulk magnet-like magnetic relaxation behavior in a single molecule[1]. The creation of SMMs requires the construction of a coordination environment in which the spin quantum number S and anisotropic zero-field splitting D of the central metal are large. Although the discussion has conventionally been based on the symmetry of the central metal, it is necessary to find a new guideline for molecular design in order to develop new SMMs. Recently, machine learning applications in chemistry have attracted much attention, but its application to metal complexes with diverse coordination structures and electronic states has been limited[2]. The purpose of this study is to create a model to predict SMM properties from molecular structures using deep learning techniques and to investigate new molecular design guidelines.

The SMM data set was created by obtaining crystal structure and magnetic data for 400 SMM and 200 non-SMM molecules from approximately 800 Saren-type SMM papers. We generated 3D images (voxels) based on the atomic coordinates obtained from the crystal structures and used a 3D convolutional neural network (3D-CNN) to create a binary classification model that predicts whether a molecule is a SMM or non-SMM. Using this data, we trained and performed SMM prediction, which resulted in a correct prediction rate of about 70%. Using this model, we attempted to demonstrate SMM design by predicting SMM properties for salen-type metal complexes reported in our laboratory[3] and about 30,000 Schiff base-type metal complexes obtained from the Cambridge Crystal Structure Database (CSD). The present method can be used for machine learning of complex metal complexes containing transition metals and lanthanides, which have complex structures. In addition to the above, we will discuss the reliability of the prediction results and their application in the laboratory.



1) D. N. Woodruff *et al*., *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5110-5148. 2) J. P. Janet *et al.*, *Inorg. Chem*. **2019**, 58, 10592−10606. 3) a) T. Akitsu *et al*., *Open Chemistry Journal* **2014**, 1, 1-14. b) Y. Okumura, Y. Takiguchi, T. Akitsu *et al*., *Acta Cryst*. **2021**, E77, 579–582. c) K. Ito, Y. Takiguchi, T. Akitsu *et al*., in submission.

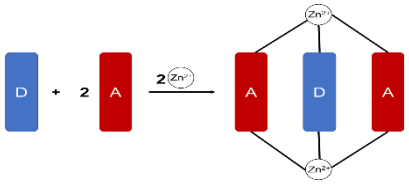
© The Chemical Society of Japan

亜鉛イオンとイミダゾールの配位力をドライビングフォースとする高次電荷移動錯体の形成

（東理大理）○知念柚希・福田健悟・緒方大二・湯浅順平
Highly-organized charge-transfer complexes driven by imidazole-zinc coordination
(*Fac. Sci., TUS*) ○Yuzuki Chinen, Kengo Fukuda, Daiji Ogata, Junpei Yuasa

Charge-transfer (CT) interaction is weak non-covalent interactions formed between electron-donating molecules (D) and electron-accepting molecules (A). We have recently reported that the CT complexes can be strengthened by zinc coordination through supramolecular systems we termed "metal ion clipping". In this work, we synthesized donor (L_D) and acceptor (L_A) ligands with different coordination binding sites and studied the formation of CT complexes by zinc ions.
Keywords Charge-Transfer complex; Donor- Acceptor; Circular dichroism spectrum

電荷移動(CT)相互作用は電子供与性分子(D)と電子受容性分子(A)との間に形成される非共有結合性相互作用の 1 つである。CT 錯体を励起すると電荷分離状態が生じることから、この特性を用いた有機導電性材料や有機太陽電池の応用が期待されている。しかしながら、CT 相互作用は非共有結性相互作用の中でも極めて弱い非共有結合性相互作用であるため、溶液中で D/A 分子を配列させることは困難であると考えられてきた。そこで当研究室では、イミダゾール配位部位を導入した電子供与性分子と電子受容性分子を、Zn^{2+}イオンの配位力をドライビングフォースとして選択的に A-D-A 型の CT 錯体を形成させることに成功した(Scheme)[1]。



Scheme. Synthesis of A-D-A CT complex.

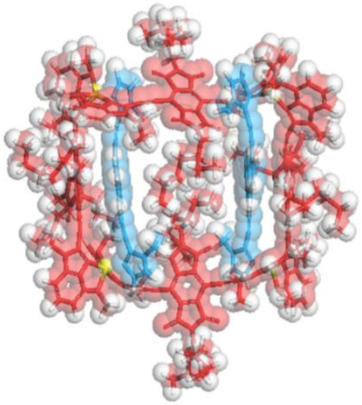


Figure. Model structure of $Zn_4(L_D)_2(L_A)_4$ calculated by Molecular Mechanics.

本研究では、先行研究では配位不飽和だった亜鉛イオンを配位飽和にして結晶として単離することを目的に研究を行った。まずアントラセン骨格にイミダゾールを導入した分子を電子供与性配位子(L_D)として、ピロメリットイミド骨格にベンズイミダゾールを導入した分子を電子受容性配位子(L_A)として合成した。これらの配位子に亜鉛イオンを添加すると、CT 錯体が形成されると考えられる。この仮定をもとに分子動力学法による構造モデリングを行ったところ、Zn^{2+}:L_D:L_A=4:2:4 の量論比で CT 錯体が形成されることが示唆された(Figure)。

1) Iseki, S.; Nonomura, K.; Kishida, S.; Ogata, D.; Yuasa, J. *J. Am. Chem. Soc*. **2020**, *142*, 15843–15851.

© The Chemical Society of Japan

ビスジケトン型架橋配位子を有する多核 Eu(III)錯体のキラル認識機構

（東理大理）○渡部 佳奈子・緒方 大二・湯浅 順平

Chiral recognition of multinuclear Europium(III) helicates having *β*-diketonate bridging ligands

(*Fac. Sci., TUS*) ○Kanako Watanabe, Daiji Ogata, Junpei Yuasa

In this study, we synthesized multinuclear *R*-Eu(III) and *S*-Eu(III) complexes having *β*-diketonate bridging ligand and either *R* or *S* tridentate auxiliary ligands. The emission spectra at λ = 611 nm increased when *S*-Mandelic acid (*S*-MA) was added to *R*-Eu(III) complex. *S*-Eu(III) complex added *R*-MA showed same change. On the other hand, they didn't change when MA and Eu(III) complex have same chirality. These results reveal that this Eu(III) complexes shows chiral recognition.

Keywords : Lanthanide complex; β-diketonate ligand; Chirality recognition

キラリティはタンパク質や核酸、医薬品の特性に大きな影響を及ぼす。特に医薬品では、鏡像異性体同士が異なる薬理活性を示し、そのため分子キラリティを識別する化学的、分光学的な手法の開発が行われてきた。一方で、当研究室ではビスジケトン型架橋配位子を支持配位子とするヘリケート型環状多核ユーロピウム'Eu 錯体を合成し、その光機能について研究している[1]。

本研究では新規のビスジケトン型架橋配位子 L と、三座のキラル補助配位子としてキラルビスオキサゾリン配位子を有した 9 配位の *R*-Eu(III)錯体、*S*-Eu(III)錯体を合成した。これらの錯体は Eu(III)イオンに特徴的な赤色発光を示す。また、Eu(III)イオンに新たな分子が配位できるような空間があることがモデル構造から示唆されている。このような特徴から、新たなキラルゲスト分子を添加して発光スペクトルを測定し、その変化からキラリティを識別できるかを調べた。実験の結果、*S*-Eu (III)錯体に *R*-マンデル酸(*R*-MA)、*R*-Eu(III)錯体に *S*-MA を添加した場合、$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 由来のλ = 611 nm の発光強度が増加した。一方で、*S*-Eu(III)錯体に *S*-MA、*R*-Eu(III)錯体に *R*-MA を添加した場合には、λ = 611 nm の発光強度の変化がほとんど見られなかった(Figure)。以上の結果から、本研究で合成した Eu(III)錯体はヘテロなキラル認識を示すことが明らかになった。

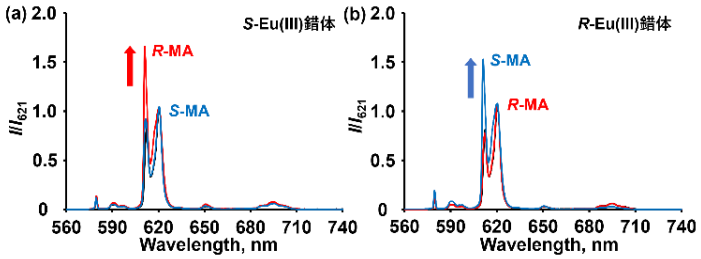


Figure. Normalized emission spectra (I/I_{621}) of *S*-$(Eu)_2(L)_3$ and *R*-$(Eu)_2(L)_3$ added *R*-MA [8.8×10^{-4} M (red line)] or *S*-MA [8.8×10^{-4} M (blue line)] in acetone at 298 K. Excitation wavelength: λ_{ex} = 378 nm.

1)Suko, N.; Itamoto, H.; Okayasu, Y.; Okura, N.; Yuasa, J. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 8746-8754.

© The Chemical Society of Japan

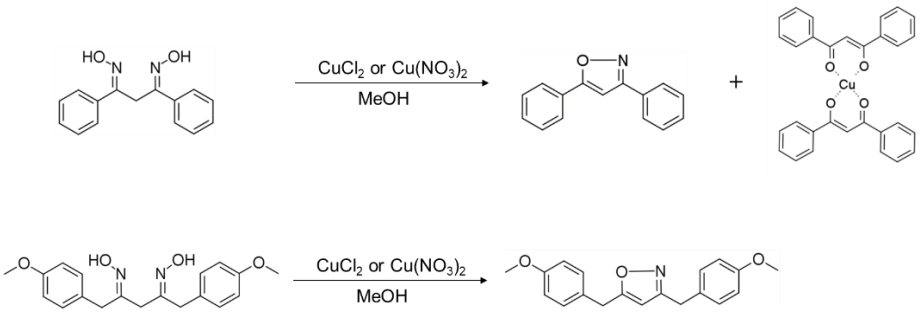
銅(II)塩との混合による 1,3-ジオンジオキシム類の構造変化

（日大院理工[1]・日本大学[2]）○金城 はなか[1]・細谷 遥佑[1]・須川 晃資[2]・大月 穣[2]
Structural changes of 1,3-dione dioximes by mixing with copper(II) salts ([1]*Graduate School of Science and Technology, Nihon University*, [2]*Nihon University*) ○Hanaka Kinjo,[1] Yosuke Hosoya,[1] Kosuke Sugawa ,[2] Joe Otsuki[2]

We have found that the mixtures of various 1,3-dione dioximes and copper(II) salts at ambient temperature yield multinuclear copper complexes with a variety of structures.[1)] In all of the copper complexes, 1,3-dione dioxime self-assembled with copper ions after changing its structure by spontaneous reaction. In this study, we further investigated the structural changes that occur in yet further varieties of 1,3-dione dioximes when mixed with copper(II) salts. When 1,3-dione dioximes, such as 1,3-diphenyl-1,3-propanedionedioxime and 1,5-dimethoxybenzyl-2,4-pentanedionedioxime, were mixed with copper(II) nitrate or copper(II) chloride in methanol, they reacted spontaneously and changed their structures into isoxazole, dione.

Keywords : 1,3-dione dioxime, copper(II), spontaneous reaction

当研究室では各種 1,3-ジオンジオキシムと銅(II)塩を溶媒中で混合し，室温で静置することで多様な構造を持つ多核銅錯体が得られるということを見出した[1)]．いずれの銅錯体においても 1,3-ジオンジオキシムは自発的な反応により構造が変化したのち銅イオンと共に自己集合していた．本研究ではさらに多様な 1,3-ジオンジオキシムを銅(II)塩と混合させてどのような構造変化が起きるのかを調査した．1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオンジオキシムや 1,5-ジメトキシベンジル-2,4-ペンタンジオンジオキシムなどの 1,3-ジオンジオキシムと硝酸銅(II)もしくは塩化銅(II)をメタノール中で混合したところ, それぞれ自発的な反応によりイソオキサゾールやジオンに構造変化していた．



スキーム 1．各種 1,3-ジオンジオキシムの自発的な構造変化

1) Y. Hosoya et al., *J. Indian Chem. Soc.*, **2021**, 98, 100110.

© The Chemical Society of Japan

Gd(III)単核錯体における遅い磁化緩和と集積化が磁気特性に及ぼす効果

（奈良女子大理）○村井文歌・池田郷愛・上岡萌音・上岡詩歩・堀井洋司・梶原孝志
Slow magnetic relaxation in mononuclear Gd(III) complexes and the effects of complex aggregation on magnetic properties (*Nara Women's Univ.*) ○Fumika Murai, Satoe Ikeda, Mone Kamioka, Shiho Ueoka, Yoji Horii, Takashi Kajiwara

Recently, slow magnetic relaxation phenomena have been reported in Gd(III) complexes, which were not considered to have magnetic anisotropy. The Raman process promotes the slow relaxation of Gd(III) complexes, and it has been suggested that low-energy vibrations play an important role during the process. In this study, we investigated the effect of aggregation of mononuclear Gd(III) complexes on the slow relaxation by synthesizing Gd(III) complexes with dimensional structures and measuring their magnetic properties.

We have synthesized $K_4[Gd(pydc)_3]TfO\cdot 5H_2O$ (**1**) and $K_3[Gd(pzdc)_3]\cdot 5H_2O$ (**2**). X-ray crystallography revealed that all terminal oxygen atoms of the carboxylic groups of the ligands are coordinated to K^+ in **1**, and N at the 4-position of the pyrazine ring is coordinated to K^+ in **2**, resulting in 3D and 2D structures. (**Fig. 1**) AC susceptibility measurements of **1** and **2** revealed the slow relaxation in the high-temperature region.

Keywords : Rare Earth Complexes, Magnetic Properties, Single molecule magnets, Slow magnetic relaxation, Mononuclear Gd(III) complexes

近年異方性をもたない Gd(III)錯体において遅い磁化緩和の発現が報告されている。Gd(III)錯体の磁化反転には低エネルギーの振動が関係し、Raman 過程を経て磁化緩和が促進されると考えられている。本研究では、分子振動を抑制するために 2 次元ないし 3 次元の拡張構造をもつ Gd 錯体を合成し、交流磁化率の測定により Gd(III)単核錯体の連結とネットワーク構造の形成が遅い磁化緩和に与える影響を検討した。

水溶液中で $Gd(TfO)_3$ と K_2CO_3, pyridine-2,6-dicarboxylate ($pydc^{2-}$),あるいは $Gd(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ と K_2CO_3, pyrazine-2,6-dicarboxylate ($pzdc^{2-}$) をそれぞれ 1 : 3 : 3 の比で反応させ、$K_4[Gd(pydc)_3]TfO\cdot 5H_2O$ (**1**) と $K_3[Gd(pzdc)_3]\cdot 5H_2O$ (**2**)を単結晶として得た。X 線結晶構造解析により、**1** は配位子のカルボキシ基の末端の O がすべて K^+に配位していること、**2** はピラジン環の 4 位の N が K^+に配位しハニカム構造を形成していることを確認した。(**Fig. 1**)　**1**, **2** について交流磁化率を測定したところ、錯体 **1** において約 50 K の高温域に至る遅い磁化緩和が観測された。

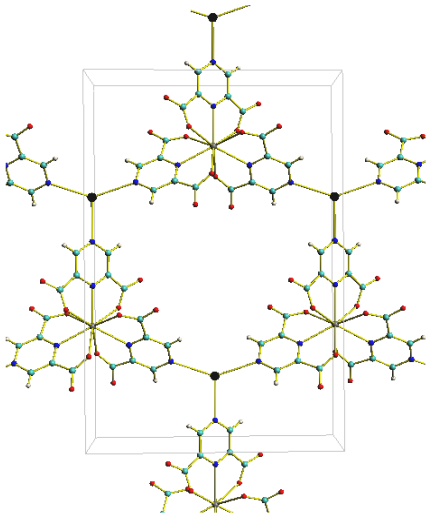


Fig. 1 錯体 **2** におけるハニカム型ネットワーク構造。空孔内に取り込まれた K^+や H_2O 分子は省略。

© The Chemical Society of Japan

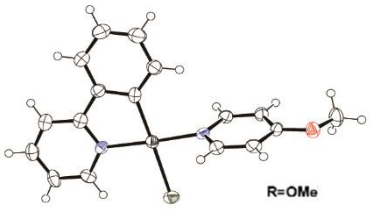
種々のピリジン誘導体が配位したシクロメタレート白金(Ⅱ)錯体の合成と構造，性質

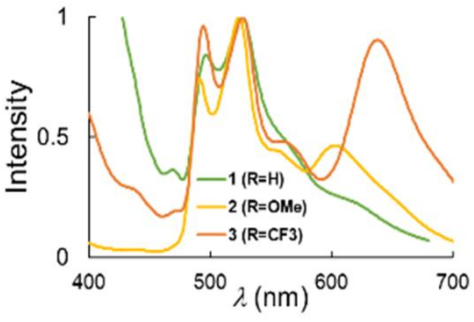
(埼玉大院理工[1]・埼玉大・科学者の芽成長促進プログラム[2]・日女大理[3]・埼玉大分セ[4]) ○鈴木 有彩[1]・松田 泰基[2]・大野 桂史[3]・永澤 明[1]・藤原 隆司[4]
Syntheses, structures and properties of cyclometalated Pt(II) complexes with pyridine derivatives ([1] *Grad. Sch. Sci., Eng., Saitama Univ*, [2] *Saitama University, Fostering next-generation Scientists Program*, [3] *Faculty of Science, Japan Women's University*, [4] *CACS, Saitama Univ*) ○Arisa Suzuki,[1] Taiki Matsuda,[2] Keiji Ohno,[3] Akira Nagasawa,[1] Takashi Fujihara [4]

Pt^{II} complexes containing cyclometalated ligands have tetrahedral planar structure, exhibiting highly efficient light emission, and due to the tendency of molecules to stack together, various changes in optical properties have been reported in solid and solution states. We reacted several $[Pt^{II}(ppy)(\mu\text{-}Cl)]_2$ with pyridine derivatives (R-py: R = H, CH_3, CF_3, OCH_3) having substituents at the 4-position to obtain $[Pt^{II}(ppy)(Cl)(R\text{-}py)]$. The structures of these complexes were clarified by the single-crystal structure analysis, and the luminescence properties in solution and solid states were investigated. Details of the relationship between structures and emission properties are currently under investigation.
Keywords : platinum(II) complexes; photophysical properties; Emission

シクロメタレート配位子を含む Pt^{II} 錯体は四面体平面構造をとり，高効率な発光を示すとともに，分子同士が積層する傾向から固体状態や溶液状態で光物性の変化が種々報告されている．[1] また，ピリジンは芳香環の拡張や置換基の導入などにより様々な誘導体が存在するが，ピリジン誘導体の電子的，立体的な影響に着目し，光特性について体系的に調査された例は少なく，[2] 置換基の影響を明らかにすることで，光物性への影響についてさらなる知見の獲得が期待される．

我々は，$[Pt^{II}(ppy)(\mu\text{-}Cl)]_2$ といくつかの 4 位に置換基を持つピリジン誘導体（R-py : R = H, CH_3, CF_3, OCH_3）を反応させることで，ピリジン誘導体が配位した錯体 $[Pt^{II}(ppy)(Cl)(R\text{-}py)]$を高収率で得た。錯体の結晶構造を単結晶構造解析で明らかにし，溶液中及び固体状態の発光特性について調べた．結晶構造と発光特性との関連についての詳細は現在検討中である．





$[Pt^{II}(ppy)(Cl)(R\text{-}py)]$（R = H, CF_3,OCH_3）の固体状態での発光スペクトル，λ_{ex}:365 nm）

1) Ohno, et. al., *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 1873-1882
2) Yang, et. al., *Adv. Optical Mater.,* **2020**, 8, 2000079.

© The Chemical Society of Japan

熱と蒸気に応答するメカノクロミックな発光性白金(II)錯体

(関学大院理工／生命環境[1]・北大院総化[2]) ○水谷 聡一郎[1]・佐々木 この[1,2]・齋藤 大将[1,2]・吉田 将己[1]・加藤 昌子[1]
Mechanochromic Luminescent Platinum(II) Complex That Responds to Heat and Vapor ([1]*Kwansei Gakuin University*, [2]*Hokkaido University*) ○Soichiro Mizutani[1], Kono Sasaki[1,2], Daisuke Saito[1,2], Masaki Yoshida[1], Masako Kato[1]

Mechanochromism, which is a phenomenon of color change induced by mechanical stimulation of a solid sample, has attracted considerable attention recently as real-time sensing of mechanostress. In this study, we have investigated a mechanochromic behavior of a cyclometalated platinum(II) complex [Pt(pic)(ppy)] (Hpic = α-picolinic acid, Hppy = 2-phenylpyridine). Green-emissive yellow crystals of [Pt(pic)(ppy)] (λ_{em} = 526 nm) turned to orange amorphous powder with orange emission (λ_{em} = 640 nm) by grinding. The crystallinity of amorphous powder partially reverted by heating at 100°C, showing the yellow emission (λ_{em} = 526 and 640 nm). On the other hand, the green emission (λ_{em} = 526 nm) of an original crystal phase was completely recovered by exposure to acetonitrile vapor.
Keywords: Cyclometalated Pt(II) complex; Mechanochromism; Luminescence; Phase transition

近年、固体試料に機械的刺激を与えることで色が変化するメカノクロミズムが有機結晶や錯体結晶で見出され、機械的な力を可視化する「リアルタイムセンサー」などへの応用が期待されている。本研究では、2-フェニルピリジン(Hppy)およびピコリン酸(Hpic)を導入したシクロメタレート型白金(II)錯体[Pt(pic)(ppy)][1)](図 1)がメカノクロミズムを示すことを見出したので、その挙動を詳細に調査した。

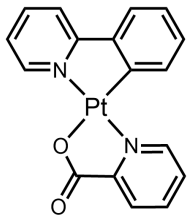


図 1. [Pt(pic)(ppy)]の構造

[Pt(pic)(ppy)]は黄色の針状結晶として得られ、紫外線照射下で錯体の配位子中心の $^3\pi\pi^*$発光に帰属される緑色発光(λ_{em} = 526 nm)を示した。一方、この黄色結晶はすり潰しによりアモルファス状の橙色粉末へと変化するとともに、発光色も橙色(λ_{em} = 640 nm)へと変化した。このすり潰し後の橙色粉末は 100°C で加熱されることで黄色粉末へと変化するとともに、すり潰し前の発光帯が部分的に復元しすり潰し後の発光帯と混合することで、その発光色は黄色へと変化した。このことから、加熱により部分的に結晶相が復元することが判明した。これに対し、すり潰し後の橙色粉末へとアセトニトリル蒸気曝露を行った黄色粉末においては、すり潰し後の発光帯が消失し、すり潰し前の発光帯(λ_{em} = 526 nm)が完全に復元した。以上のように、[Pt(pic)(ppy)]の分子間相互作用を利用して緑色～橙色まで発光色の制御に成功した。当日は[Pt(pic)(ppy)]の各状態における光物理特性について、より詳細な議論を行う予定である。

1) M. Ebina, A. Kobayashi, T. Ogawa, M. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8876.

© The Chemical Society of Japan

アルミニウムイオン含有配位高分子におけるイオン伝導度の蒸気分圧依存性

（東理大院理 [1]）○中島　涼 [1]・貞清　正彰 [1]

Dependence of Ionic Conductivity of an Aluminum Ion-Containing Metal–Organic Framework on Partial Vapor Pressure

([1] *Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Ryo Nakashima,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Ionic conduction in solids has been actively studied in recent years because of its potential applications in solid-state batteries. However, most of the reported cases are monovalent ionic conduction (e.g. lithium ion conduction). There are few reports of high conductivity at room temperature with multivalent cations such as aluminum ion (Al^{3+}) because of their strong electrostatic interactions. We previously presented that Ni-MOF-74 containing aluminum salt inside its pores exhibits high conductivity under organic guest vapor. In this study, we aimed to elucidate the conduction mechanism in this compound. We measured adsorption isotherms and partial pressure dependence of ionic conductivity under methanol vapor. As a result, it was confirmed that the conductivity drastically increased when the sample adsorbed approximately more than six methanol molecules per Al^{3+}. In addition, IR measurements under guest vapor revealed that the included Al^{3+} are coordinated with the included guest molecules. These results suggest that the efficient ionic conduction of Al^{3+} was achieved by formation of the coordinated ionic carriers.

Keywords: *Ionic Conduction, Metal–Organic Framework, Aluminum Ion*

固体中のイオン伝導は固体電池などへの応用が期待されることから近年盛んに研究されている。しかし、報告例の多くはリチウムイオンなどの一価のイオン伝導であり、二価以上の多価イオンは強い静電相互作用により、固体中を伝播しづらく、特に三価のアルミニウムイオンでは、常温で高い伝導度を示す化合物の報告例はない。そこで本研究では、広い空隙を持つ配位高分子（PCP または MOF）に着目した。これまでに、既報に従い合成した Ni-MOF-74[1]にアルミニウム塩であるトリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム($Al(OTf)_3$) (OTf⁻= trifluoromethanesulfonate)を導入した化合物 Ni-MOF-74⊃$\{Al(OTf)_3\}_{0.52}$ がメタノール蒸気下で 8.9×10^{-4} S cm^{-1} の高い伝導度を示すことを確認している[2]。本研究では、さらなる伝導度の向上に向けて、その伝導機構を解明することを目指した。そのために、Ni-MOF-74⊃$\{Al(OTf)_3\}_{0.52}$ で高イオン伝導性を示したメタノール溶媒蒸気下でイオン伝導度の蒸気分圧依存性を測定し、伝導度と導入されるゲスト分子数の関係性を調べた（図 1）。その結果、アルミニウムイオン 1 原子当たり約 6 分子程度以上のメタノール分子が導入されると急激に伝導度が上昇することがわかった。また、高イオン伝導性を示すゲスト分子の一つであるアセトニトリル蒸気下での IR 測定を行ったところ、アルミニウムイオンにゲスト分子が配位していることがわかった。これらの結果から、アルミニウムイオンにゲスト分子が配位したイオンキャリアが形成されたことにより、イオン伝導度が向上したことが示唆された。

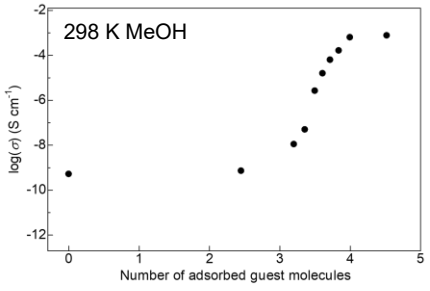


図 1. Ni-MOF-74⊃$\{Al(OTf)_3\}_{0.52}$ の伝導度とゲスト分子数の関係

1) P. D. C. Dietzel, B. Panella, et. al., *Chem. Commun*. **2006**, *9*, 959–961.
2) 中島涼, 貞清正彰, 日本化学会第 102 回春季年会, 2022. 03.

© The Chemical Society of Japan

マグネシウムイオン含有配位高分子におけるイオン伝導度と構造的特徴の関係

（東理大院理 [1]）○青木 航平 [1]・貞清 正彰 [1]
Relationship between Ionic Conductivity and Structural Feature of Magnesium Ion-Including Metal–Organic Frameworks ([1]*Gradate School of Science, Tokyo University of Science*) ○ Kouhei Aoki,[1] Masaaki Sadakiyo,[1]

Recently, ionic conductors using the nanospace of metal–organic frameworks (MOFs) have been extensively investigated, but there are still few reports on magnesium ion-conductive MOFs. In previous reports, the MOFs, Mg-MOF-74⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_{0.15}$ having relatively small-sized one-dimensional pores and MIL-101⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_{1.6}$ having large-sized three-dimensional pores, which contain the magnesium salt of $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), showed very high ionic conductivity under guest vapors. In this study, to clear the relationship between ionic conductivity and structural features, we synthesized magnesium-containing MOFs using UiO-66 and MOF-545, which have different dimensionality and size of the pores. The ionic conductivity of the two samples was compared. Both UiO-66 and MOF-545 showed higher conductivity than the Mg-MOF-74 sample under the same condition (i.e., under methanol vapor). This confirms that three-dimensional pores and larger pore size are more favorable for magnesium ion conduction in MOFs.
Keywords : Ionic Conduction; Metal–Organic Framework; Magnesium Ion

配位高分子（PCP または MOF）のナノ空間を利用してイオン伝導体を創製する研究が近年盛んに行われているが、マグネシウムイオンをキャリアとするイオン伝導性配位高分子の報告例は未だ少ない。既報として、比較的小さな径の一次元細孔を有する配位高分子 Mg-MOF-74 の細孔内にマグネシウム塩 $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) を導入した Mg-MOF-74⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_{0.15}$[1]や、大細孔径の三次元細孔を有する配位高分子 MIL-101 にマグネシウム塩を導入した MIL-101⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_{1.6}$[2]が高イオン伝導性を示すことが報告されており、そのイオン伝導度は母骨格の違いにより劇的に異なることがわかっている。本研究では、新規マグネシウムイオン伝導体の合成、およびイオン伝導度と構造的特徴の関係を明らかにすることを目的とし、過去の報告例と比較して細孔の次元性が異なる UiO-66[3]と細孔径が異なる MOF-545[4]を用いてマグネシウムイオン含有試料を合成し、そのイオン伝導性を比較した。その結果、UiO-66 と MOF-545 の両方ともメタノール蒸気存在下において高イオン伝導性を示し、その伝導度はいずれも Mg-MOF-74 よりも高いことがわかった（図 1）。このことから、配位高分子中のマグネシウムイオン伝導においては、三次元細孔や大きな細孔径が高イオン伝導性の発現に重要であることがわかった。

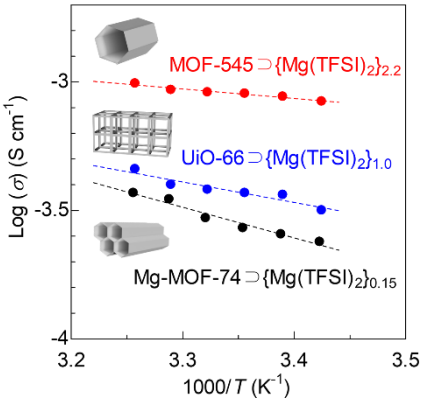


図 1. メタノール蒸気下での各試料のイオン伝導度の温度依存性

1) Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 21124-21130. 2) Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8669-8675. 3) J. H. Cavka, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850-13851. 4) W.Morris, et al., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6443-6445.

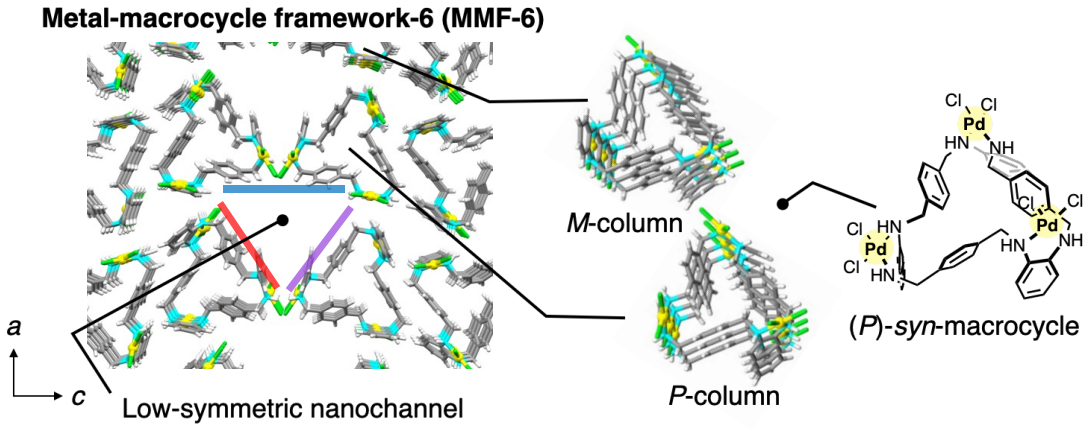
© The Chemical Society of Japan

低対称性一次元ナノチャネルを有する多孔性結晶 Metal-macrocycle framework-6 の合成

（東大院理 [1]）○大河内 知明 [1]・田代 省平 [1]・塩谷 光彦 [1]
Synthesis of Porous Crystal Metal-macrocycle Framework-6 with Low-symmetry One-dimensional Nanochannels ([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○ Tomoaki Okochi,[1] Shohei Tashiro,[1] Mitsuhiko Shionoya[1]

Supramolecular structures composed of macrocyclic building blocks can exhibit unique molecular recognition and catalytic abilities. We have previously reported metal-macrocycle framework-1–5 (MMF-1–5), which forms various porous structures by self-assembly of the trinuclear Pd^{II}-macrocycles.[1,2] In this study, MMF-6 with a new porous structure was obtained by soaking MMF-1 crystals in a mixture of *N*-methylmorpholine *N*-oxide aq. and organic solvents such as acetone. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that MMF-6 is formed by (*P*/*M*)-*syn*-isomeric Pd^{II}-macrocycles stacking in the *b*-axis direction, and that low-symmetric triangular prism-shaped nanochannels consist of three inequivalent planes are generated among the four stacked *P*- and *M*-columns. In this presentation, the formation mechanism of MMF-6 will be discussed.
Keywords: Porous crystal; X-ray diffraction; Pd complex; Nanochannel; Hydrogen bond

環状化合物から構成される超分子構造は優れた分子認識能や触媒能を示す。先に我々は、環状三核パラジウム錯体の自己集合によりさまざまな細孔構造を有する多孔性結晶 metal-macrocycle framework-1–5（MMF-1–5）が形成することを報告した[1,2]。今回、MMF-1 の結晶をアセトンなどの有機溶媒と *N*-メチルモルホリン *N*-オキシド水溶液の混合液に浸漬したところ、新たな細孔構造を有する MMF-6 が得られた。MMF-6 は環状三核パラジウム錯体の(*P*/*M*)-*syn*-異性体がそれぞれ *b* 軸方向に積層することで形成されており、4 つのキラル積層カラム（*P*-column, *M*-column）の隙間には非等価な三面からなる低対称な三角柱形ナノチャネルが存在することが単結晶 X 線回折測定より明らかになった。本発表では、MMF-6 の生成機構などについても議論する。



[1] S. Tashiro, R. Kubota, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2461.
[2] R. Kubota, S. Tashiro, M. Shionoya, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2217.

© The Chemical Society of Japan

二次元シート構造を有するホフマン型配位高分子 $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ の合成と構造および相転移挙動の評価

（電機大理工[1]・電機大院理工[2]）○北畠　志温[1]・小管　亮太[2]・小曽根　崇[1,2]
Designing uniformed 2D Hofmann-like motif by using pyridine derivatives with a wide range of substituent size (*[1]Tokyo Denki University*, *[2]Graduate school of Tokyo Denki University*)
○Shion Kitabatake,[1] Ryota Kosuge,[2] Takashi Kosone,[1,2]

The synthesis, crystal structures and magnetic properties of 2-dimentional (2D) Hofmann-like motif Fe^{II}(Alkyl-pyridine)$_2$[$Au^{I}(CN)_2$]$_2$ (Alkyl = 3,4-Dimethyl (**1**), 4-Ethyl (**2**), 4-Isopropyl (**3**)) and Fe^{II}(X-Isonicotinate)$_2$[$Au^{I}(CN)_2$]$_2$ (X = Allyl (**4**), Phenyl (**5**)) have been described. In spite of a wide range of substituent size, 2D structures are almost crystallographically identical. The 2D layer motif consists an octahedral Fe^{II} ion coordinated with the nitrogen atoms of [$Au^{I}(CN)_2$] linear units at equatorial positions and monodentate py derivatives at axial positions. The adjacent two layers interact via intermetallic Au···Au interactions, forming a bilayer structure. The distance between adjacent stacking bilayers is associated with substituent bulky of py derivatives. With increasing bulky, the inter-layer distance expands. **1** and **2** display a 50 % spin transition. **3** shows a ca 25% spin transition. **5** undergoes a complete spin transition. Only **4** maintains the characteristic of the high-spin state.

Keywords : Hofmann-like coordination polymer; Spin crossover

【概要】ホフマン型配位高分子 $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ (L = ピリジン誘導体) について、その結晶構造と磁気物性について発表する。この物質系は二次元シート構造が積層した結晶構造をとる。L はシートに対して垂直方向に配位している。この物質系は配位子 L の選択の幅が広く、構造制御された物質系開発に有用である。本研究では配位子サイズに依存して二次元シート構造の変化の系統性について検討した。

【実験・結果】$K[Au(CN)_2]$、$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ および各配位子を溶液もしくは配位子蒸気によってガラス管内で接触させることで $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ (L = 3,4-Dimethylpyridine (**1**), 4-Ethylpyridine (**2**), 4-Isopropylpyridine (**3**), Allyl-Isonicotinate (**4**), Phenyl-Isonicotinate (**5**)) の単結晶をえた。単結晶 X 線構造解析から、全て同一構造を構築していることを確認した（図１）。この構造は Fe のエクアトリアル位を直線２配位の$[Au(CN)_2]^-$ が連結した層状構造をとり、層間の Au-Au 相互作用によって二枚一組となった二重シート構造となっている。また磁化率測定からスピン転移を確認した。この同一構造体化合物群は配位子の嵩高さに応じて、レイヤー間距離が離れていくことが分かる。この合理的な層間距離の調整と物性を比較・検討し発表する。

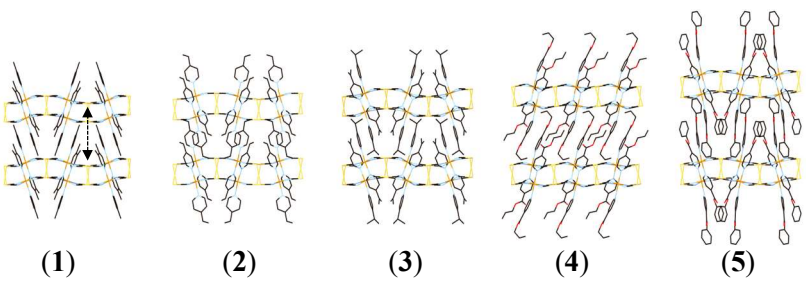


図１　(**1**)～(**5**)の結晶構造

© The Chemical Society of Japan

含亜鉛１５員環ヘキサエン誘導体の合成，構造およびロジウム錯体との反応

（群馬大院理工）○村岡　貴子・小林　史奈

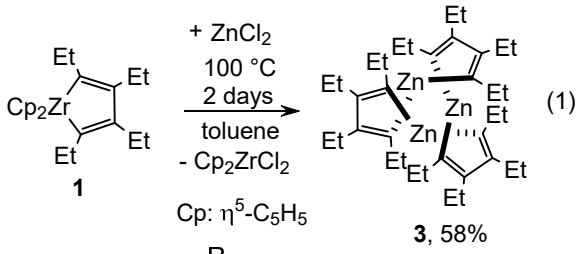
Synthesis and Structure of a Zinc-Included 15-Membered Cyclic Hexaene Derivative and its Reaction with Rhodium Complex (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Takako Muraoka, Fumina Kobayashi

The macrocyclic compounds (> 7-membered ring compounds) are frequently appeared in natural products. The methodologies for artificially constructing these skeletons have been limited to the multistep reactions. We have recently found that the reaction of zirconacyclopentadiene $Cp_2ZrC_4Et_4$ (**1**, Cp: η^5-C_5H_5) and $GaCl_3$ afforded 10-membered cyclodecatetraene derivative $Cl_2Ga_2C_8Et_8$ (**2**). Here, we report the reaction of **1** with $ZnCl_2$ produced 15-membered trizincacyclopentadecahexanene derivative $(ZnC_4Et_4)_3$ (**3**). The reaction of **3** with 1.5 equivalents of $[Rh(cod)Cl]_2$ (cod: η^4-cycloocta-1,5-diene) afforded three complexes **4**-**6** via ring contraction and transmetallation from zinc to rhodium.

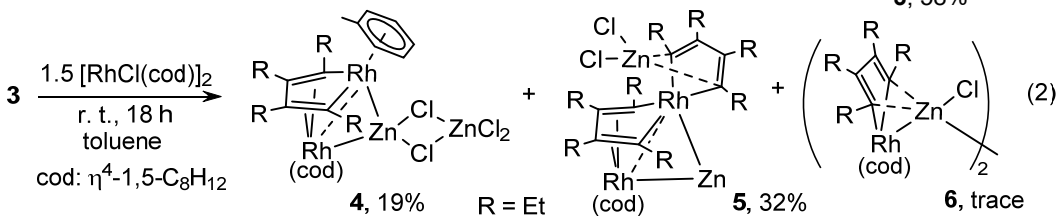
Keywords: Macrocyclic Compound; Transmetallation; Lewis Acid; Ring Contraction

8 員環以上の中員環および大員環化合物は、生理活性や薬理活性を示す重要な物質として注目されている。しかしその合成法は、分子内環化反応や環拡大反応などの多段階を必要とする反応に限られている。当研究室では最近、錯体 **1** と $GaCl_3$ との反応により、ガリウムを 2 つ含む 10 員環テトラエン誘導体 $Cl_2Ga_2C_8Et_8$ (**2**)が生成することを見出した。量子化学計算の結果から、**2** は、5 員環ガラシクロペンタジエン $ClGaC_4R_4$ の分極した Ga–C 結合の分子間相互作用による二量化を経て生成すること、ルイス酸性のガリウムと分子内の向かい合う炭素との間での相互作用により安定化されていることが明らかになった。本研究では、塩化亜鉛と **1** との反応を検討した。

1 と 1 当量の $ZnCl_2$ をトルエン中 100 ºC で 2 日間反応させたところ、亜鉛を 3 つ含む 15 員環ヘキサエン誘導体 **3** が生成した(式 1)。**3** は既知化合物であるが、式 1 とは異なる方法で合成されている [1]。**3** の各種分光学的測定結果は、文献値と良い一致を示した。



3 と 1.5 当量の$[RhCl(cod)]_2$ を反応させたところ、**3** の 15 員環が 5 員環に縮環し、亜鉛がロジウムに置換したロダシクロペンタジエンフラグメント RhC_4Et_4 を含む錯体 **4**-**6** が得られた(式 2)。



1) Y. Zhou, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Organometallics* **2012**, *31*, 5546.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

Synthesis and physical properties of a assembled metal complex using tetraazamacrocycle Cu(Ⅱ) complex with tricarboxylic ligand

([1]*Grad. Sch. Sci Technol., Shinshu Univ.*) ○ Taichi Watanabe,[1] Hiroshi Ohki,[1] Atsushi Ishikawa,[1] Akari Takeuchi[1]

Keywords: Complex Chemistry; Metal ion Adsorption

[Introduction]

Recently, assembled metal complex with high porosity has received a lot of attention as inorganic material for its applications to adsorption and catalysis. In this study, we report the properties of a new assembled metal complex by use of *trans*-5,7,7, 12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (tetraazamacrocycle) Cu(Ⅱ) complex with 4, 4', 4"-s-triazine-1, 3, 5-triyltri-*p*-aminobenzoate(TATAB).

[Experiments]

TATAB was synthesized according to the method of the previous literature.[i] A aqueous mixture of tetraazamacrocycle Cu(Ⅱ) complex and TATAB was added in autoclave and heated in electronic oven at 120 ℃ for 72 h. The purple crystals were collected and washed with DMF and H_2O. The product was identified by FT-IR, UV-vis and ^1H NMR. Several measurements such as thermal gravimetric analysis (TGA), magnetic susceptibility, powder X-ray diffraction (PXRD) and vapor exposure were carried out to investigate its physical properties. Furthermore, this complex is possible to adsorb metal ions due to amino groups in TATAB not involved in coordination with Cu(II), so metal adsorption experiments for Ni^{2+} were carried out under various conditions.

[Results]

The chemical composition of a new assembled metal complex was determined as Cu_3(tetraazamacrocycle)$_2$(TATAB)$_1 \cdot 5.5H_2O$ by TGA. From the result of TGA, thermal stability has improved than existing tetraazamacrocycle complex. [ii]

In Fig.1., decrease of absorbance of Ni^{2+} at 405 nm with time is shown. This fact indicates that the adsorption of Ni^{2+} occurs. The details of these results will be discussed at the conference.

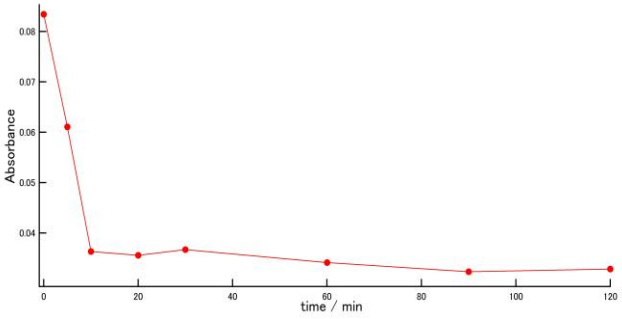


Fig.1. The time change of absorbance for Ni^{2+} at 405 nm

[i] N. Zhang, Y.-H. Xing, F.Y. Bai, *Inorg. Chem*. **2019**, 58, 6866−6876.
[ii] K. Hosoda, Master's Thesis, Shinshu Univ., **2018**.

© The Chemical Society of Japan

構造的ダイナミクスを示す Ru-ナフタレンジイミド-金属有機構造体の合成と電子的・電気化学的性質

（東工大理[1]・ENEOS（株）[2]）○清水 彬光[1]・Pavel Usov[1]・松本隆也[2,1]・河野 正規[1]

Electronic and Electrochemical Characterization of Structurally Dynamic Ru-Naphthalenediimide-Metal-Organic Framework

([1]*School of Science, Tokyo institute of Technology*, [2]*ENEOS Corporation*)
○Akimitsu Shimizu,[1] Pavel Usov,[1] Takaya Matsumoto[2,1], Masaki Kawano[1]

MOFs which incorporate naphthalenediimide (NDI) having both an electron-accepting ability and a π-conjugated plane are expected to exhibit electrical conductivity and redox activity applicable in electrochemical applications.[1] In this study, we designed and synthesized a Ru-NDI-MOF as a crystalline powder.

The product was found to show reversible thermochromic behavior between yellow to red-brown. Furthermore, an irreversible color change from yellow to black was observed under pressure. A detailed investigation was conducted to elucidate its electronic and electrochemical properties and the structure of the MOF.

Keywords : Metal-Organic Framework (MOF); Structural Dynamics; Redox Active

電子受容能とπ共役平面を有するナフタレンジイミド（NDI）を骨格に組み込んだ MOF は，それに起因する導電性・酸化還元活性及び電気化学的アプリケーションへの応用が期待される[1]。

本研究では Ru を結合点とした Ru-NDI-MOF を設計し，合成スクリーニングの結果，結晶性粉末を合成することに成功した。得られた化合物は温度変化に対して可逆なサーモクロミック挙動を示すことが分かった。さらに，圧力印加に対しては不可逆な色変化を示した。その電子的・電気化学的な性質と MOF の構造を明らかにするために種々のキャラクタリゼーションを試みた。

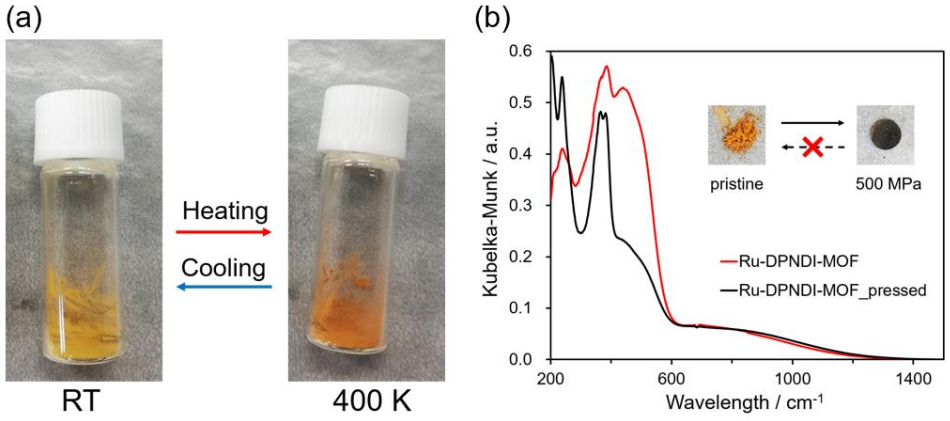


Fig. 1 (a) Thermochromism and (b) UV-Vis spectra before and after pressurization.

1) Y. Zhou, L. Han, *Corrd. Chem. Rev.* **2021**, *430*, 213665.

© The Chemical Society of Japan

Emission properties of $[Au(CN)_2]^-$ oligomers with cationic surfactants

(Grad. Sch. Sci. Eng., Univ. of Toyama) ○Daichi Inoue, Koichi Nozaki, Munetaka Iwamura
Keywords: *Aurollophilic interaction, Dicyanoaurate(I), Cationic surfactant, Excited Oligomers*

$[Au(CN)_2]^-$ forms emissive oligomers due to aurollophilic interaction. The wavelength of the emission peak of the oligomers depends on the degree of oligomerization in aqueous solutions: 330 nm for the dimer, 390 nm for the trimer, and 430 nm for the tetramer [1]. Recently, we found that the emission quantum yields are considerably increased by adding tetraethylammonium cations to the solutions. [2]. In this study, we investigated the emission properties of aqueous solutions of $[Au(CN)_2]^-$ and cationic surfactants with a long alkyl chain (TTA^+, HTA^+, and STA^+, Fig.1).

Aqueous solutions of $[Au(CN)_2]^-$ (1.0 mM) containing cationic surfactants (1.0 mM) showed emission peaks at 470 – 480 nm (Fig.2). Since the peak wavelength is longer than 430 nm, the 470-480-nm emission is originated by an excited pentamer and/or larger oligomers generated in solutions. In addition, the aqueous solutions containing STA^+ exhibited emissions with significantly longer lifetimes and higher emission quantum yields compared with those containing TTA^+ and HTA^+(Table 1). The emission quantum yield of 1.0 mM $[Au(CN)_2]^-$ aqueous solutions containing 1.0 mM STA^+ is 0.56 (Table 1), though $[Au(CN)_2]^-$ solutions containing 1.0 mM tetraethylammonium cation show little or no emission. In aqueous solutions of cationic surfactants such as STA^+, molecular aggregates are formed by hydrophobic interaction between the cationic surfactants. A high-density positive charge of the aggregates would markedly stabilize excited-state oligomers of $[Au(CN)_2]^-$ and thereby increase the lifetime and emission quantum yields.

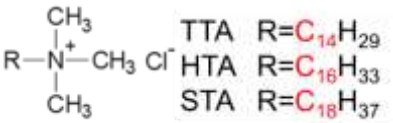


Figure1. Cationic surfactants

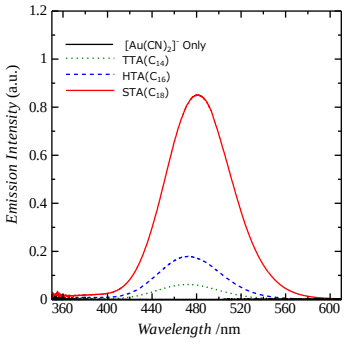


Figure2. Emission spectra of $[Au(CN)_2]^-$ (1.0 mM) and cationic surfactants(1.0 mM)aqueous solutions (λ_{ex} = 310 nm)

Table1 Peak wavelength (λ_{ex}=310 nm), emission lifetime($\tau_{ave.}$) (λ_{ex} =337 nm) and quantum yields (Φ_{em}) for aqueous solutions of $[Au(CN)_2]^-$ (1.0 mM) containing cationic surfactants(1.0 mM)

Cationic Surfactants	λ_{em} /nm	$\tau_{ave.}$ /ns	Φ_{em}
TTA(1.0 mM)	470	210	0.20
HTA(1.0 mM)	470	213	0.22
STA(1.0 mM)	480	810	0.56

[1] M. Iwamura *et al., Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 5103.
[2] R. Wakabayashi *et al., Inorg. Chem.,* **2016**, 55, 7739−7746.

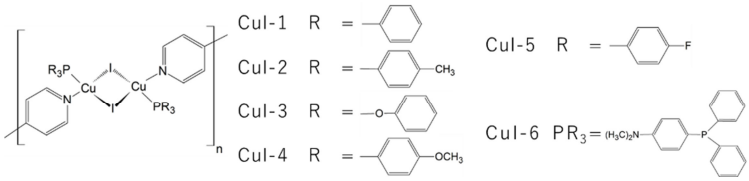
© The Chemical Society of Japan

Femtosecond time-resolved emission measurements of prompt fluorescence of luminescent halogeno copper(I) coordination polymers

(*University of Toyama*) ○Taishi Kobayashi, Kosuke Miura, Munetaka Iwamura, and Koichi Nozaki

Keywords : halogeno copper(I) coordination polymer; prompt fluorescence; thermally activated delayed fluorescence

While halogeno copper(I) coordination polymers with intense thermally activated delayed fluorescence have been extensively studied recently, photorelaxation dynamics such as intersystem crossing or structural relaxation processes is still unclear. In this work, we carried out femtosecond time-resolved fluorescence up-conversion measurements for thin films of a series of halogeno copper(I) coordination polymers (CuI-1~6 in Scheme) to investigate the photorelaxation processes in Cu(I) coordination polymers.



Scheme Structures of halogeno copper(I) coordination polymers

Thin films were prepared by spraying suspension of a coordination polymer on to a glass substrate. Sprayed films of the Cu(I) complexes exhibited intense emission (Fig. 1) and the emission maxima varied with the substituent of the phosphine (PR_3). In time-resolved emission spectra for CuI-1 (Fig. 2), an emission band was observed at around 500 nm after the 405 nm exaction, which was rapidly red-shifted to 550nm within 0.3 ps. The 550nm-emission then decayed biexponentially with time constants of 3 ps and >200ns which are assignable to the lifetime of prompt and delayed fluorescence, respectively. The lifetime of the prompt fluorescence were dependent on the substituent on PR_3 : 1ps (CuI-3), 2.5-3ps (CuI-4, CuI-5), 3ps (Cu-1), 10ps (CuI-2, CuI-6). It is worth noting that these lifetimes of prompt fluorescence are much shorter than those for the Cu(I) complexes reported so far.

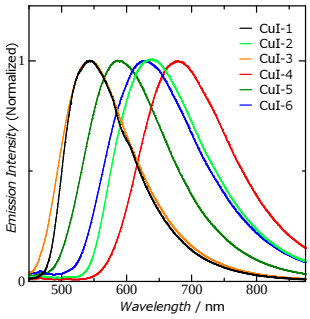


Figure 1. Emission spectra for CuI-1~CuI-6 films.

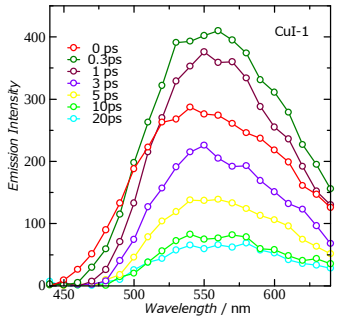


Figure 2. Time-resolved emission spectra for CuI-1 films (Ex 405 nm).

© The Chemical Society of Japan

18 員環ポリアミンを基盤とする 6 座かご型配位子を用いた単核希土類金属錯体の合成、構造と遅い磁化緩和の発現

Syntheses, structures, and slow magnetic relaxation phenomena of lanthanide complexes constructed with a dodecadentate cage ligand based on 18-membered cyclic polyamines
(*Nara Women's Univ.*) ○Ayaka Horii, Yuki Nakamura, Yoji Horii, Takashi Kajiwara

We have been investigating the SMM features of lanthanide complexes. In the previous work, we have synthesized lanthanide complexes with 18-membered macrocyclic ligands such as 18-crown-6 to realize an anisotropic ligand field. In this work, we synthesized mononuclear Ln(Ⅲ) complexes [LnL]$(ClO_4)_3$・EtOH (Ln = Dy(**1**), Tb(**2**)) with a dodecadentate cage ligand L based on an 18-membered cyclic polyamine as shown in **Scheme 1**. The Dy and Tb ions in **1** and **2** are in hexa coordination with long Ln-N and short Ln-O bonds, and both complexes exhibit slow magnetic relaxation due to the anisotropic ligand field.

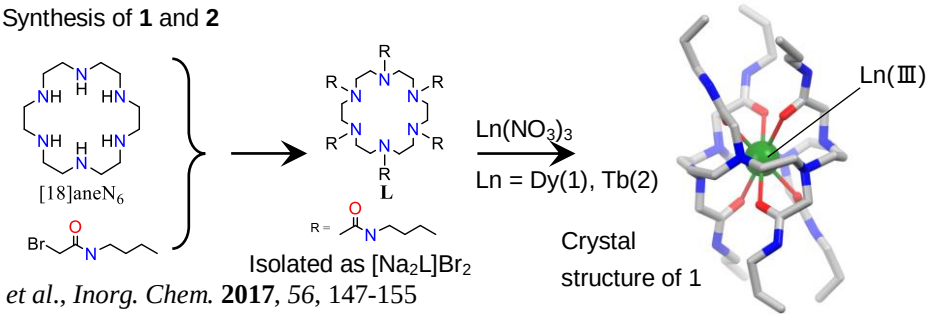
Keywords : Lanthanide complexes; Magnetic Properties; Single molecule magnets; Slow magnetic relaxation; Mononuclear Dy(Ⅲ) complexes

【序】当研究室では希土類金属錯体を対象に，SMM挙動の解明に向けた研究に取り組んできた。これまで，異方的な配位子場を形成するために，18-crown-6のような18員環の大環状配位子を用いて錯体を合成し，得られた錯体が遅い磁化緩和を示すことを見出してきた[1]。今回，**Scheme1**に示したような18員環ポリアミンを基盤とする6座かご型配位子Lをもつ単核Ln(III)錯体[Ln**L**]$(ClO_4)_3$･EtOH (Ln = Dy(**1**), Tb(**2**))を合成し，構造と磁気特性を検討したので報告する。

【構造と合成】[18]aneN_6 (1 eq.) と2-bromo-*N*-ethoxypropylacetoamide (7.57 eq.) の反応により配位子LのNa^+錯体 [Na_2**L**]Br_2の結晶を得た。[Na_2**L**]Br_2と$Ln(NO_3)_3$ (Ln = Dy(**1**), Tb(**2**)) 及び$NaClO_4$を1 : 1 : 3の比でEtOH中で反応させ，[Ln**L**]$(ClO_4)_3$･EtOH (Ln = Dy(**1**), Tb(**2**))の結晶を得た。X線結晶構造解析により，Ln原子のequatorial位に6つのN原子が配位し，axial位に6つのO原子が配位した12配位錯体の形成が確認された。平均の結合距離は，Ln-N = 2.92 Å, Ln-O = 2.49 Åであった。

【磁気特性】錯体**1**, **2**についてAC磁化率の測定を行った結果、遅い磁化緩和を示すことがわかった。以上より，oblate型の電子雲形状を持つTb(Ⅲ) やDy(Ⅲ) に対し，配位子**L**は一軸磁気異方性の発現に適した結晶場を与える事が明らかになった。

Scheme 1, Synthesis of **1** and **2**



[1] H. Wada, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 147-155

© The Chemical Society of Japan

A Photophysical Study of Tandem-Type Schiff Base-Pt Complex that Show Alkaline Metal Ion-Responsive Chromism

([1] *Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo,* [2]*Env. Sci. Ctr., Univ. Tokyo)* ○ Zhaohao Huang[1], Ruiyu Zeng[1], Isao Yoshikawa[1], Hirohiko Houjou[1,2]

Keywords: Schiff base, Polynuclear complex, Pt-Pt interaction, π-Conjugated system, Photophysical properties

Pt complexes have been drawing much attention due to their prominent chromism, i.e., a visible response to some external stimuli. Additionally, the square-planar geometries of these complexes enable the assembly into integrated aggregates driven by π-π stacking, metal-metal interactions, H-bonding and so on.[1] For example, we previously reported tandem-type Pt-salen complexes bearing a semiflexible linker, which can cause drastic conformational changes under mechanical stress, leading to a new design of stimuli-response materials.[2] Herein we report a novel kind of Schiff base-Pt complexes, to further explore the possibility of conformational change of Pt complexes to afford chromism.

Pyridine-terminated oligo(oxyethylene) chains were used as linkers to synthesize tandem-type dinuclear Schiff base-Pt complexes (**Fig. 1**). They exhibited to form folded structure where two Pt-complex units were in proximity owing to the interactions between the linker and Na^+ ion (**Scheme 1**). As the conformation changes, Pt complex units approach each other with the assistance of π-π interactions, probably responsible for a color change from yellow to green. And the color change was reversible depending on the solvent composition. To examine the structure-chromism relationship, we conducted the single-crystal X-ray structural analysis and several measurements, including the solid-state microscopy-associated absorption and emission spectroscopic measurement.

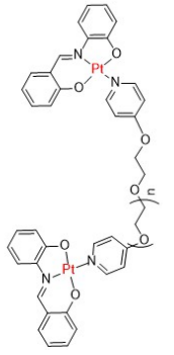
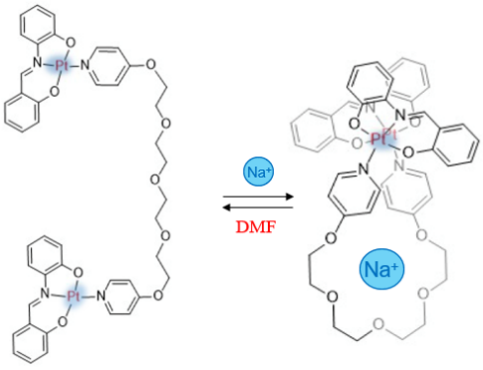


Fig. 1 Molecular structure of $(Pt)_2EG_n$



Scheme 1 Conformation change of $(Pt)_2EG_3$

1) W. L. Tong, S. M. Yiu, M. C. W.Chan. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52,* 7114.
2) H. Achira, Y. Hoga, I. Yoshikawa, T. Mutai, K. Matsumura, H. Houjou, *Polyhedron*. **2016**, *113*, 123.

© The Chemical Society of Japan

ジエチルジチオホスフェートージホスフィン混合配位型 d10 金属錯体の構造と発光特性

（山梨大教育）○佃　俊明・○中坪　大貴
Synthesis and Luminescent Properties of Heteroleptic d10 Metal Complexes Containing Diethyldithiophosphate and Diphosphines
(*Faculty of Education, University of Yamanashi*) ○Toshiaki Tsukuda, Hirotaka Nakatsubo

We prepared heteroleptic Cu(I) and Ag(I) complexes containing diethyldithiophosphate which has ability to apply various coordination modes, and identified the structure and spectroscopic properties. In Cu(I) complex, dithiophosphato ligand behaves as a bidentate chelating ligand, although it acts as a bridging ligand in Ag(I) complex. Both complexes showed luminescence originating from coordinated diphosphines.
Keywords : dithiophosphate; d10 metal complexes; coordination modes; single crystal X-ray analysis; luminescent mechanochromism

当研究室ではこれまで *o*-bis(diphenylphosphino) benzene (dppbz)が配位した d10 金属錯体の発光性メカノクロミズム挙動について明らかにしてきた。本講演では、図１のように様々な配位モードをとる可能性のあるジエチルジチオホスフェート配位子（$(EtO)_2PS_2^-$）を用いた、ジホスフィンとの混合配位型銅(I)もしくは銀(I)金属錯体を合成し、その構造と分光学的性質について明らかにした。

これらの錯体は、酸化銅(I)もしくは酸化銀(I)と dppbz、ジチオリン酸ジエチルとの反応により得られる。銅(I)錯体では黄色の固体が得られ、X 線構造解析の結果、ジチオホスフェート配位子は４員環キレート型の二座配位子としてふるまい、単核錯体であることが分かった。一方、銀(I)錯体では、図２に示す通り、一方は単座硫黄架橋配位子として、他方は両座架橋配位子としてそれぞれ作用した二核構造となることが分かった。

固体状態では、銅(I)錯体は 501 nm 付近に発光極大を持つ青緑色発光を、銀(I)錯体は 472 nm 付近に発光極大を持つ青色の発光を示すことが分かった。これまでの報告より、これは dppbz への電荷遷移によるものと考えられる。銀(I)錯体については、すりつぶすことにより、発光色が緑色に変化する発光性メカノクロミズム挙動を示した。

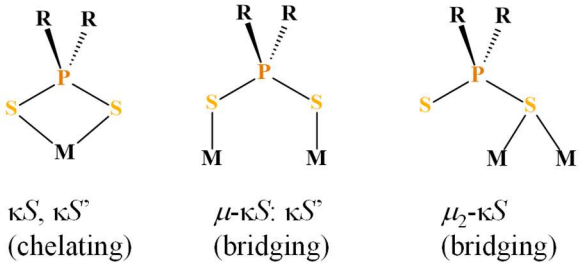


図１：ジチオホスフェート配位子の配位モード

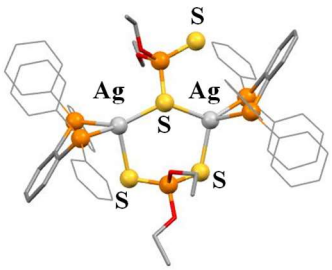


図２：Ag(I)錯体の構造

© The Chemical Society of Japan

キラルフタロシアニン塗布型電極の作製

（東大生研）○石井 諒・村田 慧・石井 和之
Fabrication of Chiral Phthalocyanine-coated Electrodes (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Ryo Ishii, Kei Murata, Kazuyuki Ishii

Recently, chirality induced spin selectivity (CISS), which is spin-selective transmission of electrons through chiral materials, has attracted attention. Using CISS-based spin-polarized current, asymmetric electrochemical reactions have been reported. In this study, we synthesized chiral copper phthalocyanine and fabricated its thin films on glass substrates. Their chiroptical properties were investigated by electronic absorption and circular dichroism spectra.
Keywords : Chirality Induced Spin Selectivity; Chirality; Phthalocyanine

近年、キラリティ誘起スピン選択性（CISS：キラル物質をαスピンもしくはβスピンが選択的に透過する現象）が注目されている[1)]。また、CISS に基づいたスピン偏極電流による不斉電気化学反応も報告されている[2)]。そこで本研究では、不斉電気化学反応に向けたキラルフタロシアニン塗布型電極の作製を目指した。

既報を参考に[3)]、p 型半導体として活用されている銅フタロシアニンに着目し、キラル銅フタロシアニン（CuPc）の合成を行った (*Fig. 1*)。合成した CuPc の薄膜を、キャスト法でガラス基板上に調製し、その分光特性を調べた。紫外可視吸収スペクトルにおいては、溶液中の CuPc は 680 nm 付近にシャープな Q 帯を示すのに対し、CuPc 薄膜は分子間相互作用に基づくブロードな Q 帯を示した (*Fig. 2*)。円偏光二色性（CD）スペクトルにおいては、溶液中の CuPc に比べて、CuPc 薄膜は強い CD 信号を示し、キラル薄膜の作製が示された (*Fig. 2*)。

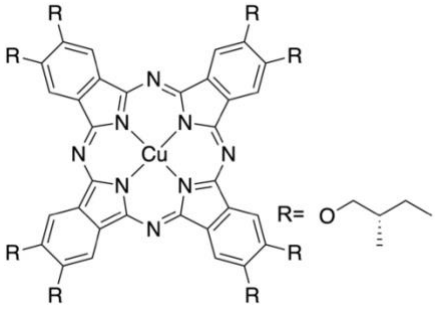


Fig. 1 Molecular structure of chiral copper phthalocyanine.

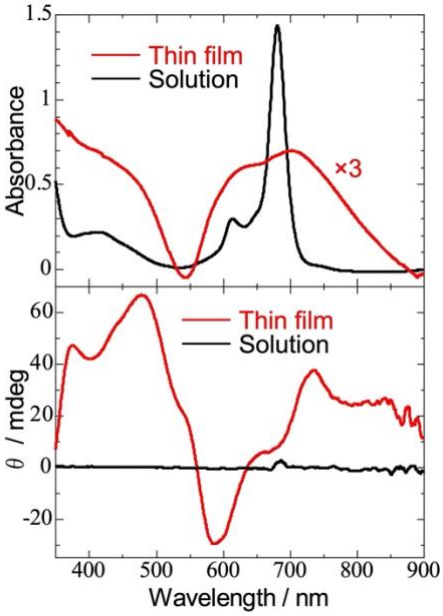


Fig. 2 Electronic absorption (top) and circular dichroism (bottom) spectra of chiral copper phthalocyanine.

1) B. Gohler *et al*., *Science* **2011**, *331*, 894-897.
2) F. Tassinari *et al*., *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 20974-20980.
3) T. Muto *et al*., *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 132-133.

© The Chemical Society of Japan

溶液中で発光特性を示すスピンクロスオーバーコバルト二価錯体の合成

（城西大院理）○泉山 直輝、仲谷 学
Synthesis of spin-crossover cobalt divalent complexes with luminescence properties in solution.
(Graduate School of Science, Josai University) ○Naoki Izumiyama, Manabu Nakaya

Spin crossover (SCO), a reversible spin-state conversion in response to external stimuli (heat, light, pressure, guests, etc.), has been studied for a long time with an eye toward switching materials, but mostly in iron complexes. In recent years, multifunctional molecular materials that have not only one functionality but also multiple functions have been attracting attention. In this study, we focused on cobalt divalent complexes, which are known to exhibit SCO phenomena at lower energies than iron ions. By introducing a site that exhibits large motion in response to thermal change, we introduced a substituent with a wide range of π-conjugation in the expectation that dynamic molecular motion will affect the spin state and that thermal change and molecular cohesion will modulate the luminescence properties of the molecule.(127 word)

Keywords : Cobalt(II) ; spin crossover ;

外部刺激(熱や光、圧力、ゲストなど)に応答 した可逆的なスピン状態変換であるスピンクロスオーバー(SCO)現象は、スイッチング材料などを見据えて古くから研究されているが、そのほとんどは鉄錯体である。[1] また、近年は一つの機能性だけでなく、複数の機能を兼ね備えた多機能性分子材料も注目されている。

そこで本研究では、鉄イオンに比べて小さいエネルギーで SCO 現象を示す事が知られているコバルト二価錯体に注目した。熱変化に対して大きな運動を示す部位の導入により、ダイナミックな分子運動がスピン状態に影響を与えるとともに、熱変化や分子の凝集性がその発光特性を変調させることも期待し π 共役の広い置換機を導入した（図１）。本研究では、二置換アミン(ジメチルアミン、ジフェニルアミン、カルバゾール)を導入したターピリジン型コバルト錯体 **1**–**3** を合成し、その構造と磁気特性について評価することを目的とした。錯体 1·BPh_4 及び 2·PF_6 については温度可変での結晶構造解析に成功した。温度の違いによってコバルトの配位周りやアミン部位の結合長や角度に違いがみられた。さらに、全ての錯体は温度変化によってスピン状態が変わる SCO 現象を示した。また、錯体の種類によってはアセトニトリル溶液中で、濃度に依存したスペクトルの長波長シフトを示した。これは凝集による配位子の運動の抑制が影響していると考えられる。その他詳細な議論は当日述べる予定である。(589 文字)

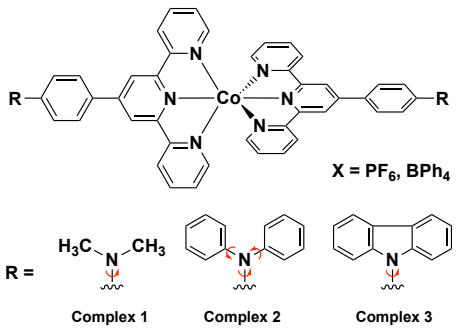


図１　本研究で合成したコバルト錯体

[1] S. Brooker *et. al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 2880-2892.

© The Chemical Society of Japan

ランタノイド-シュウ酸フレームワークによる有害イオンの選択的除去

(原子力機構[1]、東大[2])○南川 卓也[1]、関根 由莉奈[1]、山田 鉄兵[2]
Ion selective removal of hazardous ions by Lanthanide-oxalate frameworks ([1] *Japan Atomic Energy Agency(JAEA)*, [2]*Graduate School of science, Tokyo University*) ○Takuya, Nankawa,[1] Yurina Sekine,[1] Teppei Yamada[2]

Clean water resources are becoming increasingly limited and advances in toxic ion removal technology are essential. Sorption using adsorbent materials have been used to remove toxic ions from water. However, the ion selectivity and absorption capacity of these materials still need to be improved to clean up water more effectively and sustainably. In this study, we synthesized a metal–organic frameworks consisting of terbium and oxalate (TOF) and the ion absorptivity of the TOF was investigated by sorption tests. The crystal structure of the TOF before and after ion adsorption provided useful insights into the ion selectivity of the adsorbent.
Keywords : Metal–organic framework, adsorbents, lead, hazardous ion

有害金属や放射性元素による汚染は世界中で問題となっており、汚染物質の効率的な除去方法の確立が求められている。本研究では、配位子とテルビウムからなる配位高分子 (Terbium Oxalate Framework:TOF)を活用し、イオンを選択的かつ可逆的に吸着する材料の開発を行なった。今回開発した TOF の Pb^{2+} 吸着性能は、最大吸着容量(Q_{max})と分配係数(K_d)で評価される。TOF の Q_{max} は 276 mg g^{-1} であり、一般的な吸着剤であるゼオライト等と比べても非常に大きな値を示した。また、K_d は、6.7×10^4 cm^3 g^{-1} であり、一般的に 10^4 cm^3 g^{-1} 以上の分配係数があれば吸着性能が高いとされる K_d の数値を超えている。またこの吸着剤は図１に示すように、多数のイオンが混合した溶液からでも鉛を非常に選択的に分離することから、非常高い鉛選択性を持つ。更に図２に示すように、TOF に吸着した Pb^{2+}は高濃度の NH_4Cl を添加すると平衡反応で脱着できる。これらから、Pb^{2+}を選択に分離可能であり、使用済みの吸着剤から Pb^{2+}が容易に回収できることが示され、TOF は非常に有効な鉛除去剤となる可能性が示された。

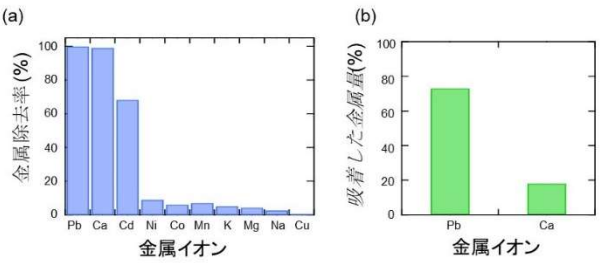


図１ TOFによる金属イオン選択的分離
(a) TOFによるイオン混合溶液からの金属イオン除去率
(b) Pb^{2+}, Ca^{2+} 25 mmol L^{-1} 溶液から吸着された金属割合

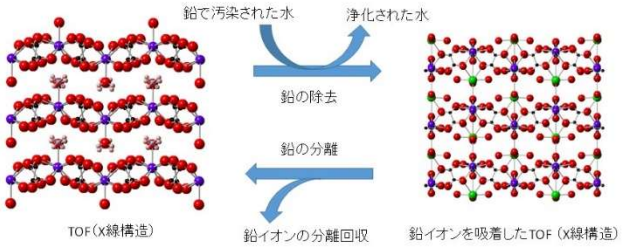


図２ TOFによる鉛イオンの分離回収概念図

1) T. Nankawa *et al*., Bull. Chem. Soc. Japan. **95**, 825 (2022).
2) T. Nankawa *et al*., U.S. Patent application number 15/680,397 (2017)

© The Chemical Society of Japan

Change of magnetic anisotropy induced by a structual transition in a nanochannel molecule-based magnet

([1]*Graduate School of Science, University of Tokyo*) ○Ryota Shimoharai,[1] Kunal Kumar,[1] Koji Nakabayashi,[1] Shin-ichi Ohkoshi[1]

Keywords: *molecule-based magnet, flexible porous coordination polymer, structural transition, ferromagnetism,*

Molecule-based materials are useful candidates to design multi-functional materials.[1] They are flexible as the structural changes can be induced through external stimuli such as light and pressure. In particular, long-range ferromagnetic ordering controlled by molecular adsorption or desorption has been shown as a potential way to develop gas responsive materials.[2] In this work we designed a flexible molecule-based ferromagnet with molecular formula $Co_7[W(CN)_8]_4Cl_2 \cdot 24H_2O \cdot 3$(acetone) having tunable crystal structure. This compound has nanochannels in the structures that can change from an open channel form (**open-CoWCl**) to the form of a closed channel (**closed-CoWCl**). The crystal structure and magnetic properties of these two forms were studied.

The red platelet crystals were obtained by adding $Rb^{I}Cl$ and $Rb^{I}_3[W^{V}(CN)_8]$ aqueous solution dropwise to acetone-water solution of $Co^{II}Cl_2$ yielding open form of material. **Open-CoWCl** underwent structural transition and closed the nanochannels when the crystals were exposed to humid air (Figure 1.). Magnetic measurement results revealed that the coercive field of **open-CoWCl** became smaller after this structural transformation. In addition, we confirmed that the magnetic anisotropy of **closed-CoWCl** is smaller than **open-CoWCl** by angular-dependent magnetic measurements of the oriented-crystal. Theoretical calculation suggested that the resulting changes in magnetic anisotropy is due to different single-ion anisotropy of cobalt ions and dipole interactions between open and close form.

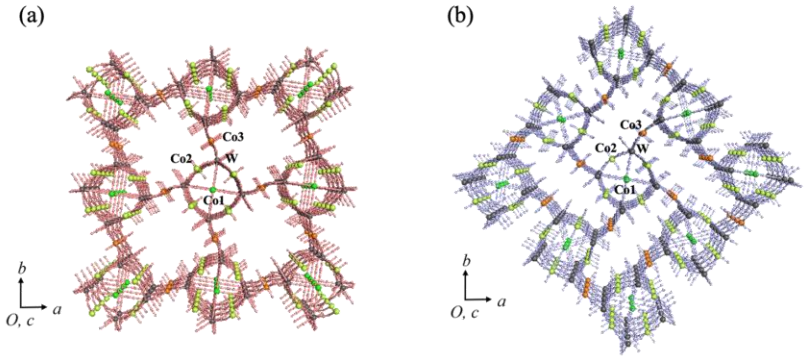


Figure 1. Crystal structures of **open-CoWCl** and **closed-CoWCl**. (a) View along the *c* axis of **open-CoWCl**. (b) View along the *c* axis of **closed-CoWCl**.

[1] K. Kumar and S. Ohkoshi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202201265 .
[2] S. Ohkoshi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11, 3084–3085.

© The Chemical Society of Japan

Luminescence and slow magnetic relaxation in Dy-Fe(CN)$_5$NO dinuclear complex.

([1]*The University of Tokyo*, [2]*University of Tsukuba*) ○Tatsuya Ono,[1] Junhao Wang,[2] Koji Nakabayashi,[1] Shin-ichi Ohkoshi,[1]

Keywords: Single-molecule magnet; Luminescence; Pentacyanonitrosylferrate; Dysprosium

Single-molecule magnets (SMMs), showing slow magnetic relaxation stemming from large magnetic anisotropy of metal centers or clusters, are attractive for their application toward information storages and quantum computers. Lanthanide ions exhibiting luminescence and large magnetic anisotropy make it possible to realize luminescent SMMs, which explore multifunctional molecule magnets.[1] Switchable molecule magnets are also drawing attention, and $[M(CN)_5NO]^{n-}$ are promising candidate in that they show photoisomerization of the NO ligand.[2] In this context, we aimed at the synthesis of SMMs combined with lanthanide ions and diamagnetic $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ to realize switchable luminescent SMMs by photo irradiation. Herein, we present Dy-Fe dinuclear complex, $\{[Dy(2\text{-pyridone})_4(H_2O)_3][Fe(CN)_5NO]Cl\}\cdot H_2O$ (**DyFe**) (Figure 1a), which exhibits luminescence and field-induced slow magnetic relaxation.

DyFe was obtained by mixing two aqueous solutions; one containing $DyCl_3\cdot 6H_2O$ and 2-pyridone, and the other containing $Na_2[Fe(CN)_5NO]Cl\}\cdot 2H_2O$. Single crystal X-ray diffraction analysis revealed that the crystal system and space group of **1** were monoclinic and $P2_1/n$. **DyFe** showed a broad blue emission peak and three sharp emission peaks when irradiated with 320 nm light, assigned to π^*-π transition of 2-pyridone and f-f transition of Dy^{3+} respectively. Alternate current magnetic measurement confirmed slow magnetic relaxation of **DyFe** under a direct current magnetic field of 1000 Oe below 5 K (Figure 1b).

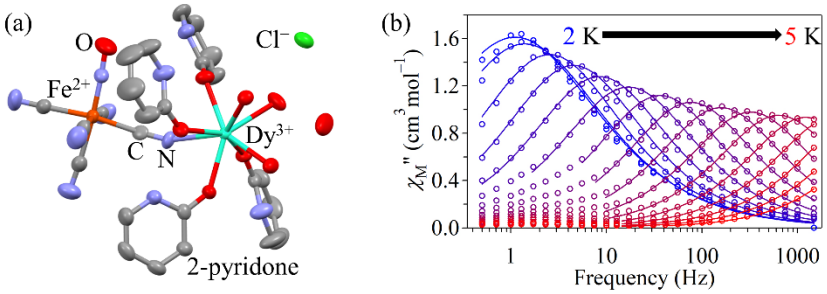


Figure 1. (a) Crystal structure of **DyFe**. (b) Frequency dependence of χ_M'' below 5 K.

1) J. Wang, S. Chorazy, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, *J. Matter. Chem. C.*, **2018**, 6, 473. 2) M. Komine, K. Imoto, A. Namai, M. Yoshikiyo, and S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 4, 2097.

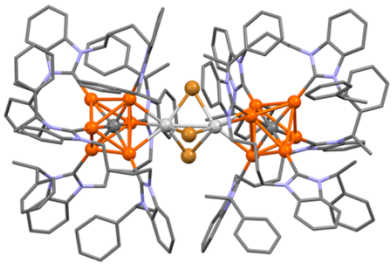
© The Chemical Society of Japan

キラルな二座 NHC 配位子を有するヘテロ貨幣金属クラスターの構造と発光特性

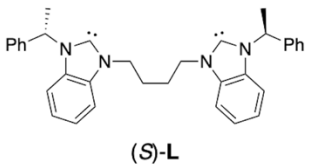
（東大院理 [1]）○梁瀬 大海 [1]・宇部 仁士 [1]・Zhen Lei[1]・Xiaoli Pei[1]・塩谷 光彦 [1]
Structure and luminescence properties of a heterometallic coinage cluster with chiral bis-monodentate NHC ligands ([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Hiromi Yanase,[1] Hitoshi Ube,[1] Zhen Lei,[1] Xiaoli Pei,[1] Mitsuhiko Shionoya[1]

Gold cluster molecules are an excellent group of compounds that are expected to have catalytic and photophysical properties specific to their structures. So far, we have developed a series of NHC-based carbon-centered gold(I) clusters. For example, chiral clusters with chiral substituents on monodentate NHC ligands were shown to desymmetrize the core of O_h symmetric CAu^I_6 cluster.[1] The heterometallic clusters containing silver(I) ions also showed strong luminescence even in solution, and their quantum yields were very high.[2] In this study, we have designed a new chiral bis-monodentate NHC ligand, (*S*)-**L**, and successfully constructed a helical chiral carbon-centered gold(I) cluster in a diastereoselective manner. In the reaction solution, we were able to construct a heterometallic dimeric cluster incorporating a silver salt. XRD analysis of the single crystal revealed that the cluster has a (*Δ*,*Δ*)-structure consisting of two CAu^I_6 cores linked by two silver(I) ions and three bromide ions. This dimeric cluster also showed yellow luminescence both in the solid state and in solution. In this presentation, its synthesis, structure, and photophysical properties will be presented.
Keywords: Gold Cluster; Heteronuclear Metal Cluster; Coinage Metal Cluster; Chirality; N-Heterocyclic Carbene Ligand

金クラスター分子は、その構造に特異な触媒特性や光物性を発現する優れた化合物群である。これまでに我々は、NHC を用いた炭素中心金(I)クラスターにおいて、NHC 上にキラルな置換基を導入することで、元来 O_h 対称性であるクラスターコアの低対称化や [1]、ピリジン部位の導入による強い発光を示す異種金属クラスターの構築を達成している [2]。本研究では、新規キラル二座 NHC 配位子(*S*)-**L** を設計し、炭素中心金(I)クラスターのジアステレオ選択的合成を試みたところ、反応系中の銀塩を取り込んだヘテロ貨幣金属クラスターが形成することを見出したので報告する。X 線結晶構造解析よりこのクラスターは(*Δ*)-$[(C(Au_2\mathbf{L})_3)]^{2+}$が銀(I)イオンと臭化物イオンで架橋した構造であることが明らかとなった。また、得られたクラスターは結晶ならびに溶液中において紫外光照射により発光を示した。本発表では、金(I)クラスターの合成、構造、および光化学的特性の詳細について議論する。



(*Δ*,*Δ*)-$[(C(Au_2(S)\text{-}\mathbf{L})_3)_2Ag_2Br_3]^{3+}$



(*S*)-**L**

Color legend: orange Au; light gray Ag; brown Br; blue N; gray C.

1) M. Shionoya et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2156. 2) M. Shionoya et al., *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 4288.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

１次元、２次元、３次元構造を有する新規スピンクロスオーバー配位高分子の合成と構造および相転移挙動の評価

（電機大理工[1]・電機大院理工[2]）○森岡 真朗[1]・小管 亮太[2]・小曽根 崇[1,2]
The synthesis, crystal structures, magnetic behavior of new 1D, 2D, 3D Hofmann-like spin crossover complexes $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ ([1]*Tokyo Denki University*, [2]*Graduate School of Tokyo Denki University*) ○Mao Morioka,[1] Ryota Kosuge,[2] Takashi Kosone,[1,2]

New 1-dimensional (1D), 2-dimensional (2D) and 3-dimensional (3D) spin crossover (SCO) coordination polymers $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ (L = 4-*tert*-Butylpyridine (**1**), 3,5-Dimethylpyridine (**2**) and 2-Ethoxypyrazine (**3**)) have been synthesized and characterized. We performed single crystal X-ray structure analysis. Magnetic measurements and differential scanning calorimetry (DSC) for **1**-**3** were also performed. In this presentation, we show the details of the synthesis, crystal structures and magnetic behavior.

*Keywords : Hofmann-like coordination polymer, Spin crossove*r

【概要】ホフマン型配位高分子は八面体６配位の金属イオン (M^1) のエクアトリアル位を平面４配位もしくは直線２配位のシアノ金属錯イオン $[M^2(CN)_4]^{2-}$, $[M^2(CN)_2]^-$ が連結することでえられる２次元シート構造であり Fe(II) を用いたホフマン型配位高分子は構造を画一化した系統的な SCO 化合物開発に有用である。また３次元骨格構造をもつホフマン型配位高分子も同様に開発されており、選択する配位子によって次元性の制御も可能である。本発表では１次元、２次元、３次元構造の新規 SCO 配位高分子 $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2{\cdot}G$ (L = 4-*tert*-Butylpyridine (**1**), 3,5-Dimethylpyridine (**2**) and 2-Ethoxypyrazine (**3**)) の合成と構造および SCO 挙動について報告する。

【実験・結果】$K[Au(CN)_2]$ と $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2{\cdot}6H_2O$ を水に溶かす。各配位子をエタノールに溶かし先の溶液とガラス管内で接触させることで、**1**, **2**, **3** の単結晶を得た。X線構造解析から、**1** は１次元直鎖上に連結した構造をとっており従来のホフマン型の設計とは異なっていた（図 1a）。**2** は従来の二次元層状構造をとり、層間の Au-Au 相互作用によって二枚組となっている（図 1b）。また、シートの層間にゲスト分子を含んでいる (G＝1/2L)。**3** は配位子が単座として機能しているが連結が折れ曲がっているため、全体として３次元構造をとっており、これも従来構造から外れている（図 1c）。これらの化合物について磁化率測定および示差走査熱量測定をおこないスピン転移を確認した。これらの構造と物性評価について発表する。

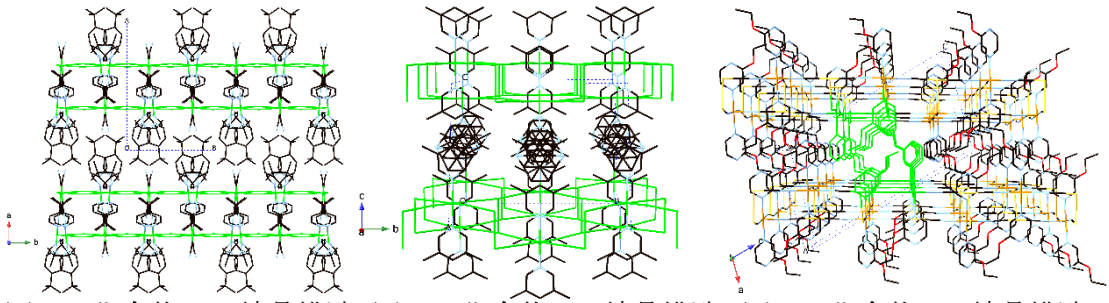


図１a 化合物 **1** の結晶構造　図１b 化合物 **2** の結晶構造　図１c 化合物 **3** の結晶構造

© The Chemical Society of Japan

6 座ピンサー型配位子を有する希土類錯体の発光スペクトルと中心対称性に関わる考察

（青山学院大理工）○髙倉 未悠・大曲 仁美・長谷川 美貴

Luminescence spectral behavior of Eu complexes with the hexadentate-pincer type ligand according to the distortion of central-symmetry configurations (Aoyama Gakuin Univ.) ○ Miyu Takakura, Hitomi Ohmagari, and Miki Hasegawa

The characteristic luminescence bands assigned to ff-transitions of lanthanide complexes are enhanced with the photo-excitation energy transfer of the organic ligand. Asymmetrical geometry of ligand field around Eu strongly affects the intensity of electric dipole transitions partially permissible. Here, we aim to elucidate relationship between the molecular symmetry of Eu complexes and the behavior of their ff transitions by using Eu complexes with a hexadentate-pincer type ligand and analogues. The emission band of the $^5D_0$ → $^7F_4$ transitions were strongly observed, and these ff-transitions were sensitized by the photo-excitation at both wavelength position of the ligand and ff-absorption band interestingly.
Keywords : Europium complexes; ff-transitions; Luminescence spectra

ランタニド(Ln)錯体は、吸光係数の高い芳香族有機配位子から Ln イオンへの分子内エネルギー移動を介し ff 発光を示す。ff 遷移は本来禁制であるため、Ln イオン周りの配位子場の対称性を歪ませると一部許容となる。例えば、中心対称性のない Eu 化合物は、強い ff 吸収帯と $^5D_0$→$^7F_4$ 発光帯を示す[1]。本研究では、Fig. に示す Eu 錯体 EuL^{py4}[2] およびカウンターアニオンに炭素鎖を導入した誘導体 $EuL^{py4}C_n$ (n = 8, 12 および 18) を用い、錯体の分子構造と ff 遷移の相関を議論することを目的とする。

EuL^{py4} および $EuL^{py4}C_8$ の固体の発光および励起スペクトルを Fig. に示す。これらは配位子の吸収帯で励起すると Eu^{3+}に特徴的な ff 発光を示す。$EuL^{py4}C_8$ の発光帯位置でモニターした励起スペクトルは、ff 吸収帯に対応する帯が明瞭に現れる。これは母骨格には見られない特徴であり、炭素鎖導入に伴い、分子構造に変化が生じたことを示唆する。また、いずれの錯体でも $^5D_0$ → $^7F_4$ 遷移が強くなる。$EuL^{py4}C_8$ は先の ff 吸収帯の位置で励起しても Eu^{3+}に由来する発光帯を示す。このように ff 遷移を励起光として用い発光が観測される錯体の系は稀である。

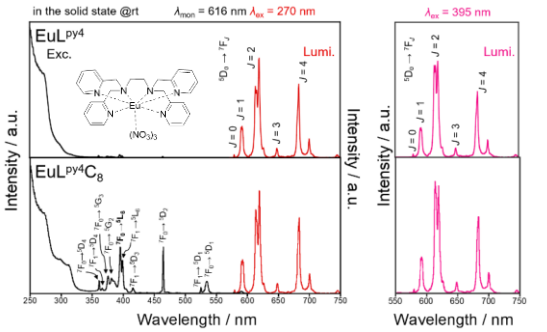


Fig. Luminescence spectra of EuL^{py4} and $EuL^{py4}C_8$ in the solid state at rt (λ_{mon} = 616 nm, λ_{ex} = 270 and 395 nm).

1) N.S. Kariaka, *et al*., *J. Lumin.*, **2018**, *194*, 108-115; R.A. Sa´Ferreira *et al*., *J. Lumin.*, **2006**, *121*, 561–567.
2) G. Anderegg, F. Wenk, *HELVETICA*, **1967**, *50(8)*, 2330-2332; S. Ogata, M. Hasegawa, *et al*., *New J. Chem*., **2017**, *41*, 6385-6394; M. Hasegawa, *et al*., *New J. Chem*., **2014**, *38*, 1225-1234.

© The Chemical Society of Japan

フェナントロリンを含むヘリカルな 6 座配位子を有する希土類錯体のソフトクリスタル特性

（青山学院大理工 [1]）○阿部 晟也 [1]・大曲 仁美 [1]・長谷川 美貴 [1]

Soft Crystalline behavior of the helicate lanthanide complexes with phenanthroline derivatives

([1]*Coll. Sci. & Eng., Aoyama Gakuin Univ.*) ○Akinari Abe,[1] Hitomi Ohmagari,[1] and Miki Hasegawa[1]

Tb and Eu complexes were prepared to evaluate the vapochromic luminescence localized on the center metal ion via photo-antenna effect. It is already known that the mother complex TbLH takes a single helicate structure with hexadentate ligand consisting to two bipyridine moieties bridged with an ethylenediamine. Using 1,10-phenanthroline were examined the single crystal structural analyses and photophysical behavior with/without acetonitrile vapor atmosphere.

Keywords : Lanthanide complexes; Crystal structure analyses; Luminescence

蒸気曝露等の弱い外部刺激により、結晶相転移し発光特性等が変化する錯体が注目されている [1,2]。ベイポクロミック材料は、柔軟な結晶格子を有する連続した規則構造が特徴であり、種々のセンシング [3]への応用が期待されている。これまでに、配位子 LH をもつヘリカルなテルビウム錯体 TbLH が、ディスクリートな分子配列であるにもかかわらずベイポクロミック発光を示すことを報告している [4]。本研究は、LH の誘導体である LH^{phen} および L^{phen} をもつランタニド(Ln)錯体(Ln = Eu, Gd, Tb)、$LnLH^{phen}$ および LnL^{phen} を合成し(Fig.1)、Ln イオンの種類や誘導体化が蒸気にさらした際の分子構造や配列の変化および発光に及ぼす影響を考察することを目的とした。

単結晶 X 線構造解析から、これらの錯体はいずれもヘリカルな構造をとり、中心金属に対しエカトリアル位に配位子の 6 個の窒素原子、アキシャル位に 2 つの硝酸イオンが 2 座で結合している。LnL^{phen} 系の空間群は $P\bar{1}$、$LnLH^{phen}$ 系は $P2_1/n$ であった。これら蒸気応答による構造の特異性や発光への影響について議論する。

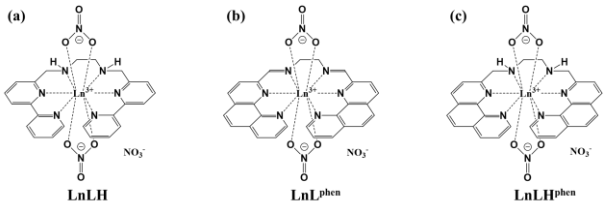


Fig.1 Molecular structures of LnLH (a), LnL^{phen} (b) and $LnLH^{phen}$ (c).

1) M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa and K. Ishii, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 5105-5112.

2) A. Kobayashi, N. Yamamoto, Y. Shigeta, M. Yoshida and M. Kato, *Dalton Trans*., **2018**, *47*, 1548-1556.

3) M. Hasegawa, H. Ohmagari, H. Tanaka and K. Machida, *J. Photochem. Photobiol. C: Reviews*, **2022**, *50*, 1-28.

4) H. Tanaka, H. Ohmagari, E. Nishibori, M. Kato, M. Hasegawa, et al., Annual Meeting of Society Coordination Chemistry, **2020**, 3B-07.

© The Chemical Society of Japan

バリンアミド誘導体をビピリジンに連結させた希土類錯体の発光スペクトル

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

Luminescence spectra of lanthanide complexes coordinated to bipyridine with valinamide derivatives ([1]*Coll. Sci. & Eng., Aoyama Gakuin University*) ○Reo Ohno,[1] Hitomi Ohmagari,[1] Miki Hasegawa[1]

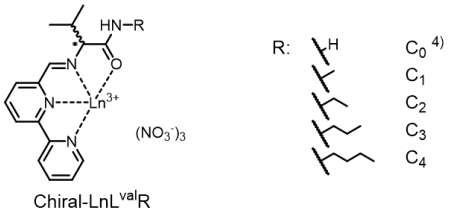
For molecular engineering, the introduction of alkyl groups is known as a simple and useful method that can tune such as spatial arrangement, photophysical properties, solubility and melting point, and may exhibit interesting even effects[1,2]. In recent years, the importance of molecular packing has attracted much attention, and systematic studies on the correlation between molecular packing and luminescence properties have been conducted using organic molecules[3]. However, there are few reports on lanthanide complexes.

This study aims to clarify the effect of substituents on the luminescence properties of lanthanide complexes. Chiral ligands were newly synthesized which are valinamide derivatives with methyl(C_1), ethyl(C_2), *n*-propyl(C_3) and *n*-butyl(C_4) group on the terminal amine bridged by 2,2'-bipyridine. Their Eu complexes with above ligands as photo-antenna show strong red-luminescence originated from the trivalent Eu ion in the solid state. Here we discuss the luminescence properties and substituent effects using these complexes.

Keywords : Lanthanide complexes; Luminescence spectra; Substitution effect

分子設計において、アルキル基の導入は空間配置、光物性、溶解度、融点などを調整できる比較的簡便かつ有用な方法として知られ、アルキル炭素数の偶奇効果が特性に反映される場合がある [1,2]。近年、分子充填の重要性が注目され、発光特性との相関について有機分子を用いた系統的な研究が盛んである [3]。しかし、希土類錯体の系は報告数が少ない。

本研究は、ビピリジンに種々の置換基を有するバリンアミドを連結させた希土類錯体の発光に対する置換基の影響を系統的に考察することを目的とする。具体的には、末端アミンにメチル基(C_1)、エチル基(C_2)、*n*-プロピル基(C_3)および *n*-ブチル基(C_4)を導入したバリンアミド誘導体を 2,2’-ビピリジンで架橋したキラルな配位子を新たに開発した。これらを光アンテナとした Eu 錯体は、固体状態で強い赤色発光を示す。ここでは、固体状態におけるこれらの錯体の発光特性と置換基効果について議論する。



Chiral-LnL^{val}R

1) I. Yoshikawa *et al.*, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 10898–10901.
2) L. Tu *et al.*, *J. Matter. Chem. C*, **2021**, *9*, 12124-12132.
3) Y. Fan *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, **2021**, *5*, 1525-1540.
4) M. Hasegawa, H. Ohmagari, *et al.*, *ChemPlusChem*, **2020**, *85*, 294-300.

© The Chemical Society of Japan

白金(II)錯体を用いたクロム(V)ニトリド錯体上でのカテコラト配位子二酸素化反応の制御

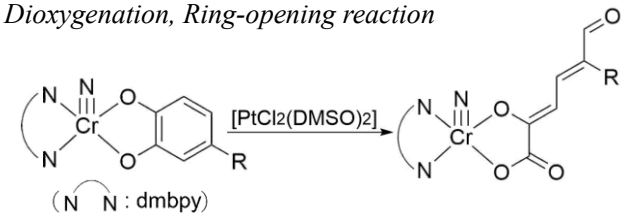
（富山大理[1]・富大院理工[2]）○根岸 航生[1]・津田 知世[1]・大津 英揮[1,2]・柘植 清志[1,2]

Control of Dioxygenation Reaction of Catecholato Ligands of Chromium(V) Nitrido Complexes by Using a Platinum(II) Complex ([1]*School of Science, University of Toyama*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama*) ○Kosei Negishi,[1] Tomoyo Tsuda,[1] Hideki Ohtsu,[1,2] Kiyoshi Tsuge[1,2]

We have reported that the Cr^{V} nitrido complex with catecholato [Cr(N)(dmbpy)(Cat)] was converted to the HMS complex [Cr(N)(dmbpy)(HMS)] (H_2HMS: 2-hydroxymuconic semialdehyde) by ring-opening dioxygenation. Here, we report acceleration of the reaction by addition of a Pt^{II} complex. The addition of the Pt^{II} complex also promoted the similar dioxygenation of halogenocatecholato complexes which were inert in ambient conditions.

Keywords : Chromium, Nitrido, Catechol, Dioxygenation, Ring-opening reaction

【序】我々は、カテコラト配位子(Cat^{2-})を持つクロム(V)ニトリド錯体、[Cr(N)(dmbpy)(Cat)] (**1**) (dmbpy: 4,4'−ジメチル−2,2'−ビピリジン) がアセトニトリル(AN) 溶液中で、二酸素付加開環反応により [Cr(N)-(dmbpy)(HMS)] (**2**) (H_2HMS: 2−ヒドロキシムコン酸セミアルデヒド) に変換されることを報告した (スキーム１)。[1] 今回は、この反応が[$PtCl_2(DMSO)_2$] (**3**)の添加により加速されることを報告する。



スキーム１. Cr ニトリド錯体上での二酸素化開環反応

【結果】**1** の AN 溶液に 1 当量の白金錯体 **3** を加え、室温・空気中で静置すると 358 nm を極大 (λ_{max})とする強い吸収帯 ($\varepsilon_{358\,nm} = 1.9 \times 10^4\ M^{-1}\,cm^{-1}$) が現れた (図１)。HMS 錯体 **2** は、ジエン部分に帰属される特徴的な強い吸収帯(λ_{max}: 355 nm, ε_{355nm}: $3.0 \times 10^4\ M^{-1}cm^{-1}$) を示すことから、この吸収帯は HMS 錯体の生成を示している。このため、**3** を添加した場合にも二酸素付加開環反応が進行することがわかった。また、図１に示した吸光度の変化は１次反応速度式で表され、その反応速度定数は $6.8 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ となった。**3** を添加しない反応の速度定数は $5.6 \times 10^{-7}\ s^{-1}$ であり、**3** の添加により反応速度が約 1200 倍に加速されることがわかった。

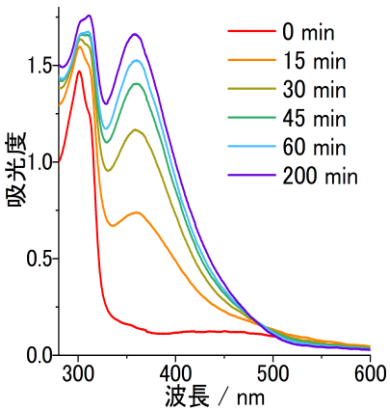


図 1. **1** に **3** を添加した際の吸収スペクトル変化

Cat 配位子に代えて 4−ハロゲノカテコラト配位子($XCat^{2-}$)を持つ錯体、[Cr(N)(dmbpy)-(XCat)] (X: Cl, Br)は AN 溶液中、室温・空気中で酸化を受けなかった。一方で、これら錯体の AN 溶液に 1 当量の **3** を添加すると、Cat 錯体同様のスペクトル変化が見られ、どちらの錯体でも 375 nm 付近を極大とし、吸光係数が $1.6 \times 10^4\ M^{-1}cm^{-1}$ の強い吸収帯が観測された。このことから、**3** の添加により、反応性の低い XCat 錯体でも二酸素付加開環反応が進行することが明らかとなった。

[1]津田、堀田、大津、柘植、錯体化学会第 71 回討論会 2Ab-04 (2021 年).

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

n-Bu 基をもつフェナントロリン Cu(I)ヘテロレプッティック錯体における発光温度変化のジホスフィン配位子依存性

（群馬大院理工）○咲間 隆也・下 真・竹田 浩之・浅野 素子

Temperature-Dependence of Emission in Heteroleptic Copper(I) Complexes Bearing di-*n*-Butyl Phenanthroline and Diphosphine Ligands

(*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Ryuya Sakuma, Makoto Shimo, Hiroyuki Takeda, Motoko Asano

Heteroleptic copper(I) complexes bearing diimine and diphosphine ligands exhibit intense emission from metal-to-ligand charge transfer excited state. We examined temperature dependence of emission quantum yields and lifetimes of a series of copper(I) complexes bearing diphosphine ligands and *n*-Bu-phenanthroline, which has bulky substituent. On the basis of analysis of the temperature dependence, we discuss on relaxation process of the copper(I) complexes in terms of diphosphine ligand dependence.

Keywords : Photochemistry; Copper(I) Complexes; Temperature Dependence; The Excited State Structure

フェナントロリンとジホスフィン配位子を持つ Cu(I)ヘテロレプティック錯体は可視光を吸収し、MLCT 励起状態からの強い発光を示す。この発光はりん光と遅延蛍光の重ね合わせである（図 1）。本研究では、立体障害のため無輻射遷移の抑制が期待される *n*-Bu 基を持つフェナントロリン配位子と、Xantphos, DPEphos, diop の 3 種のジホスフィン配位子を持つ Cu(I)ヘテロレプティック錯体（図 2）を用いて、溶液中の発光温度変化測定を行った（図 3）。これを基に、励起状態構造及び発光緩和過程の解析を行い、立体障害の大きなフェナントロリン Cu(I)ヘテロレプティック錯体におけるジホスフィン配位子依存性を議論する。各温度における量子収量及び発光寿命から緩和過程を解析し、式(1)から k_p、k_f、ΔE（S-T 間エネルギー差）を算出した。

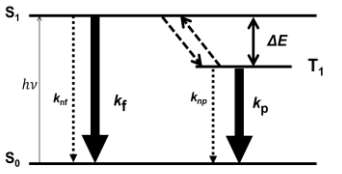


図 1. エネルギーダイアグラム.

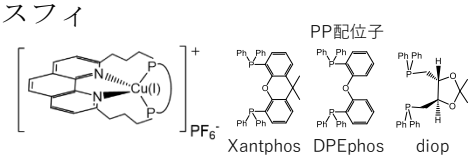


図 2.錯体の構造.

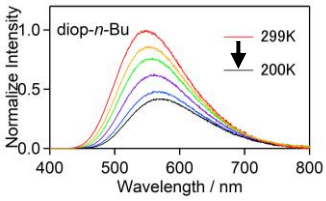


図 3. Cu(I)錯体の発光温度変化.

$$\frac{\Phi}{\tau} = k_p + \frac{k_f}{3}\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{(eq.1)}$$

いずれのジホスフィンの場合も、フェナントロリン 2,9 位にメチル基を持つ錯体に比べて、*n*-Bu 基を持つ錯体では無輻射遷移速度定数 k_{np} は減少し、輻射遷移速度定数 k_p は増加していた。k_{np} の減少は、*n*-Bu 基の立体障害により構造変化が抑制されたためと考えられる。k_p の増加は T_1 状態における MLCT の寄与の増加を示唆している。

© The Chemical Society of Japan

発光の温度変化によるヘテロレプティック Cu(I)錯体溶液中と薄膜の励起電子構造の比較

（群馬大院理工）○下 真・佐藤 那哉・竹田 浩之・浅川 直紀・浅野 素子

Comparison of Temperature Dependence of Emission from Heteroleptic Cu(I) Complexes in Solutions and in Thin Films (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*)

○Makoto Shimo, Tomoya Sato, Hiroyuki Takeda, Naoki Asakawa, Motoko S. Asano

Heteroleptic copper(I) complexes bearing phenanthroline and diphosphine ligands exhibit relatively intense emission. In this study, temperature dependence of emission properties of a series of Cu(I) complexes, which have electron withdrawing or donating groups at 4, 7 positions of phenanthroline, in solution and in thin films.

Keywords ： Cu(I) Complexes; Temperature Dependence; Excited State Structure; Thin Film

フェナントロリンおよびジホスフィンを配位子とするヘテロレプティック Cu(I)錯体は MLCT 励起状態から強発光を示す。そのため、Cu(I)錯体は光機能性錯体としての応用が期待されている。本研究は、フェナントロリン配位子に電子吸引基 [1]/供与基を導入した図 1 の Cu(I)錯体について、溶液中と薄膜状態の発光特性の違い明らかにすることを目的とした。発光スペクトルと寿命の温度変化を測定し、励起構造における周辺置換基依存性及び媒体依存性を考察した。

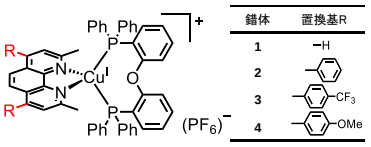


図 1.錯体の構造

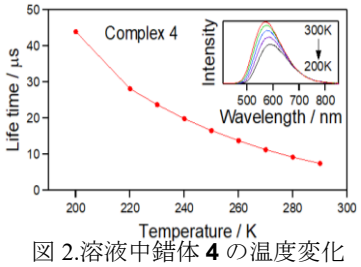


図 2.溶液中錯体 **4** の温度変化

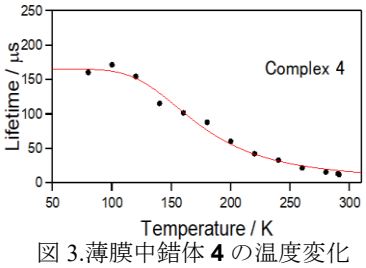


図 3.薄膜中錯体 **4** の温度変化

一連の Cu(I)錯体のジクロロメタン溶液中での 発光スペクトル(300 K-200 K)は、温度の低下と共に強度が減少し、極大波長は長波長シフトした。また、発光寿命は温度の低下と共に伸長した。これらの結果は Cu(I)錯体の発光が燐光と熱活性化遅延蛍光の重ね合わせであることと一致する。励起一重項と励起三重項のエネルギー差Δ*E* を求めると、溶液中では 1000-1200 cm^{-1} 程度となった。燐光輻射遷移速度定数には大きな置換基依存性が見られた(**4**＞**3**＞**2**＞**1**)。また、室温での発光量子収量は錯体 **4** が最も高く、室温での発光寿命は錯体 **4** が短くなった。これは温度変化測定から求めた燐光輻射遷移速度定数が錯体 **4** で最も大きいことと矛盾しない。薄膜中の発光寿命の温度変化(300 K~80 K)から算出したΔ*E* は、どの錯体でも 700 cm^{-1} 程度となり、溶液中よりも 300-400 cm^{-1} 程度減少した。薄膜状態では構造変化が制限され、励起状態での配位子間の二面角変化の程度が抑えられたと考えられる。そのため、最低励起状態への遷移に関わる軌道間の交換相互作用が溶液中よりも小さくなったと考えられる。

1) Takeda, H.; Monma, Y.; Ishitani, O. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11973-11984.

© The Chemical Society of Japan

A New Stimuli-Responsive Heteroatom-Functionalized Pb(II) Coordination Polymer: Acidochromic and Thermochromic Luminescence

([1]*Research Center for Thermal and Entropic Science, Graduate School of Science, Osaka University*, [2]*Materials Chemistry Research Center, Department of Chemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University*, [3]*Thammasat University Research Unit in Multifunctional Crystalline Materials and Applications (TU-MCMA), Faculty of Science and Technology, Thammasat University*, [4]*School of Molecular Science & Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC)*) ○Sujitra Tunsrichon,[1,2] Kittipong Chainok,[3] Vinich Promarak,[4] Sujittra Youngme,[2] Motohiro Nakano,[1] Jaursup Boonmak[2]
Keywords: Coordination polymer; Pb(II); Acidochromic; Themochromic

Phosphorescent coordination polymers have the potential to be applied as responsive materials due to their high-contrast signal changes in response to external stimuli. Herein, we successfully prepared a new phosphorescent Pb(II) coordination polymer **(1)** based on heteroatomic ligand. Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that **1** possesses a two-dimensional (2D) coordination layer, which is further connected to construct a 3D supramolecular framework through hydrogen bonds facilitated by a coordinated H_2O molecule and uncoordinated heteroatoms of the ligand. A room-temperature phosphorescence of the solid-state was observed as a result of heavy effect of Pb(II) ions. Interestingly, the phosphorescence significantly changes in selective response to acidic vapors, and heat, demonstrating acidochromic and thermochromic luminescence, respectively. The dual stimuli-responsive property of the Pb(II) coordination polymer in this work is a rare observation among the reported Pb(II)-based coordination compounds. The mechanism for the responsive phenomena of **1** has been well clarified by Fourier transform infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction, time-resolved photoluminescence, as well as thermogravimetric and elemental analyses.

© The Chemical Society of Japan

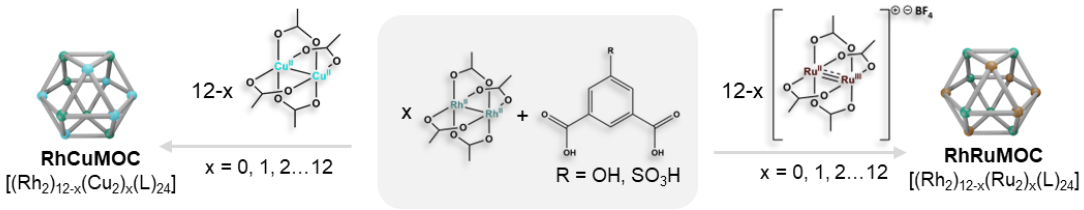
Heterometallic Metal-Organic Cages: Characterising the Complexity of a Confined System

([1]*Institute for Integrated Cell-Material Sciences (iCeMS), Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Phitchayapha Phattharaphuti,[1,2] Javier Troyano,[1] Shuhei Furukawa[1,2]

Keywords: metal-organic polyhedron (MOP), organometallic cage, heterometallic compound, heterogeneity, electrochemistry

New or improved performance of heterometallic materials is the benchmark for observation of how mixed metals may interact in a unitary system. As a higher quantity of different metal elements gets incorporated, the system gets exponentially complex. This manifests a question of how such an enriched system can be structurally characterized. Indeed, the recent emergence of high-entropy materials often forsakes a more in-depth investigation of system heterogeneity in favor of quantification of the enhanced material performance.[1] To overcome this challenge, the discrete metal-containing nanocage architecture serves as a platform to probe the heterometallic interaction. Unlike in clusters or alloys, the metal constituents in metal-organic cages (MOCs) are spatially fixed within their structure by ligand design,[2] allowing us to examine their arrangement, relation, and consequential molecular properties.

In this work, we demonstrate the synthesis of heterobimetallic cuboctahedral cages from the mixture of dirhodium and diruthenium M_2-paddlewheel secondary building units (SBUs) constrained by functionalized 1,3-benzendicarboxylate organic linkers ($[(Rh_2)_{12-x}(Ru_2)_x(L)_{24}]$, x = 0, 1, 2…12). Here, the variation in the metal composition gives way to an inspection of performance tunability *via* the electrochemical measurements. In an analogous system, the chemically mixed rhodium/copper MOC ($[(Rh_2)_{12-x}(Cu_2)_x(L)_{24}]$) also demonstrates the cooperative effect of metal-mixing *via* an increase in hydro- and thermo-stabilities. Cryospray ionization mass spectroscopy further identified the populational distribution within a single bulk product; a hint of system heterogeneity that was later also observed in the Brunauer–Emmett–Teller surface identification (BETSI). Thusly, we have unraveled the first thread of the heterometallic system complexity through observation of heterogeneity across the molecular-, meso-, and macro-scale.



1) Peng, Jian, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 34 (4), 319-330.
2) Eddaoudi, M., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (18), 4368-4369.

© The Chemical Society of Japan

Electrochemical Synthesis and Electrocatalytic Performance of Coordination Nanosheets

([1]*Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Hiroaki Maeda,[1] Mayumi Fujino,[1] Sayoko Nagashima,[1] Hiroshi Nishihara[1]

Keywords: Coordination Nanosheet; Bis(diimino)metal complex; Electrochemical Synthesis; Electric Conductivity; Electrocatalyst

A coordination nanosheet (CONASH) is a two-dimensional metal complex framework composed of metal ions and organic ligand molecules. Various kinds of functional CONASHs have been synthesized in this decade utilizing the diversity of chemical structures and functionalities derived from the huge variety of combinations of metal ions and ligands and the simple and inexpensive synthetic procedures due to the complexation reaction progressing under mild conditions.[1)]

Bis(diimino)metal complex CONASHs are highly affable for utilization as electrode materials for secondary batteries, capacitors, electrocatalysts, and sensors because of the electric conductive properties not generally observed in coordination polymers, the porous structure contributing to mass transport and enhancing the surface area, and the redox properties of the metal complex units.[1a)] The synthesis requires the oxidation process to form the bis(diimino)metal complex. Although oxygen in the air is used as an oxidizing reagent in conventional methods, we have developed the electrochemical synthesis method for the direct formation of MHABs (M = Co, Ni, Cu) composed of metal and hexaaminobenzene on an electrode by electrochemical oxidation and reported the catalytic performance of the MHAB-modified electrodes for hydrogen evolution reaction.[2)]

In this poster presentation, we will present a modified electrochemical synthesis method for MHAB formation, the characterization by spectroscopic and microscopic techniques, and the electrocatalytic performance of the prepared electrodes.

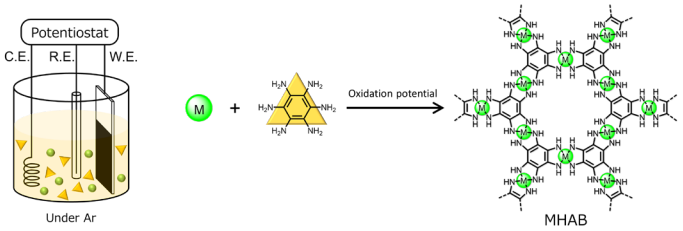


Figure. Illustration of electrochemical synthesis method and chemical structure of MHAB.

1) a) H. Maeda, K. Takada, N. Fukui, S. Nagashima, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *470*, 214693. b) R. Sakamoto, N. Fukui, H. Maeda, R. Toyoda, S. Takaishi, T. Tanabe, J. Komeda, P. Amo-Ochoa, F. Zamora, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *472*, 214787. 2) a) E. J. H. Phua, K.-H. Wu, K. Wada, T. Kusamoto, H. Maeda, J. Cao, R. Sakamoto, H. Masunaga, S. Sasaki, J.-W. Mei, W. Jiang, F. Liu, H. Nishihara, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 126. b) K.-H. Wu, J. Cao, T. Pal, H. Yang, H. Nishihara, *ACS Appl. Energy. Mater.* **2021**, *4*, 5403.

© The Chemical Society of Japan

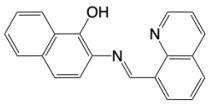
アミノナフトールから誘導される新規な 3 座シッフ塩基配位子による鉄(II)錯体における２段階スピンクロスオーバー特性

(近畿大理工[1]・近畿大理工総研[2]) 千住 勝洋[1]・小阪 空[1]・○黒田 孝義[1]・杉本 邦久[1]・前川 雅彦[2]

Two-step Spin Crossover Behavior of the Iron(II) Complex with a Novel Tridentate Schiff-Base Ligand Derived from Aminonaphthol ([1]*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*, [2]*Res. Inst. of Science and Engineering, Kindai University*) Katsuhiro Senju,[1] Sora Kosaka,[1]○Takayoshi Kuroda-Sowa,[1] Kunihisa Sugimoto,[1] Masahiko Maekawa[2]

A novel tridentate Schiff-base ligand Hqan^2 derived from 2-Amino-1-naphthol and 8-Formylquinoline was synthesized and its iron(II) complex was formed. As shown in the figure, Hqan^2 has a similar structure to Hqnal ligand[1]; only the difference is the C=N in the imine part is replaced to the N=C. Both ligands can form five- and six-membered rings when coordinated to the iron ion. The crystal structure of [Fe(qan^2)$_2$](**1**) shows 1-d chain π–π interaction similar to that observed for [Fe(qsal^x)$_2$] (X = F, Cl, Br, I) complexes.[2] Magnetic measurements reveal that **1** shows two-step spin crossover at 203 K and 230 K without hysteresis.

Keywords : Iron(II) spin crossover; aminonaphthol; crystal structure; two-step spin transition



2-[(8-quinolinylmethylene)amino]-1-naphthol (Hqan^2)

8-Formylquinoline と 2-Amino-1-naphthol から合成される新規なシッフ塩基配位子 Hqan^2 を用いて鉄(II)錯体[Fe(qan^2)$_2$](**1**)を合成し、その構造解析及び磁気特性評価を行った。Hqan^2 は図に示す通り Hqnal 配位子[1]とはイミン部の C=N が N=C に入れ替わった構造をしているが、鉄に配位した場合に五員環及び六員環を形成する点では類似している。構造解析においては従来の qsal^x 系鉄錯体[2]と同様に 1 次元的に連なったπ－π相互作用が見られ(Fig. 1)、最近接の C･･･C 距離は 3.155A と非常に短くなっている。配位子内でのナフタレン環とキノリン環の二面角は 13° で比較的小さく配位子の平面性は高い。磁化率測定においては 203K 及び 230K 付近で急峻な２段階のスピン転移が観測されたが、興味深いことにこれらの転移にはヒステリシスはほとんど観測されなかった(Fig. 2)。

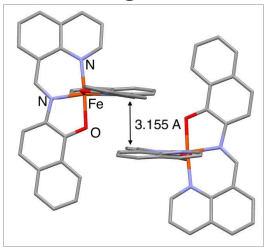


Fig.1 Molecular packing structure of [Fe(qan^2)$_2$](**1**) at 100 K.

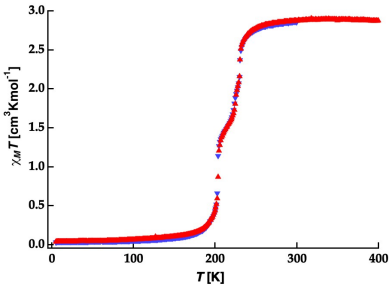


Fig. 2 $\chi_M T$-T plot of **1**. Blue and red triangles show cooling and worming process, respectively.

1) Takayoshi Kuroda-Sowa, et al., *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1216-1217. 2) Takayoshi Kuroda-Sowa, et al., *Polyhedron.* **2017**, *136*, 74-78

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

K-DMTCNQ 錯体の合成と物性

（和歌山大システム工[1]・和歌山大院システム工[2]）○佐々木公蓉[1]・徳田遥祐[2]・山門英雄[1,2]

Synthesis and properties of K-DMTCNQ complexes

（Wakayama Univ.）○Koyo Sasaki; Yosuke Tokuda; Hideo Yamakado

Abstract: In this study, potassium iodide (KI/white crystals) and 2,5-Dimethyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (DMTCNQ/orange crystals) were dissolved in acetonitrile and mixed. The K-DMTCNQ complex (black purple substance) was obtained by allowing it to stand at room temperature and dry naturally. In the infrared absorption spectrum of this substance, the peaks corresponding to CN stretching vibration are shifted to a lower wavenumber than that of the starting material, DMTCNQ.

Keywords: DMTCNQ; K; Charge transfer complex

電荷移動錯体を中心に有機物伝導結晶は工学的に応用が期待されている。K-TCNQ は電荷移動度が 1 であり、相転移を起こす物質として知られている[1)]。DMTCNQ（2,5-Dimethyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane）は TCNQ に比べると、分子軌道の相互作用を考えた場合アクセプターとしての性質は下がると考えられる。

本研究ではヨウ化カリウム(白色結晶)と、アクセプター分子としての DMTCNQ（橙色結晶)をそれぞれアセトニトリル溶媒に溶かして混合し、室温で静置して自然乾燥させることにより、図 1 の様な K-DMTCNQ 錯体結晶(黒紫色物質)を得た。得られた黒紫色物質の赤外吸収スペクトルを KBr 法で測定すると、2,200cm^{-1}付近に CN 伸縮振動のピークが見られ、原料の CN 伸縮振動のピークより低波数シフトしている。(図 2, 図 3 参照）得られた結晶の色が原料とは著しく異なることとも併せ DMTCNQ と K の間で電荷移動錯体が生成していることが強く示唆される。この錯体結晶は室温で導電性を示す。



図 1

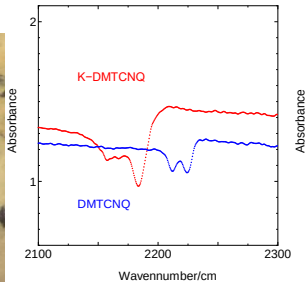


図 2

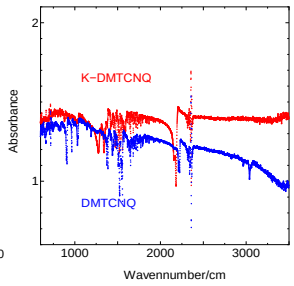


図 3

1)H. Okamoto, Y. Tokura, and T. Koda, Phys. Rev. B **36**, 3858 (1987).

© The Chemical Society of Japan

ハロゲン置換 qsal 鉄(III)錯体における SCO 特性

(近畿大理工[1]・近畿大理工総研[2]) ○前田 仁優[1] ・前川 雅彦[2] ・黒田 孝義[1] ・杉本邦久[1]

Visualization of property of Mixed Valence Complexes with Pivalate Anions by Quantum Crystallography ([1]Fac. of Sci. and Eng., Kindai Univ. [2]Res. Inst. for Sci. and Tech., Kindai Univ.) ○Niya Maeda,[1] Masahiko Maekawa,[2] Takayoshi Kuroda-Sowa,[1] Kunihisa Sugimoto[1]

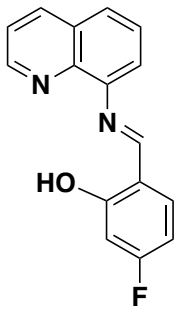
We have previously reported that the spin-crossover (SCO) behavior of iron(II) complexes [Fe(qsal^{X})$_2$] (X = F, Cl, Br, I) strongly dependent on the X. Since iron-qsal complexes are known to exhibit SCO even in iron(III) state, in this study, we aim to clarify how the SCO behavior changes with the introduction of halogens and counter anions.

Experiments were conducted using $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ and $Fe(CH_3CO_2)_2$ as the counter anions. The complex was synthesized by air oxidation of the two raw materials (Fig. 1), and the magnetic susceptibility of the powder obtained when X = BF_4 was measured (Fig. 2). The structure and the current status will be presented on the same day.

Keywords : Spin Crossover

我々は先に、Hqsal にハロゲンを導入した配位子による鉄(II)錯体[Fe(qsal^{X})$_2$] (X＝F, Cl, Br, I)において X の違いによりスピンクロスオーバー(SCO)挙動が大きく異なることを報告した。鉄-qsal 系錯体は鉄(III)においても SCO を示すことが知られており、本研究では、ハロゲンの導入や対アニオンの影響で SCO 挙動がどのように変化するのかを明らかにすることを目的とした。

対アニオンとしては、$Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ と $Fe(CH_3CO_2)_2$ 使用して実験を行なった。この 2 つを原料として空気酸化することで錯体を合成した(Fig. 1)。X＝BF_4 の時に得られた粉末の磁化率測定を行なったところ、(Fig. 2)のような図が測定されおよそ 250K 中心としたなだらかな SCO が観測された。X＝CH_3COO の場合には単結晶が得られており、構造と磁性については当日発表する。



Hqsal^{4F}

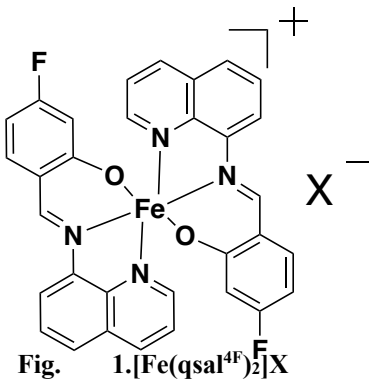


Fig. 1.[Fe(qsal^{4F})$_2$]X (X＝BF_4 CH_3COO)

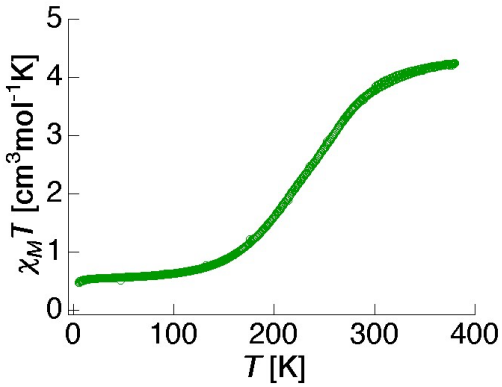


Fig. 2.Magnetic property of [Fe(qsal^{4F})$_2$]BF_4 ・MeOH

© The Chemical Society of Japan

ピバレートアニオンを用いた混合原子価コバルト錯体の物性と精密構造解析

(近畿大理工[1]・近畿大理工総研[2]) ○山瀬 拓[1]・伊藤 洋介[1]・前川 雅彦[2]・黒田 孝義[1]・杉本 邦久[1]

Visualization of property of Mixed Valence Complexes with Pivalate Anions by Quantum Crystallography ([1]*Fac. of Sci. and Eng.*, *Kindai* Univ. [2]*Res. Inst. for Sci. and Tech.*, *Kindai Univ.*) ○ Taku Yamase,[1] Yosuke Ito,[1] Masahiko Maekawa,[2] Takayoshi Kuroda-Sowa,[1] Kunihisa Sugimoto[1]

Multinuclear metal complexes constructed from combinations of metal ions and organic compounds have been reported not only to create a variety of electronic states and geometric structures, but also to exhibit catalytic and unique magnetic properties. In this study, we focus on a dinuclear cobalt complex $[Co_2(\mu\text{-}OH_2)(O_2CCMe_3)_4(HO_2CCMe_3)_4]$ (complex **1**), which is constructed by using pivarate as a bridging ligand. The aim of this study was to visualize the correlation between the electron density distribution of Co^{2+} *d* orbitals and magnetism based on quantum crystallography using synchrotron radiation. Complex **1** was synthesized by the method of Winpenny *et al.*[1)], and single crystals suitable for quantum crystallography were obtained. The deformation density map of complex **1** obtained by accurate structure analysis is shown in Fig. 1. The quantization axes of the *d* orbitals of each Co^{2+}, estimated from the electron density distribution of the deformation model, are found to be agreement with the magnetic behavior.

Keywords : Mixed valence; Cobalt complex; Synchrotron radiation

金属イオンと有機化合物の組み合わせから構築される多核金属錯体は、多様な電子状態と多彩な幾何学的構造の創成のみならず、触媒や特異な磁性などを示すことが報告されており、近年は有機金属構造体のビルディングブロックとしても活用されている。本研究では、架橋配位子としてピバレートを用いることにより構築されるコバルト二核錯体 $[Co_2(\mu\text{–}OH_2)(O_2CCMe_3)_4(HO_2CCMe_3)_4]$ (錯体 **1**)に注目し、放射光を用いた精密構造解析に基づいた Co^{2+}の *d* 軌道の電子密度分布と磁性との相関の可視化を目的とした。錯体 **1** は、Winpenny らの方法[1)]により合成を行い、精密構造解析に適した単結晶を得た。精密構造解析によって得られた錯体 1 の deformation density map を図 1 に示す。変形項の電子密度分布から見積もったそれぞれの Co^{2+}の *d* 軌道の量子化軸は、磁気的挙動とも一致していることがわかった。

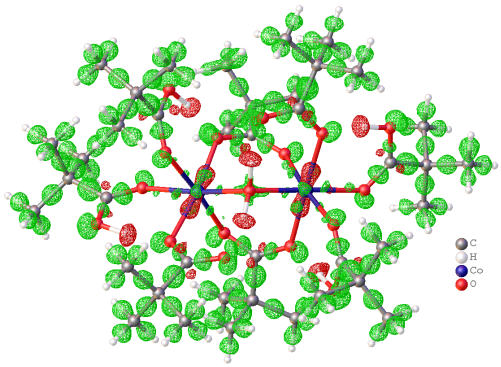


図 1 錯体 1 の deformation density map

1) R. E. P. Winpenny *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2003, *9*, 5142–5161.

© The Chemical Society of Japan

Multi-functional optical properties of a cesium-octacyanotungstate

(*Graduate School of Science, University of Tokyo*) ○Tatsuya Konishi, Kunal Kumer, Yuuki Mineo, Kazuki Nakamura, Taiki Sakaguchi, Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi

Keywords: terahertz spectroscopy, second harmonic generation, near-infrared luminescence, cyanide-bridged metal assembly

Molecular-based magnets that exhibit various optical properties can be controlled by selecting certain ligands and central metal ions. In our laboratory, we have constructed multifunctional complexes such as polar crystals with switchable superionic conduction and ferromagnets including controllable luminescence properties by excitation light.[1,2] Herein we report a functional complex of $Cs_3[W(CN)_8]$(glycine) exhibiting second harmonic generation (SHG), luminescence, THz-wave absorption, and antiferromagnetic magnetic ordering.

Orange crystals were obtained by mixing an aqueous solution of $Cs_3[W(CN)_8]\cdot 2H_2O$ and glycine, filtrating, and leaving to stand some hours. Single crystal X-ray diffraction analysis revealed that the compound belonged to a tetragonal crystal system with a non-centrosymmetric space group of *P*4*bm*, resulting in SHG (Figure 1). The complex shows SH light and red luminescence at the same time by irradiation with 1040 nm laser. The result of UV-vis spectrum and emission spectrum shows that the compound absorbed 520 nm light and emitted 772 nm red light luminescence derived from a $[W^V(CN)_8]^{3-}$ moiety (Figure 2). Moreover, THz-TDS measurements showed broad absorption peaks near 1 THz which were assigned to low frequency phonon modes. In addition, the title complex exhibits an antiferromagnetic ordering around 25 K due to antiferromagnetic couplings among spins of the $[W^V(CN)_8]^{3-}$ sites ($S = 1/2$).

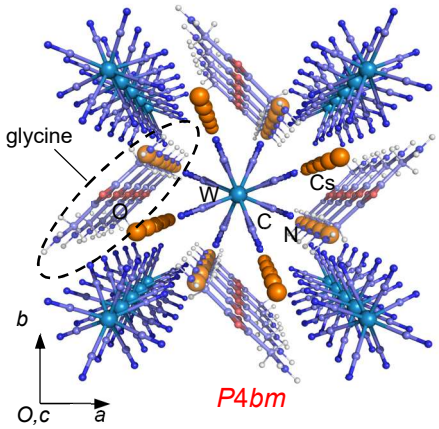


Figure 1 Crystal structure of $Cs_3[W(CN)_8]$(glycine) viewed from the *c*-axis.

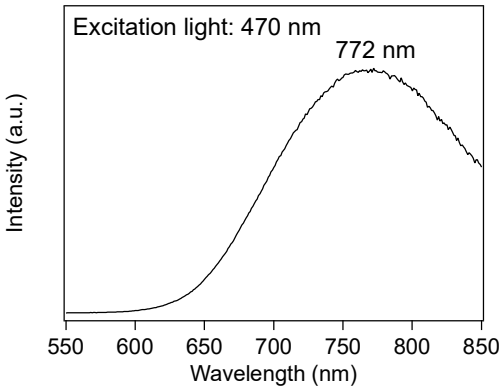


Figure 2 Emission spectra of $Cs_3[W(CN)_8]$(glycine) at 298 K.

1) S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Imoto, H. Tokoro, Y. Shibata, K. Okamoto, Y. Miyamoto, M. Komine, M. Yoshikiyo, and A. Namai, *Nature Chemistry*, **2020**, *12*, 338. 2) S. Chorazy, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, *Chem. Mater.*, 2014, *26*, 4072.

© The Chemical Society of Japan

多孔性コバルト錯体におけるガス選択性機能の可視化

(近畿大理工[1]・近畿大理工総研[2]) ○山田 航平[1]・黒田 孝義[1]・前川 雅彦[2]・杉本 邦久[1]

Visualization of gas selective function of porous coordination polymer consisted of cobalt and squaric acid ([1]*Fac. of Sci. and Eng.*, *Kindai* Univ. [2]*Res. Inst. for Sci. and Tech.*, *Kindai Univ.*) ○Kohei Yamada,[1] Takayoshi Kuroda-Sowa,[1] Masahiko Maekawa,[2] Kunihisa Sugimoto[1]

Membrane separation methods in the separation of gas mixtures have the advantage of low energy consumption compared to cryogenic separation methods, but low permeability and poor gas selectivity are challenges. Metal-organic frameworks, which have been actively studied in recent years, can construct porous structures with metal ions and organic compounds, and have been reported to have promising properties in the separation of gas mixtures. In this study, we focused on $[Co_3(C_4O_4)_2(OH)_2]\cdot 3H_2O$ (complex **1**) , which has gas selectivity for Xe and Kr, to visualize its function by directly observing the dynamic process of gas absorption. Complex **1** was synthesized by the method of Li *et al.*[1]. The dynamic process of gas absorption was visualized by in-situ PD-XRD experiments at BL13XU of SPring-8. In this presentation, we show the crystal structure during Xe and Kr gas absorption and discuss the correlation with gas selectivity.

Keywords : Cobalt Complex, Synchrotron Radiation, Porous Coordination Polymer, Metal Organic Frameworks

気体混合物の分離における膜分離法は、深冷分離法に比べてエネルギー消費量が少ない利点を有するが、透過度の低さ、ガス選択性の悪さが課題となっている。近年、盛んに研究されている金属有機構造体は、金属イオンと有機化合物により多孔性の構造を構築することができ、気体混合物の分離において有望な物性が報告されている。本研究では、この中でも Xe と Kr のガス選択性を有する 金属有機構造体$[Co_3(C_4O_4)_2(OH)_2]\cdot 3H_2O$（錯体 **1**）に注目し、ガス吸蔵の動的過程を直接観察することにより機能を可視化することを目的とした。錯体 **1** は、Li らの方法[1]を用いて合成を行った。ガス吸蔵の動的過程の可視化は、SPring-8 の BL13XU において、その場観察による放射光粉末回折 X 線回折実験により行った。錯体 **1** の脱水前後、Xe 及び Kr ガス吸蔵後の粉末 X 線回折実験の結果、ガス吸蔵前後の連続的な回折プロファイルは、いずれのガス種においても構造の変化を確認し、一次的な転移を生じていることがわかった（図１）。本発表では、Xe と Kr ガス吸蔵時の結晶構造を示し、ガス選択性との相関について報告する。

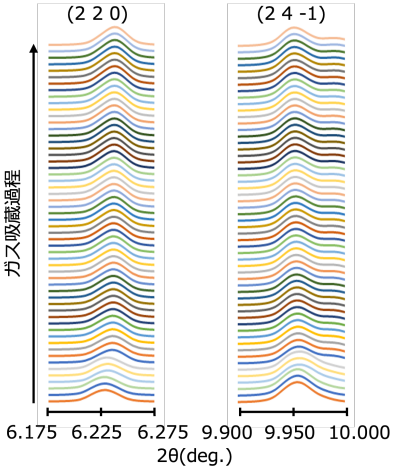


図１ 錯体 **1** における in-situ PD-XRD (Xe ガス吸蔵時)

[1] J. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, *141*, 9358−9364.

© The Chemical Society of Japan

かさ高い置換基を有するアニオン性ケイ素クラスターの性質

（京大化研）○伊地知　渉・水畑　吉行・時任　宣博

Properties of Anionic Silicon Clusters Having Bulky Substituents

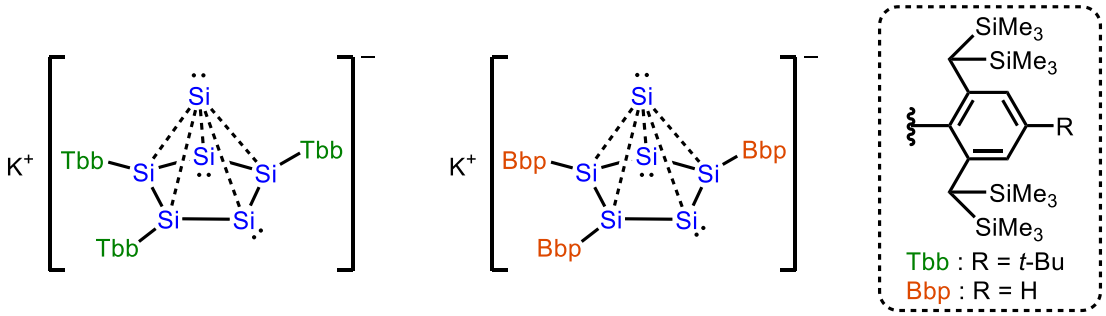
(*Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.*) ○Wataru Ijichi, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh

Unsaturated silicon clusters with unsubstituted (naked) silicon vertices and/or double bonds between silicon atoms are called "siliconoids". Several examples have recently been synthesized, and their characteristic structures and electronic states are attracting much interest. Recently, we have reported the syntheses and properties of novel Si_3, Si_5, Si_6, and Si_7 unsaturated silicon clusters, which were synthesized by the reductive debromination of pentabromodisilanes having a Tbb or Bbp substituent on one of the silicon atoms. Notably, the anionic Si_6 cluster having a pentagonal pyramidane skeleton was suggested to have three-dimensional aromaticity by theoretical calculations. Based on these results, we report here the reactivity of the Si_6 cluster towards Lewis bases, metal complexes, and electrophiles.

Keywords : Silicon; Anion; Cluster; Reduction

非置換（裸の）ケイ素頂点やケイ素間に二重結合を有する不飽和ケイ素クラスターは「シリコノイド」と呼ばれている [1]。近年いくつか合成例も報告されており、その特徴的な構造や電子状態について興味が持たれている。既に我々は、非常にかさ高い置換基である Tbb 基や Bbp 基を有するペンタブロモジシランの還元的脱ハロゲン化反応により Si_3、Si_5、Si_6、Si_7 骨格を基盤とした種々の不飽和ケイ素クラスターの合成が可能であることを明らかにしている [2]。特に五角錐型アニオン性ケイ素クラスターにおいてはX線構造解析の結果から 3 つの裸のケイ素頂点を有しており、また理論計算の結果から三次元芳香族性化合物としての性質を有していることが示唆されている。

これらの結果を踏まえ、合成した五角錐型アニオン性ケイ素クラスターの物性の解明を目的として、カルベン等のルイス塩基や金属錯体、求電子剤との反応性を検討した。本発表ではその詳細について報告する。



1) Heider, Y.; Scheschkewitz, D. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7104–7112.
2) 水畑吉行・尾松大和・時任宣博, 第 67 回有機金属化学討論会, O3-05, 2021 年 9 月 10 日. 伊地知渉・水畑吉行・時任宣博, 第 49 回有機典型元素化学討論会, OA-014, 2022 年 12 月 8 日.

© The Chemical Society of Japan

O_6, S_6 ヘテロ配位環境鉄混合原子価錯体に対する配位子伸長効果

（東理大院理）○谷合 亮祐・金友 拓哉・榎本 真哉
Ligand Extension Effect with O_6, S_6 Coordinating Condition in an Iron Mixed-valence Complex (*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Ryosuke Taniai, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

An iron mixed-valence complex (n-$C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$, in which dto is 1,2-dithiooxalato (Fig. 1a), exhibits charge transfer between Fe^{II} and Fe^{III} centers around 120 K with the change of spin states, and the behavior is called the charge-transfer phase transition (CTPT).[1] Although the effect of cation or metal ion substitution on CTPT behavior has been investigated,[2-4] the studies using the analogs of dto, in which has the *O*,*O*,*S*,*S*-coordination sites, are limited. Squaric acid (sq, Fig. 1b) exhibits proton transfer property in its bipyridine-sq salt and forms long-range magnetic ordering at low temperatures in iron-sq complexes.[5,6] In this study, we have attempted to synthesize a new iron mixed-valence complex using 1,2-dithiosquarato (dts, Fig. 1c) as a bridging ligand. Using dts as a ligand allows to develop a new magnetic network with a hetero-coordination condition. In this presentation, we will introduce the structural and physical properties of the synthesized complex.
Keywords : spin transition, iron mixed valence complex

架橋配位子に 1,2-ジチオシュウ酸 (dto, 図 1a) を用いた鉄混合原子価錯体(n-$C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$は、120 K 付近で Fe^{II}－Fe^{III} 間のスピン状態の変化を伴う電荷移動相転移 (CTPT) を示す[1]。これまでカチオンや金属イオン置換による CTPT 挙動への影響は調べられてきたが[2-4]、dto 以外の *O*,*S*-ヘテロ配位環境を与える配位子を用いた研究は限られる。四角酸はビピリジンとの塩がプロトン伝導性を示し、配位子として用いた鉄錯体では低温で長距離磁気秩序を形成する[5,6]。本研究では、四角酸 (図 1b) の 1,2 位を硫黄に置換した 1,2-ジチオ四角酸 (dts, 図 1c) を配位子とする新たな dts 架橋鉄混合原子価錯体の合成を試みる。dts を配位子に用いることで、ヘテロな配位環境による新たな磁気ネットワークの構築が期待出来る。発表では合成した錯体の構造と物性評価について報告する。

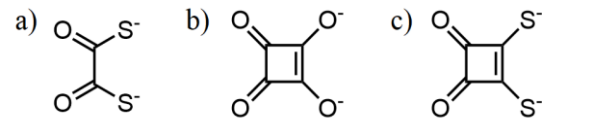


Figure 1. Chemical structures of the ligand.

1) Kojima, N. et al. *Solid State Commun.* **2001**, *120*, 165. 2) Itoi, M. et al. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2006**, *2006*, 1198. 3) Ida, H. et al. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8989. 4) Enomoto, M. et al. *Crystals* **2018**, *8*, 446. 5) Reetz, M. T. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 181. 6) Goswami, S. et al. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12064.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

水素キャリアへの応用を指向したゲルマニウム水素化物の鉄触媒による脱水素化カップリング反応開発

（東大院工[1]・東大生研[2]）○小林 由尚[1]・砂田 祐輔[1,2]

Development of dehydrogenative coupling reaction of germanium hydrides aiming to application as hydrogen storage system operated by iron catalyst ([1]*School of Engineering, and* [2]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Yoshinao Kobayashi[1], Yusuke Sunada[1,2]

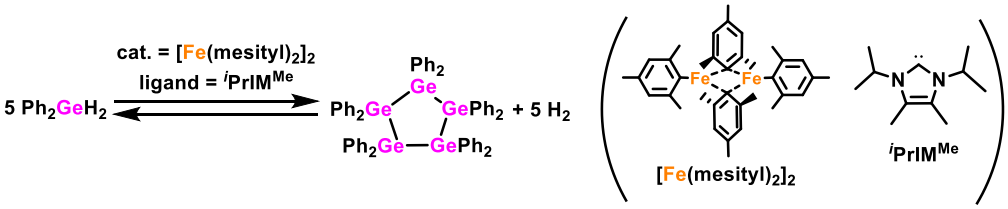
Hydrogen is considered as an environmentally benign energy source, thus development of an efficient hydrogen storage system is highly desired. Hydrogen storage materials, such as $NaBH_4$, have attracted much attention because they can store and transport hydrogen efficiently. However, these materials are generally required high energy and harsh reaction conditions to regenerate the parent hydrogen storage materials from the formed dehydrogenative products.

Among these circumstances, we focused on the application of group 14 hydrides as hydrogen storage materials. In this presentation, we wish to report that both hydrogen production via dehydrogenation from germanium hydrides as well as hydrogenation of the formed dehydrogenated product were achieved by certain iron catalyst. Namely, dehydrogenative coupling reaction of Ph_2GeH_2 proceeded in the presence of $[Fe(mesityl)_2]_2$ (mesityl = 2,4,6-trimethylphenyl) and $^{i}PrIM^{Me}$ ($^{i}PrIM^{Me}$ = 1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-2-ylidene) to afford $(Ph_2Ge)_5$ concomitant with the generation of H_2. As the reverse reaction, hydrogenation of $(Ph_2Ge)_5$ took place under the same catalytic system.

Keywords: Iron catalysts, germanium hydrides, Group 14 elements, Hydrogenation, Dehydrogenation

水素をエネルギー源とするシステムは、持続可能なクリーンな社会を実現しうるため、注目を集めている。水素社会の構築にあたって、$NaBH_4$ などの化合物は水素キャリアと呼ばれ、水素を効率的に貯蔵・運搬するための化合物として注目を集めている。一方で、これらの基質は、水素発生後に生じる脱水素化物から水素化物を再生する水素化反応に高いエネルギーを必要とする。

そこで本研究では、反応性の高い第 14 族水素化物の水素キャリアとしての応用に着目した。特に、ゲルマニウム水素化物を基質とすることで、脱水素化反応と逆反応である水素化反応を同一の鉄触媒によって達成した。すなわち、鉄前駆体として、$[Fe(mesityl)_2]_2$ (mesityl = 2,4,6-trimethylphenyl) を、補助配位子として $^{i}PrIM^{Me}$ ($^{i}PrIM^{Me}$ = 1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-2-ylidene) を用いることで、Ph_2GeH_2 の脱水素化カップリングと、脱水素化物への水素化反応が温和な条件で進行することを見いだした。



© The Chemical Society of Japan

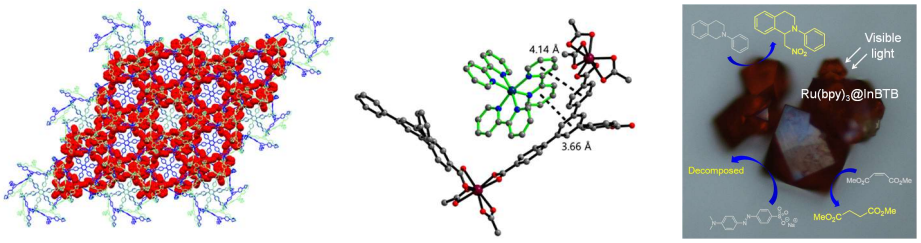
Highly Recyclable MOF-Based Photoredox Catalytic Systems Containing Ru(II) Polypyridyl Complexes

([1]*Department of Chemistry, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin 17035, Korea*)
○ Seong Huh,[1] Sukbin Yoon,[1] Jong-Seo Kim[1]

Keywords: Metal-Organic Frameworks; Ru Complexes; Photoredox Catalysis; Visible Light Catalysis; Luminescence

The chemical transformation of organic compounds by photoredox catalytic systems is an important research theme in modern chemical world. In this regard, we have been exploring the heterogenized photoredox catalytic systems with high stability for repeated use. A series of cationic Ru(II) polypyridyl photoredox catalysts were successfully immobilized into the large mesoscale channels of isostructural InBTB[1] or InTATB[2] metal-organic frameworks (MOFs, H_3BTB = 1,3,5-benzenetribenzoic acid, and H_3TATB = 4,4',4''-*s*-triazine-2,4,6-triyltribenzoic acid) to give RuL_3@InBTB and RuL_3@InTATB, respectively. The 3D frameworks of InBTB and InTATB are negatively charged and ammonium-based counter-cations are located near the In(III) ions. The $[RuL_3]^{2+}$ photoredox catalysts with a strong metal-ligand charge transfer (MLCT) under visible light irradiation are $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine), $[Ru(phen)_3]^{2+}$ (phen = 1,10-phenanthroline), and $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ (bpz = 2,2'-bipyrazine). Thus, this method was proven to be very effective for the immobilization of large $[RuL_3]^{2+}$ ions through a simple cation exchange.

The luminescence lifetimes of these RuL_3@InBTB and RuL_3@InTATB were compared with free $[RuL_3]^{2+}$ catalysts in the solid state. Interestingly, most of the captured $[RuL_3]^{2+}$ catalysts showed enhanced excited state lifetimes. Thus, several representative photoredox catalytic reactions such as the aza-Henry reaction, hydrogenation of dimethyl maleate, and decomposition of methyl orange were investigated by using RuL_3@InBTB and RuL_3@InTATB under visible light irradiation. The heterogenized catalytic systems exhibited good catalytic activities. Additionally, high recyclability of these heterogenized photoredox catalytic systems was demonstrated.[3]



1) E.-Y. Cho, J.-M. Gu, I.-H. Choi, W.-S. Kim, Y.-K. Hwang, S. Huh, S.-J. Kim, Y. Kim, *Cryst. Growth Des*. **2014**, *14*, 5026. 2) Y. Huang, Z. Lin, H. Fu, F. Wang, M. Shen, X. Wang, and R. Cao, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2647. 3) I.-H. Choi, S. Yoon, S. Huh, S.-J. Kim, Y. Kim, *Chem. Eur. J*. **2020**, *26*, 14580.

© The Chemical Society of Japan

四座配位子を有する Ru(II)錯体を電気化学触媒として用いた CO_2 還元反応

（東工大理[1]・広島大先進理[2]）○渡邊　裕春[1]・玉置　悠祐[1]・石谷　治[1,2]
Electrocatalytic CO_2 reduction using Ru(II) complexes with a tetradentate ligand ([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ○Hiroharu Watanabe,[1] Yusuke Tamaki,[1] Osamu Ishitani[1,2]

In recent years, electrochemical catalysts for CO_2 reduction using metal complexes have attracted attention as a solution to global warming and shortage of carbon resources. Our group previously reported that the Re(I) complex with a deprotonated triethanolamine (TEOA) captures CO_2 to be the carbonate ester complex and catalytically reduces low concentration CO_2[1]. However, CO_2 capturing process using Ru complexes has not been investigated in detail, yet. In this study, we synthesized three new Ru complexes with a tetradentate ligand and investigated formation of the carbonate ester complexes (**[Ru]-CO_2**) in the presence of TEOA and CO_2, and electrochemical reduction of CO_2. All **[Ru]-CO_2** were efficiently produced by insertion of CO_2 into the Ru-O bond. Electrocatalytic reduction of CO_2 proceeded in the presence of **[Ru]-CO_2**.

Keywords: CO_2 reduction catalyst, Ru complex, Tetradentate ligand, Electrochemical reduction

大気中の CO_2 濃度増加に伴う地球温暖化や炭素資源の枯渇を解決する方法として、金属錯体を電気化学触媒に用いた CO_2 の資源化が注目されている。当研究室では、脱プロトン化した TEOA の配位した Re(I)触媒が分子内に CO_2 を取り込み、炭酸エステル錯体を形成することで、低濃度の CO_2 を直接高効率で還元することを報告した[1]。一方、このような CO_2 捕集による炭酸エステル錯体生成は、CO_2 還元触媒として広く用いられている Ru 錯体については詳細に調べられていない。そこで、本研究では新規に四座配位子を有する Ru 錯体(Fig. 1)を 3 種合成し、それらを用いた炭酸エステル錯体**[Ru]-CO_2** の生成、および**[Ru]-CO_2** の電気化学的な CO_2 還元触媒反応について調べた。Ru(II)に四座配位子、CO および脱プロトン化した TEOA が配位した錯体は、CO_2 雰囲気下においてその Ru-O 結合間に効率よく CO_2 の挿入を受け、**[Ru]-CO_2** へほぼ定量的に変換された。**1-CO_2** の場合、CO_2 捕集反応の平衡定数は Re(I)錯体の約 10 倍であった。**[Ru]-CO_2** は電気化学的に CO_2 還元反応を触媒し、その生成物は、用いた錯体の構造に依存して変化した。

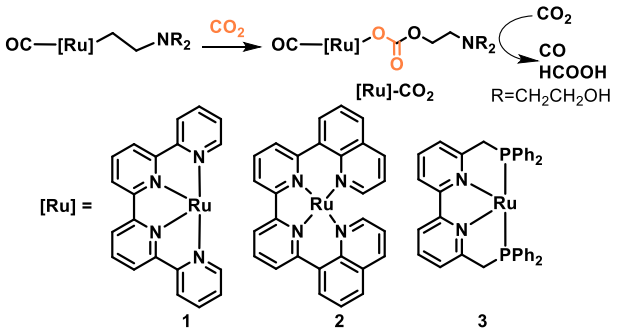


Fig. 1 [Ru]-CO_2 の生成と電気化学的な CO_2 還元触媒反応

1) H. Kumagai, T. Nishikawa, H. Koizumi, T. Yatsu, G. Sahara, Y. Yamazaki, Y. Tamaki, O. Ishitani, *Chem. Sci.,* **2019**, *10*, 1597-1606.

© The Chemical Society of Japan

アルコール共存下における Re(I)錯体による低濃度 CO_2 捕集と CO_2 還元電気化学触媒反応

(東工大理[1]・広島大先進理工[2]) ○宮路 雅彦[1]、玉置 悠祐[1]、石谷 治[1,2]
Development of CO_2 capture and electrocatalytic reduction systems using a Re(I) complex in the presence of alcohols ([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Masahiko Miyaji,[1] Yusuke Tamaki,[1] Osamu Ishitani[1,2]

Although most of reported CO_2 reduction catalysts use pure CO_2, low concentration of CO_2 in flue gas (3-13%) should be used without concentration for the practical application. We found that Re(I) complexes with deprotonated triethanolamine ligand can efficiently capture CO_2 from low concentration CO_2 and electrochemically reduced low concentration CO_2 to CO in a DMF-TEOA mixed solution.[1] We also reported that a similar reaction proceeded when Re(I) ethoxide complex was generated in ethanol solution (Figure 1).[2] Although water is usually contained in the flue gases (several-20%), effects of water to these reactions using the Re(I) complex as the CO_2 acceptor and catalyst have not yet been clear. In this study, we investigated this in ethanol solution. Electrolysis under 10% CO_2 catalytically and selectively produced CO even in the presence of large excess of water (10vol%).

Keywords: Re(I) Alkoxide Complex; Electrocatalyst; CO_2 Reduction; CO_2 Capture

これまで報告された CO_2 還元触媒の多くは純粋な CO_2 を基質として用いている。これを実用的な技術とするためには、実排ガス中に含まれる 3〜13%程度の希薄な CO_2 をエネルギーとコストのかかる濃縮過程を経ずに直接用いなければならない。我々は、DMF-トリエタノールアミン(TEOA)混合溶媒中において脱プロトン化した TEOA が配位した Re(I)錯体が低濃度の CO_2 を高効率に捕集し、捕集した CO_2 を電気化学的に CO へ直接還元できることを報告した[1]。また、エタノール溶液中で Re(I)エトキシド錯体を生成させた場合でも同様の反応が進行することを報告している (Figure 1)[2]。しかし、排ガスには数%〜20%の濃度の水蒸気が含まれている場合が多く、水が Re(I)錯体による CO_2 捕集・還元反応にどのような影響を及ぼすか明らかとなっていない。そこで本研究では、エタノール溶液中における CO_2 捕集・電気化学還元において、水が共存する場合の影響を詳細に検討した。水を共存させて 10% CO_2 雰囲気下で定電位電解を行った結果、10vol%の水が共存する場合でも CO が高選択的に得られ、水が共存する条件でも低濃度の CO_2 還元が進行することが明らかとなった。

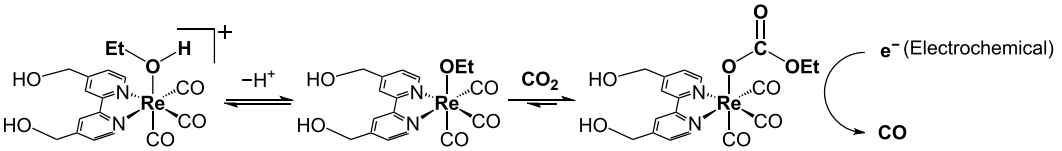


Figure 1. エタノール溶液中における Re(I)錯体の CO_2 捕集反応と電気化学還元

[1] H. Kumagai, O. Ishitani *et al.*, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1597.
[2] 宮路雅彦，玉置悠祐，石谷治，錯体化学会 第 72 回討論会，2022 年 9 月 26 日.

© The Chemical Society of Japan

γ-シクロデキストリンを有するイミダゾリウム塩を NHC 配位子前駆体として用いたロジウム触媒によるイサチンの不斉アリール化反応

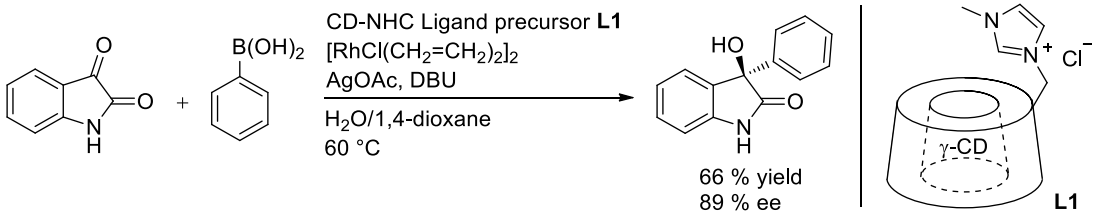
（関西大[1]・大阪歯科大[2]・大阪大[3]・東京大[4]）○野澤 匠陸[1]・津田 進[2]・上田 陵仁[3]・藤原 眞一[2]・岩崎 孝紀[4]・神戸 宜明[3]・西山 豊[1]

Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation of Isatins Using an Imidazolium Salt Bearing a γ-Cyclodextrin as a *N*-Heterocyclic Carbene Ligand Precursor ([1]*Kansai University*, [2]*Osaka Dental University*, [3]*Osaka University*, [4]*The University of Tokyo*) ○Narumichi Nozawa,[1] Susumu Tsuda,[2] Ryoji Ueda,[3] Shin-ichi Fujiwara,[2] Takanori Iwasaki,[4] Nobuaki Kambe,[3] Yutaka Nishiyama[1]

3-Aryl-3-hydroxy-2-oxindole skeleton is found in several drug candidates, and asymmetric arylation of *N*-substituted isatins has been developed to give corresponding enantioselective compounds.[1)] Although there are few reports of highly enantioselective arylation of NH isatins due to their low reactivity,[2)] the asymmetric arylation of NH isatins can be valuable for atom efficiency. In this work, we have investigated asymmetric arylation of NH isatins with arylboronic acids in the presence of cyclodextrin-*N*-heterocyclic carbene-rhodium (CD-NHC-Rh) catalysts prepared from chlorobis(ethylene)rhodium complex NH isatin reacted with phenylboronic acid under optimized condition to obtain the optically active 3-hydroxy-3-phenyl-2-oxindole in 66 % yield with 89 % ee.

Keywords : Cyclodextrin; N-Heterocyclic carbene; Isatin; Asymmetric Arylation

光学活性な 3-aryl-3-hydroxy-2-oxindole は医薬品候補の化合物に見られる構造であり、*N*-置換イサチン類の不斉アリール化反応が開発されてきた[1,2)]。一方、NH イサチン類は反応性の低さから、それ自体を基質に用いた高エナンチオ選択的なアリール化反応の報告例は少ないが[2)]、原子効率の観点から NH イサチン類の不斉アリール化反応は有用といえる。



本発表ではγ-シクロデキストリン(γ-CD)を有するイミダゾリウム塩(**L1**)とクロロビスエチレンロジウム錯体から CD-NHC-Rh 触媒を水系溶媒中で調製し、この CD-NHC-Rh 触媒存在下、アリールボロン酸を用いてイサチン類に対する不斉アリール化反応について検討した。その結果、最適条件下、フェニルボロン酸を用いた場合、光学活性な 3-hydroxy-3-phenyl-2-oxindole を収率 66 %、89 % ee で得た。

1) Shintani, R.; Inoue, M.; Hayashi, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3353-3356.

2) Gui, J.; Chen, G.; Cao, P.; Liao, J. *Tetrahedron*: *Asymmetry* **2012**, *23*, 554-563.

© The Chemical Society of Japan

Ru(III)アクア錯体を用いた種々の反応性に対する支持配位子の影響

（福島大院理工[1]・福島大[2]・立教大院理[3]・立教大[4]）○岩﨑 千紘[1]・菱沼 憲[2]・高瀬 つぎ子[2]・菅原 大地[3]・和田 亨[4]・大山 大[2]
Influence of supporting ligands in various reactivities using Ru(III) aqua complexes ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Fukushima University,* [2]*Fukushima University,* [3]*Graduate School of Science, Rikkyo University,* [4]*Rikkyo University*) ○Chihiro Iwasaki,[1] Ken Hishinuma,[2] Tsugiko Takase,[2] Daichi Sugawara,[3] Tohru Wada,[4] Dai Oyama[2]

Many Ru-based aqua complexes have been synthesized as catalysts for water oxidation. However, only a few researches for reactivities using Ru(III) aqua complexes as starting materials are known. In this study, we investigated some reactivities of Ru(III) aqua complexes containing intramolecular hydrogen bonds between aqua and supporting ligands. The absorption spectra of the synthesized Ru(III) aqua complexes drastically changed by the addition of hydroxide ions (NaOH or TBAOH). Additionally, we observed the generation of molecular oxygen from water catalyzed by the Ru(III) aqua complexes. Therefore, the present Ru^{III}-OH_2 species would be one of the intermediate in the catalytic water oxidation reaction.
Keywords : Ruthenium, Aqua Complex, Water Oxidation Reaction, Acid-base Reaction, Intramolecular Hydrogen Bond

これまでに，多くの Ru ベースの水の酸化触媒(WOCs)が開発されている．水の酸化反応における触媒サイクルの中間体として Ru^{III}-OH_2 種の存在が提案されているが[1], 不安定な Ru^{III}-OH_2 種を単離し，その反応性を検討した例は少ない．本研究では，分子内水素結合により安定化した Ru(III)アクア錯体(pip 錯体および ppda 錯体，**Fig.1**)[2]を用いて反応性を比較し，支持配位子の影響について検討した．

Ru(III)アクア錯体の溶液に塩基（水酸化物イオン）を添加したところ，吸収スペクトルが大きく変化した．塩基添加により配位アクア部位の脱プロトン反応が進行し，触媒サイクルの中間体である Ru^{III}-OH 種を形成していると考えられる．また，塩基添加から 3 時間経過後の ppda 錯体溶液に酸を添加したが，元のスペクトルを示さなかった．このことは，脱プロトン化による Ru^{III}-OH 種形成を経由して，さらに別の化学種へ変化したことを示唆しており，現在この化学種の単離を試みている．一方，Ce(IV)を酸化剤として本錯体を用いた水の酸化実験を行ったところ，両錯体ともに分子状酸素の発生が確認されたことから（TON：pip 錯体は 167, ppda 錯体は 44），Ru^{III}-OH_2 種は水の酸化における中間体である可能性が高い．したがって，本錯体系は WOC の反応プロセス追跡に適していると考えられる．

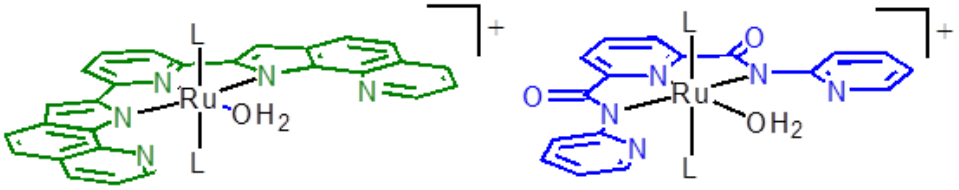


Fig.1 Ru(III)-OH_2 錯体の構造(左：pip 錯体，右：ppda 錯体，L = py, pic, or ^{t}Bupy)

[1] Kärkäs *et al*., *Inorg. Chem*. **2018**, 57, 10881.　[2] C.Iwasaki *et al*., [72th]JSCC, **2022**, 2PA-53

© The Chemical Society of Japan

ホスフィンアミジンキレート配位子を有するパラジウム錯体の合成とそれらを用いた有機分子の活性化

（静岡大院総）○藤本 達也・山本 優花・塚田 直史

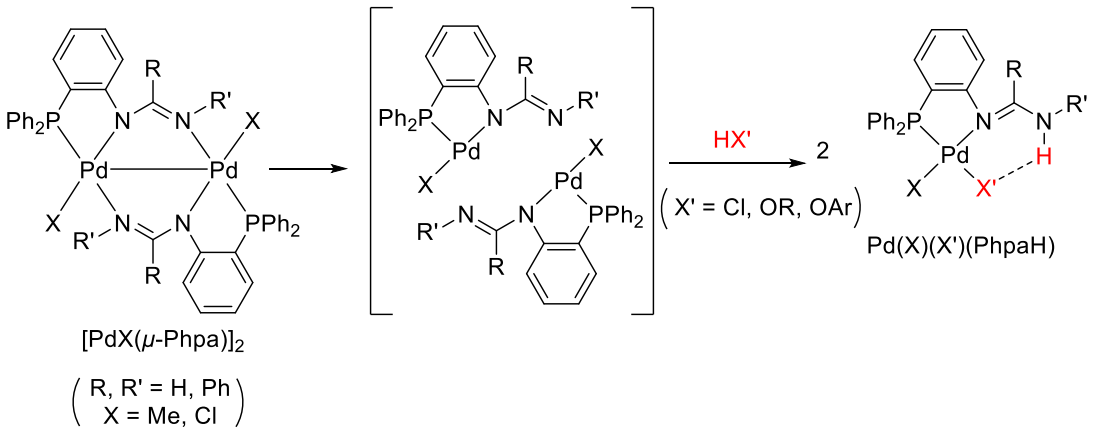
Synthesis of Palladium Complexes with Phosphine-Amidine Chelate Ligands and their application to Activation Reactions of Organic Molecules. (*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*) ○Tatsuya Fujimoto, Yuka Yamamoto, Naofumi Tsukada

The metal-ligand cooperative effect, in which both the metal and the ligand are involved in bond activation, has attracted much attention. Metal complexes with amidine ligands are expected to exhibit new catalytic activity due to the metal-ligand cooperative effect by changing the oxidation state of the central metal through tautomerization of the amidine. In this study, we investigated the synthesis and reactivity of new palladium complex catalysts with the amidine chelate ligand PhpaH.

Several palladium complexes $[PdX(\mu\text{-Phpa})]_2$ were synthesized from phosphine amidine chelate ligands PhpaH. Reaction of them with various Brønsted acids such as hydrochloric acid and acetic acid, phenol and alcohols, gave complexes Pd(X)(X′) (PhpaH) in which the oxygen-hydrogen bond is activated by palladium and the ligand.

金属と配位子の両方が結合活性化に関与する金属配位子協同効果が注目されている。アミジン配位子を持つ錯体は、アミジンの互変異性化により中心金属の酸化数が変化することで、金属配位子協同効果による新たな触媒活性を示すことが期待される。そこで本研究では、アミジンキレート配位子 PhpaH を有する新たなパラジウム錯体触媒の合成と反応性について研究を行った。

ホスフィンアミジンキレート配位子 PhpaH を用いてパラジウム錯体$[PdX(\mu\text{-Phpa})]_2$を合成することができた。また、それらと塩酸や酢酸といった様々なブレンステッド酸、フェノールやアルコールなどを反応させたところ、酸素水素結合がパラジウムと配位子により活性化された錯体 Pd(X)(X′)(PhpaH)が得られた。



© The Chemical Society of Japan

ピリジン誘導体の添加に基づく Co-NHC 錯体の水素生成触媒特性制御

（九大理化）○諏訪 靖拓・管 昌権・山内 幸正・酒井 健
Catalysis of Co-NHC Complexes in Electrochemical Hydrogen Evolution from Water in the Presence of Pyridine Derivatives (*Department of Chemistry, Kyushu University*)
○Yasuhiro Suwa, Masanori Kan, Kosei Yamauchi, Ken Sakai

We previously reported that a cobalt N-heterocyclic carbene complex (**Co-NHC3**) serves as a catalyst in photochemical hydrogen evolution from water. In this study, we have evaluated the electrocatalytic property of **Co-NHC3** in hydrogen evolution from water in the presence of pyridine derivatives, inspired by the related studies on cobaloxime derivatives by Reisner et al.[1] Interestingly, the catalytic current corresponding to H_2 evolution from water shifts to the positive potential domain by the presence of 4-Pyridine-Carboxylate ($\mathbf{L}^-$).
Keywords : Electrochemical Reaction; Hydrogen Evolution catalyst; Homogeneous catalysis

環境問題やエネルギー問題の解決が望まれる中、クリーンな次世代エネルギーとして水素が注目されており、高効率な水素生成分子触媒系構築の重要性が高まっている。当研究室では以前、N-ヘテロ環状カルベンコバルト錯体 **Co-NHC3** が光水素生成触媒機能を有することを明らかにした。他方、以前 Reisner らは、軸配位能を有するピリジン誘導体を添加することによりコバロキシム水素生成触媒の活性が制御できることを明らかにしている[1]。そこで、本研究では、**Co-NHC3** を触媒とする電気化学的水素生成反応に関して、ピリジン誘導体の添加に基づく触媒活性制御を試みた。

Ar 雰囲気下で **Co-NHC3** を含むリン酸緩衝溶液（pH 7, 0.4 M）のサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行ったところ、-0.2 V vs. SCE 付近において Co(III)/Co(II)に帰属される酸化還元波が観測された。さらに負側に電位を掃引したところ、-1.2 V vs. SCE 付近より水素生成に伴う触媒電流が観測された(図 1a)。その溶液にピリジン誘導体（sodium 4-pyridinecarboxylate; Na**L**）を 20 当量添加したところ、興味深いことに水素生成触媒電流の正電位シフトが観測された（図 1c)。これらの結果から、**Co-NHC3** の触媒サイクル中に電子吸引性カルボキシレート置換基を有する $\mathbf{L}^-$が配位し触媒活性が向上したと結論づけた。

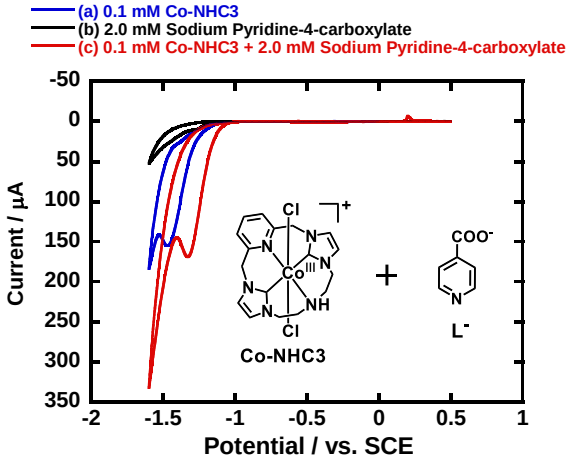


図 1．Co-NHC3 (0.1 mM)を含むリン酸緩衝溶液（pH 7, 0.4 M）の CV（WE: GC, CE: GC, RE: SCE, Scan rate: 100 mV/s）

1) D. W. Wakerly, E. Reisner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5739-5746

© The Chemical Society of Japan

Photocatalytic CO_2 Reduction to Formate Promoted by the Water-soluble Pentamethylcyclopentadienyl Rhodium Catalysts

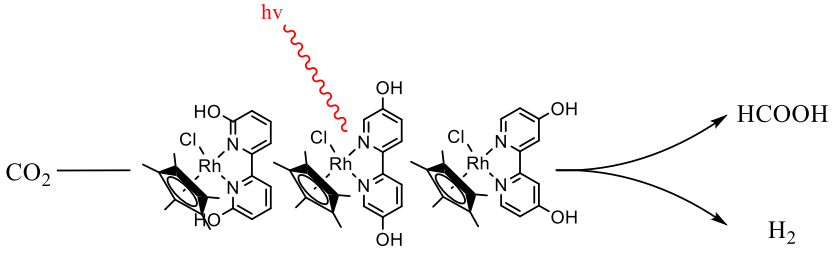
(*Department of Chemistry, Kyushu University*) ○Dongseb LEE, Yuto SAKAGUCHI, Kosei YAMAUCHI, Ken SAKAI

Keywords: Rhodium; cyclopentadienyl; water-soluble; bipyridine, Photocatalytic reaction; CO_2 reduction; Formic acid

Due to the increasing demands to stop global warming, substantial efforts have been made to remove atmospheric CO_2. Photocatalytic CO_2 reduction has attracted considerable attention as one of the promising ways to solve this problem. In particular, it is known that the rhodium complex ligated by pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) is one of the efficient catalysts to convert CO_2 into formic acid. Cp* is a strongly electron-donating ligand and increases electron density at the Rh center. Due to this effect, d^8-Rh(I)Cp* complex can be protonated to give the corresponding rhodium-hydride intermediates, which further promote the activation of CO_2 leading to the formate formation.[1]

The RhCp* complex with bpy (bipyridine) ligand was reported to promote the photocatalytic CO_2 reduction into formic acid at 40°C with high activity.[1] However, it is necessary to increase the selectivity of formic acid because the formate and hydrogen generations are often competitively promoted, leading to decrease the overall catalytic efficiency in CO_2 reduction. In this context, comprehension of the intermediate state during CO_2 reduction reaction is necessary to rationally control the selectivity.[2]

In this study, we focus on the water-soluble catalysts derived from the RhCp* family in order to promote the photocatalytic CO_2 reduction into formic acid under ambient conditions by introducing some hydrophilic ligand such as 4,4'-dihydroxy-2,2'-bpy, 5,5' -dihydroxy-2,2'-bpy and 6,6' -dihydroxy-2,2'-bpy. Moreover, we attempted to clarify the effect of substituents introduced to the bpy moiety in order to improve the selectivity and also to identify the mechanism of CO_2 reduction reaction. Firstly, **(1), (2),** and **(3)** RhCp* complexes have been synthesized by introducing the highly hydrophilic bpy ligands. The photocatalytic performance of these complexes together with our DFT results will be discussed in the poster presentation.



(1) **(2)** **(3)**

1) Y. Himeda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3927-3941.

2) T. K. Todorova, T. N. Huan, X. Wang, H. Agarwala, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6893-6903.

© The Chemical Society of Japan

白金ナノクラスター修飾電極の作製と水素生成触媒特性

（九大理化[1]）○池田 達紀[1]・山内 幸正[1]・小澤 弘宜[1]・酒井 健[1]

Preparation of the Electrodes Modified with Platinum Nanoclusters and their Catalytic Properties in Hydrogen Evolution Reaction

([1]*Department of Chemistry, Kyushu University*)
○Tatsunori Ikeda,[1] Kosei Yamauchi,[1] Hironobu Ozawa,[1] Ken Sakai[1]

Recently we reported that the Pt_n clusters can promote the multiple proton transfer steps without the need to transfer any electrons due to their high basicity based on the theoretical studies. In this study, several attempts have been conducted to prepare Pt_n clusters modified electrodes by an electrochemical deposition method to experimentally clarify the adsorption processes of proton to the platinum atom at the Pt_n clusters. The catalytic properties in hydrogen evolution reaction of these modified electrodes will be presented.

Keywords : Platinum cluster; Hydrogen production; Electrocatalyst

白金は水からの水素生成反応に対して最も高活性な触媒の代表例であり、ナノ粒子やナノクラスターを水素生成触媒として利用した研究が広く行われている。しかしながら、白金ナノ粒子やナノクラスターによる水素生成触媒反応を分子レベルで理解するための鍵となる白金原子に対するプロトンの吸脱着過程は依然として実験的にはほとんど明らかにされておらず、計算化学的手法によって様々な反応経路が提案されているのみである。一方我々は、様々な原子数の Pt_n クラスターに関する理論化学計算を行うことによって、Pt_n クラスターは非常に高い塩基性を示し、電子移動を伴わずに多段階のプロトン移動を促進できることを初めて明らかにした[1]。そこで本研究では、Pt_n クラスター表面の白金原子に対するプロトンの吸脱着過程を実験的に明らかにすることを目的として、Pt_n クラスターを担持した修飾電極の作製を試みた。

まず初めに、グラッシーカーボンを作用電極として用い、様々な濃度の K_2PtCl_4 水溶液中で CV 測定を行うことによって電極上での Pt_n クラスターの生成を試みた。電極電位を負電位側に掃引していくと-0.8 V vs. SCE 付近から非常に大きなカソード電流が観測され、水素ガスの生成も目視で確認されたことから、グラッシーカーボン表面に Pt_n クラスターが生成し、それによる水素生成触媒反応が進行したと考えられる。一方、FTO 基盤を用いた場合は、-1.0 V vs. SCE 付近から同様のカソード電流が観測されたことから、FTO 表面における Pt_n クラスターの生成にはより負の電位が必要であることが明らかとなった。講演では、作製した各種 Pt_n クラスター修飾電極の水素生成触媒特性、ならびに作製法の違いによって Pt_n クラスターのサイズや形状、触媒特性がどのように変化するかについても報告する予定である。

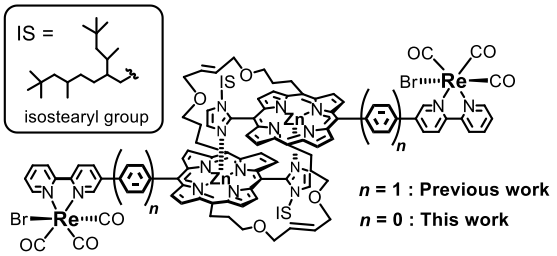
1) K. Kuge, K. Yamauchi, and K. Sakai, *Dalton Trans.* **2023**, published online, doi.org/10.1039/D2DT02645G.

© The Chemical Society of Japan

メソ位にビピリジンレニウム錯体を直接連結させたスペシャルペアモデルポルフィリンダイマーによる光化学的 CO_2 還元反応

（東理大院理）○廣江 亮太・倉持 悠輔・佐竹 彰治

Photochemical CO_2 reduction by a special-pair model porphyrin dimer directly linked to a bipyridine rhenium complex at the *meso*-position of the porphyrin. (*Grad. School of Sci., Tokyo Univ, of Sci.*) ○Ryota Hiroe, Yusuke Kuramochi, Akiharu Satake



In photosynthesis, chlorophyll dimers called special pairs induce the electron transfer using sunlight to produce stable charge-separated states. We recently succeeded in linking a special-pair porphyrin dimer, in which Zn(II) porphyrins with an imidazolyl group at the *meso*-position form a dimeric structure by complementary coordination of the Zn ion to the imidazolyl group, to a bipyridine Re(I) complex via a phenylene moiety. The supramolecular photocatalyst proceeded the CO_2 reduction to give CO.[1] In this study, we directly connect the porphyrin dimer and the Re complex to investigate the effect of the linker moiety on the photocatalytic activity of the CO_2 reduction. The Migita-Kosugi-Stille coupling reaction on a 2-bromopyridin-5-yl group at the *meso*-position of the Zn porphyrin gave the 2,2'-bipyridine-substituted Zn porphyrin. Purification was achieved by once demetallizing to the free-base porphyrin monomer. The subsequent introduction of Re and Zn gave the corresponding photocatalyst precursor. We further carry out the ring-closing metathesis reactions of the olefin moieties in the precursor and investigate the CO_2 reduction reaction.

Keywords : Photochemistry; Special pair; Porphyrin; Rhenium complex; CO_2 reduction

光合成において、スペシャルペア(SP)と呼ばれるクロロフィル二量体は太陽光をもとに安定な電荷分離状態を生成している。我々は、イミダゾリル基を有する Zn ポルフィリンが相補的な配位によって SP 類似のダイマー構造を形成することに注目し、これを光触媒反応の光増感剤として用いている。先行研究にて、ポルフィリンダイマーと CO_2 還元触媒である Re ビピリジン錯体をフェニレン架橋部位にて連結させた超分子触媒が光触媒的に CO_2 を還元して CO を与えることを報告している [1)]。本研究では、ダイマーと Re 錯体を直結させ、架橋基の有無が光触媒的 CO_2還元反応に与える影響を調査することを目的としている。メソ位に 2-bromopyridin-5-yl 基を有する亜鉛ポルフィリンを合成し、この部位へ右田-小杉-Stille カップリング反応を行い 2,2'-ビピリジン部位とした。精製はダイマー構造で行うことが困難だったため、ポルフィリン中心の亜鉛を脱金属してモノマーとしたのち行った。Re 錯体導入、ポルフィリン部位への Zn 導入により前駆体の合成に成功した。本発表では続くオレフィンメタセシス反応によるダイマー構造固定化および光触媒的 CO_2 還元触媒活性評価結果を報告する。

1) Y. Kuramochi, R. Sato, H. Sakuma, A. Satake, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9861–9879.

© The Chemical Society of Japan

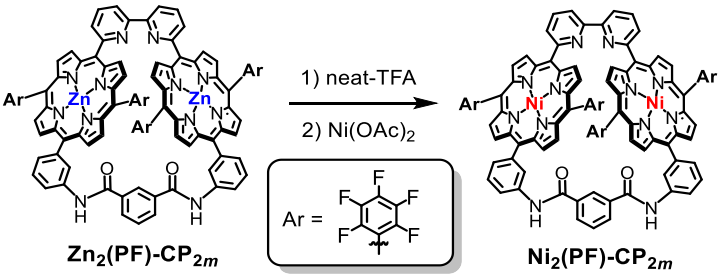
2,2'-ビピリジンとイソフタルアミドで架橋された環状 Ni ポルフィリン二量体による光化学的二酸化炭素還元反応

（東理大院理）○山﨑 悠太・倉持 悠輔・佐竹 彰治
Photochemical CO_2 reduction catalyzed by cyclic Ni porphyrin dimer connected via 2,2'-bipyridine and isophthalamide linkers (*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Yuta Yamazaki, Yusuke Kuramochi, Akiharu Satake

Fe porphyrins act as CO_2 reduction catalysts, whose activities are enhanced by the proximity of two Fe porphyrins.[1] We have synthesized a cyclic Zn porphyrin dimer bridged with 2,2'-bipyridine (bpy) and isophthalamide.[2] Metal complexes introduced into the bpy moiety have great potential to develop into various catalytic reactions. Herein, we change the substituents at the *meso*-positions of the porphyrins from mesityl to pentafluorophenyl groups, allowing the reductions at more positive potentials. In addition, we focused on Ni porphyrin, which has been hardly studied as the catalyst of CO_2 reduction. The cyclic Ni porphyrin was synthesized according to the previous report.[2] While the dimerization reaction using $Ni(cod)_2$/bpy proceeded as previously reported, the reactivity of the formation of the isophthalamide bridge became lower than previously reported. The electrochemical measurement of **Ni_2(PF)-CP_{2m}** showed a catalytic current under CO_2 atmosphere. Photoirradiation to a CO_2-saturated solution containing **Ni_2(PF)-CP_{2m}** in the presence of a photosensitizer, a sacrificial electron donor, and a proton source gave a catalytic amount of CO.

Keywords : Porphyrin; CO_2 reduction; Photochemistry; 2,2'-Bipyridine; Dimer

Fe ポルフィリンは優れた CO_2 還元触媒として知られており、2 つのポルフィリンを近接させることでポルフィリン単体よりも優れた触媒活性を示すことが報告されている[1]。我々は、2,2'-ビピリジン (bpy) とイソフタルアミドで架橋された環状 Zn ポルフィリン二量体の合成に成功しているが[2]、この構造は 2 つポルフィリンが近接しているだけでなく、bpy に金属錯体を導入することができるため多彩な触媒反応へと展開できる可能性を有している。本研究では、これまでポルフィリンのメソ位に置換基（Ar）として導入されていたメシチル基を新たに電気求引性基であるペンタフルオロフェニル基に変更し、より還元されやすい構造とした。また、これまで CO_2 還元反応触媒としての研究例が少ない Ni ポルフィリンに注目して研究を行った。合成は既報[2]に従って合成した。$Ni(cod)_2$/bpy を用いたポルフィリン二量化反応は既報と同様に進行した一方、イソフタルアミド架橋基の形成反応では、既報に比較して反応性が低下していた。合成した **Ni_2(PF)-CP_{2m}** は、電気化学測定において CO_2 還元反応によると考えられる触媒電流が観測され、光増感剤、犠牲還元剤、プロトン源存在下、CO_2 下で光照射を行ったところ CO の生成を確認した。



1) E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, Y. Naruta, *Chem. Commun*. **2015**, *51*, 16900–16903
2) M. Hashimoto, Y. Kuramochi, S. Ito, Y. Kinbara, A. Satake, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 3159–3172.

© The Chemical Society of Japan

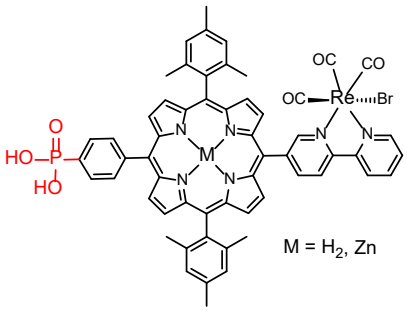
金属酸化物表面への吸着を志向したホスホン酸基を有するレニウム錯体連結ポルフィリンの合成

（東理大院理）○松本 直也・倉持 悠輔・佐竹 彰治

Synthesis of rhenium complex-linked porphyrin having phosphonic acid group for adsorption onto metal oxide surfaces (*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Naoya Matsumoto, Yusuke Kuramochi, Akiharu Satake

Artificial photosynthesis systems that use solar energy to extract electrons from water and reduce CO_2 into carbon resources have attracted attention because they can simultaneously solve environmental and fossil fuel-shortage problems. We have reported that the photocatalyst composed of a rhenium tricarbonyl complex and a highly visible light-absorbing porphyrin exhibits a high CO_2 reduction catalytic activity using a sacrificial electron donor.[1)] To construct a more practical system using water as an electron source, hybridization of the rhenium complex-linked porphyrin dyad with a water-oxidizable semiconductor is desired. In this report, we have prepared the dyad having a phosphonic acid as a linker moiety with semiconductors. A phosphonate di-*tert*-butyl ester-substituted benzaldehyde and 6-bromo-3-pyridinecarboxaldehyde was condensed using Lindsey method to give a porphyrin. Migita-Kosugi-Stille coupling reaction of the porphyrin followed by introduction of Re complex afforded the corresponding phosphonate ester porphyrin. Deprotection of the ester groups with trifluoroacetic acid gave the target phosphonic acid quantitatively.

Keywords : Porphyrin; CO_2 reduction; Photosensitizer; Artificial photosynthesis; Metal oxide



太陽光エネルギーを用いて水を電子源とし CO_2 を還元して高エネルギー物質へと変換できる技術は、環境・資源・エネルギー問題を同時に解決できることから注目を集めている。我々はレニウムトリカルボニル錯体に、極めて優れた可視光吸収能を持つポルフィリンを光増感部位として連結させた二元系光触媒が、犠牲還元剤の存在下で優れた CO_2 還元触媒活性を示すことを報告している [1)]。一方で水を電子源とする、より実用的な光反応系を構築する場合において水の酸化サイトとなる半導体光触媒等とのハイブリット化が必要不可欠となってくる。本研究では、半導体光触媒等に修飾可能なホスホン酸基を有するレニウム錯体連結ポルフィリンの合成を目的とした。ホスホン酸ジ *tert*-ブチルエステルを有するベンズアルデヒドと 6-ブロモ-3-ピリジンカルボキシアルデヒドを Lindsey 法にてポルフィリンとし、さらに右田-小杉-Stille カップリング反応、続く Re 錯体導入により前駆ホスホン酸エステル二元系触媒を合成することに成功した。ホスホン酸ジ *tert*-ブチルエステルはトリフルオロ酢酸中で脱保護でき、目的のホスホン酸置換二元系触媒を定量的に得ることができた。

1) Y. Kuramochi, Y. Fujisawa, A. Satake, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 705–709.

© The Chemical Society of Japan

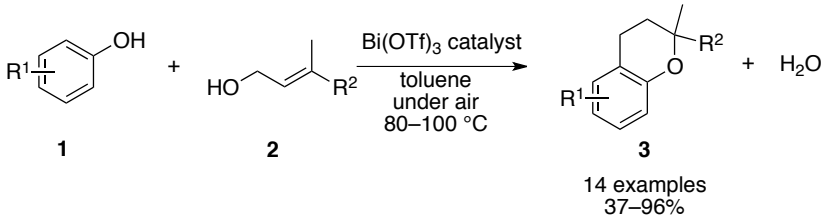
$Bi(OTf)_3$触媒によるフェノールとアリルアルコールを用いた環化反応

（山形大院理工）佐藤 秀哉・○皆川 真規
$Bi(OTf)_3$-catalyzed allylation/cyclization reactions of phenols with allyl alcohols (*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*) Syuya Sato, ○Maki Minakawa

Chroman scaffold are significant chemical structures due to their biological activities and pharmacological effects. The most commonly used strategy for the construction of the chroman framework is the acid-mediated intermolecular cyclization of phenols with 1,3-dienes by the Claisen rearrangement. The conventional methods usually require stoichiometric or substoichiometric amounts of acid promoters. Recently, we reported that $Bi(OTf)_3$-catalyzed intermolecular cyclization of naphthols with diols to give chroman derivatives.[1] This time, $Bi(OTf)_3$-catalyzed intermolecular cyclization of phenols with allyl alcohols was described. The reaction of phenol **1** (R^1=4-Me: 0.10 mmol) with allyl alcohols (R^2=4-Me: 0.15 mmol) in toluene (0.2 mL) at 80 °C for 1 hour gave the corresponding chroman **3** (R^1=R^2=Me) in 64% yield (Scheme). Under similar catalytic reaction conditions, various chroman derivatives (14 examples) were obtained in 37-96% yield.

Keywords : bismuth triflate; O-heterocycles; phenols; allyl alcohols; cyclization

クロマン骨格はその生体活性や薬理作用から有用な化学構造である。クロマン骨格構築法として最も用いられてきた手法は, フェノールと 1,3-ジエンの分子間環化反応(クライゼン転位)である。従来の方法では通常, 化学量論的または準化学量論的な酸促進剤を必要とする。最近, 我々はビスマストリフラート触媒を用いたナフトールとジオールの分子間環化反応によるクロマン誘導体合成を報告した.[1] 今回, ビスマストリフラート触媒を用いたフェノールとアリルアルコールの分子間環化反応を行った。具体的には, フェノール類 **1** (R^1= 4-Me: 0.10 mmol)とアリルアルコール **2** (R^2=4-Me: 0.15 mmol)を,トルエン(0.2 mL)中ビスマストリフラート 5.0 mol%存在下, 80 °C 1 時間で加熱攪拌したところ, 目的のクロマン誘導体 **3** (R^1=R^2=Me)を 64%収率で得た(Scheme)。同様の触媒反応条件下, 様々なクロマン誘導体(14 種類)を 37–96%の収率で得ることに成功した。



Scheme Reaction of phenols with allyl alcohols in the presence of $Bi(OTf)_3$ catalyst

1) Minakawa, M.; Sakurai, Y. *Synlett.* **2022**, *33*, 694.

© The Chemical Society of Japan

Cu 錯体光増感剤と Fe イオン混合触媒を用いた CO_2 還元光触媒反応におけるトリエタノールアミン濃度の依存性

（群馬大院理工）○松浦祐奈・黒須雅雄・竹田浩之・浅野素子

Dependence of Triethanolamine Concentration on CO_2 Reduction Photocatalysis Using Cu Complex Photosensitizers and Fe-ion Mixed Catalysts (*Grad. Sch. Sci. Tech, Gunma Univ.*) ○ Yuna Matsuura, Masao Kurosu, Hiroyuki Takeda, Motoko S. Asano

Dependence of the TEOA concentration on CO_2 reduction photocatalysis consisting of Fe(II) ion and a phenanthroline (phen) ligand was investigated in order to clarify the role of TEOA in this mixed catalyst. When the CH_3CN−TEOA ratio was reduced from 5:1 to 100:1 (v/v), CO production yield and selectivity were improved significantly in a photocatalytic CO_2 reduction using a Cu(I)−phen complex as a photosensitizer.

Keywords : CO_2 Reduction Photocatalyst; First Transition Metal Complex; Fe Catalyst; Cu Complex Photosensitizer

Fe(II)イオンとフェナントロリン(phen)配位子との混合触媒は、トリエタノールアミン(TEOA)共存下 CH_3CN 中において、CO_2 を CO へと還元する [1]。今回、本混合触媒における TEOA の役割を明確化させる目的で、CO_2 還元反応に対する TEOA 濃度依存性を調べた。光増感剤として Cu(I)−phen 錯体、Fe イオンとして $FeCl_2$･$4H_2O$、還元剤として BIH を用い、CH_3CN−TEOA 混合溶液での CO_2 還元光触媒反応を評価した(図 1)。今回 phen 配位子を加えなかったが、光照射により CO と H_2 が生成したことから、Cu 錯体光増感剤から一部脱離した phen 配位子が Fe との混合触媒を形成したと考えられる。5 時間光照射における CO 生成のターンオーバー数 (TON, Fe に対する生成物量)は、CH_3CN−TEOA (v/v) = 5:1 のとき 29 (選択率 S = 78%)であったのに対し、TEOA を減少 (100:1)させると 70 (S = 95%)とへと大幅に増加した。一方、Fe と当量の TEOA を添加した場合では 13 (S = 36%)、TEOA を除いた場合では 4 (S = 19%)となり、TEOA が極端に少ないと CO 生成量が大幅に減少した。このとき、興味深いことに CH_4 が生成した (TON ~ 10)。吸収スペクトル測定から、溶媒量の TEOA 共存下では、Fe イオンは TEOA と錯体形成し、phen 配位子とは錯体形成していないことがわかった。以上の結果は、混合触媒には適度に過剰量の TEOA が必須であり、この際 Fe イオンは TEOA により保護されていることがわかった。発表では、TEOA が有する–EtOH 基の数を減少させた際の影響についても報告する。

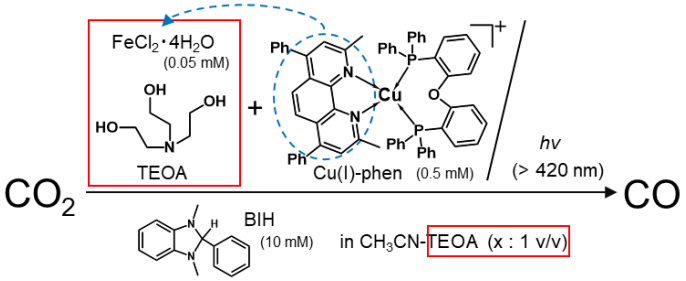


図 1. Fe イオン混合触媒を用いた CO_2 還元光触媒反応.

1) 竹田、入交、水谷、野澤、足立、小池、石谷、2018 年光化学討論会、2018 年、1P-039.

© The Chemical Society of Japan

ビピリジン誘導体と Fe イオンとの混合触媒を用いた CO_2 還元光触媒反応 —配位立体障害としてのメチル基の影響—

（群馬大院理工）○黒須雅雄・門司泰征・竹田浩之・浅野素子

Photocatalytic CO_2 Reduction Using Mixed Catalyst of Bipyridine Derivatives and Fe ion – Effect of Methyl Groups as a Steric Hinderance for Metal Coordination–

([1]*Graduate School of Science and Technology, Gunma Univ.*) ○Masao Kurosu, Taisei Monji, Hiroyuki Takeda, Motoko S. Asano

A mixed catalyst of Fe ions and aromatic ligands proceeds photocatalytic CO_2 reduction under visible-light irradiation. In this case, it is effective to suppress coordinating ability of the aromatic ligands to the Fe ions for the CO_2 reduction. In this study, we investigated the effect of introduction of methyl groups into direction to the Fe coordination of the bipyridine derivatives as an aromatic ligand. It was found that photocatalytic CO_2 reduction proceeded without the methyl groups when a bipyridine derivative was applied as an aromatic ligand.

Keyword: CO_2 reduction; Fe ion; Bipyridine; First Transition Metal Complexes; Photocatalyst

Fe イオンとフェナントロリン系配位子(phen)とを CH_3CN–TEOA 混合溶液中で共存させることにより CO_2 還元触媒として機能することが報告されている [1]。この際、金属配位方向に立体障害としてメチル(Me)基を導入することで CO_2 還元光触媒反応が進行する。一方、同様の立体障害を有したビピリジン系配位子(R_2dmb, 図 1)を用いた場合にも、R として電子求引性基を導入することにより、混合触媒の配位子として作用することを見出した [2]。今回、Me 基による立体障害の効果を検証するため、Me 基を有さない R_2bpy を混合触媒の配位子として CO_2 還元光触媒反応を行った。Cu(I)錯体光増感剤、および還元剤 BIH 共存下における光触媒反応により CO の生成が確認された(図 1)。5 時間の可視光照射により TON (Fe イオン量を基準としたターンオーバー数)は、39 となった。R_2dmb を用いた場合(TON = 45)と同等の CO が生成したことから、Me 基による立体障害の効果は phen の場合に比べて小さいことがわかった。この結果は、光触媒反応中、phen では Me 基導入により Fe イオンとの錯体形成を適度に抑制させる必要があったのに対し、bpy 系配位子ではピリジン環間のねじれにより、Fe イオンとの配位能を十分に抑制できたことを示唆している。

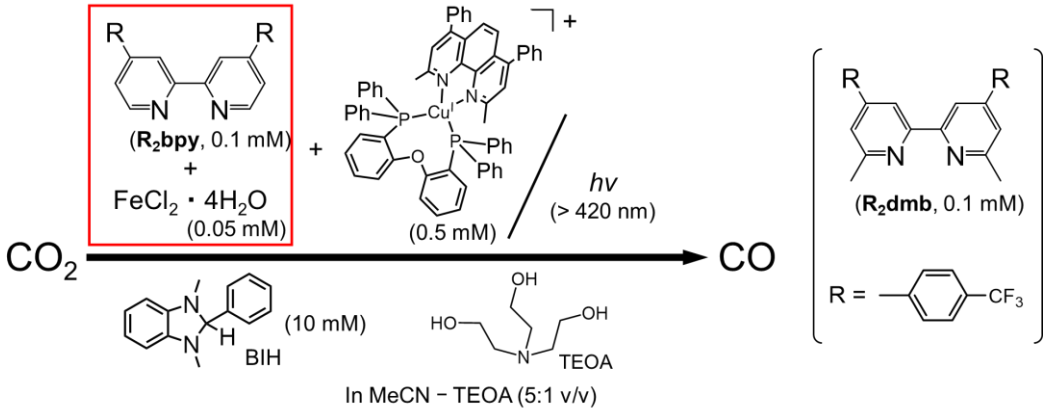


図 1. Fe イオンとビピリジン系配位子の混合触媒を用いた光触媒反応.

1) 竹田、入交、水谷、野澤、足立、小池、石谷、2018 年光化学討論会、2018 年、1P-039.
2) 黒須、竹田、浅野、日本化学会 第 102 春季年会、2022 年、P1-2vn-23.

© The Chemical Society of Japan

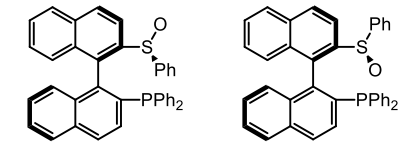
(*R*,*S*$_S$)-Sulfoxide-MOP 配位子を用いるアリールボロン酸の β,γ-不飽和-α-ケトアミドへの高位置及びエナンチオ選択的ロジウム触媒 1,4-付加反応

(新潟大工[1]・新潟大院自然[2]) 星 隆[1]・○柴田 江里子[2]・上山 雄太郎[2]・稲葉 秋名[1]・鈴木 敏夫[1]

Highly Regio- and Enantioselective Rhodium-catalyzed 1,4-Addition of Arylboronic Acids to β,γ-Unsaturated-α-ketoamides using (*R*,*S*$_S$)-Sulfoxide-MOP Ligand ([1]*Faculty of Engineering, Niigata University*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Niigata University*) Takashi Hoshi,[1] ○ Eriko Shibata,[2] Yutaro Ueyama,[2] Akina Inaba[1], Toshio Suzuki[1]

Optically active γ-diaryl-α-ketocarboxylic acid derivatives have proven to be beneficial precursors for γ-diarylcarbonyl structures, which are included as key motifs in many biologically active compounds. We report herein a development of a rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition of arylboronic acids to β,γ-unsaturated-α-ketoamides using **L1** which provides corresponding γ-diatyl-α-ketoamides in high yields and with good regio- and enantioselectivities.

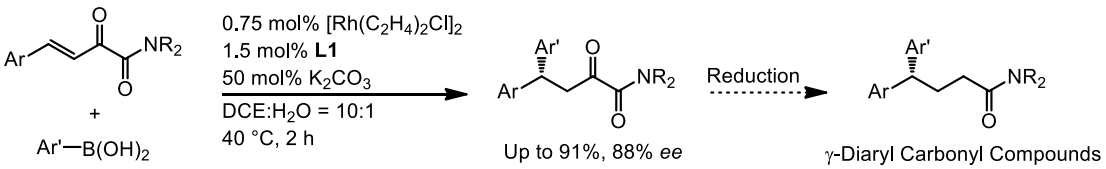
Keywords : Rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition; Sulfoxide-MOP ligand; β,γ-unsaturated-α-ketoamide; γ-diaryl-α-ketoamide; arylboronic acid



(*R*,*S*$_S$)-Sulfoxide-MOP **L1**　　(*R*,*R*$_S$)-Sulfoxide-MOP **L2**

光学活性 γ-ジアリールカルボニル化合物は生理活性化合物の重要な部分構造であり、γ-ジアリール-α-ケトカルボン酸誘導体はその有用な前駆体である。一方当研究室では、ビナフチルの軸不斉とスルホキシドの点不斉により一対のジアステレオマーが存在する Sulfoxide-MOP 配位子 **L1** および **L2** を用いた触媒的不斉合成反応の開発を行ってきた。その興味深い知見の一つとして、**L1** がアリールボロン酸の α,β-不飽和ケトン及びエステルへのロジウム触媒不斉 1,4-付加反応を高収率かつ高エナンチオ選択的に進行させることを見出している。[1] そこで今回、**L1** を用いてアリールボロン酸と β,γ-不飽和-α-ケトアミドとの 1,4-付加反応を検討したところ、対応する γ-ジアリール-α-ケトアミドが高収率かつ高エナンチオ選択的に得られることを明らかにした（Scheme 1）。一方で **L2** を用いると 1,2-付加反応が優先した。

Scheme 1. Highly Enantioselective Rhodium-Catalyzed 1,4-Addition of Arylboronic Acid to β,γ-Unsaturated-α-ketoamides with **L1**



Ar = *p*-Tolyl, *p*-Anisyl, 2-Nphthyl, *p*-BrC_6H_4
NR_2= NH*t*-Bu, NHCy, NH(3,5-*i*-pr$_2$$C_6H_4$), NH(1-Ad), Morpholino
Ar' = *p*-Anisyl, *p*-Tolyl

1. Hoshi, T. *et al. Chem.Lett.* **2018**, *47*, 800.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

新規多座配位子を用いる異種複核錯体触媒の合成と位置選択的 C-H ホウ素化反応の試み

（上智大理工）○遊馬 深由希・鈴木 美音・角田 奈央・三好 美優・鈴木 教之

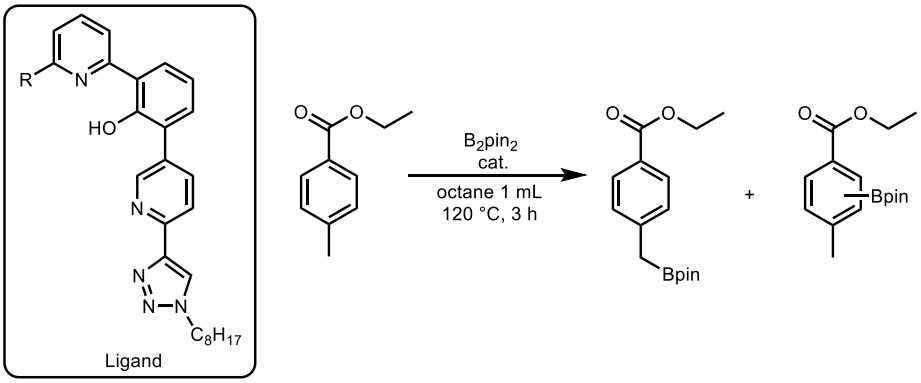
Synthesis of novel multidentate ligands and their heterobimetallic complex catalysts towards site-selective C-H borylation (*Faculty of Science and Technology, Sophia University*,) ○ Miyuki Asoma, Mio Suzuki, Nao Tsunoda, Miyu Miyoshi, Noriyuki Suzuki

Keywords : Multidentate Ligand; C-H Borylation; Bimetallic Complex;

Catalytic site-selective C-H functionalization prompted by a directing group have significantly developed. Recently many examples of catalytic reactions directed by ligands were reported. In this study, we prepared novel multidentate ligands that have N- and O-coordinating moieties and their heterobimetallic complexes. We utilized these complexes for catalytic C-H borylation reactions of aromatic rings and benzylic positions. Borylation of ethyl benzoate in the presence of the heterobimetallic complex (10 mol%) in ocatne showed poor selectivity in *m*- and *p*-borylation. On the other hand, ethyl *p*-toluate afforded a 4-borylmethylbenzoate as a major product with high selectivity.

配向性基を利用した位置選択的な触媒的 C-H 官能基化反応は著しい発展をとげている。最近では配位子に配向基の機能を付与した触媒反応も数多く報告されている。本研究では、窒素原子と酸素原子を配位部位に持つ新規多座配位子と、それを用いた異種複核錯体触媒を合成した。これらを用いて芳香環及びベンジル位の C-H ホウ素化反応を試み、触媒の構造が位置選択性に及ぼす影響について検討した。

合成した 10 mol%の異種複核錯体触媒を用いて、オクタン溶媒中で安息香酸エチルのホウ素化反応を試みたが、*meta* 位と *para* 位の選択性にあまり差が見られなかった。一方、安息香酸エチルの *para* 位にメチル基がある *p*-トルイル酸エチルを基質としてホウ素化反応を行った結果、86%の選択性で目的のメチル基がホウ素化された化合物が得られた。



© The Chemical Society of Japan

ITO 電極上へのアルミニウム含有メソポーラスシリカ薄膜の形成と Ru 酸素発生触媒の固定化

（神奈川大工 [1]）○原田 駿平 [1]・山田 綾乃 [1]・中野 成美 [1]・岡村 将也 [1]・引地 史郎 [1]
Development of Mesoporous Aluminosilicate Thin Films on ITO Electrode and Immobilization of a Ru-water oxidation catalyst. ([1]*Graduate School of Engineering, Kanagawa University*) Shunpei Harada[1], Ayano Yamada[1], Narumi Nakano[1], Masaya Okamura[1], Shiro Hikichi[1]

This study reports the preparation of a cation-exchangeable mesoporous aluminosilicate thin film on an ITO electrode to immobilize a Ru complex catalyzing oxygen evolution reaction by water oxidation. The aluminosilicate thin films were deposited on ITO electrodes by the Stöber method, and vertically oriented meso-channels were confirmed by Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Cyclic voltammograms of the Ru-immobilized electrocatalyst in an aqueous solution showed a catalytic current attributed to oxygen evolution.
Keywords : Mesoporous silica; Oxygen evolution; ITO electrode

機能性金属錯体を電極上に修飾した分子デバイスでは、固定化する金属錯体の配列やその周辺環境の制御が極めて重要である。そのような固定場として、電極上に規則的に配向した垂直メソチャネル構造を持つシリカ薄膜[1)]の利用が考えられる。しかし、これまでメソポーラスシリカ薄膜に金属錯体を固定化し電極触媒に応用した例はない。そこで本研究では、シリカ骨格の Si^{4+}イオンの一部を Al^{3+} イオンに置換することにより発現するカチオン交換能を利用し、ITO 電極上に形成させたアルミノシリケート（Al-SiO_2）薄膜に酸素発生触媒機能を持つ$[Ru(trpy)(bpy)(OH_2)]^{2+}$ (trpy = 2,2':6':2"-terpyridine , bpy = 2, 2'- bipyridine) 錯体を固定化し、電気化学的な機能評価を行った。

ITO 電極上の Al-SiO_2 薄膜は、既報[1,2)]に改良を加え、エタノール/アンモニア水溶液中に $Al(NO_3)_3$ などの Al 源を加え、界面活性剤をテンプレートしたシリカ前駆体の自己組織化 (Stöber 法) によって合成した。得られた電極は走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し垂直配向したメソチャネル構造を確認した。ここに Ru 錯体を固定化した固定化電極触媒を用いてリン酸緩衝溶液中（pH = 7.0）でサイクリックボルタンメトリーを測定した（Figure 1）。その結果、ブランクよりも大きい不可逆的な電流値の増加が観測され、酸素発生に帰属される触媒電流であると考えられる。

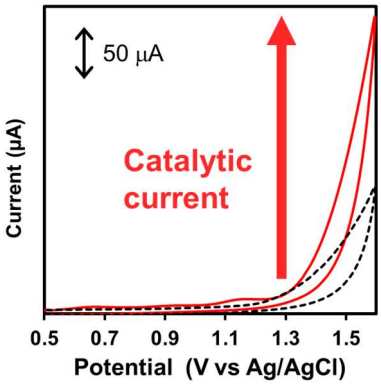


Figure 1. Cyclic voltammograms of the Ru-modified electrode (red line) and the bare ITO electrode (dashed line) in phosphate buffer (pH = 7.0).

1) Z. Teng, *et al, Angew. Chemie Int. Ed.* **2012,** *51*, 2173-2177.
2) K-C Kao, *et al, J. Am. Chem. Soc.* **2015,** *137*, 3779-3782.

© The Chemical Society of Japan

四座のシッフ塩基を配位子とするイットリウム(III)単核錯体の溶液中の発光特性

(千葉工大) ○武田 直樹・伊藤 晋平・菅谷知明・槌本 昌信
Luminescence Properties of Mononuclear Yttrium(III) Complexes with Tetradentate Schiff Base Ligands in Solution (*Chiba Institute of Technology*) ○Naoki Takeda, Shuhei Itoh, Tomoaki Sugaya, Masanobu Tsuchimoto

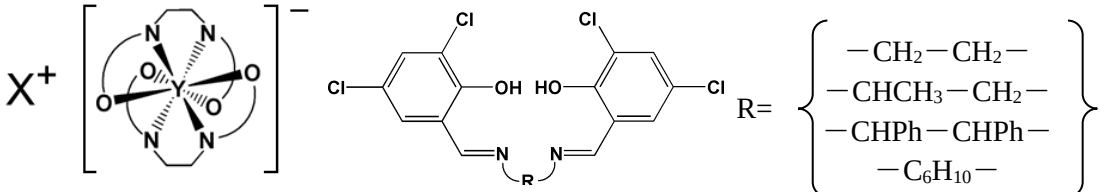
Mononuclear yttrium(III) complexes with tetradentate Schiff base ligands X[Y(L)$_2$] (X: counter cation, L: Schiff base ligand) have an eight-coordinate mononuclear structure with two Schiff base ligands. These mononuclear yttrium(III) complexes show ligand centered emission by excitation with UV light. Recently, we found that these mononuclear yttrium(III) complexes show different emission colors in crystals depending on the intramolecular π-π stacking interactions between the phenyl groups in the molecules: the yttrium(III) complexes with no π-π stacking interaction showed blue luminescence (λ_{max}=445 nm), but the complexes with π-π stacking interactions showed from blue green (λ_{max}=472 nm) to yellow green (λ_{max}=524 nm) luminescence with excitation at 365 nm.[1)]

In this study, we report on the luminescence properties and structures of several mononuclear Schiff base-yttrium(III) complexes in organic solvents.

Keywords: Yttrium complex; Photoluminescence; Schiff Base; Emission Spectra in Solution

四座のシッフ塩基を配位子とするイットリウム(III)単核錯体 X[Y(L)$_2$](X : 対イオン, L : シッフ塩基配位子)は、シッフ塩基配位子が 2 つ配位した 8 配位の単核構造をとる。これらのイットリウム(III)単核錯体は紫外線を照射すると、溶液中や結晶中で配位子内の遷移に由来する発光を示す。近年、これらのイットリウム(III)単核錯体は、結晶中でフェニル基間の分子内 π-π スタッキング相互作用によって異なる発光色を示すことが明らかになった。すなわち、365 nm の紫外線を照射するとフェニル基が離れた構造の錯体は青色発光(λ_{max}=445 nm)を示すが、フェニル基が近接した構造の錯体は発光波長が長波長側にシフトして青緑色(λ_{max}=472 nm)から黄緑色(λ_{max}=524 nm)の発光を示す。[1)]

本研究では、いくつかのシッフ塩基ーイットリウム(III)単核錯体について溶液中の発光特性とその構造について報告する。



X[Y(L)$_2$]
X= Et_4N, Pr_4N

H_2L

1) M. Tsuchimoto, N. Takeda, S. Itoh, T. Sugaya, M. Watanabe, The 72nd Conference of Japan Society of Coordination Chemistry (2022)

© The Chemical Society of Japan

エチルテトラメチルシクロペンジエニル配位子を有するイリジウムジチオナイト錯体の結晶相反応

（近畿大院総理工 [1]）○Li Yucheng[1]・中井　英隆 [1]

Crystalline-State Reaction of an Iridium Dithionite Complex with Ethyltetramethylcyclopentadienyl Ligands ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Kindai university*) ○Yucheng Li,[1] Hidetaka Nakai[1]

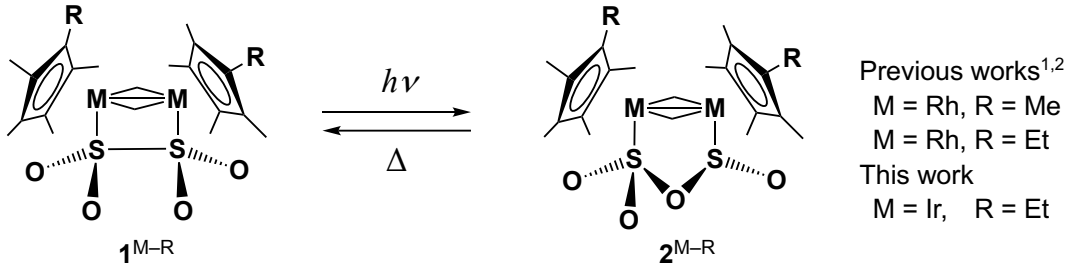
In our contributions to explore functions of metal dinuclear complexes with oxysulfur ligands, we have successfully found that a photo-responsive rhodium dithionite complex [$(Cp^{R}M)_2(\mu\text{-}CH_2)_2(\mu\text{-}O_2SSO_2)$] (**1**$^{M–R}$, M = Rh, R = Me) with pentametylcyclopentadienyl ligands (Cp^{Me} = η^5-C_5Me_5) exhibits 100% reversible isomerization in the crystalline state.[1] The reversible isomerization reactions are based on photoreaction and thermal back reaction of the dithionite ligand (μ-O_2SSO_2) (Figure). Clarifying the roles of metal ions and Cp^{Me} ligands in dithionite complexes is our current interest. For instance, crystals of **1**$^{Rh–Et}$ with ethyltetramethylcyclopentadienyl ligands (Cp^{Et} = η^5-C_5Me_4Et) gradually collapse as the reaction proceeds.[2]

Herein, we report crystalline-state reaction of an iridium dithionite complex [$(Cp^{Et}Ir)_2(\mu\text{-}CH_2)_2(\mu\text{-}O_2SSO_2)$] (**1**$^{Ir–Et}$) with Cp^{Et}.

Keywords : Crystalline-State Reaction; Iridium Dithionite Complex

我々は、硫黄酸化物配位子を有する金属二核錯体の機能を探索する中で、ペンタメチルシクロペンジエニル配位子(Cp^{Me} = $\eta^5C_5Me_5$)を有する光応答性のロジウムジチオナイト錯体[$(Cp^{R}M)_2(\mu\text{-}CH_2)_2(\mu\text{-}O_2SSO_2)$] (**1**$^{M–R}$, M = Rh, R = Me)が、結晶状態で 100%可逆な異性化反応を示すことを発見した [1)]。異性化反応は、ジチオナイト配位子(μ-O_2SSO_2)の光反応および熱戻り反応に基づくものである（図）。最近は、ジチオナイト錯体における金属イオンや Cp^{Me} 配位子の役割の解明に取り組んでいる。例えば、エチルテトラメチルシクロペンタジエニル配位子(Cp^{Et} = $\eta^5C_5Me_4Et$)を有するロジウムジチオナイト錯体 **1**$^{Rh–Et}$ の結晶は、反応の進行に伴って徐々に崩壊する [2)]。

本発表では、Cp^{Et} 配位子を有するイリジウムジチオナイト錯体[$(Cp^{Et}Ir)_2(\mu\text{-}CH_2)_2(\mu\text{-}O_2SSO_2)$] (**1**$^{Ir–Et}$)の結晶相反応について報告する。



1) H. Nakai, T. Nonaka, Y. Miyano, M. Mizuno, Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Koga, T. Nishioka, M. Irie, K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 17836.
2) H. Nakai, S. Uemura, Y. Miyano, M. Mizuno, M. Irie, K. Isobe, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2177.

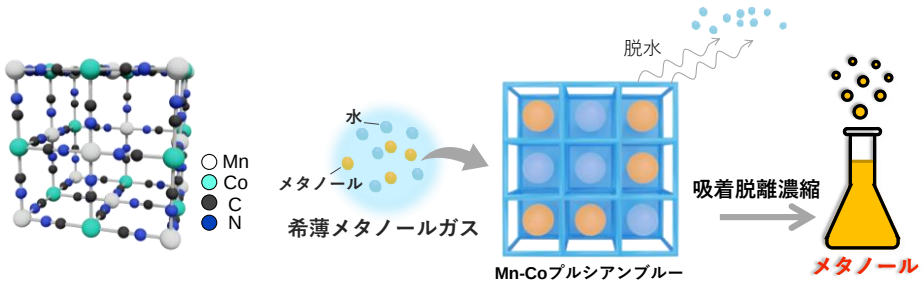
© The Chemical Society of Japan

プルシアンブルー類似体による希薄なメタノールガスからのメタノール資源化

（産総研）○首藤 雄大・沼野 節子・川本 徹・髙橋 顕
The Purification of Methanol using Prussian blue analogues capturing trace methanol gas (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Yuta Shudo, Setsuko Numano, Tohru Kawamoto, Akira Takahashi

Conventional methanol recovery processes are highly energy-intensive; processes using selective adsorbents that consume low energy are preferable. However, conventional adsorbents have low methanol selectivity under humid conditions. This study develops a selective methanol adsorbent, manganese hexacyanocobaltate (MnHCC), a Prussian blue analogue, that enables the efficient removal and reuse of methanol. MnHCC adsorbs 4.8 mmol-methanol/g-adsorbent at 25 degrees in a humid gas containing 5000 ppmv of methanol, which is five times higher than the adsorption capacity of activated carbon (0.86 mmol/g). Although MnHCC exhibits the simultaneous adsorption of methanol and water, it has a higher adsorption enthalpy for methanol than that for water. Thus, pure methanol (95%) was recovered via thermal desorption after dehydration.
Keywords : Adsorption; Methanol; Prussian blue; Porous materials.

本研究では水蒸気を含むガスからメタノールを選択的に濃縮できる吸着材を開発した。メタノールはプラスチックの原料や溶剤としても化学工場で広く利用されている一方で、PM2.5 などの大気汚染の原因物質でもある。そのため、既存のプロセスではメタノールは大気放出される前にエネルギーを余分に加えて燃焼無害化処理している。これはメタノールを吸着材で回収すると水蒸気も同時に吸着し、メタノールを資源化できないためである。そこで本研究ではメタノールを選択的に脱離させる Mn-Co プルシアンブルー類似体を開発することで希薄なメタノールガスから 95wt%の高濃度なメタノール液を回収することに成功した。このとき吸着からメタノール液までに濃縮するプロセスに必要なエネルギーを計算したところ、既存のメタノール製造プロセスよりも低いエネルギーでメタノールを資源化できることが明らかとなった。



図：Mn-Co プルシアンブルーの構造とメタノール濃縮プロセス

1) Trace Alcohol Adsorption by Metal Hexacyanocobaltate Nanoparticles and the Adsorption Mechanism. M. Asai, A. Takahashi, Y. Jing, M. Ishizaki, M. Kurihara, T. Kawamoto , *J. Phys. Chem. C,* **2018**, *122*, 11918-11925.

© The Chemical Society of Japan

[P1-1vn] 13. Organic Chemistry -Reaction Mechanism, Photochemistry, Electrochemistry-

Wed. Mar 22, 2023 4:10 PM - 5:40 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-1vn-01] Development of Cyclic Sulfide Synthesis Using Thiourea Derivatives under Mild Reaction Conditions

○Urara Masamoto[1], Yusuke Yoshinaga[1], Daisuke Kaneno[1] (1. Kochi Univ.)

[P1-1vn-02] Intramolecular cyclisation of 1,5-diene compounds with organoselenium reagents

○Shotaro Ogawa[1], Makoto Uemura[1], Kana Morita[1], Daisuke Kaneno[1] (1. Kochi Univ.)

[P1-1vn-03] Regioselectivity in the tricyanovinylation of *N*-substituted pyrroles

○Ayako Hidaka[1], Yoshiaki Sasaki[1], Sora Takahashi[1], Saori Arisawa[1], Ryota Tani[1], Daisuke Kaneno[1] (1. Kochi Univ.)

[P1-1vn-04] tetrahydrofluorene synthesiss by Lewis acid-catalyzed intramolecular electrophilic substitution reactions

○Mamoru Asano[1], Kosei Kobira[1], Daisuke Kaneno[1] (1. Kochi Univ.)

[P1-1vn-05] Study on photo-deprotection mechanism of Indole-type photolabile protecting groups

○Ryuei Hayashi[1], Ryoko Oyama[1], Manabu Abe[1] (1. Hiroshima university)

[P1-1vn-06] Suppression of riboflavin-photosensitized singlet oxygen generation by a water-soluble organic UV absorber, benzimidazole derivative

○Soichiro Hisanaga[1], Mikio Yagi[1], Azusa Kikuchi[1] (1. Yokohama National University)

[P1-1vn-07] Development of photo sulfonamide coupling with nitrobenzene derivatives and thiols

○Tomohiro Yube[1], Hideya Yuasa[1], Takashi Kanamori[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P1-1vn-08] Diarylethene dimer showing stepwise ring-closing reactions by photoirradiation and electrochemical oxidation

○Kurumi Satake[1], Ootsuki Naoto, Higashiguchi Kenji[1], Kenji Matsuda[1] (1. Kyoto University)

[P1-1vn-09] Flapping fluorophores bearing xanthene wings

○Sayu Fukuda[1], Hidetsugu Kitakado[1], Takuya Yamakado[1], Shohei Saito[1] (1. Kyoto University)

[P1-1vn-10] Substituent effect of methoxy group on the conjugation character of diarylethene annulated isomer

○Taisei Takaoka[1], Ami Sakazaki[1], Kenji Higashiguchi[1], Kenji Matsuda[1] (1. Kyoto University)

[P1-1vn-11] Morphological Analysis of Crosslinking Supramolecular Assembly of Amphiphilic Diarylethene Having Divinyl Chains.

○Yodai Yoshikawa[1], Atsushi Namikawa, Kenji Higashiguchi[1], Kenji Matsuda[1] (1. Kyoto University)

[P1-1vn-12] Investigation of photolysis reaction of porphyrin dimer with water-soluble substituents

○Kosuke Umemoto[1], Hideki Tanaka[1], Ryo Sasai[1], Takuya Fujimura[1], Takahisa Ikeue[1] (1. Shimane university)

©The Chemical Society of Japan

[P1-1vn-13] Photoexcited triplet state of quinine, an antimalarial drug, and suppression of quinine- photosensitized singlet oxygen generation
○Yuta Suzuki[1], Mikio Yagi[1], Kikuchi Azusa[1] (1. Yokohama National University)

[P1-1vn-14] Substituent Effects in Photoreduction of Cationic Porphyrins
○Takumi Ogawa[1], Toshi Nagata[1] (1. Meijo University)

[P1-1vn-15] Aggregation behavior of perylenediimide carboxylic acid derivatives in solutions
○Masaki Ito[1], Toshi Nagata[1] (1. Meijo University)

[P1-1vn-16] Flow Synthesis and Photochemical Analysis of Diarylethene Having Polystyrene Chain
○Rikako Yoshioka[1], Kenji Higashiguchi[1], Kenji Matsuda[1], Aiichiro Nagaki[2] (1. Kyoto University, 2. Hokkaido University)

[P1-1vn-17] Cation generation using two-molecule organic photoredox catalysts via photodecarboxylation
○Miwa Ichihashi[1], Mugenn Yamawaki[1] (1. National Institute of Technology, Fukui College)

[P1-1vn-18] Photocatalytic CO_2 reduction using TADF organic molecules as photosensitizers and a Mn(I) complex as a catalyst.
○Rei Inoue[1], Elena Bassan[2], Francesco Calogero[2], Simone Potenti[2], Andrea Gualandi[2], Pier Giorgio Cozzi[2], Paola Ceroni[2], Yusuke Tamaki[1], Osamu Ishitani[1,3] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. University of Bologna, 3. Hiroshima University)

[P1-1vn-19] Visible light-induced oxidative lactonization of alkenyl carboxylic acids
○Maika Yamaguchi[1], Wanibuchi Kiyofumi[1], Shoji Mitsuru[1] (1. Yokohama University of Pharmacy)

[P1-1vn-20] Development of magnetic circularly polarized organic light emitting diode (MCP-OLED) composed of single achiral platinum(III) complex.
○Yoshitane Imai[1], Yuta Yamamoto[1], Kengo Hara[1], Maho Kitahara[1], Shigeyuki Yagi[2] (1. Kindai University, 2. Osaka Metropolitan University)

[P1-1vn-21] Thermal bleaching behavior of light-starting irreversible thermosensors using diarylethenes in polymer films
○Mizuki Kameda[1], Daichi Kitagawa[1,2], Seiya Kobatake[1,2] (1. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan Univ., 2. Grad. School of Eng., Osaka City Univ.)

[P1-1vn-22] Near-infrared optical properties of luminescent lanthanide complexes
○Koki Tajima[1], Ryuta Shikura[2], Nakai Hidetaka[1], Shatoko Shuzuki[3], Shigeyuki Yagi[2], Yoshitane Imai[1] (1. KINDAI Univ., 2. Osaka Metropolitan Univ., 3. JASCO)

[P1-1vn-23] Development of magnetic circularly polarized organic light emitting diode (MCP-OLED) composed of iridium complexes
○Hiroshi Iwasaki[1], Kengo Hara[1], Maho Kitahara[1], Shigeyuki Yagi[2], Yoshitane Imai[1] (1. Kindai Univ., 2. Osaka metropolitan University)

[P1-1vn-24] Selective Photoreduction and *N*-Alkylation of Nitroaromatic Compound in Microreactors Incorporated TiO_2 and Pt/TiO_2 Thin Films
○Toshiaki Yamashita[1], Yuji Okabe[1] (1. National Institute of Technology, Miyakonojo College)

[P1-1vn-25] Development of a method for the construction of quaternary carbon centers via photochemical [2+2] cycloaddition reactions
○Aiki Sotokawa[1], Eiji Yamaguchi[1], Akichika Itoh[1] (1. Gifu Pharmaceutical University)

©The Chemical Society of Japan

[P1-1vn-26] Development of Photochemical Degradation Reaction of Tyrosine with Phenols by Halogen Bonding Interaction

○Mai Momose[1] （1. Gifu Pharmaceutical Univercity）

[P1-1vn-27] Synthesis and Photophysical Properties of Cyclen-Centered Cyclic Pentacene Tetramers

○Shion MIZUNO[1], Hayato SAKAI[1], Taku HASOBE[1] （1. Fac. Sci. Tech. of Keio Univ.）

[P1-1vn-28] Photosensitized Electron-transfer Cope Rearrangement of Diarylhexadiene Using a Thermally Activated Delayed Fluorescence Material 4CzIPN

○Tatsuki Kawaoka[1], Shunsuke Hata[2], Takuya Ogaki[1,3], Yasunori Matsui[1,3], Hiroshi Ikeda[1,3] （1. Grad. Sch. Eng., Osaka Metro. Univ., 2. Col. Eng., Osaka Metro. Univ., 3. RIMED, Osaka Metro. Univ.）

[P1-1vn-29] External environment sensitive circularly polarized luminescence properties of chiral boron difluoride complex

○Hongxi He[1], Maho KITAHARA[3], Yoshitane IMAI[3], Masahiro IKESITA[2], Takashi TSUNO[2] （1. Graduate School of Industrial Technology, Nihon University, 2. College of Industrial Technology, Nihon University, 3. Graduate School of Science and Engineering, Kindai University）

[P1-1vn-30] Synthesis of Helicenes via Mallory Cyclization of 1,4-bis(ethenylsulfonyl) benzene under Purple LED Irradiation

○Hikaru Watanabe[1], Takaaki Kishigami[1], Moeno Nishinaka[1], Hiroki Morimoto[1], Yasuhiro Okuda[1], Akihiro Orita[1] （1. Okayama University of Science）

[P1-1vn-31] Circularly polarized luminescent bis(boron difluoride) complexes with chiral Schiff-base ligands

Taichi Oka[1], ○Masahiro Ikeshita Ikeshita[1], Maho Kitahara[2], Yoshitane Imai[2], Tsuno Takashi[2] （1. College of Industrial Technology, Nihon University, 2. Graduate School of Science and Engineering, Kindai University）

[P1-1vn-32] Synthesis of a novel diarylethene monomer and photomechanical behavior of the crystal

○Yuka Sakamoto[1], Daichi Kitagawa[2,3], Seiya Kobatake[2,3] （1. Fac. of Eng., Osaka City Univ., 2. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan Univ., 3. Grad. School of Eng., Osaka City Univ.）

[P1-1vn-33] Persistent Room-Temperature Phosphorescence of styrene glycol derivatives.

○Masaya Sugimoto[1], Daisuke Aoki[1], Tatsuo Taniguchi[1], Takashi Karatsu[1] （1. Chiba University）

[P1-1vn-34] Isolation and structure determination of minor byproducts produced by photochromic reaction of diarylethene

○Masashi Araki[1], Daichi Kitagawa[2,3], Seiya Kobatake[2,3] （1. Fac. of Eng., Osaka City Univ., 2. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan Univ., 3. Grad. School of Eng., Osaka City Univ.）

[P1-1vn-35] Persistent Room-Temperature Phosphorescence from crystals of monoacylated-hydrobenzoin derivatives

○Kyoshiro Tanno[1], Daisuke Aoki[1], Tatsuo Taniguchi[1], Masami Sakamoto[1], Takashi Karatsu[1] （1. Chiba University）

[P1-1vn-36] Functionalization of photocation initiators for 3D printers usable for 405 nm LED.

©The Chemical Society of Japan

○Kanji Otoshi[1], Daisuke Aoki[1], Tatsuo Taniguchi[1], Takashi Karatsu[1], Nobuaki Takane[2], Hiroaki Okamoto[2], Yuki Yamauchi[3] （1. Chiba Univercity, 2. Okamoto Chemical Industry, 3. Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute）

[P1-1vn-37] Elucidation Thermal Cycloreversion Reaction Mechanism of Diarylethene Closed-ring Isomers in the Presence of Acid

○Kenta Nagaretani[1], Hiroyuki Maemichi[1], Daichi Kitagawa[1,2], Seiya Kobatake[1,2] （1. Grad. School of Eng., Osaka City Univ., 2. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan Univ.）

[P1-1vn-38] Relationship between Photocyclization and Photocycloreversion Quantum Yields of Diarylethene Derivatives and their Structures

○Shoichiro Shikata[1], Daichi Kitagawa[1,2], Seiya Kobatake[1,2] （1. Grad. School of Eng., Osaka City Univ., 2. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan Univ.）

[P1-1vn-39] Synthesis of Benzoxazine Derivatives by Photocyclization of *N*-Acyl-*o*-alkynylanilines

○Kan Wakamatsu[1], Sampo Kawahara[1], Haruo Yamada[1] （1. Okayama University of Science）

[P1-1vn-40] Elucidation of the Mechanism of Specific Photoinduced Two-Step Bending Behavior of the Diarylethene Crystal

○Keita Shimizu[1], Yusuke Yamauchi[2], Daichi Kitagawa[1,2], Seiya Kobatake[1,2] （1. Grad. School of Eng., Osaka Metropolitan University, 2. Grad. School of Eng., Osaka City University）

[P1-1vn-41] Promoting and Accepting Modes in Internal Conversion Processes

○Tohru Sato[1,2], Motoyuki Uejima[3], Wataru Ota[1,2] （1. FIFC, Kyoto University, 2. Graduate School of Engineering, Kyoto University, 3. MOlFEX, Inc.）

[P1-1vn-42] Synthesis of imidazo[1,5-*a*]pyridinium salts exhibiting piezochromic emission

○Souta Abe[1], Yuna Seki[1], Seiya Fujiwara[1], Chisaki Teraoka[1], Naoki Noguti[1], Hidekazu Okamura[1], Keiji Minagawa[1], Yasushi Imada[1], Fumitoshi Yagisita[1,2] （1. Tokushima Univ., 2. Tokushima Univ. pLED）

[P1-1vn-43] Synthesis of *N*-(4-methoxyaryl)naphthalimides with alkyl groups and its fluorescence behavior

○Ryosei Takahashi[1], Satoshi Nakajima[1], Reo Sawaguchi[1] （1. National Institute of Technology (KOSEN), Gunma College）

[P1-1vn-44] Sodium salt of biphenyl di-, and tricarboxylate as an anode material for Na-ion batteries

○Kanata Takahashi[1], Makoto Miyasaka[1] （1. Tokyo Denki University）

[P1-1vn-45] Development of Electrochemical N_2 gas insertion reaction into carbonyl compounds using group 4 metal catalysts

○Minami Fukuhara[1], Nozomi Yamaguchi[1], Yutaka Saga[1], Mio Kondo[1,2], Shigeyuki Masaoka[1] （1. The Univ. of Osaka, 2. JST PRESTO）

[P1-1vn-46] Synthesis of benzotrithiophene derivative bearing long alkyl chains and evaluation of physical properties

○Yuhi Kanaboshi[1], Kauri Iba[1], Weichun Weng[1], Takashi Okubo[1], Kouichi Matsumoto[1] （1. Kindai University）

[P1-1vn-47] Photoinduced and Non-photoinduced Electron-transfer Reactions of Highly Strained Compounds: Various Reactivity Depending on the Number of Substitutions of the Diphenylamino Group

○Ryohei Takayasu[1], Takuya Ogaki[1,2], Yasunori Matsui[1,2], Takashi Kubo[3], Hiroshi Ikeda[1,2] （1.

©The Chemical Society of Japan

Grad. Sch. Eng., Osaka Metro. Univ., 2. RIMED, Osaka Metro. Univ., 3. Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.)

[P1-1vn-48] Synthesis and Redox Properties of Biacridine Derivatives with Carboxylic Acid Moieties

○Teppei Takahara[1], Shinpei Kusaka[1], Hiroaki Iguchi[1], Ryotaro Matsuda[1] (1. Nagoya Univ.)

[P1-1vn-49] Mechanofluorochromic properties of 1,4-diphenylanthracene derivatives

○Manato Nishimura[1], Tadatoshi Adachi[1], Fumihiro Kannen[1], Takahiro Kusukawa[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P1-1vn-50] Phosphonic acid recognition of a diamidine having a tetraphenylethylene unit

○Kohei Matsushima[1], Hiroki Murakami[1], Takahiro Kusukawa[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P1-1vn-51] Phosphonic acid recognition of a tetraamidine based on aggregation induced emission

○Yuusuke Yamamoto[1], Kazuki Yamana[1], Takahiro Kusukawa[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P1-1vn-52] Synthesis of Vinyloxiranes by Corey-Chaykovsky Reaction with Reduced Odor

○Yoshiki Mizuhara[1], Asahi Mochizuki[2], Shoji Matsumoto[2], Motohiro Akazome[2] (1. Faculty of Engineering, Chiba University, 2. Graduate School of Engineering, Chiba University)

©The Chemical Society of Japan

チオ尿素を用いた環境調和型環状スルフィド合成反応

（高知大院総合[1]・高知大農林海洋科学[2]）○昌本 麗[1]・吉永 有佑[1]・金野 大助[1,2]
Development of Cyclic Sulfide Synthesis Using Thiourea Derivatives under Mild Reaction Conditions (*[1]Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University, [2]Faculty of Agriculture and Marine Science, Kochi University*)○Urara Masamoto,[1] Yusuke Yoshinaga,[1] Daisuke Kaneno[1,2]

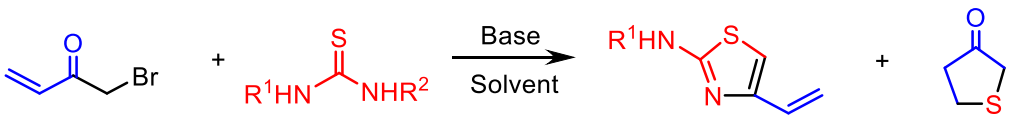
We investigated cyclic sulfide synthesis by Hantzsch reaction or intramolecular thia-Michael addition of halogenated α,β-unsaturated ketone using thiourea under mild reaction conditions and analysis of the reaction mechanism using molecular orbital calculation. The reaction of 1-bromobut-3-en-2-one and thiourea with $NaCO_3$ in PEG200 produced 2-aminothiazole quantitatively.

Keywords : Cyclic Sulfide Synthesis; Thiourea; Reaction Selectivity; Eco-Friendly Synthesis; Molecular Orbital Calculation

スルフィドは生理活性をもつ多くの化合物の骨格にみられることから、その合成法の研究が盛んに行われている。現在、最も一般的に用いられているスルフィド合成法は、チオールを基質とした方法であるが、チオールは揮発性が高く悪臭をもつことから、近年ではより取り扱いが容易な原料を用いたスルフィド合成法の開発が研究されている。

チオール不使用のスルフィド合成法としてはチオ尿素を用いた鎖状スルフィド合成法の報告例があるが [1]、チオ尿素は一方で α-ハロケトンと容易に Hantzsch 反応を起こしてアミノチアゾールを生成することも知られている [2]。そこで本研究ではこれらをもとに、ハロゲン化 α,β-不飽和ケトンを基質として用い、穏和な条件下でチオ尿素誘導体を作用させることによる、環境調和型環状スルフィド合成法の開発を目的とした。

1-bromobut-3-en-2-one (**1**)とチオ尿素 **2a** ($R^1 = R^2 = H$)を PEG200 中、Na_2CO_3 (1.5 eq) 存在下で反応させたところ、2-アミノチアゾール **3a** ($R^1 = H$)を定量的に得ることができた。また、α-ブロモアセトフェノンを用いた場合では H_2O 中でも反応が進行し目的のアミノチアゾールが定量的に得られた。さらにこれらの反応について分子軌道計算を用いた反応機構の解析を行った。



1 **2** **3** **4**

1) H. Firouzabadi, N. Iranpoor, M. Abbasi, *Tetrahedron,* **2009**, *65*, 5293.
2) J. R. Byers, J. B. Dickey, *Org. Synth.*, **1939**, *19*, 10.

© The Chemical Society of Japan

有機セレン試薬を用いた 1, 5−ジエン化合物の分子内環化反応

（高知大農林海洋科学[1]・高知大院総合[2]）○小川 渉太郎[1]・上村 真[1]・森田 華菜[1]・金野 大助[1,2]

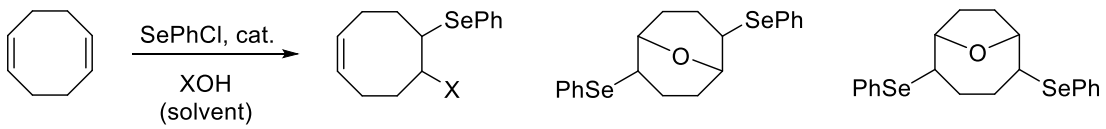
Intramolecular Cyclisation of 1,5-Diene Compounds with Organoselenium Reagents ([1]*Faculty of Agriculture and Marine Science, Kochi University,* [2]*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*) ○Shotaro Ogawa,[1] Uemura Makoto,[1] Kana Morita,[1] Daisuke Kaneno[1,2]

It is known that the action of inorganic reagents on 1,5-cyclooctadiene (COD) in alcohol solution produces several products, including simple 1,2-adducts, oxygen-bridged forms and bicyclic compounds by C-C bond formation. We investigated that similar reactions occur with COD and organoselenium reagents and revealed that the ratio of products depend on the solvent species. The reaction of COD with phenylselenium chloride in acetic acid solution produced only the 1,2-adduct, but not exclusively in alcohol solution, oxygen-bridged 9-oxabicyclo[3.3.1]nonane and 9-oxabicyclo[4.2.1]nonane were also formed. Reaction mechanisms of these reactions were also investigated by MO calculations.

Keywords : Intramolecular Cyclization Reaction; Organoselenium Reagents; 1,5-Diene Compounds

1,5-シクロオクタジエンにハロゲンをはじめとする無機試薬を用いると、1,2-付加体の他に、酸素架橋体や炭素-炭素結合形成による二環式化合物が得られることが知られており、それらの生成物は用いる溶媒や試薬によって大きく異なることが知られている [1)]。本研究では、1,5-シクロオクタジエンに有機セレン試薬を用いて、様々な溶媒で実験を行うことで生成比がどのように変化するかを観察するとともに、分子軌道計算を用いることによって、この反応における生成物それぞれについての反応機構解析を試みた。

1,5-シクロオクタジエンに塩化フェニルセレンを作用させたところ、溶媒に酢酸を用いた場合では 1,2-付加体が唯一の生成物として収率 69%で得られた一方で、溶媒にメタノールやエタノールを用いた場合では、1,2-付加体、酸素架橋体がそれぞれ中程度から低収率で得られ、溶媒にイソプロピルアルコールを用いた場合では酸素架橋体が 38%の収率で得られた。また、得られた酸素架橋体は、[3,3,1]および[4,2,1]の酸素架橋体の混合物であり、それらの生成比も用いる溶媒や触媒によって異なることが確認された。



1) S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, M. Okano, *J. Org. Chem.,* **1983**, *48*, 270.

© The Chemical Society of Japan

N-置換ピロールのトリシアノビニル化反応における位置選択性

（高知大農林海洋科学 [1]・高知大院総合 [2]）○飛鷹 絢子 [1]・佐々木 義章 [2]・高橋 大空 [1]・有澤 佐織 [1]・谷 涼太 [1]・金野 大助 [1,2]

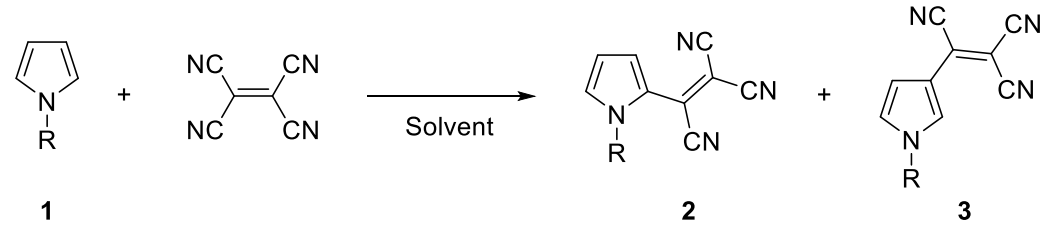
Regioselectivity in the Tricyanovinylation of *N*-Substituted Pyrroles ([1]*Faculty of Agriculture and Marine Science, Kochi University,* [2]*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*) ○Ayako Hidaka,[1] Yoshiaki Sasaki,[2] Sora Takahashi,[1] Saori Arisawa,[1] Ryota Tani,[1] Daisuke Kaneno[1,2]

We have investigated tricyanovinylation reaction of simple pyrrole and its derivatives experimentally and theoretically. Our experimental results showed that reactivities and selectivities of this reaction were significantly affected by substituents on the nitrogen atom and solvent species.

Keywords : Pyrrole; Regioselectivity; Reaction Mechanism; Solvent Effect; Molecular Orbital Calculation

電子求引性基を有する複素環式芳香族化合物は、分子内にドナー・アクセプター両部位を有することから有機発光材料としての有用性が高く、その合成法開発が盛んに研究されている。芳香族ヘテロ環化合物であるピロールは、テトラシアノエチレン(TCNE)によって容易に求電子置換反応を起こして、ドナー・アクセプター両部位を有するトリシアノビニル体を生成することが知られているが [1)]、生成物であるトリシアノビニル体は 2 位付加体 **2** と 3 位付加体 **3** の混合物であり（Scheme 1）、その生成比は窒素上の置換基や反応に用いた溶媒種によって大きく変化する。本研究では、窒素上の置換や溶媒種の違いによる配向性や反応機構について、実験及び量子化学計算を用いて明らかにすることを目的とした。

実験の結果、*N* 上の置換基がフェニル基の場合では反応速度は溶媒によって大きく変化し、クロロホルム、ジクロロメタン中では反応はほとんど進行しなかった一方で、アセトンや THF 中では室温でも反応が進行し、2 位置換体が優先して生成することが示された。



Scheme 1　*N*-置換ピロールの TCNE によるトリシアノビニル化

1) V. N. Drichkov, L. N. Sobenina, T. I. Vakul'skaya, I. A. Ushakov, A. I. Mikhaleva, B. A. Trofimov, *Synthesis*, **2008**, *16* , 2631.

© The Chemical Society of Japan

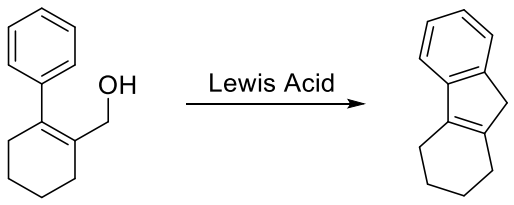
ルイス酸触媒を用いた分子内求電子置換反応によるテトラヒドロフルオレン合成

（高知大農林海洋科学[1]・高知大院総合[2]）○浅野 真守[1]・小平 恒靖[1]・金野 大助[1,2]
Tetrahydrofluorene Synthesiss by Lewis Acid-Catalyzed Intramolecular Electrophilic Substitution Reactions [1]*Faculty of Agriculture and Marine Science, Kochi University,* [2]*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*) ○Mamoru Asano,[1] Kosei Kobira,[1] Daisuke Kaneno[1,2]

We have attempted to synthesise tetrahydrofluorenes by intramolecular cyclisation of (2-phenylcyclohexen-1-yl) methanol derivatives bearing a (*Z*)-cinnamyl alcohol moiety. When simple (*Z*)-cinnamyl alcohol was used as a model compound for the substrate and iron(III) chloride or aluminium chloride was used as a Lewis acid catalyst, the desired cyclisation compound, indene, was not obtained. On the other hand, when titanium (IV) chloride was used as a Lewis acid catalyst, the reaction proceeded, but the product appeared to be an indene polymer rather than the target compound indene. To prevent polymerisation, tetrahydrobiphenyl derivatives were therefore used as substrates in this reaction.
Keywords :Intramolecular Electrophilic Substitution; Indene Derivatives; Lewis Acid Catalyst; Intramolecular Cyclization Reaction

テトラヒドロフルオレン骨格は有機天然物や医薬品などの生理活性物質に見受けられ、ナザロフ反応を用いた環化反応や, フルオレンの一方のベンゼン環部位を Birch 還元によって水素化する方法など，様々な合成法が開発されている。一方、(2-phenylcyclohexen-1-yl) methanol 誘導体にルイス酸として $TiCl_4$ を作用させると、Friedel-Crafts 型の分子内求電子置換反応が起こり、テトラヒドロフルオレン誘導体を生成することがわかっている[1)]。そこで本研究ではこの反応について，反応適用条件などを検討し、より簡便で有効なテトラヒドロフルオレン合成法の確立を目的とした。

はじめに、(2-phenylcyclohexen-1-yl) methanol の部分構造である(Z)-シンナミルアルコールをモデル化合物として用い、$TiCl_4$ を作用させて環化反応を試みたところ、目的としたインデンではなく、インデンが重合化したと思われる物質のみが得られた。そこで ethyl benzoylacetate を出発物質として (2-phenylcyclohexen-1-yl) methanol の合成を行い、同様の反応でテトラヒドロフルオレンの合成を検討した。



1) S. Kiyooka, S. Matsumoto, S. Umezu, R. Fujiyama, D. Kaneno, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1651.

© The Chemical Society of Japan

インドール型光解離性保護基の光脱保護機構に関する研究

（広島大院先進理工[1]）○林 竜英[1]・大山 諒子[1]・安倍 学[1]

Study on photo-deprotection mechanism of Indole-type photolabile protecting groups

(Graduate School of Advanced Science and Engineering, [1]*Hiroshima University*) ○Ryuei Hayashi[1], Ryoko Oyama[1], Manabu Abe[1]

The development of novel photolabile protecting groups that can be deprotected by photoirradiation is expected to be applied to biologically active substances, since active functional groups can be regenerated under mild, reagent-free conditions in a spatiotemporally controlled manner. Recently, our laboratory succeeded in developing an indole-type photodissociative protecting group (NPIM) that regenerates not only carboxylic acids with high deprotection ability but also alcohols and amines with low deprotection ability using visible light). However, the reaction mechanism of the deprotection (homolysis *vs.* heterolysis) has not been elucidated. In this study, we focused on the photodeprotection reaction of caged benzoic acid protected by NPIM, compound **1a**, and performed sub-nanosecond and sub-microsecond transient absorption spectroscopy measurements and quantum chemical calculations in order to elucidate its photodissociation mechanism. In the presentation, the photodissociation mechanism of the NPIM chromophore will be discussed based on the results of those measurements.

Keywords： Indole, Photolabile Protecting Group, Reaction mechanism

光照射により脱保護できる新規光解離性保護基の開発は、無試薬な穏やかな条件下で、活性な官能基を時空間制御して再生できることから、生物活性物質への応用が期待されている。当研究室では、最近、脱離能が高いカルボン酸だけではなく、アルコールやアミンと言った脱離能が低い官能基を可視光で再生するインドール型光解離性保護基(NPIM)を開発することに成功した。[1)]その反応系中にラジカルが生じていることは明らかになっているが、[2)]電子的励起状態から脱保護反応が、結合のホモリシスあるいはヘテロリシスで開始されるのかは解明されていない。本研究では、安息香酸を NPIM で保護した化合物 **1a** の光脱保護反応に焦点をあて、その光解離機構を解明することを目的とし、サブナノ秒、サブマイクロ秒過渡吸収分光測定や量子化学計算を行った。発表では、それらの測定結果を踏まえて、NPIM 発色団の光解離機構について議論する。

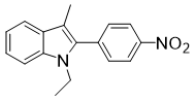


図 1. NPIM

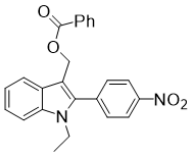


図 2. 化合物 **1a**

1) Lin, Q; Abe, M. *et al., Chem. Lett.* **2022**, *51*, 153–156.
2) Oyama, R.; Abe, M. *et al., Chem. Lett.* **2023**, *52*, 10-12.

© The Chemical Society of Japan

水溶性有機紫外線吸収分子, ベンズイミダゾール誘導体によるリボフラビン光増感一重項酸素生成抑制

（横浜国大院理工）○久永 壮一郎・八木 幹雄・菊地 あづさ

Suppression of Riboflavin-Photosensitized Singlet Oxygen Generation by a Water-Soluble Organic UV Absorber, Benzimidazole Derivative (*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*)○Soichiro Hisanaga, Mikio Yagi, Azusa Kikuchi

Riboflavin (RF), a water-soluble vitamin B_2, is distributed in human skin and eye. In daily life, the skin and eye are frequently exposed to solar radiation and artificial light. RF is a very efficient endogenous singlet oxygen photosensitizer with a quantum yield of singlet oxygen generation 0.58–0.61. Singlet oxygen shows a characteristic near-IR phosphorescence. In the present study, the effects of water-soluble UV absorbing molecules, benzimidazole derivatives, on the photosensitized singlet oxygen generation by RF have been studied through the measurements of time-resolved near-IR phosphorescence in phosphate buffer. The RF-photosensitized singlet oxygen generation was suppressed by addition of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA, tradename Eusolex 232). PBSA is a water-soluble UV-B (280–320 nm) absorbing molecule.

Keywords : Singlet Oxygen; Riboflavin; Benzimidazole; Water Soluble Organic UV Absorber; Time-Resolved Near-IR Phosphorescence

水溶性ビタミン B_2のリボフラビン（RF）は，人体内において光にさらされやすい皮膚や目など生体内に分布している [1]。RF は紫外線および可視光を吸収し，約 0.6 の高い量子収量で一重項酸素を生成する生体内光増感剤である [1]。一重項酸素は水溶液中で近赤外領域の 1274 nm に特異的なりん光を発する [2]。本研究ではパルスレーザー励起による時間分解近赤外発光測定を pH 7.4 りん酸緩衝液中で行い, RF 光増感一重項酸素生成に及ぼすサンスクリーン成分であるベンズイミダゾール類の添加効果を調べた。その結果，ベンズイミダゾール類である 2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸（PBSA，商品名：Eusolex 232）を添加すると RF 光増感一重項酸素生成が抑制されることが判明した。PBSA は UV-B 領域（280–320 nm）に強い吸収を示す水溶性紫外線吸収分子である [3]。一重項酸素生成抑制機構を明らかにするために, RF の蛍光寿命および最低励起三重項寿命に対する PBSA 添加効果を測定した。

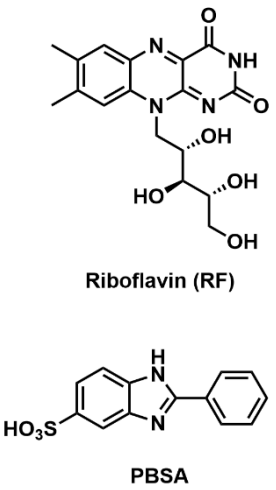


Figure 1. Molecular structures of riboflavin (RF) and PBSA.

1) D. R. Cardoso, S. H. Libardi, L. H. Skibsted, *Food Funct*. **2012**, *3*, 487–502.
2) J. M. Wessels, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17586–17592.
3) N. A. Shaath, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 464–469.

© The Chemical Society of Japan

ニトロベンゼン誘導体とチオールによる光スルホンアミドカップリングの開発

（東工大院生命理工）〇遊部 智大・金森 功吏・湯浅 英哉

Development of photo sulfonamide coupling with nitrobenzene derivatives and thiols

(*Graduate School of life science, Tokyo Institute of Technology*) 〇Tomohiro Yube, Takashi Kanamori, Hideya Yuasa

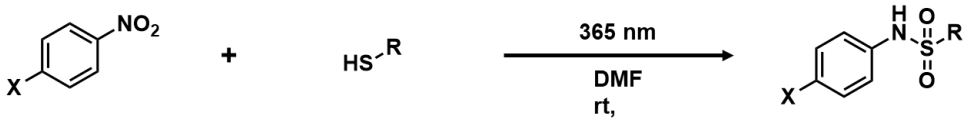
Sulfonamides are often used as bioisosteres for carboxylic acids and amides in the pharmaceutical field because they have more stable structures that are less susceptible to hydrolysis by acids and bases and hydride reduction compared to carboxylic acid amides. Here we discovered a novel photoreaction to form sulfonamides from nitrobenzene derivatives and thiols. Unlike existing synthetic methods, this reaction uses substrates that are inherently less reactive and does not require catalysts.

Accordingly, we investigated the conditions, substrates, and reaction mechanism of this new reaction. As a result, sulfonamide was formed in 42% yield when *N*-acetyl-4-nitroaniline was used as a substrate. The mechanism of sulfonamide formation was estimated to be the photosensitization mechanism of nitrobenzene derivatives.

Keywords : Sulfonamide; Nitrobenzene; Thiol; Photoreaction

スルホンアミドはカルボン酸アミドと比較して、酸や塩基による加水分解やヒドリド還元を受けにくい安定性の高い構造を持ち、医薬品分野などにおいてカルボン酸やアミドに対するバイオイソステアとしてしばしば利用されている。今回ニトロベンゼン誘導体とチオールからスルホンアミドを形成する新規の光反応を発見した。この反応は既存の合成法と異なり、本来反応性の低い基質を用いる反応であり、また触媒などを必要としない。

続いて、この新規スルホンアミド合成法についての条件検討、基質検討及び反応機構の推定を行った。その結果基質検討において *N*-アセチル-4-ニトロアニリンを基質とした際 42%の収率でスルホンアミドが生成された。またスルホンアミドの生成機構についてニトロベンゼン誘導体の光増感機構によるものであることが推定された。



© The Chemical Society of Japan

光および電気化学的酸化により段階的に閉環するジアリールエテン二量体

（京大院工）○佐竹 来実・大月 直人・東口 顕士・松田 建児
Diarylethene dimer showing stepwise ring-closing reactions by photoirradiation and electrochemical oxidation (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kurumi Satake, Naoto Ootsuki, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

Diarylethene dimers are able to form the “co” isomer in which one unit is the closed-ring form upon photoirradiation. But, the “cc” isomer does not form because of excitation energy transfer. We aimed to obtain the cc isomer upon photoirradiation and subsequent electrochemical oxidation. An absorption band originated from co isomer appeared at 650 nm upon irradiation with 313 nm light. The band became small and new band originating from cc appeared at NIR region upon electrochemical oxidation.
Keywords : diarylethene; photochromism; electrochromism

二つのジアリールエテンを縮環させると、剛直な平面 π 共役が広がることから、原理上長い有効共役長が得られ、近赤外域に吸収帯を有することが期待される。しかし、ジアリールエテン二量体は、光反応により片方のユニットが閉環した“co”異性体を形成しうるが、両ユニットが閉環した“cc”異性体は一般には励起エネルギー移動のため形成されない。そこで、電気化学酸化閉環に着目した。[1] 本研究では、光照射とそれに続く電気化学的酸化により cc 異性体を得ることを目指した。

化合物 **1** のベンゾニトリル溶液に紫外光を照射したところ、一閉環体（**1co**, λ_{max} = 633 nm）由来と考えられる吸収バンドが現れた。CV と DPV により **1co** の第一酸化電位は 0.17 V vs Fc/Fc$^+$と決定された（Figure 1a）。この紫外光照射後の溶液にさらに 0.19 V の電圧を印加したところ **1co** のバンドが減少するとともに λ_{max} = 948 nm に新たなバンドが出現し、二閉環体（**1cc**）の生成が示唆された（Figure 1b）。

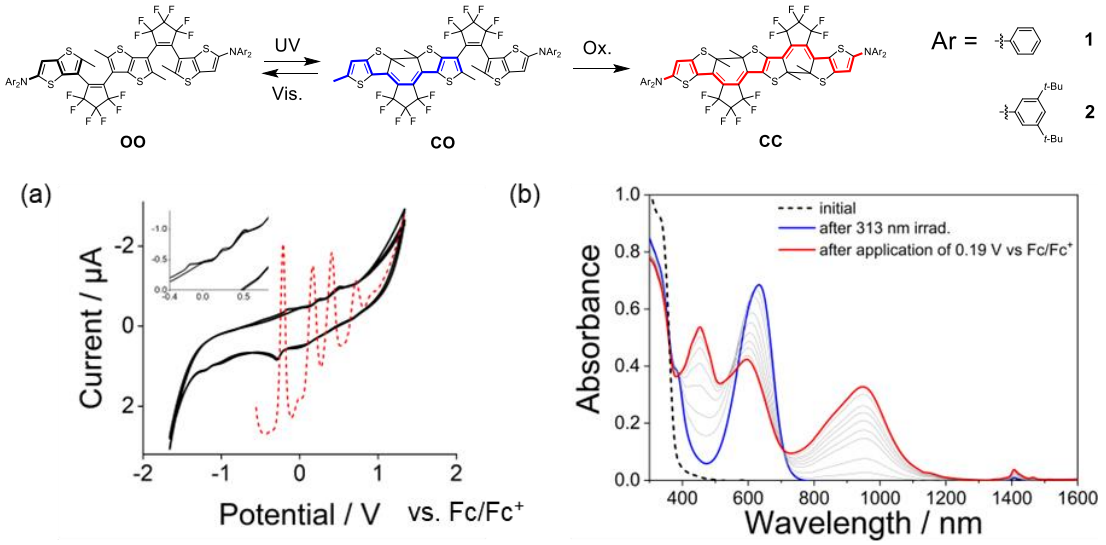


Figure 1. (a) CV (black solid line) and DPV (red dashed line) of the UV irradiated solution containing **1oo** and **1co** and (b) change in absorption spectra of **1** upon UV irradiation and subsequent oxidation (0.19 V vs Fc/Fc$^+$) in 0.1 M $TBAPF_6$/PhCN.

1) Y. Moriyama, M. Irie *et al*. *Org. Lett*. **2005**, *7*, 3315.

© The Chemical Society of Japan

キサンテン骨格を組み込んだ羽ばたく蛍光分子 FLAP の合成

（京大院理）○福田 紗夕・北鹿渡 秀嗣・山角 拓也・齊藤 尚平

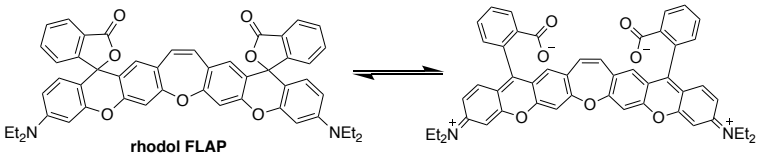
Flapping fluorophores bearing xanthene wings (*Kyoto University*)

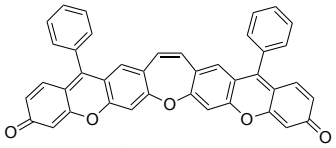
Sayu Fukuda, Hidetsugu Kitakado, Takuya Yamakado, Shohei Saito

Flapping fluorophore (FLAP) changes the fluorescence spectrum depending on its flexible conformation. Therefore, FLAP can work as a ratiometric fluorescence probe to evaluate nano-environments such as local viscosity and local force. Here, we design and synthesize new FLAPs that combine xanthene wings and a flexible oxepin ring. Since the xanthene skeletons are commonly used for bioimaging probes such as fluorescein and rhodamine, the xanthene-FLAP is promising for a novel functional probe with environmental sensitivity.

Keywords :Fluorescent molecule; Conformation; Xanthene; Fluorescein; Rhodamine

羽ばたく蛍光分子 FLAP は、柔軟なコンフォメーション変化に応じて蛍光色が変化するため、ナノスケールの粘度[1]、自由体積[2]、張力[3]など、分子近傍の環境を定量評価できるレシオメトリック蛍光プローブである。今回我々は、フルオレセインやローダミンの基となるキサンテン骨格を FLAP の翼部位に導入し、柔軟なオキセピン環と縮環させた新たな蛍光分子を設計し、その合成を試みた。両翼のキサンテン骨格はバイオイメージング分野で多用される一方、中央のジベンゾオキセピン骨格[4]は励起状態芳香族性を示すことが知られており、これらの FLAP は新たな環境応答性プローブとして有望である。





1) R. Kotani, H. Sotome, H. Okajima, A. Sakamoto, H. Miyasaka et al. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 5248; R. Kimura, H. Kuramochi, T. Tahara, S. Saito et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16430; R. Kimura, S. Saito et al. *BCSJ*, **2020**, *93*, 1102. 2) Y. Goto, T. Yamakado, S. Omagari, M. Vacha, S. Saito, *JACS*, **2021**, *143*, 14306. 3) R. Kotani, H. Yabu, S. Saito, et al. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 303; T. Yamkado, S. Saito, *JACS*, **2022**, *144*, 2804. 4) D. Shukla, P. Wan, *JACS*, **1993**, *115*, 2990; R. Kotani, L. Liu, H. Kuramochi, T. Tahara, P. Karadakov, S. Saito et al. *JACS*, **2020**, *142*, 14985.

© The Chemical Society of Japan

メトキシ基を導入したジアリールエテン縮環体のπ共役特性

（京大院工）○高岡 泰成・坂崎 亜実・東口 顕士・松田 建児
Substituent effect of methoxy group on the conjugation character of diarylethene annulated isomer (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Taisei Takaoka, Ami Sakazaki, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

Diarylethene 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 front and back side of the annulated isomer was distinguishable by the perpendicularly bound two methyl groups on the conjugation plane. The conjugation properties were investigated from the viewpoints of electronic transition and radical exchange interaction in the previous study. In this study, we synthesized the annulated isomer having a methoxy group.
Keywords : Diarylethene; Annulated isomer; Substituent effect

ジアリールエテン (DAE) の縮環体は、閉環体と同様の平面的に固定された広いπ共役構造を有し、光・熱異性化を示さないため分子ワイヤに適していると考えられる。これまでに合成された DAE 縮環体の分子ワイヤは共役平面表裏に 2 つのメチル基が突き出した化合物のダイマーのみである。[1] 本研究では共役平面表裏の片方にメチル基、もう片方にメトキシ基を導入した **DAE1** の性質について評価する。

縮環体 **DAE1h** をビラジカルとして交換相互作用を量子化学計算 (UB3LYP/6-31G(d)) によって求めたところ、置換基としてメチル基よりもメトキシ基を導入する方が交換相互作用 J の値が 1.07 倍大きく、分子ワイヤとしてより適していることが明らかとなった。合成した **DAE1o** に紫外光 (254 nm) を照射したところ可視域の 490 nm 付近に縮環体由来の吸収バンドが現れた。その後の可視光 (546 nm) の照射でバンドは完全には消失しなかったことから光反応不活性な縮環体が生成していることが示唆された。今後 **DAE1h-u** と **DAE1h-d** の区別を行なっていく予定である。

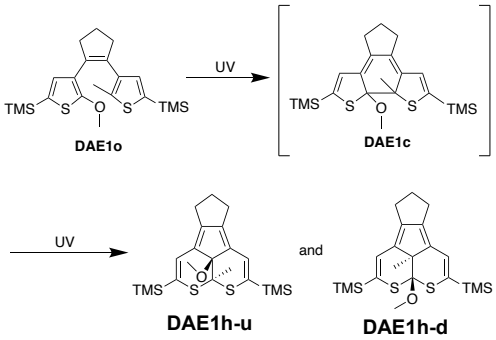


Figure 1. Photoisomerization of **DAE1**.

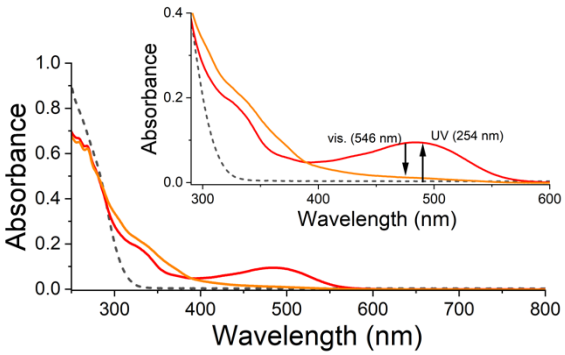


Figure 2. Photochromism of **DAE1** in CH_3CN.

1) Y. Sumiya *et al., Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2447.

© The Chemical Society of Japan

二箇所にビニル基を有する両親媒性ジアリールエテンの架橋型超分子構造体の形態解析

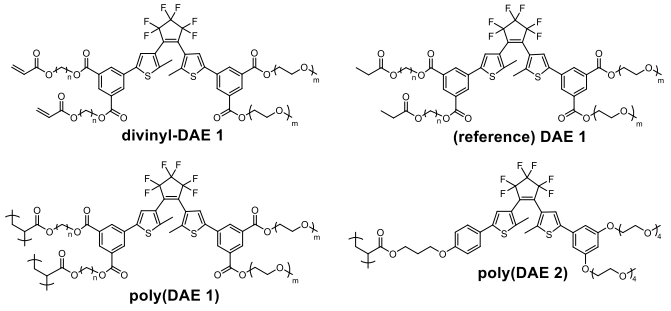
（京大院工）○吉川 陽大・並河 篤・東口 顕士・松田 建児

Morphological Analysis of Crosslinking Supramolecular Assembly of Amphiphilic Diarylethene Having Divinyl Chains (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)○Yodai Yoshikawa, Atsushi Namikawa, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda

Amphiphilic molecule having diarylethene (DAE) core formed supramolecular assembly showing reversible morphological change in nanostructure by external stimuli. In this study, the morphological changes in polymer-DAE assembly was observed. In the polymer, different morphological changes were observed compared with the monomer by optical microscopy. TEM and absorption spectra indicated that the packing change was suppressed upon polymerization.
Keywords : Diarylethene; Supramolecular assembly; Polymerization

poly(ethylene glycol) 鎖を持つジアリールエテン (DAE) は両親媒性であり、水中で超分子構造体を形成して LCST 転移を示す。この両親媒性 DAE の開環体、閉環体の両異性体は LCST 温度が異なるため、温度一定の条件でも光照射によって異性体分率を変化させることで LCST 転移を誘起できる。先行研究では DAE の超分子構造体が光照射による LCST 転移によって、スフィア構造とファイバー構造間の複数回に亘るナノメートルサイズの可逆な形態変化を示した[1]。しかしマイクロメートルサイズでは、複数回の光照射で小さく分裂してしまうため可逆とは言えない。そのため本研究では DAE 超分子構造体を光重合することで、マイクロメートルサイズにおいても分裂しない超分子構造体の構築を目的とした。

超分子構造体を形成した状態の DAE 分子を重合させるため、疎水基末端に 2 箇所のビニル基を有する **divinyl-DAE 1** を設計した。まず参照としてビニル基を持たない **DAE 1**（m = 3, n = 4）が、閉環体分率の高い懸濁液であっても、0 – 50 °C の範囲では脱水和相からの LCST 転移が確認されなかった。これは分子全体として親水部に対し疎水部が大きすぎたためと推測される。その一方、**poly(DAE 2)** からなる超分子構造体では疎水鎖の本数を減らすことで LCST 転移が確認されたが、架橋されていないため加熱により不可逆的に崩壊した。当日は吸収スペクトルによる相転移と光学顕微鏡及び TEM による超分子構造体の形態変化を報告する。



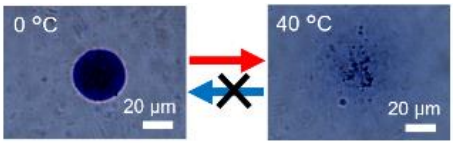


Figure 1. Collapse of supramolecular assembly of polymerized poly(**DAE 2**) by temperature stimulus.

1) K. Higashiguchi, K. Matsuda *et al., J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2722.

© The Chemical Society of Japan

水溶性置換基を導入したポルフィリン二核錯体の光分解反応の検討

(島根大院自然[1])○梅本浩輔[1]・田中秀樹[1]・笹井亮[1]・藤村卓也[1]・池上崇久[1]

Investigation of photolysis reaction of porphyrin dimer with water-soluble substituents

([1]*Grad. Sch. Nat. Sci. & Tech., Shimane Univ.*)○[1]Kosuke Umemoto, [1]Hideki Tanaka, [1]Takuya Fujimura, [1]Ryo Sasai, [1]Takahisa Ikeue

In recent years, photosensitizers for photodynamic therapy (PDT) using porphyrin derivatives have been widely used in medical practice. The dimerization of the porphyrin ring results in a large long-wavelength shift of the maximum absorption wavelength to the near-infrared region due to the extension of the π-conjugated system. In this study, we aimed to synthesize a water-soluble photosensitizer. Therefore, dinuclear porphyrin complex with sulfone groups around the rings was synthesized and its properties was investigated.

Keywords : porphyrin; dimer; Photodynamic Therapy; single oxygen

近年、ポルフィリン誘導体を利用した光線力学的治療法(PDT)の光増感剤が医療現場において、広く利用されている。ポルフィリン環は二量化を行うことで、π 共役系の拡大を伴い、最大吸収波長が近赤外線領域まで長波長シフトする。そのため、赤血球の主成分であるヘモグロビンや水の吸収が小さい 650~900nm の「生体の窓」と呼ばれる領域に吸収を持つようになり、生体深部に存在する腫瘍の治療が可能な PDT 光増感剤として利用できると考えられる。本研究では、水溶性置換基を導入したポルフィリン二核亜鉛錯体(1Zn)を合成した。

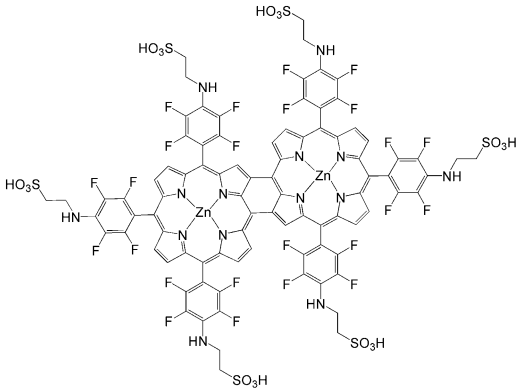


図 1.水溶性ポルフィリン二核錯(1Zn)

図 2 に、1Zn の DMSO と PBS 中における吸収スペクトルを示す。この結果は、1Zn が極性溶媒及び PBS 中で、十分に溶解することを示している。また、それぞれの溶媒中で会合をしないことも確認した。さらに、単量体では最大吸収波長が 580nm 付近だったのに対し、二量化することで、生体の窓領域である 800nm に吸収を持たせることに成功した。本発表では、極性溶媒中での一重項酸素発生能についても報告する。

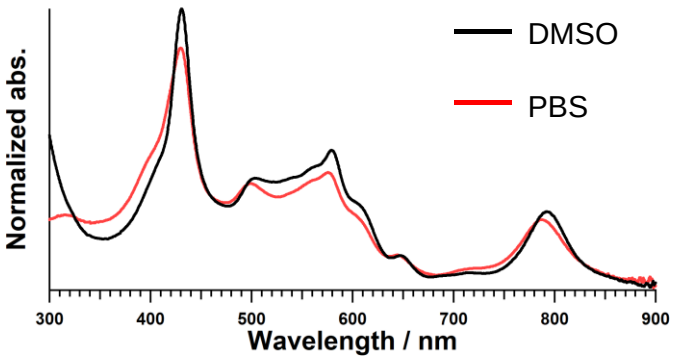


図 2.1Zn の吸収スペクトル(PBS,DMSO)

© The Chemical Society of Japan

抗マラリア薬キニーネの光励起三重項状態と一重項酸素光増感生成抑制

（横浜国大院理工）○鈴木 雄大・八木 幹雄・菊地 あづさ
Photoexcited Triplet State of Quinine, an Antimalarial Drug, and Suppression of Quinine-Photosensitized Singlet Oxygen Generation (*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*) ○Yuta Suzuki, Mikio Yagi, Azusa Kikuchi

Quinine is one of the best known alkaloids, for its antimalarial activity. It binds to melanin and accumulates in melanin-rich areas of the body (eye, skin, hair). These tissues are frequently exposed to solar radiation and artificial light. Energy transfer from photoexcited triplet state of quinine to ground-state oxygen generates singlet oxygen which can play deleterious role in biological systems. In the present study, the excited triplet state of quinine has been studied through the measurements of transient absorption, phosphorescence and EPR. The suppression of quinine-photosensitized singlet oxygen generation has been studied through the measurements of time-resolved near-IR phosphorescence. The photoexcited triplet state of 6-methoxyquinoline, a closely related component, has been studied for comparison.
Keywords : Quinine; Singlet Oxygen; Phosphorescence; ESR; Triplet State

抗マラリア薬のキニーネはメラニンと結合しやすく，眼や皮膚などの光に曝される部位に集積される[1]。紫外線を吸収したキニーネは励起三重項状態から基底状態の酸素分子にエネルギーを移動し，酸化力の強い一重項酸素を生成する[2]。本研究では過渡吸収，りん光および ESR 測定を行い，キニーネの励起三重項状態の性格を明らかにした。さらに時間分解近赤外発光測定を行い，一重項酸素生成抑制法について検討した。キニーネ（QN）はキヌクリジン（QC，pK_a = 11.4）とキノリン（QL）から構成されている（Figure 1）。比較のために 6-メトキシキノリン（6-MeOQL，pK_a = 5.2）の励起三重項状態についても調べた。QN，QC および 6-MeOQL はそれぞれの pK_a 値に従って中性分子およびプロトン付加陽イオンとなる[3,4]。そのため，各種測定は pH を変化させて行った。

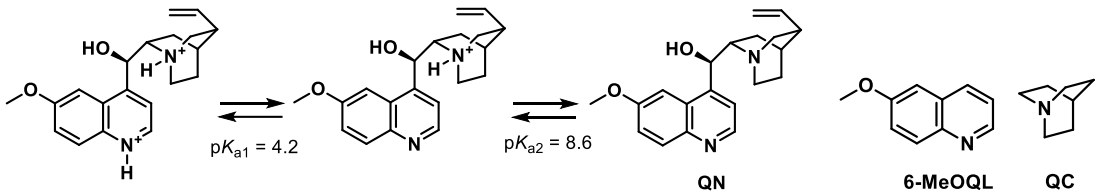


Figure 1. Molecular structures of QN, 6-MeOQL and QC.

1) S. Kristensen *et al*., *J. Photochem. Photobiol. B* **1994**, *26*, 87–95.
2) A. G. Morten *et al., Photochem. Photobiol*. **1999**, *69*, 282–287.
3) S. G. Schulman, R. M. Threatte, *J. Pharm. Sci*. **1974**, *63*, 876–880.
4) E. A. Castro *et al., J. Phys. Org. Chem*. **2008**, *21*, 102–107.

© The Chemical Society of Japan

Substituent Effects in Photoreduction of Cationic Porphyrins

(*Graduate School of Science and Technology, Meijo University*) ○Takumi Ogawa, Toshi Nagata

Keywords: Cationic Porphyrin; Photoreduction; Thiol

Background. In plant photosynthesis, the electrons produced by H_2O oxidation are temporarily transferred to quinones. In this respect, electron transfer of quinones can be one of the important subjects of artificial photosynthesis. Yusa *et al.* reported photoreduction of quinones using a reducing agent and a photosensitizer.[1] However, since this reaction does not separate the products, it is desirable to develop a way to separate the oxidation and reduction products into two phases.

In this study, we performed photoreaction of cationic porphyrins and thiols in homogeneous systems, with the aim of expanding the photoreaction to two-phase systems. In the course of the study, we accidentally found that porphyrin ring was reduced by photoreaction. To investigate this phenomenon in detail, photoreaction was carried out with various cationic porphyrins. Specifically, we varied the positions of the positive charges and investigated how they affected such photoreduction.

Photoreactions. Porphyrin (2 μmol) and thiol (200 μmol) were dissolved in deuterated methanol (0.6 mL) and placed into a J-Young NMR tube in a glove box. The mixtures were irradiated with yellow LED (λ =593 nm) for 24 h at 30℃. After photoreaction, the reaction mixtures were examined by UV-vis spectra and ^{1}H NMR spectra.

Results. After the photoreaction with 4-TMPyPZn, the ^{1}H NMR signals of β-protons of the porphyrin ring disappeared and new signals appeared in the range of 5-7 ppm. The UV-vis spectra suggested that the products have a phlorin-like structure. The conversion of the photoreaction was examined by the UV-vis spectra from the decrease of the Soret band around 430 nm. The conversion increased in the order 3- < 2- < 4- for the position of the methyl group. These results can be attributed to the difference in the intensity of delocalization of the positive charge to the porphyrin ring.

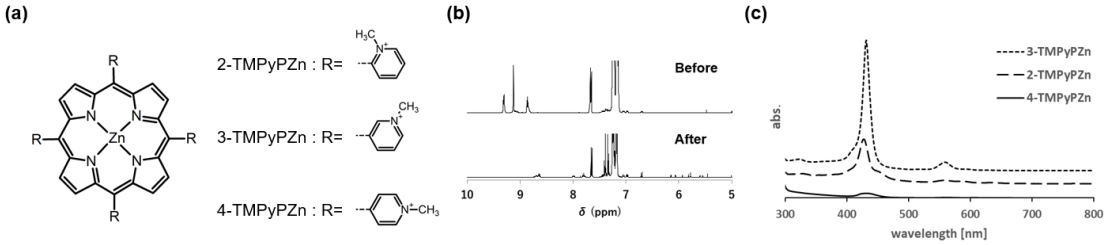


Figure. (a) the studied porphyrins. (b) ^{1}H NMR of 4-TMPyPZn before and after photoreaction. (c) UV-vis spectra of each porphyrin after photoreaction.

1) M. Yusa *et al.*, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2017**, *16*, 1043-1048.

© The Chemical Society of Japan

Aggregation behavior of perylenediimide carboxylic acid derivatives in solutions.

([1]*Graduate School Science and Technology, Meijo University*) ○Masaki Ito[1], Toshi Nagata[1]

Keywords: perylenediimide, aggregation, spectrum change

Background. Perylenediimide derivatives are organic dyes which are used in a wide range of applications, including photooxidation of water[1]. One promising approach towards photooxidation of water is a solution-phase photochemistry with CoOx nanoparticles as a water oxidation catalyst[2]. The challenge in this approach is that CoOx nanoparticles aggregate over time and stop working as a catalyst. Such aggregation behavior may be suppressed by constructing supramolecular composites of CoOx nanoparticles with organic dye molecules. In this study, we synthesized perylenediimide carboxylic acid derivatives and investigated their aggregation behavior in water/DMSO solutions and assembly with CoOx nanoparticles.

Preparation. Perylenediimide carboxylic acid derivatives PDI-$(Ala)_2$, PDI-$(Phe)_2$, and PDI-$(Tyr)_2$ were synthesized according to reference 3. These compounds were dissolved in the water/DMSO mixtures (volume % of DMSO = 25, 50, 75, and 100%). We investigated their aggregation behavior in solutions.

Results and discussion. The changes in the UV-vis absorption spectra and emission spectra of PDI-$(Ala)_2$ for different solvent compositions are shown in Figures 1 and 2, respectively. When the percentage of DMSO in mixtures is 25% and 50%, the UV-vis absorption spectra become broadened, which suggests aggregation behavior in solutions. On the other hand, the shapes of the emission spectra did not change. It is likely that the emission mainly originates from the monomer molecules in the solution. Similar spectral changes were observed for PDI-$(Phe)_2$ and PDI-$(Tyr)_2$. We will also discuss dependence of aggregation behavior on substituents and formation of complexes with CoOx nanoparticles.

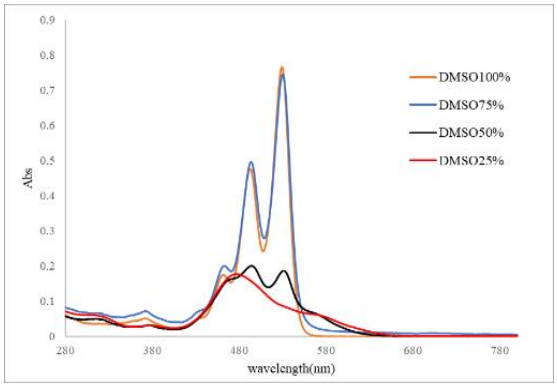


Fig.1 UV-vis absorption spectra of PDI-$(Ala)_2$

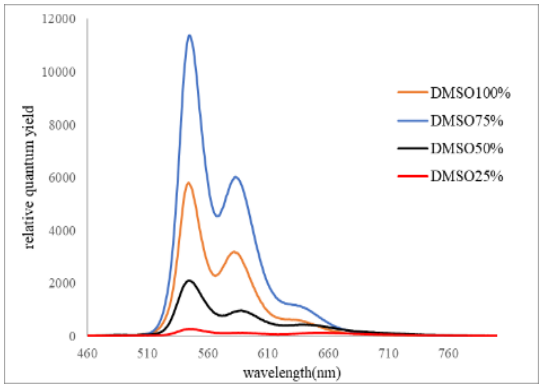


Fig.2 Emission spectra of PDI-$(Ala)_2$

1) J. T. Kirner, et al., *ACS Appl.Mater.Interfaces.*, **2014**, *6*, 13367−13377.
2) M. Grzelczak et al., *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 383-388.
3) E. R. Draper et al., *J. Mater. Chem. C.*, **2014**, *2*, 5570-5575.

© The Chemical Society of Japan

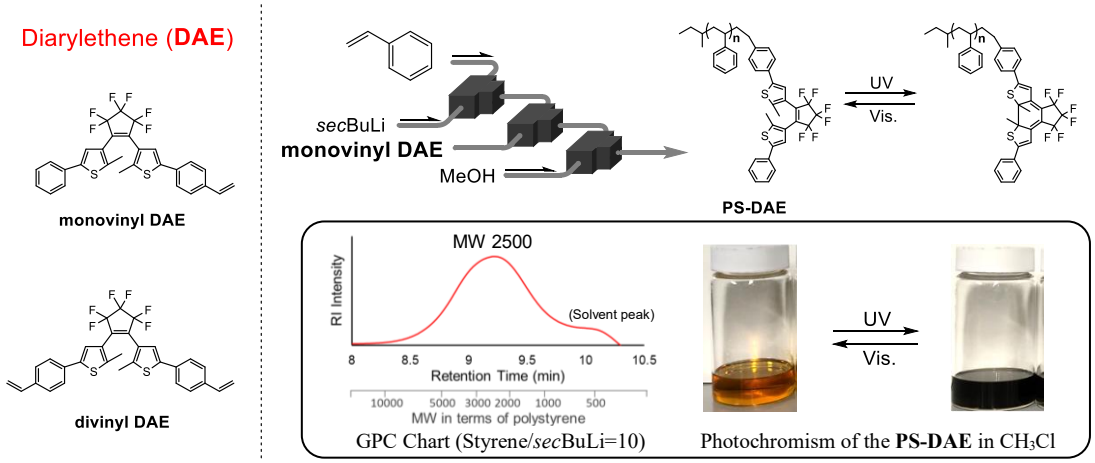
ポリスチレン鎖含有ジアリールエテンのフロー合成および光特性解析

（京大院工[1]・北大院理[2]）○吉岡 里佳子[1]・東口 顕士[1]・松田 建児[1]・永木 愛一郎[2]
Flow Synthesis and Photochemical Analysis of Diarylethene Having Polystyrene Chain
([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Science, Hokkaido University*) ○Rikako Yoshioka,[1] Kenji Higashiguchi,[1] Kenji Matsuda,[1] Aiichiro Nagaki[2]

Diarylethene is a useful photochromic compound with excellent thermal stability and fatigue resistance, and polymers containing the compound attract much attention as optical functional materials. By the way, we have achieved advanced control of living anionic polymerization by using flow microreactor. We prepared diarylethene mono- and di- substituted with polystyrene having precisely controlled chain length by flow synthesis. We will investigate the dependency of optical and photochemical properties on the polymer structure.
Keywords : Diarylethene; Photochromic Polymer; Flow Microreactor; Living Anionic Polymerization

ジアリールエテンは熱安定性や繰り返し耐久性に優れた有用なフォトクロミック化合物であり、特にこの基本骨格を含むポリマーは光機能性材料としての期待が大きい[1]。また我々はフローマイクロリアクターの優れた混合・除熱性能や素早い逐次添加といった利点を活かし、リビングアニオン重合系において高度な分子量分布制御やリビング末端への共重合化・置換基導入を達成してきた[2]。

本研究ではジアリールエテンの片側および両末端にポリスチレン鎖を導入したものを調製し、光化学的特性の評価を行うことを目指した。フロー合成により重合度・分子量分布が精密に制御されたポリスチレン鎖をジアリールエテンに導入することに成功した。今後、高分子構造による光機能性の違いを評価する予定である。



1) Irie, M. et al. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174-12277.
2) Takahashi, Y.; Nagaki, A. *Molecules* **2019**, *24*, 1532-1550.

© The Chemical Society of Japan

光脱炭酸反応を経由した二分子型光有機触媒使用によるカチオン生成反応

（福井工業高等専門学校 [1]）○市橋 実和 [1]・山脇 夢彦 [1]

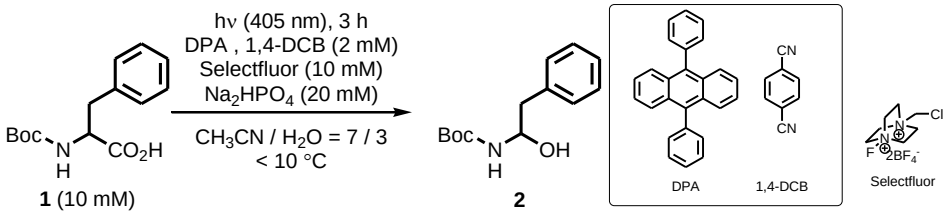
Cation generation using two-molecule organic photoredox catalysts via photodecarboxylation

([1]*National Institute of Technology, Fukui College*) ○Miwa Ichihashi,[1] Mugen Yamawaki[1]

A cation generation is carried out under heat or strong acid conditions or in the presence of Lewis acid. However, cation generation of substrates that is vulnerable to such severe hard conditions is difficult because the substrate is decomposed. Therefore, there is a demand for a new reaction to generate a cation under mild conditions without using heat and strong acid. In this study, we successed to generate a cation under mild condition via decarboxylation using two-molecule organic photoredox catalysts. The photoreaction of amino acid furnished the adduct of water. We also report photoreactions using various substrates amd nuchleophiles.

Keywords : Photodecarboxylation; Cation generation; two-molecule organic photoredox catalyststst

一般的なカチオン生成反応は強酸や熱などの激しい条件を要する [1)]。しかし、近年では合成する化合物の分子骨格が複雑化しており、熱や強酸に弱い基質は分解される。そのため、このように熱や強酸条件下で分解されてしまう複雑な化合物の穏和な合成方法が求められている。近年では福住触媒のような一分子光有機触媒を使用したカルボン酸の光脱炭酸を経由したラジカル生成反応と酸化剤を用いてラジカルをカチオンに変換する反応が報告されている [2)]。また、本研究室では二分子型光有機触媒を使用したラジカル生成反応を報告しており [3)]、本研究では二分子型光有機触媒の使用によって穏和な条件下でカルボン酸の光脱炭酸反応を経由したカチオン生成反応を可能にした。*N*-BocPhe-OH **1** を基質とし、Na_2HPO_4、二分子型光有機触媒である DPA、1,4-DCB を加え、10 ℃以下のアセトニトリル水溶液中で 3 時間、405 nm の LED 光を照射したところ、アルコール体 **2** が得られた。これは光脱炭酸し生成したラジカルが Selectfluor により酸化されカチオンに変換された後、カチオン部分に水が付加したためであると考えている。また、本発表では様々な基質および求核剤を用いた光反応の検討結果を報告する。



1) Y. Zhang, H. Yamamoto, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126,* 15038-15039.
2) Jon A. Tunge, et al. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 12553-12561.
3) M. Yamawaki, Y. Yoshimi, et al. *Eur. J. Org. Chem*. **2022**, e202201225.

© The Chemical Society of Japan

TADF 有機分子を光増感剤 Mn(I)錯体を触媒として用いた CO_2 還元光触媒反応

（東工大理[1]・Univ. Bologna[2]・広島大先進理工[3]）○井上 麗[1]・Elena Bassan[2]・Francesco Calogero[2]・Simone Potenti[2]・Andrea Gualandi[2]・Pier Giorgio Cozzi[2]・Paola Ceroni[2]・玉置悠祐[1]・石谷 治[1,3]

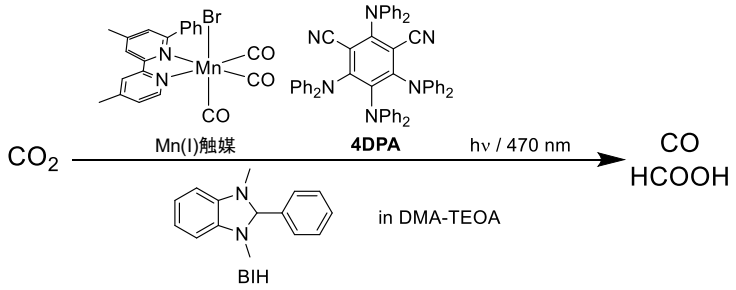
Photocatalytic CO_2 reduction using TADF organic molecules as photosensitizers and a Mn(I) complex as a catalyst.([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Dipartimento di Chimica Ciamician, Universita' di Bologna*, [3]*Graduate school of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Rei Inoue,[1] Elena Bassan,[2] Francesco Calogero,[2] Simone Potenti,[2] Andrea Gualandi,[2] Pier Giorgio Cozzi,[2] Paola Ceroni,[2] Yusuke Tamaki,[1] Osamu Ishitani[1,3]

Photocatalytic CO_2 reduction using metal complexes have attracted much attention. In most of the reported researches, rare metals such as Ru(II) are used as a central metal ion of photosensitizers to drive photochemical electron transfer from an electron donor to a catalyst. For developing photosensitizers composed of only abundant elements, in this study, we focus on organic molecules that exhibit thermally activated delayed fluorescence (TADF) with long excitation lifetimes[1], and developed photocatalytic CO_2 reduction systems One of the TADF molecules, namely **4DPA**, with strong absorption of visible light and long excitation lifetime worked as a good photosensitizer in the visible light driven photocatalytic system for CO_2 reduction giving CO and HCOOH as main products in combination with a Mn(I) catalyst. ($TON_{CO+HCOOH} > 650$, $\Phi_{CO+HCOOH} = 22.8\%$)

Keywords : photocatalytic CO_2 reduction; TADF; Organic photosensitizer; Mn(I) complex

近年、金属錯体を用いた CO_2 還元光触媒反応が盛んに研究されているが、多くの系では、光吸収により電子移動を駆動する光増感剤に Ru などの希少金属を用いている。

本研究では、可視光を吸収し、長い励起寿命を有する熱活性遅延蛍光(TADF)分子に着目し[1]、これを光増感剤に用いた CO_2 還元光触媒反応系の開発を試みた。いくつかの TADF 分子を用いて光触媒反応を行い、下式に構造を示す **4DPA** が光増感剤として優れていることを見出した。**4DPA** は 510 nm までの可視光を吸収し、72 μs の励起寿命を示した。**4DPA** を下式に示す Mn(I)触媒及び還元剤 BIH と組み合わせて 470 nm の可視光を照射することで、CO_2 が CO と HCOOH へと光触媒的に高効率で還元された ($TON_{CO+HCOOH} > 650$、$\Phi_{CO+HCOOH} = 22.8\%$)。



1) H. Uoyama, C. Adachi, *et al.*, *Nature*, **2012**, *492*, 234-238.

© The Chemical Society of Japan

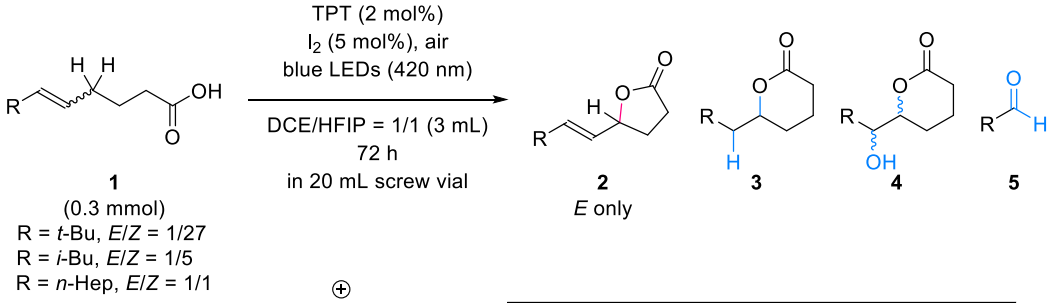
可視光を用いるアルケニルカルボン酸の新規酸化的ラクトン化に関する研究

（横浜薬大）○山口 舞佳・鰐渕 清史・庄司 満
Visible light-induced oxidative lactonization of alkenyl carboxylic acids
(*Department of Pharmaceutical Sciences, Yokohama University of Pharmacy*)
○Maika Yamaguchi, Kiyofumi Wanibuchi, Mitsuru Shoji

Recently, many photoredox reactions under visible light irradiation were reported. We planned to investigate a photooxidation in the presence of organocatalyst and found oxidative γ-lactonization of alkenyl carboxylic acids at the allylic position. Moreover, transformation of the remaining alkene was also examined.
Keywords : Visible light transformation, Organocatalyst, Oxidative lactonization, Alkenyl lactone

最近、ルテニウムやイリジウムなどの遷移金属錯体を用いる可視光レドックス反応が数多く報告されている[1]。我々は、供給安定性と毒性を考慮し、有機分子を触媒とする光酸化反応を開発することとした。

アルケニルカルボン酸 **1** に対し、触媒量の 2,4,6-トリフェニルテトラフルオロボレート (TPT) 存在下、ジクロロエタン (DCE) と 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) の混合溶媒中、青色 LED 光を照射したところ、アリル位での酸化的 γ-ラクトン化が進行することを見出した。また、アルケンの変換による、有用化合物への誘導を検討したので報告する。



entry	R	ratio[a] 1 : 2 : 3 : 4 : 5
1	*t*-Bu	37 : 14 : 36 : 13 : 0
2	*i*-Bu	30 : 25 : 31 : 14 : 0
3	*n*-C_7H_{15}	24 : 33 : 40 : 0 : 3

a) Determined by ^{1}H-NMR.

1) D. W. C. MacMillan *et al., Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322−5363.

© The Chemical Society of Japan

白金錯体による磁気円偏光有機発光ダイオード (MCP-OLED)の開発

(1 近畿大理工・2 大阪公立大院工) ○今井 喜胤 1・山本 優太 1・原 健吾 1・北原 真穂 1・八木 繁幸 2

Development of magnetic circularly polarized organic light emitting diode (MCP-OLED) composed of single achiral platinum complex

(1*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*, 2*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) Yoshitane Imai,[1] Yuta Yamamoto,[1] Kengo Hara,[1] Maho Kitahara,[1] Shigeyuki Yagi[2]

In this study, we reported the development of an external magnetic field-driven organic light-emitting diode (OLED) circularly polarised electroluminescence (CPEL) by incorporating achiral phosphorescent organic platinum(II) luminophores in the emission layer. In this magnetic circularly polarised organic light-emitting diode (MCP-OLED) system, by the concentration of achiral organic platinum(II) luminophores in the emission layer CPEL was successfully tuned. We also controlled the CPEL inversion by switching the Faraday configuration of the applied magnetic field.

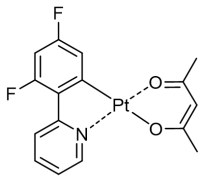
Keywords : chiral; magnetic circularly polarized electroluminescence (MCPEL); magnetic circularly polarized organic light-emitting diode (MCP-OLED); magnetic circularly polarized luminescence (MCPL); platinum

当研究室では、これまでにアキラルな白金錯体(**Pt-1**)に外部磁場を印加することにより、磁気円偏光発光(MCPL)特性の発現に成功している。[1)]

本研究では、円偏光有機発光ダイオード(CP-OLED)の開発を指向し、発光層へ MCPL 特性を備えた白金錯体 **Pt-1** を含有させた有機 EL デバイスを開発し、磁気円偏光電界発光(MCPEL)の発現について検討した。

発光層における発光層ホストの割合を変化させることで、発光色を変化させることを試みた。その結果、発光層の **Pt-1** 錯体の割合を増加させることにより、発光色は青緑色から橙色へ変化し、極大 MCPEL 波長(λ_{MCPEL})は 530 nm 付近から 600 nm 付近へと長波長シフトを観測した(Fig. 1)。また、異方性因子($|g_{MCPEL}|$)は、**Pt-1** 錯体の割合が大きいほど増加した。

以上、単一発光体による濃度依存 MCP-OLED の開発に成功した。



Pt-1

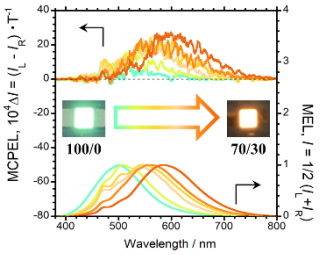


Fig. 1 MCPEL(upper) and MEL(lower) spectra of Pt devices (emission layer host/Pt-1 = 100/0-70/30, wt/wt) under magnetic fields.

1) *Chem. Asian. J.,* **2021**, 16, 926-930. *Chem. Lett*., **2021**, 50, 1131-1141.

© The Chemical Society of Japan

ジアリールエテンを用いた光開始型温度センサーのポリマーフィルム中での熱退色挙動

（阪公大院工[1]・阪市大院工[2]）○亀田 瑞季[1]・北川 大地[1,2]・小畠 誠也[1,2]
Thermal bleaching behavior of light-starting irreversible thermosensors using diarylethenes in polymer films ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Mizuki Kameda,[1] Daichi Kitagawa,[1,2] Seiya Kobatake[1,2]

The colored closed-ring isomers of thiophene-*S*,*S*-dioxide diarylethenes are unstable and irreversibly produce colorless byproducts even under room temperature. This property is expected to be applied to light-starting irreversible thermosensors. For this application, it is important to evaluate the thermal bleaching behavior in polymer films. The behavior in solution has been investigated so far. In this study, we have investigated the thermal bleaching behavior of thiophene-*S*,*S*-dioxide diarylethenes in polymer films.
Keywords : Photochromism; Diarylethene; Block copolymer; Thermosensor; Thermal bleaching

チオフェン酸化型ジアリールエテンの着色した閉環体は不安定であり、室温下でも不可逆的に無色の副生成物を生じる。この性質は光開始型温度センサーへの応用が期待されている。この応用のためにはポリマーフィルム中での熱退色挙動の評価が重要であるが、これまでに溶液中でしか検討されていない。そこで、本研究では図 1 に示した **DE-O2(c)** のポリメタクリル酸メチル(PMMA; T_g = 105 °C)、ポリアクリル酸ブチル(PBA; T_g = –55 °C)および PMMA と PBA のブロック共重合体(PMMA-*b*-PBA)中での熱退色挙動について検討した。

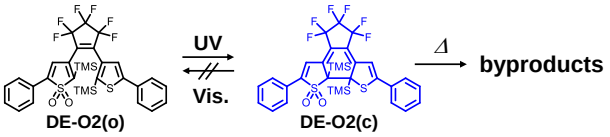


Figure 1. Thermal bleaching reaction of **DE-O2**.

図 2 に示すように PMMA 中では退色速度が遅く、一次プロットは線形性を示さなかった。一方で PBA 中での熱退色反応の一次プロットは溶液中と同様に線形性を示すことがわかった。これは、2 つのポリマーの T_g が大きく異なることに起因しており、273 K において PMMA ではガラス状態、PBA ではゴム状態であるためだと考えられる。実用化の際にはポリマーの機械的強度が必要であるが、PBA は低い T_g のため実用化には適していない。機械的強度を保ちながら良好な熱退色反応性を得るために PMMA-*b*-PBA を用いて **DE-O2(c)**の熱退色挙動について検討したところ、PBA 中と同様の熱退色挙動であった。したがって光開始型温度センサーの実用化のためには用いるポリマーの T_g が重要であり、PMMA-*b*-PBA が適していることが明らかとなった。

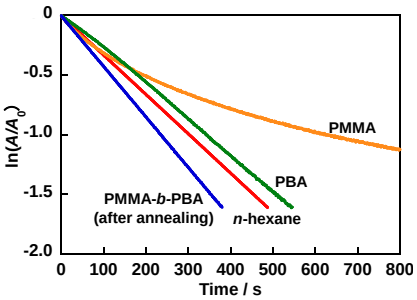


Figure 2. The first-order kinetics analysis of absorbance decay of **DE-O2(c)** at 273 K.

© The Chemical Society of Japan

発光性ランタノイド錯体における近赤外光学特性

([1] 近大院総合理工・[2] 大阪公立大院・[3] 日本分光（株））○田島 功樹[1]・志倉 瑠太[2]・中井 英隆[1]・鈴木 仁子[3]・八木 繁幸[2]・今井 喜胤[1]
Near-infrared optical properties of luminescent lanthanide complexes
([1]*KINDAI Univ,* [2]*Osaka Metropolitan Univ*, [3]*JASCO*)○Koki Tajima,[1] Ryuta Shikura,[2] Nakai Hidetaka[1] Shatoko Shuzuki,[3] Shigeyuki Yagi,[2] Yoshitane Imai,[1]

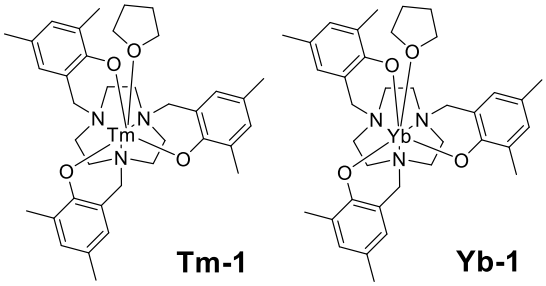
We have succeeded in producing magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) by applying an external magnetic field to optically inactive lanthanide complexes with Eu(III) or Tb(III) as the central metal. In this study, we attempted to investigate the optical properties of lanthanide complexes **Tm-1** and **Yb-1**, which have the same ligand, in the near-infrared region. Lanthanide complexes **Tm-1** and **Yb-1** in THF solution showed luminescence in the near-infrared region. MCPL and MCD were also observed for these complexes under the same conditions.

Keywords : Chiral; Lanthanoid; Magnetic circular dichroism(MCD); Magnetic circularly polarized luminescence(MCPL); Near infrared

当研究室では光学不活性な Eu(III)や Tb(III)を中心金属としたランタノイド錯体に外部磁場を印加することにより磁気円偏光発光(MCPL)の発現に成功している。[1)]

本研究では、発光性ランタノイドである **Tm-1** および **Yb-1** の近赤外領域における光学特性の発現を試みた。

ランタノイド錯体 **Tm-1** および **Yb-1** を THF(Deoxidized)溶液中、不活性ガス下、1.0×10^{-5} M の濃度で発光(PL)スペクトルを測定した。その結果、**Tm-1** では 400～1300 nm (Fig. 1)、**Yb-1** では 900～1100 nm (Fig. 2)で発光が観測された。また、同条件下、1.0×10^{-5} M の濃度で磁気円偏光発光(MCPL)の測定を行ったところ、**Tm-1** では 492 nm で異方性因子(g 値) = 3.5×10^{-3}、**Yb-1** では 409 nm で異方性因子(g 値) = 6.8×10^{-4} で MCPL が観測された。



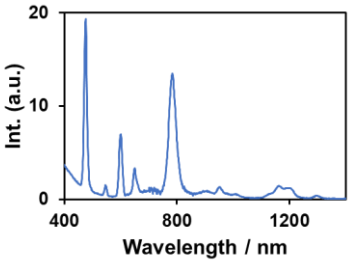


Fig. 1 Luminescent spectra of **Tm-1** in THF (Conc. = 1.0×10^{-5} M).

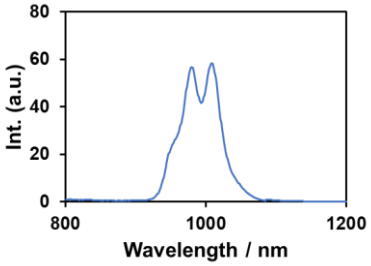


Fig. 2 Luminescent spectra of **Yb-1** in THF (Conc. = 1.0×10^{-5} M).

1) K. Mishima, D. Kaji, M. Fujiki, Y. Imai., *ChemPhysChem*., **2021**, *22*, 1728-1737.

© The Chemical Society of Japan

有機イリジウム錯体による磁気円偏光有機発光ダイオード (MCP-OLED)の開発

(1 近畿大理工・2 大阪公立大院工) ○岩﨑　寛 1・原　健吾 1・北原　真穂 1・八木　繁幸 2・今井　喜胤 1

Development of magnetic circularly polarized organic light emitting diode (MCP-OLED) composed of iridium complexes

(1*Kindai University*, 2*Osaka Metropolitan University*)
○Hiroshi Iwasaki[1] Kengo Hara[1] Maho Kitahara,[1] Shigeyuki Yagi,[2] Yoshitane Imai[1]

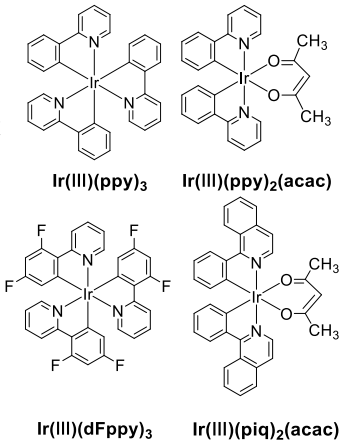
In this work, we developed the magnetic circularly polarized organic light emitting diode (MCP-OLED) composed of iridium(III) complexes and investigated their magnetic circularly polarized electroluminescence (MCPEL) properties under an external magnetic field.

Keywords : Chiral; Circularly polarized organic light-emitting diode; Iridium; Magnetic circularly polarized electroluminescence; Phosphorescence

近年、キラルな化学的影響を受けずに円偏光発光（CPL）を発出し、偏光符号を制御できるフルカラーの円偏光発光可能なリン光有機金属錯体の開発は、化学的にも工学的にも重要な課題となっている。[1)]

当研究室ではこれまでに、Ir(III)(ppy)$_3$ と Ir(III)(ppy)$_2$(acac)を用いて磁気円偏光有機発光ダイオード（MCP-OLED）の開発に成功している。[2)]

本研究では、2 つの光学的に不活性なイリジウム(III)錯体 Ir(III)(dFppy)$_3$ および Ir(III)(piq)$_2$(acac)を用いて、MCP-OLED を作成し、磁気円偏光電界発光（MCPEL）の発現を試みた。



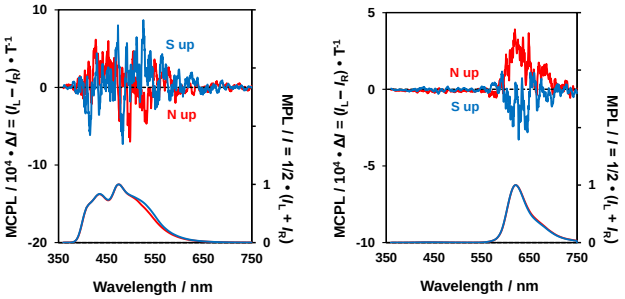


Fig. 1 MCPEL (upper) and MEL (lower) spectra of MCP-OLED composed of Ir(III)(dFppy)$_3$ (left, 13V) and Ir(III)(piq)$_2$(acac) (right,9V).

その結果、どちらのイリジウム(III)錯体からも MCPEL の発光に成功した。1.7T の外部磁場存在下での極大 MCPEL 波長（λ_{MCPEL}）はそれぞれ 525 nm と 620 nm で、異方性因子（$|g_{MCPEL}|$）は 8.87×10^{-4} と 3.22×10^{-4} であった。興味深いことに、配位子の違いにより、MCPEL 波長と符号に違いが見られた。

以上、イリジウム(III)有機-無機ハイブリッド MCP-OLED からの MCPEL に成功した。

1) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, *23*, 5074-5078. *2)* *ChemPhotoChem.*, **2022**, *6*, e202100253.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

TiO_2 および Pt/TiO_2 薄膜を組み込んだマイクロリアクター中での芳香族ニトロ化合物の選択的光還元および *N*-アルキル化反応

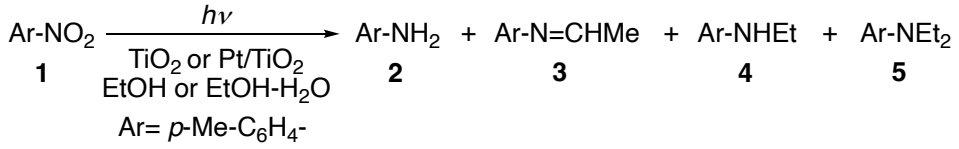
（都城工業高等専門学校）○山下 敏明[1]・岡部 勇二[1]

Selective Photoreduction and *N*-Alkylation of Nitroaromatic Compound in Microreactors with TiO_2 and Pt/TiO_2 Thin Films ([1]*Department of Chemical Science and Engineering, National Institute of Technology, Miyakonojo College*) ○Toshiaki Yamashita,[1] Yuji Okabe[1]

TiO_2 has been widely used as a photocatalyst in decomposition of toxic substances and in hydrogen production from water. In organic synthesis, photoreductions and alkylations of nitroaromatic compounds (**1**) with metal-loaded TiO_2 have been investigated extensively since Li reported that the photoreduction of **1** with TiO_2 particle in batch gave aromatic amines (**2**).[1] In these photoreductions and alkylations of **1**, the products—**2**, aromatic imines (**3**), *N*-alkylated amines (**4**), and *N, N*-dialkylated amines (**5**)—were given as a reaction mixture.[2] Here, we present selective photocatalytic reduction and *N*-alkylation of *p*-nitrotoluene **1** using a microreactor (MCR) alone or connected MCRs with TiO_2 and Pt/TiO_2 thin films. First, the photoreduction of **1** using MCR with Pt/TiO_2 thin film gave **2**-**5** in 25, 33, 34, and 2% yields as a reaction mixture. The MCR optimized to give these products selectively gave **2**-**5** in 89, 90, 76, and 74% yields, respectively.

Keywords : Microreactor; Nitroaromatic Compound; Photoreduction; N-Alkylation; Pt/TiO_2 Thin Film

TiO_2 は有害物質の分解、水からの水素製造のための光触媒として広く使用されている。有機合成においては、 Li がバッチ中での TiO_2 粒子による芳香族ニトロ化合物 (**1**) の光還元反応により芳香族アミン (**2**) が得られると報告して以来、種々の金属担持 TiO_2 による **1** の光還元反応およびアルキル化反応が広く研究されてきた。これらの反応においては、生成物（**2**、芳香族イミン (**3**)、*N*-アルキルアミン (**4**)、および *N, N*-ジアルキルアミン (**5**) ）が反応混合物として得られる。本研究では、TiO_2 および Pt/TiO_2 薄膜を組み込んだマイクロリアクター（MCR）を組み合わせて、*p*-ニトロトルエン (**1**)の選択的光触媒還元反応および *N*-アルキル化反応を行ったので報告する。まず、Pt/TiO_2 を組み込んだ MCR で光反応をおこなうと、**2**-**5** が反応混合物として、25、33、34、2%の収率で得られた。そこで、各生成物が選択的に得られるように、MCR を作成し反応を行うと、**2**-**5** がそれぞれ 89、90、76、74%の収率で得られた。



1) F. Mahdavi, T. C. Bruton, Y. Li, *J. Org. Chem.,* **1993**, *58*, 744.

2) A. Hakki, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013,** *15*, 2992.

© The Chemical Society of Japan

光化学的[2+2]環化付加反応を経由する四級炭素中心の構築方法の開発

(岐阜薬大[1]) ○外川 愛樹[1]・山口 英士[1]・伊藤 彰近[1]

Development of a method for the construction of quaternary carbon centers via photochemical [2+2] cycloaddition reactions

(*[1]Gifu Pharmaceutical University*)
○[1]Aiki Sotokawa, [1]Eiji Yamaguchi, [1]Akichika Itoh

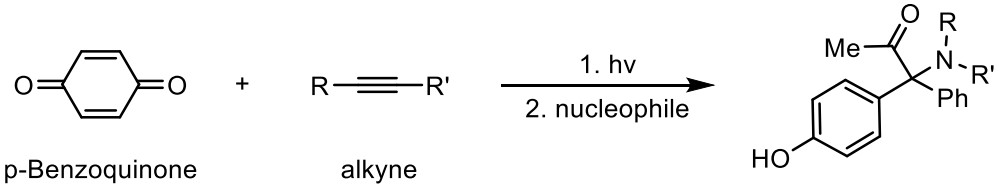
Although p-quinone methides are known as a highly reactive intermediates, their useful synthetic methods are not well developed. On the other hand, our laboratory developed that quinone methides can be synthesized by the Paternò-Büchi reaction of benzoquinones with alkynes and the subsequent rearrangement by Lewis acidic condition. In addition, a new quaternary carbon center is synthesized by reaction with nucleophile such as alcohol in situ.

Therefore, we hypothesized and considered a useful reaction that could be adapted to nucleophiles such as amines. As a result, we could synthesize the desired compounds in moderate to high yields.

Keywords : Quinone methide; Paternò–Büchi reaction; Three-component coupling reaction

p-キノンメチドは反応性の高い合成中間体であり、有機合成化学において重要なビルディングブロックの一つである。一方で、その高い反応性により容易に分解反応を起こすため、その有用な合成方法はあまり知られておらず、キノンメチド類の温和かつ簡便な合成方法の開発は未だ望まれている。このような背景の中、当研究室ではベンゾキノンとアルキン類との Paternò-Büchi 反応とその後の転位反応により p-キノンメチドを合成可能であることを明らかにしている。また、合成したキノンメチドを系中でアルコールなどの求核剤と反応させることで、4 級炭素中心を有する化合物に変換できることも見出している。

そこで、本反応をアミン類などの求核剤にも適用できればより有用な反応となるのではないかと考え検討を行った。その結果、中～高収率で対応する目的物を合成することに成功した。



© The Chemical Society of Japan

ハロゲン結合相互作用によるチロシンのフェノール部位の光化学的分解反応の開発

（岐阜薬大[1]）○百瀬　舞[1]・山口　英士[1]・伊藤　彰近[1]

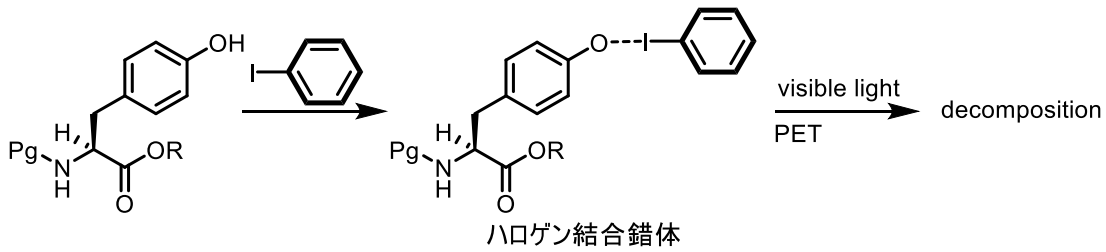
Development of Photochemical Degradation Reaction of Tyrosine with Phenols by Halogen Bonding Interaction ([1]*Gifu Pharmaceutical University*)

○Mai Momose,[1] Eiji Yamaguchi,[1] Akichika Itoh[1]

Selective degradation reactions of the phenolic moiety of tyrosine in vivo are of great interest in the development of new pharmaceuticals. We have focused on the photochemical activation of halogen bonding interactions. We have already found that the key to this reaction is the EDA complex formed by the halogen bonding interaction, which proceeds by photo-induced electron transfer. Based on this reaction, we hypothesized that the oxidative degradation of phenolic hydroxyl groups may be possible through the electron transfer from phenol to aryl halides by photochemical activation of the EDA complex. Therefore, we investigated the decomposition reaction of the phenolic hydroxyl group of tyrosine using aryl iodide as the halogen bonding acceptor in this chemistry. In this poster, we will demonstrate the detail of our recent results in the photochemical decomposition reaction of the phenolic hydroxyl group of tyrosine.

Keywords : Halogen bonding interaction; Degradation reaction of phenols; EDA complexes

生体内のチロシンのフェノール部位の選択的分解反応は、新規医薬品開発において非常に興味が持たれる。我々はこれまでに、ハロゲン結合相互作用の光化学的活性化反応に着目し研究を進めてきた。我々はその過程において、これがハロゲン結合相互作用により形成されるEDA錯体を鍵とし、光電子誘起移動により進行する反応であることを見出している。そこでこの反応を基に、我々はEDA錯体の光化学的活性化によるフェノールからアリールハライドへの電子移動により、フェノール性水酸基を酸化的に分解することが可能なのではないかと考えた。そこで、本発表ではハロゲン結合受容体としてヨウ化アリールを用いたチロシンのフェノール性水酸基の光化学的分解反応の検討結果を報告する。



© The Chemical Society of Japan

サイクレンを中心骨格とする環状ペンタセン四量体の合成と光物理化学特性

（慶大理工[1]）○水野 しおん[1]・酒井 隼人[1]・羽曾部 卓[1]
Synthesis and Photophysical Properties of Cyclen-Centered Cyclic Pentacene Tetramers ([1] *Fac. Sci. Tech. of Keio Univ.*) ○Shion Mizuno,[1] Hayato Sakai,[1] Taku Hasobe[1]

Cyclens, nitrogen-containing cyclic molecules, are capable of regioselective molecular assembly with respect to nitrogen, and metal insertion allows control of physical properties associated with structural changes. Pentacene is a representative molecule that exhibits singlet fission (SF) in neighboring molecules. While many covalently-linked dimers and oligomers for SF have been reported, the number of cyclic molecular systems is quite limited. Moreover, the relationship between substitution position and SF properties in cyclic oligomers has not yet been reported. In this study, we synthesized a series of pentacene derivatives modified with cyclens and present their structural and spectroscopic properties. In transient absorption measurement, Ag^+-inserted (*E*)-$(TP)_2$-Cy demonstrated efficient SF process. This is in sharp contrast with pristine (*E*)-$(TP)_2$-Cy without of insertion of Ag^+.
Keywords : Singlet Fission; Cyclen

含窒素環状分子であるサイクレンは、窒素に対して分子修飾が可能であるため、立体位置選択的に分子集積が可能であり、さらには金属包接により構造変化に伴う物性の制御も可能となる[1]。一方ペンタセンは、このような近接分子間で一重項分裂 (SF) という光現象を発現する代表分子である。共有結合による二量体や多量体の SF は多数報告されているが、環状化合物における報告例は未だ限られており、立体位置と SF 効率を関連づけた例という点では皆無である。そこで本研究ではペンタセンをサイクレンに立体位置選択的に修飾した一連の誘導体を合成し、分光特性を発表する。実際に、(*E*)-$(TP)_2$-Cy においては銀イオンの内包に伴い SF の進行が確認された。さらに、$(TP)_4$-Cy においては銀イオンを内包の有無にかかわらず良好な SF が観測された。本発表では SF の量子収率や反応速度についても議論する予定である。

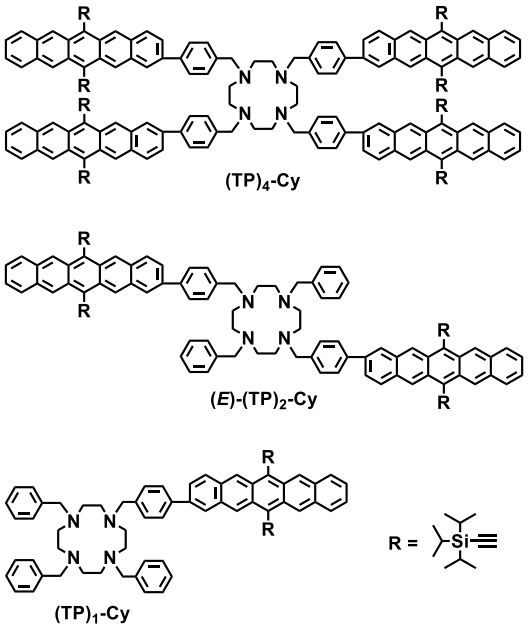


Fig. 1 Chemical strictures of $(TP)_n$-Cy (n = 1, 2, 4)

1) Ju, H.; Taniguchi, A.; Kikukawa, K.; Horita, H.; Ikeda, M.; Kuwahara, S.; Habata, Y. *Inorg. Chem.* **2021**, *60,* 9141.

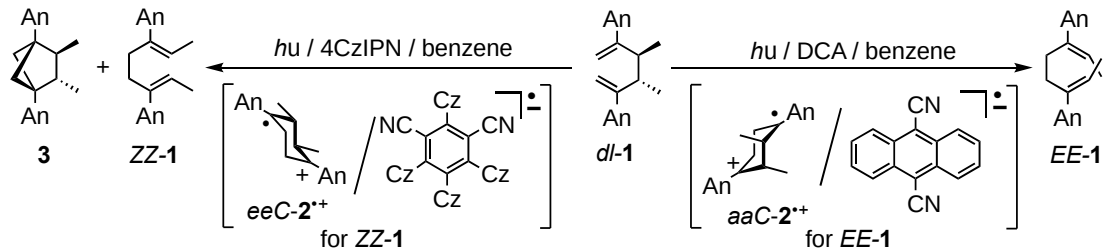
© The Chemical Society of Japan

熱活性化遅延蛍光材料 4CzIPN を用いたジアリールヘキサジエンの光増感電子移動 Cope 転位

（阪公大院工 [1]・阪公大工 [2]・阪公大 RIMED[3]）
○河岡達樹 [1]・秦 駿介 [2]・大垣拓也 [1,3]・松井康哲 [1,3]・池田 浩 [1,3]
Photosensitized Electron-transfer Cope Rearrangement of Diarylhexadiene Using a Thermally Activated Delayed Fluorescence Material 4CzIPN ([1]*Grad. Sch. Eng., Osaka Metro. Univ.*, [2]*Col. Eng., Osaka Metro. Univ.,* [3]*RIMED, Osaka Metro. Univ.*) ○Tatsuki Kawaoka,[1] Shunsuke Hata,[2] Takuya Ogaki,[1,3] Yasunori Matsui,[1,3] Hiroshi Ikeda[1,3]

We previously reported the photosensitized electron-transfer (PET) Cope rearrangement from *dl*-**1** to *EE*-**1** (Scheme 1), using DCA as an electron-accepting photosensitizer.[1] In this electron-transfer reaction, the cyclization from [*dl*-**1**$^{\bullet+}$/DCA$^{\bullet-}$] gives [*aaC*-**2**$^{\bullet+}$/DCA$^{\bullet-}$], which is a stable six-membered chair conformation. In this study, the PET reaction of *dl*-**1** was investigated using 4CzIPN, which is known as a thermally activated delayed fluorescence material with electron-accepting ability. As a result, a triplet energy sensitization product **3** were obtained together with the Cope rearrangement product *ZZ*-**1**. The latter *ZZ*-1 is a product via *eeC*-2$^{\bullet+}$, which is less stable than *aaC*-2$^{\bullet+}$. This result suggests that the conformational stability of [*aaC*-**2**$^{\bullet+}$/4CzIPN$^{\bullet-}$] and [*eeC*-**2**$^{\bullet+}$/4CzIPN$^{\bullet-}$] is remarkably affected by the bulkiness of 4CzIPN. In the presentation, we will discuss the effect of the bulkiness of the photosensitizer on the stereoselectivity of the products, based on the results of quantum chemical calculations.
Keywords : Photoreaction; Cope Rearrangement; Electron-transfer Mechanism; Sensitizer Effect; Thermally Activated Delayed Fluorescence

我々は以前，DCA を電子受容型光増感剤とした *dl*-**1**（Scheme 1）から *EE*-**1** への光増感電子移動（PET）Cope 転位を報告した [1]．この電子移動反応では，[*dl*-**1**$^{\bullet+}$/DCA$^{\bullet-}$]の環化は，安定ないす形配座である[*aaC*-**2**$^{\bullet+}$/DCA$^{\bullet-}$]を与える．本研究では，電子受容能をもち，熱活性化遅延蛍光材料としても知られる 4CzIPN を用いて，*dl*-**1** の PET 反応を検討した．その結果，三重項エネルギー増感生成物 **3**（主）と Cope 転位体 *ZZ*-**1**（副）を得た．後者の *ZZ*-**1** は，*aaC*-**2**$^{\bullet+}$よりも不安定な *eeC*-**2**$^{\bullet+}$を経由する生成物である．従ってこの結果は，[*aaC*-**2**$^{\bullet+}$/4CzIPN$^{\bullet-}$]と[*eeC*-**2**$^{\bullet+}$/4CzIPN$^{\bullet-}$]の立体配座安定性が 4CzIPN の嵩高さにより影響を受けることを示唆する．発表では，量子化学計算の結果を踏まえ，光増感剤の嵩高さが生成物の立体選択性に与える影響について議論する．



Scheme 1. PET reaction of *dl*-**1** using DCA and 4CzIPN. An = 4-MeOC$_6$H$_4$, Cz = *N*-carbazolyl.

(1) Ikeda, H.; Takasaki, T.; Konno, A.; Miyashi, T. *et al. J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1640–1649.

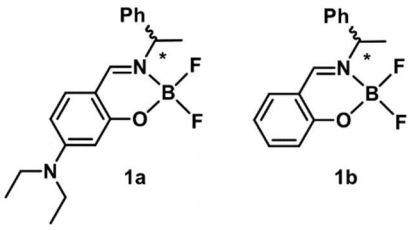
© The Chemical Society of Japan

外部環境に敏感な円偏光発光性キラルホウ素錯体の光学特性

（日大院生産工[1]・近大院総理工[2]・日大生産工[3]）○何 鴻曦[1]・北原 真穂[2]・今井 喜胤[2]・池下 雅広[3]・津野 孝[3]
External environment sensitive circularly polarized luminescence properties of chiral boron difluoride complex ([1]*Graduate School of Industrial Technology, Nihon University,* [2]*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University,* [3]*College of Industrial Technology, Nihon University*) ○ Hongxi HE,[1] Maho KITAHARA,[2] Yoshitane IMAI,[2] Masahiro IKESITA,[3] Takashi TSUNO[3]

A chiral Schiff-base boron difluoride complex **1a** bearing a diethylamino group was synthesized. Its photophysical properties were investigated and compared with those of its non-substituted analogue **1b**. Complex **1a** was found to exhibit solvatofluorochromism with bluish-white emission in moderately polar solvents and intense blue emission in nonpolar solvent. Circularly polarized luminescence (CPL) properties were also examined, and it was found that the absolute value of the luminescence dissymmetry factor (g_{lum}) increases significantly in the KBr-dispersed pellet state compared to the solution state. Notably, CPL intensity of the complex enhanced approximately three times upon addition of CH_3SO_3H in CH_2Cl_2.
Keywords : Boron Complex; Optical Materials; Circularly Polarized Luminescence; Circular Dichroism; Solvatofluorochromism

円偏光発光（CPL）は、左円偏光と右円偏光の差分発光と定義され、3D ディスプレイなどへの応用が期待される重要な現象として近年注目されている。我々の研究グループでは、キラルなシッフ塩基配位子を有するホウ素錯体が、配位子のπ共役系に依存して、青色から赤色までの多彩な CPL を示すことを報告している [1)]。本研究では、ジエチルアミノ基を有するキラルホウ素錯体 **1a** を新たに合成し、その CPL 特性について調査を行った。その結果、本錯体は外部環境に依存して CPL の色調および強度が変化することを見出した [2)]。



錯体 **1a** および類縁体 **1b** の有機溶液中における発光スペクトル測定を行ったところ、**1b** は溶媒に依存せず青色発光を示した一方、**1a** は極性溶媒中 (CH_2Cl_2, THF, etc.) では青白い発光、非極性溶媒中 (Toluene) では強い青色の発光を示した。続いて、**1a** の溶液中および KBr 粉末に分散させたペレット状態における CPL スペクトル測定を行ったところ、いずれの状態においても (*R*)-体では正、(*S*)-体では負のミラーイメージとなる CPL が観測された。一方、CPL の性能を示す g_{lum} 値は、KBr 分散ペレット状態において溶液状態と比較して 8 倍以上の向上が見られた。これは凝集状態における超分子キラリティーの発現が起因していると考えられる。さらに、CH_2Cl_2 溶液中において、酸添加に基づく 3 倍の CPL 増大も観測されたので併せて報告する。

1) M. Ikeshita, T. Suzuki, K. Matsudaira, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 15502–15510.
2) M. Ikeshita, H. He, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 34790–34796.

© The Chemical Society of Japan

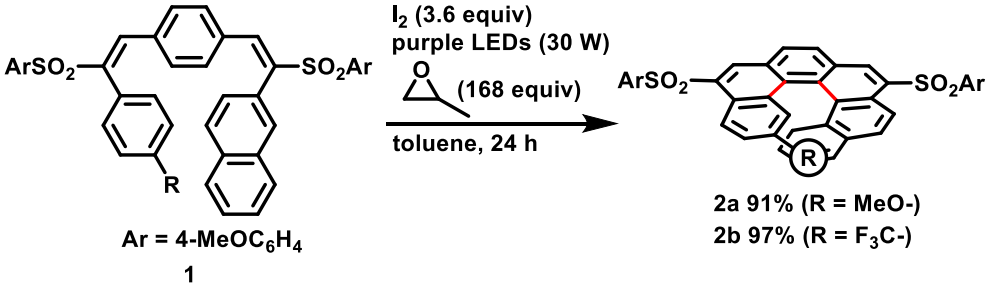
紫色 LED を用いた 1,4-ビス(スルホニルエテニル)ベンゼンの Mallory 環化によるヘリセンの合成

（岡山理大工）○渡部　光・岸上尚且・西中萌乃・森本大貴・奥田靖浩・折田明浩
Synthesis of Helicenes via Mallory Cyclization of 1,4-bis(sulfonylethenyl)benzene under Purple LED Irradiation (*Okayama University of Science*) ○ Hikaru Watanabe, Takaaki Kishigami, Moeno Nishinaka, Hiroki Morimoto, Yasuhiro Okuda, Akihiro Orita

Helicenes were readily obtained via Mallory cyclization of 1,4-bis(sulfonylethenyl)benzene by irradiation of purple light (30 W). When purple light from LED was irradiated to a toluene solution of 1,4-bis(sulfonylethenyl)benzene **1** in the presence of propylene oxide and oxidizing agent iodine, Mallory cyclization smoothly proceeded, and after 24 h, the desired helicene **2a** was obtained in 91% yield. Similarly, F_3C-substituted helicene **2b** was successfully obtained in 97% yield. Further transformation of the helicenes synthesized will be also described.
Keywords : Mallory Cyclization; Helicene; Ethenyl Sulfone; Purple LED

ヘリセンは芳香環が互いにオルト位で縮環したらせん構造を有する化合物であり、らせん構造に基づいたキラリティーを有することから 3D ディスプレイや光暗号通信などの機能性材料への応用が期待されている。これまでにヘリセンを合成する様々な変換反応が報告されたが、Mallory 環化は酸化剤の共存下で 1,4-ジスチリルベンゼンへ紫外線を照射することによってヘリセンが得られる簡便かつ効果的な合成法である[1]。なおこの反応は高圧水銀灯を必要とすることから、やや煩雑な実験操作が避けられなかった。一方我々は、ベンジルスルホンとテレフタルアルデヒドとのアルドール縮合型反応から合成した 1,4-ビス(スルホニルエテニル)ベンゼン **1** に 30 W 紫色 LED を用いた光照射を行うことで、Mallory 環化が速やかに進行することを見出した。

酸化プロピレンおよび酸化剤としてヨウ素存在下、1,4-ビス(スルホニルエテニル)ベンゼン **1** のトルエン溶液に紫色光を 24 時間照射したところ Mallory 環化が進行し、対応するヘリセン **2a** が 91%の収率で得られた。また同様の操作からトリフルオロメチル基を置換したヘリセン **2b** が 97%の収率で得られた。本発表では合成したヘリセンのスルホニル基変換反応についても詳細に述べる。



スキーム 1. 紫色 LED を用いた Mallory 環化

1)　Katz, T. J. et al. *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 6831.

© The Chemical Society of Japan

キラルシッフ塩基配位子を有する円偏光発光性二核ホウ素錯体の合成

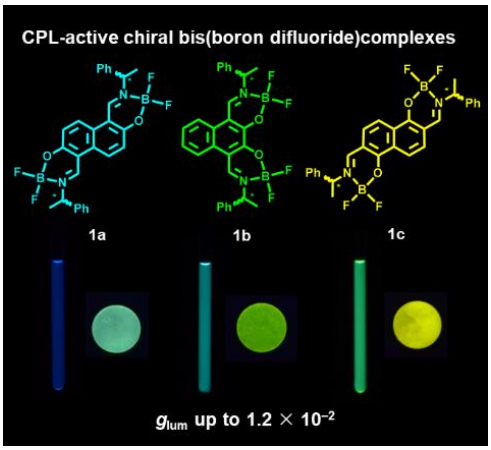
（日大生産工[1]・近大院総理工[2]）岡　太一[1]・○池下 雅広[1]・北原 真穂[2]・今井 喜胤[2]・津野 孝[1]

Circularly Polarized Luminescent Bis(Boron Difluoride) Complexes with Chiral Schiff-base Ligands ([1]*College of Industrial Technology, Nihon University*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*) Taichi Oka,[1] ○Masahiro Ikeshita,[1] Maho Kitahara,[2] Yoshitane Imai,[2] Takashi Tsuno[1]

A series of chiral Schiff-base bis(boron difluoride) complexes based on the naphthalene backbone were prepared by reacting $BF_3{\cdot}OEt_2$ with the corresponding precursors, and the molecular structures were identified by NMR spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) analysis. These complexes exhibited efficient photoluminescence in dilute solution with high emission quantum yields (Φ) up to 0.99. The circularly polarized luminescence (CPL) properties were also investigated and it was found that the absolute value of the luminescence dissymmetry factor (g_{lum}) was significantly increased up to 1.2×10^{-2} in the KBr-dispersed pellet state compared to solution. Density functional theory (DFT) calculations were conducted to further understand the photophysical properties.

Keywords : Circularly Polarized luminescence; Circular Dichroism; Boron Complex; Schiff-base; Chirality

近年、三次元ディスプレイや光暗号通信などへの応用を目指した円偏光発光 (CPL) 材料の開発が注目されている。有機ホウ素化合物は高い発光効率を示す材料の 1 つであり、キラルな有機骨格を配位させたホウ素錯体は有用な CPL 材料としての期待が高まっている [1)]。本研究では、キラルシッフ塩基配位子を有する二核ホウ素錯体を新たに設計し、発光色調制御および凝集に伴う CPL 強度の増幅を達成した [2)]。



合成した錯体 **1a–c** は溶液および KBr 分散ペレット状態において紫外線照射下で青から黄色の蛍光発光を示した（右図）。続いて溶液状態における CPL スペクトルを測定したところ、いずれの錯体においても(*R*,*R*)-体では正、(*S*,*S*)-体では負のシグナルが観測され、CPL の性能を指し示す異方性因子（g_{lum}）は 10^{-4}～10^{-3} オーダーであった。一方、KBr 分散ペレット状態では CPL 強度が大幅に増強され、錯体 **1c** において最大で 1.2×10^{-2} の g_{lum} 値を観測した。DFT 計算による考察からこの CPL 強度の増大は、凝集に基づく遷移双極子モーメント変化が鍵となっていることが示唆された。

1) M. Ikeshita, Y. Imai, T. Tsuno *et al*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 15502–15510.
2) M. Ikeshita, T. Oka, M. Kitahara, Y. Imai, T. Tsuno, *ChemPhotoChem*, **2023**, *in press*.

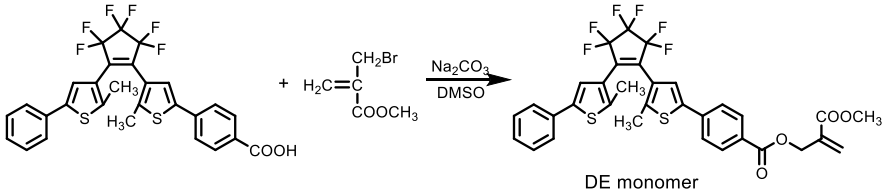
© The Chemical Society of Japan

新規ジアリールエテンモノマーの合成と結晶フォトメカニカル挙動

（阪市大工[1]・阪公大院工[2]・阪市大院工[3]）○垰本侑佳[1]・北川大地[2,3]・小畠誠也[2,3]
Synthesis of a Novel Diarylethene Monomer and Photomechanical Behavior of the Crystal
([1]*Faculty of Engineering, Osaka City University,* [2]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University,* [3]*Graduate School of Engineering, Osaka City University*)
○Yuka Sakamoto,[1] Daichi Kitagawa,[2,3] Seiya Kobatake[2,3]

Diarylethene (DE) is a photochromic compound that is reversibly isomerized upon photoirradiation, and most of them show photochromic reactions not only in solution but also in the polymer and crystalline states. In the crystalline state, the photochromic reaction is accompanied by a change in crystal shape, but by changing the terminal substituent of DE, a different behavior can be expected. In this study, we synthesized a new DE monomer with polymerizability by introducing a substituent with a double bond at the end of DE.
Keywords : Photochromism, Diarylethene, Monomer, Photomechanical, Photoinduced Bending

ジアリールエテン(DE)は光照射によって可逆的に異性化するフォトクロミック化合物であり、その多くは溶液中だけでなくポリマー状態や結晶状態でもフォトクロミック反応を示す。結晶状態ではフォトクロミック反応に伴い結晶の形状変化が起こるが、DE の末端置換基を変えることで異なる光誘起形状変化挙動を示す。本研究では、DE の末端に二重結合を持つ新規重合性 DE モノマーを合成し、ラジカル重合挙動および結晶フォトメカニカル挙動について検討した。



新規 DE モノマーを DE カルボン酸から一段階で高収率で合成した。得られた DE の構造は NMR、マススペクトル、および X 線構造解析で同定した。DE モノマーをラジカル重合開始剤の存在下で重合させるとポリマーが得られた。得られたポリマーは溶液中およびフィルム状態でフォトクロミズムを示した。また、DE モノマーは結晶状態でもフォトクロミズムを示し、棒状結晶においては光源から遠ざかるように屈曲する光誘起屈曲挙動を示した。光誘起屈曲速度は結晶厚みに依存し、結晶の厚みが 10～30 μm において、厚みが厚くなるほど初速度は減少した。

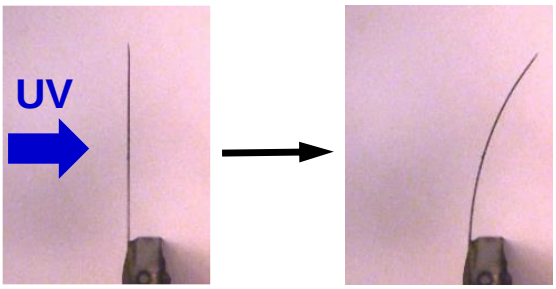


Figure 1. Photomechanical behavior of **DE** crystal upon irradiation with 365 nm light.

© The Chemical Society of Japan

スチレングリコール誘導体が示す室温長寿命りん光

（千葉大学院工）○杉本 真也・青木 大輔・谷口 竜王・唐津 孝
Persistent Room-Temperature Phosphorescence of Styrene Glycol Derivatives (*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○ Masaya Sugimoto, Daisuke Aoki, Tatsuo Taniguchi, Takashi Karatsu

The design of persistent room-temperature phosphorescence (pRTP) is difficult because the detailed mechanism of pRTP is still unclear. We found that styrene glycol and its derivatives that has different substituents and main skeletons from it showd pRTP. Therefore, pRTP behaviors of styrene glycol and its derivatives are compared. There was a difference in the luminescence properties such as quantum yield and lifetime.The purpose of this study is to elucidate the mechanism of pRTP by prepared crystals using diphenylethanol, styrene glycol and their derivatives. Emission characteristics was investigated and discussed by measurement of emission spectrum, single XRD, and DFT calculation.
Keywords : Styrene Glycol, Persistent Room-Temperature Phosphorescence (pRTP), Single Crystal X-Ray Structure Analysis

固相，室温大気下で発光寿命が100 ms を超えるりん光は室温長寿命りん光 (persistent room-temperature phosphorescence; pRTP) と呼ばれ、近年注目されている。金属を用いない有機りん光材料は，低コストで低毒性などの利点があり，有機 EL やバイオイメージングなどへの応用が期待されている。pRTP を示す分子の報告例は多くなく，詳細な発現メカニズムも未解明であるため，分子設計が困難である。

当研究室では，スチレングリコールおよび異なる置換基，主骨格を有する複数の誘導体 (Fig. 1) において，それぞれ異なる発光特性を示すことを見出した[1)]。本研究では，これら物質群において発光特性および単結晶 X 線構造解析，計算化学から比較を行うことで pRTP の発現メカニズムの解明を目指した。

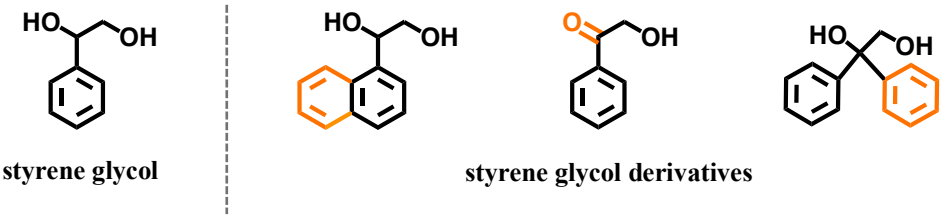


Fig. 1 Styrene glycol and its derivatives

1) Persistent room temperature blue phosphorescence from racemic crystals of 1,1-diphenylmethanol derivatives. M. Yamada, K. Ishigaki, T. Taniguchi, T. Karatsu, *J.Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **2021**, *407*, 113043.

© The Chemical Society of Japan

ジアリールエテンのフォトクロミック反応における微小副生成物の単離と構造決定

(阪市大工[1]・阪公大院工[2]・阪市大院工[3])○荒木 雅史[1]・北川 大地[2,3]・小畠 誠也[2,3]
Isolation and Structure Determination of Minor Byproducts Produced by Photochromic Reaction of Diarylethene ([1]*Faculty of Engineering, Osaka City Univ*ersity, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*, [3]*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Masashi Araki,[1] Daichi Kitagawa,[2,3] Seiya Kobatake[2,3]

1,2-Bis(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene (**DE-o**) has been reported as a useful photochromic compound because of its high fatigue resistance. However, several kinds of byproducts are produced in addition to normal photochromic reactions by irradiation with ultraviolet light for a long time. It is important to elucidate the structure of byproducts to improve the fatigue resistance of **DE-o**. The main byproduct of **DE-o** is **BP1**, which does not undergo a photochromic reaction and has purple color. Other byproducts have not been isolated to determine their structures. In this study, we try to isolate their byproducts and to determine the structures.
Keywords : Diarylethene; Photochromism; Byproduct

ジアリールエテン (**DE-o**)は高い耐久性をもつため、フォトクロミック分子として有用である。しかし、長時間 UV を照射することで通常のフォトクロミック反応による生成物とは別に、数種類の副生成物が生成することが知られている(図 1)。さらなる耐久性の向上のためには、副反応によって生成する副生成物の構造の解明が重要である。これまでに、**DE-o** の副生成物の一つとして、**BP1** が生成することが知られている[1)]。しかし、他の副生成物に関しては、単離されておらず構造が解明されていない。本研究では **BP1** 以外の副生成物を HPLC によって単離し、構造の決定を試みた。

DE-o のヘキサン溶液を長時間紫外線照射すると、**DE-c** と副生成物 **BP1** 以外にいくつかの微量な副生成物が生成した。この中で、**BP1** 以外の 4 種類の副生成物を HPLC（順相カラム、ヘキサン：酢酸エチル ＝95：5 および 90：10）で単離した。それらの 2 種類は淡黄色であり、マススペクトルから HF が脱離していることがわかった。残りの 2 つは紫色であり、マススペクトルから酸素原子の付加が確認された。これらの副生成物の X 線構造解析、吸収スペクトル測定および量子化学計算により構造決定を試みる。

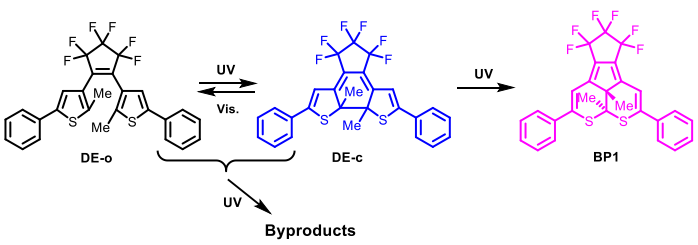


Figure 1. Byproduct formation pathways of **DE-o** upon UV irradiation.

1) M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Y. Shindo, *Chem. Commun*., **1999**, 747-748

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

モノアシル化ヒドロベンゾイン結晶構造が示す室温長寿命りん光

（千葉大院工）○丹野 亨志郎・青木 大輔・谷口 竜王・坂本 昌巳・唐津 孝
Persistent Room-Temperature Phosphorescence from crystals of monoacylated-hydrobenzoin derivatives (*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Kyoshiro Tanno, Daisuke Aoki, Tatsuo Taniguchi, Masami Sakamoto, Takashi Karatsu

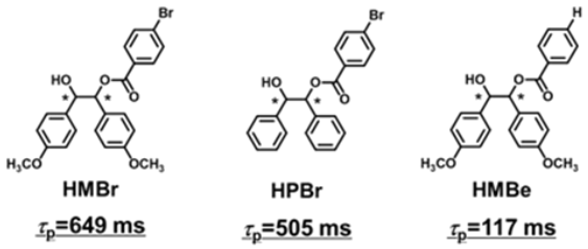
The luminescence characteristics of persistent Room-Temperature Phosphorescence (pRTP) from monoacylated hydrobenzoin derivatives having various substituents were investigated. It has been reported that monoacylated hydrobenzoins have different crystal states depending on the substituent. In this study, it was also confirmed that acylated derivatives of hydrobenzoin have different crystal structures. By investigating the phosphorescence characteristics of these materials, we elucidated the crystal structure that contributes to pRTP characteristics.

Phosphorescence lifetimes (τ_p) of HMBr, HPBr, and HMBe (structures showed below the text), all of which are derivatives of monoacylated hydrobenzoin, were measured in the crystalline state, and it was observed that HMBe had significantly lower phosphorescence lifetimes than HMBr and HPBr. All crystals were observed to be racemic by single crystal X-ray structure analyses. It was observed that the molecular structure of HMBe, which has a short phosphorescence lifetime, is significantly different from other molecular structures, suggesting that the decrease in the emission lifetime is due to this molecular structure and its effect on intermolecular interaction in the crystal.

Keywords : Persistent Room-Temperature Phosphorescence; Monoacylated-Hydrobenzoin; Single crystal X-ray crystalloraphy

有機発光材料は低コスト，低環境負荷という利点を持ち，多岐にわたり研究されている。その中でも固体状態で100 ms 以上の寿命を持つりん光を室温長寿命りん光（pRTP）と呼び，応用が期待されている。しかし，一方でりん光を発する有機化合物の分子設計には未解明な部分が多く残されているという課題点がある。本研究では置換基によって異なる結晶状態を有することが報告されている，モノアシル化ヒドロベンゾインの長寿命りん光の発光特性調査を行った。

いずれもモノアシル化ヒドロベンゾインの誘導体である HMBr，HPBr，HMBe（下図，*印は不斉炭素原子）のりん光寿命(τ_p)を結晶状態で測定したところ，HMBr と HPBr に比べて HMBe のりん光寿命が著しく小さいことが観測された。また，単結晶 X 線構造解析にて全ての結晶はラセミ結晶であることが観測された。りん光寿命の短い HMBe の分子構造が他の分子構造と大きく異なることが観測され、発光寿命の低下はこの分子構造と，それに基づく分子間相互作用への影響に起因することが示唆された。



© The Chemical Society of Japan

長波長領域で使用可能な3D プリンター用光カチオン開始剤の機能化

（千葉大学院工[1]，岡本化学工業[2]，都立産業技術研究センター[3]）○大歳 莞爾[1]、青木 大輔[1]、谷口 竜王[1]、唐津 孝[1]、高根 信明[2]、岡本 博明[2]、山内 友貴[3]
Functionalization of photo cationic initiators for 3D printers usable for 405 nm LED (*[1]Graduate School of Engineering, Chiba University, [2]Okamoto Chemical Industry, [3]Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute*) ○Kanji Otoshi[1], Daisuke Aoki[1], Tatsuo Taniguchi[1], Takashi Karatsu[1], Nobuaki Takane[2], Hiroaki Okamoto[2], Yuki Yamauchi[3]

One of the most conventional light-curable resin used in 3D printers are acrylic and epoxy monomers. The former is weak against impact but has a fast reaction rate, while the latter is strong against impact but has a slow reaction rate. The one of the reasons why acrylic widely used today is that radical polymerization initiators are more available in the absorption band of the 405 nm light source of the 3D printer than cationic polymerization initiators. Epoxy has less curing shrinkage than acrylic, and there is a need for an initiator that can be used with a light source of 405 nm.

In this study, we synthesized a couple of new cationic initiators and evaluated those as cationic initiators that can be used for epoxy polymerization with a 405 nm LED.
Keywords : Photo cationic initiator; 3D Printing

3D プリンターに用いられる最も一般的な光硬化性樹脂のモノマーはアクリルとエポキシモノマーである。前者の光造形物は衝撃に弱いが反応速度が速く，後者の造形物は衝撃に強いが反応速度が遅く，今現在はアクリルが広く用いられている。この理由は，ラジカル重合開始剤の方がカチオン重合開始剤と比べ，光源の405 nm 光で使用可能な種類が多いことも一因である。しかし，エポキシはアクリルと比較して硬化収縮が少なく405 nm の光源で使用できる開始剤が求められている。

本研究では，405nm の光源で使用できるカチオン重合開始剤の合成を行い（図１），その性能評価をすることで既存の開始剤である CPI-100P と増感剤混合物との比較実験を行った。

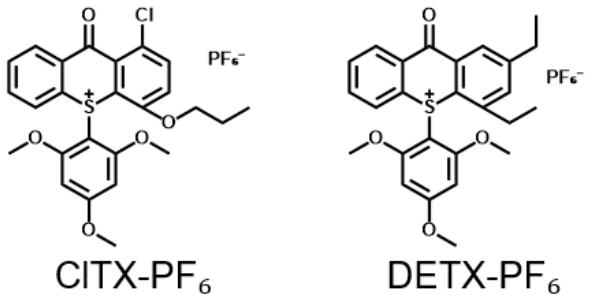


図1. 本研究で合成したカチオン重合開始剤

© The Chemical Society of Japan

酸存在下におけるジアリールエテンの熱開環反応機構の解明

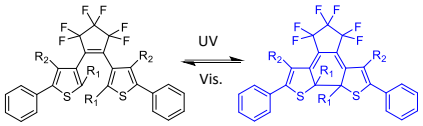
(阪市大院工[1]・阪公大院工[2]) ○流谷 健太[1]・前道 啓之[1]・北川 大地[1,2]・小畠 誠也[1,2]

Elucidation Thermal Cycloreversion Reaction Mechanism of Diarylethene Closed-ring Isomers in the Presence of Acid ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka City University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Kenta Nagaretani,[1] Hiroyuki Maemichi,[1] Daichi Kitagawa,[1,2] Seiya Kobatake[1,2]

Although diarylethene (DE) is a typical P-type photochromic compound, the photogenerated closed-ring isomer exhibits thermal cycloreversion reaction by adding excessive amounts of acid. The mechanism of the reaction has not been elucidated so far. In this study, we have investigated the dependences of the rate of the thermal cycloreversion reaction in the presence of trifluoroacetic acid on the concentration of the acid, on the polarity of the solvent, and on the molecular structure of the DE. The thermal cycloreversion reaction in the presence of acid was accelerated with increasing acid concentration and solvent polarity. The acceleration effect of acid was found to depend on the thermal stability of the closed-ring isomer in the absence of acid.

Keywords : Diarylethene; Photochromism; Acid; Thermal cycloreversion reaction

ジアリールエテン(DE)は P-type のフォトクロミック化合物であるが、過剰量の酸添加により、熱開環反応を起こすことを報告してきた。しかし、酸存在下における熱開環反応の詳細な反応機構はまだ解明されていない。そこで本研究では、トリフルオロ酢酸 (TFA) 存在下における DE の熱開環反応速度の TFA の濃度依存性、溶媒の極性依存性、および DE 閉環体の構造依存性について検討した。



1a : R_1=Me, R_2=H
2a : R_1=Et, R_2=H
3a : R_1=iPr, R_2=H
4a : R_1=Me, R_2=Me
5a : R_1=Et, R_2=Me
6a : R_1=iPr, R_2=Me

1b : R_1=Me, R_2=H
2b : R_1=Et, R_2=H
3b : R_1=iPr, R_2=H
4b : R_1=Me, R_2=Me
5b : R_1=Et, R_2=Me
6b : R_1=iPr, R_2=Me

Figure 1. Molecular structures of diarylethenes used in this work.

DE 閉環体の構造依存性は、図 1 に示す DE の着色体(**1b-6b**)を用いて検討した。酸存在時の熱開環反応速度は酸不在時の DE 閉環体の熱安定性に依存していることがわかった。また、用いた溶媒の極性が大きくなるほど、熱開環反応速度が速くなった。これは、図 2 に示すように、溶媒の極性が大きいほどプロトン化された中間体の酸解離定数が大きくなることに起因すると考えられる。さらに、酸濃度依存性について検討し、酸濃度が高くなるほど熱開環反応速度は速くなった。それぞれの濃度で温度依存性を測定し、活性化エネルギーと頻度因子を測定した。その結果、図 2 に示すように、酸濃度の増加に伴い頻度因子が増加することがわかった。

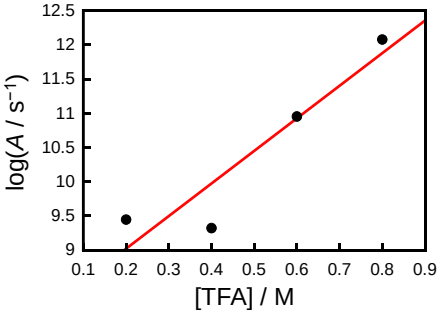


Figure 2. Relationship between acid concentration and frequency factor of **DE 1b** in hexane.

© The Chemical Society of Japan

ジアリールエテンの光閉環・光開環反応量子収率と分子構造の相関

（阪市大院工[1]・阪公大院工[2]）○四方 翔一朗[1]・北川 大地[1,2]・小畠 誠也[1,2]
Relationship between Photocyclization and Photocycloreversion Quantum Yields of Diarylethene Derivatives and their Structures ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka City University,* [2]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Shoichiro Shikata,[1] Daichi Kitagawa,[1,2] Seiya Kobatake[1,2]

To evaluate the photoreactivity of diarylethenes, the photocyclization and photocycloreversion quantum yields are used as a parameter. Although correlations between individual structures and quantum yields have been reported for many diarylethenes, the overall picture has not been compiled. In this study, we measured the quantum yields of several diarylethenes and summarized the correlation with structures of the diarylethenes including those reported so far.
Keywords : Diarylethene, Photochromism, Quantum Yield

ジアリールエテン(DE)の光による反応性を評価するパラメータとして量子収率が用いられる。これまで数多くの DE においてそれぞれの構造と量子収率の関係が報告されているが、その全体像はまとめられていない。そこで、本研究ではいくつかの DE の量子収率を測定し、これまで報告されているものも含めて構造との相関についてまとめた。

まず、DE を 7 種類に分類して検討した。図 1 には、既報の 82 種類の DE の光開環反応量子収率($\Phi_{c\to o}$)と閉環体の吸収極大波長(λ_{max})の関係を示した。その結果、DE はアリール基の違いにより $\Phi_{c\to o}$ と λ_{max} の存在範囲が異なることが明らかとなった。次に、同一のアリール基を持つ DE に注目した。表 1 には、アリール基としてチオフェンを有する DE の反応点炭素および末端フェニル基の *p* 位にメトキシ基を導入した時の $\Phi_{c\to o}$ と λ_{max} の関係を示した。その結果、メトキシ基の導入に伴い $\Phi_{c\to o}$ は減少し、λ_{max} は増加することが明らかとなった。以上のように、これらの 2 つの関係は DE の閉環体の吸収極大波長と光開環反応量子収率を同時に制御するための大きな指針になると考えられる。

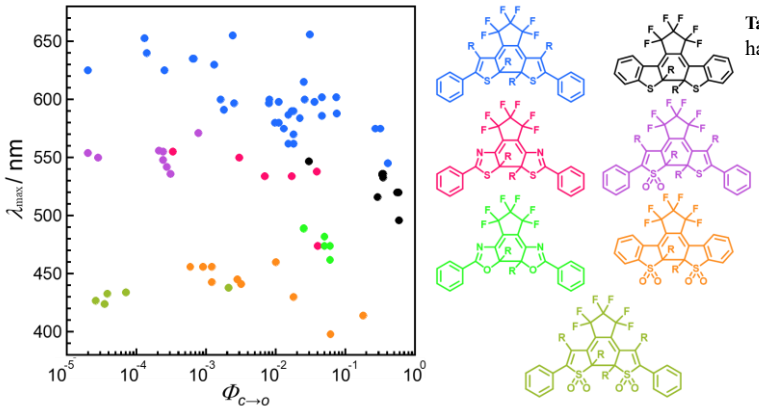


Table 1 λ_{max} and $\Phi_{c\to o}$ for diarylethenes having methoxy groups.

R_1	R_2	R_3	R_4	λ_{max}	$\Phi_{c\to o}$
Me	Me	H	H	575	8.3×10^{-3}
Me	Me	H	OMe	580	6.1×10^{-3}
Me	Me	OMe	OMe	582	5.2×10^{-3}
Me	OMe	H	H	600	1.6×10^{-3}
Me	OMe	H	OMe	603	1.0×10^{-3}
Me	OMe	OMe	H	606	8.7×10^{-4}

Fig. 1 Relationship between λ_{max} and $\Phi_{c\to o}$ for diarylethene closed-ring isomers.

© The Chemical Society of Japan

N-アシル-*o*-アルキニルアニリンの光環化反応によるベンゾオキサジン誘導体の合成

（岡山理大理）○若松 寛・川原 三宝・山田 晴夫

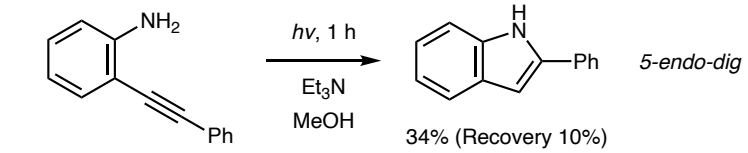
Synthesis of Benzoxazine Derivatives by Photocyclization of *N*-Acyl-*o*-alkynylanilines

(*Faculty of Science, Okayama University of Science*) ○Kan Wakamatsu, Sampo Kawahara, Haruo Yamada

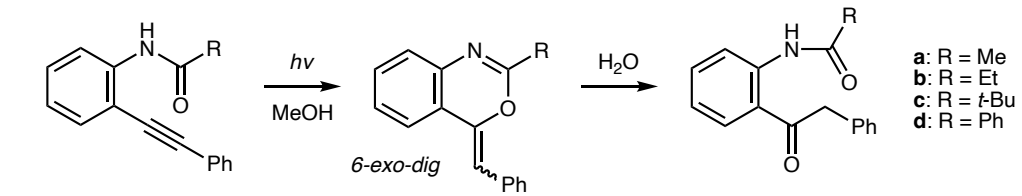
We have reported the photolysis of *o*-alkynylanilines or their *N*-sulfonyl derivatives with triethylamine afforded 5-endo-dig cyclized products such as indole derivatives.[1] In this work, we found that in photochemical condition *N*-acyl-*o*-alkynylanilines exclusively undergo 6-exo-dig cyclization to afford the corresponding benzoxazine derivatives. Experimental results will be presented and discussed with the help of computational chemistry.

Keywords : Organic Photoreaction; Intramolecular Cyclization; Proton Transfer; Benzoxazine; Indole

これまで，*o*-アルキニルアニリンまたはその *N*-スルホニル誘導体をトリエチルアミンの共存下で光照射すると，5-endo-dig 環化生成物であるインドール誘導体を生成することを報告している。[1] 本研究では, *N*-アシル誘導体の光反応が専ら 6-exo-dig 環化生成物であるベンゾオキサジン誘導体を与えることを見出したので, 計算化学的考察と併せて発表する。



This Work



1 **2** **3**

1	Additive [a]	Irrad. Time / h [b]	Yield / % [c] **2**	**3**	**1** (Recov.)
1a	none	2	0	61	6
1a	DIPEA	1	0	66	39
1b	none	1	40	6	0
1b	DIPEA	1	30	48	0
1c	DIPEA	1	49	1	2
1d	DIPEA	1	0	0	95

[a] DIPEA = Diisopropylethylamine, 10 vol. %. [b] [**1**] = 0.01 M, 500-W Hg lamp, λ > 280 nm.
[c] Determined by ^{1}H NMR.

[1] 若松・藤原・山本・山田，日本化学会第 100 春季年会，1B8-25 (2020).

© The Chemical Society of Japan

ジアリールエテン結晶の特異的な光誘起２段階屈曲挙動のメカニズム解明

（阪公大院工 [1]・阪市大院工 [2]）○清水啓太 [1]・山内裕介 [2]・北川大地 [1,2]・小畠誠也 [1,2]
Elucidation of the Mechanism of Specific Photoinduced Two-Step Bending Behavior of the Diarylethene Crystal ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○ Keita Shimizu,[1] Yusuke Yamauchi,[2] Daichi Kitagawa,[1,2] Seiya Kobatake[1,2]

Diarylethene crystals have a potential to be useful for photoactuators due to their excellent durability and high speed of the mechanical work. However, most of the photomechanical diarylethene crystals reported currently exhibit single directional bending. We have found more complex motions such as twisting, round-trip bending, two-step bending, and so on. In this study, we have focused on the mechanism of a specific photoinduced two-step bending behavior of rod-like crystal consisting of **DE-a**.
Keywords : Organic Crystal; Photochromism; Diarylethene; Photomechanical; Actuator

ジアリールエテン（DE）結晶は光を照射することによってフォトメカニカル挙動を示す。DE 結晶の優れた耐久性や高い力学的仕事率などからフォトアクチュエータへの応用が期待されている。しかし、現在報告されている DE 結晶のフォトメカニカル挙動のほとんどは単一方向への屈曲であり、次世代デバイスへの応用にはより複雑な動きが求められる。そこで本研究では、**DE-a** 結晶の特異的な光誘起 2 段階屈曲挙動のメカニズムの解明について検討した。

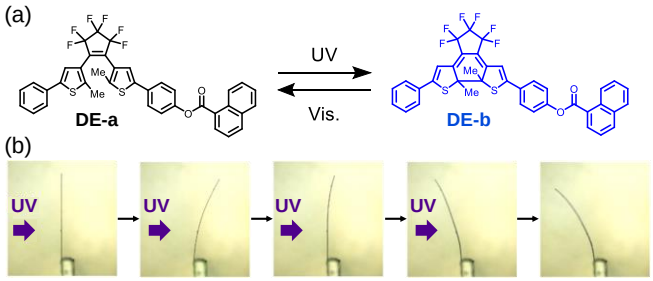


Figure 1. (a) Diarylethene derivative used in this work and (b) two-step bending behavior of **DE-a** upon irradiation with UV right.

本研究で用いた **DE-a** の結晶は紫外光（UV）照射によってねじれを伴う光誘起 2 段階屈曲挙動を示した。厚みが異なる複数の **DE-a** の結晶に 365 nm の UV を照射し、UV 照射時間に対する結晶先端の動き（距離）をプロットした（図 2）。図 2 に示すように、20 μm 以下の厚みの結晶においては屈曲後に元の状態に戻る動きを示したが、結晶の厚みが増すにつれて 2 段階屈曲性が減少した。また、厚み 43.4 μm の結晶では 2 段階屈曲挙動が観察されなかった。これらのことから、**DE-a** 結晶の 2 段階屈曲挙動の起こりやすさには、結晶厚さと反応深さとの比が影響していることが示唆された。

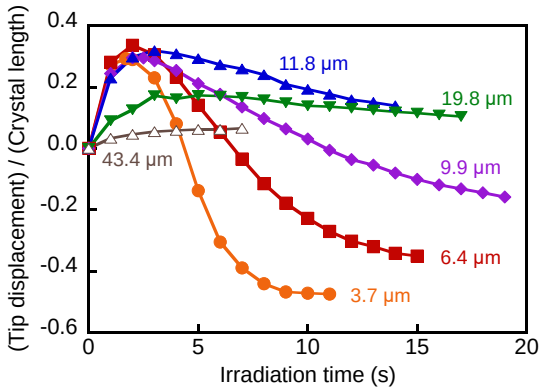


Figure 2. Movement of **DE-a** crystal tip upon irradiation with 365 nm light.

© The Chemical Society of Japan

内部転換過程におけるプロモーティングモードとアクセプティングモード

（京大福セ [1]・京大院工 [2]・MOLFEX[3]）○佐藤 徹 [1,2]・上島 基之 [3]・大田 航 [1,2]
Promoting and Accepting Modes in Internal Conversion Processes ([1]*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [3]*MOLFEX, Inc.*) ○Tohru Sato[1,2], Motoyuki Uejima[3], Wataru Ota[1,2]

An analytical expression for the rate constant of the internal conversion (IC) in a molecule was derived using the crude adiabatic representation. All vibrational modes were considered to be on an equal footing in the rate expression. Based on this expression, we investigated the role of vibronic couplings and electronic energy gap in IC processes, using 9-fluorenone as an illustrative example. Vibrational modes with strong off-diagonal vibronic coupling constants (VCCs) give rise to non-radiative transitions. Contrastingly, vibrational modes with strong diagonal VCCs constitute the final vibronic states that accept the excess energy between the initial and final electronic states. Therefore, vibrational modes are classified into promoting and accepting modes based on their roles. We identified important promoting modes responsible for the one-phonon emission/absorption and accepting modes that contribute greatly to the final state.
Keywords：　Internal Conversion; Nonradiative Transition; Vibronic Coupling

Crude adiabatic 表現を用いて、全ての振動モードを考慮した内部転換速度定数の解析解を導出した。振電相互作用の選択則により、振動モードは内部転換を引き起こすプロモーティングモードと、電子励起エネルギーを受け取るアクセプティングモードに分類できる。得られた解析解に基づき、9-フルオレノンの S_1 から S_0 への内部転換過程における主要なプロモーティングモードとアクセプティングモードを決定した。さらに、それらの振動モードの振電相互作用定数(VCC)の起源を振電相互作用密度(VCD)により明らかにした。VCD の概念を利用して、内部転換を制御した分子設計を行うことが可能である [1)]。得られた解析解は、内部転換がフォノンを駆動力として進行することを表しており、フォトンを駆動力として進行する蛍光遷移と統一的に議論することができる。

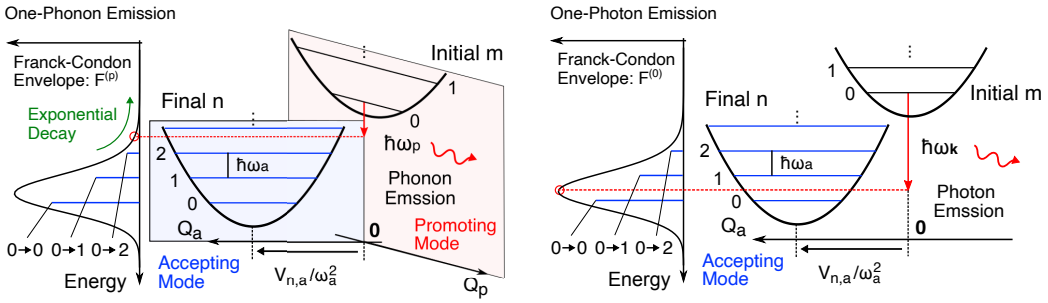


Fig. 1. One-phonon and one-photon emission processes.

1) T. Kato, N. Haruta, and T. Sato, *Vibronic Coupling Density: Understanding Molecular Deformation* (Springer, 2021).

© The Chemical Society of Japan

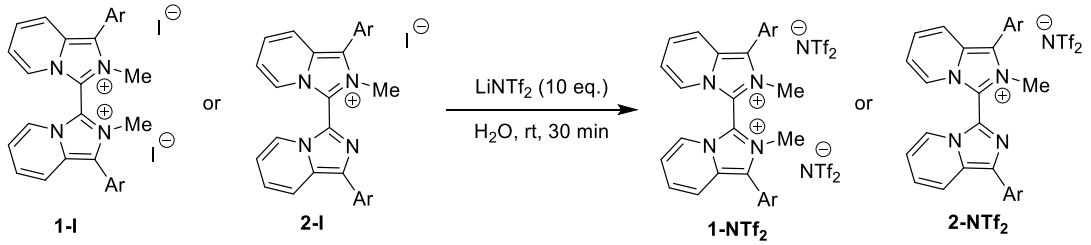
ピエゾクロミック発光を示すイミダゾ[1,5-*a*]ピリジニウム塩の合成

（徳島大院理工[1]・徳島大 pLED[2]）○阿部 壮太[1]・關 優奈[1]・藤原 誠哉[1]・寺岡 智紗希[1]・野口 直樹[1]・岡村 英一[1]・南川 慶二[1]・今田 泰嗣[1]・八木下 史敏[1,2]
Synthesis of Imidazo[1,5-*a*]pyridinium Salts Exhibiting Piezochromic Emission ([1]*Tokushima Univ.*; [2]*Institute of Post-LED Photonics, Tokushima Univ.*) ○Souta Abe,[1] Yuna Seki,[1] Seiya Fujiwara,[1] Chisaki Teraoka,[1] Naoki Noguchi,[1] Hidekazu Okamura,[1] Keiji Minagawa,[1] Yasushi Imada,[1] Fumitoshi Yagishita [1,2]

We have synthesized imidazo[1,5-*a*]pyridinium salts and evaluated their luminescence properties. The salts having bis(trifluoromethanesulfonyl)imides as counter anions showed solid-state emission with good quantum yields. We also evaluated the luminescence behavior of one specific salt under high pressure conditions, and the solid-state emission of the salt was found to be red-shifted with increasing pressure reversibly, which means piezofluorochromism.
Keyword; Imidazo[1,5-a]pyridine; Solid Luminescence; Piezofluorochromism

当研究室では，イミダゾ[1,5-*a*]ピリジニウム塩 **1-I** 及び **2-I** が高い蛍光量子収率（Φ_{em} up to 0.50），高い水溶性，及び大きな Stokes シフト（up to 196 nm）を示し，蛍光バイオイメージング剤として機能することを報告している[1)]。しかしながら，これらの塩の蛍光発光は高濃度条件下や固体状態においてはフルオロフォア近傍に存在するヨウ素アニオンの外部重原子効果により消光するため，固体発光性を示さなかった。そこで，本研究では対アニオンをヨウ素アニオンからビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドへ変換することで固体発光性及び高圧下での発光挙動を評価した。

新たに合成した **1-NTf$_2$** 及び **2-NTf$_2$** は固体発光性（λ_{em} = 411–528 nm, Φ_{em} = 0.10–0.37）を示した。さらに，一部の塩についてダイヤモンドアンビルセルに封入し，高圧条件下での発光挙動を評価したところ，常圧では緑色固体発光を示す一方で，圧力上昇に伴う発光色のレッドシフトが観測され，4.6 GPa ではオレンジ色の発光を示した。この圧力変化に伴う発光色変化過程は可逆的であったため，ピエゾクロミック発光を示すことを明らかにした。



1) F. Yagishita *et al*., *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1614–1619.

© The Chemical Society of Japan

アルキル基を導入した *N*-(4-メトキシアリール) ナフタルイミドの合成とその蛍光挙動の検討

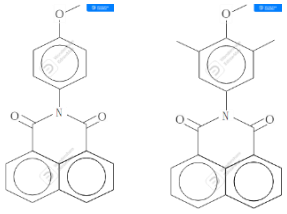
（群馬高専物質工）○高橋　遼成・澤口　玲央・中島　敏

Synthesis of *N*-(4-methoxyaryl)naphthalimides with alkyl groups and its fluorescence behavior

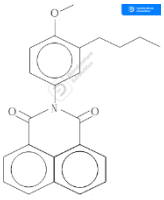
(Department of Material and Engineering, National Institute of Technology, Gunma College)
○Ryosei Takahasi, Reo Sawaguchi, Satoshi Nakajima

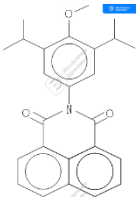
It is known that *N*-phenyl naphthalimide shows dual fluorescence, relating to the conformational change in excited state. π-π* excited state resulted from vertical transition shows fluorescence at short wave-length region. Competing to the emitting process, the π-π* excited state performs the relaxation of the conformation, that is the rotation of the phenyl group, and yields so called "ESEC" (excited state with extended conjugation). In the ESEC, *N*-phenyl group and the naphthalimide moiety take co-planar conformation, and the excited state shows long wave-length shifted emission. By introducing an alkyl chain into the 3,5-position of the *N*- phenyl group, the steric control of the alkyl chain may occur when supported on a solid surface, and the fluorescence behavior may differ from that in a solution system. In the previous research, we synthesized (1), (2) and (3) and compared their fluorescence behavior in a solution system and in a solid surface system. The relative intensity ratio of ESEC fluorescence was (2) < (1) < (3) for the solution system and (3) < (1) < (2) for the solid surface system. These experimental results suggest that not only the length of the alkyl group but also the number of alkyl groups plays an important role. In this presentation, in order to clarify the effect of the length of the alkyl group, we will synthesize naphthalimide (4) with two isopropyl groups on the phenyl group, and investigate and report its fluorescence behavior.

Keywords：　*N*-Aryl Naphthalimide;　Fluorescence;　ESEC;　Solid Surface


(1)

(2)


(3)


(4)

ナフタルイミドの *N*-フェニル置換体は、励起状態において立体配座の変化に伴う二重蛍光を示すことが知られている。光吸収により生じたπ-π*励起状態によって立体配座を保持して短波長側に蛍光を示すほかに、*N*-フェニル基が回転して共平面をとることで ESEC（excited state with extended conjugation）と呼ばれる安定化した励起状態を取り、長波長側に蛍光を示す[1]。ナフタルイミドの *N*-フェニル置換体に対して、フェニル基にアルキル鎖を導入することで、固体表面上に担持した際にアルキル鎖によって立体が制御され、溶液系と蛍光挙動が異なる可能性があると考えている。先行研究では、(1)、(2)、(3)を合成し、溶液系と固体表面系で蛍光挙動の比較検討を行った。ESEC 蛍光の相対強度比は、溶液系では(2)＜(1)＜(3) 、固体表面系では(3)＜(1)＜(2)という結果になった。この結果は予想したアルキル基の長さだけではなく、その数も立体制御に影響していることを示す。本発表では、まずアルキル基の長さの影響を見積もるために、フェニル基に２つのイソプロピル基を導入したナフタルイミド（4）を合成し、得られた化合物の溶液系と固体表面系の蛍光挙動について報告する予定である。

1)　Jean Kossanyi et al., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 3, 946-953.

© The Chemical Society of Japan

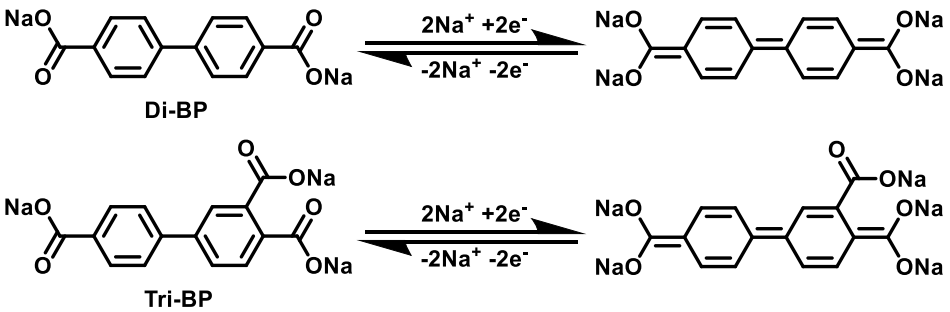
SIB 電池の負極材料としてのビフェニルジおよびトリカルボン酸のナトリウム塩

（東電大工[1]・横国大[2]）○高橋 海七太[1]・藪内 直明[2]・宮坂 誠[1]
Sodium salt of biphenyl di-, and tricarboxylate as an anode material for Na-ion batteries
([1]*Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Tokyo Denki University*, [2] *Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University*)
○Kanata Takahashi,[1] Yabuuchi Naoaki,[2] Makoto Miyasaka[1]

The development of the novel secondary battery materials to replace lithium-ion batteries in underway. Conjugated carboxylic acid electrode materials based on the interaction between conjugated structures and carboxylate groups are expected to be used as anode materials for sodium-ion secondary batteries because of their low cost and easy structural adjustment. In this study, sodium salt of biphenyl di-, and tricarboxylate were synthesized and evaluated its electrochemical properties.
Keywords : Sodium Ion Battery; Organic electrode materials; Organic anode materials

ナトリウムイオン電池(SIB)は、リチウムイオン電池(LIB)と電圧範囲や動作原理が類似しており、LIB で培われた豊富な知見を活用することができるため、LIB の代替候補として注目されている。当研究室では、SIB 用負極材料の開発を行っており、その中でも共役カルボン酸塩を用いた有機負極材料に注目している[1)]。共役カルボン酸塩を用いた SIB 用の有機負極材料としては、Hu らによりテレフタル酸二ナトリウム(Na_2TP)が報告されている[2)]。最近では、Na_2TP に塩構造を構築することで Na_2TP よりも優れた電気化学的性能を示すことが報告されている[3)]。

本研究では、ビフェニル骨格を介した共役カルボン酸塩(Di-BP、Tri-BP)を合成し、SIB 用負極材料としての面からカルボキシレート基の導入効果を評価する。当日は、合成方法ならびに電気化学的特性評価について報告する。



1) Miyasaka, M. *et al*., *Polymer J*., **2022**, *54*, 1111-1118.
2) Hu, Y. *et al*., *Adv*. *Energy Mater*., **2012**, *2*, 962-965.
3) Luo, C. *et al*., *J. Power Sources*, **2020**, *453*, 227904.

© The Chemical Society of Japan

第４族金属触媒を用いたカルボニル化合物への電気化学的窒素ガス挿入反応の開発

(阪大院工 [1]・JST さきがけ [2]) ○福原 みなみ [1]・山口 希海 [1]・嵯峨 裕 [1]・近藤 美欧 [1,2]・正岡 重行 [1]

Development of Electrochemical N_2 gas Insertion Reaction into Carbonyl Compounds using Group 4 Metal Catalysts

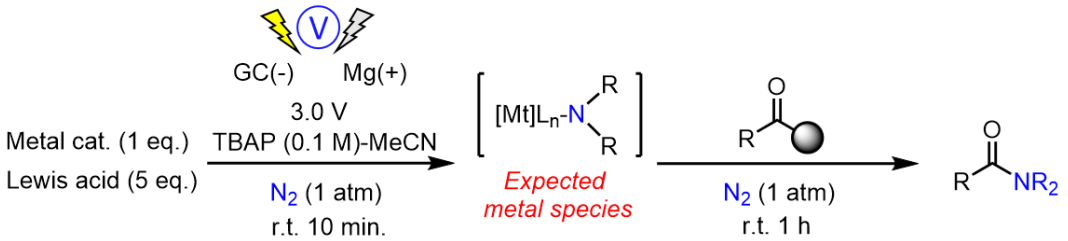
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*JST PRESTO*)
○Minami Fukuhara,[1] Nozomi Yamaguchi,[1] Yutaka Saga,[1] Mio Kondo,[1,2] Shigeyuki Masaoka[1]

Nitrogen gas is a ubiquitous small molecule that accounts for about 78% of the atmosphere. Whereas its effective utilization is highly attractive in terms of energy problems and organic synthetic chemistry, there have been only few reports to achieve nitrogen gas insertion reactions into organic molecules, possibly due to the great energy barrier to reductively activate nitrogen gas. Here, we demonstrate that the electrochemical methodology comprising a metal catalyst and a Lewis acid realizes direct nitrogen gas insertion into carbonyl compounds under extremely mild conditions. Details for reaction development and cyclic voltammetry measurements will be given in the presentation.

Keywords : Electrochemistry; Nitrogen Activation; Metal Catalyst

窒素ガスは大気中の約 78%を占める遍在小分子であり、その有効利用はエネルギー問題解決の観点からも有機合成の観点からも非常に魅力的である [1]。しかしながら、有機分子に窒素ガスを直接挿入した報告例は極めて少ない [2]。これは、非常に安定かつ高い還元電位を有する窒素ガスの、還元的活性化過程に大きな障壁が存在することに由来すると考えられる。

本背景の下我々は、印加電圧を変えるだけで酸化還元過程がより容易に制御でき、かつ環境調和性の高い電気化学的手法に着目した。具体的には、第４属金属触媒とルイス酸を組み合わせた新たな電気化学的触媒系を開発することで、室温下、低電位における穏和条件において、カルボニル化合物への窒素ガス挿入反応が進行することを見出した。反応条件の検討、サイクリックボルタンメトリー測定による基質や金属種の酸化還元挙動の詳細について、発表する予定である。



1) Y. Tanabe, Y. Nishibayashi, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 5201-5242.
2) (a) M. Mori, *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1655-1670. (b) M. Mori, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7651-7652. (c) M. Mori, *et al. Tetrahedron. Lett.* **1993**, *34*, 6907-6910.

© The Chemical Society of Japan

長鎖アルキル基を有するベンゾトリチオフェン誘導体の合成と物性評価

（近畿大学）○金星 優日・射場 日有人・翁 偉峻・大久保 貴志・松本 浩一

Synthesis of benzotrithiophene derivative bearing long alkyl chains and evaluation of physical properties (Kindai University) ○Yuhi Kanaboshi, Kauri Iba, Weichun Weng, Takashi Okubo, Kouichi Matsumoto

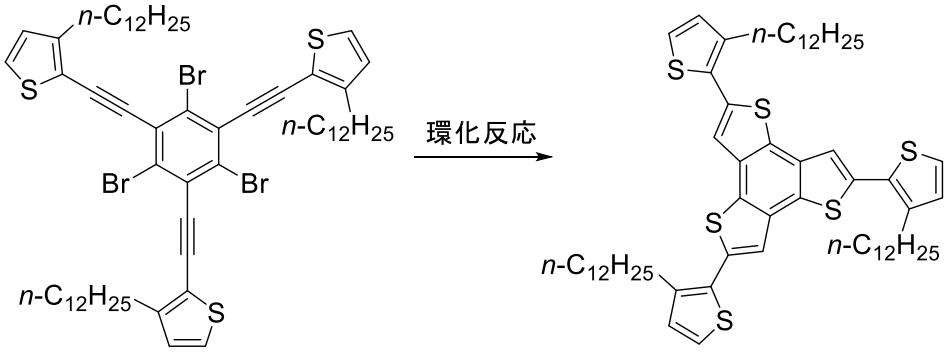
We have recently synthesized the benzotrithiophene derivative with three alkyl chains such as *n*-C_8H_{17}, bearing the acceptor units, which was estimated in organic thin film solar cell.[1]

In this work, we have successfully synthesized the benzotrithiophene derivative with three alkyl chains such as *n*-$C_{12}H_{25}$, in order to increase the solubility.[2] Herein, we wish to report the synthesis and the evaluation of physical properties of the synthesized compound.

Keywords : *Benzotrithiophene derivative; Organic electronic materials; Physical properties*

当研究室ではこれまでの研究により、ベンゾトリチオフェン骨格に着目して、*n*-C_8H_{17} 基を有するチオフェン環を組み込んだベンゾトリチオフェン誘導体（ドナー・アクセプター材料）の合成を行い、有機薄膜太陽電池への利用を検討してきた[1]。

本研究では、溶解性の更なる向上を目的に、先行研究の合成法を参考にして[2]、*n*-$C_{12}H_{25}$ 基を導入したチオフェン環をベンゾトリチオフェン骨格に連結させた誘導体の合成に成功した。合成ルートの結果と有機電子材料としての物性評価について、その詳細を発表する予定である。



1) Matsumoto, K.; Yamashita, K.; Sakoda, Y.; Ezoe, H.; Tanaka, Y.; Okazaki, T.; Ohkita, M.; Tanaka, S.; Aoki, Y.; Kiriya, D.; Kashimura, S.; Maekawa, M.; Kuroda-Sowa, T.; Okubo, T. *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 4620-4629, and references therein.
2) Rossi, S.; Bisello, A.; Cardena, R.; Orian, L.; Santi, S. *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 5966-5974.

© The Chemical Society of Japan

高歪み化合物の光誘起および非光誘起電子移動反応：ジフェニルアミノ基の置換数に依存する多様な反応性

（阪公大院工[1]・阪公大 RIMED[2]・阪大院理[3]）○高安凌平[1]・大垣拓也[1,2]・松井康哲[1,2]・久保孝史[3]・池田 浩[1,2]

Photoinduced and Non-photoinduced Electron-transfer Reactions of Highly Strained Compounds: Various Reactivity Depending on the Number of Substitutions of the Diphenylamino Group ([1]*Grad. Sch. Eng., Osaka Metro. Univ.*, [2]*RIMED, Osaka Metro. Univ.*, [3]*Grad. Sch. Sci, Osaka Univ.*) ○Ryohei Takayasu,[1] Takuya Ogaki,[1,2] Yasunori Matsui,[1,2] Takashi Kubo,[3] Hiroshi Ikeda[1,2]

Radical cations **1**$^{\bullet+}$ (Figure 1) generated in electron-transfer reactions using light or aminium salts [(4-BrC_6H_4)$_3N^{\bullet+}SbCl_6^-$] of the highly strained cage compound **1** show various reactivities depending on the number of substitutions of the diphenylamino (Ph_2N) group. For example, the parent molecule **1a**$^{\bullet+}$ without Ph_2N group has a one-electron σ bond, but this chemical species is quickly deactivated by back electron-transfer reaction.[1] In addition, **1c**$^{\bullet+}$ possessing two Ph_2N groups, for which it is expected to isolate the salts with one-electron σ bonds, unexpectedly gives a **3**$^{\bullet+}$ salt with a phenonium structure.[2] In this study, we investigated the reactivity of **1b**$^{\bullet+}$ with one Ph_2N group and found that it gives **2**$^{\bullet+}$ with a benzidine moiety. In the presentation, we will discuss the reactivity of all **1**$^{\bullet+}$, including **1b**-Br$^{\bullet+}$ possessing Br atoms.

Keywords : Electron-transfer Reaction; One-electron σ-Bond; Radical Cation; Laser Flash Photolysis; Single Electron Transfer

光やアミニウム塩［(4-BrC_6H_4)$_3N^{\bullet+}SbCl_6^-$］を用いた高歪みカゴ型化合物 **1**（Figure 1）の電子移動反応で生ずるラジカルカチオン **1**$^{\bullet+}$は，ジフェニルアミノ（Ph_2N）基の置換数に応じて多様な反応性を示す．例えば Ph_2N 基のない母体 **1a**$^{\bullet+}$は，一電子σ結合を有するが逆電子移動反応で速やかに失活する[1]．また，一電子σ結合を有する塩の単離を期待して Ph_2N 基を 2 つ導入した **1c**$^{\bullet+}$は，予期せぬことにフェノニウム構造を有する **3**$^+$の塩を与える[2]．本研究では，Ph_2N 基が 1 つの **1b**$^{\bullet+}$の反応性を検討したところ，ベンジジン骨格を有する **2**$^{\bullet+}$を与えることを見いだした．発表では，Br を有する **1b**-Br$^{\bullet+}$も含め，全ての **1**$^{\bullet+}$の反応性について議論する．

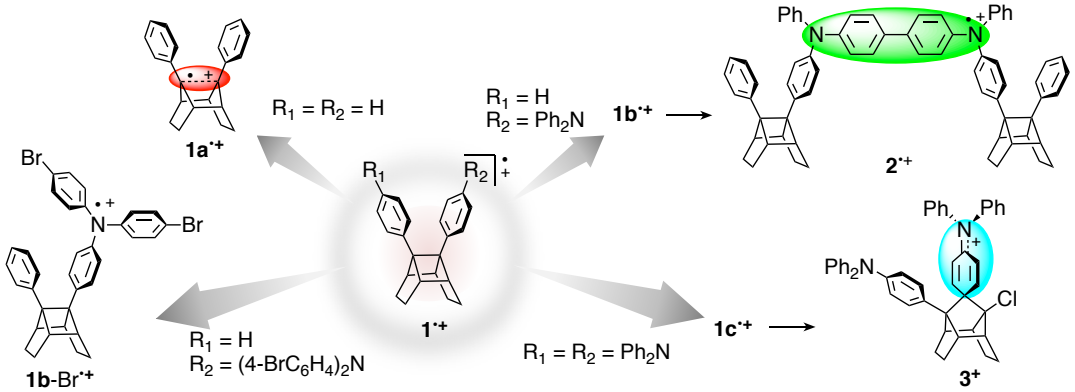


Figure 1. Various electron-transfer reaction modes of **1**.

1) Ikeda, H. unpublished data.
2) Kuramoto, Y.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Sato, H.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4366–4369.

© The Chemical Society of Japan

カルボン酸部位を有するビアクリジン誘導体の合成と酸化還元特性

（名大院工[1]）高原 哲平[1]・日下 心平[1]・井口 弘章[1]・松田 亮太郎[1]

Synthesis and redox properties of biacridine derivatives with carboxylic acid moieties

([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Teppei Takahara,[1] Shinpei Kusaka,[1] Hiroaki Iguchi,[1] Ryotaro Matsuda[1]

Sterically bulky alkenes have attracted much attention because of their structural distortion, which causes them to exhibit properties not found in ordinary alkenes, such as thermal rotation of double bonds. One of the factors that characterize the physical properties of alkenes is their steric structure. Thus, controlling the steric structure by functional group modification is an effective approach to explore new physical properties. The biacridine backbone contains a sterically bulky alkene moiety, which can take various conformations depending on substituents on the nitrogen atom. Therefore, it is a promising motif for realizing mechanochromism, thermochromism, vapochromism, proton-induced chromism, etc. In this study, we synthesized a biacridine derivative with 4-carboxyphenyl group on the nitrogen atoms and evaluated its redox properties by cyclic voltammetry. The results suggests the redox-induced structural change. Furthermore, acid-induced gradual change from neutral to dicationic state was observed in ^{1}H NMR spectra, and the color change depending on the solvent was observed by UV-visible absorption spectra. We also found that the biacridine moiety in the coordination polymer with copper(II) and zinc(II) ions are in dicationic state.

Keywords : Biacridine; Redox; Chromism; Metal complex

立体的に嵩高いアルケンはその構造ひずみのため、二重結合の熱回転など通常のアルケンにはない物性を示すことから高い注目を集めている。アルケンの物性を特徴づける要因の一つはその立体構造にあり、これを官能基修飾によって制御することは新たな物性を探索する上で極めて有効なアプローチである。ビアクリジン骨格は立体的に嵩高いアルケン部位を内包し、窒素原子上に置換基を導入することにより様々な構造を取りうることから、折りたたまれたコンフォメーションとねじれたコンフォメーションの間の変化を利用することで、基底状態のメカノクロミズム、サーモクロミズム、ベイポクロミズム、プロトン誘起クロミズムなどの発現が期待される。

本研究では、ビアクリジン骨格の窒素原子上に 4-カルボキシフェニル基を導入した機能性分子の合成を行い、その酸化還元特性をサイクリックボルタンメトリー測定によって評価した。その結果、酸化還元に伴う構造変化が示唆された。さらに、酸の添加により中性体からジカチオン体へ徐々に変化していくことを ^{1}H NMR スペクトル測定によって見出した。また、溶解させる溶媒による色の違いを紫外可視吸収スペクトル測定により明らかにした。

さらに、このビアクリジン誘導体を配位子として銅(II)イオンや亜鉛(II)イオンと反応させることで、ジカチオン状態のビアクリジン部位を含む配位高分子を得た。

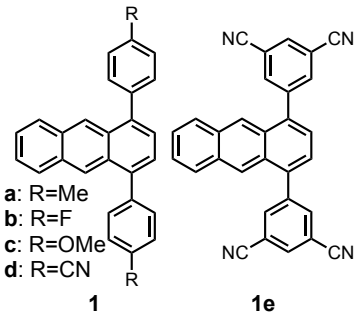
© The Chemical Society of Japan

1,4-ジフェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性

（京工繊大・工芸）○西村 愛翔・足立 忠駿・閑念 郁尋・楠川 隆博
Mechanofluorochromic properties of 1,4-diphenylanthracene derivatives (Kyoto Institute of Technology) Manato Nishimura, Tadatoshi Adachi, Fumihiro Kannen, Takahiro Kusukawa

Recently, mechanofluorochromism, a phenomenon in which fluorescence color changes due to mechanical stimulation, has attracted much attention. In this study, we investigated the mechanofluorochromic properties of 1,4-diphenylanthracene derivatives **1**. For derivatives **1a** (R = H) and **1b** (R = F), the obtained pristine samples showed blue emission during UV irradiation at 365 nm and no mechanofluorochromism was observed. On the other hand, derivatives **1c** (R = OMe) and **1d** (R = CN) showed yellow green emission in the pristine state and a blue shift in emission color (yellow green to green) was observed after grinding (Figure 1). These phenomena may be attributed to the decrease in π–π stacked excimer emission after grinding.
Keywords: diphenylanthracene; fluorescence; mechanochromism

近年、機械的刺激によって光学的な変化を引き起こすメカノクロミズムが注目を集めている。当研究室では、構造が単純な 1,8-ジフェニルアントラセンをすりつぶすことで、発光色が青色から緑色に変化し、発光波長が長波長シフトすることを明らかにしている [1]。本研究では、フェニル基の置換位置が異なる 1,4-ジフェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性を調査した。誘導体 **1a** (R = Me), **1b** (R = F)は青色の発光を示し、メカノクロミズムを示さなかった。一方、誘導体 **1c** (R = OMe), **1d** (R = CN)は、黄緑色の発光から緑色の発光に変化し、報告例の少ない短波長シフトのメカノクロミズムが観測された(Figure 1)。さらに、**1d** のすりつぶし後には、蛍光寿命が短くなり、蛍光量子収率が向上した(Figure 1a)。このことから、**1d** の発光色の変化は、すりつぶし後にアントラセン環同士のπ–πスタッキングが弱まり、エキシマー発光の寄与が減少したことに由来すると考えられる。本発表では、新規に合成した誘導体 **1e** についても併せて報告する予定である。



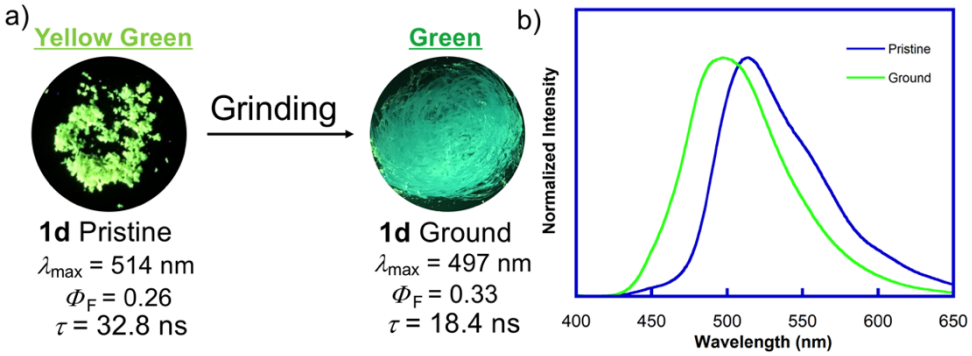


Figure 1. Fluorescence photograph of **1d** (a) and fluorescence spectra of **1d** (b).

1) T. Kusukawa *et al*., *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1213.

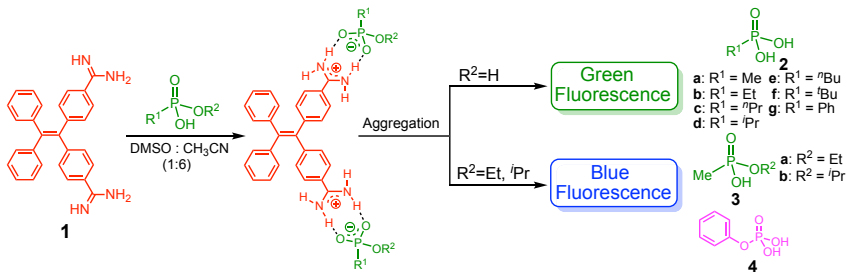
© The Chemical Society of Japan

テトラフェニルエチレン骨格を有するジアミジンのホスホン酸認識

（京工繊大・工芸）○松嶋 航平・村上 弘樹・楠川 隆博
Phosphonic acid recognition of a diamidine having a tetraphenylethylene unit (Kyoto Institute of Technology) Kohei Matsushima, Hiroki Murakami, and Takahiro Kusukawa

The design and synthesis of fluorogenic chemosensors for the selective recognition of phosphonic acids is currently important in relation to the detection of the hydrolysis products of chemical warfare reagents. For the recognition of phosphonic acids **2**, we synthesized a new type of tetraphenylethylene-based diamidine **1**. The obtained diamidine **1** showed green fluorescence after the addition of phosphonic acids **2** in DMSO-CH_3CN mixed solvent. On the other hand, blue emission was observed toward phosphonic acid monoester **3**. In this presentation, the reasons for the difference in both fluorescence colors will be discussed.
Keywords: diamidine; fluorescence; phosphonic acid

化学兵器のサリンは加水分解により、メチルホスホン酸イソプロピル **3b** を生成し、さらに加水分解されてメチルホスホン酸 **2a** を生成することが知られており、これらの化合物を検出することで化学兵器の使用痕跡を検出することができる。本研究では、テトラフェニルエチレン骨格を有するジアミジン **1** が、上記の **3b** と **2a** を発光色で識別可能であることを見出した。ジアミジン **1** は DMSO-CH_3CN (1:6)混合溶媒中で蛍光発光を示さないが、モノホスホン酸 **2a-2d** (2 eq.)と混合することで緑色の蛍光発光を示した(Figure 1)。一方で、メチルホスホン酸モノエステル **3** を加えたところ、青色の蛍光発光を示した。さらに酸性度の高いリン酸誘導体 **4** では、殆ど蛍光発光が観測されなかった。これらの結果からテトラフェニルエチレン骨格を有するジアミジン **1** は、ホスホン酸 **2** とホスホン酸モノエステル **3** を発光色で識別でき、さらに酸性度の高いリン酸誘導体とも識別可能であることが明らかになった。DLS 測定からは、これらの発光色の違いは生成した凝集体が異なるためである事を示唆する結果が得られたため、併せて報告する予定である。



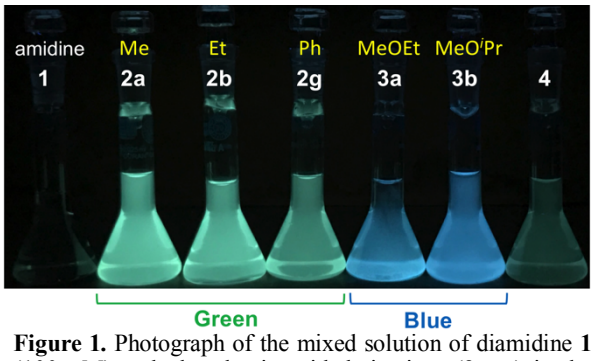


Figure 1. Photograph of the mixed solution of diamidine **1** (100 μM) and phosphonic acid derivatives (2 eq.) in the DMSO-CH_3CN (1:6) mixed solvents under 365nm UV light.

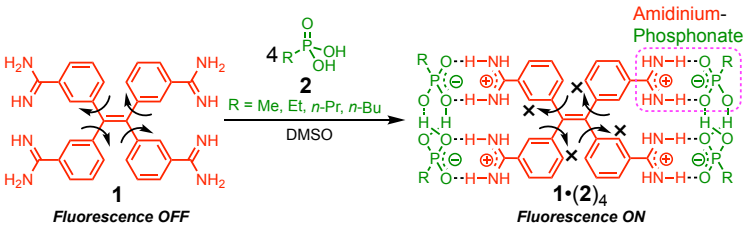
© The Chemical Society of Japan

凝集誘起発光を利用したテトラアミジンのホスホン酸認識

（京工繊大・工芸）○山本 祐輔・山名 一毅・楠川 隆博
Phosphonic acid recognition of a tetraamidine based on aggregation-induced emission (Kyoto Institute of Technology) Yuusuke Yamamoto, Kazuki Yamana, and Takahiro Kusukawa

The design and synthesis of fluorogenic chemosensors for the selective recognition of biologically important species is of current interest for the applications in the field of analytical and medical science. Recently, we reported the fluorescence detection of α,ω-dicarboxylic acids using tetraphenylethylene-based tetraamidine **1** in DMSO-MeCN mixed solvents.[1] In this study, we found that tetraamidine **1** showed blue fluorescence by the addition of various monophosphonic acids, including methylphosphonic acid, a degradation product of the chemical warfare sarin. The fluorescence detection of nucleotides such as CMP (cytidine monophosphate) using tetraamidine **1** will also be discussed in this presentation.
Keywords: Amidine; Phosphonic acid; Aggregation-induced emission

当研究室では、テトラフェニルエチレン骨格を有するテトラアミジン **1** が DMSO 単独溶媒中で α,ω-ジカルボン酸と安定な 1 : 2 会合体を形成し、蛍光発光を示すことを明らかにしている[1]。本研究では、テトラアミジン **1** が DMSO 中でモノホスホン酸 **2** と会合体を形成することで、全てのフェニル基の回転を抑制し、蛍光発光を示すことを見出した。



テトラアミジン **1** は、DMSO 中では蛍光発光を示さなかったが、直鎖状の置換基を有するモノホスホン酸 **2a-2d** を 4 当量添加した場合には、436 nm 付近を極大とする明るい青色の蛍光発光が観測された(Figure 1)。一方、立体障害の大きな **2e**, **2f** (R = *i*-Pr, *t*-Bu)を添加した場合には、強度の低い青色の蛍光発光が観測された。さらに、酸性度の高いフェニルホスホン酸 **2g** やフェニルリン酸 **4** の場合には、蛍光発光はほとんど観測されず、モノホスホン酸の置換基や酸性度による選択性が観測された。本発表では、ヌクレオチド認識についても併せて報告する予定である。

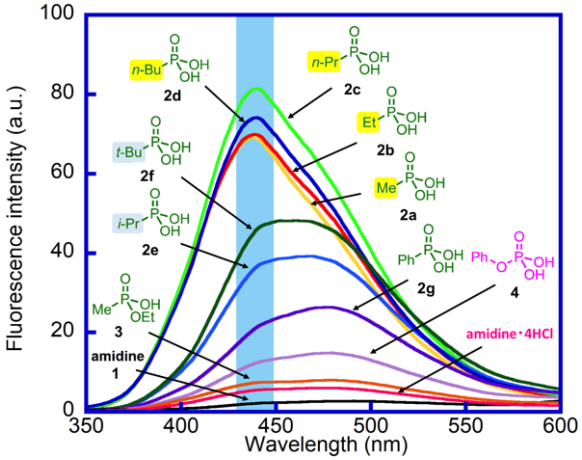


Figure 1. Fluorescence spectra of the tetraamidine **1** upon the addition of phosphoic acids ([**1**] = 300 μM, DMSO, λ_{ex} = 326 nm)

1) T. Kusukawa *et al., Tetrahedron* **2021**, *92*, 132254.

© The Chemical Society of Japan

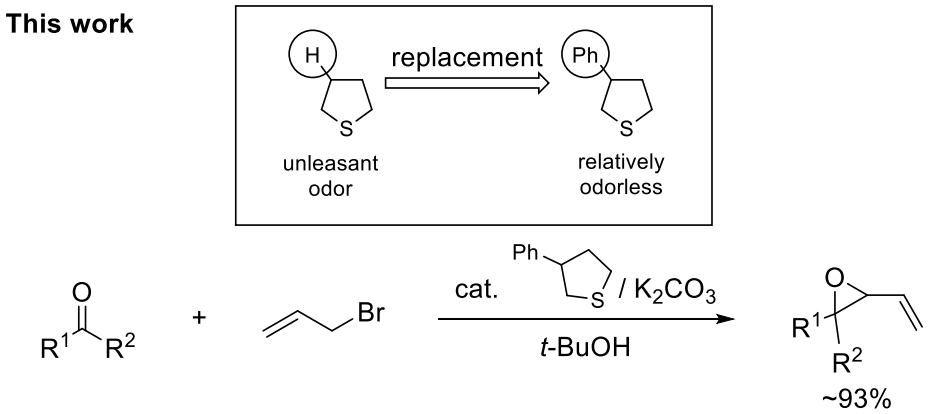
悪臭を低減したコーリー・チャイコフスキー反応によるビニルオキシランの合成

（千葉大工[1]・千葉大院工[2]）○水原 義葵[1]・望月 朝陽[2]・松本 祥治[2]・赤染 元浩[2]
Synthesis of Vinyloxiranes by Corey-Chaykovsky Reaction with Reduced Odor ([1]*Faculty of Engineering, Chiba University*, [2]*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○ Yoshiki Mizuhara,[1] Asahi Mochizuki,[2] Shoji Matsumoto,[2] Motohiro Akazome[2]

Corey-Chaykovsky reaction is an oxirane synthesis reaction that takes advantage of the characteristics of sulfur ylides. Generally, tetrahydrothiophene and dimethylsulfide are used for the reaction. It has been reported that sulfide can be reduced to a catalytic amount in vinyloxirane synthesis.[1] However, there is an unpleasant odor problem of sulfide in experimental operation. We solved the problem by using the sulfide with increasing the molecular weight. We will report syntheses of vinyloxiranes using aldehydes and allylic compounds in the presence of catalytic amount of 3-phenyltetrahydrothiophene under basic conditions. For example, 2-(3,5-dimethoxyphenyl)-3-vinyloxirane was obtained in 93% yield from 3,5-dimethoxybenzaldehyde and allyl bromide in the presence of 3-phenyltetrahydrothiophene (20 mol%) and potassium carbonate without unpleasant odor.
Keywords : Corey-Chaykovsky Reaction; Oxirane; Epoxide; Sulfur Ylide; Catalytic Reaction

コーリー・チャイコフスキー反応は，硫黄イリドの特長を活かしたオキシラン合成反応である。これまでに触媒量のスルフィドを使用したビニルオキシランの合成が報告されている[1)]。一般にテトラヒドロチオフェンやジメチルスルフィドなどのスルフィドが反応に用いられるが，実験操作において悪臭の問題がある。我々はスルフィドの分子量を大きくし，悪臭の問題を解決した。

塩基性条件下，触媒量の 3-フェニルテトラヒドロチオフェンを用いたアルデヒドと臭化アリルからのビニルオキシラン合成について報告する。例えば，悪臭なく 3-フェニルテトラヒドロチオフェン (20 mol%) および炭酸カリウム存在下，3,5-ジメトキシベンズアルデヒドと臭化アリルから対応するビニルオキシランを収率 93%で得た。



1) Li, K.; Deng, X.-M.; Tang, Y. *Chem. Commun.* **2003**, 2074–2075.

© The Chemical Society of Japan

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

Wed. Mar 22, 2023 1:20 PM - 2:50 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-1pm-01] Design and synthesis of novel chiral derivatization agent for simultaneous analysis of D- and L-amino acids

○Hideki Azuma[1], Sun Sato[2], Kazunori Sasaki[2], Takeshi Nagasaki[1] (1. Osaka Metropolitan University, 2. Human Metabolome Technologies Inc.)

[P1-1pm-02] Development of functional compounds for optical control of intracellular degradation of tag-fused proteins

○Akihiro Matsuo[1], Toshiyuki Kowada[1,2], Himadri Sekhar Sarkar[2], Toshitaka Matsui[1,2], Shin Mizukami[1,2] (1. Graduate School of Science, Tohoku University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

[P1-1pm-03] Selective imaging of enzyme activity using Raman probes with improved cellular retention by utilizing aggregate formation

○Hiroyoshi Fujioka[1], Spencer John Spratt[2], Yasuteru Urano[1,3], Yasuyuki Ozeki[2], Mako Kamiya[4,5] (1. Grad. Sch. Pharm. Sci., Tokyo Univ., 2. Grad. Sch. Eng. Sci., Tokyo Univ., 3. Grad. Sch. Med., Tokyo Univ., 4. Dept. of Life Sci. and Tech., Tokyo Tech., 5. LiSM/IRFI)

[P1-1pm-04] Synthesis of a peptide heterodimer labeled with different fluorescent dyes

○Karen Tanaka[1], Kin-ya Tomizaki[1] (1. Ryukoku University)

[P1-1pm-05] Synthesis of nuclear transfer and membrane-permeable peptides that enhance boron delivery

○Takahiro Kayashita[1], Kin-ya Tomizaki[1] (1. Ryukoku University)

[P1-1pm-06] Development of a novel Raman probe for glutathione

○Yuta Murao[1], Hiroyoshi Fujioka[2], Spratt John Spencer[3], Yasuyuki Ozeki[3], Mako Kamiya[1,4] (1. Dept. of Life Sci. and Tech., 2. Grad. Sch. Pharm. Sci., Tokyo Univ., 3. Grad. Sch. Eng. Sci., Tokyo Univ., 4. LiSM/IRFI)

[P1-1pm-07] Incorporation of Glucose-conjugated Photosensitizers into UCNPs

○Shota Fukuda[1], Yoshiyuki Uruma[1], Nozomi Hara[1], Mitsuhiko Ozaki[2], Futoshi Okada[2], Ping-Shan Lai[3] (1. National Institute of Technology, Yonago College, 2. Department of Biomedical Science school of Life science, Tottori University, 3. National Chung Hsing University)

[P1-1pm-08] Stable Isotope-Labeled Phosphorylcholine Polymer Bearing a 2-Nitroimidazole Unit as an Efficient Radio-Sensitizer

○Taiki Kouno[1], Daichi Sugimoto[1], Momoka Gohda[1], Yoshihiro Uto[1], Hisatsugu Yamada[1] (1. Tokushima University Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences)

[P1-1pm-09] Development of DDS Carriers using Bioionic Liquids

○Yuga Sakai[1], Yuichi Ishikawa[2], Satoshi Kitaoka[3], Hiroyasu Nishiguti[4], Kaoru Nobuoka[2] (1. Graduated School of Engineering, Oita University, 2. Faculty of Sceience Technology, Oita University, 3. Faculty of Engineerring, Kindai University, 4. Research Management Orgranization, Oita University)

[P1-1pm-10] Analysis of Cas9 inhibition mechanism of anti-CRISPR in cells by using CRISPRa system

○Kanae Kishi[1], Nigorikawa Kiyomi[1,2], Hasegawa Yuki[2], Matsumoto Daisuke[1,2], Nomura

©The Chemical Society of Japan

Wataru[1,2] (1. Grad. Sch. Pharm. Sci., Hiroshima Univ., 2. Sch. Pharm. Sci., Hiroshima Univ.)

[P1-1pm-11] Structural observation for the organogelation of chlorosomal pigment mixture

○Jiro Harada[1], Kinoshita Yusuke[2], Tsuyoshi Hashishin[3], Mizoguchi Tadashi[2], Ken Yamamato[1], Hitoshi Tamiaki[2] (1. Department of Medical Biochemistry, Kurume University School of Medisin, 2. Grad. Sch. Life Sci., Ritsumeikan Univ., 3. Facul. Adv. Sci. Tech., Kumamoto Univ.)

[P1-1pm-12] Synthesis of bio-functional molecules with nitro groups as smart drugs for hypoxic cells

○Yuki Hida[1], Tatsuya Nishihara[1], Kazuhito Tanabe[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P1-1pm-13] Synthesis of a His-tagged collagen model peptide

○Raraho Kanda[1], Kin-ya Tomizaki[1] (1. Ryukoku University)

[P1-1pm-14] Design of polymeric micelles containing photosensitizers for photodynamic therapy and evaluation of the micellization by NMR

○ALTANNAVCH BATBAYAR[1], Uruma Yoshiyuki[1], Hara Nozomi[1], Okada Futoshi[2], Ping Shan Lai[3], Doe Matsumi[4] (1. National Institute of Technology, Yonago College, 2. Faculty of Medicine Tottori University, 3. National Chung Hsing University, 4. Osaka Metropolitan University)

[P1-1pm-15] Development of conjugation-extended pterin-type fluorescence probes by contact/separation

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

[P1-1pm-16] Photodynamic therapy utilizing the up-conversion method and application to polymeric nanomedicine

○Hayato Yao[1], Yoshiyuki Uruma[1], Koki Sindo[1], Keita Sakamoto[1], Kunishige Onuma[2], Masahiro Inoue[2] (1. National Institute of Technology, (KOSEN) Yonago College, 2. Graduate school medicine and faculty of medicine Kyoto university)

[P1-1pm-17] Design and synthesis of gold-nanoparticle based multivalent hydrophobic tags for protein degradation

○Riko Sueki[1], Kotaro Abe[1], Kaori Sakurai[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

[P1-1pm-18] Synthesis and properties of zinc 3-hydroxymethylchlorin possessing a hydrophilic group at the 7-position.

○Yoshiki Hayashi[1], Koki Yoshioka[1], Hitoshi Tamiaki[2], Tomohiro Miyatake[1] (1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ., 2. Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan Univ.)

[P1-1pm-19] Reactivity of novel diazaboroles

○Sota Chiba[1], Makoto Roppongi[2], Toru Oba[1] (1. Department of Material and Environmental Chemistry, Utsunomiya University, 2. Center for Instrumental Analysis, Utsunomiya University)

[P1-1pm-20] Synthesis and biological evaluation of electrophilic covalent inhibitors for intrinsically disordered circadian clock transcription factors

○Kazuya Yamanaka[1], Miki Imanishi[2], Junko Ohkanda[1] (1. The Univ. of Shinshu, 2. The Univ. of kyoto)

©The Chemical Society of Japan

[P1-1pm-21] Development of reactive OFF-ON type alkylating agents based on pyrimidine structure

○Ping-Yun Lan[1,2], Kazumitsu Onizuka[1,2], Yutong Chen[1,2], Fumi Nagatsugi[1,2] （1. Graduate School of Science, Tohoku University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University）

[P1-1pm-22] Development of photo-crosslinkable peptides containing 3-cyanovinylcarbazole-based amino acid

○siddhant sethi[1], Zhiyong QIU[1], Kenzo Fujimoto[1] （1. Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology ）

[P1-1pm-23] Development of DNA circuits using 3-cyanovinylcarbazole induced ultra-fast photo-crosslinking

○ZUMILA HAILILI[1], SETHI SIDDHANT[1], Fujimoto Kenzo[1] （1. Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-24] Evaluation of the ROS-generating capability of tripodal quinone-cyanine dyes toward the photodynamic therapy of cancer

○Junya Muramoto[1], Yasuhara Yu, Takashi Sakamoto[1] （1. Wakayama University）

[P1-1pm-25] Chemoenzymatic synthesis of nucleosides with multiple stable isotopes

○Genki Shimane[1], Nanae Terado[1], Akihiko Hatano[1] （1. Shibaura Institute of Technology）

[P1-1pm-26] Synthesis of peptide-nucleic acid complexes and attempts of gene delivery to cancer cells

○Rika Fujisawa[1] （1. ryukoku university ）

[P1-1pm-27] Development of thymine-specific photocrosslinking reaction in DNA strands

○Eita Satonaka[1], Jun-ichi Mihara, Siddhant Sethi[1], Kenzo Fujimoto[1] （1. Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-28] Fluorine-Containing Nucleic Acids with the Enhanced Cell Permeability

○Ai Kohata[1], Arisa Kagami[1], Taiichi Kageyama[1], Honoka Watanabe[1], Kohsuke Aikawa[1], Kunihiko Morihiro[1], Akimitsu Okamoto[1], Takashi Okazoe[1,2] （1. The University of Tokyo, 2. AGC Inc.）

[P1-1pm-29] Synthesis and Fluorescent Property of 2'-*O*-Methyl RNA Containing Amide-linked RNA Modified with Pyrene at the 2'-Position

○Reiko Iwase[1], Fumiya Ikeda[1], Masatoshi Kadomatsu[1], Miki Hayakawa[1], Gaku Nakajima[1], Miki Ando[1], Misaki Hashimoto[1] （1. Teikyo University of Science）

[P1-1pm-30] Regulation of photoreaction by conformational change of artificial oligonucleotides

○Sae Harada[1], Tatsuya Nishihara[1], Kazuhito Tanabe[1] （1. Aoyama Gakuin University）

[P1-1pm-31] Synthesis of glycol nucleic acids with oxime bonds

○Yuwa Ota[1], Tomohisa Moriguchi[1] （1. Gunma University）

[P1-1pm-32] Synthesis of Uridine with nitroxyl radicals and spin-labeled RNAs

○Nagihiro Miyahara[1] （1. Shibaura Institute of Technology）

[P1-1pm-33] Development of SARS-CoV-2 Spike Protein-Binding Molecules Using G4-Based DNA Aptamer: IRDAptamer

○Masataka Mizunuma[1], Yuka Yamagata[1], Mirai Suzuki[1], Shingo Tanaka[1], Kazuhiro Furukawa

©The Chemical Society of Japan

[1], Yoshiro Chuman[1] (1. Niigata Univ.)

[P1-1pm-34] Facile detection of cancer cell-derived exosomes by split aptamers

○Kengo Iwata[1], Xing Meng[2], Riena Sengoku[2], Kazuya Matsuo[1], Tomonori Waku[1], Akio Kobori[1] (1. Graduate School of Kyoto Institute of Technology, 2. Kyoto Institute of Technology)

[P1-1pm-35] Application of Dumbbell-shaped Molecular Beacon Probes Incorporating the Silylated Methoxypyrenes to Signal Amplification Methods

○Chihiro Higashi[1], Tomohisa Moriguchi[1] (1. Gunma University)

[P1-1pm-36] Invasion of cyanine dye modified PNA into dsDNA.

○Yuki Omi[1], Jun Sumaoka[2] (1. Tokyo University of Technology Graduate School, 2. School of Engineering, Tokyo University of Technology)

[P1-1pm-37] Synthesis of HNF4α decoys with 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid as pseudo-nucleoside backbone

○kaito takashima[1], hiromu ueno[1], ichiro matsuo[1], tomohisa moriguchi[1] (1. Gunma university)

[P1-1pm-38] Development of a Method to Control the Function of G4-based DNA Aptamer; IRDAptamer

○Mirai Suzuki[1], Yuka Yamagata[1], Masataka Mizunuma[1], Kazuhiro Furukawa[1], Yoshiro Chuman[1] (1. Niigata university)

[P1-1pm-39] Development of novel long-acting insulin formulations using a human insulin analogue with an azido moiety as a precursor.

○Rikana Takahashi[1], Kenta Arai[1] (1. Tokai University)

[P1-1pm-40] Galloylation of alcohols using immobilized *Aspergillus oryzae* tannase in organic media

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

[P1-1pm-41] Lipase-catalyzed benzyloxycarbonylation of alcohols

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

[P1-1pm-42] Effect of additive concentration on asymmetric reduction of fluorine-containing ketones using cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803

○Satsuki Fukui[1], Jina Yoshida[1], Hideo Kojima[1], Satomi Takeda[1], Rio Yamanaka[2] (1. Osaka Metropolitan University, 2. Himeji Dokkyo Universityty)

[P1-1pm-43] LLPS Materials Functionalized for Oxidative Protein Folding Promotion

○Yukino Yamashita[1], Erika Miura[1], Takuya Mabuchi[2], Takahiro Muraoka[1,3] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. Tohoku University, 3. KISTEC)

[P1-1pm-44] Ring-opening metathesis polymerization of norbornene-type monomers displayed on an amyloid fibril

○Hiroki Uchida[1], Takanori Ueno[1], Koji Oohora[1], Takashi Hayashi[1] (1. Osaka University)

[P1-1pm-45] Modification of a hexameric hemoprotein with Sn porphyrin toward an artificial light harvesting system

○Shohei Katsumoto[1], Koji Oohora[1], Takashi Hayashi[1] (1. Osaka University)

[P1-1pm-46] Preparation of Myoglobin Reconstituted with a Cobalt(II) Corrin Complex toward Radical Cyclization Reactions

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

©The Chemical Society of Japan

[P1-1pm-47] Distribution behavior in ammonium-based ionic liquid/buffer biphasic systems.

○Daigo Sasaki[1], Kazune Kobayashi[1], Yuichiro Kimoto[1], Kimiyoshi Ichida[1], Kyoko Fujita[1] (1. Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences;Department of Pathophysiology)

[P1-1pm-48] Synthesis of Gold Nanorods Modified with Hepatocellular Carcinoma Target Peptides

○Shoya Fujimoto[1], Takahito Imai[1], Kin-ya Tomizaki[1] (1. Ryukoku University)

[P1-1pm-49] NMR analysis of dimeric structures of amyloid β hydrophobic fragments encapsulated in a self-assembled spherical complex

○Yuta Onodera[1], Erina Takeuchi, Takahiro Nakama[1], Maho Yagi[2], Daishi Fujita[3], Koichi Kato[2], Makoto Fujita[1,2] (1. The University of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science, 3. The University of Kyoto)

[P1-1pm-50] Cytotoxicity of Mitochondria Transfer Signal Peptides

○Katsuya Kishine[1] (1. Department of Material Chemistry, Ryukoku University)

[P1-1pm-51] Preparation of an azide-linked albumin using triazole-carbaldehyde derivatives and immobilization of the protein on a materials surface using SPAAC reaction

○Yu Ikarashi[1], Shoichi Kitai[2], Takashi Hayashi[2], Akira Onoda[1,3] (1. Grad. Sch. Env. Sci., Hokkaido Univ., 2. Grad. Sch. Engineering, Osaka Univ., 3. Faculty of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.)

[P1-1pm-52] Structure and thermal stability of membrane proteins in hydrated ionic liquids

○Kaho Ishii[1], Kazune Kobayashi[1], Kimiyoshi Ichida[1], Kyoko Fujita[1], Eiichi Mizohata[2], Yutaka Takebe[2] (1. The University of Pharmacy and Life Sciences, 2. Osaka University)

[P1-1pm-53] Preparation of Proteins with a Long Alkyl Chain at N-Terminus Using Triazole Carbaldehyde Derivatives and Immobilization of the Proteins on the Surface of Liposomes

○Lisa Tara Connolly[1], Akira Onoda[1,2] (1. Grad. School Env. Sci., Hokkaido Univ., 2. Faculty of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.)

[P1-1pm-54] Quantum Chemical Studies on IDO1-mediated Singlet Oxygen Formation andStereoselective Tryptophan Oxidation

○Tatsuya Fujiwara[1], Toru Saito[1], Yu Takano[1] (1. Hiroshima city university)

[P1-1pm-55] Comparison of binding affinity between representative Urease inhibitors based on the free energy

○Shunya Suenaga[1], Toru Saito[2], Yu Takano[2] (1. Hiroshima City University, 2. Hiroshima City University Graduate School)

[P1-1pm-56] Phosphorolysis reaction of the nucleosides modified ribose moiety as substrates with pyrimidine nucleoside phosphorylase

○Rai Hamano[1], Akihiko Hatano[1], Koichi Otsuki (1. Shibaura Institute of Technology)

[P1-1pm-57] Functional analysis of characteristic loops in oncogenic protein phosphatase PPM1D

○Yuki Hara[1], Hikaru Saito[1], Nobuyasu Koga[2], Kazuhiro Furukawa[1], Yoshiro Chuman[1] (1. Niigata University, 2. Osaka University)

[P1-1pm-58] Study of regulation of kinesin using photo controllable kinesin auto-inhibitory domain.

©The Chemical Society of Japan

○Pradnya Vivekanand Pise[1], Yuichi Hiratsuka[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

[P1-1pm-59] Development of Photoresponsive Glycolipid Derivatives for Immunoregulation

○Daisuke Nakabun[1], Takashi Kanamori[1], Satoshi Kojo[2], Hiroshi Watarai[2], Hideya Yuasa[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kanazawa University）

[P1-1pm-60] Detection and evaluation of carbohydrate-carbohydrate interactions using agarose gel beads carrying carbohydrate-appendages

○Keisuke Yoshida[1], Truaki Hasegawa[2] （1. Graduate School of Life Sciences, Toyo University, 2. Faculty of Life Sciences, Toyo University）

[P1-1pm-61] Volatile metabolites derived from biological process and the development of applied technology

○Akito Matsushima[1], Syo Yoshida[1], Naoko Nishida[1] （1. Chiyoda Corporation）

[P1-1pm-62] Fusogenic liposomes containing malachite green derivative for delivery system

Rei Okamoto [1], Kihiro Asaka[1], Keita Hayashi[1], ○Ryoko M. Uda[1] （1. National Institute of Technology, Nara College）

[P1-1pm-63] Solvent-Free Organic Synthesis by Ball Mill: Investigation of Reaction Conditions for Benzylidene Protection of Trehalose

○Makoto Shinya[1], Kota Sato[1], Hirofumi Nakano[1] （1. Aichi University of Education）

[P1-1pm-64] Encapsulation of phospholipase D expressed by artificial gene circuits into liposomes

○Sumin Lee[1], Koki Kamiya[2] （1. School of Science and Technology, Gunma University, 2. Graduate School of Science and Technology, Gunma University）

[P1-1pm-65] Naked eye– detectable system for carbohydrate– carbohydrate interactions among Lewis X trisaccharides using bacterial cellulose hydrogels

○jiayu dong[1], Mizuki Tobito[1], teruaki hasegawa[1] （1. Toyo University）

[P1-1pm-66] *N*-Terminal chemical modification of aminoacyl-tRNA and its application to *in vitro* translation system

○Hiroki Murakami[1], Naohiro Terasaka[1], Haruo Aikawa[1], Hiroaki Suga[1] （1. The Univ. of Tokyo）

[P1-1pm-67] Development of an efficient method for synthesizing a *Neisseria meningitidis*-derived mannosamine 1-phosphate repeating structure

○Hiroki Sato[1], Kazumasa Muramoto[1], Tomomi Shiraishi[1], Kazuki Sato[1], Takeshi Wada[1] （1. Tokyo University of Science ）

[P1-1pm-68] Synthesis of glycerophospholipid precursor analogues for analysis of membrane lipid biosynthesis

○Rina Ueshima[1], Nahoko Toda[1], Peter Greimel[2], Takashi Kikuma[1], Yoichi Takeda[1] （1. Ritsumeikan University, 2. RIKEN）

[P1-1pm-69] Investigation of the orientation of imidazolyl zinc porphyrins self-assembling in phospholipid bilayers

○Riko Sumiyoshi[1], Yuto Iura[1], Kazuma Yasuhara[2], Yusuke Kuramochi[1], Akiharu Satake[1] （1. Graduate School of Science, Tokyo University of Science, 2. Nara Institute of Science and Technology）

©The Chemical Society of Japan

[P1-1pm-70] A theoretical study on multivalent interaction between proteins and ligands

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

[P1-1pm-71] Observation of surface-modified fluorescent beads with dead cell components in 3D-cultured pancreatic cancer cells

○Yuta TAKANO[1], Yukiko Miyatake[1], Kaori Kuribayashi Shigetomi[1], Biju Vasedevanpillai[1] （1. Hokkaido Univ.）

[P1-1pm-72] Interaction analysis of Gg3-type glycans using fluorescence spectroscopy

○Keita Matsui[1], Takumi Yamaguchi[1,2,3] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University, 3. Exploratory Research Center on Life and Living Systems (ExCELLS), National Institutes of Natural Sciences）

[P1-1pm-73] Chemoenzymatic synthesis and affinity analysis of the tandem repeat ligand for Siglec-2

Yuki Ito[1], Chanho Lee[1], Keiji Numata[1], ○Masashi Ohmae[1] （1. Kyoto University）

[P1-1pm-74] Membrane fluidity iinduced by drugs inhibits Trolox membrane protective action.

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

[P1-1pm-75] Synthesis of squaryl group modified UDP analogs toward creation of UDP-Glc: glycoprotein glucosyltransferase (UGGT) inhibitor

○Junpei Abe[1], Yoichi Takeda[2], Takashi Kikuma[2], Yasuhiko Kizuka[3], Hiroyuki Kajiura[4], Yasuhiro Kajihara[1], Yukishige Ito[1,5] （1. Grad. Sch. Sci., Osaka Univ., 2. Col. Life Sci., Ritsumeikan Univ., 3. iGCORE, Gifu Univ., 4. ICBiotech, Osaka Univ., 5. RIKEN CPR）

[P1-1pm-76] Molecular design methodology of cyclic peptide inhibitors with cell membrane permeability

○Koo Suzuki[1], Kyosuke Tsumura[1], Ichihiko Hashimoto[1], Takashi Tamura[1], Mai Mizuno[1], Noriyuki Ohashi[1], Masahiro Kochi[1], Kenta Miyahara[1] （1. FUJIFILM Corporation）

[P1-1pm-77] Observation of microstructural changes due to hair damage using SPring-8

Atsushi Baba[1], Kazuyuki Suzuta[1], Aya Ishihara[2], Yasunori Matsui[2], Masatoshi Saiki[3], ○Len Ito[1] （1. Milbon Co. Ltd.,, 2. Panasonic Corporation, 3. Sanyo-Onoda City University）

[P1-1pm-78] Effect of cation cluster structure on DNA compaction

○SHIGERU NEGI[1], MAMI HAMORI[1], Io tsuji[1] （1. Doshisha Wemen's University）

[P1-1pm-79] Antibacterial evaluation of Polyethylene Glycol (PEG)-Modified Glycol Lignin

○Akane Sakaguchi-Mikami[1], Megumi Ogikubo[1], Misato Kashiba[1], Takashi Yamashita[1] （1. Tokyo University of Technology）

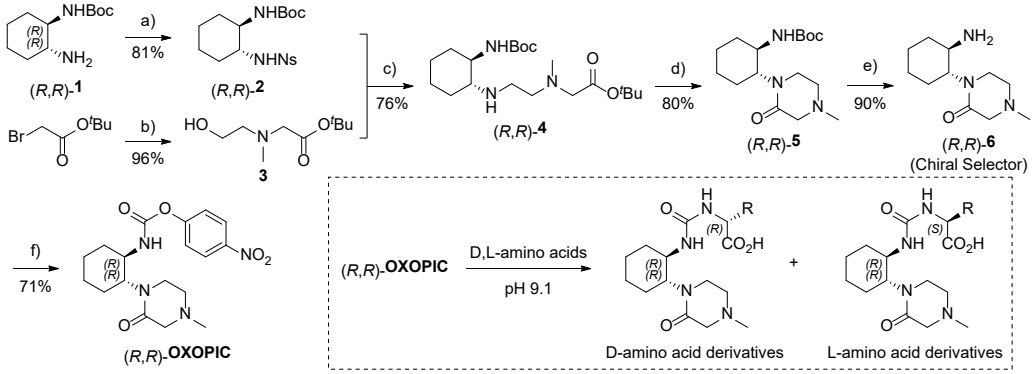
©The Chemical Society of Japan

D,L-アミノ酸一斉分析を目的とした新規キラル誘導体化試薬の分子設計及び合成

(阪公大院工[1], ヒューマン・メタボローム・テクノロジーズ(株)[2]) ○東 秀紀[1]・佐藤 俊[2]・佐々木 一謹[2]・長崎 健[1]
Design and synthesis of new chiral derivatization agent for simultaneous analysis of D- and L-amino acids ([1]Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, [2]Human Metabolome Technologies Inc.) ○Hideki Azuma,[1] Shun Sato,[2] Kazunori Sasaki,[2] Takeshi Nagasaki[1]

L-Amino acids exist predominantly in living organisms, however, small amounts of D-amino acids are also present. It is known that D-amino acid-containing proteins are important factors of various diseases. Therefore, D-amino acids have attracted attention for biomarkers and therapeutic targets and an efficient method for simultaneous analysis of D- and L-amino acids is required.[1] In this study, we tried to design and synthesis of novel chiral derivatization agent "OXOPIC" with a chiral selector that enable enantiorecognition of D- and L-amino acids for simultaneous analysis. New chiral selector (*R*,*R*)-**6** was synthesized from a commercially available mono-Boc protected 1,2-diamine [(*R*,*R*)-**1**] via construction of an oxopiperazine ring. Finally, the derivatization agent (*R*,*R*)-OXOPIC was prepared by introducing an active ester site into (*R*,*R*)-**6** for reaction with amino acids.
Keywords : Amino acid; Chiral derivatization agent; Chiral selector; Simultaneous analysis

生体内のアミノ酸は主に L-アミノ酸であるが、D-アミノ酸も微量存在する。D-アミノ酸を含むタンパクは様々な疾患の要因ともなることから、D-アミノ酸は診断マーカーや創薬ターゲットとして注目されている。そのため、生体試料に含まれる D,L-アミノ酸の効率的な一斉分析法が求められている。[1] 今回、我々は D,L-アミノ酸の一斉分析に有効なキラルセレクター構造を設計し、新規の光学活性誘導体化試薬 "OXOPIC"の合成を試みた。まず、市販のモノ Boc 化キラルジアミン (*R*,*R*)-**2** を用い、オキソピペラジン環を導入した新規のキラルセレクター (*R*,*R*)-**6** を合成した。これにアミノ酸と反応する活性エステル部位を導入し、誘導体化試薬 (*R*,*R*)-OXOPIC を得た。



Scheme 1 Synthetic scheme of (*R*,*R*)-OXOPIC. (a) NsCl, Et_3N; (b) rMeNHCH$_2$CH$_2$OH, Et_3N; (c) 1) **1**, DIAD, Ph_3P, 2) PhSH, K_2CO_3; (d) cat. AcOH, toluene, 70 °C; (e) HCl, then neutralized with Et_3N; (f) bis(4-nitrophenyl) carbonate.

1) Harada et al, *J. Chromatogr. A*. **2019**, *1593*, 91-101.

© The Chemical Society of Japan

タグ融合蛋白質の細胞内分解を光制御する機能性化合物の開発

（東北大多元研）○松尾 章弘・小和田 俊行・Himadri S. Sarkar・松井 敏高・水上 進
Development of functional compounds for optical control of intracellular degradation of tag-fused proteins (*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○Akihiro Matsuo, Toshiyuki Kowada, Himadri S. Sarkar, Toshitaka Matsui, Shin Mizukami

Protein degraders (PROTACs), which consist of both a ligand linking an E3 ligase and a protein of interest (POI), have attracted attention as a selective knockdown tool for intracellular proteins. Optical control of PROTAC activity is expected to lead to the regulation of cellular functions and elucidation of the molecular mechanisms of biological phenomena by spatiotemporally modulating POI concentrations. We have developed photochromic inhibitors of *Escherichia coli* dihydrofolate reductase (eDHFR)[1,2], and we aimed to develop a photo-controlled proteolysis system.

To verify the induction of eDHFR degradation in cells, we designed and synthesized PROTACs by linking an eDHFR inhibitor, trimethoprim (TMP), and an E3 ligase ligand. The addition of TMP-based PROTACs to HEK293 cells expressing the eDHFR fused with a fluorescent protein showed the concentration-dependent degradation of POI, and the degradation efficiency was varied depending on the linker length. In this presentation, we also report the development of photo-controlled PROTACs with photochromic ligands.
Keywords : Protein degradation; eDHFR; Photo-switching; Photochromism

蛋白質分解誘導剤（PROTAC）は標的蛋白質のリガンドと E3 リガーゼリガンドをリンカーで繋いだ分子であり、細胞内蛋白質の選択的ノックダウンツールとして注目されている。PROTAC 活性の光制御を実現できれば、標的蛋白質の時空間的な濃度調節を介して細胞機能の調節ならびに生命現象の分子機構の解明に繋がると期待できる。これまでに我々は大腸菌ジヒドロ葉酸還元酵素（eDHFR）への結合を光制御可能なフォトクロミックリガンド[1,2]を開発しており、このリガンドを PROTAC へ応用することによって蛋白質分解の光制御法の開発に取り組んでいる。

本研究ではまず eDHFR を標的とした細胞内分解誘導を検証するため、光応答性を持たない eDHFR リガンド（トリメトプリム）と E3 リガーゼのリガンドを連結した分解誘導剤を設計・合成した。eDHFR を融合した蛍光蛋白質を HEK293 細胞内で発現させ、トリメトプリム型 PROTAC を添加したところ、化合物濃度依存的な標的蛋白質の分解が確認された。さらに、リンカー長の違いによって分解効率が変化することも示された。発表では、フォトクロミックリガンドによる光制御可能な蛋白質分解誘導剤の開発についても報告する。

1) Mashita, T.; Kowada, T.; Takahashi, H.; Matsui, T.; Mizukami, S. *ChemBioChem* **2019**, *20*, 1382.
2) Sarkar, H.S.; Mashita, T.; Kowada, T.; Hamaguchi, S.; Sato, T.; Kasahara, K.; Matubayasi, N.; Matsui, T.; Mizukami, S. *ACS Chem. Biol.*, *in press*

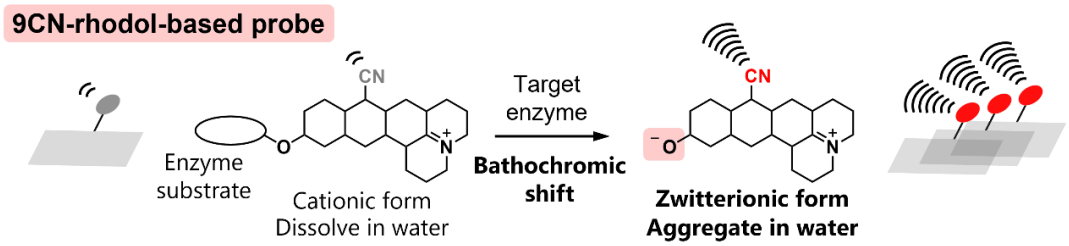
© The Chemical Society of Japan

凝集体形成を活用した細胞内滞留型ラマンプローブによる領域選択的酵素活性イメージング

(東大院薬[1]・東大院工[2]・東大院医[3]・東工大生命理工[4]・東工大国際先駆研究機構[5])
○藤岡 礼任[1]・Spencer Spratt[2]・浦野 泰照[1,3]・小関泰之[2]・神谷 真子[4,5]
Selective imaging of enzyme activity using Raman probes with improved cellular retention by utilizing aggregate formation (*Graduate School of [1]Pharmaceutial Sciences, [2]Engineering and [3]Medicine, The University of Tokyo, [4]Department of Life Science and Technology, [5]Living Systems Meterialogy Research Group, International Research Frontiers Initiative, Tokyo Institute of Technology*) ○Hiroyoshi Fujioka[1], Spencer John Spratt[2], Yasuteru Urano[1,3], Yasuyuki Ozeki[2] and Mako Kamiya[4,5]

In recent years, Raman microscopy has been attracted for its high multiplexibility. At the 101st annual meeting, we reported activatable Raman probes whose Raman signals are activated with bathochromic shift induced by enzyme reaction and simultaneous detection of four enzyme activities in living cells. However, it was difficult to specifically detect the region expressing the target enzyme due to leakage of the hydrolysis products from the target cells after activation. To solve this problem, we focused on 9CN-rhodol scaffold which has high aggregation ability in aqueous solution and designed novel Raman probe based on aggregate formation after enzyme reaction. By using newly developed 9CN-rhodol-based Raman probes, we successfully detected three different enzyme activities simultaneously in living cells and detected target enzyme expressing region with high selectivity and high sensitivity in living *Drosophila* tissues.
Keywords : activatable; cellular retention; aggregation; enzyme activity; simultaneous detection

ラマン顕微法は蛍光法と比べて高い多重検出能を有することで近年注目を集めている。我々はこれまでに酵素反応に伴う吸収波長変化を利用してラマン信号が活性化される activatable 型ラマンプローブの開発と、それらを用いた 4 種類の酵素活性のライブ多重検出を達成し、第 101 春季年会にて発表した。しかし、開発したラマンプローブは細胞内滞留性が低く、生体組織の標的酵素発現領域を特異的に検出することは困難であった。そこで、本研究ではプローブの細胞内滞留性を改善するために、水溶液中で高い凝集性を示す 9CN-rhodol 誘導体に着目して、酵素反応後に凝集体を形成することで細胞内滞留性が向上するプローブの設計を行った。さらに、開発したプローブを用いて生細胞中の 3 種類の異なる酵素活性を同時検出できること、ショウジョウバエ組織中の標的酵素発現領域のみを高選択的かつ高感度に検出てきることを示した。



© The Chemical Society of Japan

2種蛍光色素で標識したペプチドヘテロダイマーの合成

（龍谷大先端理工）○田中かれん・富﨑欣也

Synthesis of a peptide heterodimer labeled with different fluorescent dyes

(*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*) ○Karen TANAKA, Kin-ya TOMIZAKI

In recent years, research on drug delivery systems targeting cellular organelles has attracted much attention. However, when drugs are taken into cells by endocytosis, endosomal escape of drugs is a bottleneck to cytoplasmic distribution. Therefore, disrupting the endosomal membrane facilitates endosomal escape of drugs and efficient drug delivery. In our previous study, to induce drug escape from endosomes, two different types of peptides were dimerized, in which the N-terminus of a drug carrier peptide (Cap-p) [1] was modified with a pH-responsive fusogenic peptide (GALA peptide) [2] and a nuclear localization signal peptide (NLS) to form a disulfide bond-mediated peptide heterodimer (GALA-NLS), respectively. In this study, we synthesized a peptide labeled with two different fluorescent dyes (HC-GALA-NLS-FAM) and confirmed by FRET efficiency.

Keywords : endocytosis; endosome; pH-responsive fusogenic peptide ; FRET

近年、細胞小器官を標的としたドラックデリバリーシステムの研究が注目されている。しかし、薬剤がエンドサイトーシスにより細胞内へ取り込まれる際、エンドソームによる内包が細胞質送達への障壁となる。したがって、エンドソーム膜を乱すことで薬物のエンドソーム脱出が促進され、効率的な薬物送達が可能となる。先行研究では、エンドソームからの薬物の脱出を誘導するために、薬物キャリアペプチド (Cap-p) [1] の N 末端に pH 応答性膜融合ペプチド (GALA peptide) [2] および核移行シグナルペプチド (NLS) を修飾した 2 つのペプチドをヘテロ二量化し、ジスルフィド結合を介したペプチドヘテロダイマー (GALA-NLS) を合成した。本研究では、GALA-NLS を 2 種類の蛍光色素で標識したペプチド (HC-GALA-NLS-FAM) を合成し、細胞内を模倣した還元環境下においてジスルフィド結合が解離することを、FRET を利用して確認した。

HC-GALA-NLS-FAM :

HC-G-G- $(EALA)_3$-G-G-G-A-I-A-K-A-2Naf-K-I-A-C-NH_2
S
S
FAM-G-G-P-K-K-K-R-K-V-G-G-G-A-I-A-K-A-2Naf-K-I-A-C-NH_2

1) Tomizaki, K.-Y. et al. *Molecules* **2017**, 22, 1916.
2) Nanda K.Subbarao, et al. *Biochemistry* **1987**, 26, 2964-2972.

© The Chemical Society of Japan

ホウ素送達機能向上を指向した核移行および膜透過性シグナルペプチドの合成

(龍谷大院理工) ○栢下 昂大・富﨑 欣也

Synthesis of Nuclear Transfer Signal Peptides for Improving Boron Release Function in Intracellular Reducing Environment

(*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*)
○Takahiro Kayashita, Kin-ya TOMIZAKI

In recent years, cancer patients have increased and the demand for treatment has risen. However, a treatment for cancer has not yet been established. Therefore, boron neutron capture therapy (BNCT) has attracted attention. This therapy utilizes the energy of the nuclear fission reaction that occurs when boron is irradiated with thermal neutrons to destroy tumor cells. However, there are some problems in boron delivery, such as poor cellular membrane permeability.
In this study, we aimed to improve the efficiency of boron nitride (BN) delivary by complexing with peptides, NLS-p (Cap-p: Drug Delivery carrier), R8-p (R8), and TAT-p (TAT) were designed and synthesized, which were a nuclear localization signal (NLS) derived from SV40 T antigen, membrane-permeable octaarginine (R8), and HIV-TAT (TAT) sequences that mark protein transport into the cell nucleus, respectively. The complexes of these peptides with boron nitride (BN) were also characterized.

Keywords : peptide ; boron ; BNCT

近年、がん患者が増加し、治療に対する需要が高まっているが、がんへの治療が未だ確立されていない。そこでホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) が注目されている。この治療法はホウ素に熱中性子線を照射することによって生じる核分裂反応のエネルギーを利用し、腫瘍細胞を破壊するといったものである。しかし、ホウ素送達の際に細胞内にうまく取り込まれないといった課題が挙げられる。

本研究では、その生体内へのホウ素の送達剤として、様々な機能を付与できるペプチドを用いることで送達効率向上と、窒化ホウ素 (BN) の複合体の形成を目指した。ペプチドには SV40 T 抗原由来の核移行シグナルでタンパク質を細胞核へ輸送する目印となる配列である核移行シグナル (NLS) と膜透過性を有するオクタアルギニン由来 (R8)、HIV-TAT 由来 (TAT) の配列を有するペプチド NLS-p (Cap-p : 薬物送達キャリア)[1] 、 R8-p、TAT-p の設計・合成を行った。また、それらのペプチドと窒化ホウ素 (BN) の複合体の評価を行った。

Ac-P-K-K-K-R-K-V-G-G-G-A-I-A-K-A-2Naf-K-I-A-NH_2
R-R-R-R-R-R-R-R-G-G-G-A-I-A-K-A-2Naf-K-I-A-NH_2
Ac-Y-G-R-K-K-R-R-Q-R-R-R-P-P-Q-G-G-G-A-I-A-K-A-2Naf-K-I-A-NH_2

2Naf : L-2-naphtylalanine

Fig. 1. ペプチドの配列 (上 : NLS-p、中 : R8-p、下 : TAT-p)

[1] Tomizaki, K.-Y. et al. *Molecules* **2017**, 22, 1916.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

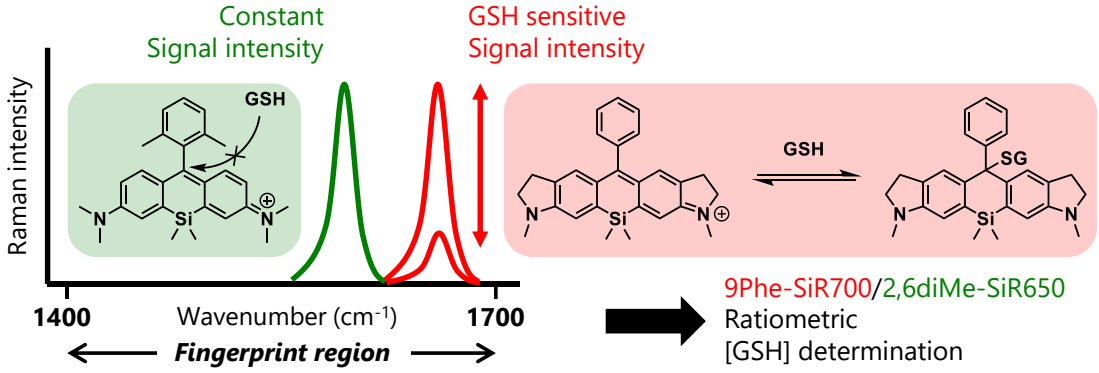
新規グルタチオン応答型ラマンプローブの開発

（東工大生命理工[1]、東大院薬[2]、東大院工[3]、東工大国際先駆研究機構[4]）
○村尾 侑大[1]・藤岡 礼任[2]・Spencer Spratt[3]・小関 泰之[3]・神谷 真子[1,4]
Development of a novel Raman probe for glutathione ([1] *Department of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2] *Graduate School of 2Pharmaceutial Sciences and* [3]*Engineering, The University of Tokyo,* [4]*Living Systems Meterialogy Research Group, International Research Frontiers Initiative, Tokyo Institute of Technology*)○Yuta Murao[1], Hiroyoshi Fujioka[2], Spencer John Spratt[3], Yasuyuki Ozeki[3], Mako Kamiya[1,4]

Recently, Raman imaging has been attracted as a method with superior multiplexed detection capability compared to fluorescence imaging. We measured Raman spectra in the fingerprint region of several xanthene dyes, and found that even derivatives with overlapped absorption and fluorescence spectra can be distinguishable by Raman spectra due to the structural differences. By structural evolution of *N*-substituents at 3rd and/or 6th position of xanthene ring and substituents on pendant benzene moiety, we developed two kinds of rhodamine dyes, GSH-unreactive 2,6diMe-SiR650 and GSH-reactive 9Phe-SiR700 that can be distinguishable by Raman spectrum even when used simultaneously. We plan to develop a new Ranan probe for glutathione by combining these dyes and try to investigate whether we can quantify physiological GSH concentration by using it.

Keywords : Raman probe, fingerprint region, rhodamine, GSH

ラマン顕微法は蛍光法と比べて多重検出能に秀でたイメージング手法として近年注目を浴びている。ごく最近我々は、複数のキサンテン色素の fingerprint 領域におけるラマンスペクトルを計測したところ、吸収・蛍光スペクトルでは大きくオーバーラップする誘導体でも、ラマンスペクトルでは色素構造の違いにより分離検出可能であることを見出した。これを利用し、キサンテン環 3, 6 位の N 原子置換基や 9 位のベンゼン環上の構造展開を行うことで、ラマンスペクトルで分離検出可能な GSH 非応答性の 2, 6diMe-SiR650 と GSH 応答性の 9Phe-SiR700 のローダミン色素ペアの開発に成功した。今後、これらの色素を組み合わせることで、生理的条件下の GSH 濃度をラマンイメージングにて定量可能か検討し発表する予定である。



© The Chemical Society of Japan

UCNPs へのグルコース含有光増感剤の導入

(米子工高専物質 [1]・鳥取大医生命 [2]・国立台湾中興大学理学部化学科 [3])○福田 菖太 [1]・粳間 由幸 [1]・原 望実 [1]・尾崎 充彦 [2]・岡田 太 [2]・Ping-Shan Lai[3]

Incorporation of Glucose-conjugated Photosensitizers into UCNPs ([1]*National Institute of Technology, Yonago College,* [2]*Department of Biomedical Science school of Life science, Tottori University,* [3]*National Chung Hsing University*) ○Shota Fukuda[1], Yoshiyuki Uruma[1], Nozomi Hara[1], Mitsuhiko Ozaki[2], Futoshi Okada[2], Ping-Shan Lai[3]

Photodynamic therapy has the problem that the photosensitizer is not excreted out of the body due to its low water solubility and cell selectivity. The drug reaches normal cells, causing photosensitivity due to the attack. To solve this problem, previous studies have synthesized glucose-conjugating zinc phthalocyanines based on the water solubility of glucose and the Warburg effect. However, near-infrared light, which corresponds to the absorption wavelength of phthalocyanine, has low energy, resulting in reduced photocytotoxicity. We aimed to solve this problem by incorporating photosensitizers into upconversion. Photodynamic therapy has the problem that photosensitizers are not excreted out of the body due to their low water solubility and cell selectivity, allowing the drugs to reach normal cells and cause photosensitivity due to their attack. Previous studies have synthesized glucose-bound zinc phthalocyanines to solve this problem by taking advantage of the water solubility and Warburg effect of glucose. However, near-infrared light, which corresponds to the absorption wavelength of phthalocyanine, has low energy, resulting in reduced photocytotoxicity. Therefore, we sought to solve this problem by incorporating photosensitizers into upconversion nanoparticles (UCNPs) to convert long-wavelength light into short-wavelength light, enabling photodynamic therapy deep into cells. Another new challenge is that phthalocyanines are less water soluble due to the stacking of aromatic rings.

In this study, we synthesized a photosensitizer in which a butoxy group was introduced into glucose-conjugated phthalocyanine, with the expectation that the side chain would wrap around the ring and prevent stacking. By incorporating this photosensitizer into UCNP, we aimed to develop a photosensitizer applicable to deep cancer.

Keywords : Photodynamic Therapy, Photosensitizer, Up-Conversion Nanoparticles , hypoxia

光線力学療法には光増感剤の水溶性・細胞選択性が乏しいために，光線過敏症を引き起こしてしまうという課題がある．この課題を解決するために，先行研究では，Warburg 効果に基づきグルコース含有亜鉛フタロシアニンの合成を行った．しかし，フタロシアニンの吸収波長に対応する近赤外光は，低エネルギーであることから，光細胞毒性が低下してしまう．そこで，光増感剤をアップコンバージョンナノ粒子（UCNPs）に組み込むことにより解決を目指した．また、新たな課題として、フタロシアニンは，スタッキング効果により水溶性が低下してしまう点が挙げられる．本研究では，側鎖が環に巻き付きスタッキングを防ぐことを期待し，グルコース含有フタロシアニンにブトキシ基を導入した光増感剤を合成した。

1) Uruma, Y; Nonomura, T; Yoong, P; Yen, M; Edatani, M; Yamamoto, R; Onuma, K; Okada,F ; *Bioorg. Med. Chem*. **2017**, *25*, 2372-2377.
2) Barut, B; Biyiklioglu, Z; Özgür, C-Y; Abudayyak, M; *Dyes and Pigments*. **2020**, *172*, 1-7.

© The Chemical Society of Japan

安定同位元素ラベル化ホスホリルコリンポリマーと 2-ニトロイミダゾールを複合化した新規放射線増感剤の創製

（徳島大院社会産業理工）○神埜大軌・杉本大知・合田萌々花・宇都義浩・山田久嗣

Stable Isotope-Labeled Phosphorylcholine Polymer Bearing a 2-Nitroimidazole Unit as an Efficient Radio-Sensitizer

(*Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University*)
○Taiki Kouno, Daichi Sugimoto, Momoka Gohda, Yoshihiro Uto, Hisatsugu Yamada

Various radiosensitizers were widely presented to enhance the efficacy of radiation therapy for cancer under a low radiation dose, but they often suffer from low selectivity and efficiency, and severe neural side toxicity, due to poor pharmacokinetics and less tumor-targeting ability. Ideal radiosensitizers are those with a highly tumor-targeting probe. We have taken up the challenge to develop a new tumor-targeting “theranostic” (therapeutic and diagnostic) probe by combination of multiple-resonance MRI and radiosensitization. In this study, we focused on a highly selective tumor targeting phosphorylcholine polymer (PMPC) probe and succeeded in synthesis of ^{13}C-labeled PMPC-NI (^{13}C-PMPC-NI) probe conjugated with 2-nitroimidazole (NI) as a radiosensitizing unit. Non-isotopically enriched PMPC-NI probe showed a high radio-sensitizing effect upon hypoxic conditions and killed selectively hypoxic tumor cells by X-ray irradiation. When applied to a tumor-bearing chicken egg, ^{13}C-PMPC-NI probe accumulated in the tumor and suppressed efficiently the tumor growth by X-ray irradiation.

Keywords : Theranostics; Phosphorylcholine polymer; Multiple-resonance MRI; Radiosensitizer

腫瘍低酸素領域に対する放射線治療の抗腫瘍効果を向上させるため、これまで種々の放射線増感剤が開発されてきた[1)]。しかし、従来の小分子放射線増感剤は腫瘍部位への選択性および集積性に乏しく、神経毒性を発現することもあり，その有効性は限定的であった。我々は、分子プローブの ^{1}H 核を高選択的に検出可能な多重共鳴 NMR/MRI 法に着目し、腫瘍の選択的検出（診断）と効果的な放射線治療を同時に達成しうる新しいセラノスティック分子プローブの開発に挑戦している。

本研究では、腫瘍に高選択的かつ高効率に集積する ^{13}C-ラベル化ホスホリルコリンポリマー（^{13}C-PMPC）[2)]と放射線増感機能部位である２－ニトロイミダゾール誘導体モノマーとを共重合した ^{13}C-PMPC-NI プローブの設計・合成に成功した。まず、^{13}C 標識されていない PMPC-NI プローブの放射線増感効果をコロニー形成法により評価したところ、本プローブは低酸素環境下においても有酸素環境下に匹敵する高い殺細胞効果を示した。さらに，^{13}C-PMPC-NI は担癌鶏卵の腫瘍部位に集積し、放射線照射と併用することにより腫瘍増殖が顕著に抑制されることを明らかにした。以上のことから本プローブを多重共鳴 MRI 法へと応用し、腫瘍を標的としたセラノスティックプローブへの展開を目指す。

1) Kasai, S.; Nagasawa, H.; Uto, Y. *et al. Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* **1998**, 42, 799-802.
2) Yamada, H.; Aoyama, Y.; Kondo, T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 799–806.

© The Chemical Society of Japan

生体イオン液体を用いた DDS キャリアの開発

（大分大院工[1]・大分大理工[2]・近畿大工[3]・大分大研究マネジメント機構[4]）○酒井悠楽[1]・石川雄一[2]・北岡 賢[3]・西口宏泰[4]・信岡 かおる[2]
Development of DDS Carriers using Bioionic Liquids ([1]Graduated School of Engineering, Oita University, [2]Faculty of Science and Technology, Oita University, [3]Faculty of Engineering, Kindai University, [4]Research Management Orgranization, Oita University)○Yuga Sakai[1]・Yuichi Ishikawa[2]・Satoshi Kitaoka[3]・Hiroyasu Nishiguchi[4]・Kaoru Nobuoka[2]

Bioionic liquids, which the composed of organic materials derived from living organisms, have excellent biocompatibility and biodegradability, and are expected to be cell-permeable due to their ion pair formatoin. We investigated the application of bioionic liquids as nanoparticles for DDS carriers. The Ionic liquid nanoparticles, poly[MTMA][TFSI], were obtained by suspension polymerization of acetylcholine- based of bioionic liquid [MTMA][TFSI]. The drug loading was examined using the fluorescent molecules using as drug models. Among rhodamine 6G, anionic eosin Y, and neutral fluorescein, the anionic cationic rhodamine 6G was most effectively loaded poly[MTMA][TFSI] nanoparticles.

Keywords ： Drug Delivery System; poly ionic liquid; nano particle

生体由来の有機物から成り立つ生体イオン液体は生体適合性と生分解性に優れ、イオン対形成による高い細胞透過性が期待される。このため我々は生体イオン液体をナノ粒子化し、DDS キャリアへ応用することを着想した。そこで、アセチルコリンをモチーフにしたイオン液体[MTMA][TFSI]を懸濁重合し、得られた粒子（Fig 1）への薬剤の搭載を検討した。薬剤搭載法として吸着による搭載をアニオン性のエオシン Y、カチオン性のローダミン 6G、中性のフルオレセインを薬剤モデルの蛍光分子として用い、1 mM の蛍光分子溶液を 0.3 g の粒子に加え、5 時間振盪し、吸着を試みたところ、粒子 1 g あたり 1.1 μmol～ 2.9 μmol が吸着した(Fig 2)。また、この粒子はカチオン性のためアニオン性のエオシン Y が吸着しやすいと考えられていたが、カチオン性のローダミン 6G が最も高く担持された。発表では放出挙動についても合わせて報告する。

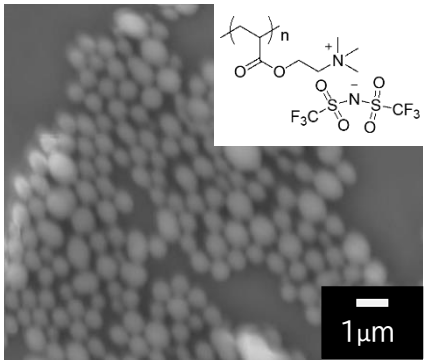


Figure 1 Structure and SEM image of poly[MTMA][TFSI].

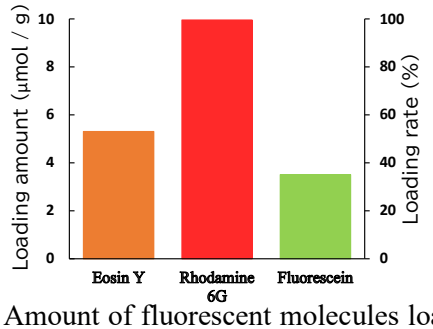


Figure 2 Amount of fluorescent molecules loaded on poly[MTMA][TFSI] particles and loading rate of added fluorescent molecules. (Amount of poly[MTMA][TFSI] = 1 g, [fluorescent molecules] = 1 mM in Water (eosin Y and rhodamine 6G) or Ethanol (fluorescein), T = 74℃, Reaction time = 5 h

© The Chemical Society of Japan

CRISPRa の仕組みを利用した anti-CRISPR の細胞内での Cas9 阻害作用解析

（広大医系科学[1]・広大薬[2]）○岸果苗[1]、濁川清美[1,2]、長谷川有希[2]、松本大亮[1,2]、野村渉[1,2]

Analysis of Cas9 inhibition mechanism of anti-CRISPR in cells by using CRISPRa system

([1]*Graduate School of Biomedical and Health Sciences Hiroshima University* [2]*School of Pharmaceutical Sciences, Hiroshima University*) ○Kanae Kishi,[1] Kiyomi Nigorikawa,[1,2] Yuki Hasegawa,[2] Daisuke Matsumoto,[1,2] Wataru Nomura[1,2]

Although CRISPR-Cas9 system is widely used for genome editing in various research fields such as agriculture and medicine, increase of editing accuracy is still required. Homology directed repair (HDR) is an accurate repair pathway, rewriting the target genes as designed. However, genome editing efficiency through HDR editing is generally low. Activity of gene repair pathways are associated with the cell cycle phases, and HDR activity is dominant in S/G2 phases. We recently found that regulation of SpyCas9 activity with an anti-CRISPR protein (AcrIIA4) fused with a Cdt1 domain (AcrIIA4-Cdt1) increases HDR efficiency. To improve accuracy of this gene editing system, analysis of interaction between SpyCas9 and AcrIIA4 and inhibition mechanisms in cells is demanded. By applying dCas9-VPR (CRISPRa), which is an artificial transcription activator, we constructed detection system of anti-CRISPR/Cas9 interaction in cells. For the signal detection, a plasmid encoding the GFP gene with target promoter sequences of dCas9-VPR was utilized. Time-lapse analysis of GFP expression controlled by dCas9-VPR showed that AcrIIA4+Cdt1, whose expression changes in a cell cycle-dependent manner, regulates Cas9 activity in concert with cell cycle progression.
Keywords : cell-cycle, CRISPRa, genome editing, transcriptional activation

CRISPR-Cas9 はゲノム編集ツールとして広範な分野で利用されている一方で、精密な編集が求められる医療分野などでの利用においては正確性の一層の向上が求められている。相同組み換え（Homologous-directed repair：HR）は正確性の高い編集経路であり、細胞周期のうち S/G2 期に活性が高いことが知られているが、編集効率の低さが問題となっている。これまでに所属する研究室では Cas9 の阻害剤である anti-CRISPR と G1 期に集積する Cdt1 の融合タンパク質を利用して HR 効率を向上させたシステムを確立している。本研究では細胞内での Cas9 と anti-CRISPR の相互作用、阻害機構の解析を行い、細胞周期依存型ゲノム編集法の高精度化につながる情報を得ることを目的とした。

人工転写因子 dCas9-VPR による転写活性化技術（CRISPRa）を活用し、転写活性化を GFP 発現でモニターする仕組みを構築した。また、anti-CRISPR の発現量変化は mCherry+AcrIIA4+Cdt1 融合タンパク質を利用してモニターすることで、anti-CRISPR+Cdt1 で制御される Cas9 活性を GFP 蛍光で評価し、細胞内での anti-CRISPR/Cas9 相互作用の解析を可能とした。蛍光タイムラプス観察により、細胞周期に依存して発現量が変化する AcrIIA4+Cdt1 が自律的に Cas9 活性を制御することが示された。

© The Chemical Society of Japan

アンテナ系クロロソーム色素のゲル化とその構造の観察

（久留米大医[1]・立命館大院生命[2]、熊本大院先端[3]）原田 二朗[1]、木下 雄介[2]、橋新 剛[3]、溝口 正[2]、山本 健[1]、民秋 均[2]
Structural observation for the organogelation of chlorosomal pigment mixture ([1]*Department of Medical Biochemistry, Kurume University School of Medicine*, [2]*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University,* [3]*Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University*) ○Jiro Harada,[1] Yusuke Kinoshita,[2] Takeshi Hshishin,[3] Ken Yamamoto,[1] Hitoshi Tamiaki[2]

Green sulfur bacteria have characteristic light-harvesting antenna systems called chlorosomes. The main part of chlorosome is constructed by self-aggregates of bacteriochlorophyll (BChl) *c*, *d*, or *e*. In this antenna, these pigments are a homologous mixture that especially possess different alkyl moieties, ethyl, propyl, isobutyl, and neopentyl groups, at the C8 position. We constructed a mutant lacking the C7-formylation gene for BChl *e* biosynthesis in the green sulfur bacterium *Chlorobaculum limnaeum*, and observed that this mutant primarily synthesized 8-isobutylated BChl *c* in a 62% ratio (normally 1-5%). The isolated pigment readily made supramolecular organogels in CCl_4. In this study, we constructed a new mutant synthesizing a more amount of 8-isobutylated BChl *c* for easy preparation. *Keywords : organogel; (bacterio)chlorophyll; light-harvesting system; artificial photosynthesis*

緑色硫黄光合成細菌がもつクロロソームと呼ばれる膜外アンテナ系の内部には、高度に組織化された色素のみの自己会合体が形成されており、それらが光捕集部を担っている。これらの自己会合体色素はバクテリオクロロフィル(BChl) *c*、*d* および *e* のそれかで構成されており、細菌によって分子種が異なる。またこれらの色素は C8 位にエチル基、プロピル基またはイソブチル基などの異なるアルキル基をもつ同族体として存在する(図 1)。これまでに我々は、C8 位にイソブチル基をもつ BChl *c* (C8I-BChl *c*)を多く蓄積する緑色硫黄細菌の変異体を作製し [1]、大量分取した後に試験管内で自己会合体を再構成させたところ、ゲル化することを見出した [2]。これは、天然クロロフィル色素のゲル化の初めての報告であった。しかしこの実験には高濃度の色素が必要であり、さらに研究を進めるには困難であった。そこで本研究では、緑色硫黄光合成細菌を用いて C8 位のアルキル基を修飾するメチル基転移酵素を大量発現にさせ、C8I-BChl *c* をさらに多く合成する変異体を構築した [3]。この変異体より抽出した C8I-BChl *c* を含む同族体の混合色素を用いてゲル化条件を検討し、C8I-BChl *c* のみで作製したゲルと比較したので報告する。

1) J. Harada *et al*, *PLoS ONE*, **2013**, 8, e60026; 2) T. Mizoguchi *et al*, *ChemPlusChem*, **2017**, 82, 595; 3) J. Harada *et al*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2021**, 404, 112882.

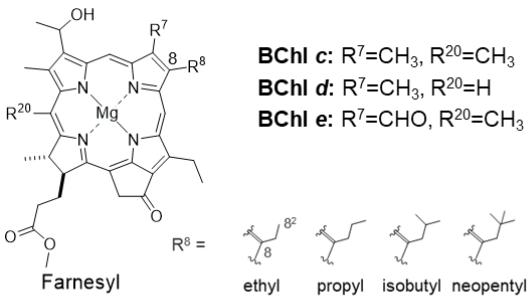


図1. BChl *c*, *d* および *e* の分子構造.

© The Chemical Society of Japan

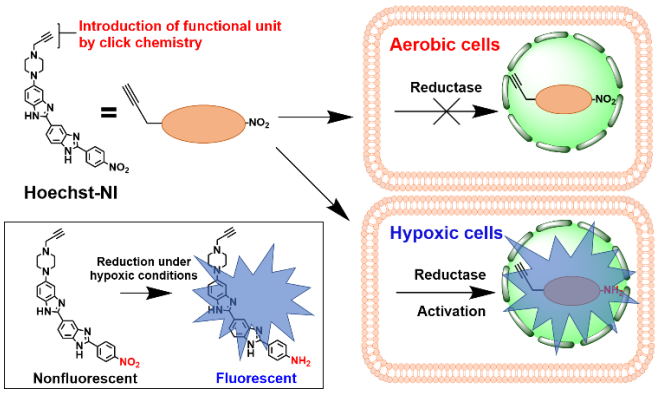
低酸素細胞内で駆動するニトロ化合物の設計と機能

（青山学院大学理工[1]）○飛田祐希[1]・西原達哉[1]・田邉一仁[1]
Synthesis of bio-functional molecules with nitro groups as smart drugs for hypoxic cells
([1]*Aoyama Gakuin University*) ○Yuki Hida,[1] Tatsuya Nishihara,[1] Kazuhito Tanabe[1]

Measurement and visualization of the oxygen concentration in the cell nucleus is an important issue in radiotherapy, in which the therapeutic effect is enhanced by increasing the oxygen concentration. Herein, we modified the Hoechst molecule, a cell nucleus staining reagent, to give it the ability to emit its original fluorescence in the cell nucleus under hypoxic conditions and proceeded with the molecular design to achieve the easy introduction of various functional molecules. We focused on the fact that nitroreductase selectively reduces nitro groups in hypoxic cells and developed a derivative (Hoechst-NI) that selectively fluoresces in the nuclei of hypoxic cells by reducing nitro groups in Hoechst-NI. In addition, by introducing acetylene groups, we attempted to cause condensation reactions with various functional molecules bearing azide groups by the Huisgen reaction.
Keywords : Hypoxic cell, Fluorescence, Hoechst molecule, Nitroreductase

酸素濃度の増加により治療効果が増強される放射線治療において、細胞核内の酸素濃度の計測と可視化は重要な課題である。本研究では、細胞核染色試薬 Hoechst 分子を修飾し、低酸素環境の細胞核内で発光する機能を付与するとともに、各種機能分子の簡便な導入を実現する分子設計を進めた。ニトロレダクターゼが低酸素細胞内でニトロ基を選択的に還元する働きを持つことに着目し、Hoechst 分子にニトロ基を導入することにより低酸素細胞の核内で選択的に蛍光を発する誘導体(Hoechst-NI)を開発した。また、アセチレン基を導入することで、銅触媒存在下での Huisgen 反応によって、アジド基をもつ各種機能分子を導入することを目指した。

5 段階を経て、ニトロ基とアセチレン基の二つの官能基を備えた Hoechst 分子(Hoechst-NI)を合成した。Hoechst-NI そのものはほとんど蛍光を発しなかったが、Hoechst-NI をヒト肺がん細胞 A549 に投与したところ、低酸素環境の A549 細胞の核内で強く発光することがわかった。現在、Hoechst-NI の Huisgen 反応による機能化を検討しており、併せて報告する予定である。



© The Chemical Society of Japan

His タグを有するコラーゲンモデルペプチドの合成

（龍谷大先端理工）〇神田ららほ・富崎欣也
Synthesis of a His-tagged model peptide (Department of Materals Chemistry, Ryukoku Univ) ○Raraho Kanda, Kin-ya Tomizaki

Titanium has attracted attention as a material for implants because of its high corrosion resistance and biocompatibility, and is already in practical use. However, the risk of bacterial infection due to low initial cell adhesion efficiency to titanium surface is an issue. Efforts have been made to improve initial cell adhesion by chemical etching of the surface or surface modification with polymers and bone-forming proteins, etc. However, but the problem has not yet been completely solved. For example, when natural collagen is used, there are issues such as the risk of zoonosis from terrestrial organisms and low denaturation temperatures from aquatic organisms. To improve these conditions, the use of chemically synthesized collagen model peptides (CMP), which have a low risk of infection, excellent denaturation temperature, and easy function control, is considered to be effective. In this study, we synthesized a novel collagen model peptide incorporating two different types of sequences: a cell recognition site (GFOGER) that specifically binds to integrins on cell surface and a His tag for CMP-to-CMP alignment and antibacterial effect by copper ions to provide antibactericidal effect.

Keywords：collagen model peptide ; a cell recognition site ; a His tag

チタンは耐腐食性および生体適合性が高いことから、インプラントの材料として注目され、すでに実用化されている。しかし、チタン表面への初期細胞接着量が少ないことによる細菌感染のリスクが課題として挙げられる。対応策として、表面の化学エッチングや高分子・骨形成タンパク質などによる表面修飾により、初期細胞接着量を増大させるなど取り組まれているが、完全な問題解決には至っていない。例えば、天然コラーゲンを用いる場合、陸生生物由来の人獣共通感染症のリスクや水生生物由来の変性温度が低いといった課題がある。そこで、それらを改善するために感染症のリスクが少なく変性温度にすぐれ機能制御が容易な化学合成されたコラーゲンモデルペプチド（CMP）の利用が効果的と考える。本研究では、細胞表面のインテグリンと特異的に結合する細胞接着部位（GFOGER）と、銅イオンによる CMP 同士の伸長および抗菌効果の付与を目指し His タグの二種の配列を取り込んだ新規コラーゲンモデルペプチドを合成した。

© The Chemical Society of Japan

光線力学療法を志向した光増感剤含有高分子ミセルの設計と NMR によるミセル化評価

(・米子高専物質工学科 [1]・鳥取大学医学部生命科学科 [2]・国立台湾中興大学理学部化学科 [3]・阪公大学理学部化学科 [4])
・○アルタンナヴチ バトバヤル [1]・粳間 由幸 [1]・原 望実 [1]・岡田 太 [2]・Ping Shan Lai[3]・土江 松美 [4]

Design of polymeric micelles containing photosensitizers for photodynamic therapy and evaluation of the micellization by NMR method. ([1]*National Institute of Technology,(KOSEN) Yonago College,* [2]*Faculty of Medicine Tottori University,* [3]*National Chung Hsing University,* [4]*Osaka Metropolitan University*) Altannavch Batbayar[1], Uruma Yoshiyuki[1], Hara Nozomi[1], Okada Futoshi[2], Ping Shan Lai[3], Matsumi Doe [4]

Photodynamic therapy (PDT) is a cancer treatment that combines light and photosensitizers. In recent years, PDT has been attracting attention as a non-invasive treatment for cancer with minimal burden on the patient. However, there is a problem if the photosensitizing agent remains in the body for an extended time. It can cause photosensitivity, such as blistering. To solve such problems, drug delivery system, DDS has been known as an excellent method for transporting drugs to the vicinity of cancer cells without causing drug destruction. Therefore, we decided to use polymeric micelles as nanocarriers of DDS to increase the water solubility of the photosensitizing agent and reduce side effects. This study synthesized polymeric micelles using amphiphilic block copolymers containing the photosensitizer zinc butoxyphthalocyanine. In this study, we used NMR, which is non-destructive and feasible in college, to investigate micellization of polymeric micelles.

Keywords : Photodynamic Therapy, Photosensitizer, Zinc Butoxyphthalocyanine, Polymeric Micelles, Critical Micelle Concentration

光線力学療法 PDT とは、光増感剤と光を利用した癌治療法で、患者への負担が少なく、正常な細胞を傷つけるリスクが少ないため近年注目を集めている。しかし、PDT には、体内に残った光増感剤が太陽光に反応して光線過敏症を引き起こすという課題がある。このような課題解決に向けて、薬物を癌細胞付近にまで、薬剤破壊を招くことなく輸送する優れた手法としてドラッグデリバリーシステム（DDS）が知られている。DDS に用いられるナノキャリアは様々であるが、その中で高分子ミセルは、優れた生体適合性、全身毒性の低減、および難水溶性治療薬の可溶化など種々な利点で活発に研究されている [1)]。

本研究では、DDS のナノキャリアとして高分子ミセルを利用することで、光増感剤の水溶性を高め、副作用を軽減を目指した。光増感剤として亜鉛ブトキシフタロシアニンを用いて、両親媒性ブロック共重合体を合成することにより、光増感剤含有高分子ミセルの設計を行った。高分子ミセルのミセル化の評価は、評価が容易で校内で実施可能な核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance; NMR)測定により行った。

1) Chen, CY.; Syu, CK.; Lin, HC.; *Macromol. Biosci*. **2016**, 16(2), 188-197.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

接近/乖離による共役拡張プテリン型蛍光プローブの開発

（長浜バイオ大バイオサイエンス）○西谷悠、河合靖

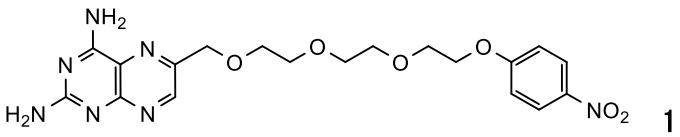
Development of conjugation-extended pterin-type fluorescence probes by contact/separation

(*Faculty of bioscience, Nagahama Institute of Bio-Science and Technology*) ○ Haruka Nishitani, Yasushi Kawai

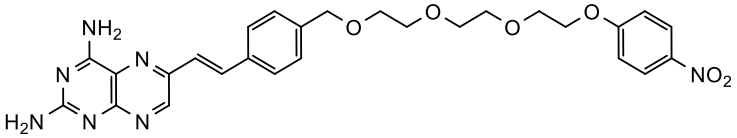
Contact/separation type fluorescence probes **1** using pterin had the problem of poor fluorescence off/on efficiency due to the characteristics of pterin. In this study, we have synthesized a conjugation-extended diaminopteridine probes and evaluated their fluorescence characteristics. These probes are expected to quench under hydrophilic conditions as the fluorescence pterin moiety and nitrophenyl quencher group contact with each other. On the other hand, under hydrophobic conditions, they are considered to show fluorescence emission as the pterin moiety and nitrophenyl group separate each other. Comparing the on/off ratio of fluorescence in water and hydrophobic environment, **1** was 7-fold, while that of **2** improved 19-fold. Therefore, we have found that the novel pterin-type probes can control off/on switching of fluorescence and improve its efficiency. They can be expected to be applied as imaging probes with a new fluorescence mechanism. The synthesis of these novel pterin-type probes and their fluorescence properties will be reported.

Keywords：fluorescence probe, pterin, fluorescence imaging

プテリンを用いた接近/乖離型蛍光プローブ **1** は、プテリンの特性で蛍光の off/on 効率が悪いことが問題であった。我々はジアミノプテリジンの共役系を拡張させたプローブ **2** を新たに合成し、蛍光特性評価を行った。これらのプローブは水中では消光基のニトロフェニル基が蛍光基のプテリンに接近して消光し、疎水性環境では乖離して蛍光を発する。水中と疎水性環境の蛍光の on/off 比を比較すると **1** は 7 倍だったものが、**2** では 19 倍に増加した。よって新規プローブは蛍光 off/on 制御が可能であり、その効率が向上することを見出した。また、これは新たな発光メカニズムをもつイメージングプローブとしての応用が期待できる。本講演では、新規プローブの合成とその蛍光特性について報告する。



1



2

© The Chemical Society of Japan

アップコンバージョン法を活用した光線力学療法と高分子ナノメディカルへの展開

（米子工高専物質[1]・京大院医[2]）○八尾 颯斗[1]・粳間 由幸[1]・進藤 光生[1]・坂本 啓太[1]・小沼 邦重[2]・井上 正宏[2]

Photodynamic therapy utilizing the up-conversion method and application to polymeric nanomedicine ([1]*National Institute of Technology, (KOSEN)Yonago College*, [2]*Graduate School medicine and faculty of medicine Kyoto University*) ○Hayato Yao,[1] Yoshiyuki Uruma,[1] Koki Shindo,[1] Keita Sakamoto,[1] Kunishige Onuma[2], Masahiro Inoue[2]

Photodynamic therapy (PDT) has attracted attention as one of the most promising treatments for cancer because of its low risk of damaging normal cells, non-invasive nature, and low burden on the patient. There is an urgent need to develop photosensitizers that can be used against cancer in the deeper layers of cells. However, various challenges remain. In our previous studies, we successfully designed and synthesized photosensitizers for near-infrared light using the Warburg effect. However, it has been pointed out that long-wavelength light, such as near-infrared light, has low singlet oxygen generation energy and inferior photocytotoxicity. Therefore, we fabricated upconversion nanoparticles (UCNPs) that can convert long-wavelength light into short-wavelength light and investigated the improvement of the problem by combining them with PDT. We also focused on drug delivery system (DDS) technology to suppress photosensitivity, a side effect of PDT.

The preparation of polymeric micelles was also examined with a view to highly efficient accumulation and release into cancer cells.

Keywords : Photodynamic Therapy; Photosensitizer; Up-conversion Nanoparticles

癌の有望な治療法の一つである光線力学療法(PDT)は正常な細胞を傷つけるリスクが少なく，非侵襲的で患者の負担が少ないことから注目されている．細胞深層部に存在する癌に対して利用できる光増感剤の開発が急務であるが，未だに開発には種々な課題が残る．我々の先行研究では Warburg 効果に基づく近赤外光に対応した光増感剤を設計・合成することに成功している．しかし，近赤外光などの長波長の光を用いた場合ではエネルギーが低く一重項酸素の生成量が従来より劣るため光細胞毒性が低下する問題点が指摘されていた．そこで長波長光を短波長光に変換可能なアップコンバージョンナノ粒子(UCNPs)を調製し，PDT に組み合わせることにより課題の改善を検討した．また，PDT の副作用である光線過敏症を抑制するためにドラッグデリバリーシステム(DDS)技術に着目し，高効率的に癌細胞へ集積，薬剤放出を期待し高分子ミセルの調製も併せて検討した．

1) Y, Feng.; H, Chen.; Y, Wu.; I, Que.; F, Tamburini.; F, Baldazzi.; Y, Chang.; H, Zhang. *Biomaterials*, **2020**, *230*, 1-10.

© The Chemical Society of Japan

タンパク質分解に向けた金ナノ粒子修飾マルチバレント疎水性タグの合成

（東京農工大 [1]）○末木 莉子 [1]・阿部 光太郎 [1]・櫻井 香里 [1]
Design and synthesis of gold-nanoparticle based multivalent hydrophobic tags for protein degradation ([1]Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Riko Sueki[1], Kotaro Abe[1], Kaori Sakurai[1]

Chemical inducers of protein degradation consisting of a ligand of interest and a degrader moiety have emerged as new therapeutic modalities as well as useful tools for target validation. Hydrophobic tags such as adamantyl group (Hy tags) are used as a degrader moiety to induce degradation of drug target proteins[1)]. Ubiquitin ligases that recognize Hy tags are not yet identified, and therefore rational design of protein degraders with Hy tags is not currently possible. We previously developed gold-nanoparticle affinity labeling probes that enable one-pot assembly of multivalent ligands and labeling groups, and enhancement of binding affinity and labeling reactivity[2)]. We hypothesized that the gold-nanoparticles would provide suitable scaffolds for facile preparation of protein degradation reagents (Fig. 1). In this study, we designed, synthesized and evaluated the feasibility of multivalently functionalizing gold-nanoparticles with adamantyl **(1)** or diphenylacetyl **(2)** groups. The structure of functionalized gold-nanoparticle probes was characterized by UV-Vis spectroscopy, agarose gel electrophoresis, MS spectroscopy and dynamic light scattering.
Keywords: Gold-nanoparticles; Multivalent-probe; Hydrophobic tag; Protein degradation; PROTAC

【背景・目的】低分子からなるタンパク質分解誘導剤は、新規の創薬モダリティおよび標的タンパク質を検証するためのツールとして近年注目されている。疎水性タグ(Hy tag)は、薬剤標的タンパク質の分解誘導部位として用いられるが [1)]、対応するユビキチンリガーゼは未解明であるため、現在 Hy tag を有するタンパク質分解誘導剤の合理的な設計開発は困難である。我々はこれまでに multivalent にリガンドとラベル基をワンポットで共修飾した金ナノ粒子プローブを開発し、親和性とラベル化効率の向上に成功した [2)]。本研究では、Hy tag を multivalent に提示したタンパク質分解プローブの簡便な合成に向けて金ナノ粒子を基盤としての応用を検討した（Fig. 1）。

【方法・結果】Hy tag として adamantyl 基 **1**、diphenylacetyl 基 **2** を修飾した金ナノ粒子を種々設計し合成した。作成したプローブを UV-Vis、アガロースゲル電気泳動法、MS スペクトル解析、DLS 測定によって評価した。

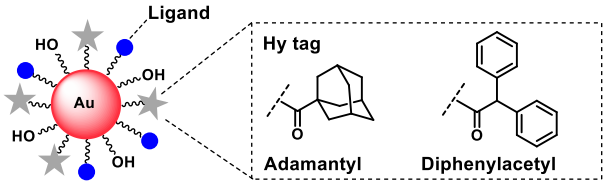


Figure 1. Gold nanoparticle-based probes functionalized with different Hy tags.

1) K, Neklesa.; H, Seop.; R, Schneekloth.; J, Stulberg.; W, Corson.; B, Sundberg.; K, Raina.; A, Holley.; M, Crews. *Nat.Chem. Biol.* **2011**, *7*, 538-543.
2) N, Suto.; S, Kamoshita.; S, Hosoya.; K, Sakurai. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17080–17087.

© The Chemical Society of Japan

7 位に親水基を有する亜鉛 3-ヒドロキシメチルクロリンの合成

（龍谷大先端理工[1]・立命館大院生命科学[2]）○林 佳輝[1]・吉岡 康貴[1]・民秋 均[2]・宮武 智弘[1]
Synthesis and properties of zinc 3-hydroxymethylchlorin possessing a hydrophilic group at the 7-position. (*[1]Faculty of advanced Science and Technology, Ryukoku University, [2]Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Yoshiki Hayashi, Koki Yoshioka, Hitoshi Tamiaki, Tomohiro Miyatake

Green photosynthetic bacteria have light-harvesting antennas in which chlorophyll molecules possessing a hydroxy group self-aggregate to from supramolecular systems. Here we prepared hydroxy-functionalized chlorophyll derivatives possessing a hydrophilic group at the 7-position. The amphiphilic chlorophyll derivative self-aggregated to afford the photosynthetic light-harvesting antenna models with red-shifted absorption maxima.
Keywords : Chlorophyll; Self-Aggregation; Light-Harvesting Antenna

緑色細菌がもつ集光アンテナであるクロロゾームに存在するバクテリオクロロフィル(BChl)-*c*(図 1(A))は、その 3[1] 位の水酸基、13 位のカルボニルおよび中心のマグネシウムを用いて、分子間で水素結合と配位結合をつくりながら自己会合体を形成している。また、BChl-*c* は 17 位の側鎖上にエステルを介して長鎖アルキル基をもち、これが外側を向くように自己会合する構造モデルが提唱されている。ここでは、17 位に対してテトラピロール骨格の対角線上にある 7 位にエステル基を介してオリゴオキシエチレン鎖をもつ亜鉛クロリン **1**(図 1(B))を、BChl-*c* のモデル分子として合成し、その会合挙動について調べた。

この亜鉛クロリン誘導体 **1** はメタノール中では単量体で存在し、637 nm に吸収帯を示したのに対し、1%メタノールを含む水中では 713 nm へと吸収帯が長波長側に吸収波長がシフトしたことから、このモデル分子は自己会合することを確認した。ここでは 7 位にアルキルエステルを導入したモデル分子 **2**(図 1(B))など類似の化合物を用いながらこれらの分子モデルの会合挙動について検討する。

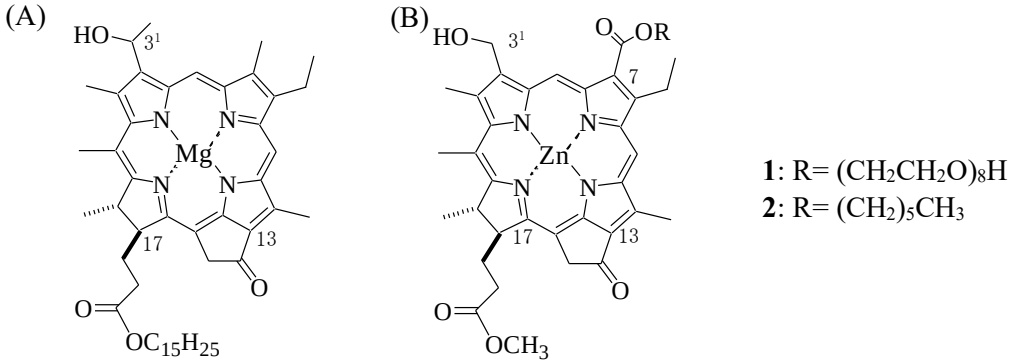


図 1. バクテリオクロロフィル-*c*(A)と亜鉛クロリン **1**, **2**(B)の構造

© The Chemical Society of Japan

新規ジアザボロール類の反応性

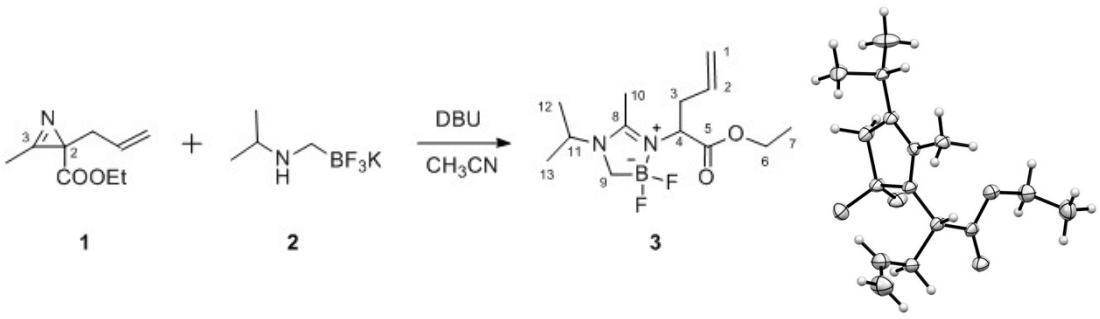
（宇都宮大工[1]・宇都宮大機器分析センター[2]）○千葉 創太[1]・六本木 誠[2]・大庭 亨[1]
Reactivity of novel diazaboroles (*[1]Faculty of Engineering, Utsunomiya University*, *[2]Center for Instrumental Analysis, Utsunomiya University*) ○Sota Chiba,[1] Makoto Roppongi,[2] Toru Oba[1]

Boronic acids and trifluoroborates have received much attention as drugs and their synthetic precursors. We have studied novel boron-containing peptidomimetics. We found that reaction of *2H*-azirines with [(alkylamino)methyl]trifluoroborates gave novel 1,4,2-diazaboroles. The molecular structure of the compound was confirmed by X-ray crystallography. In this presentation, we will report the reactivity of the compound. The five-membered ring containing B-N coordination bonding was stable when stirring with aryl bromide and Pd catalyst. The diazaborole ring was also intact under the mild hydrolysis conditions for trifluoroborate (water with silica), but affected by aqueous NaOH.
Keywords : Peptidomimetics; Boronic acid; Azirine; Diazaborole

ボロン酸やトリフルオロボレートは薬剤やその合成前駆体として注目を集めている。我々は医薬品への応用を目指して新規な含ホウ素ペプチドミメティクスの合成開発を進めてきた。その過程で、*2H*-アジリンに[(アルキルアミノ)メチル]トリフルオロボレートを反応させると、新規な 1,4,2-diazaborole が得られることを初めて見出した（下図）[1)]。生成物 **3** の分子構造は X 線結晶構造解析により確定した。C9-B-N の結合角は 98° であるのに対し、C9-B-F は 116° で、ホウ素原子周辺は sp^2 型の配位構造に近い。C8-N の結合長はいずれも 0.13 nm であり、π 共役が示唆された。

この反応は金属触媒を用いない温和な条件で進行し、アジリンの C2-C3 結合は光照射なしで切断される。^{1}H-NMR で反応の経時変化を追跡したところ、長寿命の反応中間体は見られなかった。

一般にトリフルオロボレートは、シリカ存在下で水と反応してボロン酸に変換されるが、**3** では変化がなかった。しかし、NaOH に対しては反応の進行が確認された。また、**3** を Pd 触媒の存在下で臭化アリールと反応させたところ、アリル基に対して溝呂木・ヘック反応が進行し、diazaborole 環は維持されていた。



1) T. Oba, H. Takahashi, M. Roppongi, K. Miyata, *Tetrahedron Lett*. **2022**, *102*, 153953.

© The Chemical Society of Japan

天然変性概日時計転写因子を標的とした親電子反応性コバレント阻害剤の創製と細胞活性評価

(信州大農[1]・京大化研[2]) ○山中和也[1]・今西未来[2]・大神田淳子[1]

Synthesis and biological evaluation of electrophilic covalent inhibitors for intrinsically disordered circadian clock transcription factors ([1] *Academic Assembly, Institute of Agriculture, Shinshu University*, [2]*Insitute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Kazuya Yamanaka[1], Miki Imanishi[2], Junko Ohkanda[1]

Dysregulation of circadian rhythm has been reported to be involved in various diseases including cancer, thus medicinal efforts to develop synthetic agents capable of controlling the rhythmic machinery are needed. Transcription factors BMAL1 and CLOCK play the central role in the transcriptional feedback loop that maintains the 24 hour-clock in humans, therefore serving for a potential clinical target. However, these proteins are highly disordered IDRs, making it difficult to develop inhibitors. In this study, we synthesized a focused library of small molecules containing an electrophilic group attached to various aliphatic and aromatic amines and evaluated by a previously developed fluorescent-based assay platform[1]. As a result, 3,5-difluoromethylaniline derivative (**1**) was found to significantly inhibit binding of BMAL1 and CLOCK to E-box DNA in vitro. Furthermore, the results of immunoprecipitation showed that **1** inhibits BMAL1/CLOCK heterodimerization, indicating that **1** disrupts the protein-protein interaction in crowding conditions. Further details of electrophilic reactivity and structure-activity-relationship will be presented.

Keywords : intrinsically disordered proteins and regions, circadian transcription factors, BMAL1/CLOCK, electrophilic covalent inhibitors, protein-protein interactions

生体内の概日時計の乱れは癌を始めとする様々な疾患に関与することが報告されており、概日リズムを制御できる合成分子の開発が求められている。転写因子であるBMAL1 と CLOCK はヒトの体内の 24 時間周期を維持する転写翻訳フィードバックループの中心的な役割を持つため、有望な創薬標的として期待される。しかしながらこれらのタンパク質は構造が大きく揺らいだ天然変性領域 (IDR)であることから阻害剤の開発が難しい。本研究では様々な脂肪族及び芳香族アミンに親電子反応性置換基を導入した低分子フォーカスライブラリを合成し、既報にて報告した蛍光偏光試験系にて評価を行った[1]。その結果、クロロアセチル基を有する 3,5-difluoromethylaniline 誘導体 (**1**) が BMAL1 と CLOCK の E-box DNA 結合能を *in vitro* で有意に阻害することが明らかとなった。また種々の検討結果から、**1** がタンパク質と不可逆的に反応していることが示唆された。さらに免疫沈降法の結果から、**1** が BMAL1/CLOCK のヘテロダイマー化を阻害することがわかり、**1** が夾雑環境下においてもタンパク質間相互作用阻害剤として機能することが示された。親電子反応性、構造活性相関の詳細についても発表する。

[1] Y. Hosoya, et. al., *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 11203‐11206.

© The Chemical Society of Japan

Development of reactive OFF-ON type alkylating agents based on pyrimidine structure

(*[1]Graduate School of Science, Tohoku University, [2]Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○Ping-Yun Lan[1,2], Kazumitsu Onizuka[1,2], Yutong Chen[1,2], Fumi Nagatsugi[1,2]

Keywords: Alkylation; DNA; RNA; G-quadruplex

Alkylating reagents which can irreversibly modify biomolecules such as nucleic acids have been widely studied throughout medicinal history. For example, DNA alkylating agents were used in chemotherapy for cancer treatments. However, the lack of selectivity can cause off-target effect and lead to adverse side effects. Higher-ordered structure motifs of nucleic acids, such as G-quadruplex (G4), are important research targets since these structures are considered to play critical roles in gene regulation thus became a significant target for small-molecule intervention.

We previously developed the OFF-ON type vinyl-quinazolinone (VQ) as chemically reactive moiety and its precursors (VQ-X) and found the selective alkylation reactivity towards G4 structure by tethering VQ with acridine binder (Fig-A).[1,2)] Besides, it was suggested that the leaving groups played a dominant role for alkylation rate. After leaving groups screening, S(O)Me and NMe_2 showed the good reactivity.

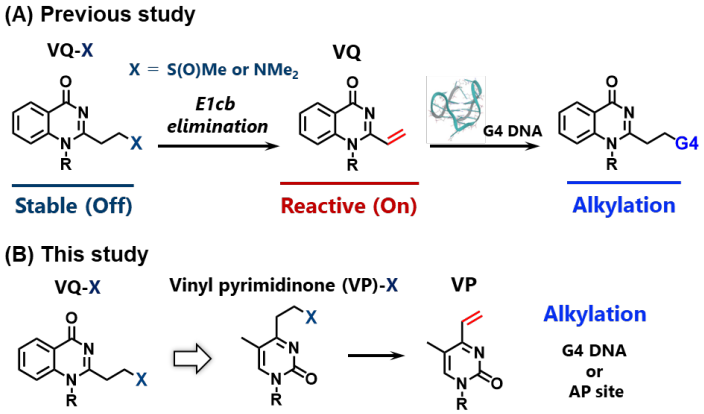


Figure. (A) Previous alkylating moiety.
(B) Newly designed alkylating moiety.

In this study, we designed a simple alkylator, Vinyl pyrinidinone-X (VP-X) based on the pyrimidine structure to reduce the size of the alkylating moiety (Fig-B). VP-X with acridine binder was successfully synthesized and the alkylation properties were investigated. VP-S(O)Me showed the good reactivity to G4 DNA and T base in AP site. In this presentation, we will report the molecular design, synthesis, and alkylation results in detail.

1) K. Onizuka, M. E. Hazemi, N. Sato, G. Tsuji, S. Ishikawa, K. Tanno, M. Ozawa, K. Yamada, F. Nagatsugi, *Nucleic Acids Res.* **2019**, *47*, 6578-6589.
2) Y. Chen, K. Onizuka, M. E. Hazemi, F. Nagatsugi, *Bioconjugate Chem.* **2022**, *33*, 2097-2102.

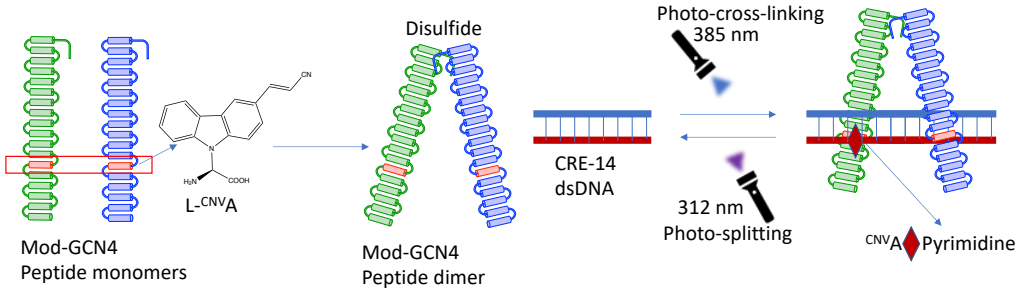
© The Chemical Society of Japan

Developmentof photo-crosslinkable peptides containing 3-cyanovinylcarbazole-based amino acid

([1] *Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology*) ○Siddhant Sethi[1], Zhiyong Qiu[1], Kenzo Fujimoto[1]

Keywords: GCN4 peptides, photo-crosslinking, 3-cyanovinylcarbazole, DNA-protein interaction, protein crosslinking

DNA-protein interactions are important for the comprehension of the information contained in the DNA molecules. DNA-protein crosslinks are readily seen in the cells in both natural environment and artificially created conditions. Furthermore, these interactions are important for studying the epigenetic regulations pathways.[1] Therefore, regulation of these crosslinks are useful for studying various biological functions like gene expression and aptamer screening. Although multiple crosslinkers have been developed in the past that can form a covalent bond between DNA and protein, the major drawback was that the covalent bond formed is irreversible.[2] We have previously reported a crosslinker, 3-cyanovinylcarbazole (^{CNV}K) which when incorporated in the oligo-deoxynucleotides (ODN), can crosslink with pyrimidines by irradiation of 366 nm radiation within a few seconds.[3] In this report, we have designed a photo-cross-linkable amino acid, L-3-cyanovinylcarbazole amino acid (L-^{CNV}A), which can be incorporated into a peptide chain and can crosslink with double stranded DNA using 366 nm irradiation and is further capable of reversibility through 312 nm radiation. We are reporting the use of the said photo-cross-linkable GCN4 peptide for crosslinking with CRE14 dsDNA and that can be further reversed using different UV radiation. This is a novel approach for reversible manipulation of photo-cross-linkable peptides and its interaction with dsDNA with high yield and faster reaction rate.



1) A. G. Evertts, B. M. Zee and B. A. Garchi, *J. Appl. Physiol.*, **2010**, 109(3), 927. 2) S. Wickramaratne, S. Ji, S. Mukherjee, Y. Su, M. G. Pence, L. Lior-Hoffmann and O. D. Scharer, *J. Biol. Chem.*, **2016**, jbc-M116. 3) Y. Yoshimura and K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, 10(15), 3227.

© The Chemical Society of Japan

Development of DNA Circuits Using 3-cyanovinylcarbazole Induced Ultra-fast Photo-crosslinking

([1]*Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology*) ○Hailili ZUMILA,[1] Siddhant SETHI,[1] Kenzo FUJIMOTOc[1]
Keywords: DNA memory circuit; DNA photo-cross-linker

Nucleic acid has been widely studied and used as a biological engineering material. It follows Watson-Crick base pairing method, which makes it highly predictable and programmable for constructing various nano-scaled molecular devices. In our previous study, we have designed a photo-induced DNA memory system that can reflect the order of input DNA. The ultra-fast photo-cross-linker, 3-Cyanovinylcarbazolenucleoside (^{CNV}K)[1,2], were inserted in the input probes to achieve photo-control and it also played an important role improving the efficiency of the system.

In this study, we designed a new scheme of DNA circuit reflecting the input order that only functions with photo-regulation while achieving waste control. The circuit is constructed with a DNA hairpin memory gate and 2 linear input strands. When the input strands are added in sequential order, input 1 can invade hairpin stem with photo-energy by forming cross-link. Input 2 added later can then invade the rest of the hairpin stem by photo-cross-linking. Whereas with reverse order, input 2 added first will stay as free strand and cross-link to the later added input 1 under photo-irradiation. This circuit can be reused till it meets sequential inputs. Since the cross-link forms under 366 nm photo-irradiation and only reversable at 312 nm irradiation, this circuit also expected to achieve waste controlling. We aim to construct a photo-induced memory circuit that can compute the input order with high-speed while preventing undesired complexes through high cross-linking rate.

1) Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3227-3230. 2) 2. S. Nakamura, H. Kawabata, K. Fujimoto, *ChemBioChem.*, **2017**, 18 (20), 1984-1989.

© The Chemical Society of Japan

がんの光線力学療法を志向した三脚型キノンーシアニン色素の活性酸素生成能の評価

（和大シス工[1]・和大院シス工[2]）○村元 順哉[1]・安原 優[1]・坂本 隆[1,2]

Evaluation of the ROS-generating capability of tripodal quinone-cyanine dyes toward the photodynamic therapy of cancer ([1]*Faculty of Systems Engineering, Wakayama University,* [2]*Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University*) ○Junya Muramoto,[1] Yu Yasuhara,[1] Takashi Sakamoto[1,2]

Guanine-quadruplex (G4) nucleic acids, that is one of the non-canonical nucleic acid structures, are abundant in chromosomal telomere regions and promoter regions of various cancer-related genes. Therefore, photodynamic therapy (PDT) using G4 specific photosensitizer is expected to be a powerful strategy for cancer therapy, however, there are only a few report about G4 selective photosensitizers. In this study, we focused on a tripodal quinone-cyanine dye, QCy(MeBT)$_3$, developed recently as fluorescent probe for G4 DNA and RNA.[1)] Since the fluorescence quantum yield of QCy(MeBT)$_3$ is less than 0.01, some reactive oxygen species might be generated during the relaxation process after the photoexcitation of QCy(MeBT)$_3$. This suggests that QCy(MeBT)$_3$ has the large potential to be a new photosensitizer of PTD.

To verify the possibility, we evaluated the photoirradiation (530 nm) induced $^1O_2$ generation from QCy(MeBT)$_3$ was evaluated using furfuryl alcohol as an indicator. The addition of G4 DNA caused a significant increase of photoinduced $^1O_2$ generation, suggesting that QCy(MeBT)$_3$ can generate $^1O_2$ with photoirradiation and G4 DNA-dependent manner.

Keywords: Tripodal quinone-cyanine dye; G-quadruplex; Reactive oxygen species; Photosensitizer; Photodynamic therapy

非標準的な核酸構造の１つである４重鎖（G4）核酸は、染色体テロメア領域や、種々のがん関連遺伝子のプロモーター領域にも多く存在し、がん光線力学療法（PDT）の標的になると期待されているが、G4核酸に選択的な光増感剤の報告例は稀である。

本研究では G4 核酸を標的とする PDT を実現するための新たな光増感剤候補の探索を行うこととし、最近我々が開発した３脚型キノン−シアニン骨格を有する QCy(MeBT)$_3$ に着目した。QCy(MeBT)$_3$ は、２重鎖及び G4 DNA を異なる波長の蛍光増強で検出できる優れた蛍光プローブ [1)] であるが、その蛍光量子収率は 0.01 以下であり、緩和過程で活性酸素種を放出している可能性が高いと考えられる。

QCy(MeBT)$_3$ の PTD における光増感剤としての可能性を明らかにするために、フルフリルアルコールの酸化反応を指標として、光照射下（530 nm）における一重項酸素（$^1O_2$）生成量を評価した。実験の結果、$^1O_2$ の生成量が G4 DNA 添加により著しく増加することが確認された。このことから QCy(MeBT)$_3$ への光照射による $^1O_2$ の生成が、G4 DNA 依存的に引き起こされると明らかとなった。

1) T. Sakamoto, Z. Yu, Y. Otani, *Anal. Chem.* **2022**, *94(10)*, 4269–4276.

© The Chemical Society of Japan

複数の安定同位体を有するヌクレオシドの化学酵素的合成法

（芝浦工業大学大学院 [1]）○島根 紘熙 [1]・寺戸 那奈恵 [1]・幡野 明彦 [1]

Chemoenzymatic synthesis of nucleosides with multiple stable isotopes

([1]*Dept. of Materials Science and Engineering, Shibaura Institute of Technology,*)
○Genki Shimane,[1] Nanae Terado,[1] Akihiko Hatano,[1]

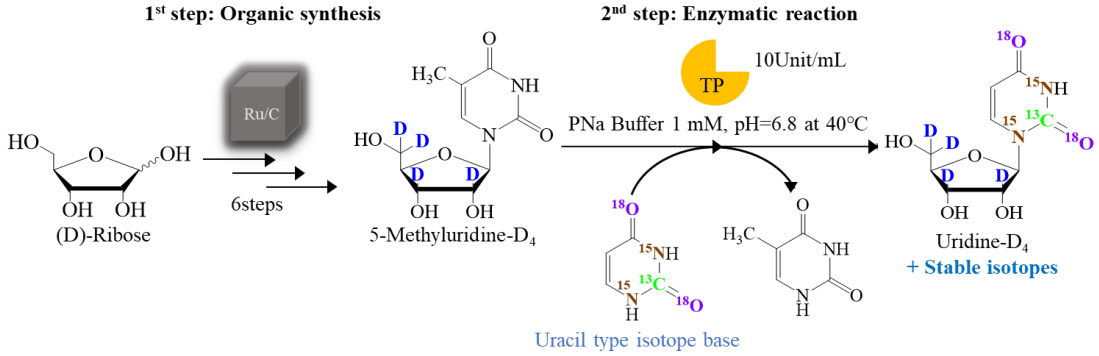
Stable isotopes are expected to be tracers that do not emit radiation and can be observed by mass spectrometry. Molecular size is important where organelles exist in high concentrations, such as in cells, and accurately tracing the behavior of biomolecules can lead to the elucidation of biological phenomena.

In this study, we investigated an efficient method for introducing multiple stable isotopes such as ^{2}D, ^{13}C, ^{15}N and ^{18}O into nucleoside structures by a combination of enzymatic reactions and organic synthesis.

Keywords: Thymidine Phosphorylase; Nucleoside Metabolic Enzyme; deuteration; stable isotope

安定同位体は，放射線を出さず，質量分析装置で観察が可能となるトレーサーとして期待されている。細胞内のように高濃度で小器官が存在している場所では，分子サイズは重要であり，正確に生体分子の挙動を追跡することは，生命現象の解明につながる。

本研究では，酵素反応と有機合成を組み合わせ，ヌクレオシド構造内に ^{2}D，^{13}C，^{15}N，^{18}O といった複数の安定同位体を効率的に導入する方法を検討した。



© The Chemical Society of Japan

ペプチド–核酸複合体の合成とガン細胞への薬物送達の試み

（龍谷大先端理工[1]・龍谷大農[2]）
○藤澤 梨花[1]、山﨑 正幸[2]、富﨑 欣也[1]

Synthesis of peptide-nucleic acid complexes and attempts of gene delivery to cancer cells

(Department of Materials Chemistry, Ryukoku University[1], Department of Food Science and Human Nutrition, Ryukoku University[2])
○FUJISAWA Rika[1], YAMASAKI Masayuki[2], TOMIZAKI Kin-ya[1]

Therapeutic drugs are foreign to all living systems and can cause side effects and are quickly decomposed, eliminated, and absorbed by the body. Therefore, drug delivery systems (DDS), which enable the control of drug accommodation and distribution processes in order to improve the efficacy and safety of drugs, have been attracting attention. Particularly, gene therapy is used to repair and correct DNA defects of abnormal genes in cells. However, nucleic acid molecules by themselves are difficult to deliver into cells due to charge repulsion with cell membrane.

In this study, the N-terminus of carrier-forming peptide (Cap-p) that forms a self-assembled nanostructure was attached with three different signal peptides, a nuclear transfer signal peptide (NLS-p), a membrane-permeable octaarginine peptide (R8-p), and an HIV-1-derived TAT sequence peptide (TAT-p). Respectively, Double-stranded DNA (dsDNA) was then complexed with the peptides to form complexes as a model for nucleic acid medicine and to evaluate suitability as peptide carriers for introducing nucleic acids into cancer cells.

Keywords : Peptide ; Drug Delivery ; Nucleic Acid

治療薬である薬物は、あらゆる生体システムにとって異物であり、副作用を引き起こしたり、生体内で速やかに分解・排出・吸収される。そこで、薬物の効能をより安全に効率的に発揮させるために薬物投与過程の制御を可能にしたドラッグデリバリーシステム (DDS) が注目を集めている。特に、遺伝子治療ではガン細胞等が有する異常な遺伝子の欠陥を修復・修正することや自死 (アポトーシス) を誘導する治療法として期待されている。しかし、核酸分子は細胞膜と電荷反発により核酸分子単体では細胞内への送達が困難である。

本研究では、キャリア形成ペプチド (Cap-p) が自己集合化能をもつことから、Cap-pのN末端に細胞核移行性を有する核移行シグナルペプチド (NLS-p)、膜透過性を有するオクタアルギニンペプチド (R8-p) およびHIV-1由来のTAT配列ペプチド (TAT-p) をそれぞれ連結した3つのペプチドを設計・合成した。そして、二本鎖DNA (dsDNA) をペプチドと複合化させ、核酸医薬モデルとして複合体の形成と核酸のがん細胞内導入に適したペプチドキャリアの評価を行った。

© The Chemical Society of Japan

DNA 鎖中のチミン特異的な光クロスリンク反応に向けた光架橋素子の開発

（北陸先端科学技術大学院大学　バイオ機能医工学研究領域）○里中彗伊太・三原純一・Sethi Siddhant・藤本健造[1]

Development of photo-crosslinking base for thymine-specific photocrosslinking in DNA strand (Biofunctional Medical Engineering Research Area, Japan Advanced Institute of Science and Technology)

○Eita Satonaka, Jun-ichi Mihara, Siddhant Sethi, Kenzo Fujimoto

We have been developing photocrosslinking devices that can be manipulated by light, and have shown that photoresponsive artificial nucleic acids incorporated into DNA strands exhibit position- and base-selective photocrosslinking reactions by [2+2] photoreduction with pyrimidine bases of thymine and cytosine present in DNA when irradiated with light of the required wavelength. However, 3-cyanovinylcarbazole nucleoside (^{CNV}K), a previously used photocrosslinker, has the ability to crosslink with both thymine and cytosine,[1]making it difficult to accurately identify single nucleotide polymorphisms. In addition, ^{CNV}K requires UV light (366 nm) for photo-crosslinking, and its phototoxicity to cells has been an obstacle to its use in living cells. In this study, we succeeded in developing 4-methylpyranocarbazole nucleoside (^{MEP}K)[2], which selectively photocrosslinks only with thymine.[3] MEPK has a broader π-conjugated base moiety than ^{CNV}K, and is less phototoxic than ^{CNV}K as it crosslinks using 400 nm. Therefore, ^{MEP}K has potential for various practical applications such as control, detection, and manipulation of nucleic acids in living cells. In the future, nucleic acid probes with ^{MEP}Ks are expected to be used to distinguish between thymine and cytosine by the presence or absence of photocross-linking and to enable accurate identification of single nucleotide polymorphisms.

Keywords : 4-methylpyranocarbazole; photo-crosslinking

当研究室では，核酸類を光操作できる光架橋素子を開発している。この光架橋素子を DNA 鎖に組み込んだ光応答性人工核酸は光照射により，DNA 鎖や RNA 鎖内に存在するチミンやシトシンといったピリミジン塩基と[2+2]光還化することで，位置選択的な光架橋反応を示す。実際，従来用いられていた光架橋素子 3-cyanovinylcarbazole nucleoside (^{CNV}K)はチミンとシトシンのどちらにも架橋する性質を持つため [1]，一塩基多型を正確に同定することが困難であった。また，^{CNV}K は光架橋に紫外光である 366 nm の光照射を必要とするため、細胞への光毒性が生細胞で使用する障害となっていた。当研究室では今回，チミンにのみ選択的な光架橋を示す 4-methylpyranocarbazole nucleoside (^{MEP}K)の開発に成功した [2]。また，^{MEP}K は光毒性の弱い可視光の 400 nm で光架橋することが明らかになった [3]。生細胞内の核酸の制御、検出、操作などの様々な用途で、より使いやすい光架橋素子の開発に成功したと考えられる。今後、今回開発した ^{MEP}K を含む核酸プローブを用いることによりチミンとシトシンを光架橋の有無で見分けられると考えられ，より正確な一塩基多型の識別が可能になると期待される。

参考文献

1. Y. Yoshimura, K. Fujimoto, *Org. Lett*., **2008**, *10*, 3227.
2. J.Mihara, K.Fujimoto, *Organic & Biomoleculer Chem*., **2021**, *10*, 1039.
3. J. Edahiro et al, *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 970.

© The Chemical Society of Japan

Fluorine-Containing Nucleic Acids with the Enhanced Cell Permeability

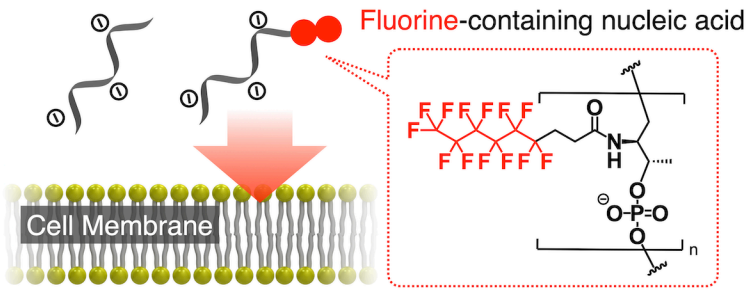
([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*AGC Inc.*) ○Ai Kohata[1], Arisa Kagami[1], Taiichi Kageyama[1], Honoka Watanabe[1], Kohsuke Aikawa[1], Kunihiko Morihiro[1], Akimitsu Okamoto[1], Takashi Okazoe[1,2]

Keywords: Fluorine; Nucleic Acid; Drug Delivery

Nucleic acid drugs such as siRNA, mRNA, antisense oligos, and aptamers are expected to have high therapeutic potential for a wide range of diseases including cancer and genetic disorders. However, their practical usage is still limited by their low cell permeability. The cellular uptake efficiency of nucleic acid drugs is commonly improved by assembling with delivery carriers such as polymers, dendrimers, and lipid nanoparticles by electrostatic interactions.[1] The polycationic charge of these materials, while advantageous for their natural affinity for the anionic cell membrane, often results in severe cytotoxicity.

The conjugation of perfluoroalkyl (R_F, C_nF_{2n+1}) groups can be an alternative strategy to enhance the cellular uptake efficiency of DNAs.[2] However, the structures-activity relationship between R_F groups and cell permeation mechanism of R_F group-appended nucleic acids remain unclear.

In this study, we newly synthesized a series of perfluoro (R_F) group-append DNAs using an *a*TNA (acyclic threoninol nucleic acid)[3] backbone. When the perfluorohexyl (C_6F_{13}) group was introduced (Figure; aTNA-$(C_6F_{13})_n$, n = 2–5), the amount of DNA that internalized into cells increased by a factor of 6–8 greater than that of unmodified DNA (n = 0) according to the flow cytometric analysis. We also found that, in PBS buffer, *a*TNA-$(C_6F_{13})_n$ assembled into a micellar structure with 100 nm in hydrodynamic diameter, and internalized successfully into cancer cells via an endocytic pathway.



[1] *Nat. Rev. Drug Delivery*, **2020**, *19*, 673. [2] a) *Med. Chem. Commun.*, **2010**, *1*, 76–78. b) *Polym. Chem.*, **2016**, *7*, 4998–5003. c) *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 6843−6850. d) *Theranostics* **2017**, *7*, 3354–3368. [3] *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14151–14158.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and Fluorescent Property of 2'-*O*-Methyl RNA Containing Amide-linked RNA Modified with Pyrene at the 2'-Position

([1]*Department of Life & Health Sciences, Teikyo University of Science)* ○Reiko Iwase,[1] Fumiya Ikeda,[1] Masatoshi Kadomatsu,[1] Miki Hayakawa,[1] Gaku Nakajima,[1] Miki Ando,[1] Misaki Hashimoto[1]

Keywords: Amide-linked RNA; Pyrene; 2'-*O*-methyl RNA; Fluorescence Intensity

Oligonucleotides containing 2'-pyrene modified uridine (Upy) exhibit the increase of pyrene monomer emission when hybridize with the complementary RNA[1,2]. The increase of fluorescence intensity is caused by the conformational change of the pyrene residue to the minor groove of the A-form duplex. On the other hand, amide-linked RNA consists of 3'-5' methyleneamide linkages in place of 3'-5' phosphodiester linkages. The sugar conformation is restricted to C3'-*endo* form. To investigate the properties of the amide-linked RNA modified with pyrene at the 2'-position as a fluorescent probe, a DNA containing amide-linked dimer with pyrene (dCATGU$_{py}$·adCTAC) was synthesized and it showed the increase of fluorescence intensity to 7-fold at 375 nm when hybridized with RNA[3]. To improve the RNA sensitivity, we have synthesized a 9-mer of modified 2'-*O*-methyl RNA containing amide-linked uridine dimer with pyrene at the 2'-position (**1**) (Figure 1 (b)). Then the fluorescence intensity of **1** in the single strand has been compared to that of pyrene.

The solid-phase synthesis of **1** was performed by the combination of 2'-O-methyl RNA synthesis and amide-linked RNA synthesis in 38% overall coupling yield. After deprotection and HPLC purification, **1** was obtained in 53% recovery yield. The fluorescence intensity of **1** in phosphate buffer at 379 nm was 26% and 3.6% when compared to the corresponding fluorescence intensity of pyrene in MeOH or in phosphate buffer: EtOH = 4: 1 (v/v), respectively. These results suggest that the pyrene residue of **1** in the single strand is stacked with the adjacent nucleobase and the fluorescence is quenched.

In conclusion, the fluorescent property of **1** in the single strand satisfies one of the requirements for the fluorescent probe of RNA in homogeneous solution.

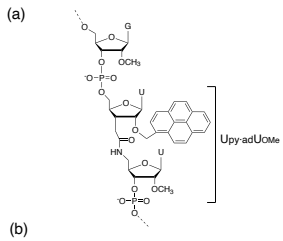


Figure 1. (a) Structure of pyrene-modified amide-linked uridine dimer region in 2'-*O*-methyl RNA, (b) Sequence of 2'-*O*-methyl RNA containing amide-linked RNA modified with pyrene (**1**).

1) K. Yamana, R. Iwase, S. Furutani, H. Tsuchida, H. Zako, T. Yamaoka, A. Murakami, *Nucleic Acids Res.* **1999**, *27*, 2387. 2) A. Mahara, R. Iwase, T. Sakamoto, T. Yamaoka, K. Yamana, A. Murakami, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 2783. 3) R. Iwase, Y. Namie, T. Yamaoka, A. Murakami, *Nucleic Acids Symp. Ser.* **2004,** *48*, 75.

© The Chemical Society of Japan

機能性 DNA の構造変化を活用した光反応制御

（青山学院大理工 [1]）○原田紗衣 [1]・西原達哉 [1]・田邉一仁 [1]

Regulation of photoreaction by conformational change of artificial oligonucleotides

([1]*Faculty of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*)
○Sae Harada,[1] Tatsuya Nishihara,[1] Kazuhito Tanabe[1]

DNA oligomers have been attracting attention as functional molecules driven by the cell because they play an important role actively in the cell. In this study, we attempted to construct a smart drug that expresses its effect under photoirradiation conditions only when the target gene is present. The specific system is shown in the figure below. In this system, we designed a 23-mer hairpin DNA (H-ODN) bearing a ruthenium complex (Ru) as a photosensitizer and a cyclooctatetraene (COT) as a quenching agent at both ends of the H-ODN. Because of the formation of hairpin-type structure, Ru and COT in H-ODN were placed close proximity, and thus the formation of singlet oxygen is suppressed even under photoirradiation conditions. On the other hand, when mRNA complementary to H-ODN is present in the cell, the hairpin structure of H-ODN changes to a double-stranded structure, and these two functional groups are away from each other, leading to generation of singlet oxygen. The evaluation of photoreaction of H-ODN in detail is in progress.

Keywords : quencher, photosensitizer, cancer cell

機能分子を備えた DNA オリゴマーは、細胞内で多様な機能を示す分子素子として注目されている。本研究では、消光剤と光増感剤の双方を備えたヘアピン型 DNA オリゴマーを開発し、二つの機能部の相互作用の変化と DNA オリゴマーの構造変化によって標的となる遺伝子が存在する場合にのみ光照射下で薬効を発現するスマートドラッグシステムを構築することを試みた。

具体的なシステムを下図に示した。本システムでは、23 量体のヘアピン型 DNA(H-ODN)を設計し、その両末端に、光増感剤となるルテニウム錯体(Ru)と消光剤となるシクロオクタテトラエン(COT)を導入した。H-ODN は通常ヘアピン型を形成しているため、Ru の励起状態は近接する COT により消光される結果、Ru の光増感反応により発生する一重項酸素の生成効率は低い。他方、H-ODN と相補的な mRNA が細胞内に存在すると、H-ODN のヘアピン構造は mRNA との二重鎖構造へと変化するため、Ru と COT が互いに離れ、光照射下で一重項酸素が生成される。

実際に、H-ODN をホスホロアミダイト法を用いて合成した後、光照射を行うと Ru の三重項励起状態に起因するりん光発光の強度が相補鎖の有無に応じて大きく変化した。現在、一重項酸素の生成効率を検討しており、併せて報告する。

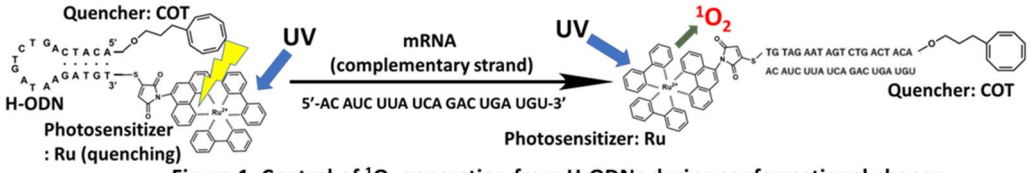


Figure 1. Control of $^1O_2$ generation from H-ODNs during conformational change

© The Chemical Society of Japan

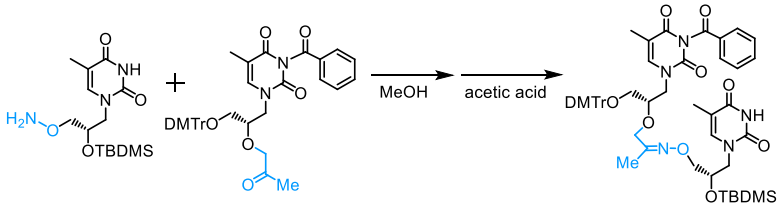
オキシム結合をもったグリコール核酸の合成

（群馬大学）○太田優和・森口朋尚

Synthesis of glycol nucleic acids with oxime bonds (*Gunma University*) ○Yuwa Ota, Tomohisa Moriguchi

Recently, chemically modified oligonucleotide have been attracting attention as next-generation drugs. Among them, artificial oligonucleotides in which the phosphodiester bond that forms the backbone is replaced with another bond are expected to be resistant to nucleases. In addition, the oxime bond can be easily formed using the click reaction. Artificial oligonucleotide in which the phosphodiester linkage is replaced with an oxime linkage are expected to be promising chemically modified oligonucleotides. However, the oxime bond is less desirable than the phosphate diester bond because the number of atoms forming the backbone chain is larger, resulting in distortion of the structure. In this study, we synthesize an oxime GNA dimer with a thymine base as a model by using glycol nucleic acid (GNA) as the backbone with a small number of atoms. The dimer is prepared by synthesizing the aminooxy and methylketone monomer units, respectively, followed by condensation. Modified DNA with the synthesized dimer introduced at one position in the sequence will be synthesized, and properties such as stability of the double strand and inhibitory effect on nucleases will be investigated.
Keywords : Oxime bonds ; Glycol ; Nucleic Acids

近年、低分子医薬、抗体医薬に続く次世代の医薬として化学修飾された人工核酸が注目されており、これまでに様々な研究が進められている。なかでも、核酸の骨格を形成するリン酸ジエステル結合を別の結合に置換した人工核酸は核酸分解酵素に対して耐性を有することが期待される。また、オキシム結合はクリック反応を用いて容易に形成させることができる。以上のことから、リン酸ジエステル結合をオキシム結合に置換した人工核酸は有望な化学修飾核酸として期待される。しかし、オキシム結合はリン酸ジエステル結合に比べて骨格鎖を形成する原子数が多く、構造に歪みが生じるため望ましくない。そこで本研究では、骨格を原子数の少ないグリコール核酸(GNA)とし、モデルとしてチミン塩基を有するオキシム GNA 二量体を合成する。二量体はアミノオキシ体とメチルケトン体のモノマーユニットをそれぞれ合成し、その後縮合することで合成する。また、合成したダイマーを配列中の 1 か所に導入した修飾 DNA を合成し、二本鎖の安定性及び核酸分解酵素に対する阻害効果などの性質について検討する。



© The Chemical Society of Japan

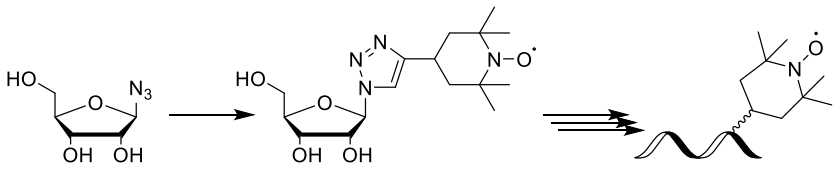
逆転写酵素の機能解明のためのスピンラベル RNA の合成

（芝浦工業大学大学院）○宮原 凪裕・寺戸 那奈恵・兼子 紗季・幡野 明彦
Synthesis of spin-labeled RNAs to elucidate the function of reverse transcriptase. (*Shibaura Institute of Technology*) ○Nagihiro Miyahara, Terado Nanae, Kaneko Saki, Hatanoakihiko

Long Interspersed Nuclear Element (LINE) is one of the noncoding RNAs. LINE is a simple, regularly repeated sequence that accounts for 21% of the human genome. LINEs are thought to be retroviruses whose genomic sequences are retrotranscribed into mammals, and they increase and move within the genome, but the mechanism by which they do so is still unknown. To elucidate this mechanism, we focused on the paramagnetic relaxation method, which allows us to observe long-range interactions and minor intermediates.
In this study, nucleosides possessing spin-labeling moieties were synthesized and introduced into RNA sequences.
Keywords : LINE; retrotransposons; NMR; paramagnetic relaxation method

Long Interspersed Nuclear Element (LINE)は、ノンコーディング RNA の一つである。LINE は単純で規則的な繰り返し塩基配列であり、ヒトゲノムの 21%を占めている。LINE はレトロウイルスのゲノム配列が哺乳類に逆転写されたと考えられ、ゲノム内で増加・移動すると考えられているが、その機構はは未だ解明されていない。この機構を解明するために、長距離の相互作用や微小な中間体を観察できる常磁性緩和法に着目しました。

本研究では、スピン標識部位を有するヌクレオシドを合成し、RNA 配列に導入した。



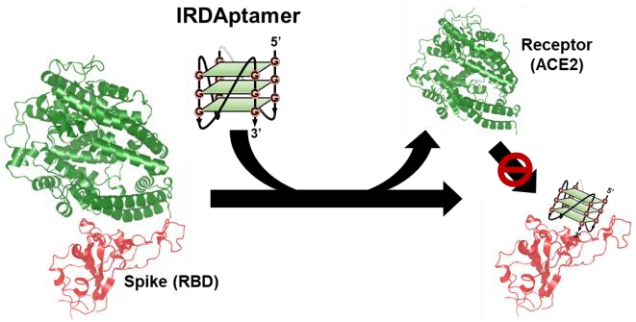
© The Chemical Society of Japan

Development of SARS-CoV-2 Spike Protein-Binding Molecules Using G4-Based DNA Aptamer: IRDAptamer

(*Faculty of Science, Niigata University*) ○ Masataka Mizunuma, Yuka Yamagata, Mirai Suzuki, Shingo Tanaka, Kazuhiro Furukawa, and Yoshiro Chuman
Keywords: COVID-19, DNA aptamer, G-quadruplex, IRDAptamer, Spike protein

COVID-19, which reached pandemic levels, is caused by Sever Acute Respiratory Syndrome coronavirus2 (SARS-CoV-2). The SARS-CoV-2 binds via its spike protein, which protrudes from viral surface, to the cell receptor initiating the entry process into target cells. [1] These facts indicate the importance of developing novel spike-binding molecules as therapeutic agents for COVID-19. Recently, RNA/DNA aptamer that can bind to their targets with high specificity and affinity have been widely noticed as novel molecular targeted drug, which can replace antibody drugs.[2] In addition, Guanine-rich sequence forms a G-quadruplex structure based on Hoogsteen base paring through the binding with cation and shows high structural stability. These facts indicate that G-quadruplex DNA aptamer may be used for therapeutic agents.

In this study, we carried out the identification and sequential optimization of binding molecules for spike protein using IRDAptamer library, a G4-based DNA aptamer originally developed in our laboratory.[3] CD spectrum analysis and ELISA binding assay showed the identified and optimized aptamer was induced the parallel type G-quadruplex structure in the response to K^+, and the binding to spike protein was strongly dependent on K^+. Kinetic analysis by Biolayer interferometry (BLItz) system revealed high affinity binding to spike protein. Furthermore, the aptamer showed high serum-resistance under the physiological condition in the response to K^+. These results suggested that the optimized spike-specific IRDAptamer for SARS-CoV-2 may be used as a diagnostic and therapeutic agent for COVID-19.



1) S. Jian, et al., *Nature* **2020**, *581*, 221. 2) Y. Haixiang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16800. 3) A. Kaneko, M. Mizunuma, Y. Chuman, et al., *Catalysts* **2020**, *10*, 1153.

© The Chemical Society of Japan

Facile detection of cancer cell-derived exosomes by split aptamers

([1]*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*, [2]*Department of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*) ○Kengo Iwata,[1] Xing Meng,[2] Riena Sengoku,[2] Kazuya Matsuo,[1] Tomonori Waku,[1] Akio Kobori[1]

Keywords: Nucleic acid; Aptamer; Exosome

Circulating exosomes derived from cancer cells have attracted attention as a new biomarker for liquid biopsy [(1-3)]. Among the other cancer biomarkers, exosomes have some advantages for the diagnosis. (i) Exosomes include a variety of biomolecules, such as nucleic acids, membrane proteins, and lipids and reflect the pathological state of their parental cells. In particular, CD63 and EpCAM, which are membrane proteins over-expressed on the cancer cell membranes, are potential biomarkers for cancer diagnosis. (ii) Exosomes are stable under physiological conditions due to their lipid bilayer membrane. (iii) A considerable amounts of exosomes ($\sim 10^9$ particles/mL) is released from tissues and cells to body fluids. Therefore, exosomes are expected as biomarkers for early detection of cancers. However, despite the above advantages, there are some drawbacks. (i) Exosome recovery is time-consuming. (ii) It is difficult to detect exosomes in high-throughput.

In this study, we challenged to identify split aptamers for selective detection of membrane proteins included in cancer-derived exosomes and to develop exosome-detecting systems using the split aptamers for cancer diagnosis.

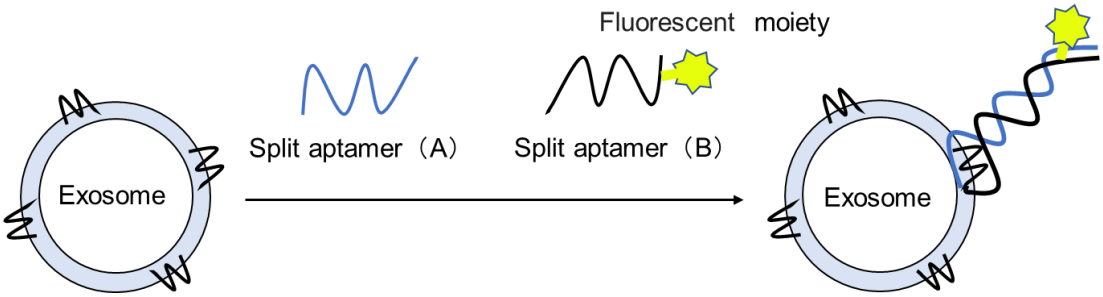


Figure 1. Schematic diagram of the binding of split aptamers A and B to biomarkers localized on the surface of exosomes.

1) X. Zhang, *et al.*, *Mol. Cancer*, **2022**, *21*, 56.
2) R. Kalluri, *et al.*, *Science*, **2020**, *367*, 6478.
3) G. Li, *et al.*, *Frontiers of Medicine*, **2022**, *16*, 157.

© The Chemical Society of Japan

シリル化メトキシピレンを導入したダンベル型モレキュラービーコンを利用したシグナル増幅法への応用

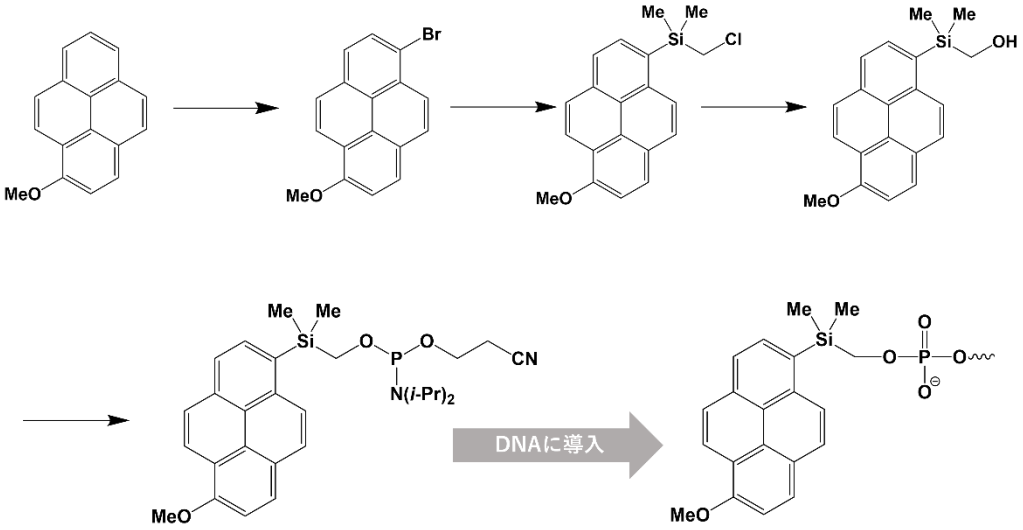
（群大院理工）○東 千尋・森口 朋尚

Application of Dumbbell-shaped Molecular Beacon Probes Incorporating the Silylated Methoxypyrenes to Signal Amplification Methods(*Graduate School of science and enjineering , Gunma University)* ○Chihiro Higashi, Tomohisa Moriguchi

Signal amplification is essential for sensitive detection of target substances in genetic analysis methods, and new signal amplification methods are being actively developed. Among them, pyrene has been widely studied as a fluorescent labeling agent because of its chemical and biological stability and low cytotoxicity. In our laboratory, we have developed a signal amplification method based on a catalytic hairpin assembly reaction using a dumbbell-shaped molecular beacon (DMB) with silylated pyrene. In this study, we improved the system to more sensitive detection using silylated methoxypyrene instead of silylated pyrene. In this study, silylated methoxypyrene was synthesized using methoxypyrene and introduced into DNA to synthesize DMB. We report on the application of this method to signal amplification.

Keywords : nucleic acid; fluorescence; silylated methoxypyrene

遺伝子解析法で標的物質を感度良く検出するためにはシグナル増幅が必須であり、新たなシグナル増幅法の開発が盛んに行われている。遺伝子解析法に応用可能な蛍光標識化剤として様々な蛍光物質が利用されており、中でもピレンは化学的生物学的に安定で、細胞毒性が低いことから蛍光標識化剤として多く研究されている。これまでに、当研究室では、シリル化ピレンを導入したダンベル型モレキュラービーコン(DMB)を用いて触媒ヘアピン集合反応を利用したシグナル増幅法を開発してきた。本研究では、シリル化ピレンに替えてシリル化メトキシピレンを用いてより高感度に検出する系への改良を行った。今回はメトキシピレンを用いてシリル化メトキシピレンを合成し、DNA に導入して DMB の合成を行った。それを用いてシグナル増幅法への適用を行ったので、報告する。



© The Chemical Society of Japan

シアニン色素修飾 PNA による二本鎖 DNA へのインベージョン

（東京工科院工）須磨岡 淳・○尾身 勇輝

Invasion of cyanine dye modified PNA into dsDNA. (Tokyo University of Technology Graduate School of Engineering) Jun Sumaoka, ○Yuki Omi

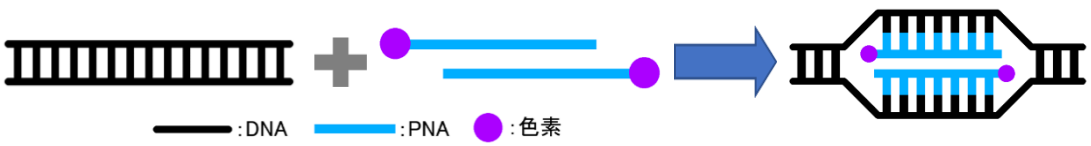
Peptide nucleic acid (PNA) is a nucleic acid analogue with *N*-(2-aminoethyl)glycine as its backbone. It is known that certain PNAs with modified nucleobases invade the complementary sequence portion of PNAs in double-stranded DNA to form an invasion complex, as shown in the figure below. However, under the same salt concentration as in vivo (e.g., [NaCl] = 150 mM), it is difficult for this invasion to occur. In this study, we synthesized cyanine dye-modified PNA to improve the invasion efficiency of PNA into DNA.

Dye-modified PNA in which a cyanine dye was introduced directly at the N-terminus via an amide bond was incubated with substrate DNA at pH 7, 50°C, [NaCl] = 150 mM for 1 hour and the mixed solution was evaluated by polyacrylamide gel electrophoresis. As a result, a band corresponding to the invasion complex was observed. On the other hand, when PNA without dye modification was used, almost no bands corresponding to the invasion complex were observed. Therefore, it is strongly suggested that the invasion efficiency is improved by directly introducing the dye into the PNA terminus. In addition, we plan to conduct a detailed examination of the invasion conditions and a study using PNA with a dye introduced via a linker, and report on the effect of dye introduction on the invasion efficiency.

Keywords : Peptide Nucleic Acid; Deoxyribonucleic acid; Cyanine Dye

ペプチド核酸（PNA）は *N*-（2-アミノエチル）グリシンを骨格とする核酸アナログである。修飾された核酸塩基を有するある種の PNA は、下図に示すように二本鎖 DNA 中の PNA と相補的な配列部分に侵入（インベージョン）し、インベージョン複合体を形成することが知られている。しかし、生体内と同程度の塩濃度下（例えば、[NaCl] = 150 mM）では、このインベージョンが起こりづらいという点が問題であった。そこで本研究では、PNA の DNA へのインベージョン効率の向上を目指し、シアニン色素修飾 PNA の合成を行った。

N 末端にシアニン色素を直接アミド結合で導入した色素修飾 PNA と基質 DNA とを pH7、50℃、［NaCl］ =150 mM で 1 時間インキュベートし、ポリアクリルアミドゲル電気泳動で評価した。その結果、インベージョン複合体に相当するバンドが観測された。一方、色素未修飾の PNA を用いた場合では、インベージョン複合体に相当するバンドはほとんど観測されなかった。したがって、PNA 末端に色素を直接導入することで、インベージョン効率が向上することが強く示唆された。さらに、インベージョン条件の詳細な検討やリンカーを介して色素を導入した PNA を用いた検討などを行い、インベージョン効率に対する色素導入の効果についても報告する予定である。



© The Chemical Society of Japan

2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸を擬ヌクレオチド骨格にもつ HNF4αデコイの合成

(群大院理工)○高島海斗・植野裕夢・松尾一郎・森口朋尚

(Graduate School of Science and Technology, Gunma University) ○ Kaito Takashima, ,Hiromu Ueno, Ichiro Matsuo, Tomohisa Moriguchi

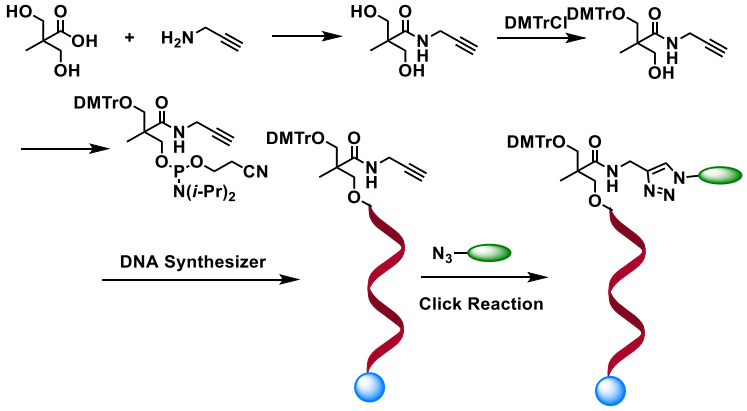
Recently, one method for the artificial control of the gene expression has attracted to be the decoy method using decoy oligonucleotides, which are double-stranded DNA containing sequences of the transcription factors recognition. This is a method to control the expression of specific genes by inhibiting the binding of transcription factors to promoter regions by acting as a decoy for transcription factors when the decoy oligonucleotide is introduced into the cell.

We have previously reported HNF4α decoys with a dumbbell-shaped structure for artificial control of the function of HNF4α, a hepatocyte-specific transcription factor, by the decoy technology. This decoy oligonucleotide has been transfected with the aim of enabling hepatocyte-specific transfection. In this study, to clarify the effect of the chemical structure of the GalNAc binding site on the efficiency of cell transduction, we designed an analog with the GalNAc binding site changed to 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid. We report on the properties of the HNF4α-decoy oligonucleotide.

Keywords : Decoy oligonucleotides

近年、疾病の原因となる遺伝子情報の発現を制御することで医薬品として働く人工核酸の研究が行われている。その手法の一つに転写因子が結合する塩基配列を含む二本鎖 DNA であるデコイ核酸を用いたデコイ法がある。これは、デコイ核酸が細胞内に導入されることで転写因子に囮として働き、転写因子とプロモーター領域との結合を阻害することで、特定の遺伝子の発現を制御する手法である。

我々は、これまでにデコイ法により肝細胞特異的転写因子である HNF4α の機能の人為的機能制御を目指し、ダンベル型構造を持つ HNF4α デコイを報告してきた。このデコイ核酸は肝細胞特異的に導入できることを目的として GalNAc を導入してある。本研究では、GalNAc 結合部位の化学構造が細胞導入効率に与える影響を明らかにするため、GalNAc 結合部位を 2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸に変更した類縁体を設計した。これを HNF4α デコイ核酸中に導入し、その性質について検討したので報告する。



© The Chemical Society of Japan

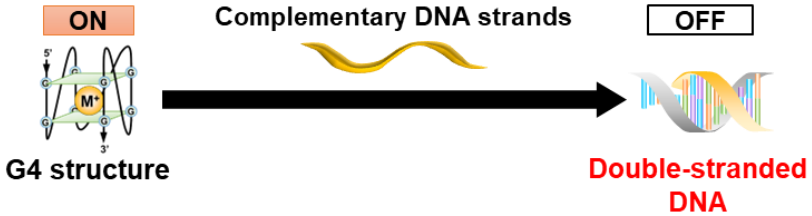
Development of a Method to Control the Function of G4-based DNA Aptamer; IRDAptamer

(*Faculty of Science, Niigata University*)○Mirai Suzuki, Yuka Yamagata, Masataka Mizunuma, Kazuhiro Furukawa, Yoshiro Chuman

Keywords: DNA Aptamer; Molecular-targeted agents; Function control

In recent years, there has been much activity in the development of molecular-targeted drugs that can bind specifically to disease-related proteins. However, some of these drugs are associated with potential side effects, when their targeted disease-related proteins are also expressed in normal cells.[1] Therefore, it has been desired to design and develop the drugs which work only in the site of the disease in order to reduce their side effects. We previously designed ion-responsive DNA aptamer (designated as IRDAptamer) libraries and identified IRDAptamers targeting each disease-related molecule.[2] IRDAptamers are Guanine-rich DNA oligonucleotides and they form a G-quadruplex (G4) structure through binding with cations. It was confirmed that the formations of G4 structure enhanced the binding affinity of IRDAptamers to their individual target proteins. In addition, IRDAptamers forming G4 structure have been shown to be highly stable in serum medium and to be capable of intracellular uptake into cancer cells without any reagents. Therefore, IRDAptamers can serve as promising drugs for molecularly targeted therapy in the cells. In this study, we carried out to develop the method for the regulation of G4 structure to control the functions of IRDAptamers.

We focused on complementary DNA strands to control G4 structure of IRDAptamer targeting Ser/Thr protein phosphatase Scp1, which is known to promote gastric cancer cell migration. First, we designed a variety of complementary DNA strands which bind different sites of Scp1-targeted IRDAptamer and it was revealed that the binding ability of Scp1-specific IRDAptamer was controllable by the incubation of the complementary DNA strands. CD spectrum analyses and ethidium bromide (EtBr) staining assays indicated that G-quadruplex structure of IRDAptamers were destroyed after the addition of the complementary DNA strands. In addition, the cellular uptake of IRDAptamer was also substantially reduced by the incubation of the complementary DNA strands. These results suggested that complementary DNA strands are suitable for the regulation of the biological effects of IRDAptamers.



1) K. Chan, et al., *BMJ.* **2020**, *369*,736. 2) Kaneko A., Chuman Y., et al., *Catalysts,* **2020**, *10*, 1153.

© The Chemical Society of Japan

アジド部位を有するヒトインスリンアナログを前駆体とした新規持効型インスリン製剤の開発

(東海大理化 [1], 東海大先進生命研 [2]) ○髙橋 莉奏 [1]・荒井 堅太 [1,2]
Development of novel long-acting insulin formulations using a human insulin analogue with an azido moiety as a precursor. ([1]*Department of Chemistry, School of Science, Tokai University*, [2]Institute of Advanced Biosciences, Tokai University) ○Rikana Takahashi, [1] Kenta Arai[1,2]

Diabetes is a disease, which causes chronically high level of the blood glucose level, and the number of patients is increasing. Insulin, which is a peptide hormone having a hypoglycemic effect, composed by two different polypeptide chains (A- and B-chains) that are linked via two disulfide (SS) bonds with each other. This study aims to develop a novel long-acting insulin formulation that supplements *in vivo* basic insulin secretion. Insulin must be dispersed as the monomeric state in the blood to exert its hypoglycemic effect. Utilizing this property, we attempted to design and synthesize a new biomolecule-conjugated insulin that gradually disperses the monomer in the subcutaneous or bloodstream after administration.

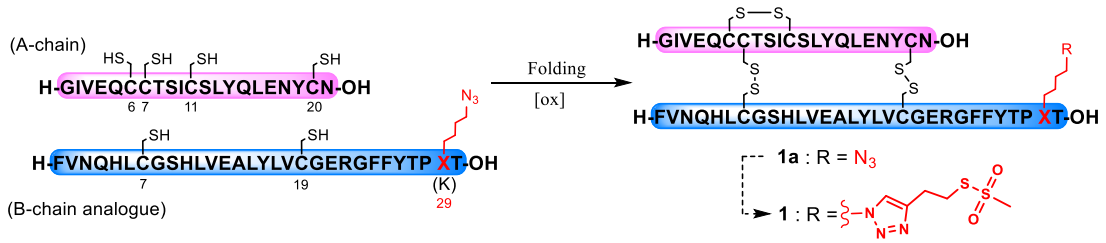
Here, an insulin analog (**1**) with a methanethiosulfonic acid moiety, which can reversibly form a complex via SS linkage with the biomolecular thiol compounds (RSH) such as glutathione and serum albumin, were synthesized. First, A- and B-chains were prepared by a general solid-phase peptide synthesis method, and the obtained peptides were subsequently coupled by two-chain folding as per our previous method[1)] to yield a precursor (**1a**). Currently, to obtain complexes with RSH's, preparation of **1** is under conducting. In this presentation, we will discuss the details of the synthetic methods and the biological activity of the insulins.

Keywords : Insulin; Folding; Click Reaction; Disulfide Bond; Drug Discovery

糖尿病は血糖値が慢性的に高くなる病気であり、患者数は年々増加している。インスリンは、血糖降下作用を有するペプチドホルモンであり、異なる二本のポリペプチド鎖（A 鎖・B 鎖）がジスルフィド（SS）結合でリンクした構造をもつ。本研究では、生体内のインスリン基礎分泌を補う新たな持効型インスリン製剤の開発を目指した。インスリンは、血液中に単量体として分散することで血糖降下作用を発現する。この特性を利用し、インスリン単量体をあらかじめ生体分子に結合させ、投与後の皮下あるいは血中で徐々にモノマーが分散されるような新規製剤をデザイン、合成した。

グルタチオンや血清アルブミンなどの生体チオール分子（RSH）と SS 結合を介して可逆的に複合体を形成し得るメタンチオスルホン酸部位を有するインスリンアナログ（**1**）の合成を目指した。一般的な固相ペプチド合成法によって A 鎖および B 鎖を調製し、続けて以前の我々の手法 [1)]によって 2 本のペプチド鎖をフォールディングさせ、前駆体となる **1a** を合成した。現在、RSH との複合体形成反応を行うべく、クリック反応を経由した **1** の調製を実施している。ポスター発表では、合成方法の詳細ならびにアナログ分子の薬理作用に関する詳細を議論する。

1) K. Arai, *et al*, *Commun. Chem.* **2018**, *1*, Article numb er: 26.



© The Chemical Society of Japan

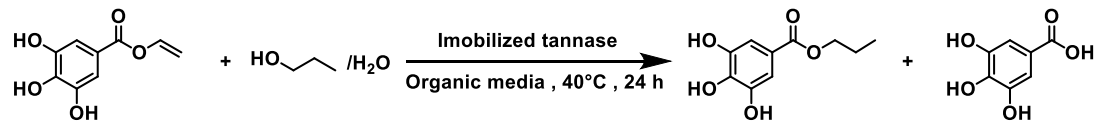
Galloylation of alcohols using immobilized *Aspergillus oryzae* tannase in organic media

(*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*)
○Renshiro Otaka, Yuki Hatayama, Hideo Kojima

Keywords: *Aspergillus oryzae* Tannase, Galloylation, Organic Media

Tannase, which catalyzes the hydrolysis of the gallic acid esters such as tannins to the corresponding alcohols and gallic acid,[1] has been utilized as an enzyme for food processing in the beverage industry.[2] However, the practical enzymatic galloylation of alcohols using tannase has received less attention in previous studies. Gallic acid esters are valuable as antioxidants. We have investigated the enzymatic preparation of gallic acid esters in organic solvents using immobilized tannase. In this report, we demonstrate that galloylation of alcohols with galloyl donors in the presence of immobilized *Aspergillus oryzae* tannase proceeds to afford the corresponding gallic acid esters. It is crucial to select organic media that can dissolve hydrophilic substrates without inactivating the enzyme. In this presentation, we will provide the details of the experiments.

For example, the reaction of 1-propanol with vinyl gallate in hexane/*tert*-butanol in the presence *Aspergillus oryzae* tannase immobilized on glutaraldehyde-activated chitin at 40℃ for 24 h gave the corresponding gallic acid ester with the formation of gallic acid (Scheme 1). We found that the highest yield of propyl gallate was obtained with hexane/butanol (7:1) (Figure 1).



Scheme 1

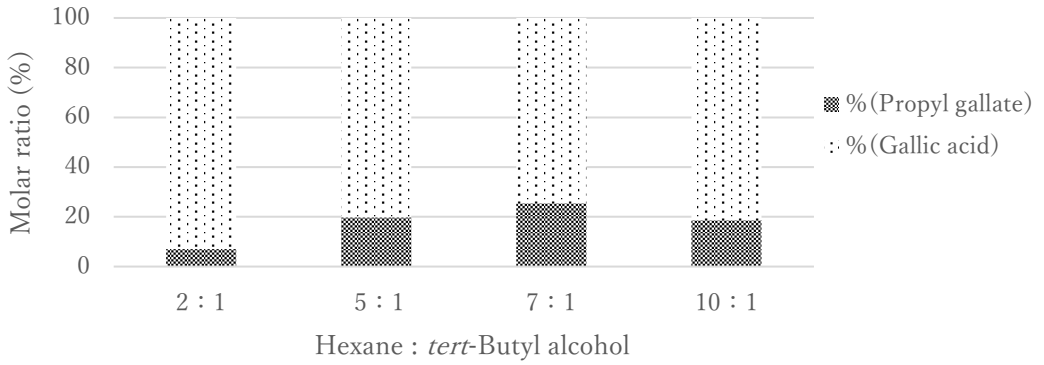


Figure 1

1) S. Dhiman, G. Mukherjee, A. K. Singh, *Int. Microbiol.*, **2018**, *21*, 175-195.
2) M. F. Ramadan, In *Enzymes in Food Biotechnology: Production, Applications, and Future Prospects*; K. Mohammed Ed., Elsevier: 2019; cp. 24, pp. 419-432.

© The Chemical Society of Japan

Lipase-catalyzed benzyloxycarbonylation of alcohols

(*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*)
○Yuto Yamamoto, Yuki Hatayama, Hideo Kojima
Keywords: Lipase, Benzyloxycarbonylation, Benzyl Phenyl Carbonate

The protection of functional groups is crucial aspect of multistep organic synthesis. The benzyloxycarbonyl group has been employed as a protecting group for alcohols and amines. Recently, enzymatic protecting techniques have gained increasing importance in the promotion of green, sustainable chemistry. Lipases have been widely utilized in organic synthesis due to their ease of handling, mild reaction conditions, and high selectivity. We have previously developed the lipase-catalyzed *tert*-butoxycarbonylation of primary alcohols using di-*tert*-butyl dicarbonate.[1] In this research, we investigate the benzyloxycarbonylation of alcohols using benzyl phenyl carbonate in the presence of lipases.

For example, the reaction of 4-methylbenzyl alcohol with benzyl phenyl carbonate (2 equiv.) was carried out in the presence of lipases such as *Aspergillus niger* lipase, *Pseudomonas fluorescens* lipase, *Candida rugosa* lipase, *Burkholderia cepacia* lipase, and *Candida antarctica* lipase B (CAL-B) in hexane at 40°C for 24 h (Table 1). From these results, we confirmed that *Candida rugosa* lipase and *Burkhoderia cepacia* lipase worked well as a catalyst for the benzyloxycarbonylation of 4-methylbenzyl alcohol.

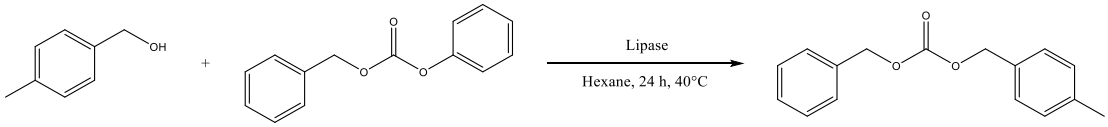


Table 1. Reaction of 4-methylbenzyl alcohol with benzyl phenyl carbonate in the presence of lipases

Entry	Lipase	Yield (%)[a]
1	None	-
2	*Aspergillus niger* lipase	4
3	*Pseudomonas fluorescens* lipase	45
4	*Candida rugosa* lipase	64
5	*Burkholderia cepacia* lipase	64
6	CAL-B	31

a) Determined by ^{1}H-NMR

1) N. Kishi, H. Kojima, *ChemistrySelect*, **2019**, *4*, 9570-9572.

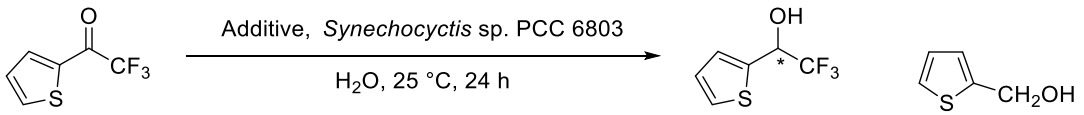
© The Chemical Society of Japan

Effect of Additive Concentration on Asymmetric Reduction of Fluorine-containing Ketones Using Cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803

([1]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University,* [2]*Department of Biological Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University,* [3]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Himeji Dokkyo University*)
○Satsuki Fukui[1], Jina Yoshida[1], Hideo Kojima[1], Satomi Takeda[2], Rio Yamanaka[3]
Keywords: Cyanobacterium; Asymmetric Reduction; Fluorine-containing Ketones; Additive Concentration

Optically active alcohols are important as chiral building blocks in the synthesis of pharmaceuticals and agrochemicals. Whole-cell biotransformation through the asymmetric reduction of prochiral ketones is a useful method for producing such optically active alcohols as the reducing cofactors (e.g., NADPH and NADH) are available and recycled inside the cells. We have previously studied the asymmetric reduction of *β*-keto esters using cyanobacterial cells.[1,2] In this report, we investigate the effect of additive concentrations on the asymmetric reduction of fluorine-containing ketones using the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803.

Synechocystis sp. PCC 6803 strains were grown in BG-11 medium under illumination (fluorescent light, 20 μmol m^{-2} s^{-1}) at 25 °C for 10 days. Asymmetric reduction of ketone **1** (0.1 mg/mL) to chiral alcohol **2** using the cyanobacterial strain was performed in the presence of an additive under illumination with red LED light (660 nm, 10 μmol m^{-2} s^{-1}) or in the dark at 25 °C for 24 h. For example, 2-thiophenemethanol (**3**) was added to the reaction mixture. The yields of **2** were slightly increased by the addition of **3**, regardless of light conditions. Moreover, we found that the higher the concentration of **3**, the greater the *R*-selectivity (Table 1).



1 **2** **3**

Table 1.

Entry	Light cond.	Additive (mg/mL)	Yield/%	**2**/%ee (config.)
1	light	−	34	19 (*S*)
2	dark	−	5	1 (*R*)
3	light	**3** (0.1)	46	13 (*S*)
4	dark	**3** (0.1)	14	5 (*R*)
5	light	**3** (0.5)	41	0
6	dark	**3** (0.5)	17	15 (*R*)

1) S. Tanaka, H. Kojima, S. Takeda, R. Yamanaka, T. Takemura, *Tetrahedron Lett.*, **2020**, *61*, 151973.
2) S. Tanaka, H. Kojima, S. Takeda, R. Yamanaka, T. Takemura, *Tetrahedron Lett.*, **2021**, *77*, 153249.

© The Chemical Society of Japan

タンパク質フォールディング促進機能を有する液液相分離材料の開発

（東農工大[1]・東北大[2]・神奈川産技総研[3]）○山下 有希乃[1]・三浦 恵理香[1]・馬渕 拓哉[2]・村岡 貴博[1,3]
LLPS Materials Functionalized for Oxidative Protein Folding Promotion ([1] *Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2]*Tohoku University,* [3]*KISTEC*) ○Yukino Yamashita,[1] Erika Miura,[1] Takuya Mabuchi,[2] Takahiro Muraoka[1,3]

Proteins are biological macromolecules that have important functions in industrial and pharmaceutical applications. Folding into the native structures is essential for expressing their biological functions. In a cell, enzymes such as chaperones are known to promote protein folding. Recently, liquid-liquid phase separation (LLPS), which is formed by semi-fluid assembly of polypeptide chains in cells, is attracting attention as a reaction field that concentrates specific proteins and nucleic acids to promote various biological reactions. Expecting that the LLPS could be functional in the protein folding promotion, we synthesized a droplet-forming artificial polypeptide. The droplet forming property, incorporation function of denatured proteins and folding promotion function will be discussed in the presentation.
Keywords : Liquid-Liquid Phase Separation; Folding; Protein

タンパク質は、生体活動の中心を担う生体分子であるとともに、製薬材料としても注目され、学術のみならず産業面でも重要な機能性高分子である。タンパク質の生物学的機能の発現には、天然構造へのフォールディングが必要不可欠である。細胞内では、シャペロンなどの酵素がフォールディングを促進していることが知られている。一方、近年の分子生物学研究から、細胞内でポリペプチド鎖が半流動的に集合して形成される液液相分離（LLPS）が、特定のタンパク質や核酸を濃縮し様々な生体反応を促進する反応場として機能することが見いだされている。我々は、LLPS がタンパク質フォールディングにも作用することを期待し、ドロプレット形成人工ポリペプチドを開発し、その機能評価を行っている。温度変化によって LLPS を形成するエラスチン類似ペプチドを基盤とする材料を開発した。合成 LLPS による、変性タンパク質の取込みとフォールディング促進効果の詳細について報告する。

© The Chemical Society of Japan

アミロイド線維上に修飾したノルボルネン類縁体モノマーの開環メタセシス重合

（阪大院工）○内田 浩基・植野 喬成・大洞 光司・林 高史

Ring-opening metathesis polymerization of norbornene-type monomers displayed on an amyloid fibril (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Hiroki Uchida, Takanori Ueno, Koji Oohora, Takashi Hayashi

In biological systems, molecular motors are known to utilize chemical reactions and play important roles such as molecular transport. Especially, a molecular motor linearly moving on fibrous materials is called as a linear molecular motor. Artificial linear motors driven by pH-dependent or redox reaction have been reported. However, these molecular motors cannot control the motion of shuttling back and forth. Recently, we designed a unidirectionally moving linear motor system by ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene analogs displayed on amyloid fibril. In this system, the living polymerization reaction is expected to translocate the Grubbs catalyst without returning to the fibril. A peptide modified with norbornene analogs was prepared as a linear track of a molecular motor and the formation of the amyloid fibril was confirmed by atomic force microscopy. MALDI TOF-MS supports that the polymerization of the norbornene moieties on the fibril upon the addition of the catalyst. Optimization of the amyloid fibril is in progress toward facile product analysis and efficient polymerization.

Keywords : Molecular motor; Ring-opening metathesis polymerization; Grubbs catalyst; Amyloid fibril; Peptide

分子モーターは生体内で化学反応を利用し、物質輸送等の重要な役割を担っている。特に直線状に移動する分子モーターはリニア分子モーターと呼ばれており、pH 変化や酸化還元反応等を用いた人工リニア分子モーターを構築する試みがなされている[1]。しかし、これらの系では平衡反応が用いられているため、一定方向に移動しない。そこで我々は、Grubbs 触媒による開環メタセシス重合反応（ROMP）に注目し、直線的に一定方向に移動する人工分子モーター系を考えた。この系ではリビング重合反応を駆動力としているため、進行方向を一定方向に制御することが可能と期待される（Fig.1）。人工リニア分子モーターの土台分子として、ROMP の基質モノマーとなるノルボルネン類縁体を修飾したアミロイド線維を設計、調製し、原子間力顕微鏡で確認した。次に、Grubbs 触媒を加え ROMP を行ったところ、重合体の形成が MALDI TOF-MS により示唆された。現在、より解析が容易かつ、反応が効率的に進行する系をめざして、アミロイド線維の最適化を行なっている。

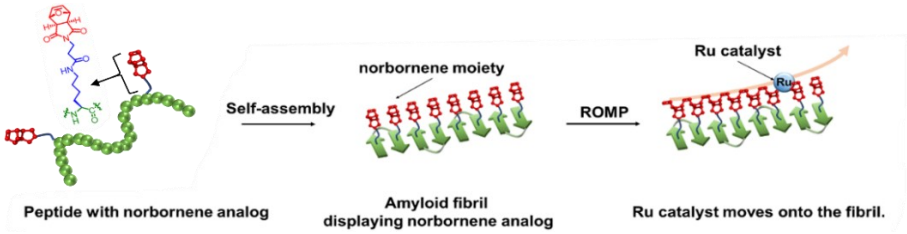


Fig.1. Schematic representation of a linear molecular motor system based on ROMP.

1) J. F. Stoddart *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135,* 18609-18620.

© The Chemical Society of Japan

人工光捕集系を指向した六量体ヘムタンパク質へのスズポルフィリンの修飾

（阪大院工）○勝本 照平・大洞 光司・林 高史

Modification of a hexameric hemoprotein with Sn porphyrin toward an artificial light harvesting system

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Shohei Katsumoto, Koji Oohora, Takashi Hayashi

Artificial photosynthesis has attracted attention as a promising method to solve global energy problems. During the last three decades, various photocatalysts have been developed toward water splitting and reduction of carbon dioxide, whereas low photon density of sun light is a critical point for these multi-electron related redox reactions. Therefore, to achieve artificial photosynthesis, it is important to construct an efficient light harvesting system which is employed by natural photosystem. Our group has recently reported that a hexameric hemoprotein (HTHP) reconstituted with a photosensitizer serves as an artificial light harvesting system. In this work, we attempted to construct a conjugate of reconstituted HTHP and a water-soluble Sn porphyrin derivative, an acceptor chromophore, to generate a triplet excited state for efficient charge separation toward an artificial photosystem. The Sn porphyrin derivative was synthesized and then the modification of HTHP mutant with the Sn porphyrin derivative is in progress.

Keywords : porphyrin; artificial photosynthesis; energy transfer; hemoprotein; light harvesting system

人工光合成はエネルギー問題を解決するクリーンな手法として注目されている。現在、水の分解反応や二酸化炭素の還元に関する光触媒が多数報告されているが、光子密度の低い太陽光で多電子が関連する化学反応を行うことは、光増感剤の寿命を考えると非常に困難である。したがって、天然に存在する光捕集系が、人工光合成においても必要と考えられる。我々はヘムタンパク質六量体（HTHP）のヘムを光増感剤に置換した再構成 HTHP が光捕集能を示すことを報告している [1)]。本研究では、人工光合成系への展開をめざし、三重項励起状態を効率よく生成するアクセプター色素としてスズポルフィリンを選択し、再構成 HTHP への修飾を試みた（Fig. 1）。設計したスズポルフィリン誘導体を合成し、現在、HTHP に変異導入したシステインとマレイミドの部位特異的な反応を利用し、修飾を検討している。

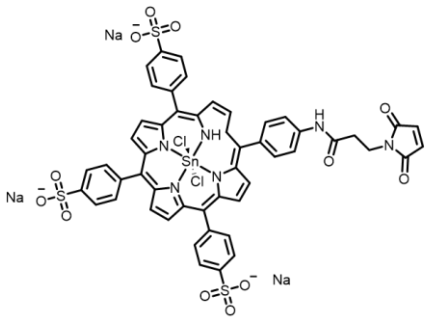


Fig. 1 A water soluble Sn porphyrin derivative with a maleimide moiety.

1) S. Hirayama, K. Oohora, T. Uchihashi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142,* 1822－1831.

© The Chemical Society of Japan

コバルトコリン錯体を活性中心に有する再構成ミオグロビンの構築とラジカル環化反応の検討

（阪大院工）○小西 俊輔・加藤 俊介・林 高史

Preparation of Myoglobin Reconstituted with a Cobalt(II) Corrin Complex toward Radical Cyclization Reactions

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Shunsuke Konishi, Shunsuke Kato, Takashi Hayashi

Artificial metalloenzyme is a new type of biocatalyst which has a synthetic metal cofactor within a protein scaffold to enable new-to-nature catalytic activity. Our group has previously reported a model of cobalamin-dependent enzyme, named rMb(Co^{II}(TDHC)), in which myoglobin (Mb) was reconstituted with a cobalt tetradehydrocorrin complex Co^{II}(TDHC) (Figure 1a).[1] rMb(Co^{II}(TDHC)) was found to react stoichiometrically with an alkyl halide to form a cobalt-alkyl complex. Based on this knowledge, we here investigated a photocatalytic radical cyclization reaction of alkyl halides using the rMb(Co^{II}(TDHC)) (Figure 1b). It was assumed that photoirradiation can induce homolytic cleavage of the cobalt–carbon bond, thereby providing a new radical cyclization activity for the reconstituted protein. In this presentation, we will report the construction of rMb(Co^{II}(TDHC)) and the investigation for the radical cyclization reaction under visible light irradiation.

Keywords : Artificial metalloenzyme, Cobalt, Corrin, Radical Cyclization

合成金属錯体をタンパク質の反応場へと導入した「人工金属酵素」は、天然に見られない触媒活性を示すという点で注目を集めている。当研究室では、以前に、コバルトテトラデヒドロコリン錯体 Co^{II}(TDHC) をミオグロビンへと再構成した人工金属酵素 rMb(Co^{II}(TDHC)) を報告した（Figure 1a）[1]。この rMb(Co^{II}(TDHC)) は、化学両論的にハロゲン化アルキルと反応し、コバルト–炭素結合を形成することが明らかとなった。本研究では、このコバルト–炭素結合を光化学的に均一開裂させることで、光触媒的なラジカル環化反応へと rMb(Co^{II}(TDHC)) を応用することを検討した（Figure 1b）。実際に、調製した rMb(Co^{II}(TDHC)) を可視光照射下で基質と反応させることで、室温でのラジカル環化反応の進行を達成したので報告する。

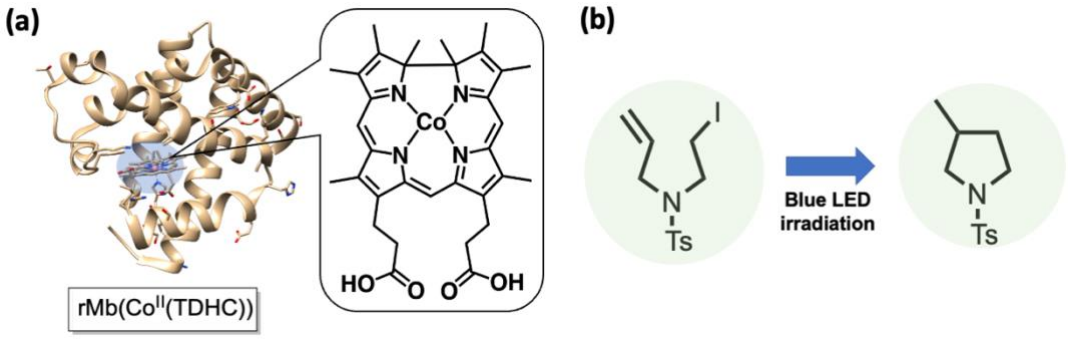


Figure 1. (a) Crystal structure of rMb(Co^{II}(TDHC)) (PDB: 3WFT). (b) Photocatalytic radical cyclization reaction catalyzed by rMb(Co^{II}(TDHC)).

1) Y. Morita *et al. Dalton Trans.* **2016**, *45,* 3277–3284.

© The Chemical Society of Japan

アンモニウム系イオン液体/緩衝液の二相系におけるタンパク質の分配解析

（東京薬科大学）○佐々木大吾・小林和音・木本祐一朗・市田公美・藤田恭子
Distribution behavior in ammonium-based ionic liquid/buffer biphasic systems
(The University of Pharmacy and Life Sciences)○Daigo Sasaki, Kazune Kobayashi, Yuichiro Kimoto, Kimiyoshi Ichida, Kyoko Fujita

Ionic liquids (ILs) are organic salts with melting points below 100°C. We have been investigating "hydrated ILs" as solvents for biomolecules by selecting the component ions and amount of adding water. It has reported that selected hydrated ILs dissolve biomolecules while retaining their higher-ordered structure. Remarkable improvement of thermal stability and long-term shelf life have been realized after dissolution of biomolecules in hydrated ILs [1]. Furthermore, we have reported the possibility of renaturation of aggregated proteins in hydrated ILs [2]. If it is possible to control the transfer of protein treated in hydrated IL to the water phase, the application as a solvent for biomolecules will expand. In this study, the effect of protein distribution in ILs/buffer two-phase system was investigated by changing the ratio of IL to buffer, and the concentration of buffer. The effects of the component ion on the distribution behavior of proteins were also studied.
Keywords : ionic liquids; biphasic systems; distribution behavior

融点が100℃以下の有機塩であるイオン液体の構造を選択し、わずかな水を添加した“水和イオン液体”を生体分子の溶媒として検討を行ってきた。各種生体分子が水和イオン液体中に高次構造を保持したまま溶解可能であり、溶解後には経時安定性や熱変性温度が向上することを報告してきた[1]。また、熱変性したタンパク質凝集体や大腸菌を宿主とした発現で形成した凝集体が水和イオン液体に溶解し、リフォールディング挙動を示すことも報告している[2]。水和イオン液体中に溶解した生体分子を大量希釈することなく簡便に水溶液中に移行できれば、生体分子用溶媒としての応用が飛躍的に広がることが期待される。そこで本研究では、イオン液体と水の二相系を用いて、溶解したタンパク質の分配に影響を及ぼす因子について検討を行った。

イオン液体には、水と二相を形成する Tetra-n-octylammonium dihydrogen phosphate ([N_{8888}][dhp])を用いた（Fig. 1）。水和[N_{8888}][dhp]は熱凝集したコンカナバリン A（ConA）を溶解する。緩衝液で希釈後には ConA の糖鎖認識能の再生を確認している[3]。[N_{8888}][dhp]/緩衝液二相系において ConA の分配状況を測定し、さらに[N_{8888}][dhp]と緩衝液の体積比や緩衝液濃度を変化させながら分配に及ぼす影響について検討を行った。また、イオン構造のアルキル鎖長を変化させ、ConA の分配に及ぼす影響について検討を行った。

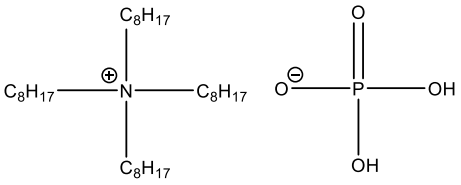


Fig.1 [N_{8888}][dhp]の構造

[1] K. Fujita, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, M. Yoshizawa-Fujita, K. Murata, N. Nakamura, and H. Ohno, *Biomacromolecules,* 8, 2080 (2007)
[2] K. Fujita, M. Kajiyama, Y. Liu, N. Nakamura, H. Ohno, *Chem. Commun.,* 52, 13491 (2016)
[3] K. Fujita, R. Nakano, R. Nakaba, N. Nakamura, H. Ohno, *Chem. Commun.,* 55, 3563 (2019)

© The Chemical Society of Japan

肝細胞ガン標的ペプチドで修飾した金ナノロッドの合成

（龍谷大先端理工）○藤本翔也・今井崇人・富﨑欣也
Synthesis of Gold Nanorods Modified with Hepatocellular Carcinoma Target Peptides (*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*) ○Shoya Fujimoto, Takahito Imai, Kin-ya Tomizaki

In recent years, photothermal therapy using gold nanorods with photothermal conversion properties has attracted attention as a minimally invasive treatment strategy for the selective removal of cancer cells. We focus on a DDS (drug delivery system) using a hepatocellular carcinoma-targeting peptide that specifically binds to GRP78, a glucose-regulated protein present on the plasma membrane of hepatocellular carcinoma toward photothermal therapy. In this study, surface modification of gold nanorods with the peptides of hepatocellular carcinoma targeting sequence was conducted.

First, gold nanorods were synthesized by the CTAB (hexadecyltrimethylammonium) method and modified with mPEG-SH (polyethylene glycol methyl ether thiol). The surface was then modified with RU188 peptide. The maximum absorption wavelength of the gold nanorods was red-shifted from 751.0 nm to 776.4 nm by UV-vis. Indicating, the environmental change of the gold nanorod surface by modification with organic layers. Zeta potential measurements were also performed to confirm the change in charge from positive to near neutral. IR measurements confirmed the peptide-derived amide N-H angle of variation and C-N stretching around 1540 cm^{-1} and the peptide-derived amide C=O stretching around 1650 cm^{-1}. These results suggest the surface modification of gold nanorods was successfully conducted. The resulting peptide-modified gold nanorods are evaluated for their photothermal conversion properties by near-infrared irradiation.

Keywords：Peptide；Gold nanorod；Hepatocellular Carcinoma

近年、光熱変換特性をもつ金ナノロッドを用いたフォトサーマル療法が低侵襲治療戦略としてガン細胞の選択的除去に期待されている。本研究では、肝細胞ガンの細胞膜上に存在するグルコース制御タンパク質である GRP78 と特異的に結合する肝細胞ガン標的配列ペプチドを用いた DDS(ドラッグデリバリーシステム)を指向している。今回、金ナノロッドに肝細胞ガン標的ペプチドの表面修飾を行い、その複合化評価を行った。

まず、CTAB (ヘキサデシルトリメチルアンモニウム) 法を用いて金ナノロッドを合成し mPEG-SH (ポリエチレングリコールメチルエーテルチオール) を 30 分間水溶液中で表面修飾した。次いで RU188 ペプチドにより 24 時間水溶液中で表面修飾した。UV-vis により金ナノロッドの最大吸収波長が 751.0 nm から 776.4 nm への赤方偏移し、金ナノロッド表面の環境変化を確認した。また、ゼータ電位測定を行いペプチド表面修飾における正から中性付近への電荷の変化を確認した。IR 測定により 1540 cm^{-1} 付近のペプチド由来のアミド N-H 変角、C-N 伸縮と 1650 cm^{-1} 付近のペプチド由来のアミド C=O 伸縮を確認した。これらの結果より金ナノロッドに RU188 の表面修飾を確認した。今後は、このようにして得られたペプチド修飾金ナノロッドについて近赤外光法による光熱変換特性を評価する。

© The Chemical Society of Japan

自己集合球状錯体に包接したアミロイド β 疎水性断片二量体の NMR 構造解析

（東大院工[1]・分子研[2]・京大 iCeMS[3]）○小野寺悠太[1]・竹内絵里奈[1]・中間貴寛[1]・矢木真穂[2]・藤田大士[3]・加藤晃一[2]・藤田誠[1,2]
NMR analysis of dimeric structures of amyloid β hydrophobic fragments encapsulated in a self-assembled spherical complex ([1]*Grad. School of Engineering, The Univ. of Tokyo*, [2]*Institute for Molecular Science*, [3]*iCeMS, Kyoto Univ.*) ○Yuta Onodera,[1] Erina Takeuchi[1], Takahiro Nakama,[1] Maho Yagi,[2] Daishi Fujita,[3] Koichi Kato,[2] Makoto Fujita[1,2]

Since initial aggregates of amyloid-β (Aβ) proteins are presumed to be highly neurotoxic in Alzheimer's disease, their structural analysis has been demanded. However, their structures remain to be solved because, in the Aβ fibrillation process, they are transient intermediates difficult to isolate. Previously, we have encapsulated two Aβ hydrophobic fragments in an $M_{12}L_{24}$ hollow spherical complex formed through the self-assembly of Pd^{2+} ions and bis(pyridine) ligands, and their selective dimerization was observed[1]. In this study, we report NMR structural analysis of the Aβ fragments encapsulated in the spherical complex with the aim of its dimeric structure determination (**Fig. 1**). By suppressing Aβ random aggregation through isolation in an $M_{12}L_{24}$ complex, the dimeric structures of Aβ fragments can be observed by NMR spectroscopy. Two ^{13}C, ^{15}N-labeled $Aβ_{16-23}$ fragments (KLVFFAED) were encapsulated, and the dimeric structures in aqueous solvents were analyzed by multi-dimensional NMR.
Keywords : Amyloid β; Protein encapsulation; self-assembly; Alzheimer's disease; NMR analysis

アミロイド β (Aβ)タンパク質の初期会合体は、アルツハイマー型認知症において高い神経毒性を有すると考えられており、その構造を解析することが求められている。しかし、これらは凝集過程における過渡的な中間体であるため、単離が難しく、その構造は未解明である。以前、我々は Pd^{2+}イオンとビスピリジン配位子の自己集合で形成される $M_{12}L_{24}$ 中空球状錯体に Aβ 疎水性断片 2 分子を包接し、その選択的な会合が示唆される結果を得た[1]。本研究では、この二量体の構造決定を目指して、球状錯体に包接された Aβ 疎水性断片の NMR 構造解析を行った（**Fig. 1**）。Aβ 断片 2 分子の包接により無秩序な凝集を抑制することで、二量体構造のみを単離し NMR 構造解析を行うことができた。^{13}C, ^{15}N 同位体標識した疎水性断片 $Aβ_{16-23}$ (KLVFFAED)を球状錯体へ包接し、水性条件で会合した二量体構造を二次元、三次元 NMR により解析した。

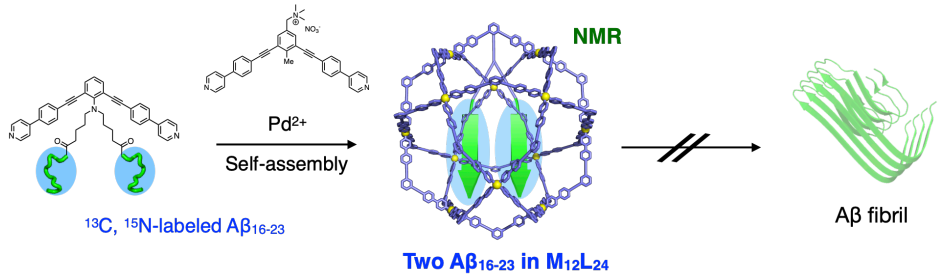


Fig. 1 NMR analysis of dimeric structures of $Aβ_{16-23}$ (KLVFFAED) peptides by inhibition of Aβ aggregation via encapsulation in a self-assembled $M_{12}L_{24}$ hollow spherical complex

1) 竹内絵里奈, 中間貴寛, 矢木真穂, 藤田大士, 加藤晃一, 藤田誠, 日本化学会 第 102 春季年会, **2022**, G301-3vn-14

© The Chemical Society of Japan

ミトコンドリア局在シグナルペプチドの細胞毒性評価

（龍谷大先端理工 [1],龍谷大農 [2]）○岸根克弥 [1]、今井崇人 [1]、山崎正幸 [2]、富﨑欣也 [1]

Cytotoxicity of Mitochondria Transfer Signal Peptides

(Department of Materials Chemistry, Ryukoku University[1], Department of Food Science and Human Nutrition, Ryukoku University[2]) ○KISHINE Katsuya[1], IMAI Takahito[1], YAMASAKI, Masayuki[2], TOMIZAKI, Kin-ya[1]

Drug Delivery System (DDS) is promised to apply to chemo/gene therapy by improving main effects and reducing side effects by optimizing release, absorption, and distribution of drugs. In recent years, DDS targeting mitochondria to overcome multiple drug resistance of cancer cells is gathering great attentions.

We focus on MTS, a mitochondria targeting signal peptide and we conjugated MTS derived from rat aldehyde dehydrogenase with the N-terminus of self-assembling peptide (Cap-p) to design MTS-p. Further, we designed different MTS-p analog by replacing Ile with Ala for MTS-pA.

In this study, we also characterized the secondary structure, cytotoxicity, and aggregation of the peptides.

Keywords : Peptide; Mitochondoria

生体システムにとって異物である薬物は、体内で吸収・分解されたり、副作用を引き起こしたりする。そこで、必要最低限の薬物を、必要な場所に必要な時に到達させるドラッグデリバリーシステム（DDS）技術が注目を浴びている。DDS は、放出制御・吸収改善・標的指向化といった薬物投与の最適化により効果の増強や副作用の軽減につながる。近年、ミトコンドリア標的化により薬物耐性を克服することを目的としたドラッグデリバリーシステムの構築が注目を浴びている。

ミトコンドリア標的分子としてアルデヒド脱水素酵素由来のミトコンドリア局在シグナルペプチド (MTS) と薬剤キャリアペプチド（Cap-p）を連結した MTS-p をデザインした。さらに、Cap-p 配列中の Ile を Ala に変更した MTS-pA をデザインした。

本研究では、ミトコンドリア局在シグナルペプチドの二次構造、細胞毒性及び集合体を評価した。

© The Chemical Society of Japan

トリアゾールカルボアルデヒド誘導体によるアルブミン N 末端のアジド化と SPAAC 反応を利用した材料表面への固定化

(北大院環境科学[1]・阪大院工[2]・北大院地球環境科学[3])
○五十嵐 優[1]・北井 彰一[2]・林 高史[2]・小野田 晃[1,3]

Preparation of an azide-linked albumin using triazole-carbaldehyde derivatives and immobilization of the protein on a materials surface using SPAAC reaction ([1]*Grad. Sch. Env. Sci., Hokkaido Univ.*, [2]*Grad. Sch. Engineering, Osaka Univ.*, [3]*Faculty of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.*) ○Yu Ikarashi[1], Shoichi Kitai[2], Takashi Hayashi[2], Akira Onoda[1,3]

N terminus of protein is attractive as a modification point because it is present in all proteins and is exposed on the surface. Therefore, the modification has less effect on structure and function of proteins. 1*H*-1,2,3-triazole-4-carbaldehyde (TA4C) derivative synthesized in our laboratory is a useful reagent that selectively modifies the N-terminus and prepared in one step via a Dimroth rearrangement reaction. In this study, human serum albumin (HSA) tethering an azide group modified with a TA4C derivative was used to immobilize HSA on the materials surface containing a dibenzocyclooctyne (DBCO) derivative via a strain-promoted azide-alkyne cycloaddition (SPAAC) reaction. Glass and mica substrates were used as substrate materials and the immobilization was evaluated by fluorescence microscopy as well as X-ray photoelectron spectroscopy.

Keywords : N-terminus modification; SPAAC reaction; Immobilization; Albumin

タンパク質の材料表面への固定化は特性評価などの応用に際して重要な手法であり、一般的には Lys や Cys への化学修飾が利用される。タンパク質 N 末端はいずれのタンパク質にも存在し、かつ表面に露出している場合も多いためにタンパク質修飾においては構造や機能への影響が小さいなど、修飾点として魅力的である。当研究室で開発した 1*H*-1,2,3-トリアゾール-4-カルボアルデヒド（TA4C）誘導体は N 末端を選択的に修飾可能であり、Dimroth 転移反応を経て 1 段階で合成可能な試薬である [1]。本研究では TA4C 誘導体により N 末端アジド化した HSA を、ジベンゾシクロオクチン（DBCO）誘導体を導入した材料表面へ、歪み促進型アジド - アルキン環化付加（SPAAC）反応を用いて固定し、検証した（Fig.1）。ガラス基板及びマイカ基板表面へ人血清アルブミンを固定化して、蛍光顕微鏡や X 線光電子分光法などを用いて表面を評価したので報告する。

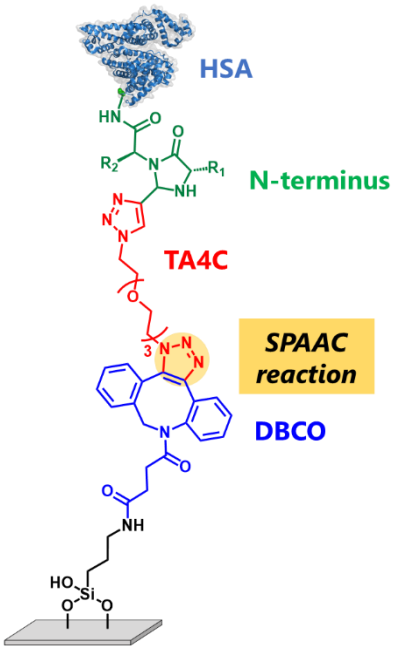


Fig.1 Immobilization of azide-linked HSA on a DBCO-modified surface.

Reference 1) Onoda, A.; Inoue, N.; Sumiyoshi, E.; Hayashi, T., *ChemBioChem*, **2020**, *21*, 1274–1278.

© The Chemical Society of Japan

水和イオン液体中における膜タンパク質の構造と熱安定性

（東薬大薬[1]・阪大院工[2]）○石井佳穂[1]・武部豊[2]・小林和音[1]・市田公美[1]・溝端栄一[2]・藤田恭子[1]

Structure and thermal stability of membrane proteins in hydrated ionic liquids

（[1]*The University of Pharmacy and Life Sciences,*[2] *Graduate School of Engineering, Osaka University*）○Kaho Ishii[1], Yutaka Takebe[2], Kazune Kobayashi[1], Kimiyoshi Ichida[1], Eiichi Mizohata[2], Kyoko Fujita[1]

Membrane proteins are considered to be particularly important targets for drug discovery, but they are difficult to handle in vitro, and their low stability is a problem. We have previously reported that improvement of shelf life and thermal stability of water-soluble proteins dissolved in hydrated ionic liquids (ILs), which are prepared by adding a small amount of water to IL [1]. In this study, a membrane protein, TehA, was dissolved in a hydrated IL, and investigated its structure and thermal stability. Hydrated ILs, choline dihydrogenphosphate ([ch][dhp]), was prepared to be 4 or 7 water molecules per ion-pair. [ch][dhp] solution was prepared to be 50 mM in tris buffer. The structure of the membrane protein was measured with CD measurement, and the changes in 208 nm were followed while temperature change (Fig. 1). As a result, it was confirmed that the α-helix structure was maintained in hydrated [ch][dhp] as in buffer. Furthermore, the denaturation temperature increased about 30°C in hydrated [ch][dhp] compared to that in buffer.

Keywords : Hydrated ionic liquids; membrane protein; Thermal denaturation temperature

膜タンパク質は創薬研究において特に重要性の高いターゲットと考えられているが取り扱いが難しく、低い安定性が問題となっている。これまでに、100℃以下に融点を有するイオン液体にわずかな水を添加して調製する”水和イオン液体”に水溶性タンパク質を溶解可能であり、溶解後の経時安定性や、熱安定性が飛躍的に向上することを報告してきた[1]。本研究では、水和イオン液体中に膜タンパク質を溶解し、構造と熱安定性の測定を行った。10 本の膜貫通型αヘリックスから成る膜タンパク質 TehA を用い、cholinium dihydrogenphosphate ([ch][dhp])の 1 イオンペアあたり水分子が 4、7 となるよう調製した水和イオン液体と[ch][dhp]の濃度を 50mM に調製した水溶液中に溶解した。CD 測定により構造確認を行い、測定温度を変化させながら 208nm における CD 強度変化を追跡した。その結果、水和イオン液体中でも buffer 中と類似のスペクトルが確認され、αヘリックス構造を維持していることが明らかとなった。さらに熱変性温度は、1 イオンペアに水分子 4 となるよう調整した水和イオン液体中では buffer 中に比べて約 30℃上昇し、水和[ch][dhp]中に溶解することで熱安定性の向上が確認された(Fig. 1)。

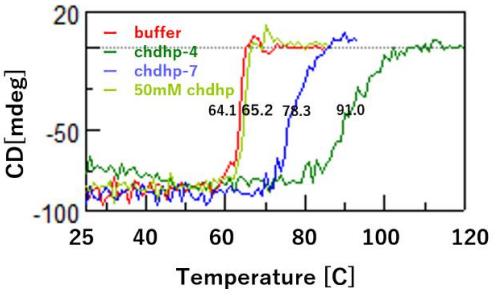


Fig.1 温度変化に伴う 208nm における CD 強度変化

[1] K.Fujita, D.R.MacFarlane, M.Forsyth, *et al. Biomacromolecules.*, 8, 2080-2086, 2007.

© The Chemical Society of Japan

トリアゾールカルボアルデヒド誘導体により長鎖アルキルアミンを N 末端修飾したタンパク質の調製とリポソーム表面への固定化

（北大院環境科学[1]・北大院地球環境科学[1,2]）○コノリー 里沙[1]・小野田 晃[1,2]

Preparation of Proteins with a Long Alkyl Chain at N-Terminus Using Triazole Carbaldehyde Derivatives and Immobilization of the Proteins on the Surface of Liposomes

([1]*Graduate School of Environment Science Hokkaido University,* [2] *Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University*) ○Lisa Connolly,[1] Akira Onoda,[2]

Liposomes are microcapsules made of phospholipid and are used as formulations of DDS carriers. The triazolecarboxaldehyde derivative (TA4C) that was developed in our laboratory enables N-terminal specific modification proteins in a single step forming an imidazolidinone ring. In this study, a TA4C derivative was used to link a long alkyl chain to the N-terminus of green fluorescent protein. The modified proteins are mixed with liposomes to be displayed on the surface. The successful display with this strategy is confirmed by fluorescence imaging experiments.

Keywords : Liposome, Chemical Modification of Proteins; N-terminal Specific-Modification;

リン脂質を材料として人工的に調製された小胞であるリポソームは DDS のキャリアとして有用であり、製剤応用されている。リポソームの送達効率を向上するためのアプローチとしてリポソーム表面への生体分子修飾が挙げられる。本研究では、タンパク質を N 末端修飾により配向制御して表面に固定化したリポソームの調製を目指した。まず N 末端に長鎖アルキル部位を特異的に修飾させた緑色蛍光タンパク質 (GFP) を調製した。具体的には、当研究室で開発した N 末端のアミノ基と 1 段階かつ特異的に反応する 1*H*-1,2,3-トリアゾール-4-カルボアルデヒド（TA4C）誘導体を用いた[1]。N 末端に長鎖アルキル部位を修飾した GFP とリポソームを混合し、リポソーム表面への GFP の固定化を蛍光顕微鏡により評価した。本発表では、鎖長の異なるアルキル鎖を TA4C 誘導体を用いて GFP に N 末端修飾し、リポソーム表面へ固定化したので報告する（Fig.1）。

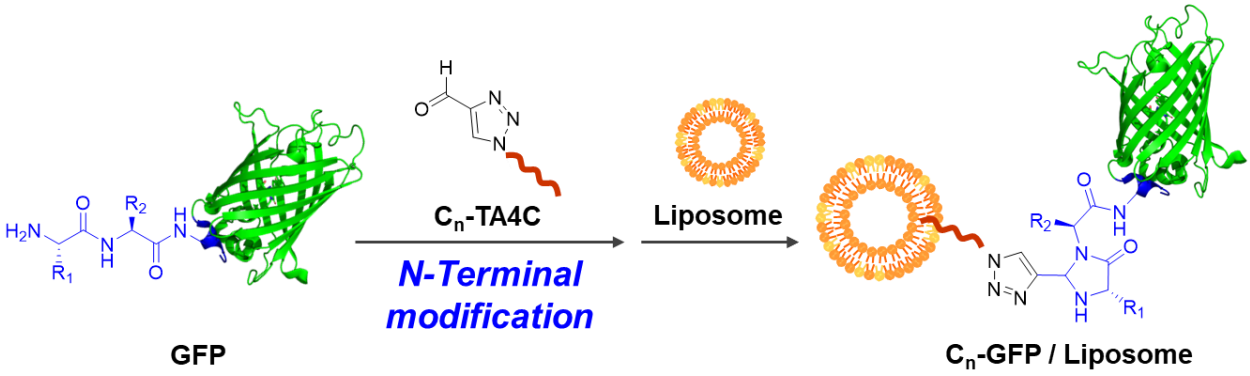


Fig. 1 Immobilization of GFP N-terminally modified by TA4C derivatives on the surface of liposomes

Reference 1) A. Onoda, N. Inoue, E. Sumiyoshi, T. Hayashi, *ChemBioChem*, **2020**, *21*, 1274

© The Chemical Society of Japan

IDO1 による一重項酸素生成とトリプトファンの選択的酸化の量子化学計算

（広市大情 [1]・広市大院情 [2]）○藤原 竜也 [1]・齋藤 徹 [2]・鷹野 優 [2]

Quantum Chemical Studies on IDO1-mediated Singlet Oxygen Formation and Stereoselective Tryptophan Oxidation ([1]*Faculty of Information Sciences, Hiroshima city University,* [2]*Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University*) ○Tatsuya Fujiwara, Toru Saito, Yu Takano

Recently, Stanley et al. demonstrated that indoleamine 2,3-dioxygenase 1 (IDO1) reacts with H_2O_2 to form singlet oxygen, which in turn oxidizes L-Tryptophan (L-Trp). The resulting tricyclic hydroperoxide referred to as cis-WOOH is responsible for widening blood vessels under inflammatory conditions. In this study, we used both quantum chemical calculations with a cluster model and molecular docking simulations of several heme containing enzymes, aiming at showing how and why cis-WOOH and not its epimer trans-WOOH is stereoselectively obtained by IDO1 plus H_2O_2. As shown in Figure 1, the docking results show that L-Trp can be trapped in a specific position of the heme active site of IDO1 and myeloperoxidase, whereas it can bind to peroxidase and catalase with several poses. The difference between IDO1 and myeloperoxidase in the production of $^1O_2$ and the details of L-Trp oxidation by $^1O_2$ will be discussed in the poster presentation.

血管の炎症は、動脈内皮細胞を刺激してインドールアミン-2,3-ジオキシゲナーゼ(IDO1)を発現させる。Stanley らは、IDO1 により過酸化水素から一重項酸素($^1O_2$, $^1\Delta_g$)が生成され、この $^1O_2$ が内皮細胞で L-トリプトファン(L-Trp)をシス-ヒドロペルオキシド（*cis*- WOOH）に変換することを見出した [1]。本研究ではドッキングシミュレーション [2]及び量子化学計算を用いて、*cis*-WOOH が高選択的に得られる理由について説明することを目的として実施した。図 1 に示すように、IDO1 と myeloperoxidase の場合、L-Trp はヘム近傍に結合するが、catalase と peroxidase の場合は複数のドッキングポーズが観測された。IDO1 と myeloperoxidase における $^1O_2$ 生成過程の違い、また $^1O_2$ による L-Trp の酸化反応の詳細については当日発表する。

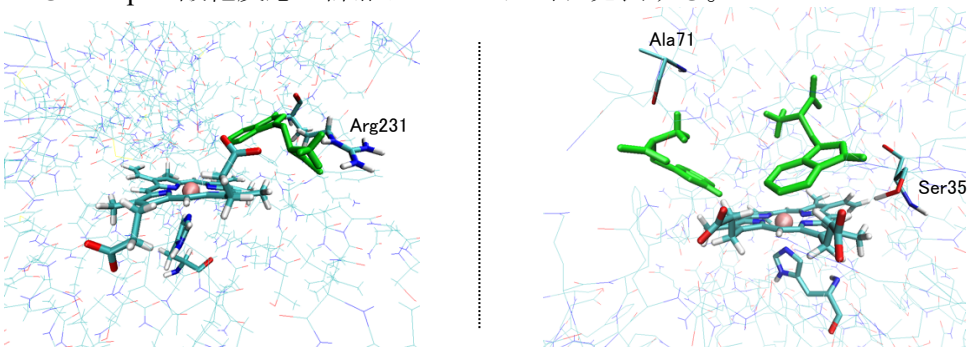


図 1.　基質 L-Trp のドッキングポーズの比較：IDO1（左）と peroxidase（右）

1) C. P. Stanley et al. *Nature*, **566**, 548 (2019).
2) G. M. Morris et al. *J. Comput. Chem*. 16, 2785 (2009).

© The Chemical Society of Japan

自由エネルギーに基づく様々な阻害剤のウレアーゼ結合親和性の比較

（広市大情[1]・広市大院情[2]）○末永 隼也[1]・齋藤 徹[2]・鷹野 優[2]
Comparison of Binding Affinity between Representative Urease Inhibitors Based on the Free Energy ([1] *Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University*, [2]*Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University*) ○ Shunya Suenaga,[1] Toru Saito,[2] Yu Takano[2]

Urease is a nickel-dependent metalloenzyme, which catalyzes hydrolysis of urea (**1**). The resulting ammonia is responsible for a rapid increase of pH, thereby causing diseases and air pollution. Very recently, we revealed the reaction mechanism catalyzed by Urease using the QM/MM metadynamics simulations. Here, we evaluated and compared the binding affinities of several inhibitors based on the computed binding free energies. The examined inhibitors include hydroxyurea, acetohydroxamic, and *N*-(*n*-butyl)phosphoric triamide. Table 1 shows that hydroxyurea and acetohydroxamic acid bind to the dinickel center in a similar way to urea on the basis of the computed activation and reaction free energies. By contrast, the binding process of *N*-(*n*-butyl)phosphoric triamide turns out to be a barrier-free process and to yield the largest reaction free energy.
Keywords：QM/MM MD, Metalloenzyme, Inhibitors , Hydrolysis

ウレアーゼは尿素の加水分解を触媒する金属酵素である。生成した NH_3 は、人間の健康と農業の両方に悪影響を与える急速な pH 上昇を引き起こす 1)。近年、当グループの研究により尿素の加水分解の反応機構が明らかになった 2)。本研究では、QM/MM MD 計算により阻害剤候補分子のウレアーゼへの結合親和性を定量的に明らかにすることを目的とする。

QM/MM MD 計算により得られたウレアーゼと各基質の反応における活性化及び反応自由エネルギーの結果を表１に示す。尿素(**1**)、ヒドロキシ尿素(２つの結合様式が考えられるため、それぞれを **2**、**2'**とする)、アセトヒドロキサム酸(**3**)、*N*-(*n*-ブチル)リン酸トリアミド(**4**)を比較すると、**4** は活性化障壁なしでウレアーゼ活性部位に強く結合しうる。また、**2**、**2'**と異なり NH_3 を生成しないため、優れた阻害剤であることが言える。

表１　各基質における活性化及び反応自由エネルギー[kcal/mol]

基質	活性化自由エネルギー	反応自由エネルギー
1	4.0	-22.5
2	3.9	-20.3
2'	5.1	-26.4
3	4.6	-27.1
4	0.0	-34.8

1) Blakeley. R. L. et al. *Biochemistry*, **8**, 1991-2000 (1969).
2) Saito. T. and Takano. Y. *J. Phys. Chem. B,* **126**, 2087-2097 (2022).

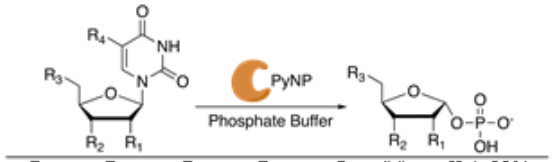
© The Chemical Society of Japan

リボース部位修飾ヌクレオシドを基質とした ピリミジンヌクレオシドホスホリラーゼによる過リン酸分解反応

(芝浦工業大学 [1]) 大槻 皐一 [1]・幡野 明彦 [1]・浜野 礼 [1]
Effects of Functional Groups Recognition of Nucleoside Substrate for Phosphorolysis with Nucleoside Metabolic Enzyme PyNP([1]*Dept. of Materials Science and Engineering*, *Shibaura Institute of Technology*)Kouichi Otsuki[1], Akihiko Hatano[1],○Rai Hamano[1]

Unnatural nucleosides, chemically modified nucleosides, have been actively studied because they may act as anticancer and antiviral agents. In our laboratory, we have shown that pyrimidine nucleoside phosphorylase (PyNP) can be used to synthesize a variety of unnatural nucleosides. In this study, we synthesized modified nucleosides in which the hydroxy group of the ribose ring moiety of the nucleoside was chemically converted and examined the substrate recognition ability of PyNP.
Keyword: Pyrimidine nucleoside phosphorylase; Nucleoside Metabolic Enzyme; Unnatural nucleoside

化学的に修飾されたヌクレオシドである非天然ヌクレオシドは，抗癌剤，抗ウイルス剤として働くことがあるため，盛んに研究されている。我々の研究室では，ピリミジンヌクレオシドホスホリラーゼ（PyNP）を用いることで，様々な非天然ヌクレオシドを合成できることを明らかにした。本研究では、ヌクレオシドのリボース環部位のヒドロキシ基を化学的に変換した修飾ヌクレオシドを合成し，PyNP の基質認識能を調べた。



R_1	R_2	R_3	R_4	Conv.(%)	V_0(mM/h)
-OH	-OH-	-OH	-H	99	42
-H	OH	-OH	$-CH_3$	99	83
-H	-H	-OH	-H	25	80
-H	-OH	-H	-H	46	99

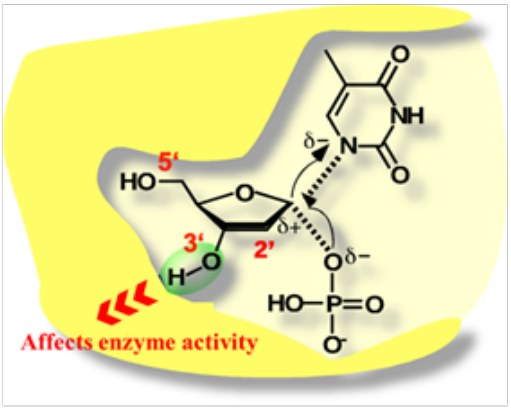


Figure 1；Effects of modified nucleosides on the substrate recognition ability of PyNPs as well as on yield and initial velocity.

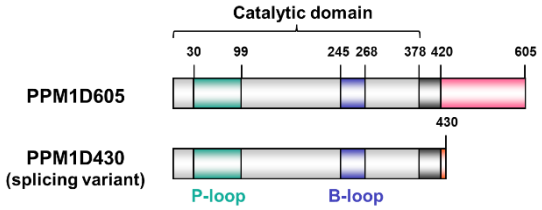
© The Chemical Society of Japan

発がん関連タンパク質 PPM1D における特異的 loop の機能解析

（新大理[1]・阪大[2]）○原 侑希[1]・齊藤 輝[1]・古賀 信康[2]・古川 和広[1]・中馬 吉郎[1]
Functional analysis of characteristic loops in oncogenic protein phosphatase PPM1D ([1]*Faculty of Science, Niigata University,* [2]*Institute for Protein Research (IPR), Osaka University*)
○Yuki Hara,[1] Hikaru Saito,[1] Nobuyasu Koga,[2] Kazuhiro Furukawa,[1] Yoshiro Chuman[1]

Ser/Thr protein phosphatase PPM1D has been attracted as a target for anticancer drug due to its carcinogenesis through the gene amplification and overexpression. However, it is difficult to develop the specific inhibitors based on the structure of PPM1D because the crystal structure has not yet been resolved. PPM1D contains two characteristic loops, B-loop and P-loop in the catalytic domain. The B-loop is known to play important roles in substrate recognition and cellular localization of PPM1D while the P-loop is correlated with the phosphatase activity and structural stability. However, these flexible loops are thought to have negative effects on crystallization of PPM1D. Previously, P-loop deletion mutant, in which P-loop in PPM1D was substituted to the corresponding sequence in PPM1A, was reported to reduce the protein expression and phosphatase activity significantly. Therefore, we designed 5 types of P-loop mutants by using the methods developed for de novo protein designs. Analyses of their structural stabilities and phosphatase activities revealed that PENG mutant (subP/PENG) among these P-loop mutants showed similar stability and enzymatic properties with Wild Type.
Keywords : PPM1D; specific loops; cancer; protein phosphatase; inhibitor

脱リン酸化酵素 PPM1D は、遺伝子増幅や過剰発現により発がんに関与することから、抗がん剤開発の標的として注目されている。しかしながら、PPM1D の結晶構造は未解明であるため、薬剤開発は難航している。その要因の 1 つとして、PPM1D の触媒ドメインに存在する 2 つの特徴的 loop 構造 B-loop と P-loop の存在が考えられる。B-loop は PPM1D の基質認識、ならびに核局在において重要であり、P-loop は構造や活性の維持に重要であることが知られている。その一方で、これらの loop は柔軟であり、結晶化において負の影響を与えると考えられている。既に結晶化されている PPM1A との配列アライメントからデザインされた PPM1D の P-loop 欠損体では、発現量や酵素活性の顕著な減少が報告されている [1]。そこで本研究では、タンパク質人工設計の手法を用いて PPM1D の構造・機能を維持した P-loop 置換体の構築を試み、新たに 5 種類の P-loop 置換体をデザインした。これら置換体において、subP/PENG 変異体は Wild Type (WT)と同程度の発現量を有するとともに、速度論的解析により WT と同程度の酵素特性を維持していることが明らかとなった。



1) Characterization of the Active Site and a Unique Uncompetitive Inhibitor of the PPM1-Type Protein Phosphatase PPM1D, *Protein Pept. Lett.*, **15**, 938-948, (2008)

© The Chemical Society of Japan

Study of regulation of kinesin using photo controllable kinesin auto-inhibitory domain

([1]*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology*)
○Pradnya Pise,[1] Yuichi Hiratsuka[1]
Keywords: Biomolecular motors; genetic modification; kinesin; artificial muscle

The field of biomolecular motors (BMMs) is an ever-advancing area where the development of active matter is being pursued. It will help to realize a variety of applications in robotics as actuators, smart materials, and in life sciences where their biocompatibility and biodegradability can give them the upper hand. There have been different approaches to achieve this using NEMS/MEMS, artificial molecular motors, and biomolecular motors. Here, biomolecular motors have immense potential due to their facile synthesis, harmony with medical devices, easier upscaling, and good energy conversion. BMMs being versatile, can be manipulated using a variety of stimuli, however, use of light as the controlling agent has proven to be advantageous due to its better spatio-temporal resolution, easy handling, and versatility. Previous initiatives in this area fail to have feasible motor activity time.

Concurrently, our lab was able to construct a hierarchical organization of BMMs (kinesin-microtubule model) which are printable with UV light as the stimulus and prepared artificial muscle that can actuate millimeter scaled microrobots. These BMMs, however, are not reversible and cannot relax to their original state. For reversibility, our lab devised an auto-inhibitory kinesin construct KI-K465-m13 where the KI domain can bind with the kinesin head. This transforms kinesin into its inhibited state where microtubules cannot bind with it. This aspect will be further studied by developing fusion proteins containing a light-sensitive domain. The resultant light sensitive kinesin (LOV-KI-K465-m13) fusion protein changes its conformation in response to blue light. Here the kinesin will be in the inhibited state in presence of light and show no contraction, while in the absence of light it will be in the active state and show contraction (refer Fig 1). Therefore, this model proposes to grant reversibility to BMMs in the form of photo-controllable kinesin artificial muscle that will show macro-level-controlled movement on light exposure.

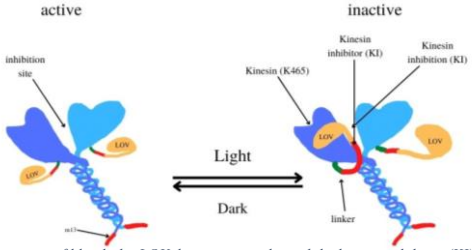


Figure 1. Regulation of LOV-KI-K465-m13: In presence of blue light, LOV domain unwinds, and the kinesin inhibitor (KI) will bind with kinesin head thus inhibiting it

© The Chemical Society of Japan

免疫制御を指向した光応答性糖脂質誘導体の開発

（東工大院生命[1]・金沢大院医薬[2]）○中分 大介[1]・金森 功吏[1]・香城 諭[2]・渡会 浩志[2]・湯浅 英哉[1]

Development of Photoresponsive Glycolipid Derivatives for Immunoregulation ([1]*Graduate School of Life Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Medical Sciences, Kanazawa University*) Daisuke Nakabun[1], Takashi Kanamori[1], Satoshi Kojo[2], Hiroshi Watarai[2], Hideya Yuasa[1]

α -Galactosylceramide (α-GalCer) binds to CD1d on antigen-presenting cells, thereby activating NKT cells and inducing both immune activation and suppression. Therefore, α-GalCer has been developed as an anticancer drug. However, it was found that frequent administration of α-GalCer induces anergy induction, in which suppression is induced more strongly than immunostimulation[1)]. To address this issue, we designed α-GalCerAzoPh, whose conformation changes upon photoirradiation. The aim is to avoid anergy induction by controlling the binding to CD1d by light irradiation. In a previous study, when an azobenzene was introduced at the end of the acyl chain, the binding of NKT cells could be increased by photoirradiation. However, since a significant binding was observed even before light irradiation, we designed α-GalCerAzoPh derivatives with bulkier azobenzene termini and evaluated their NKT cell binding abilities. As a result, the photoirradiation effects were found to be smaller than those in the previous study.

Keywords : Glycolipid, Photo Chemistry, Immunology, Azobenzene

α-ガラクトシルセラミド（α-GalCer）は、抗原提示細胞上のタンパク質 CD1d と結合することで、NKT 細胞を活性化し、免疫賦活および免疫抑制両方の反応を誘導する。そのためα-GalCer は、抗癌剤としての開発が進んでいたが、頻回投与によって免疫賦活よりも抑制が強く誘導されるアナジー誘導が引き起こされることがわかった[1)]。この課題に対して我々は、光照射によって構造が変化するα-GalCerAzoPh を設計した。光照射によって CD1d との結合を制御することで、アナジー誘導を回避することが狙いである。先行研究で、アゾベンゼンをアシル鎖の末端に導入した化合物は、光照射によって NKT 細胞の拘束性を上昇させることができた。しかし、光照射前でもある程度の拘束性が確認できたため、アゾベンゼンの末端をさらに嵩高くしたα-GalCerAzoPh 誘導体を設計し、同様に NKT 細胞の拘束性を評価した。その結果、光照射の効果は、前研究のものより小さいものとなった。

1) Y. Zhang, et al., *Front. Immunol.*, **2019**, 10, 1126.

© The Chemical Society of Japan

糖修飾アガロースゲルビーズを用いた糖鎖間相互作用の検出および評価

(東洋大院生命[1]・東洋大生命[2]・東洋大バイオナノ[3]) ○吉田圭佑[1]・飛渡瑞希[1]・神田百花[2]・長谷川輝明[2,3]

Detection and evaluation of carbohydrate-carbohydrate interactions using agarose gel beads carrying carbohydrate-appendages ([1]*Graduate School of Life Sciences, Toyo University*, [2]*Faculty of Life Sciences, Toyo University,* [3]*BNEL, Toyo University*) ○Keisuke Yoshida,[1] Mizuki Tobito,[1] Momoka Kanda,[2] Teruaki Hasegawa[2,3]

Cell adhesion is triggered by carbohydrate-carbohydrate interactions (CCIs) between cell surfaces and CCIs are deeply involved in cancer metastasis. Despite their importance for cancer therapy, the mechanism underlying CCIs is only partially understood. Thus, we are focusing on developing evaluation systems of CCIs based on the migration rate of carbohydrate-appended agarose gel beads through microfluidic channels immobilized with carbohydrate units. In this work, we synthesized agarose gel beads carrying 3'-sialyllactosides (i.e., carbohydrate unit of GM3) and passed them through microfluidic channels coated with lactoside-modified collagen. Their migration speed was slower than that obtained for agarose gel beads without carbohydrate appendages (Fig. 1). This suggests that the 3'-sialyllactosides on the agarose beads interacted with the lactosides immobilized on the solid surface. The present system can act as a simple model for the early stage of cancer metastases, in which, circulating cancer cells expressing large amounts of GM3 adhere to endothelial cells expressing lactosylceramides.

Keywords : Carbohydrate-carbohydrate interactions; Agarose gel beads

細胞接着は細胞表面同士の糖鎖間相互作用（CCIs）によって引き起こされており、癌細胞の転移などにも深く関わっているが、そのメカニズムは一部しか解明されていない。本研究室では糖鎖で修飾したアガロースゲルビーズを糖鎖で被覆したマイクロ流路に流し、その通過速度によって CCIs を検出・評価することに取り組んでいる。

本研究では、3’シアリルラクトース（GM3 糖鎖）修飾アガロースゲルビーズ（AB-SLac）を有機化学的に合成し、これをラクトース修飾コラーゲンでコーティングしたマイクロ流路に流した。その結果、糖鎖を有さないアガロースゲルビーズ（AB）よりも通過速度が遅くなった（Fig. 1）。これは、アガロースビーズ上の GM3 糖鎖とコラーゲン上のラクトースが相互作用していることを示している。今回のシステムは、GM3 が大量に発現した癌細胞が血液によって流され、ラクトシルセラミドが発現した各種細胞へと接着する現象を再現した人工モデル系と言える。

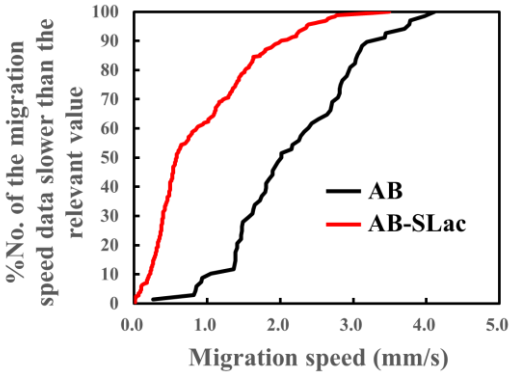


Fig. 1. %No. of the migration speed data that is slower than the relevant value: flow rate = 5.30 mm/s, water, [$CaCl_2$] = 100 mM, rt.

© The Chemical Society of Japan

バイオ由来揮発性成分とその応用可能性

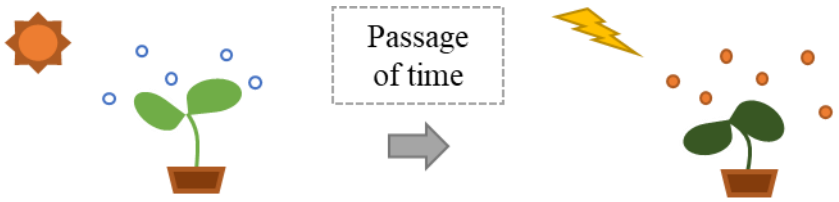
（千代田化工建設株式会社[1]）○松嶋 全人[1]・吉田 翔[1]・西田 尚子[1]
Volatile metabolites derived from biological process and the development of applied technology([1]*Bio & Pharm Technology Development Section, Technology Development Department, Frontier Business Division, Chiyoda Corporation*) ○Akito Matsushima[1], Sho Yoshida[1], Naoko Nishida[1]

Bio-based industry is growing and rapid detecting technology for biological production process is desired. However there is no evaluation technology available to determine normal situation on site in biological process of mass production and realize real-time monitoring of complicated biological dynamics. In this work, we thought of volatile metabolites derived from biological process as key components, and tried exploring major volatile components which can be biomarkers. Firstly we tried seeking key volatile components by gas chromatography (GC). Then we evaluated the situation of biological process using sensor technologies for practical use in bio-based industry. We expect this work will help to show the possibility of new biotechnology which is applicable in society by combining technologies in various fields.
Keywords : volatile, biomarker, odor, sensor, metabolite

「バイオものづくり」など成長が期待されるバイオ産業において、代謝を活用した、生産プロセスをリアルタイムに評価する簡易的な測定技術が望まれる。特に、生物による有用物質の大量生産は、そのプロセス上の性状が変化しやすく、実生産環境において正常な生産状況であるかの判断を支援する、有効な判定技術が望まれる。また、それら技術開発には、生物の持つ多様且つ複雑な物質の中から、その動態を反映したバイオマーカーの探索が必要であり、リアルタイムにそのプロセスを捉えた物質であることが望ましい。

本研究では、バイオ由来の揮発性代謝物に着目し、揮発性物質の中からバイオマーカーとなり得る主要な揮発性成分の探索を試みた。まず、生物由来の揮発性物質をガスクロマトグラフィーにより広く分析し、バイオマーカーの候補物質を整理し、特徴的な揮発性成分の探索を行った。次に、バイオ産業を見据えて、バイオマーカーの各種検出技術による測定を試み、プロセス上の性状を評価した。

本発表では、来る様々なバイオ産業に向けた技術開発として、異分野技術の融合により社会実装可能な新技術の可能性を議論する一助となることを期待した。



⇒Exploration of various biological dynamics with volatile metabolites

© The Chemical Society of Japan

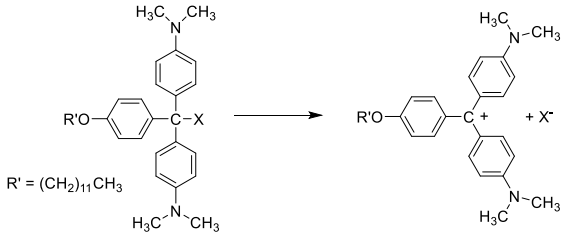
マラカイトグリーン含有リポソームの膜融合性を用いた送達システムへの展開

（奈良高専物質工[1]）岡本　嶺[1]・浅香　輝拡[1]・林　啓太[1]・○宇田　亮子[1]
Fusogenic liposomes containing malachite green derivative for delivery system ([1]Department of Chemical Engineering, National Inst. of Tech., Nara College) Rei Okamoto,[1] Kihiro Asaka,[1], Keita Hayashi,[1] ○Ryoko Uda[1]

Malachite green carrying a long alkyl chain is an amphiphilic compound when it is ionized. Our previous work reported that lipid membrane containing the malachite green derivative is fusogenic. In this work, we prepared liposomes containing the malachite green derivative and investigated the fusogenicity and cytotoxicity of the liposomes. Response to stimuli, malachite green derivative is ionized to afford fusogenicity which leads to the application for drug delivery system. The fluorescence probe in the liposome membrane was used to investigate the fusogenicity of liposomes. The cytotoxicity of the liposomes has been evaluated using an MTT assay.
Keywords : Liposome; Fusogenic; Delivery system; Malachite green; Stimulus responsive

長鎖アルキル基を有するマラカイトグリーン誘導体は、カチオン化することで両親媒性を示すことが分かっている(Scheme)。これまでの研究で、脂質二分子膜がこの分子を含むと膜融合性を示すことを明らかにした[1)]。そこで本研究では、マラカイトグリーンを含むリポソームを調整し、膜融合性と細胞毒性を評価した。紫外光照射や pH 変化などの刺激に応じてカチオン化し膜融合性を示すリポソームには、薬物送達システムへの展開が期待できる。

本研究では蛍光プローブ分子で膜修飾したリポソームを用いた FRET 測定より、リポソーム膜が融合する条件を明らかとした。また細胞株を用いた MTT 試験より、このリポソームの細胞毒性を評価した。



Scheme Ionization of malachite green carrying a long alkyl chain.

1) R. M. Uda, Y. Yoshikawa, M. Kitaba, N. Nishimoto, *Colloids and Surfaces B*, **2018**, 167, 544.

© The Chemical Society of Japan

ボールミルによる無溶媒有機合成反応：トレハロースのベンジリデン保護の反応条件検討

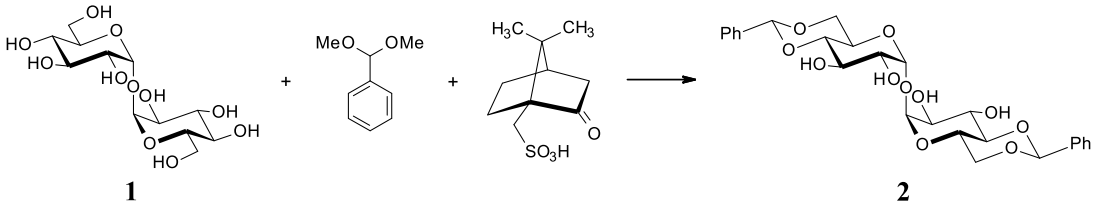
（愛知教育大学）○新家 誠・佐藤 康太・中野 博文

Solvent-Free Organic Synthesis by Ball Mill: Investigation of Reaction Conditions for Benzylidene Protection of Trehalose (*Aichi University of Education*) ○Makoto Shinya, Kota Sato, Hirofumi Nakano

Our laboratory had designed monosaccharide derivatives that were inhibitors of infection against Japanese encephalitis virus and synthesized artificial low-molecular-weight sugar derivatives with low cytotoxicity and high activity. In this study, we focused on trehalose, a disaccharide, and investigated the synthesis of sulfated trehalose derivative with the inhibitory effect. Here, the results of actual experiments conducted in our laboratory had shown that benzylidene protection of trehalose, the first reaction in the synthetic pathway, required a long stirring time for the reaction and had a low yield. In addition, trehalose had a problem with low solubility in organic solvents. Therefore, we focused on the grinding efficiency of the ball mill and investigated conditions such as appropriate reaction time and catalyst amount to enable short-time synthesis without solvents.

Keywords: Trehalose; Ball Mill; Benzylidene Protection; Mechanochemical Reaction

当研究室では、これまでに日本脳炎ウイルスに対する感染阻害剤となる単糖誘導体を設計し、低細胞毒性かつ高活性な人工低分子糖誘導体を合成してきた[1]。本研究では、２糖であるトレハロース **(1)** に着目し、阻害効果を持つ可能性のある硫酸化トレハロース誘導体の合成を検討した。ここで、合成経路の第一反応である **1** のベンジリデン保護は、反応に長時間の撹拌が必要であることや低収率であることが、当研究室で実際に行った実験の結果から明らかになった。また、**1** は有機溶媒に対して溶解度が低いという問題点もあった。そこで、本研究ではボールミルの粉砕効率に着目し、無溶媒での **2** の短時間合成を可能にするため、適切な反応時間や触媒量などの条件検討を行った。



1 **2**

1) Sakuragi, M.; Suzuki, R.; Hidari, K. I. P. J.; Yamanaka, T.; Nakano, H. *Pure and Appl. Chem.* **2017**, 89, 1251.

© The Chemical Society of Japan

人工遺伝子回路を搭載したリポソーム内でのホスホリパーゼ D の発現

（群大理工[1]・群大院理工[2]）○李 水民[1]・神谷 厚輝[2]
Encapsulation of phospholipase D expressed by artificial gene circuits into liposomes ([1] *School of Science and Technology, Gunma University*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Sumin Lee,[1] Koki Kamiya[2]

We developed a method for generating asymmetric liposomes, in which a symmetric membrane is converted to an asymmetric membrane at arbitrary timing. We use phospholipase D (PLD) and artificial gene circuits with AND-gate. The activity of PLD for the hydrolysis of phosphatidylcholine (PC) to phosphatidic acid (PA) was evaluated. Next, a protein expression from AND-gate DNA in the presence of both IPTG and *N*-acyl-$_L$-homoserine lactone (AHL) was promoted into the liposomes. Finally, when IPTG and AHL were added to the outer solution of the liposomes, the conversion from PC symmetric liposomes to asymmetric liposomes with PA in the inner leaflet was observed by PLD expressed into the liposomes.
Keywords : Cell-free protein synthesis; liposome; phospholipase D

生体膜の構造は内外で組成が異なり、その非対称性は様々な機能を司っている。したがって、人工リン脂質膜リポソームの形成においても非対称膜であることが重要である。非対称膜の作製法は界面通過法やパルスジェット法などがあるが、これらによって作製されたリポソームは形成段階からリン脂質非対称膜であるため、非対称性に関与する機能が始動してしまう。本研究では、任意のタイミングでリン脂質対称膜を非対称膜に変えるという新たな非対称膜リポソーム作製法の開発を試みた。その手法としてホスホリパーゼ D（PLD）という酵素と AND-gate をもつ遺伝子回路を利用する。PLD によるホスファチジルコリン（PC）をホスファチジル酸（PA）に加水分解する反応の活性は、吸光度測定により評価した(Fig.1)[1]。また、AND-gate DNA に IPTG とアシル化ホモセリンラクトン（AHL）を両方添加することで回路が起動し、リポソーム内でタンパク質発現を確認した[2]。最後に、AND-gate によって PLD を PC 対称膜リポソーム内で発現させ、内側が PA の非対称膜リポソームへの変換を観察した。

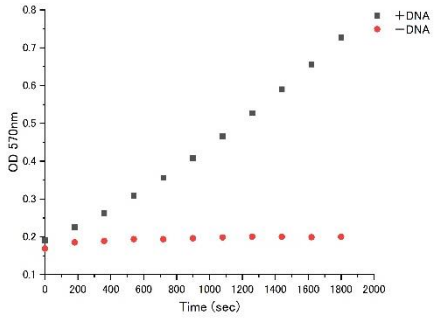


Fig.1 無細胞発現した PLD による加水分解の活性評価

1) Reika Tei, et al., bioRxiv. September 26, 2022
2) M. Schwarz-Schilling, et al., *Integr. Biol*. 2016, 8, 564-570

© The Chemical Society of Japan

ヒドロゲルを用いた Le^X-Le^X 間相互作用の裸眼観察

（東洋大生命[1]・東洋大院生命[2]・東洋大バイオナノ[3]）○董 加煜[1]・飛渡 瑞希[2]・長谷川輝明[1,3]

Naked eye–detectable system for carbohydrate–carbohydrate interactions among Lewis X trisaccharides using bacterial cellulose hydrogels ([1]*Faculty of Life Sciences, Toyo University,* [2]*Graduate School of Life Sciences, Toyo University,* [3]*BNEL, Toyo University*) ○Jiayu Dong,[1] Mizuki Tobito,[2] Teruaki Hasegawa[1,3]

Some cell adhesions are triggered by carbohydrate-carbohydrate interactions (CCIs) between glycosphingolipids (GSLs) on the surface of neighboring cells. Morula compaction is one such cell adhesion induced by CCIs (i.e., Le^X-Le^X interaction in this case). Despite the important roles of Le^X-Le^X interactions in the early stage of embryonic development, the mechanism underlying Le^X-Le^X interactions is still unclear. Some research groups developed artificial models for studying Le^X-Le^X interactions. However, these preceding model systems were nano-sized compounds (e.g., carbohydrate-appended gold nanoparticles), and probing CCIs using these models thus requires expensive devices (e.g., TEM) requiring expertise for their use. To solve this problem and accelerate the study on CCIs, we prepared nata de coco (NDC, bacterial cellulose hydrogels with visible scales) carrying Le^X trisaccharides (NDC-Le^X) as a naked-eye detectable system for Le^X-Le^X interactions; the NDC-Le^X hydrogels were self-assembled in water containing Ca^{2+} indicating the Le^X-Le^X interactions mediated by Ca^{2+}. We also prepared similar NDC derivatives carrying LacNAc units (NDC-LacNAc) and GlcNAc units (NDC-GlcNAc) for revealing the roles of each carbohydrate subunit and found that both αFuc and βGal terminals of Le^X substantially contribute to Le^X-Le^X interaction.
Keywords : Carbohydrate-Carbohydrate interactions; Bacterial Cellulose; Hydrogels

隣接する細胞膜上のスフィンゴ糖脂質（GSLs）同士が互いに糖鎖間相互作用（CCIs）することで細胞接着が誘導されている。例えば受精卵のコンパクションを引き起こす Le^X-Le^X 間相互作用などが知られており、CCIs は細胞接着を引き起こすための最初期かつ重要な分子間相互作用の一つである。これまでの先行研究ではナノサイズの化合物をモデル系として用いており、CCIs による評価するためには TEM などの高価かつ専門知識を要する測定機器の使用が必須であった。本研究では、本研究室で既に確立されたヒドロゲルであるナタデココ（NDC）を用いた CCIs による分子会合を評価・検出する方法を使用し、Le^X 三糖や、Le^X 三糖の部分構造である LacNAc または GlcNAc を導入した NDC（それぞれ NDC- Le^X、NDC-LacNAc および NDC-GlcNAc と略）を調製し、各イオン存在下での会合挙動を裸眼で観察することで Le^X-Le^X 間相互作用に必須な糖構造を解析した。実際、イオン存在下で NDC-Le^X 同士が最も強く会合し、NDC-LacNAc 同士がそれと比べて弱かった。また NDC-GlcNAc 同士は低イオン濃度条件下では反発するような挙動が見られた。以上の結果から Le^X 三糖構造ではガラクトース部位およびフコース部位が Le^X-Le^X 間相互作用に必須な糖構造であるが判明した。

© The Chemical Society of Japan

アミノアシル tRNA の化学的 *N*-末端修飾と *in vitro* 翻訳系への応用

（東大院理[1]）○村上 寛樹[1]・寺坂 尚紘[1]・相川 春夫[1]・菅 裕明[1]
N-Terminal chemical modification of aminoacyl-tRNA and its application to *in vitro* translation system ([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Hiroki Murakami,[1] Naohiro Terasaka,[1] Haruo Aikawa,[1] Hiroaki Suga[1]

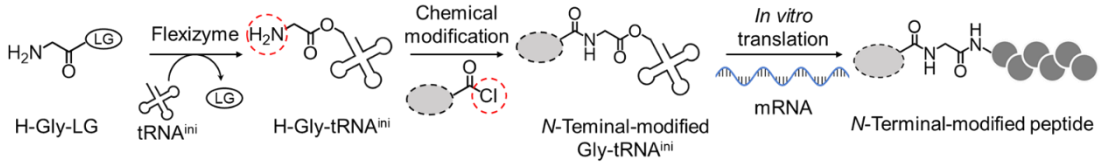
N-Terminal modification of proteins or peptides with fatty chain groups plays important roles in recognizing receptors and binding to cell membrane in nature. For example, NTCP receptor is known to recognize *N*-myristoylated proteins. *N*-Terminal modification on peptides with fatty chain groups can mimic such proteins in nature, potentially granting a lipophilic function to molecules. To obtain such *N*-terminal-modified peptides with fatty chains, as an alternative to post-translational modification which is difficult to be applied to various fatty chains, an incorporation of the *N*-terminal-fatty-chain-modified amino acids into peptides by ribosomal synthesis can be a suitable tool. In this research, we developed a method for the preparation of an *N*-terminal-modified aminoacyl-tRNA and successfully synthesized *N*-terminal-modified peptides with a specific fatty chain by the genetic code reprogramming technology, using our FIT (Flexible *in vitro* translation) system[1].

Myristoyl group was chosen as a model fatty chain group to define proper conditions. First, H-Gly-tRNA^{ini} was obtained by aminoacylation of tRNA^{ini} using Flexizyme. The *N*-terminal modification of H-Gly-tRNA^{ini} was performed by reacting its amino group with myristoyl chloride. Then, the *N*-Myr-Gly-tRNA was applied to the FIT system, and then translation of *N*-myristoylated peptide was confirmed by MALDI-TOF MS. Other fatty chains were also applied to this procedure, and peptides containing various fatty chains were successfully translated.

Keywords : Peptide; N-Terminal modification; Aminoacyl-tRNA; in vitro translation system

自然界におけるタンパク質やペプチドの *N*-末端脂質修飾は、受容体認識や細胞膜との結合に重要な役割を果たしている。例えば *N*-末端がミリストイル化されたタンパク質は NTCP 受容体の認識に必要であることが知られている。従ってペプチドの *N*-末端脂質修飾は自然界に存在するそうしたタンパク質を模倣することができ、分子に親油性の機能を与える。そのような *N*-末端脂質修飾ペプチドを得るためには、幅広い脂肪鎖には適用することが難しい翻訳後修飾に代わる方法として、*N*-末端脂質修飾アミノ酸を翻訳で組み込む方法が考えられる。本研究では、*N*-末端脂質修飾アミノアシル tRNA の調製法の開発を行い、その tRNA を遺伝暗号のリプログラミングを可能とする FIT (Flexible *in vitro* translation)システム[1]に投入することで、*N*-末端脂質修飾ペプチドの翻訳合成する手法の確立を目的とした。

ミリスチン酸を脂質修飾のモデルとして選び、反応条件の最適化を行った。まず、フレキシザイムを用いて tRNA^{ini} のアミノアシル化を行い、H-Gly-tRNA^{ini} を得た。この *N*-末端アミノ基に対してミリスチン酸塩化物を反応させることで、*N*-Myr-Gly-tRNA^{ini} を調製した。さらにそれを FIT システムに投入することで *N*-ミリストイル化ペプチドの翻訳を MALDI-TOF MS で確認した。他の脂肪酸塩化物を用いた場合でも、同様の手法が適用可能であることを確認した。



[1] Y. Goto *et al. Nat. Protocols*, **6**, 779–790 (2011).

© The Chemical Society of Japan

髄膜炎菌由来糖 1-リン酸繰り返し構造の効率的な合成法の開発

（東理大院薬 [1]）○佐藤 大輝 [1]・村本 一将 [1]・白石 ともみ [1]・佐藤 一樹 [1]・和田 猛 [1]

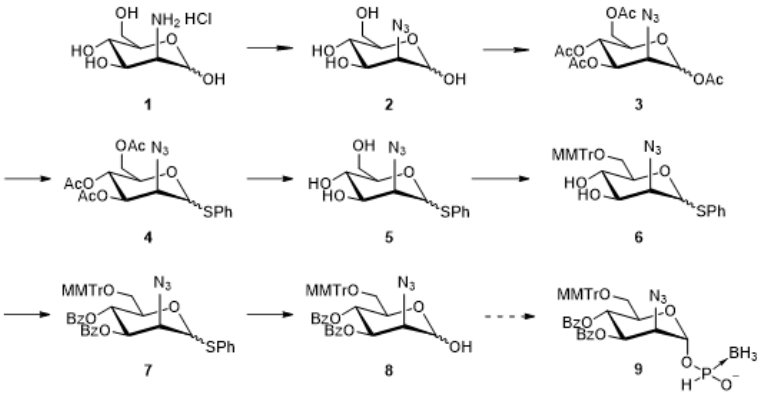
Development of an efficient method for synthesizing a *Neisseria meningitidis*-derived mannosamine 1-phosphate repeating structure ([1]*Graduate School of Pharmacy, Tokyo University of Science*) ○Hiroki Sato,[1] Kazumasa Muramoto,[1] Tomomi Shiraishi,[1] Kazuki Sato,[1] Takeshi Wada[1]

There is a need to establish an efficient method of supplying vaccines against *Neisseria meningitidis* for the prevention of *Neisseria* infection. The vaccine contains an antigenic capsular polysaccharide, which has a characteristic *N*-acetyl mannosamine 1-phosphate repeating structure. The purpose of this study is to establish a new synthetic method of *N*-acetyl mannosamine 1-phosphate repeating structure via stable synthetic intermediates using *H*-boranophosphonate approach.

Keywords：Phosphoglycan, Neisseria meningitidis, H-boranophosphonate method

髄膜炎菌の感染予防に向けて、ワクチンの効率的な供給方法の確立が求められている。髄膜炎菌ワクチンは、抗原性を有する莢膜多糖を含み、特に A 群に対するワクチンは特徴的なマンノサミン１－リン酸繰り返し構造が存在する。この構造は、２位アセトアミド基の隣接基関与能による合成中間体の不安定性により、これまでに効率的な合成法が確立されていない。本研究では、2 位がアジド基で保護された糖 1-*H*-ボラノホスホネート誘導体をモノマーユニットとする安定な合成中間体を経る新たな合成法の確立を目的とする。

マンノサミン塩酸塩 **1** を出発物質として、適切な保護、脱保護を繰り返し、2 位がアジド基、6 位が MMTr 基で保護されたヘミアセタール誘導体 **8** を得た後、*H*-ボラノホスホネートモノエステル体 **9** の合成について検討した結果について報告する。



© The Chemical Society of Japan

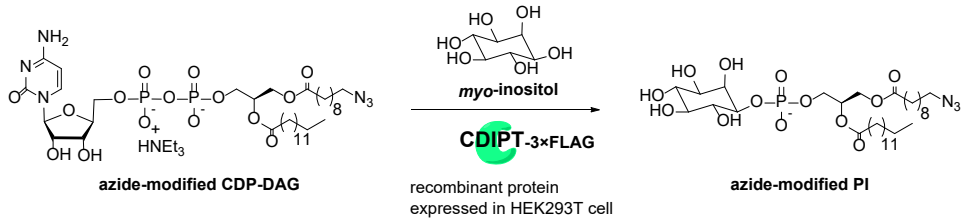
膜脂質生合成解析のためのグリセロリン脂質前駆体アナログの合成

（立命館院生命科学[1]・理研[2]・立命館生命科学[3]）○上嶋 里菜[1]・戸田 奈穂子[1]・Peter Greimel[2]・菊間 隆志[3]・武田 陽一[3]
Synthesis of glycerophospholipid precursor analogues for analysis of membrane lipid biosynthesis ([1]*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*, [2]*RIKEN*, [3]*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Rina Ueshima,[1] Nahoko Toda,[1] Peter Greimel,[2] Takashi Kikuma,[3] Yoichi Takeda[3]

Glycerophospholipids (GPLs), major membrane components in cells, are biosynthesized from phosphatidic acid (PA) via its derivatives, diacylglycerol (DAG) and cytidine diphosphate diacylglycerol (CDP-DAG). Various molecular probes capable of introducing detection tags through bioorthogonal reactions have been developed for biological studies on GPLs. However, almost all the probes could be labeled at only their headgroups, therefore they are needed to prepare depending on the lipids of interest. To provide new analytical tools for every GPL, we synthesized GPL precursor analogues, azide-modified PA, DAG, and CDP-DAG. Moreover, using CDP-diacylglycerol-inositol 3-phosphatidyltransferase (CDIPT) which is an enzyme synthesizing phosphatidylinositol, we showed that the azide-modified CDP-DAG acted as the substrate for CDIPT.
Keywords : glycerophospholipid; bioorthogonal reaction; molecular probe; lipid membrane

グリセロリン脂質 (GPLs) は生体膜を構成する主要な脂質であり、ホスファチジン酸 (PA) から生成する、ジアシルグリセロール (DAG) またはシチジン二リン酸-ジアシルグリセロール (CDP-DAG) を前駆体として生合成される。これまでに、バイオオルソゴナルな反応を用いて、目的のGPLsを標識する手法が開発されてきた。しかしながら、headgroupを標識する場合、解析する脂質の種類に応じた標識プローブが必要となる。本研究では、GPLsの生物学的研究において汎用的に利用できる新たなツールの開発を目指して、PA、DAG、CDP-DAGの脂肪酸末端にアジド基を有するアナログ分子を合成することとした。

ソルケタールを出発原料とし、目的とした 3 種のアナログ分子の合成を達成した。また、質量分析およびクリック反応を用いた蛍光標識により、得られたアジド基を有するCDP-DAGが、ホスファチジルイノシトール (PI) を生合成するCDP-diacylglycerol-inositol 3-phosphatidyltransferase (CDIPT) の基質となることを示した (下図)。



© The Chemical Society of Japan

リン脂質二分子膜中で自己組織化するイミダゾリル亜鉛ポルフィリンの配向に関する調査

（東理大院理[1]・奈良先端大院物質[2]）○住吉 里紅[1]・井浦 悠斗[1]・安原 主馬[2]・倉持 悠輔[1]・佐竹 彰治[1]

Investigation of the orientation of imidazolyl zinc porphyrins self-assembling in phospholipid bilayers ([1]*Graduate School of Science*, *Tokyo University of Science*, [2]*Division of Materials Science*, *Nara Institute of Science and Technology*) ○Riko Sumiyoshi,[1] Yuto Iura,[1] Kazuma Yasuhara,[2] Yusuke Kuramochi,[1] Akiharu Satake[1]

Our aim is to create functional liposomes by membrane modification with functional porphyrin polymers. In our previous studies, we have observed that *N*-propargyl imidazolyl zinc porphyrins formed J-aggregate polymers by successive imidazole to zinc coordination in liposomal membranes. However, the structure and orientation of the porphyrin polymers are still unclear. Here, we tried to investigate the orientation of the polymer in the membrane. We synthesized porphyrin **1** having a rhodamine moiety. **1** was added to two types of POPC liposomes having NBD-PE and NBD-PC lipids. Then, their UV–Vis and fluorescence spectra were compared.

Keywords : Supramolecule; Porphyrin; Liposome; Polymer; Fluorescence resonance energy transfer

リポソームは生体膜モデルとして知られている。我々は、機能性分子による膜修飾によりリポソームの機能化を目指している。先行研究では **1** の前駆体である *N*-プロパルギルイミダゾリル亜鉛ポルフィリンがリポソーム膜中で自己組織化して J 会合様のポリマーを形成することが分かっている。本研究では膜中でのポリマーの配向を調べることを目的とし、イミダゾリル亜鉛ポルフィリンの頭部にローダミン基を導入したポルフィリン **1** を合成した。NBD の修飾位置が異なるリン脂質（NBD-PE、NBD-PC）と POPC を混合して作製した 2 種類のリポソームに **1** を添加し、UV－Vis および蛍光スペクトルによってポリマー構造と配向の評価を試みた。その結果、**1** 単独では **1** の前駆体と同程度大きな J 会合様のポリマーが形成されず、蛍光共鳴エネルギー移動による消光効率は NBD-PE と NBD-PC 含有リポソームで同程度だったため、配向に関する情報が得られなかった。今後は、**1** と **1** の前駆体の混合系および、ローダミンをマレイミド部に導入した新規ポルフィリンを用いてポリマー形成と配向評価を進める予定である。

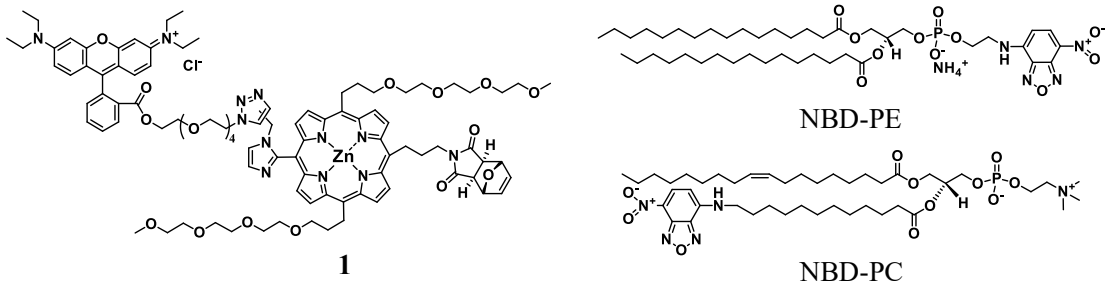


Figure 1. Structures of **1**, NBD-PE and NBD-PC.

© The Chemical Society of Japan

タンパク質—糖鎖間における多価相互作用の理論研究

（北里大一般教育）○能登　香
A theoretical study on multivalent interaction between a protein and a ligand (*College of Liberal Arts and Sciences, Kitasato University*) ○Kaori Ueno-Noto

Protein−glycan interactions are widespread in biology and play a central role in many important biological events such as bacterial infection. However, monovalent protein−glycan interactions are intrinsically weak. To compensate this limitation, multimeric protein-glycan interactions have been reported. FimH is one of such proteins positioned on the surface of a bacterial fimbrial tip of E. coli, that mediates mannose-specific and multivalent binding. To elucidate the glycan recognition mechanism of FimH in a multivalent environment, the interaction between FimH and the glycan and dynamics of the FimH-glycan complex were analyzed theoretically.
Keywords :glycan recognition, multivalent interaction, adhesin, molecular dynamics, quantum chemical calculation

生体内で糖鎖が関与する結合の特異性は高い．しかし，個々の糖鎖—タンパク質間の結合力はさほど強くないため，多価で相互作用することが示唆されている．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が明らかになっている[1,2]．本研究では，FimH の糖鎖結合における認識特異性の定量的解釈に向け，複数の FimH が一つの糖鎖に結合する際に，その親和力がどのように変化するのか，計算化学の手法を用いてタンパク質と糖鎖間の相互作用解析を行い，実験結果と比較した．

二つの FimH が一つのオリゴマンノース（マンノース三糖）に結合する複合体構造として，結合状態が異なる二つの結晶構造が報告されている（pdb ID: 6gtv, 6gtw）．これらの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い，複合体構造のダイナミクスや，溶媒分布の変化を解析した．また，MD シミュレーションのスナップショット構造における FimH と糖鎖間の相互作用エネルギーを量子化学計算により算出し，その違いを詳細に解析した．糖鎖が FimH と 1 対 1 で結合する場合，および多価で結合する場合の両者とも, 実験から得られている熱力学的データと定性的に一致した．特に，活性部位にあるアスパラギン残基が FimH—糖鎖間の相互作用において重要な役割をすることが明らかになった. このアミノ酸残基に注目した解析結果の詳細は当日報告する．

1) Z. Liu et al., *Nat. Commun.* **2020**, 11, 4321. 2) M. M. Sauer et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 936.

© The Chemical Society of Japan

三次元培養すい癌細胞における死細胞成分-表面修飾蛍光ビーズの動態観察

（北大電子研[1]・北大医[2]・北大高教[3]）○高野 勇太[1]・宮武 由甲子[2]・繁富（栗林）香織[3]・ビジュ ヴァスデヴァンピライ[1]

Observation of surface-modified fluorescent beads with dead cell components in 3D-cultured pancreatic cancer cells ([1]*Research Institute of Electronic Science, Hokkaido University*, [2]*school of Medicine, Hokkaido University,* [3]*IAHE, Hokkaido University*) ○Yuta Takano,[1] Yukiko Miyaktake,[1] Kaori Shigetomi,[1] Vasudevanpillai Biju[2]

In this study, engulfment by 3D-cancer cells is explored to identify and utilize attractants of predatory activity specific to three-dimensional cultured cells.

As a method, pancreatic cancer cells were treated with dead cells by freezing and thawing. A mixture of extracted and crudely isolated pancreatic cancer components was bound to the surface of fluorescent beads. The modified fluorescent beads were added to pancreatic cancer microtissues formed by cell population in a unique three-dimensional (3D) cell-tissue culture device (substrate) developed by the presenters, and their uptake behavior was observed. As a result, the uptake of the modified beads into the cell population was observed, which was not observed with unmodified beads.

Keywords : 3D culture, pancreatic cancer cells, cell phagocytosis, cell death, 3D culture

膵がんは難治療性がんとして知られ、膵がん患者は近年増加傾向にある。日本でも毎年 3 万人以上が膵がんで亡くなり、死亡数はこの 30 年で 8 倍以上に増加している。この増加傾向は先進諸外国においても同様であり、膵がんは世界的に治療薬開発が特に望まれているものの一つである。

膵がん等の進行の速いがんは、周囲の死細胞や脂肪滴を捕食するが、この詳細メカニズムは未解明である。本研究では捕食誘引物質の同定と利用によって、膵がん細胞への取り込み効率を改善させた光殺がん化合物を開発することを目指し、捕食誘引物質の探索を行った。

手法として、膵がん細胞を凍結-融解によって死細胞処理し、そこから抽出し粗分離した膵がん成分混合物を蛍光ビーズ(Fluoresbrite YG Carboxylate, 1.75μm)表面に結合させた。この修飾蛍光ビーズを、発表者らが開発したユニークな 3 次元（3D）細胞組織培養デバイス(基板)にて細胞集団形成した膵がんミクロ組織に対して添加し、取り込み挙動を観察した。本 3D 培養デバイスは、2D 培養や一般的なスフェロイド培養では不可能であったマイクロ組織レベルの特徴の違い(腫瘍サイズ、腫瘍伸長性、管腔への分化率等)を再現可能な、革新的 3D 培養系である[1]。結果、未修飾ビーズには見られない、細胞集団に自発的とみられる修飾ビーズの取り込みが確認された。

1) Y. Miyatake*, K. Kuribayashi-Shigetomi* *et al*., “Visualising the dynamics of live pancreatic microtumours self-organised through cell-in-cell invasion.”, *Scientific Reports*, **8**, 14054, 2018.

2. Satrialdi, Y. Takano* *et al*., “The Optimization of Cancer Photodynamic Therapy by Utilization of a Pi-Extended Porphyrin-Type Photosensitizer in Combination with MITO-Porter.” *Chemical Communication*, **56**, 1145 (2020).

© The Chemical Society of Japan

蛍光スペクトル測定を用いた Gg3 型糖鎖の相互作用解析

(北陸先端大マテリアル[1]・名市大院薬[2]・自然科学研究機構 ExCELLS[3])
○松井 啓太[1]、山口 拓実[1,2,3]

Interaction analysis of Gg3-type glycans using fluorescence spectroscopy ([1]*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology,* [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University,* [3]*Exploratory Research Center on Life and Living Systems (ExCELLS), National Institutes of Natural Sciences*)
○Matsui Keita[1], Yamaguchi Takumi[1,2,3]

Oligosaccharides on cell membranes are often combined to lipids and act as glycolipids. Interactions between glycolipids play important roles in regulating cell membrane functions, such as the formation of microdomains. However, the details of the glycolipid interactions including biophysical mechanisms remain unclear due to the weak binding affinity. In this study, we developed a system for analyzing glycolipid-glycolipid interactions. By observing fluorescence spectra of glycolipids modified with a pyrene derivative, we explored the differences in the interaction depending on the glycan structures.

A Gg3-type trisaccharide (GalNAcβ1-4Galβ1-4Glcβ), a glycan of gangliosides which are glycolipids expressed in neural cells, was synthesized and modified with a pyrene derivative. We also prepared its related oligosaccharides, Galβ1-4Galβ1-4Glcβ and Galβ1-4Glcβ, linked to the pyrene probe. Two pyrene molecules close together in solution can form an excimer. Comparison of the fluorescence spectra of these glycolipid glycans in water showed that the Gg3-type trisaccharide exhibited excimer emission more efficiently than the others, indicating the higher affinity for the interaction.

Keywords ： Oligosaccharide, Carbohydrate-carbohydrate Interactions, Fluorescence Spectroscopic Analysis

細胞膜上の糖鎖の多くは、脂質と共有結合した糖脂質として存在している。糖脂質は互いに相互作用を行うことで、マイクロドメインの形成をはじめとした細胞膜の機能制御に重要な役割を担っている。しかし、糖脂質間の相互作用は結合親和性の弱さから研究は十分に行われておらず、その物理化学的なメカニズムを含め詳細な理解は未だに進んでいない。本研究では、糖脂質間相互作用の解析系の確立に取り組んだ。蛍光プローブとしてピレンを導入した各種糖脂質を設計・合成し、それらの蛍光スペクトルを観測することで、糖鎖構造に依存した相互作用の差異を調べた。

ピレンは、二分子の位置関係に依存して特徴的なエキシマーを形成する蛍光分子である。神経細胞に発現する糖脂質ガングリオシドの糖鎖構造の一つ、Gg3 型糖鎖(GalNAcβ1-4Galβ1-4Glcβ)を研究対象に、その GalNAc→Gal 改変体 (Galβ1-4Galβ1-4Glcβ)、および共通骨格をもつ二糖(Galβ1-4Glcβ)を合成し、還元末端へピレン誘導体を連結した。調製した試料の蛍光スペクトルを比較したところ、Gg3 型糖鎖はエキシマーの形成効率が高く、糖鎖間の相互作用が強く働くことが示唆された。

© The Chemical Society of Japan

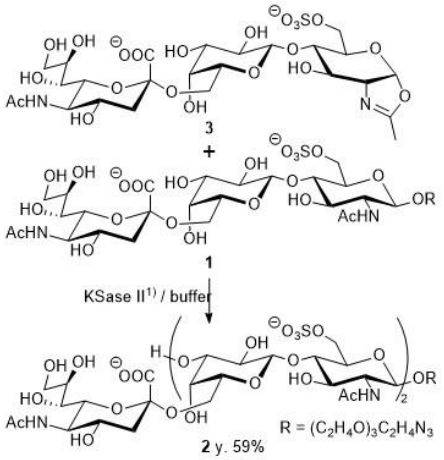
タンデムリピート型シグレック-2 リガンドの化学酵素合成と親和性評価

（京大院工[1]）伊藤 佑妃[1]・イ チャンホ[1]・沼田 圭司[1]・○大前 仁[1]
Chemoenzymatic synthesis and affinity analysis of the tandem repeat ligand for Siglec-2 ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Yuki Ito,[1] Chanho Lee,[1] Keiji Numata,[1] ○Masashi Ohmae[1]

Siglecs are the family of the immune regulatory transmembrane proteins expressed on the immune cells that recognize sialoglycans. Siglec-2 is mainly found on B cells and recognizes Neu5Acα(2→6)Galβ(1→4)GlcNAc(6-SO_3^-)β-OR (**1**) as the ligand. Simultaneous recognition of an antigen by the B cell receptor and the Siglec-2 ligand by Siglec-2 induces B cell apoptosis. Thus, Siglec-2 is considered the key regulator for peripheral B cell tolerance. In this study, we have successfully prepared the novel Siglec-2 ligand having the tandem repeat structure of {3)[Neu5Acα(2 → 6)]Galβ(1 → 4)GlcNAc(6-SO_3^-)β(1 → }$_2$-OR (**2**) in 59% yields via the keratanase II[1])-catalyzed transglycosylation of the oxazoline derivative (**3**) with **1** (Scheme 1). Interaction of **2** with Siglec-2 examined by the quartz crystal microbalance exhibited higher affinity (K_D = 14.6 nM; Fig. 1) than the monomeric derivative **1** (K_D = 20.1 nM).

Keywords : Siglecs; Sialic Acid; Sulfated Oligosaccharides; Chemoenzymatic Method; Transglycosylation

B 細胞表面に発現し、抹消免疫寛容に関与している重要な免疫受容体であるシグレック-2 は、生体内の複合糖質の非還元末端に存在する Neu5Acα(2→6)Galβ(1→4)GlcNAc(6-SO_3^-)β-OR (**1**) 構造をリガンドとして認識することが知られている。本研究ではリガンド **1** の糖鎖構造を繰返し単位として有するオリゴマー (**2**) を化学酵素法により収率 59%で合成した (Scheme 1) 。さらに、生成物 **2** を水晶振動子マイクロバランスのセルに固定化し、シグレック-2 との親和性を評価したところ、単量体 **1** (K_D = 20.1 nM) を上回る親和性(K_D = 14.6 nM; Fig. 1)を示すことが明らかとなった。



Scheme 1

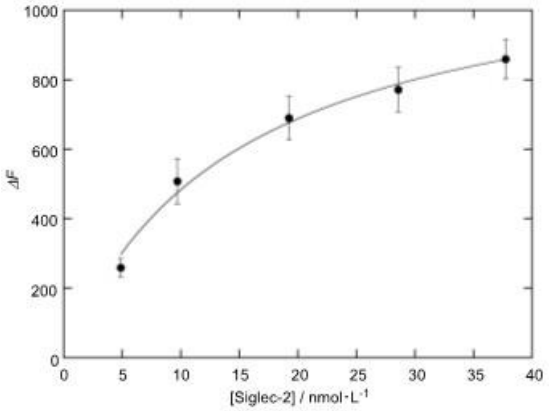


Fig. 1 The plot of Δ*F* vs. the concentration of Siglec-2 with using the dimer **2** as the ligand.

1) K. Yamagishi, K. Suzuki, K. Imai, H. Mochizuki, K. Morikawa, M. Kyogashima, K. Kimata, H. Watanabe, *J. Biol. Chem.* **2003**, *278*, 25766-25772.

© The Chemical Society of Japan

薬物は膜流動性によってトロロックスの膜保護作用を抑制する

（東理大薬 [1]）○堀住 祐介 [1]・高塚 美和 [1]・後藤 了 [1]
Membrane fluidity iinduced by drugs inhibits trolox membrane protective action. ([1]*Tokyo University of Science*,) ○Yusuke Horizumi,[1] Miwa Takatsuka,[1] Satoru Goto[1]

General anesthetics cause side effects by increasing the membrane fluidity. Thus, drugs that increase membrane fluidity could have similar side effects. In this study, We used local anesthetics, dibucaine (DBC, log *P* = 4.20), lidocaine (LDC, log *P* = 2.20), and antidepressants imipramine (IMP, log *P* = 4.80) as the model drugs that affect the membrane fluidity. The effect of the drugs on the membrane function was investigated based on the observation of a membrane protection due to an antioxidant trolox (TRO) on the lipid bilayer.

As a result, IMP constantly decreased the TRO membrane protection the strongest. The pI_{50}^{drug} of IMP was hardest to decrease due to the TRO membrane protection. In contrast, LDC and DBC decreased the TRO membrane less than IMP, but dependently on the hydrophobicity of LDC and DBC. The pI_{50}^{drug} of LDC and DBC decreased more than IMP. These results suggested that LDC, DBC, and IMP increased membrane fluidity, and IMP was expected to bind specifically to membrane surfaces.

Keywords : Lipid peroxidation; antidepressants; Anesthetics; Antioxidants; Lipid membrane

全身麻酔薬は，生体膜の流動性を向上することで，副作用が発現することが報告されている．したがって，膜の流動性を向上する薬物には同様の可能性がある．本研究では，脂質二分子膜内の抗酸化物質 trolox (TRO) による膜保護作用を定量し，それに対する薬物の影響を観察することで，薬物が脂質膜の機能に与える作用様式を検討した．脂質膜の流動性を向上するモデル薬物として局所麻酔薬 lidocaine (LDC, log *P* = 2.20) や dibucaine (DBC，log *P* = 4.20)，抗うつ薬 imipramine (IMP, log *P* = 4.80) を使用した．脂質過酸化反応は，リン酸緩衝化塩溶液 (pH 7.5) で懸濁させた脂質二分子膜に各試薬の 10% EtOH 溶液を加えて行った．脂質過酸化の定量には，thiobarbituric acid reactives substances (TBARS) 法を用いた．各薬物の pI_{50} は測定したスペクトルを特異値分解 (SVD) して得た主成分ベクトルを curve fitting して算出した．

LDC，DBC は疎水性濃度依存的に TRO 膜保護作用を減少させた．また TRO 膜保護作用によって，LDC，DBC の pI_{50}^{drug} は同程度減少した．一方で，IMP は LDC，DBC よりも強く TRO 膜保護作用を減少させた．TRO 膜保護作用によって IMP の pI_{50}^{drug} が減少する程度は LDC，DBC よりも弱かった．以上より LDC，DBC，IMP は膜の流動性を向上させ，加えて IMP は膜の表面に特異的に結合する可能性が示唆された．

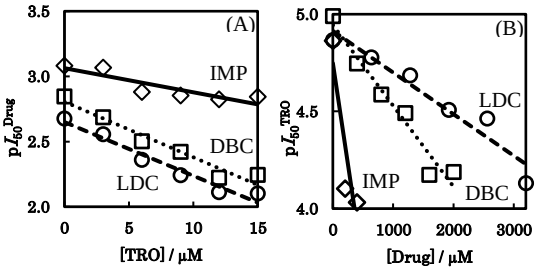


Fig. (A) TRO が各薬物の流動性に与える影響
(B) 各薬物が TRO 膜保護作用に与える影響

© The Chemical Society of Japan

UDP-Glc: glycoprotein glucosyltransferase (UGGT)阻害剤創出に向けたスクアラミド修飾型 UDP 類縁体の合成と阻害活性評価

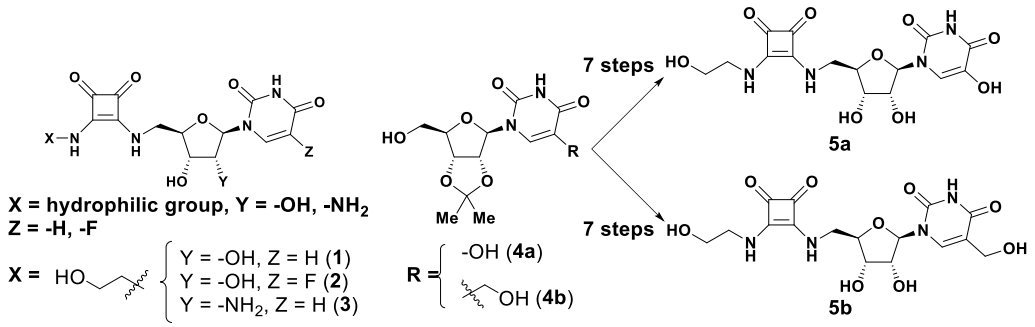
（阪大院理[1]・阪大 ICBiotech[2]・立命館大生命科学[3]・岐阜大学 iGCORE[4]・阪大院理 FRC[5]・理研 CPR[6]）○阿部 純平[1]・梶浦 裕之[2]・菊間 隆志[3]・木塚 康彦[4]・武田 陽一[3]・梶原 康宏[1,5]・伊藤 幸成[5,6]

Synthesis of squaryl group-modified UDP analogs toward creation of UDP-Glc: glycoprotein glucosyltransferase (UGGT) inhibitor

([1]*Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.*, [2]*ICBiotech, Osaka Univ.*, [3]*Col. Life Sci. Ritsumeikan Univ.*, [4]*iGCORE, Gifu Univ.*, [5]*FRC, Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.*, [6]*RIKEN CPR*) ○Junpei Abe[1], Hiroyuki Kajiura[2], Takashi Kikuma[3], Yasuhiko Kizuka[4], Yoichi Takeda[3], Yasuhiro Kajihara[1,5], Yukishige Ito[5,6]

UDP-Glc: glycoprotein glucosyltransferase (UGGT) is a misfolding sensor for N-linked glycoprotein in endoplasmic reticulum (ER) as a member of quality control system (QC). The inhibitor with high potency and selectivity is desirable for elucidation of UGGT-related bioactivity. Squaramide-group modified UDP analogs were designed as the inhibitor because UDP causes product inhibition against UGGT(1) and suquaramide has been exploited as a non-ionic surrogate of pyrophosphate.(2) The synthesis and inhibitory activity of the designed analogs(3) will be discussed. *Keywords : UGGT, UDP, squaramide, inhibitor*

UDP-Glc:glycoprotein glucosyltransferase (UGGT)は、小胞体(ER)内において N 結合型糖タンパク質の misfolding 体の検出と再 folding の促進によって糖タンパク質の品質管理を行っている。この UGGT を起因とする生物活性の詳細を知るためには高活性・高選択的な UGGT 阻害剤が有用である。UGGT 阻害剤は$(GlcNAc)_2(Man)_9$(M9)糖タンパク質アクセプターの構造を起因とした例が多く、低分子化合物による例はほとんどない。我々は UDP が UGGT 阻害活性を有すること(1)、pyrophosphate がスクアラミド(SQ)の代替基とした報告例に着目し(2)、SQ を有する UDP 類縁体の合成により阻害剤創出を目指した。UDP 阻害剤 **1**、**2**、**3** をまず合成したところ、2'位にアミノ基を持つ UDP 類縁体 **3** が比較的強い阻害活性を示した。そこで類縁体 **3** を基に置換基 X を種々検討したが類縁体 **3** が最も高い阻害活性を示した(3)。塩基修飾による活性向上を狙い既知化合物 **4** から各々7 工程で類縁体 **5** の合成も行った。



(1) E. S. Trombetta et al. *EMBO J.* **1999**, *18*, 3282-3292. (2) S. Niewiadomski et al. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3488-3499. (3) J. Abe et al., *submitted*

© The Chemical Society of Japan

阻害活性・細胞膜透過性を両立した環状ペプチドの設計方法

(1. 富士フイルム株式会社) ○鈴木 晃生[1]、津村 享佑[1]、橋本 一彦[1]、田村 崇[1]、水野 麻依[1]、大橋 紀之[1]、公地 将大[1]、宮原 建太[1]
Molecular design methodology of cyclic peptide inhibitors with cell membrane permeability (1. FUJIFILM Corporation) ○Koo Suzuki[1], Kyosuke Tsumura[1], Ichihiko Hashimoto[1], Takashi Tamura[1], Mai Mizuno[1], Noriyuki Ohashi[1], Masahiro Kochi[1], Kenta Miyahara[1]

Cyclic peptides have attracted attention as drugs that inhibit intracellular protein-protein interactions (PPIs) due to their high selectivity for target proteins and their cell membrane permeability. The development of in vitro peptide screening method using translational synthesis has made it possible to select cyclic peptides that can bind to target proteins. On the other hand, although various studies have been conducted to impart cell membrane permeability at around 10 residues, only cyclosporin A is known as a pharmaceutical product.

In this study, we synthesized multiple cyclic peptides to find the conditions necessary for expression of membrane permeability in cyclic peptides of about 10 residues, and measured their cell membrane permeability (MDCK-II), polar surface area (EPSA), and the conformation in the chloroform solution (NMR) were compared as the conformation in the cell membrane. Next, we found that the cell membrane permeability becomes equivalent to that of cyclosporin A in the region with specific values of the polar surface area and the shape factor r determined from the conformation in the cell membrane by ellipsoid approximation.

Utilizing this condition, we found a molecular design scheme for imparting cell membrane permeability while maintaining the activity of the target protein. We report on the case of application to MDMX inhibitors.
Keywords : Cyclic peptide, in silico design

環状ペプチドは、標的タンパク質への選択性の高さと細胞膜透過性から、細胞内のタンパク質-タンパク質相互作用 (PPI) を阻害する医薬品として注目されている。翻訳合成を利用した in vitro ペプチド・スクリーニング法の開発により、標的タンパク質へ結合できる環状ペプチドの選抜が可能になった。一方で、10 残基程度での細胞膜透過性の付与は様々な検討がなされているが、医薬品としてはシクロスポリン A のみが知られている。

本研究では、10 残基程度の環状ペプチドでの膜透過性発現に必要な条件を見出すため、複数の環状ペプチドを合成し、それらの細胞膜透過性 (MDCK-II)、極性表面積 (EPSA)、および細胞膜中配座としてクロロホルム溶液中の配座 (NMR) を比較した。次に、極性表面積と細胞膜中配座から決定される立体形状因子 r 値 (最大値の 1 のとき球状で、ゼロに近いほど棒状) がある領域において、細胞膜透過性がシクロスポリン A 同等になることを見出した。

本条件を利用し、標的タンパク質の活性を維持しつつ細胞膜透過性を付与するための分子設計スキームを見出した。MDMX 阻害剤へ適用した事例について報告する。

© The Chemical Society of Japan

毛髪の損傷による微細構造の変化

(株式会社ミルボン[1]・パナソニック株式会社[2]・山口東京理科大学[3]) 馬場淳史[1]・石原綾[2]・松井康訓[2]・佐伯政俊[3]・○伊藤廉[1]
Microstructural changes due to hair damage ([1] *Milbon Co., Ltd.,* [2] *Panasonic Corporation,* [3] *Sanyo-Onoda City University*) Atsushi Baba,[1] Aya Ishihara,[2] Yasunori Matsui,[2] Masatoshi saiki,[3] ○Len Ito,[1]

Microfibrils in the hair cortex have a microstructure with a regular arrangement of crystalline intermediate filaments (IF) effect to the mechanical properties of hair fibers. Therefore, the mechanical properties of hair fibers change corresponding to IF damage due to the chemical and thermal reaction-related damage during beauty treatments such as coloring, perming, and hair iron. It is thought that such damage accumulates depending on the tip of the hair, but there are few research reports, so this was the target of this research.

Hair was divided into four parts and analyzed the microstructure by small angle X-ray scattering at SPring-8. As a result, the IF radius spreads from the root and gradually spreads toward the tip of the hair. In addition, microscopic infrared spectroscopic measurements of hair sections demonstrated that the signal corresponding to α-helix decreased toward the tip of the hair. At the conference, we will discuss the microstructure that changes from the root to the tip of hair and how to improve.

Keywords：hair, synchrotron radiation, small angle X-ray scattering, infrared spectroscopy

毛髪を構成する組織の１つであるミクロフィブリルは、結晶性の中間径フィラメント（IF）が規則正しく配列した微細構造をとっており、その結晶弾性は毛髪繊維の力学特性に寄与している[1)]。そのため、美容処理として用いられるヘアカラーやパーマなどの化学反応（アルカリ条件下）や、ヘアアイロンなどの熱反応によって IF が損傷し、ミクロフィブリルの結晶構造が崩れると、毛髪繊維の力学的な劣化が生じる[2)]。またこのような現象は、美容処理がより多く繰り返された毛先部分で顕著に見られる。今回このような微細構造の変化の過程を捉えるため、根元から毛先にかけての微細構造を網羅的に調べた。

根元から採取した毛髪を 4 分割し、SPring-8 を用いたマイクロビーム X 線による小角散乱測定を行ったところ、根元付近から IF 半径が広がり始め、毛先に進むにつれて徐々に広がりが進行していることが分かった。また毛髪断面に対する顕微赤外分光測定から、α-ヘリックスに相当するシグナルが毛先に向かって減少していることも確認できた。当日は根元から毛先に向けて変化する微細構造の議論とともに、改善する方法について議論する。

1) Robbins, C.R. “Chemical and physical behavior of human hair” , 4th Ed., Springer (2006)
2) K. Joko, H. Takahashi, Y. Takeda, A. Osaki, *J Soc. Fiber. Sci. Jpn.,* **70(7)**, 152-157(2014)

© The Chemical Society of Japan

カチオンクラスター構造が DNA コンパクションに及ぼす影響

（同女大　薬）○根木 滋・羽森真美・辻 唯央

Effect of cation cluster structure on DNA compaction (*Doshisha Women's University*)

○Shigeru Negi, Mami Hamori, Io Tsuji

In this study, we synthesized peptides (Rn: n=4,5,6,7,8,16) with systematically varied chain lengths of oligoarginine, which is composed of the cationic amino acid arginine, and investigated the effect of chain length of the cation cluster on the association formation process with bovine thymus DNA (CT DNA). For R4, the surface of the particles is hardly charged up to the theoretical neutralization point, and the aggregation occurs, resulting in a large particle size of the aggregate and an irregular shape. On the other hand, for chain lengths above R6, the particles were quite small and uniform from the initial stage and changed little as the reaction proceeded. This is thought to be due to the fact that the particle surfaces are positively charged, which suppressed agglomeration. On the other hand, in R5, constant heat generation was observed at ITC up to the neutralization point, and the particle size did not change, which is similar to the characteristics of R6 and above. However, at the theoretical neutralization point, the particle size increased and the surface became uncharged, showing the same characteristics as R4. In summary, it is clear that a difference in chain length of only one arginine residue has a significant effect on DNA aggregation.

Keywords : DNA condensation, DNA compaction, Oligoarginine, Cationic cluster

本研究ではカチオン性アミノ酸であるアルギニンから構成されるオリゴアルギニンの鎖長を系統的に変化させたペプチド（R_n : n=4,5,6,7,8,16）を合成し、ウシ胸腺 DNA（CT DNA）との凝集体形成過程におけるカチオンクラスター鎖長の影響について検討した。CT DNA との相互作用について様々な物理化学的手法（等温滴定型熱量測定 : ITC，動的光散乱法 : DLS，ゼータ電位，原子間力顕微鏡 : AFM）を用いて検討した。ITC 測定により、R_4において一定の発熱が見られた後、反応は終結した。R_5，R_6，R_7では、一定発熱後、中和点付近で長鎖になるほど顕著な非連続的な発熱ピーク（maximum heat）が観察され、凝集過程において 2 段階の相転移が認められた。R_8，R_{16}も同様の傾向であったが、中和点付近でより大きな maximum heat を生じた。また ITC 測定の途中段階において形態観察を行った。DLS 測定において、R_4では反応が進むにつれ粒子径が増加した。R_5以上の鎖長では中和点までは小さく一定の粒子径を保つことが明らかとなった。R_5以降の鎖長では中和点後、粒子径はやや大きくなった。また多分散度を示す PdI 値の測定では、R_4では中和点まで増大した。R_5以上の鎖長では maximum heat までは一定に均一であったが、R_5は maximum heat 後増大した。AFM 観察では、中和点に至るまでに R_4 では不定形で大きな凝集塊が観察された。R_5以上の鎖長では maximum heat までは小さな球形粒子を形成した。R_5以外は maximum heat 時にはそれらの球形粒子同士の集合が見られたが、R_5では不定形の凝集塊が形成された。以上の結果から R_4 と R_5以上の鎖長では明らかに DNA に対する凝集過程が異なっており、僅かアルギニン 1 残基の違いであるが、DNA 凝集に大きな影響を与えていることが今回の実験から明らかとなった。

© The Chemical Society of Japan

ポリエチレングリコール修飾グリコールリグニンの抗菌性評価

（東京工科大学[1]）三上 あかね[1]、○荻窪 萌[1]、加柴 美里[2]、山下 俊[2]
Antibacterial evaluation of Polyethylene Glycol (PEG)-Modified Glycol Lignin ([1]*Department of Medical Technology, School of Healthsciences, Tokyo University of Technology*, [2]*Graduate School of Bionics, Computer and Media sciences, Tokyo University of Technology*) Akane Sakaguchi-Mikami[1], ○Megumi Ogikubo[1], Misato Kashiba[2], Takashi Yamashita[2]

Lignin, a major component of wood wall, is polyphenolic compound and its molecular structure varies depending on the plant spices source and the extraction processes. Japanese cedar derived glycol lignin (GL) which is extracted with polyethylene glycol (PEG) has less structural heterogeneity as well as high thermal stability, and its wide range of industrial application has been thus expected. The antibacterial activity of several lignin has reported. Here, we report our attempt to evaluate the antibacterial activity of PEG-modified lignin as a novel functional plastic material. Several GL-containing plastic substrates were incubated with bacteria in culture medium for 24 hours and the viable bacteria count collected form the substrate surface was measured. The viable bacteria counts from several plastic significantly decreased with increase in GL contents suggested that GL-containing plastics have anti-bacterial adhesion activity and/or activity to suppress viable bacteria count.
Keywords : Lignin, antibacterial activity, functional plastic material

植物細胞壁構成成分であるリグニンはフェノール性高分子化合物であり，由来植物種及び抽出法によって異なる分子構造を持つ．ポリエチレングリコール(PEG)を用いて抽出されたスギ由来 PEG 修飾グリコールリグニン(glycol lignin; GL)は，高い均一性と耐熱性を有し，その工業的応用が期待されている．一方，これまでに抗菌活性を有すリグニンの報告がある．そこで本研究ではスギ由来 GL について，抗菌性評価を行い機能性樹脂素材としての検討を試みた．数種類の GL 含有樹脂に細菌培養液を添加し 24 時間インキュベート後，樹脂表面から回収された生菌数を計測したところ，複数のポリマーにおいて，GL 含有量増加に伴う生菌数の著しい減少がみられた．これらの結果から GL 含有樹脂が細菌の吸着阻害あるいは生菌数抑制作用を持つことが示唆された．今後，抗菌活性機序の詳細解析を行うことで GL 含有樹脂の抗菌性樹脂素材としての応用が期待される．

© The Chemical Society of Japan

[P2-1pm] 19. Colloid and Interface Chemistry

Wed. Mar 22, 2023 1:20 PM - 2:50 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P2-1pm-01] Dependence of Growth Rate and Structural Transition of Colloidal Crystals on Supersaturation

○Kotori Tsushima[1], Hideki Nabika[2] (1. Grad. Sch. Sci. Eng., Yamagata Univ. , 2. Fac. Sci., Yamagata Univ.)

[P2-1pm-02] Development of facile synthetic method of nanocomposites composed of gold and inorganic compounds and their application

○Tetsuro Soejima[1], Reki Takahashi[1], Kai Yoneda[1], Hiromu Ueda[1] (1. Kindai University)

[P2-1pm-03] Cu-based core-shell nanocubes with enhanced catalytic activity and chemical stability

Jianhui Yang[1], ○Shinya Maenosono[1] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

[P2-1pm-04] Pigment Encapsulated Spherical Polymer Fine Particles

○Naoki Imazu[1], Itaru Asano[1] (1. Toray Industries, Inc.)

[P2-1pm-05] Investigation of conditions for fabrication of photonic balls using TiO_2 particles

○Yangnan Jiang[1], Yukikazu Takeoka[1] (1. Graduate School of Engineering, Nagoya University)

[P2-1pm-06] Preparation and refractive index sensitivity of concave gold nanocubes

○Kotaro Ohishi[1], Ryota Yamamoto[1], Clara Imura[2], Yoshiro Imura[1] (1. Tokyo University of science, 2. Ochanomizu University)

[P2-1pm-07] Preparation of supported anisotropic gold nanocrystals by using supported gold nanoparticles as seed

○Taichi Yoshimoto[1], Ryota Yamamoto[1], Clara Imura[2], Yoshiro Imura[1] (1. Tokyo University of Science, 2. Ochanomizu University)

[P2-1pm-08] Preparation and catalytic performance of small size gold nanoflower supported on cerium oxide

○Koki Kuroha[1], Motoki Maniwa[1], Clara Imura[2], Yoshiro Imura[1] (1. Tokyo University of Science, 2. Ochanomizu University)

[P2-1pm-09] Preparation and catalytic performance of Au– Pt nanoflower

○Asuka Kasuga[1], Ryota Akiyam[1], Clara Imura[2], Yoshiro Imura[1] (1. Tokyo University of Science, 2. Ochanomizu University)

[P2-1pm-10] Control of Plasmonic Properties of Gold Nanoparticle Ensembles Based on Static Charging and Discharging

Yuki Higashi[1], ○Hiroyasu Nishi[1] (1. University of Toyama)

[P2-1pm-11] Effect of electrolyte additives on the gelation properties of amidoamine derived surfactants

○Saeko Hirotani[1], Clara Imura[1] (1. Ochanomizu University)

[P2-1pm-12] Construction of redox-responsive supramolecular nanomaterials comprising NADH mimic appended amino acid derivatives

○Nayuta Suzuki[1], Shintaro Sugiura[2], Yuki Shintani[3], Masato Ikeda[1,2,3,4] (1. Faculty of Engineering, Gifu University, 2. Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu

©The Chemical Society of Japan

University, 3. United Graduate School of Drug Discovery and Medical Information Sciences, Gifu University, 4. Institute for Glyco-core Research (iGCORE), Gifu University)

[P2-1pm-13] Characterization of monolayers on the water surface of a novel partially fluorinated dimyristoylphosphatidylcholine series with a single fluorinated hydrophobic chain.

○Ai Nakagawara[1], Toshiyuki Takagi[2], Takafumi Shimoaka[3], Nobutaka Shioya[3], Takeshi Hasegawa[3], Hiroshi Takahashi[1], Hideki Amii[1], Masashi Sonoyama[1] (1. Gunma University, 2. AIST, 3. Kyoto University)

[P2-1pm-14] Effect of Substituents on Gelation in 4-Substituted 2-Oxochromen-6-yl Benzoates

○Nonoka Suzuki[1], Yui Endo[2], Yuri Hatsuda[2], Hiroshi Uemura[2], kosuke Kawabe[2], Yuki Morita[3], Hiroaki Okamoto[2] (1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institute, Yamaguchi University)

[P2-1pm-15] Thermal Properties and Microscope Observation of Ionic Liquid Gels Formed by Fluorine-Containing Phenyl Benzoates Exhibited Liquid Crystallinity

○Miku Ishikura[1], Tatsuya Tomarino[2], Kenta Matsumoto[2], Yuta Kawamoto[2], Yuki Morita[3], Hiroaki Okamoto[2] (1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institute, Yamaguchi University)

[P2-1pm-16] Thermal Properties of Ionic Liquid Gels Formed by Dimeric Benzoates Having Fluoroalkyl Group at Both Terminal Positions

○Yuki Fujita[1], Ryoichiro Yoshihara[2], Kenta Matsumoto[2], Yuki Morita[3], Hiroaki Okamoto[2] (1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institure, Yamaguchi University)

[P2-1pm-17] Contact Angle and Antibacterial Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Gemini and Trimeric Surfactants

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

[P2-1pm-18] Structural Analysis of Aggregates Formed by Amino Acid-Sugar Hybrid Surfactants by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering and Rheology

○Yumi Nagahama[1], Ayami Kobayashi[1], Hiroki Iwase[2], Yohsuke Hada[3], Shigetoyo Sawaki[3], Shiho Yada[1], Tomokazu Yoshimura[1] (1. Nara Women's Univ., 2. CROSS, 3. Technoble Co., Ltd.)

[P2-1pm-19] Surface Adsorption and Antibacterial Properties of Cationic Gemini Surfactant Containing Amino Acid as Counterion

○Junsei Yahata[1], Risa Kawai[1,2], Hideyuki Kanematsutsu[1], Shiho Yada[2], Tomokazu Yoshimura[2] (1. National Institute of Technology, Suzuka College, 2. Nara Women's University)

[P2-1pm-20] Optical properties of 3-acetyl-chlorins possessing an oligooxyethylene chain

○Tomoya Kondo[1], Aoi Kosaka[1], Tomohiro Miyatake[1] (1. Faculty of Advanced Science and

©The Chemical Society of Japan

Technology, Ryukoku Univ.)

[P2-1pm-21] Surface-Active Properties of Novel Surfactants with Phosphorylcholine group

Haruna Kiriyama[1], Katsuyuki Sasaki[2], Makoto Endo[2], Arisa Watanabe[2], Shiho Yada[1], ○ Tomokazu Yoshimura[1] （1. Nara Women's University, 2. ALBION Co.,ltd.）

[P2-1pm-22] Preparation of Multicellular Liposome Array Structures Templated by Honeycomb Porous Film

○Wakuto Kinoshita[1], Kazunari Matsumura[1], Ryota Nozaki[1], Kazuma Yamakawa[1] （1. Graduate School and Engineering, Shibaura Institute of Technology）

[P2-1pm-23] Air/liquid interfacial synthesis of porous coordination polymer nanosheet crystals composed of triphenylene derivatives: Relationship between fabrication conditions and nanosheet morphologies

○Kazuaki Tachimoto[1], Takashi Ohata[1], Kanokwan Jumtee Takeno[2], Rie Makiura[1,2] （1. Osaka Prefecture University, 2. Osaka Metropolitan University）

[P2-1pm-24] Effect of environmental factors on morphology of ultra-thin LbL films prepared by spray method

○Shota Yasuda[1], Ginga Watanabe[1], Toyoaki Hirata[1], Kenji Hisada[1] （1. University of Fukui）

[P2-1pm-25] Patterning of Ag Nanoparticles on Polystyrene Thin Films by Colloidal Lithography

○Toshiya Ezawa[1], Ke-Hsuan Wang[1], Takeshi Kawai[1] （1. Tokyo University of Science）

[P2-1pm-26] Adsorbent for recovery of dilute per- and polyfluoroalkyl substances in liquids

○Hatsuho Usuda[1], Yoshie Mishima[1], Kimitaka Minami[1], Tohru Kawamoto[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)）

[P2-1pm-27] Morphological characterizations of TiO_2 thin films prepared using mixed Langmuir monolayers of long-chain alkylamine and fluorotelomer alcohol

○Masashi Takahashi[1], Saki Inagaki[1], Akitoshi Usui[1] （1. Tokyo City University）

[P2-1pm-28] Amyloid fibril formation of human insulin on fluorocarbon polymer membranes

○Risa Kimura[1], Satoru Goto[1], Ryotaro Koga[1] （1. Tokyo University of Science）

©The Chemical Society of Japan

コロイド結晶の成長速度と構造遷移の過飽和度依存性

（山形大院理工[1]・山形大理[2]）○對馬琴梨[1]・並河英紀[2]
Dependence of Growth Rate and Structural Transition of Colloidal Crystal on Supersaturation
([1]*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*, [2]*Faculty of Science, Yamagata University*) ○Kotori Tsushima[1], Hideki Nabika[2]

Colloidal crystals (CC) composed of particles with an appropriate size show structural color. It has been reported that the crystal structure of CC is dependent on particle concentration, while the mechanism has not yet been clarified. On the other hand, similar behavior was also observed for ammonium chloride, where the degree of supersaturation governed the crystal structure through entropy production rate. Its similarity may allow us to discuss the dependence of CC on the degree of supersaturation. In this study, to elucidate the mechanism to determine the crystal structure of CC, the dependence of CC growth rate and structural transition on supersaturation was investigated from reflectance spectra. Polystyrene colloidal dispersions of 140 nm particle size were deionized for 8 days, which was then diluted with ultrapure water for *in-situ* reflectance spectra. The peak wavelength shifted from the longer to shorter wavelengths at particle volume fraction φ = 0.0288 ~ 0.0365. On the other hand, only at the highest concentration of φ = 0.0384, the peak wavelength shifted from the shorter to longer. The above transition in the wavelength shift during crystallization suggests the important role of the degree of supersaturation on the selection-rule for crystal structure of CC.
Keywords : colloidal crystal, Supersaturation, self-assembly

オパールの様な構造色を呈するコロイド結晶 (CC) の結晶構造には粒子濃度依存的な選択律がある[1]が、その機構は未解明である。一方、塩化アンモニウムの結晶にも過飽和度依存的な選択律が確認されており[2]、エントロピー生成速度の観点より機構解明されている。本研究では、両者の類似性から CC の結晶構造の選択律を検証することを目的に、CC の成長速度と構造転移の過飽和度依存性を反射スペクトル測定から検証する。8 日間脱イオン化した粒径 140 nm のポリスチレンコロイド分散液を超純水で所定濃度へ希釈し、核分散溶液の反射スペクトルの in-situ 測定を行った。結晶成長に伴う反射スペクトルのピーク波長は、ϕ =0.0288～0.0346 の時には長波長側から短波長側へシフトした一方、最も高濃度の ϕ = 0.0384 の時には短波長側から長波長側へとシフトし、結晶成長時の構造変化において濃度依存的な転移現象が確認された。本現象は、CC の結晶形成における選択律が過飽和度依存的に制御されている可能性を示唆するものである。

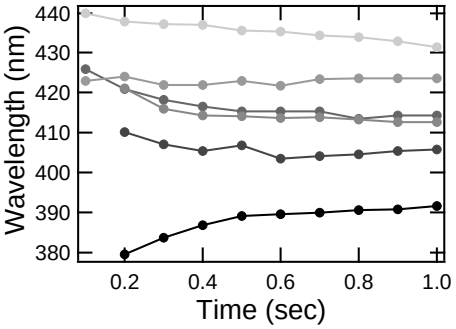


図. 結晶化開始直後のピーク波長の経時変化. 濃淡の薄い方から濃い方へ ϕ = 0.0288, 0.0307, 0.0326, 0.0346, 0.0365, 0.0384.

1) Chiho. K. et al., *Int. J. Microgravity Sci.*, **32** (2) 320205 (2015).
2) S. K. Chan et al., *J. Cryst. Growth* **32**, 303-315 (1976).

© The Chemical Society of Japan

金と異種の無機化合物で構成されるナノ複合材料の簡便合成法の開発

（近畿大理工[1]・近畿大院総理工[2]）○副島 哲朗[1]・高橋 怜希[2]・米田 佳斐[2]・上田 啓夢[2]

Development of simple synthetic method of nanocomposites composed of gold and inorganic compounds ([1] *Faculty of Science and Engineering, Kindai University*, [2] *Graduate School of Science and Engineering Research, Kindai University*) ○Tetsuro Soejima,[1] Reki Takahashi,[2] Kai Yoneda,[2] Hiromu Ueda[2]

In this study, we investigated the development of facile aqueous-phase synthetic methods for composite nanomaterials of gold nanoparticles, a representative plasmonic material, and inorganic compounds. Nanocomposites consisting of Au and transition metal (Mn and Co) compounds were obtained after mixing gold hydroxide ions and transition metal ions in basic aqueous solutions containing polyvinylpyrrolidone (PVP) (Fig. 1(a-c)). Photoirradiation of an aqueous precursor solution containing Au^{3+}, Ag^{+}, Br^{-}, and PVP forms snowman-type nanoparticles (NPs) composed of Au and AgBr (Fig. 1(d)). A characteristic light absorption profile emerges due to the interface formed between Au and AgBr, which is demonstrated by finite-difference time-domain simulation.

Keywords : Gold; Nanocrystal; Composite; Structure Control

金ナノ結晶はナノテクノロジーの基幹材料として活発に研究されてきたが，金ナノ結晶とその他の化合物からなる精密構造制御合成については未だ挑戦的な分野といえる。そこで本研究では，代表的なプラズモニクス材料である金ナノ粒子と異種の無機化合物との複合ナノ材料の簡便水相合成法の開発について検討した。

水溶性高分子の共存下，塩基性水溶液中において，水酸化金酸イオンと遷移金属イオン（マンガンとコバルト）を混合したところ，金イオンの還元と遷移金属化合物の析出が同時に進行し，金ナノ結晶の大部分が遷移金属化合物によって内包された複合ナノ粒子が得られた（Fig. 1(a-c)）。一方，金イオン，PVP，銀イオン，臭化物イオンを含む水溶液に光照射を行うと，金ナノ粒子の生成ののち，特定の結晶面に臭化銀が成長して，スノーマン形の金－臭化銀ナノ粒子が得られた（Fig. 1(d)）。[1] 興味深いことに，金－臭化銀ナノ粒子は接合界面での明確な電場の存在が見られ，これは有限差分時間領域法（FDTD）による計算結果とも一致した。

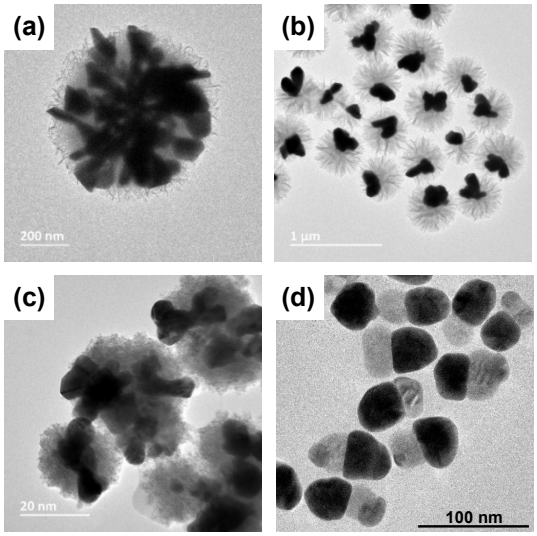


Fig. 1 Synthesized composites consisting of Au and MnO_x (a-b), CoO_x (c), and AgBr (d)

1) R. Takahashi et al., *ChemNanoMat* **2020**, *6*, 1485-1495 (Front cover).

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and characterization of Cu nanocubes coated with SiO_2 shell

(*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology*)
○Jianhui Yang, Ayumi Sakai, Mari Takahashi, Shinya Maenosono

How to efficiently utilize CO_2 as a raw material for the sustainable production of fuels and chemicals is one of the most important challenges to chemical and materials scientists.[1] Carbon dioxide electrolysis process represents a promising path towards this aim. However, the CO_2 molecule is the thermodynamic stability. The efficient electrocatalysts for CO_2 activation are required to minimize the energy barriers. Cu is one of the most widely studied material for the electrochemically reduce CO_2 due to its high efficiency and selectivity.[2] However, its poor chemical stability severely restricts its application. Therefore, one of the major challenges is to stabilize Cu nanostructures that can electrochemically reduce CO_2 with high efficiency and selectivity.

Cu nanocubes (NCs) enclosed by {100} facets were more catalytically active relative to dodecahedral or octahedral counterparts covered by {111} or {110} facets for the CO_2 reduction reaction. Cu-based core-shell nanostructures, such as Cu NCs@SiO_2 core-shell nanoparticles (NPs), were fabricated to overcome easy oxidation and fast deactivation of Cu catalysts.[3] Cu NCs-based core-shell NPs are expected with enhanced catalytic activity and chemical stability and as promising catalysts for the recycling of carbon dioxide into carbon-containing fuels in sustainable energy research.

Herein, we synthesized Cu NCs@SiO_2 core-shell NPs by encapsulating Cu NCs in SiO_2 by using a sol-gel process in a water/oil microemulsion. The NPs were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and UV-vis absorption spectroscopy. Cu NCs@SiO_2 core-shell NPs are expected to find applications in electrochemical CO_2 reduction.

(1) J. Huang, R. Buonsanti, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 13.
(2) A. Loiudice, P. Lobaccaro, E. A. Kamali, T. Thao, B. H. Huang, J. W. Ager, R. Buonsanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5789.
(3) C. C. Crane, F. Wang, J. Li, J. Tao, Y. Zhu, J. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 5684.

© The Chemical Society of Japan

顔料内包ポリマー球形微粒子の創出

（東レ株式会社[1]）○今津 直樹[1]・浅野 到[1]
Pigment Encapsulated Spherical Polymer Fine Particles ([1]*Toray Industries, Inc.*) ○Naoki Imazu,[1] Itaru Asano,[1]

This study demonstrates encapsulation of pigments in polymer particles prepared by oil-in-oil (O/O) emulsion casting in a ternary system composed of two different polymers and an organic solvent. Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) was used as a polymer matrix for pigment encapsulation, while polyvinyl alcohol (PVA) and N-methyl pyrrolidone (NMP) were used as a phase separation polymer and solvent, respectively.
Keywords : Oil-in-oil emulsion; Pigment encapsulation; Polymer particle; Surface free energy

顔料は着色用の不溶性の粉末であり、塗料、化粧品、樹脂等の分野で用いられている。また顔料は pH 変化や UV 光などでその色調が変化することが知られており、機能安定化のため高分子による顔料被覆・内包化技術が長年開発されている。一方で顔料は汎用の有機溶媒に溶解及び分散しにくいため、一般的な O/W エマルションを利用した方法によって、高分子などのマトリックスに内包化させるのは困難であった。

本課題を解決するため、高分子溶液の相分離による O/O エマルションを用いた高分子微粒子製造法[1)]を応用し、有機顔料を選択的に内包した ABS 球形粒子の創出に成功した[2)]。有機顔料種による内包選択性について、有機顔料・目的樹脂・相分離樹脂の表面自由エネルギー差を解析し、目的の樹脂に有機顔料を内包する基礎的な指針を得た。また、無機顔料を内包した ABS 樹脂創出の検討についても報告する[3)]。

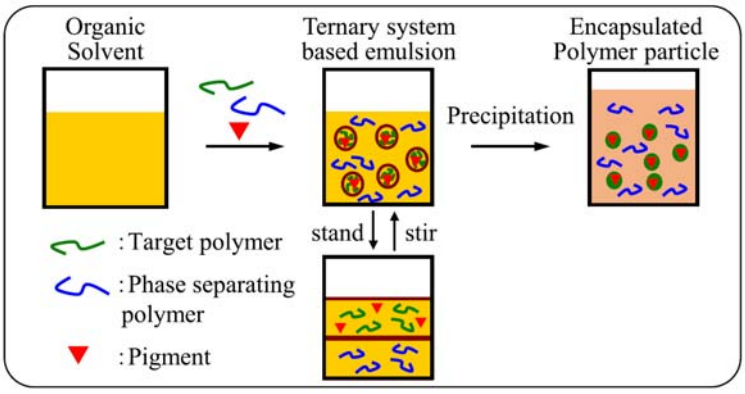


Fig.1 Concept of spherical polymer particles preparation and encapsulation of pigment particles in polymer particles by using Ternary system-based emulsion casting

1) H. Takezaki, I. Asano, Y. Echigo, H. Kamiya, Y. Okada, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 1067.
2) H. Takezaki, Y. Echigo, T. Nakamura, Y. Sato, A. Miyazaki, H. Kamiya, *J. Soc. Powder Technol., Japan.* **2022**, *59*, 72.
3) 岩田寛和、今津直樹、竹崎宏、JP2020-172592A

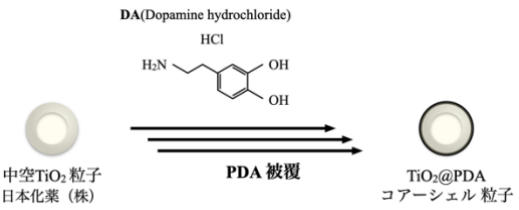
© The Chemical Society of Japan

TiO_2粒子を用いたフォトニックボールの作製条件の検討

（名大院工）姜　楊楠[1]・○竹岡　敬和(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*,)
Yangnan Jiang,[1] ○Yukikazu Takeoka

Polydopamine (PDA), a hydrophilic black dye, was modified on the surface of TiO_2 particles which have hydrophobic surface and high refractive index[1)]. We found that the TiO_2 particles were more dispersible in water when coated with PDA. The dispersibility was further increased under alkaline aqueous conditions due to dissociation of the hydroxyl groups of PDA. The TiO_2 particles coated with PDA were then used to investigate the conditions for fabrication of photonic balls by suspension method[2)]. As a result, photonic balls as colloidal amorphous aggregates exhibiting structure color were obtained. Furthermore, we found that the reflectivity and particle arrangement of the photonic balls varied with the thickness of the PDA shells modified on the TiO_2 particle surface.
Keywords : Photonic balls; Structure color; Titanium dioxide particles

疎水性で高屈折率のTiO_2粒子表面に、親水性の黒色色素であるポリドーパミン（PDA）を修飾した[1)]。PDA を被覆するとTiO_2粒子は水により高い分散性を示したことがわかった。また PDA の水酸基の加水分解によって、アルカリ性のもとでさらに分散性が向上することがわかった。懸濁法によって[2)]、この PDA を被覆した酸化チタン粒子から、構造色を示すコロイドアモルファス構造のフォトニックボールを作製した。TiO_2粒子表面に修飾した PDA シェルの厚みによって、フォトニックボールの粒子配列及び反射率が変化することを明らかにした。



1) M. Kohri, Y. Nannichi, T. Taniguchi, K. Kishikawa, Biomimetic non-iridescent structural color materials from polydopamine black particles that mimic melanin granules. *J. Mater. Chem.* **2015**, *3 (4)*, 720-724.
2) M. Sakai, H. Kim, Y. Arai, T. Teratani, Y. Kawai, Y. Kuwahara, K. Abe, Y. Kuwana, K. Ikeda, K. Yamada, Y. Takeoka, Monodisperse Silica Nanoparticle–Carbon Black Composite Microspheres as Photonic Pigments. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3 (7)*, 7047-7056.

© The Chemical Society of Japan

表面凹型金ナノキューブの調製と屈折率感度

（東京理科大学[1]・お茶の水女子大学[2]）○大石 耕太郎[1]・山本 涼太[1]・伊村 くらら[2]・伊村 芳郎[1]

Preparation and reflective index sensitivity of concave gold nanocubes

([1]*Tokyo University of Science*, [2]*Ochanomizu University*) ○Kotaro Ohishi,[1] Ryota Yamamoto,[1] Clara Imura,[2] Yoshiro Imura[1]

The optical properties of Au nanocrystals depend on their size, shape, and reflective index of solvent. Recently, reflective index sensitivity attract much attention, because the sensitivity of anisotropic Au nanocrystals is higher than that of spherical Au nanoparticles. Previously, we reported preparation and catalytic performance of Au nanocubes with various size. In this study, we prepared Au nanocubes and concave Au nanocubes, and examined its reflective index sensitivity. Au nanocubes were obtained by adding ascorbic acid as reducing agent to cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) aqueous solution containing $HAuCl_4$ and NaBr. Concave Au nanocubes were prepared by adding ascorbic acid to a CTAC aqueous solution containing $HAuCl_4$, HCl, and $AgNO_3$. The reflective index sensitivity of concave Au nanocubes was higher than that of Au nanocubes.

Keywords : Gold; Nanocube; Nanocrystal; Reflective index sensitivity

金ナノ結晶は、周囲の屈折率により局在表面プラズモン共鳴による光吸収波長が変化する。この光吸収の変化量、つまり屈折率感度は、金ナノ結晶のサイズと形状の影響を受ける。これまでに、我々は様々なサイズの金ナノキューブを合成し、アルコール酸化反応に対する触媒特性について報告してきた。本研究では、金ナノキューブおよび表面凹型金ナノキューブを調製し、屈折率感度の評価を行った。

金ナノキューブの調製は、保護剤であるセチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTAC)水溶液に塩化金酸と臭化ナトリウムを加えた後、アスコルビン酸を用いて還元することで行った。表面凹型金ナノキューブは CTAC 水溶液に塩化金酸と塩酸、硝酸銀を加えた後、アスコルビン酸を用いて還元することで得た。TEM 観察より、金ナノキューブおよび表面凹型金ナノキューブを形成していることが示された。屈折率感度は、様々な構成比の水とグリセリンの溶液中に金ナノ結晶を分散させた後に、紫外可視吸収スペクトル測定より評価した。さらに、溶媒屈折率に対する光吸収変化量をプロットし、近似直線の傾きから、屈折率感度を算出した。その結果、表面凹型金ナノキューブは、金ナノキューブよりも高い屈折率感度を示した。

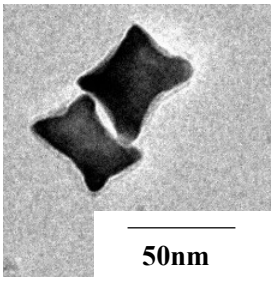


Fig.1 TEM image of concave Au nanocrystals.

© The Chemical Society of Japan

担持金ナノ粒子をシードとした担持異方形態金ナノ結晶の調製

（東京理科大学[1]・お茶の水女子大学[2]）○吉本 太一[1]・山本 涼太[1]・伊村 くらら[2]・伊村 芳郎[1]

Preparation of supported anisotropic gold nanocrystals by using supported gold nanoparticles as seed ([1]*Tokyo University of Science*, [2]*Ochanomizu University*) ○Taichi Yoshimoto[1], Ryota Yamamoto[1], Clara Imura[2], Yoshiro Imura[1]

The catalytic properties of Au nanocrystals vary greatly depending on the shape and support. Anisotropic nanocrystals are easily obtained by seed growth method using unsupported nanoparticles. By using supported nanoparticles as seed, it is expected to improve the catalytic activity due to increase Au/support interface. Therefore, in this study, we prepared supported anisotropic Au nanocrystals by using supported Au nanoparticles as seed. The supported Au nanoparticles as seeds were prepared by reducing Au ions adsorbed on Al_2O_3 in toluene. The supported Au nanoflowers were obtained by adding supported Au nanoparticles and $HAuCl_4$ solution to HEPES solution (Fig. 1).

Keywords : Anisotropic nanocrystal; Gold; Seed growth method; Support

金ナノ結晶の触媒特性は、形状やサイズ、担体により大きく変化する。担体による触媒活性能の向上効果を引き出すためには、担体との接合部を増大させる必要がある。ナノワイヤーやナノロッドなどの異方形態ナノ結晶は、非担持のシード粒子を用いたシード成長法により簡便に得ることができる。ここで、担持ナノ粒子をシードとして用いることで、担体との接合部の増大が期待できる。そこで本研究では、担持ナノ粒子をシードとして用いたシード成長法を行い、担体との接合部の大きい担持異方形態ナノ結晶の調製に取り組んだ。

シードとして用いる担持金ナノ粒子は、塩化金酸を吸着したアルミナにトルエンを加えた後に、水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元することで得た。この担持金ナノ粒子に HEPES と塩化金酸を添加し成長反応を行った。ここで HEPES は、形態制御剤および還元剤の役割を果たしている。HEPES の添加量を一定とし、濃度を変化させたところ、20 mM では表面に凹凸を持たないナノ結晶であったが(Fig. 1a)、200 mM にすることでナノフラワーを形成することがわかった(Fig. 1b)。さらに、TEM 像は担体との接合部が大きいことも示した(Fig. 1b)。

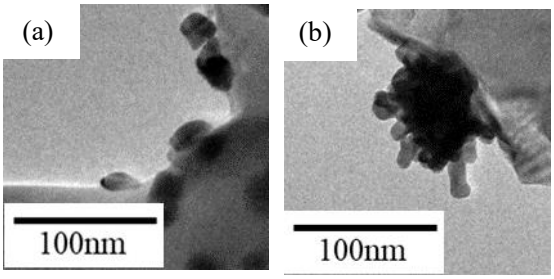


Fig. 1 TEM image of supported Au nanocrystals prepared by (a) 20 mM and (b) 200 mM HEPES aq.

© The Chemical Society of Japan

酸化セリウムとの複合化による小型金ナノフラワーの触媒活性向上

（東京理科大学[1]・お茶の水女子大学[2]）○黒羽　幸樹[1]・馬庭 基樹[1]・伊村 くらら[2]・伊村　芳郎[1]

Preparation and catalytic performance of small size gold nanoflower supported on cerium oxide

([1]*Tokyo University of Science*, [2]*Ochanomizu University*) ○Koki Kuroha,[1] Motoki Maniwa,[1] Clara Imura,[2] Yoshiro Imura[2]

The catalytic properties of Au nanocrystals depend on size, shape, and support. CeO_2 is known to improve the catalytic activity for alcohol oxidation. Previously, we reported preparation and high catalytic performance of Al_2O_3-supported Au nanoflowers with average size of 75 nm. In this study, we prepared small size Au nanoflowers supported on CeO_2 for improvement of catalytic performance. Au nanoflowers were prepared by adding $HAuCl_4$ aqueous solution to HEPES aqueous solution. To prepare supported Au nanoflowers, we added Al_2O_3 or CeO_2 to Au nanoflower dispersion and stirred them. The catalytic performance was evaluated by the oxidation of 1-phenylethyl alcohol. The catalytic activity of CeO_2-supported Au nanoflowers was higher than that Al_2O_3-Au nanoflowers.

Keywords : Gold; Nanoflower; Nanocrystal; Support; Catalyst

金ナノ結晶の触媒特性は、サイズや形態、担体により大きく異なる。これまでに、アルコール酸化反応に対して、アルミナ上に担持した金ナノフラワー（平均サイズ 75 nm）は同サイズの球状金ナノ粒子よりも高い触媒活性を示すことを報告した。さらに、金ナノフラワーを小型化することで触媒活性能が大きく向上することも明らかとした。酸化セリウム担体は、アルミナよりも触媒活性能の向上効果が優れているので、担体を酸化セリウムにすることで、更なる触媒活性の向上が期待できる。そこで本研究では、酸化セリウムに担持した小型金ナノフラワー触媒の調製に取り組んだ。

小型金ナノフラワーは、HEPES 水溶液に塩化金酸水溶液を加えて調製した。ここで、HEPES は保護剤および還元剤の役割を果たしている。TEM 観察の結果、平均サイズ 28 nm の小型金ナノフラワーが合成されていることがわかった。小型金ナノフラワー分散溶液に、担体としてアルミナあるいは酸化セリウムを加えた後に攪拌を行い、担持小型金ナノフラワーを調製した。さらに、担持小型金ナノフラワーを水で繰り返し洗浄し HEPES の除去を行った。洗浄後の担持金ナノフラワーの TEM 観察を行ったところ、フラワー形態およびサイズに変化は見られなかった(Fig.1)。触媒特性は、1-フェニルエチルアルコールからアセトフェノンを生成する酸化反応により評価した。その結果、酸化セリウムに担持した小型金ナノフラワーの方がアルミナよりも高い触媒活性を示すことがわかった。

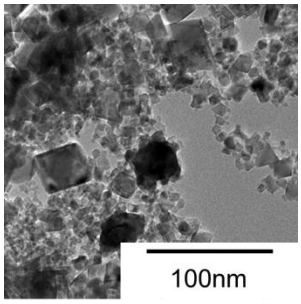


Fig.1 TEM image of Au nanoflower supported on CeO_2.

© The Chemical Society of Japan

担持金–白金ナノフラワーの調製と触媒特性

(東京理科大学[1]・お茶の水女子大学[2])○春日 あすか[1]・秋山 諒太[1]・伊村 くらら[2]・伊村 芳郎[1]

Preparation and catalytic performance of Au–Pt nanoflowers ([1]Tokyo University of Science, [2]Ochanomizu University) ○Asuka Kasuga,[1] Ryota Akiyama,[1] Clara Imura,[2] Yoshiro Imura[1]

Shape-controlled nanocrystals such as nanoflowers are attractive as catalysts with high catalytic activity. Furthermore, bimetallic nanocrystals composed of two distinct metal elements show novel catalytic properties. Previously, we reported preparation and high catalytic activity of Au nanoflowers. In this study, to improve the catalytic activity, we prepared supported Au–Pt nanoflowers and examined its catalytic performances.

Au and Au–Pt nanoflowers were obtained by reducing the metal ions in ascorbic and melamine solution. Supported nanoflowers were prepared by adding Al_2O_3 as support to nanoflower dispersion. The catalytic property was examined for oxidation of 1-phenyethyl alcohol to acetophenone. The supported Au–Pt nanoflowers were high catalytic activity compared with supported Au nanoflowers.

Keywords : Gold; Platinum; Nanoflower; Nanocrystal; Catalyst

ナノフラワーのような異方形態ナノ結晶は、高い触媒活性を示すため大きな注目を集めている。さらに、二種類の金属からなるナノ結晶は新たな触媒機能の発現が可能である。これまでに、平均サイズ 75 nm の担持金ナノフラワーがアルコール酸化反応に対して高い触媒活性を持つことを報告した。本研究では、アルミナ担持金－白金ナノフラワーを調製し、その触媒特性について検討した。

金および金－白金ナノフラワーの調製は、保護剤であるメラミン水溶液に塩化金酸とヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物を加えた後、アスコルビン酸で還元することで行った(Fig. 1a)。TEM 観察を行ったところ、ナノフラワーの平均サイズは 75 nm であった。さらに、メラミン除去後の凝集融合を抑制するためアルミナ上に担持した後に、繰り返し水で洗浄を行った。TEM 像から、洗浄後もナノフラワー形態を維持していることが示された(Fig. 1b)。これらの触媒特性を 1-フェニルエチルアルコールからアセトフェノンを生成する酸化反応を用いて調べた。その結果、アルミナ担持金－白金ナノフラワーは、担持金ナノフラワーよりも高い触媒活性を示すことがわかった。

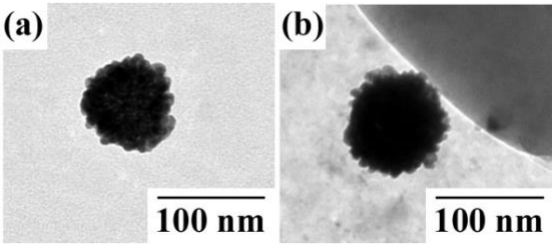


Fig. 1 TEM image of (a) unsupported and (b) Al_2O_3-supported Au_{95}–Pt_5 nanoflower.

© The Chemical Society of Japan

静電的充放電に基づく金ナノ粒子集合体のプラズモン共鳴特性制御

（富山大理）東 優希・○西 弘泰
Control of Plasmonic Properties of Gold Nanoparticle Ensembles Based on Static Charging and Discharging (*School of Science, University of Toyama*) Yuki Higashi, ○Hiroyasu Nishi

Localized surface plasmon resonance (LSPR) wavelength of metal nanoparticles is dependent on free electron density and can be tuned on the basis of static charging and discharging. However, the sensitivity to applied potential is only ~10 nm V^{-1} for spherical Au nanoparticles with 13 nm diameter. In this study, the sensitivity was enhanced by using Au nanoparticle ensembles in which the particles are close to each other. The sensitivity of LSPR peak assignable to the ensembles was ~3 times higher than that for the individual particles
Keywords : Au Nanoparticle; Plasmon Resonance; Static Charging; Static Discharging

金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴（LSPR）波長は、ナノ粒子のサイズや形状、粒子間距離などに依存することが知られているが、静電的充放電に基づく自由電子密度の制御によっても変調することができる[1]。静電的充放電では高速かつ可逆的にナノ粒子の吸収特性を制御できるが、例えば粒径 13 nm の球状金ナノ粒子の場合、電位に対する LSPR 波長のシフト量（電位感度）は 10 nm V^{-1} 低度であり、その応用は限られている[2]。本研究では、金ナノ粒子同士が近接した集合体を用いることで、実質的な比表面積を増やし、粒子のサイズや形状を変化させることなく電位感度を向上させることを目指した。

クエン酸還元法により調整した粒径約 13 nm の金ナノ粒子を酸化インジウムスズ電極上に様々な密度で担持し、硝酸カリウムを含む水溶液中で電位感度を評価した。図 1 に、粒子同士が比較的近接しているサンプルの消光スペクトルと電位応答を示す。粒子同士が近接した集合体が形成されることで、長波長側に粒子間相互作用に基づく LSPR ピークが表れていることがわかる。より正側の電位を印加すると、自由電子密度の低下により LSPR ピークが長波長側にシフトするが、そのシフト量は単一のナノ粒子由来のピーク（~10 nm V^{-1}）に比べて、集合体由来のピーク（~32 nm V^{-1}）の方が大きかった。発表では、より集合状態が制御されたサンプルの電位応答について報告する。

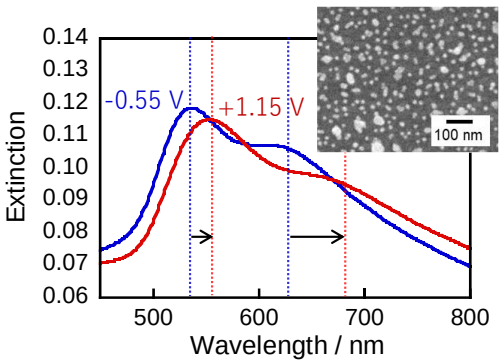


Figure 1. Extinction spectra of Au nanoparticle ensembles at −0.55 and +1.15 V. Inset shows scanning electron microscope image of the sample surface.

1) T. Ung, M. Giersig, D. Dunstan, P. Mulvaney, *Langmuir* **1997**, *13*, 1773.
2) H. Nishi, S. Hiroya, T. Tatsuma, *ACS Nano* **2015**, *9*, 6214.

© The Chemical Society of Japan

アミドアミン型界面活性剤のゲル形成におよぼす無機塩添加の効果

（お茶大院人間文化創成）○廣谷 紗瑛子・伊村 くらら
Effect of electrolyte additives on the gelation properties of amidoamine derived surfactants
(*Graduate School of Science, Ochanomizu University*) ○Saeko Hirotani, Clara Imura

Low molecular weight gelators (LMWGs) attract a great deal of interest in material fields because of their stimuli-responsive function. Since the assemblies of surfactants are strongly affected by the electrolytes, it is expected the electrolyte additives change the gelation properties. In this research, focused on an amidoamine derivative C18AOH as a hydrogelator, we investigated the effect of electrolytes on the gelation of C18AOH. XRD measurements showed C18AOH gel had a lamellar structure and that $CaCl_2$ and $MgCl_2$ narrowed the lamellar spacing. FT-IR spectra revealed that intermolecular hydrogen bondings of C18AOH were weakened by the addition of $CaCl_2$ and $MgCl_2$. Finally, it was found that the hydrated cations with large radii such as Ca^{2+} and Mg^{2+} affected the gel-sol transition temperature and fiber structure in the C18AOH hydrogel due to the interaction of the hydrated cation with the hydrophilic parts of C18AOH.

Keywords： low molecular weight gelator, surfactant, electrolyte, hydrogen bonding, hydrogel

外部刺激への応答といった多様な機能を示す低分子ゲルは材料分野で大きな注目を集めている。このうち界面活性剤由来の低分子ゲルは、疎水性相互作用、親水基間の静電相互作用や水和の影響を強く受ける。特に、無機塩存在下では親水基の水素結合に影響がおよぶ[1]ため、ゲル性状の変化が期待される。そこで本研究では、ヒドロゲル化剤として報告されているアミドアミン型界面活性剤C18AOH (Fig. 1)に着目し、無機塩添加がゲル形成におよぼす影響を検討した。

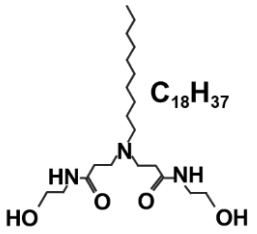


Fig. 1 C18AOH の分子構造.

C18AOH は 0.6 wt%以上でゲル化し、ゾル―ゲル転移温度は塩添加なしの場合は約45℃であった。XRD 測定から、ゲルはラメラ構造を有し、その面間隔は塩添加の影響を受けることが示された。塩添加なしでの面間隔は 3.38 nm であったが、塩化物を添加すると水和イオン半径の大きい $CaCl_2$、$MgCl_2$ の系でラメラ面間隔が減少した (Fig. 2)。FT-IR スペクトルにおける Amide I バンドより $CaCl_2$、$MgCl_2$ の添加で C18AOH アミド基間の水素結合が弱められることも示唆された。無機塩添加によるこれらの差異は、ゲル中のファイバー形状変化にも現れた。これらの結果より、水和を促進するカチオンは親水基の水素結合の緩和をもたらし、ゲルの諸物性の制御につながることがわかった。

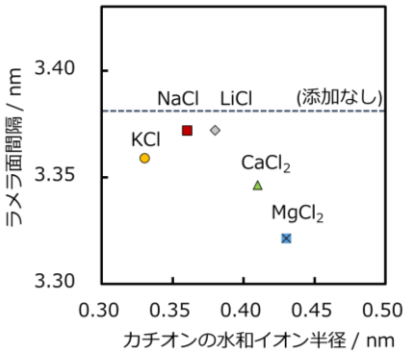


Fig. 2 塩化物添加による C18AOH ゲルのラメラ面間隔変化.

[1] Morita, C. *et al. Langmuir* 29, 5450–5456 (**2013**) .

© The Chemical Society of Japan

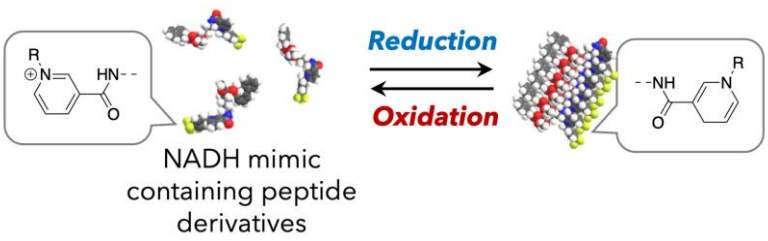
NADH ミミック修飾アミノ酸誘導体からなるレドックス応答性超分子ナノ構造体の創製

（岐阜大工[1]・岐阜大院自然科学[2]・岐阜大院連合創薬[3]・岐阜大 iGCORE[4]）○鈴木 那悠太[1]・杉浦 進太郎[2]・新谷 勇喜[3]・池田 将[1,2,3,4]
Construction of redox-responsive supramolecular nanomaterials comprising NADH mimic appended amino acid derivatives ([1]*Faculty of Engineering, Gifu University*, [2]*Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University*, [3]*United Graduate School of Drug Discovery and Medical Information Sciences, Gifu University*, [4]*Institute for Glyco-core Research (iGCORE), Gifu University*) ○Nayuta Suzuki,[1] Shintaro Sugiura,[2] Yuki Shintani,[3] Masato Ikeda[1, 2, 3, 4]

Supramolecular nanostructures are constructed from self-assembling molecules through non-covalent interactions such as hydrogen bonding and π-π stacking and thereby exhibit reversible assembly/disassembly. Especially, the supramolecular nanostructures capable of showing responsiveness toward change in biological environment including redox conditions have gained growing attention as a promising supramolecular tool for targeted drug delivery. In this study, we newly developed novel supramolecular nanostructures comprising self-assembling amino acid derivatives bearing a nicotinamide (NADH mimic) moiety to install bio-related redox stimuli responsive functions.
Keywords : Supramolecular nanostructures; Redox-responsiveness; NADH mimic

超分子ナノ構造体は、自己集合性分子が非共有結合性相互作用によって集合することで構築される構造体であり、可逆的に集合・解離する。とりわけ生体内の環境変化に応答する超分子ナノ構造体は、標的部位へ薬剤を送達する超分子ツールとして注目を集めている。特にがんや脳梗塞といった疾患部位では生体内の酸化還元状態に変化が生じることから、低酸素環境下における還元反応[1)]や活性酸素種を刺激として応答する自己集合性分子の分子設計・構築に関する研究が進められている。

本研究では、ニコチンアミド誘導体(NADH ミミック)を有する自己集合性アミノ酸誘導体を設計・合成し、レドックス刺激に応答して分子集合能が変化する新規超分子ナノ構造体の創製を目指した。



1) S. L. Higashi, Y. Shintani and M. Ikeda, *Chem. Eur. J.,* (Concept) **2022**, 28, e202201103.

© The Chemical Society of Japan

1 本の疎水鎖末端をフッ素化した新規 Hybrid 脂質シリーズの水面上単分子膜の特性評価

(群馬大院理工[1]・産総研[2]・京大化研[3]・群馬大未来先端[4]・群馬大食健康セ[5])
○中川原 亜依[1]・高木 俊之[2]・下赤 卓史[3]・塩谷 暢貴[3]・長谷川 健・高橋 浩[1]・網井 秀樹[1,4]・園山 正史[1,4,5]

Characterization of Monolayers on the Water Surface of a Novel Partially Fluorinated Dimyristoylphosphatidylcholine Series with a Single Fluorinated Hydrophobic Chain

([1]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*, [2]*AIST,* [3]*ICR, Kyoto University,* [4]*GIAR, Gunma University,* [5]*GUCFW, Gunma University*)
○ Ai Nakagawara,[1] Toshiyuki Takagi,[2] Takafumi Shimoaka,[3] Nobutaka Shioya,[3] Takeshi Hasegawa,[3] Hiroshi Takahashi, [1] Hideki Amii,[1,4] Masashi Sonoyama[1,4,5]

We have previously developed partially fluorinated phosphatidylcholines (Fn-DMPCs), in which the alkyl groups at the ends of two hydrophobic chains of dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) are replaced by R_f groups. We found that Fn-DMPCs exhibit membrane properties that significantly depend on the R_f chain length. In this study, we synthesized F4-Hybrid and F8-Hybrid, in which only one of the hydrophobic chains of DMPC was partially fluorinated (Figure). We report on molecular properties of the Fn-Hybrid monolayers on the water surface.

Keywords : Phospholipid; Perfluoroalkyl group; Monolayer; Interface

膜タンパク質の研究において膜脂質の選択は極めて重要である。私達はこれまでに dimyristoylphosphatidylcholine(DMPC)の 2 本の疎水鎖末端を部分フッ素化したリン脂質(Fn-DMPCs)が R_f 鎖長依存的な膜物性を示し，膜タンパク質の再構成材料として有用なことを明らかにしてきた[1)]。本研究では，DMPC の一方の疎水鎖末端を部分フッ素化した F4-Hybrid および F8-Hybrid(下図)を合成し，その膜物性・構造の解析を目的とした。π−A 測定から，F4-Hybrid は F4-DMPC より低面積側で気体膜が現れた。これは，R_f 基とアルキル基の異なる占有面積が原因と考えられる。さらに，IR スペクトルの比較から，F4-Hybrid は F4-DMPC より LB 膜におけるパッキングが密なことが示唆された。また, 同様の手法で実験をした F8-Hybrid の結果も報告する予定である。

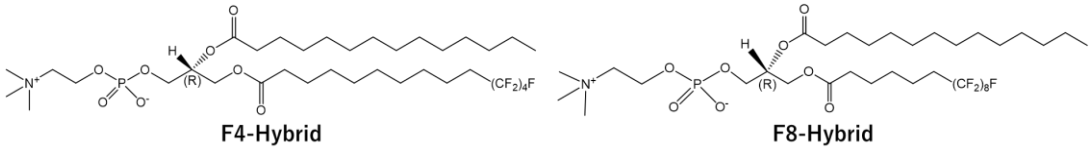


Figure. Chemical structures of F4-Hybrid and F8-Hybrid

1) Yoshino *et al*., *Chem. Lett.*, **41**, 1495 (2012);Yoshino *et al*., *J. Phys. Chem. B*, **117**, 5422 (2013); Takahashi *et al*., *Chem. Phys. Lett.*, **559**, 107 (2013); Morita *et al*., *Chem. Lett.*, **48**, 1105 (2019); Takahashi *et al*., *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.*, **1861**, 631 (2019); Hashimoto *et al*., *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.*, **1863**, 183686 (2021).

© The Chemical Society of Japan

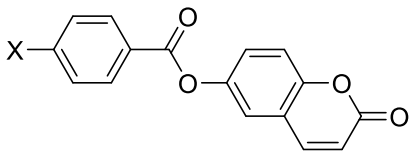
Effect of Substituents on Gelation in 4-Substituted 2-Oxochromen-6-yl Benzoates

(*[1]Faculty of Engineering, Yamaguchi University*, *[2]Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*, *[3]Advanced Technology Institute, Yamaguchi University*)
○Nonoka Suzuki,[1] Yui Endo,[2] Yuri Hatsuda,[2] Hiroshi Uemura,[2] Kosuke Kawabe,[2] Yuki Morita,[3] Hiroaki Okamoto[2]

Keywords: Coumarin Skeleton; Low Molecular Weight Gelators; Liquid Crystal; Benzoates; Synthesis

In our previous works, it was found that some 2-oxochromen-6-yl 4-alkoxybenzoates (Figure 1; Compounds **1**-n) exhibited liquid crystallinity in bulk state and gelated various organic solvents by heating and dissolved then cooling.[1] However, relationship between molecular structures of the compounds and gelation properties of organogels were not elucidated.

In this work, various substituents at the 4-position of benzoates as analogues of compounds **1**-n (Figure 1; Compounds **2** – **7**) were synthesized and evaluated gelation abilities by critical gel concentration and gel-sol transition temperature.



X = *n*-$C_nH_{2n+1}O$ – ; Compounds **1**-n (n = 1 – 7)
X = *n*-C_nH_{2n+1} – ; Compounds **2**-n (n = 1 – 7)
X = Cyclohexyl; Compound **3**
X = $PhCH_2O$ – ; Compound **4**
X = Cyclohexylmethoxy; Compound **5**
X = 4-Ethylcyclohexyloxy; Compound **6**
X = CF_3 – ; Compound **7**

Figure 1. Chemical structures of compounds **1** – **7**.

Compounds **1**-7 added in amount of 5wt% or less were able to gelate *n*-octane, ethanol, and [BMIM][TFSA]. As noteworthy points, it was confirmed that some of the compounds which added in amount of 0.3wt% gelated *n*-octane. On the other hand, compound **2**-7 were not able to gelate. In order to compare these differences in geometries of compounds **1**-7 and **2**-7, they were optimized by the PCM (heptane)/CAM-B3LYP/6-31G(d) level by DFT calculations using Gaussian 16 program. It was considered that a dihedral angle of an alkoxy chain and phenylene group in compound **1**-7 were 0º, whereas that of an alkyl chain and phenylene group in compound **2**-7 were 112º.

In this presentation, detailed gelation properties of compounds **1** – **7** and the effect of substituents on gelation will be reported.

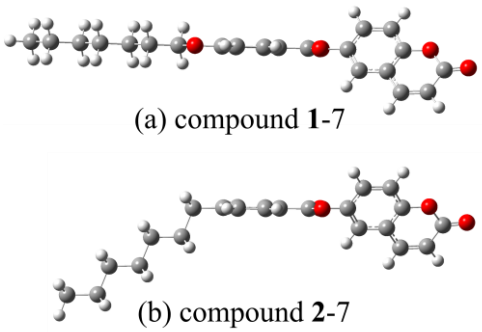


Figure 2. Optimized geometries of (a) compounds **1**-7 and (b) **2**-7 calculated by DFT (PCM(heptane)/CAM-B3LYP/6-31 G(d) level).

[1]) F. Zhang *et al*, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1156.

© The Chemical Society of Japan

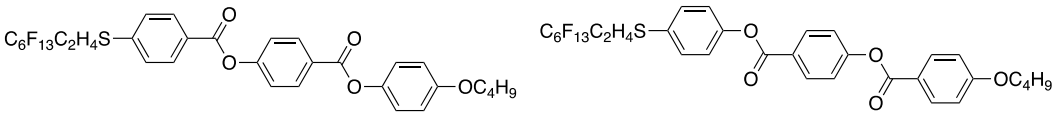
Thermal Properties and Microscope Observation of Ionic Gels Formed by Fluorine-Containing Phenyl Benzoates Exhibited Liquid Crystallinity

([1]*Faculty of Engineering, Yamaguchi University*, [2]*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*, [3]*Advanced Technology Institute, Yamaguchi University*)
○Miku Ishikura,[1] Tatsuya Tomarino,[2] Kenta Matsumoto,[2] Yuta Kawamoto,[1] Yuki Morita,[3] Hiroaki Okamoto[2]

Keywords: Fluorine substituents; Ionic Gels; Low Molecular Weight Gelators; Liquid Crystals; Optical anisotropy

In our previous work, it was found that some phenyl benzoates having perfluoroalkyl group at terminal position exhibited liquid crystallinity in bulk state and gelated several organic solvents and/or ionic liquids by heating and dissolved then cooling.[1] While correlation between liquid crystallinity and gelation mechanism were not elucidated.

In this work, [BMIM][TFSA] gels were prepared using compounds **1** and **2** (Figure 1) and observed by polarized optical microscope (POM) and scanning electron microscope (SEM). In addition, physicochemical properties of their gels were evaluated by spectroscopic analysis using attenuated total reflectance infrared (ATR-IR) spectra.



Compound **1** Compound **2**

Figure 1. Chemical structures of compounds **1** and **2**.

In POM and SEM observations, 20wt% [BMIM][TFSA] gels formed by compound **1** showed fibrous aggregates. On the other hands, the gels formed by compound **2** observed optical-anisotropic droplet textures. ATR-IR spectra of the gels were shown in Figure 2. Stretching vibration in carbonyl group ($\nu_{C=O}$) of the gels formed by compound **2** detected two peaks, while $\nu_{C=O}$ of the gels formed by compound **1** detected one peak. It was considered that the difference of orientation of ester group caused that of self-assembled structures.

In this presentation, thermal properties of [BMIM][TFSA] gels in several concentration will be reported.

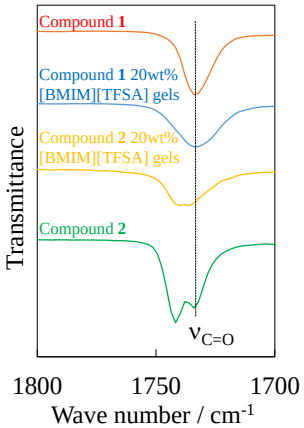


Figure 2. ATR-IR spectra of 20wt% [BMIM][TFSA] gels.

[1] Ban-Peng Cao *et al*, *RSC Adv.* **2022**, 12, 33589.

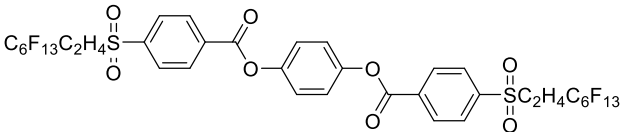
© The Chemical Society of Japan

Thermal Properties of Ionic Liquid Gels Formed by Dimeric Benzoates Having Fluoroalkyl Group at Both Terminal Positions

(*[1]Faculty of Engineering, Yamaguchi University, [2]Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, [3]Advanced Technology Institute, Yamaguchi University*)
○Yuki Fujita[1], Ryoichiro Yoshihara[2], Kenta Matsumoto[2], Yuki Morita[3], Hiroaki Okamoto[2]
Keywords: Organic Gelators; Fluoroalkyl Group; Benzoates; Thermal Properties; Organogels

In our previous works, it was found that some low molecular weight compounds having fluoroalkyl group at the terminal position formed physical gels by heating and dissolving then cooling in various organic solvents. However, correlation between molecular structures of compounds and gelation properties has not been elucidated.

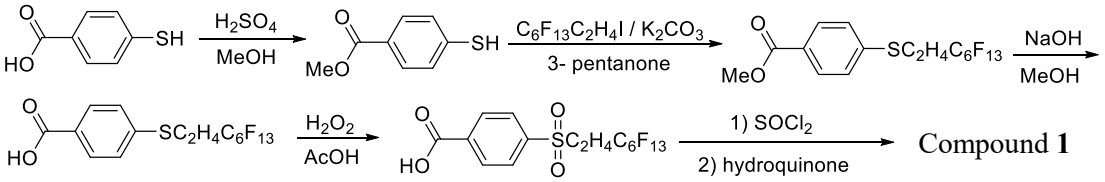
In this work, dimeric benzoates having fluoroalkyl groups at both terminal positions and hydroquinone at a center of molecule (Compound **1**) were synthesized and thermal properties of ionic liquid gels were evaluated.



Compound **1**

Figure 1. Chemical structure of compound **1**

According to Scheme 1, compound **1** was synthesized.



Scheme 1. Synthesis of compound **1**

Compound **1** was able to gelate [EMIM][TFSA] in amount of 0.2wt%. On the other hand, it was not able to gelate n-octane, due to a low solubity and high melting point (352-354℃).

Gel-sol transition temperature ($T_{gel\text{-}sol}$) of [EMIM][TFSA] gel was shown in Figure 2. It was considered that the amount of gelation was more so that $T_{gel\text{-}sol}$ was higher. It suggested that compound **1** had a certain thermal stability in [EMIM][TFSA].

In this presentation, thermodynamic properties of ionic liquid gels will be reported.

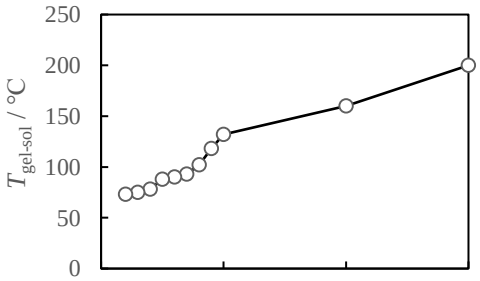


Figure 2. Gel-sol transition temperature of [EMIM][TFSA] gel

© The Chemical Society of Japan

四級アンモニウム塩系ジェミニ型およびトリメリック型界面活性剤の接触角と抗菌性

(鈴鹿高専[1]・奈良女大[2]) ○須崎 圭祐[1]・中村 湧大[1]・河合 里紗[1,2]・兼松 秀行[1]・守田 つかさ[2]・矢田 詩歩[2]・吉村 倫一[2]

Contact Angle and Antibacterial Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Gemini and Trimeric Surfactants ([1]*National Institute of Technology, Suzuka College* [2]*Nara Women's University*) ○Keisuke Suzaki[1], Yudai Nakamura[1], Risa Kawai[1,2], Hideyuki Kanematsu[1], Tsukasa Morita[2], Shiho Yada[2], Tomokazu Yoshimura[2]

Wettability of quaternary-ammonium-salt-type gemini and trimeric surfactants was evaluated by measuring contact angle using sessile drop method, and the antibacterial properties against *Staphylococcus epidermidis* and *Escherichia coli* were investigated by agar plate culture method. The effects of the number of hydrophilic and hydrophobic groups, and skeleton structure of the surfactants on the properties were discussed. The gemini and trimeric surfactants showed antibacterial activity at lower concentrations than the corresponding monomeric surfactants. The gemini surfactants were more effective in suppressing of colony formation than the trimeric surfactants. The wettability of these surfactants on hydrophobic surface was related to the antibacterial properties.

Keywords : Quaternary Ammonium Salt; Gemini Surfactant; Trimeric Surfactant; Contact Angle; Antibacterial Properties

四級アンモニウム塩系界面活性剤は、細菌や真菌に対して高い抗菌・殺菌性を示す。2 疎水鎖 2 親水基構造のジェミニ型界面活性剤は、対応する単鎖型よりも低い臨界ミセル濃度（CMC）や高い表面張力低下能などの優れた性質を示し、四級アンモニウム塩タイプは高い抗菌性が認められる。ジェミニ型を延長した構造のトリメリック（3 疎水鎖 3 親水基）型界面活性剤の抗菌性は明らかではない。本研究では、四級アンモニウム塩系ジェミニ型およびトリメリック型界面活性剤の各種固体基板上における濡れ性を接触角測定により調べ、表皮ブドウ球菌と大腸菌に対する抗菌性を寒天平板培養法により評価し、物性に及ぼすカチオン界面活性剤の親水基と疎水基の数、連結鎖長および骨格構造の影響について検討した。

ジェミニ型界面活性剤（$2C_{12}$-2）とトリメリック型界面活性剤（星状 $3C_{12}$tris-*s*-Q、*s* は連結鎖長で *s* = 2、3、直鎖状 $3C_{12}$lin-3-Q）の PET 基板上における滴下 60 秒後の接触角と濃度の関係を Fig. 1 に示す。界面活性剤の濃度が増加すると接触角は CMC 付近で大きく低下した。1.0 mmol dm^{-3} における接触角はトリメリック型よりもジェミニ型、トリメリック型では星状よりも直鎖状で小さくなった。表皮ブドウ球菌の最小発育阻止濃度は、$2C_{12}$-2（0.020 mmol dm^{-3}）< $3C_{12}$lin-3-Q（0.040 mmol dm^{-3}）< $3C_{12}$tris-3-Q（0.080 mmol dm^{-3}）の順に増加した。疎水基板上での濡れ性の高い界面活性剤ほど低濃度から抗菌性が発現することが明らかとなった。

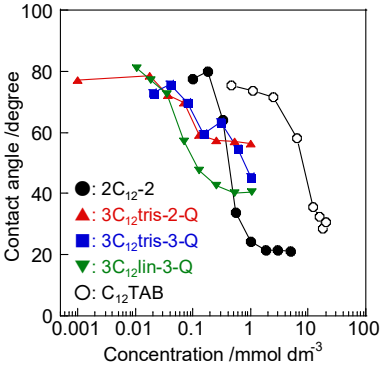


Fig. 1 Variation in contact angle of cationic surfactants with concentration after 60 s dripping on PET surface at 25 ℃.

© The Chemical Society of Japan

X 線・中性子小角散乱とレオロジーを用いたアミノ酸–糖ハイブリッド界面活性剤の会合体の構造解析

（奈良女大院人間文化総合科学[1]・CROSS[2]・（株）テクノーブル[3]）○長濱 佑美[1]・小林 礼実[1]・岩瀬 裕希[2]・羽田 容介[3]・澤木 茂豊[3]・矢田 詩歩[1]・吉村 倫一[1]
Structural Analysis of Aggregates Formed by Amino Acid-Sugar Hybrid Surfactants by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering and Rheology ([1]*Graduate School of Humanities and Sciences, Nara Women's University*, [2]*CROSS*, [3]*Technoble Co., Ltd.*) ○Yumi Nagahama,[1] Ayami Kobayashi,[1] Hiroki Iwase,[2] Yohsuke Hada,[3] Shigetoyo Sawaki,[3] Shiho Yada,[1] Tomokazu Yoshimura[1]

The structures of aggregates formed by amino acid-sugar hybrid surfactants with glycine as an amino acid and maltose, lactose, and cellobiose as a sugar in aqueous solution were investigated using small-angle X-ray and neutron scattering, and rheology. It was found that the hybrid surfactants formed aggregates with higher order structures such as worm-like micelle and gel.
Keywords : Amino Acid-Type Surfactant; Sugar-Based Surfactant; Small-Angle X-Ray/Neutron Scattering; Rheology; Model Fitting

アミノ酸系および糖型界面活性剤は、生分解性が高く、環境や人体への負荷が低いことから、洗浄剤などに用いられている。近年我々は、アミノ酸と糖を同時に用いた新規ハイブリッド界面活性剤の創製に取り組んでいる。本研究では、アミノ酸としてグリシン、糖としてマルトース、ラクトース、セロビオースを用いたアミノ酸ー糖ハイブリッド界面活性剤（C_nGlyMal、C_nGlyLac、C_nGlyCel、n はアルキル鎖長で 10～16）が水溶液中で形成する会合体の構造を X 線および中性子小角散乱（SAXS、SANS）とレオロジーを主に用いて調べた。比較として対応する糖型界面活性剤（C_nMal、C_nLac、C_nCel）の会合体の構造を同様に調べ、会合挙動に及ぼす糖構造、アミノ酸骨格の有無（エステル結合の有無）、アルキル鎖長の影響について検討した。

アミノ酸ー糖ハイブリッド界面活性剤 C_{12}GlyMal の 25 ºC における SAXS の散乱プロファイルの濃度依存性（10、50、100 mmol dm^{-3}）をフィッティング曲線とともに Fig. 1 に示す。いずれも 1.4 nm^{-1} 付近の q 領域（q は散乱ベクトルの大きさ）に疎水基と親水基の電子密度の違いによるコアーシェル構造に基づくピークが見られた。10 mmol dm^{-3} では低 q 領域で $I(q) \sim q^{-1}$ であり、粘度とずり速度の関係よりニュートン流動を示すことから、棒状ミセルの形成が示唆される。SAXS プロファイルに対して、コアーシェル円柱モデル（10 mmol dm^{-3}）およびコアーシェル楕円体モデル（50、100 mmol dm^{-3}）を用いてフィッティングによる解析を行い、コアとシェルのサイズ、会合数、水和数を見積もった。動的粘弾性と周波数の関係より、C_{12}GlyMal の 10～250 mmol dm^{-3} では粘性溶液であり、500 mmol dm^{-3} に増加すると紐状ミセルを形成し、さらに高濃度ではゲル溶液に転移した。500 mmol dm^{-3} では、低温透過型電子顕微鏡からも複雑に絡み合った内径約 4 nm の紐状ミセルが確認された。一方、糖型界面活性剤 C_{10}Mal はミセルを形成した（40 ºC）。これらの結果より、アルキル鎖と糖の間にアミノ酸を導入することで、高濃度で高次構造の会合体を形成することがわかった。

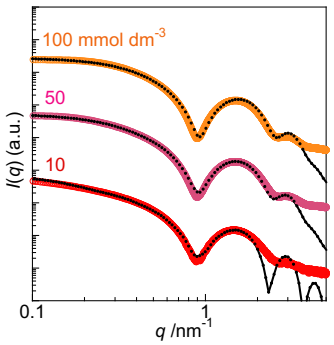


Fig. 1 SAXS profile and fitting curves of C_{12}GlyMal in solution at 25ºC. From the bottom: 10, 50, 100 mmol dm^{-3}.

© The Chemical Society of Japan

対イオンにアミノ酸を有するジェミニ型カチオン界面活性剤の表面吸着と抗菌性

(鈴鹿高専[1]・奈良女大[2]) ○矢幡 洵成[1]・河合 里紗[1,2]・兼松 秀行[1]・矢田 詩歩[2]・吉村 倫一[2]

Surface Adsorption and Antibacterial Properties of Cationic Gemini Surfactant Containing Amino Acid as Counterion ([1]*National Institute of Technology, Suzuka College*, [2]*Nara Women's University*) ○Junsei Yahata[1], Risa Kawai[1,2], Hideyuki Kanematsu[1], Shiho Yada[2], Tomokazu Yoshimura[2]

Surface adsorption behavior of quaternary-ammonium-salt-type gemini surfactants containing amino acid as counterion was evaluated by measuring surface tension and contact angle, and the antibacterial properties against *Staphylococcus epidermidis* and *Escherichia coli* were investigated by agar plate culture method. The effects of the alkyl chain length, number of alkyl chains, and counterion structure on the properties were discussed. The contact angle of the gemini surfactants on PET surface decreased as the concentration increased. The gemini surfactants containing glycine as counterion showed higher antibacterial activities than the corresponding monomeric surfactant, and the antibacterial activities were observed against *Staphylococcus epidermidis* at concentrations below critical micelle concentration.

Keywords : Gemini Surfactant; Quaternary Ammonium Salt; Amino Acid; Surface Adsorption; Antibacterial Properties

四級アンモニウム塩系界面活性剤は、細菌や真菌に対して高い抗菌・殺菌性を示し、抗菌剤や消毒剤に用いられている。近年、アミノ酸を対イオンとするイミダゾリウム塩が報告されているが、四級アンモニウム塩の界面化学的性質に関しては不明な点が多い。2 疎水鎖 2 親水基構造のジェミニ型界面活性剤は、対応する単鎖型よりも低い臨界ミセル濃度(CMC)などの優れた性質を示す。本研究では、対イオンにアミノ酸を有するジェミニ型カチオン界面活性剤($2C_n$-2 X、n はアルキル鎖長で n = 12、14、16、X は対イオンで X = Gly、Ala)の表面吸着挙動を固体基板上における接触角の測定により調べ、表皮ブドウ球菌と大腸菌に対する抗菌性を寒天平板培養法により評価した。ジェミニ型 $2C_n$-2 X および対応する単鎖型界面活性剤(C_{12}TA Gly)水溶液の PET 基板上における滴下 60 秒後の接触角と濃度の関係を Fig. 1 に示す。接触角は、濃度が増加すると低下し CMC 付近の濃度でほぼ一定となった。$2C_{12}$-2 Gly は、表皮ブドウ球菌に対して 0.10 mmol dm^{-3} の濃度で抗菌性を示し、CMC (2.59 mmol dm^{-3})の 26 分の 1 の濃度においても抗菌効果が認められた。

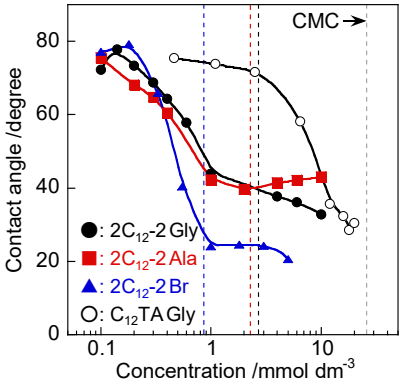


Fig. 1 Variation in contact angle with concentration of $2C_{12}$-2 X and C_{12}TAGly after 60 s dripping on PET surface at 25 °C.

© The Chemical Society of Japan

オリゴオキシエチレン鎖を有する３−アセチルクロリン類の分光学的特性

（龍谷大先端理工）○近藤 智也・小坂 葵・宮武 智弘
Optical properties of 3-acetyl-chlorins possessing an oligooxyethylene chain.（*Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.*）○Tomoya Kondo, Aoi Kosaka, Tomohiro Miyatake

Chlorophylls are found in photosynthetic organisms and play important roles in the early events of photosynthesis. Many kinds of chlorophyll derivatives have been prepared and they often exhibit specific optical properties especially in their aggregated state. Here we prepared amphiphilic 3-acetyl-chlorophyll derivatives possessing an oligooxyethylene chain, and their aggregation behavior as well as optical properties were examined in aqueous media.
Keywords: Chlorophyll, Photosynthesis, Supramolecular Chemistry

天然色素であるクロロフィル分子は、生体内および生体外で容易に自己会合して色素間相互作用に伴う分光学的特性の変化を示す。また、テトラピロール骨格の３位に導入された置換基はこの色素の光吸収特性に影響を与え、アセチル基はクロロフィル−*a*がもつビニル基に比べQy吸収帯を長波長シフトさせることが知られている。また、17 位に親水性のオリゴオキシエチレン鎖を導入することで水中で安定なクロロフィルの自己会合体が形成でき、色素間相互作用による吸収帯の長波長化が期待できる。ここでは、天然より抽出したクロロフィル−*a*から、親水性のオリゴオキシエチレン鎖を有する３-アセチルクロリン類（図１）を合成し、その分子集合体を含む物性について検討した。

まず、フリーベース体の **1**（n=4）はメタノール中に溶解し、その単量体に由来する吸収帯（682 nm）を示し、これは３位にビニル基をもつクロロフィル−*a*のフリーベース型誘導体の吸収帯（666 nm）よりも長波長側であった。さらに、１％メタノール/水中で **1**（n=4）は 730 nm へと吸収帯が長波長シフトし、この両親媒性クロロフィル分子は水を多く含む溶媒中で自己会合して色素間相互作用を発現することがわかった。さらに、中心金属として亜鉛を導入した誘導体 **2** やオキシエチレン基の数（n）の異なるクロロフィル誘導体を合成し、それらの分光学特性について検討したので合わせて報告する。

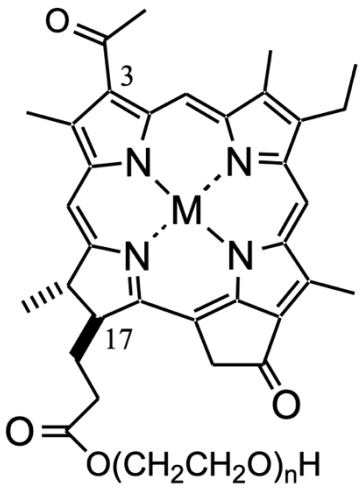


図１.クロロフィル誘導体 **1**, **2** の構造

© The Chemical Society of Japan

ホスホリルコリン基を有する新規界面活性剤の界面化学的性質

(奈良女大院人間文化総合科学[1]・(株)アルビオン[2]) 桐山 晴名[1]・佐々木 勝行[2]・遠藤 亮[2]・渡邉 有咲[2]・矢田 詩歩[1]・○吉村 倫一[1]
Surface-Active Properties of Novel Surfactants with Phosphorylcholine Group ([1]*Graduate School of Humanities and Sciences, Nara Women's University*, [2]*ALBION Co.,ltd.*) Haruna Kiriyama,[1] Katsuyuki Sasaki,[2] Makoto Endo,[2] Arisa Watanabe,[2] Shiho Yada,[1] ○Tomokazu Yoshimura[1]

Novel gemini surfactant with different hydrophilic groups of phosphorylcholine group and quaternary ammonium group in a molecule, and monomeric surfactant with phosphorylcholine group were synthesized, and their surface-active properties were evaluated by measuring electrical conductivity, equilibrium and dynamic surface tension, small-angle X-ray scattering and emulsification. The effects of alkyl chain length, the number of chains and hetero hydrophilic group on the properties were also investigated.
Keywords : Gemini Surfactant; Phosphorylcholine Group; Surface Tension; Micelle; Emulsion

生体膜の親水部の構成成分であるホスホリルコリン（PC）基は、リン酸由来のアニオンとコリン由来のカチオンから成り、電気的には中性を示す。PC 基を親水基に有する界面活性剤は、保湿や乳化作用を有し、機能性を兼ね備えた素材として近年注目されている。これまでに、分子内に 2 つの PC 基と 2 本のアルキル鎖を有するジェミニ型界面活性剤が開発されたが、水溶性が低いのが欠点である。本研究では、1 つの PC 基と 1 つの四級アンモニウム基を有する新規ジェミニ型界面活性剤（2C$_n$PCAm、n はアルキル鎖長で 12、14、16）を分子設計・合成し、界面化学的性質を電気伝導度、表面張力、動的表面張力、X 線小角散乱（SAXS）、乳化により評価した。さらに、PC 基を有する単鎖型界面活性剤（C$_n$PC、n = 12、14、16）の物性を同様に調べ、物性に及ぼすアルキル鎖長と鎖数、ヘテロ親水基の影響について検討した。

2C$_n$PCAm は、長鎖アルコールと 2−クロロ−2−オキソ−1，3，2−ジオキサホスホランで得た 2−アルキル−2−オキソ−1，3，2−ジオキサホスホランを *N*, *N*, *N*', *N*'−テトラメチルプロピレンジアミンに作用させ、さらに臭化アルキルと反応させることで合成した。構造は ^{1}H NMR、ESI-MS、元素分析により確認した。

ジェミニ型界面活性剤 2C$_n$PCAm と単鎖型界面活性剤 C$_n$PC の 1.0 wt%の水溶液におけるクラフト温度はいずれも 5 ℃以下であり、アルキル鎖長および鎖数に関係なく高い水溶性を示した。2C$_n$PCAm の臨界ミセル濃度（CMC）は、対応する C$_n$PC の CMC と比べて低く、なかでも鎖長 14 の 2C$_{14}$PCAm の CMC は、C$_{14}$PC の約 70 分の 1 であった。ジェミニ型構造になることで、PC 基と四級アンモニウム基の異種親水基を含む場合でも、水中で優れたミセル形成能を有することがわかった。2C$_n$PCAm と C$_n$PC の表面張力に大きな差は見られなかった。SAXS プロファイルより、2C$_n$PCAm および C$_n$PC は水溶液中で、アルキル鎖長と鎖数に関わらずミセルを形成していることがわかった。

© The Chemical Society of Japan

ハニカム状多孔質体を鋳型とした多細胞型リポソーム配列構造の作製

（芝浦工大院理工）松村 一成・○木下 湧登・野﨑 涼太・山川 和真

Preparation of Multicellular Liposome Array Structures Templated by Honeycomb Porous Film

(*Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology*) Kazunari Matsumura, ○Wakuto Kinoshita, Ryota Nozaki, Kazuma Yamakawa

Although various techniques for immobilizing liposome on solid substrate have been successfully achieved[1)], preparation of stable multicellular lipid vesicles such as biological tissue has not yet been reported due to fluidity and fragility of lipid membrane.

We prepared honeycomb-like porous polymer films as supports of liposome array by using breath figure method and coated with silica by sol-gel method. Lipid vesicles were prepared in the pore of the films by using electroformation, natural swelling, and gel-assisted formation methods. Fluorescence microscopic study, which was performed by staining the lipid vesicle and the internal water, indicates planar hexagonal close-packed liposomes with uniform diameter were formed in the films.

Keywords :Liposome; Lipid Bilayer Membranegd; Honeycomb; Supported Bilayer Membrane; Self-Assemble

リポソームは細胞膜モデルとして様々な研究に用いられている。一方で、このリポソームを多数固定化させる手法も提案されているが [1)]、リポソームを相互に近接させて規則配列させる手法は未だ確立されていない。本研究では、ハニカム状多孔質体を支持体として用いることにより、リポソームの多細胞型配列構造を構築した。

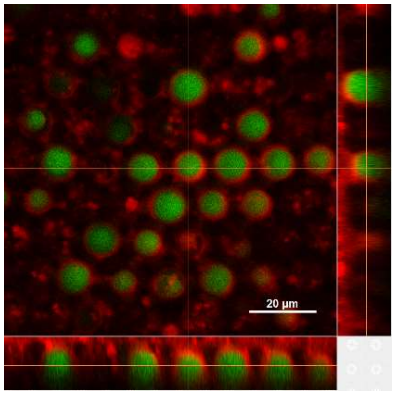


Fig.1 Confocal fluorescence microscopy image of lipid vesicle structure in honeycomb-film. The lipid vesicles stained with Rh-PE (red) encapsulate calcein (green).

Breath figure 法により孔径 5〜15 μm のハニカム状多孔質高分子フィルムを作製し、sol-gel 法により孔内にシリカ皮膜を形成した。その後、Electroformation 法、自然膨潤法、Gel-assisted formation 法などを用いることにより、孔内にリポソームを作製し、その構造を蛍光顕微鏡で観察した。水溶性色素を内包した脂質膜小胞が、ハニカム孔内に形成されていることが確認された (図 1)。本法は単分散性の高いリポソームの作製とその固定化を同時に行うことが可能であり、人工細胞組織モデル研究への発展が期待できる。

1) a) Y. Kasuya, K. Tsukamoto, D. Yamada, K. Matsumura, *Chem. Lett*. **2012**, *41*, 1191. b) Y. Kasuya, M. Ohtaka, K. Tsukamoto, Y. Ikeda, K. Matsumura, *Chem. Lett*. **2008**, *37*,588

© The Chemical Society of Japan

Air/liquid interfacial synthesis of metal-organic framework nanosheet crystals composed of triphenylene derivatives: Relationship between fabrication conditions and nanosheet morphologies

([1]*Osaka Prefecture University*, [2]*Osaka Metropolitan University*) ○Kazuaki Tachimoto,[1] Takashi Ohata,[1] Kanokwan Jumtee Takeno[2], Rie Makiura[1,2]

Keywords *:* Air/liquid interfaces; Metal-organic frameworks; Nanosheets; Triphenylene derivatives :Langmuir-Blodgett films

Metal-organic frameworks (MOF) have been actively researched because they have diverse chemical/physical properties attributed to their uniform nanopores. MOFs with high electrical conductivity can be promising components of thin film electronic devices. We have reported on the synthesis of MOF nanosheets (MOF-NS) utilizing the air/liquid interface.[1] Although thickness, lateral size, crystallinity and morphology of MOF-NS largely correlate with the electrical conductivity, methodologies for controlling such characteristics have not been established yet.[2,3]

In order to create MOF-NS with aimed electronic properties, we focus on exploring conditions of the air/liquid interfacial synthetic method influencing the MOF-NS formation. MOF-NS was prepared by a ligand solution of a triphenylene derivative on an aqueous solution of metal ions (Figure 1a-d). Influence of the concentrations of the ligand solution on the thickness of MOF-NS was investigated by atomic force microscopy.

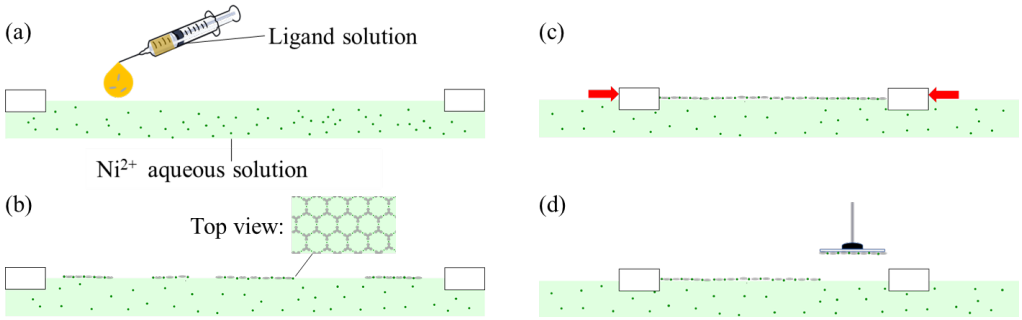


Figure 1. Creation of MOF-NS at the air/liquid interface initiates with spreading the ligand solution on the aqueous solution of metal ions (a), leading the formation of MOF-NS with the honeycomb networks at the interface (b). MOF-NS gathered by the surface compression (c) is transferred on a solid substrate (d).

[1] R. Makiura et al., *Nature Mater*. **2010**, 9, 565-57.
[2] R. Makiura, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 469, 214650.
[3] T. Ohata, R. Makiura et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2021**, 13, 54570-54578.

© The Chemical Society of Japan

スプレー法により調製した超薄 LbL 膜の積層形態に及ぼす環境因子の影響

（福井大院工）○安田将大・渡辺銀雅・平田豊章・久田研次
Effect of environmental factors on morphology of ultra-thin LbL films prepared by spray method (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Shota Yasuda, Ginga Watanabe, Toyoaki Hirata, Kenji Hisada

The layer-by-layer (LbL) spray coating is a simple and rapid coating method by alternating layers of polycation and polyanion. If the surface charge of the base material is sparse, the charge density gradually increases with repeated deposition cycles, reaching a charge density corresponding to the volume of repeating units for the polyelectrolytes. In this study, the effect of environmental factors on the initial deposition morphology was investigated to control the structure of a few-nm coatings by the LbL spraying. When aqueous solutions of flexible polyelectrolytes were sprayed onto a PET film, an adsorbed layer with ca. 10 nm roughness was obtained after two cycles of layering. Increasing the NaCl concentration in the polyelectrolyte solution resulted in smoother adsorbed layers once at [NaCl] was 0.4 mol/L, but at higher concentrations the adsorbed layers exhibited coarser morphology with large amplitude and long periodicity. In this presentation, we will also describe about the effects of the surface charge density of the base material and the molecular weight of the polyelectrolyte on the initial morphology of deposited layers.
Keywords: Layer-by-Layer, Spray Method, Surface Charge Density, Ionic Strength, pH

スプレー法により調製した交互積層（LbL）では，ポリカチオン（PC）とポリアニオン（PA）の溶液を交互にスプレーすることで簡便かつ迅速にナノ周期の製膜が可能である[1)]。製膜当初に高分子電解質と静電相互作用する母材の表面電荷が疎である場合には，初期の積層サイクルにおいて徐々に積層量が増加し[2)]，PC と PA の繰り返し単位の占有面積に対応した電荷密度に到達する。本研究では，LbL 法で調製する膜厚数 nm の超薄被覆膜の構造を制御するために，初期の積層構造に及ぼす環境因子の影響を調査した。例えばポリエステル表面に柔軟な高分子電解質の水溶液をスプレーした場合には，２サイクルの積層で 10 nm 程度の凹凸構造を有する吸着層が得られた。高分子電解質の塗布液中の NaCl 濃度を高くすると，[NaCl]が 0.4 mol/L で一旦平滑な吸着層が得られたが，より高い NaCl 濃度においては長周期で大きな振幅の凹凸構造が観測されるようになった。当日の発表では，母材表面の電荷密度ならびに高分子電解質の分子量が初期の積層形態に及ぼす影響についても報告する。

1) A. Izquierdo *et al*., *Langmuir*, **21**, 7558-7567 (2005).
2) J. B. Schlenoff *et al*., *Langmuir*, **16**, 9968-9969 (2000): *Macromolecules*, **34**, 592-598 (2001).

© The Chemical Society of Japan

コロイダルリソグラフィによるポリスチレン薄膜への銀ナノ粒子のキラルパターニング

（東理大工）○江澤 利弥・王 可瑄・河合 武司

Chiral patterning of Ag Nanoparticles on Polystyrene Thin Films by Colloidal Lithography

(*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Toshiya Ezawa, Ke-Hsuan Wang, Takeshi Kawai

Nano-patterning method using colloidal lithography is the suitable candidate for fabricating key nano-materials, which are applicable in the various functional materials including electronics, optics and magnetic devices. In this work, a colloidal lithography technique was applied to pattering of Ag nanoparticles on polystyrene (PS) thin films. Half the surface of a PS film was covered with poly(methyl methacrylate) (PMMA) particles by spin coating method. The PS film floating on aqueous solution of CH_3COOAg was subjected to UV irradiation through PMMA particle arrays. UV irradiation from the normal direction gave rise to the formation of hexagonal periodical array of AgNP assemblies on the PS film. Further, chiral shaped assemblies of AgNPs having chiroptical responses can be obtained by combining the rotation of the PS film and oblique UV irradiation.

Keywords：Chiral Nanostructure; Colloidal Lithography; Silver Nanoparticle

コロイダルリソグラフィによるナノパターニング法は電子・光学・磁気デバイスなどのプラットホームへの応用を目指して、現在盛んに研究が行われている。我々は、金属イオンを含む水溶液上に浮かべたポリスチレン（PS）粒子に紫外線（UV）を照射すると、位置選択的に PS 粒子の内部あるいは表面に金属を析出できることを報告してきた。本研究では、UV 照射による金属担持法とコロイダルリソグラフィを組合せることによって PS 薄膜への金属のキラルナノパターニングについて検討した。

PS 薄膜(~300 nm）上に PMMA 粒子（800 nm）が六方配列した複合膜をスピンコート法によって作製した。複合膜を 1mM 酢酸銀水溶液上に浮かべ、 PMMA 粒子側から UV 光を真上から照射したところ、PS 薄膜にヘキサゴナル配列した銀ナノ粒子(AgNPs)集合体が生成した。また複合膜を回転させながら UV 光を斜めから照射した結果、Fig.1a に示すような勾玉状の銀スポットが得られた。この UV-vis スペクトル(Fig.1b) には AgNPs の表面プラズモンによる吸収が~480 nm に現れた。一方、CD スペクトルを測定したところ、プラズモン吸収の波長領域には弱い CD ピークが観測され、600 nm 以上の長波長領域で比較的強いピークが観測され、勾玉状の銀スポットがキラル光学特性を示すことが明らかとなった。

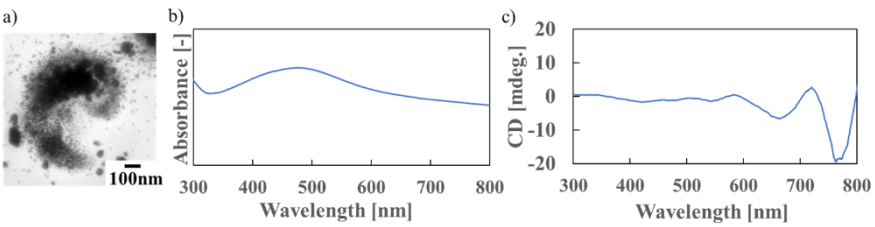


Fig1. a) TEM image and b) UV-vis spectrum, c) Circular dichroism spectra of Ag chiral patterns on PS film.

© The Chemical Society of Japan

液中の希薄有機フッ素化合物回収用吸着剤の開発

（産総研ナノ材[1]）○臼田 初穂[1]、三島 好江[1]、南 公隆[1]、川本 徹[1]
Adsorbent for recovery of dilute per- and polyfluoroalkyl substances in liquids (1. *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Hatsuho Usuda[1], Yoshie Mishima[1], Kimitaka Minami[1], Tohru Kawamoto[1]

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) such as perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) have been reported to cause a health hazard. However, concentrations above the advisory value have been detected in rainwater around the world[1)]. Activated carbons have been used for PFASs adsorption but the partition coefficient of PFOA and PFOS to activated carbons are 1.54×10^2 L/kg for PFOA and 7.29×10^2 [2)] and a new adsorbent that adsorb more PFASs at lower concentrations is required.

In this study, we searched for an adsorbent with a higher partition coefficient using vesicles composed of amphiphilic molecules. We used 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DOPC) as an amphipathic molecule. When conditions were DOPC 1.67 g/L, PFOA or PFOS 10 μg/L, the partition coefficients of PFOA and PFOS into DOPC vesicles were 6.1×10^3 L/kg, 1.3×10^4 L/kg, which were higher than those of activated carbon. Possible reasons for the higher partition coefficients were the interaction in both the hydrophilic and hydrophobic groups of a PFAS molecule and roughly six DOPC molecules contrary to the activated carbon which interacts with a hydrophobic group of a PFAS molecule.

Keywords : PFAS, Adsorbent, PFOS, PFOA

ペルフルオロアルキル酸（PFOA）やペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）に代表される、有機フッ素化合物（PFASs: Per- and polyfluoroalkyl substances）は、健康被害との相関が報告されている。しかし、世界各地で雨水などの環境水から基準値以上のPFAS濃度が検出されている[1)]。浄水処理として活性炭を用いた吸着によりPFASsが回収されているが、活性炭へのPFASsの分配係数は1.54×10^2 L/kg (PFOA), 7.29×10^2 L/kg(PFOS)であり[2)]、より低濃度でも多く吸着できる吸着剤が求められている。

そこで本研究では、液中の希薄なPFASsを吸着可能な吸着剤の開発を行った。PFASsと同様に両親媒性分子を用いて、二重膜小胞であるベシクルを形成し、これにPFASsが吸着するか調べた。両親媒性分子としては1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DOPC)を用いた。DOPC 1.67 g/L, PFOAまたはPFOSが10 μg/Lの条件では、DOPCベシクルへのPFOA、PFOSの分配係数はそれぞれ6.1×10^3 L/kg、1.3×10^4 L/kgであり、活性炭よりも高い値だった。活性炭と比べると、PFASはベシクルに親水基と疎水基の両方で吸着することや、一つの面で吸着するのではなく、ベシクル構成分子に囲まれて吸着することが高い分配係数に影響したと考えられる。

1) Outside the Safe Operating Space of a New Planetary Boundary for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). I. T. Cousins *et al*., *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56*, 11172.
2) Adsorption of Perfluorinated Compounds onto Activated Carbon and Activated Sludge, J. Yu, J. Hu, *J. Env. Eng.*, **137** (2011) 945.

© The Chemical Society of Japan

長鎖アルキルアミン/フルオロテロマーアルコール混合ラングミュア膜を用いた TiO_2 薄膜の調製と構造評価

（東京都市大理工）○高橋 政志・稲垣 早紀・碓井 彰俊
Morphological characterizations of TiO_2 thin films prepared using mixed Langmuir monolayers of long-chain alkylamine and fluorotelomer alcohol (*Faculty of Science and Engineering, Tokyo City University*) ○Masashi Takahashi, Saki Inagaki, Akitoshi Usui

An approach for microstructural control of the patterned ultrathin TiO_2 films was studied using binary mixed Langmuir monolayers spread on a surface of TiO_2 precursor-containing subphase. LB films obtained by transferring these monolayers onto solid substrate are expected to have a patterned TiO_2 domain structure depending on phase separation in the monolayer. In this study, we employed a mixed monolayer system of octadecylamine and fluorotelomer alcohol and mainly examined the effects of molecular interactions between two film materials on the morphology of TiO_2 films. The mixed monolayers were deposited on solid substrate, followed by characterizations of the resulting LB films. AFM observation showed that phase separation in the Langmuir monolayer results in the formation of spongy or ring-like TiO_2 patterns in the LB films, which are maintained after heat-treatment at 500 °C.
Keywords：*Langmuir-Blodgett Method, Titanium Dioxide Thin Film, Long-chain Alkylamine, Fluorotelomer Alcohol*

水面上に展開したオクタデシルアミン（ODA）/フルオロテロマーアルコール混合単分子膜に TiO_2 前駆体（シュウ酸チタンカリウム, PTO）を下相液から作用させ、これを固体基板上に移し取ることで TiO_2 薄膜の調製を行った。得られる LB 膜は単分子膜中の相分離に基づく TiO_2 の微細パターンの発現が期待できることから、本研究では疎水鎖構造の異なるドデカノール（F10H2OH と F11H1OH）を用いることで膜分子間の相互作用が TiO_2 薄膜のモルフォロジーに及ぼす影響について検討した。

Fig. 1 に、シリコンウェハー上に作製した単層 LB 膜（X_{ODA}=0.50）の AFM イメージを示す。図より、ODA/F10H2OH LB 膜では多孔質状の TiO_2 薄膜が、ODA/F11H1OH LB 膜では 300～600 nm のリングから成るメッシュ状の TiO_2 薄膜が形成され、いずれも膜厚は約 3 nm であることが認められた。PTO は混合単分子膜中の ODA と選択的に反応して TiO_2 を生じることから、これらの微細構造の違いは長鎖アルコールの疎水基の違いによって膜中の相分離構造が変化したためと考えられる。

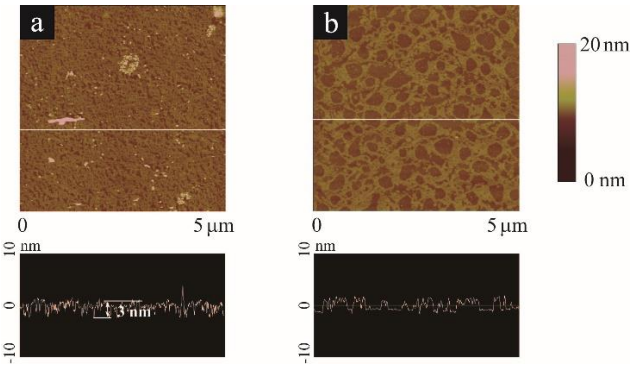


Fig. 1. AFM images of the mixed LB monolayers (X_{ODA}=0.5) deposited on silicon wafer using the PTO-containing subphase; (a) ODA/F10H2OH and (b) ODA/F11H1OH LB monolayers (5.0 μm×5.0 μm).

© The Chemical Society of Japan

フルオロカーボンポリマー膜上におけるヒトインスリンのアミロイド線維形成

（東京理大薬）○木村 里彩・古賀 遼太郎・後藤 了
Amyloid fibril formation of human insulin on fluorocarbon polymer membranes (*Faculty of Pharmacy, Tokyo University of Science*) ○Risa Kimura, Ryotaro Koga, Satoru Goto

Localization and deposition of amyloid fibers on biological membranes have been reported to cause amyloid diseases such as Alzheimer's disease and prion diseases. The presence of an interface has been shown to influence amyloid fibril formation, but it is not well quantified on biological membranes. In this study, the adsorption of human insulin (HI) aggregates with high β-sheet properties on hydrophilic and hydrophobic fluorocarbon polymer (polyvinylidine difluoride: PVDF, polytetrafluoroethylene: PTFE) membranes used as a model for biological membranes was confirmed by adsorption experiments, ATR-FTIR analysis and scanning electron microscopy (SEM).

The relationship between the secondary structure of HI and membrane adsorption was examined by FTIR spectroscopy, which suggested that HI denatured to a highly β-sheeted structure in solution adsorbs on the model membrane.

Comparing the hydrophilic membranes, the PVDF membrane was more favorable for HI adsorption than the PTFE membrane in terms of HI adsorption amount, adsorption energy, SEM, membrane thickness, and amount of β-sheets. This suggests that the C-H groups of PVDF provide a scaffold for adsorption of HI modified into a highly β-sheet-like structure.
Keywords : Amyloid fibrillation; Insulin; adsorption on hydrophilic/hydrophobic membranes; Secondary conformational analysis; Fourier transform infrared (FTIR) spectra

アミロイド線維が生体膜に局在・沈着することにより，アミロイド病が発症する報告がなされている．界面の存在は，アミロイド線維形成に影響を及ぼすとされているが，生体膜上における定量化は不十分である．本研究では，生体膜のモデルとして用いた親水性・疎水性のフルオロカーボンポリマー (ポリビニリジンジフルオライド：PVDF, ポリテトラフルオロエチレン ：PTFE) 膜上にβ-シート性の高いヒトインスリン (HI) 凝集体が吸着することを，吸着実験，ATR-FTIR 分析，走査型電子顕微鏡 (SEM) で確認した．

HI の二次構造と膜吸着の関係を FTIR スペクトルの経時変化から考察すると，溶液中でβ-シート性の高い構造に変性した HI がモデル膜に吸着することが示唆された．

親水性膜で比較すると，HI 吸着量，吸着エネルギー，SEM，膜の厚さ，β-シートの量の全てにおいて，PVDF 膜の方が PTFE 膜よりも HI 吸着に有利であった．このことから，PVDF の C-H 基がβ-シート性の高い構造に変性した HI を吸着させる足場となることが考えられる．

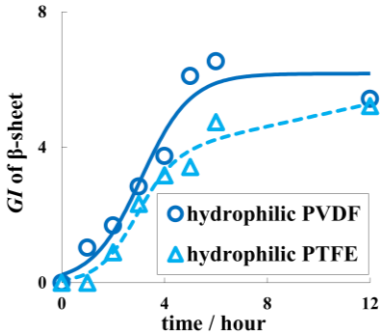


Fig. 1. Gauss Integral (*GI*) of FTIR spectra

© The Chemical Society of Japan

[P2-1vn] 23. CIP Poster

Wed. Mar 22, 2023 4:10 PM - 5:40 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P2-1vn-01] Development of photocatalysts based on supramolecular chemistry toward artificial photosynthesis

○Hajime Shigemitsu[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P2-1vn-02] Highly Efficient Solar-to-CO Conversion by Coupling Silicon Photovoltaics with CO_2 Gas Diffusion Electrolyzer using Mn(I) Complex and β-FeOOH Catalysts

○Keita Sekizawa[1], Sato Shunsuke[1], Suzuki M Tomiko[1], Takeshi Morikawa[1] (1. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

[P2-1vn-03] Effect of hydrogen production by interlayer functional metal complexes of the composite electrode of carbon-based mixed film and layered MnO_2

○Riku okiguchi[1], Senuma Ayuri[1], Zhao Hetian[1], Kamata Motoyuki[1], Tomono Kazuaki[1] (1. Kanto gakuin univ.)

[P2-1vn-04] Enhancement of Electrostatic capacitance with valence change in MnO_2 by interlayer metal complexes

○Maymi Abe[1], Ryosuke Okawa[1], Motoyuki Kamata[1], Kazuaki Tomono[1] (1. Kanto-Gakuin Univ.)

[P2-1vn-05] Transition Metal Oxide Nanoparticle Catalyst for Zinc-Air Flow Battery

Wei Jian Sim[1], Mai Thanh Nguyen[1], ○Tetsu Yonezawa[1] (1. Hokkaido University)

[P2-1vn-06] Demonstration of a World's Lightest Secondary Battery with Original Lithium-Sulfur Designs

○Kenji Kakiage[1], Toru Yano[1] (1. ADEKA CORPORATION)

[P2-1vn-07] Production and Properties of Asphalt with Starch-Derived Organogelators as Additives

○Rika Iwaura[1], Shiro Komba[1], Yoshihiro Kikkawa[2], Yoko Kawashima[3] (1. National Agriculture and Food Research Organization, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Public Works Research Institute)

[P2-1vn-08] Photocatalytic generation of *o*-quinone methides for [4+2] cycloadditions under irradiation with visible light

○Kenta Tanaka[1], Isao Kadota[2], Hiroyoshi Takamura[2] (1. Okayama Univ. Research Institute for Interdisciplinary Science, 2. Okayama Univ. Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology)

[P2-1vn-09] Efficient mineralization of functional fluoropolymers by use of subcritical water with alkaline reagent

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

[P2-1vn-10] Establishment of oxygen measurement method for fine bubbles dispersion and evaluation of fine bubbles as oxygen carriers

○Kenta Kakiuchi[1], Tomoki Kozuka[2], Nobuyuki Mase[2], Takehiro Miyasaka[3], Norikazu Harii[4], Shinji Takeoka[1] (1. Waseda University, 2. Shizuoka University, 3. Shonan Institute of Technology, 4. University of Yamanashi)

©The Chemical Society of Japan

[P2-1vn-11] High-Precision Separation of Fatty Acid Methyl Esters by MOF Column Chromatography

○Akihiro Torimoto[1], Nobuhiko Hosono[1], Takashi Uemura[1] (1. Grad. Sch. of Eng., The Univ. of Tokyo)

[P2-1vn-12] Development of metal oxide clusters/clay nanosheets composites for gas adsorption using the template method

○Yuki Takeuchi[1], Yasushige Kuroda[1], Takahiro Ohkubo[1] (1. Okayama University)

[P2-1vn-13] Decomposition mechanism and reaction rate analysis of nanolayered reactor with ion selectivity

○Takumi Sato[1], Kotomi Tokiwa[1], Ichiro Koiwa[1], Kazuaki Tomono[1] (1. Kanto Gakuin University)

[P2-1vn-14] Development of chemical recycling method by low-temperature depolymerization of used tires

○Norihisa Fukaya[1], Hiroshi Yamashita[1], Putro Wahyu[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Jun-Chul Choi[1], Makiko Hatori[1], Makoto Sugiki[1], Faried Miftah[1], Masahiro Hojo[2], Seichi Tahara[2], Masahiro Homma[2] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Bridgestone Corporation)

[P2-1vn-15] H_2O Splitting Reaction on Photocatalyst Combined with Gas Separation Membrane

○Takeshi Ohtsu[1], Hidehisa Hagiwara[1] (1. University of Toyama)

[P2-1vn-16] Stabilization and properties of metal nanoparticles by amino talc-like clay

○Yamato Fujita[1], Triyono Basuki[1], Satoru Nakashima[1] (1. Hiroshima University)

[P2-1vn-17] Suppression of seawater biodegradation by photosensitizer

○Shodai Hino[1], Akihiko Masui[2], Hideo Okamura[3,4], Norioki Kawasaki[1], Naoko Yamano[1], Atsuyoshi Nakayama[1,4] (1. AIST, 2. ORIST, 3. KURCIS, Kobe Univ., 4. IMaRC, Kobe Univ.)

[P2-1vn-18] Synthesis of carbamic acid esters using regenerable reagents from low-concentration CO_2 equivalent to exhaust gas of thermal power plants

○Hiroki Koizumi[1], Katsuhiko Takeuchi[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Norihisa Fukaya[1], Kazuhiko Sato[1], Masahito Uchida[2], Seiji Matsumoto[2], Satoshi Hamura[1], Junya Hirota[2], Makoto Nakashige[2], Choi Jun-Chul[1] (1. National Institute of advanced industrial science and technology (AIST), 2. Tosoh Corporation)

[P2-1vn-19] Effect of electrolyte on Au anode dissolution reaction

○Shinichiro OZAWA[1], Moe HOKUGO[1], Hisashi MIYAZAKI[1], Yoichi OKAMOTO[1] (1. National Defense Academy)

[P2-1vn-20] Evaluation of the compression behaviour of microgels monolayer film at the air/water interface

○Takahisa Kawamoto[1], Tetsuya Noguchi[1], Takumi Watanabe[1], Haruka Minato[1], Daisuke Suzuki[1,2] (1. Graduate School of Textile Science &Technology, Shinshu University,, 2. Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University)

[P2-1vn-21] Design and Synthesis of Metallo-supramolecular Polymer for Electrochromic Smart Window Application

○Susmita Roy[1], Masayoshi Higuchi[1] (1. National Institute for Material Science (NIMS))

©The Chemical Society of Japan

[P2-1vn-22] Design and Synthesis of Ruthenium-Based Metallosupramolecular Polymers for Electrochromic Application

○Banchhanidhi Prusti[1], Masayoshi Higuchi[1] （1. National Institute for Materials Science）

[P2-1vn-23] Design and Synthesis of Metallo-Supramolecular Polymer with an Electrochromic and Conformational Switch at a Junction

○Satya Ranjan Jena[1], Masayoshi HIGUCHI[1] （1. National Institute for Material Science）

[P2-1vn-24] Fabrication and evaluation of poly(vinyl alcohol) physical gels treated with borax for facilitation of high-strength gel synthesis

○Mahiro Takahashi[1], Yoshihiko Tanamura[1] （1. Yamagata East H.S.）

[P2-1vn-25] Establishment of novel non-volatile memory devices with single-molecule electret

○Masaru Fujibayashi[1], Yuki Nakano[1], Chisato Kato[1], Yoshiteru Amemiya[2], Akinobu Teramoto[1,2], Sadafumi Nishihara[1,3,4,5] （1. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, 2. Research Institute for Nanodevices, Hiroshima University, 3. Chirality Research Center, Hiroshima University, 4. Institute for Advanced Materials Research of Engineering, Hiroshima University, 5. JST PRESTO）

[P2-1vn-26] Development of a reversed-phase column packing material based on eggshell for therapeutic drug monitoring in blood

○Yuki Hiruta[1], Tomoka Yoshii[1], Daniel Citterio[1] （1. Keio University）

[P2-1vn-27] DNP-NMR Analysis of Wetting Behavior and Molecular Mobility of Adsorbed Surfactants on Solid Surface

○Hisamu Sasahara[1], Katsuaki Suzuki[2], Satoru Okamura[1], Keita Aono[1], Furitsu Suzuki[1], Hironori Kaji[2] （1. kao corporation, 2. Institute for Chemical Research, Kyoto University）

[P2-1vn-28] A detection method and a concentration estimation method for flavors and functional compounds using the phase separation structure of cell-sized liposomes and their problems

○Tsuyoshi Yoda[1] （1. Aomori Prefectural Industrial Technology Research Center, Hachinohe Industrial Research Institute）

[P2-1vn-29] Correlation between Predicted Conformational Variability and Seasonable Thermal Stability of Omicron Variants

○Hiroshi Izumi[1], Hiroshi Aoki[1], Laurence A. Nafie[2,3], Rina K. Dukor[3] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Syracuse University, 3. BioTools Inc.）

[P2-1vn-30] Development of designer thiopeptides with grafted noncanonical sequences inhibiting a target protein of interest

○Kakeru Narumi[1], Yuki Goto[1], Hiroaki Suga[1] （1. the University of Tokyo）

[P2-1vn-31] Phototunable cell killing technique by photochromic diarylethene

○Yuma Nakagawa[1], Kimio Sumaru[2], Kana Morishita[2], Satoshi Yokojima[3], Shinichiro Nakamura[4], Kingo Uchida[1] （1. Ryukoku Univ., 2. AIST, 3. TUPLS, 4. Kumamoto Univ.）

[P2-1vn-32] Development of bioactive prenylated peptides with enhanced cellular uptake efficiency

○Sumika Inoue[1], Rika Okuma[1], Yuki Goto[1], Hiroaki Suga[1] （1. The Univ. of Tokyo）

[P2-1vn-33] The observation of the interaction between cationic liposomes and cells by calcium imaging

○Kengo Hayase[1], Morihiro Hotta[1], Tianshu Li[1], Shinji Takeoka[1] （1. Waseda University）

©The Chemical Society of Japan

[P2-1vn-34] Systematic Diversification of Ecteinascidin Macrocyclic Framework to Generate Potent Anticancer Mid-sized Alkaloidal Compounds Capable of Inducing DNA-double Strand Breaks in Cells

○Ryo Tanifuji[1], Erina Hosono[2], Yukiko Muramatsu[3], Hiroyuki Seimiya[3], Hiroki Oguri[1] （1. The University of Tokyo, 2. Tokyo University of Agriculture and Technology, 3. Japanese Foundation for Cancer Research）

[P2-1vn-35] Large-scale analysis of RNA alkylation using OFF-ON type alkylators

○Yutong Chen[1,2], Kazumitsu Onizuka[1,2], Kaoru R Komatsu[3], Emi Miyashita[3], Hirohide Saito[3], Fumi Nagatsugi[1,2] （1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 3. CiRA, Graduate School of Medicine, Kyoto University）

[P2-1vn-36] Bone-like micro models from micro-fabricated hydrogels by stereolithography

○Hiroki Miyajima[1], Hiroki Touji[1], Kaori Kojima[1], Masaru Mukai[1], Shoji Maruo[1], Kazutoshi Iijima[1] （1. Yokohama National Univ.）

[P2-1vn-37] Structure and Performance of Cationized Vesicles Formed by Addition of Gemini Surfactants

○Shiho Yada[1], Shimomura Toa[1], Eichi Numazaki[2], Naoyuki Hirata [3], Nobuhiro Kato[2], Haruma Kawaguchi[3], Tomokazu Yoshimura[1] （1. Nara Women's Univ., 2. Cosmedia Laboratories Inc., 3. Wamiles Cosmetics Inc.）

[P2-1vn-38] Electrochemical hydrophilicity switching of tricationic polymer synthesized by atom trasfer radical polymerization(ATRP) method

○Hiromu Moku[1] （1. The Univ. of Tokyo）

[P2-1vn-39] New pigments and peptides— potential of the green mussel, *Perna viridis*

○Shinnosuke Mori[1], Aki Kawamoto[1], Fumiaki Miyazawa[1], Tatsuya Kiuchi[1], Miho Sato[1], Rena Ikeya[1], Sho Miyazaki[1], Masaya Nakata[1], Yoko Saikawa[1] （1. Faculty of Science and Technology, Keio University）

©The Chemical Society of Japan

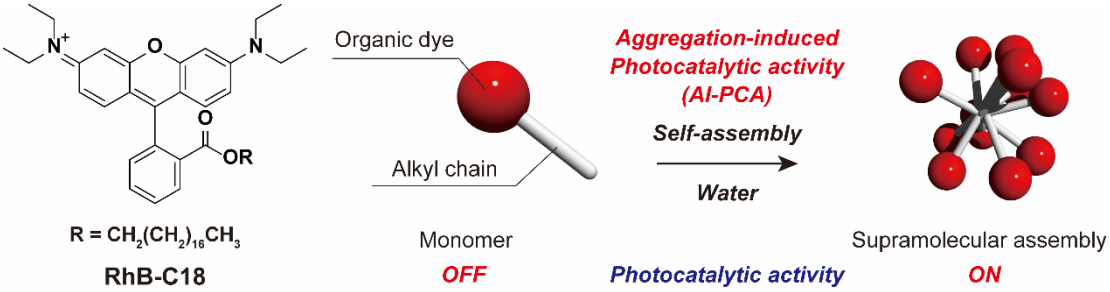
超分子化学を基盤とした光触媒の創製と人工光合成技術への応用

（阪大院工）○重光 孟・木田 敏之
Development of photocatalysts based on supramolecular chemistry toward artificial photosynthesis (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)
○Hajime Shigemitsu, Toshiyuki Kida

Photocatalysts are important materials for generating clean energy sources such as hydrogen and hydrogen peroxide using light. Various photocatalysts have been actively studied. However, they have not yet reached practical application in terms of available light wavelengths and reaction efficiency. In this study, we succeeded in creating a new photocatalyst that can activate small molecules in water by using molecular assemblies (supramolecules) of organic compounds.
Keywords : Supramolecular assembly; Self-assembly; Photocatalyst; Rhodamine; Hydrogen evolution

光触媒は光を駆動力として様々な化学反応を進行させるため、エネルギー・環境・医療などの多岐に渡る分野での応用が期待されている。例えば、水の光分解反応で得られる水素は、次世代クリーンエネルギーの重要な候補である。これまでに無機光触媒を中心とした研究が活発に行われてきたが、利用可能な光波長領域や反応効率などに課題を残している。近年では有機光触媒が様々な有機反応を進行させることが明らかとなり、注目を集めているが、無機光触媒と同様に量子収率や耐久性に課題であるため、これらを克服する新たな戦略が必要である。

本研究では、従来とは異なる『超分子（分子集合体および複合体）』を利用した光触媒の創出に成功した。[1] 単分子状態では光触媒活性を有していない水溶性有機色素が、自己集合によって光触媒活性を獲得することを見出し、水素発生反応に応用可能であることを示した。また、超分子複合体の形成によって、既存の光触媒のポテンシャルを最大限引き出し、水と光による過酸化水素の発生に成功した。本発表では、これら超分子光触媒の詳細について発表する。



1) Hajime Shigemitsu, Youhei Tani, Tomoe Tamemoto, Tadashi Mori, Xinxi Li, Yasuko Osakada, Mamoru Fujitsuka, Toshiyuki Kida, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11843.

© The Chemical Society of Japan

Mn 錯体およびβ-FeOOH 触媒を用いたガス拡散型リアクターと Si 太陽電池を用いた高効率太陽光 CO_2 電解還元

（豊田中研[1]）関澤 佳太[1] ・佐藤 俊介[1] ・鈴木 登美子[1] ・森川 健志[1]
Highly Efficient Solar-to-CO Conversion by Coupling Silicon Photovoltaics with CO_2 Gas Diffusion Electrolyzer using Mn(I) Complex and β-FeOOH Catalysts ([1] Toyota Central R&D Labs., Inc.) Keita Sekizawa,[1] Shunsuke Sato,[1] Tomiko M. Suzuki,[1] and Takeshi Morikawa[1]

Solar-driven CO_2 electrolysis coupling solar cells with CO_2 electrolysis system is expected to contribute to carbon neutrality. However, the highly efficient solar-driven CO_2 electrolysis system reported previously uses precious metal catalysts for CO_2 electrolysis and requires expensive III-V semiconductors solar cells due to their high overvoltage. In this study, we aimed to drive CO_2 electrolysis at low potential by introducing molecular metal complex catalysts composed of Earth-abundant elements into a gas diffusion flow reactor. As a result, the electrochemical reactor with Mn complexes succeeded in converting CO_2 to CO with 94% selectivity at an extremely low cell voltage of 1.35 V. This CO_2 electrolysis reactor combined with silicon solar cells has realized highly efficient solar-driven CO_2 electrolysis.
Keywords ：CO_2 reduction, Artificial Photosynthesis, Molecular Catalyst, Metal Complex, Gas Diffusion Electrode

CO_2 電解システムと太陽電池を直接連結した太陽光 CO_2 電解還元システムは、カーボンニュートラルに向けた有望な手段である。すでに太陽光変換効率 20%を超える高い効率が報告されているが、希少金属触媒と高価な宇宙用途の太陽電池が用いられている。本研究では、資源量の面から実用可能な太陽光 CO_2 電解還元の実現を目指した。CO_2 還元触媒の Mn 錯体[1]と、H_2O 酸化触媒の Ni 添加β-FeOOH[2]を、膜/電極接合体を用いたガス拡散型電解リアクターに導入した。この CO_2 電解還元システムを、市販の単結晶 Si 太陽電池に連結することで、太陽光 CO_2 電解を行った。その結果、Fig.1 に示すように、セル電圧 1.35V で CO 生成のファラデー効率 94%の高選択的な CO_2 電解を達成した。これを Si 太陽電池に接続した太陽光 CO_2 電解還元システムにより、世界最高水準の太陽光変換効率の実証に成功した[3]。

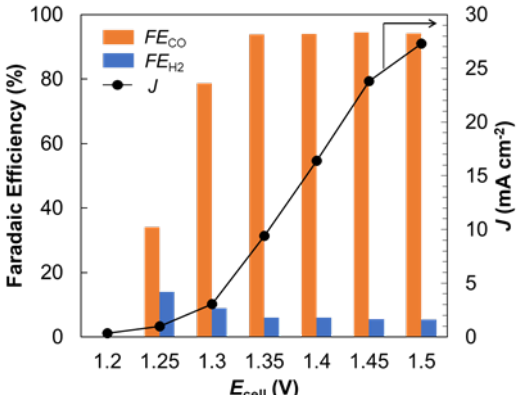


Fig.1. Faraday efficiency (FE) and current density (J) at each cell voltage (E_{cell}) in the CO_2 electrolysis

(1) S. Sato, *et al. ACS Catal.* **2018**, *8*, 4452–4458. (2) T. M. Suzuki, *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2018**, *91*, 778-786. (3) K. Sekizawa, *et al. submitted.*
謝辞　本成果は、環境省「二酸化炭素の資源化を通じた炭素循環社会モデル構築促進事業」および NEDO「未踏チャレンジ 2050」の委託業務の結果得られた。

© The Chemical Society of Japan

炭素系混合膜と層状 MnO_2 の複合電極における層間機能錯体における水素生成への影響

(関東学院大学[1])・○沖口 陸[1]・瀬沼 愛佑梨[1]・趙 鶴天[1]・鎌田 素之[1]・友野 和哲[1]
Effect of hydrogen production by interlayer functional metal complexes of the composite electrode of carbon-based mixed film and layered MnO_2 ([1]*Kanto-gakuin University*) ○ Okiguchi Riku,[1] Senuma Ayuri,[1] Zhao Hetian[1], Motoyuki Kamata,[1] Kazuaki Tomono[1]

The layered MnO_2 can be produced in a single step by electrostatic oxidation in the presence of Mn^{2+} in aqueous solution[1)]. In this study, redox-active $[Co(en)_3]^{2+}$ was added to an aqueous solution to produce layered MnO_2 with $[Co(en)_3]$ inserted between layers for hydrogen production.

Fig. 1 shows the results of hydrogen production by CA measurement of the obtained films at a constant potential of +1.10 V for 4 h. The hydrogen production of $K@MnO_2$ was higher than that of $[Co(en)_3]@MnO_2$ for the initial time, but the hydrogen production was lower than that of $[Co(en)_3]@MnO_2$ with time. $K@MnO_2$, but the hydrogen production decreased with time, reaching a final production rate of 2.3 ml. In $[Co(en)_3]@MnO_2$, hydrogen was constantly produced at a constant rate, and the final production volume was 3.6 ml. This result indicates that the presence of $[Co(en)_3]$ in the interlayer stabilizes hydrogen production.

Keywords : Layered MnO_2, $[Co(en)_3]$ Complex, Hydrogen evolution , Bamboo charcoal, Carbon nanotube, Low energy,

MnO_2 の層状構造は Mn^{2+}が水溶液中に存在することで電気化学的酸化を行うと，一段階で多層の層状 MnO_2 を作製できる[1)]。そこで本研究では酸化還元活性である$[Co(en)_3]^{2+}$を水溶液に添加し，層間に$[Co(en)_3]$を挿入した層状 MnO_2 を作製し，水素生成を行った。

Fig. 1 に酸化還元活性である$[Co(en)_3]$と酸化還元不活性である K をそれぞれ層間イオンとした層状 MnO_2 薄膜に対し，一定電位+1.10 V で 4 時間の CA 測定による水素生成を行った結果を示す。$K@MnO_2$ の初期では水素生成が $[Co(en)_3]@MnO_2$ を上回っているが，時間経過と共に，水素生成量が減少していき最終的な生成量は 2.3 ml となった。$[Co(en)_3]@MnO_2$ では水素が常に一定で生成され，最終的な生成量は 3.6 ml となった。この結果から層間に$[Co(en)_3]$が存在することで水素生成が安定する知見を得た。

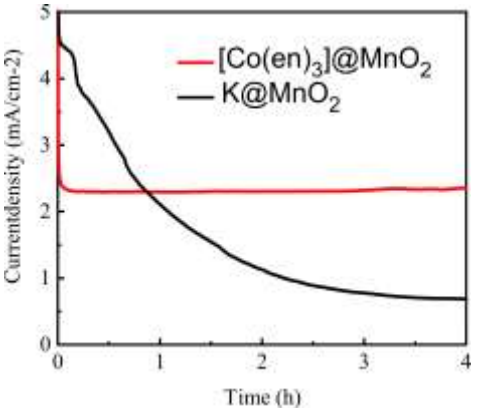


Fig.1 CA measurement results for $[Co(en)_3]@MnO_2$ and $K@MnO_2$

1) M. Nakayama, H. Tagashira, *Langmuir*, **22**, 3864 (2006).

© The Chemical Society of Japan

層間金属錯体による MnO_2 の価数変化を伴うキャパシタンスの向上

(関東学院大学[1])・○阿部 真弓[1]・大川 諒輔[1]・鎌田 素之[1]・友野 和哲[1]
Enhancement of Electrostatic capacitance with valence change in MnO_2 by interlayer metal complexes ([1]*Kanto-gakuin University*) ○ Mayumi Abe,[1] Ryosuke Okawa,[1] Motoyuki Kamata,[1] Kazuaki Tomono[1]

In our laboratory, we have prepared MnO_2 thin films with redox-active metal complexes inserted between the layers of layered MnO_2 and found that the capacitance is improved[1)]. In this study, the interlayer metal complex was changed and the effect of MnO_2 valence on capacitance was investigated.

Fig. 1 shows the capacitance values for $[Co(en)_3]@MnO_2$ (711.1 F/g), cis-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$ (497.9 F/g), and trans-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$ (370.4 F/g) versus the number of cycles. It was confirmed that the capacitance changes by changing the metal complexes between the layers. As the results of Raman spectroscopy, the intensity ratio of Mn^{3+} to Mn^{4+} was calculated to be 1.00:0.55 for $[Co(en)_3]@MnO_2$, 1.00:0.69 for cis-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$, and 1.00:1.07 for trans-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$, indicating that the trivalent a higher percentage of Mn resulted in higher capacitance.

Keywords : Layered MnO_2; Metal complex; $[Co(en)_3]$ Complex; electrostatic capacitance

当研究室では，層状 MnO_2 の層間に酸化還元活性な金属錯体を挿入した MnO_2 薄膜を作製し，キャパシタンスが向上することを明らかにした[1)]。本研究では，層間金属錯体を変更し，MnO_2 の価数によるキャパシタンスへの影響について検討した。

Fig. 1 に，$[Co(en)_3]@MnO_2$，*cis*-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$，*trans*-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$ のサイクル数に対するキャパシタンスの値を示している。キャパシタンスは，$[Co(en)_3]@MnO_2$ は 711.1 F/g，*cis*-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$ は 497.9 F/g，*trans*-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$ は 370.4 F/g を示した。層間の金属錯体を変更することで，キャパシタンスが変化することを確認した。ラマン分光測定より，Mn^{3+} と Mn^{4+} の強度比を算出したところ，$[Co(en)_3]@MnO_2$ が 1.00 : 0.55，*cis*-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$ が 1.00 : 0.69，*trans*-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$ が 1.00 : 1.07 であり，マンガン酸化物における混合原子価あるマンガンの Mn^{3+} の割合が高い方が，キャパシタンスが高くなる結果が得られた。

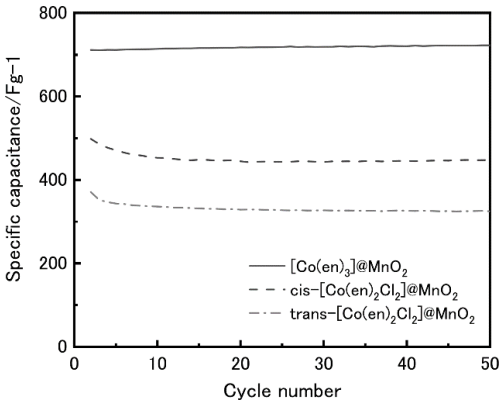


Fig. Comparison of the capacitances for $[Co(en)_3]@MnO_2$, *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$ and *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]@MnO_2$.

1) K. Tomono, *et. al., Bull. Institu. Sci. Tech.*, 46, 33 (2018).

© The Chemical Society of Japan

Transition Metal Oxide Nanoparticle Catalyst for Zinc-Air Flow Battery

([1]*Hokkaido University*) Wei Jian Sim,[1] Mai Thanh Nguyen,[1] ○Tetsu Yonezawa[1]
Keywords: Transition Metal Oxide; Electrocatalyst; Zinc-Air Battery; Flow Battery; Platinum Free Catalyst

Abundance of zinc and the non-flammable aqueous electrolyte makes zinc-air batteries (ZABs) an attractive candidate for grid-scale energy storage systems. However, the efficiency of ZABs are limited by the overpotentials of the oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER). State-of-the-art electrocatalysts for the ORR and OER typically consists of noble metals such as Pt and Ru. In our recent works, we have demonstrated the use of transition metal oxide (TMO) activated by hybridizing with reduced graphene oxide for use in high current density ZABs.[1] Zinc-air flow battery (ZAFB) circulates electrolyte to allow unlimited scalability of the capacity by increasing electrolyte storage tanks.[2] TMO catalysts are applied to the bifunctional cathode of a ZAFB as a proof of concept for industrial applications.

The TMO catalysts were synthesized from Fe and Co nitrate precursors in equal molar ratios. Sintering the nitrate precursors homogenously mixed with graphene oxide at 350 °C produced an extremely fine dispersion of Fe/Co oxides nanocrystals with a size of about 2 nm on the surface of thermally reduced graphene oxide (rGO). Catalytic properties were confirmed with cyclic voltammetry tests and results indicated the source of improved performance is due to the high activation of the catalysts granted by the high electrical conductivity and electrochemical surface area of rGO. The catalysts are loaded onto the bifunctional cathode of the ZAFB and tested at a high current density of 100 $mA \cdot cm^{-2}$. In absolute terms, the ZAFB is cycled between 60 min of discharge and 60 min of charge steps at 1500 mA. Under such extreme conditions, the ZAFB with catalysts managed to sustain 6 cycles before charging-discharging voltages began to diverge, possibly due to the delamination of the catalysts from the cathode. Without the catalysts, it was not possible to sustain a single discharge step at 1500 mA.

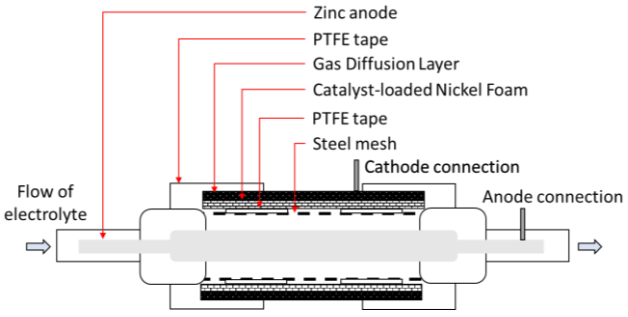


Figure 1. Cross-section of zinc-air flow battery assembly.

1) a) W.J. Sim, *et al.*, *Nanoscale* **2022**, *14*, 8012-8022. b) Z. Huang, *et al.*, *Sustain. Energy Fuels* **2022**, *6*, 3931-3943. 2) A. Abbasi, *et al.*, *Sci. Data* **2020**, 7, 196

© The Chemical Society of Japan

独創的リチウム－硫黄デザインによる世界最軽量二次電池の実証

（株式会社 ADEKA）○撹上 健二・矢野 亨
Demonstration of a World's Lightest Secondary Battery with Original Lithium-Sulfur Designs
(*ADEKA Corporation*) ○Kenji Kakiage, Toru Yano

We have developed sulfur-based cathode active materials for next generation lithium-sulfur secondary batteries (LSBs). In this CSJ annual meeting, we report on the performance of LSB cells with our SPAN (sulfurized polyacrylonitrile) cathodes. A world's lightest secondary battery pouch cell with the highest gravimetric energy density of 708 Wh/kg was demonstrated by applying a porous fiber-type SPAN cathode, a low density electrolyte solution, and a thin Li-metal anode, optimizing the cell designs and chg./dischg. operation voltage.
Keywords : World's Lightest, Secondary Battery, Lithium-Sulfur, Energy Density, SPAN

高容量かつメタルフリーで資源的制約の少ないユビキタス硫黄系材料を正極活物質として用いるリチウム - 硫黄二次電池（LSBs）は、軽量ポテンシャルに優れており、SDGs 達成のキーとなる次世代蓄電池の 1 つとして期待されている。硫黄変性ポリアクリロニトリル（sulfurized polyacrylonitrile：SPAN）は、LSBs の高性能化を実現する正極活物質として注目されており、我々は SPAN の量産化検討を行っている [1,2]。

今回、SPAN 正極を用いた独創的な LSB セルをデザインし、二次電池の「超」軽量化に挑戦した [3,4]。SPAN 正極の作動範囲を通常の 3.0-1.0 V から 4.3-0.3 V に拡張することにより、硫黄分と環化 PAN 骨格の両方に基づく容量が観測され、放電容量は 1.4 倍の約 1000 mAh/g-SPAN まで増大した（Fig. 1）。さらに、新規に開発した多孔質ファイバー型 SPAN および低密度電解液を適用し、セル構成も最適化した結果、二次電池における世界最軽量となる「708 Wh/kg」の高重量エネルギー密度を有する 11 Ah パウチセルの試作に成功した（Fig. 2）。

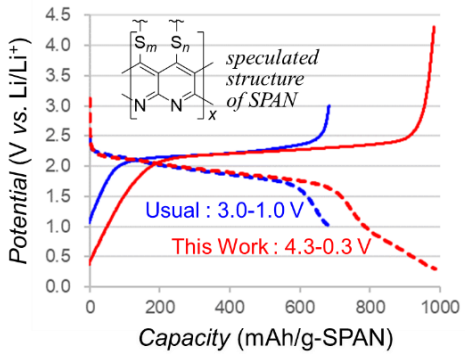


Fig. 1. Chg./dischg. properties of the SPAN cathode with different operation potentials.

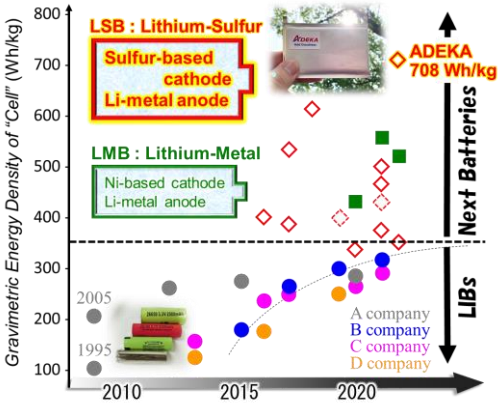


Fig. 2. Reported gravimetric energy density of various cells (●LIBs, ■LMBs, and ◇LSBs).

1) 株式会社 ADEKA, プレスリリース（2018 年 12 月 17 日）. 2) 撹上健二 他, 二次電池の材料に関する最新技術開発, 技術情報協会, 113-118, 217-221, 499-506 (2022). 3) 撹上健二 他, 第 63 回電池討論会, 1G16, 2022. 4) ADEKA が世界最長寿と世界最軽量の 2 種の電池、ドローンで実用レベルの試作も, 日経クロステック, 2022.11.15.

© The Chemical Society of Japan

デンプン由来オルガノゲル化剤を添加したアスファルトの製造とその特性

（農研機構[1]・産総研[2]・土木研[3]）○岩浦 里愛[1]・今場 司朗[1]・吉川 佳広[2]・川島 陽子[3]
Production and Properties of Asphalt with Starch-Derived Organogelators as Additives
([1]*National Agriculture and Food Research Organization*, [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, [3]*Public Works Research Institute)* ○Rika Iwaura,[1] Shiro Komba,[1] Yoshihiro Kikkawa,[2] Yoko Kawashima[3]

The viscoelasticity of asphalt greatly affects the construction and life of asphalt paved roads. For example, when the road surface temperature rises to around 60 ºC in summer in Japan, the thermoplastic asphalt becomes more fluid, causing plastic deformation due to traffic load and resulting in road damage. We investigated the effect of adding C-AG, a low molecular weight organogelator developed from starch to asphalt in order to control the viscoelasticity of asphalt. C-AG was synthesized by coupling of fatty acids and 1,5-anhydro-D-glucitol which was obtained from enzymatic synthesis of starch. The C-AG and asphalt (StA) mixture (C-AG/StA) was produced by adding 1-10 wt% of C-AG to asphalt and stirring lightly at 130 °C. C-AG/StA lost the gloss characteristic of StA. C-AG/StA was evaluated by various analytical methods, and it was confirmed that C-AG forms fibers with widths of several hundred nanometers in the asphalt and disperses while interacting with both maltene and asphaltene components in the asphalt, and that the flow resistance was improved to a higher temperature range than StA. It was also possible to produce asphalt mixture by C-AG/StA and aggregates.
Keywords *: 1,5-Anhydro-D-Glucitol; Asphalt; Gelators; Starch*

アスファルトの粘弾性は、アスファルト舗装道路の施工や道路寿命に大きく影響する物性である。例えば日本の夏、路面温度が60℃前後まで上昇すると、熱可塑性であるアスファルトは流動性が高まるため交通荷重によって塑性変形を生じ、道路が傷む原因となる。そこで我々はアスファルトの粘弾性を制御するため、デンプンを原料として開発した低分子量オルガノゲル化剤C-AG（図 構造式）のアスファルトへの添加効果について検討を行った。C-AG はデンプンを酵素合成して得られる 1,5-アンヒドロ-D-グルシトールと脂肪酸をカップリングして合成した。この C-AG をアスファルト（StA）に対して 1~10 wt%加え 130℃で軽く撹拌して C-AG 添加アスファルト（C-AG/StA）を製造した。C-AG/StA は StA と比べると光沢が消失した（図右）。C-AG/StA を各種分析法により評価したところ、C-AG がアスファルト中で幅数百ナノメートルの繊維を形成してアスファルト中のマルテンおよびアスファルテン両成分と相互作用しながら分散すること、StA より高温領域まで耐流動性が向上することを確認した。また、C-AG/StA と骨材からアスファルト混合物を製造した。

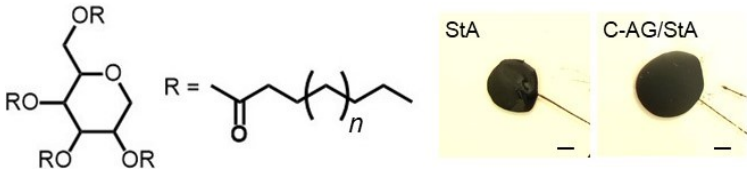


図 C-AG の構造および StA、C-AG/StA の外観（bar = 5 mm）

1) R. Iwaura and Shiro Komba, Modification of Asphalt by Starch-Derived Supramolecular Fibers: A Simple Way to Tune Flow Resistance, *ACS Sus. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 7447.

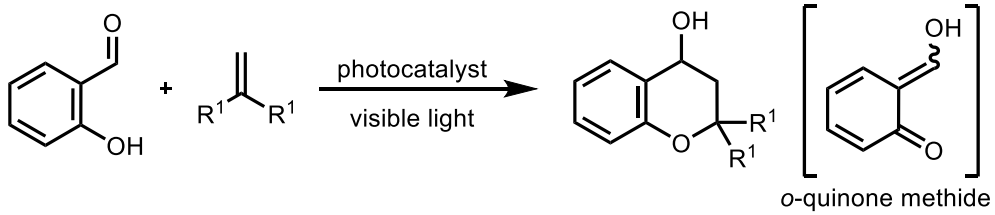
© The Chemical Society of Japan

可視光を光源とした *o*-キノンメチドの光触媒的発生による[4+2]環化付加反応

（岡山大基礎研[1]・岡山大院自然[2]）○田中 健太[1]・門田 功[2]・高村 浩由[2]
Photocatalytic generation of *o*-quinone methides for [4+2] cycloadditions under irradiation with visible light ([1]*Research Institute for Interdisciplinary Science*, *Okayama University,* [2]*Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○ Kenta Tanaka,[1] Isao Kadota[2], Hiroyoshi Takamura[2]

o-Quinone methides are key reactive intermediates for oxa-cyclic compounds. Photo-induced generation of *o*-quinone methides is one of the typical methods in organic chemistry. On the other hand, as they need to use high-energy light sources such as UV light, the development of the use of low-energy light sources such as visible light is highly desirable. Meanwhile, we have developed the acid-catalyzed generation and cycloaddition reactions of *o*-quinone methides. Moreover, we have reported the design and synthesis of the thioxanthylium photoredox catalysts that promote various cycloaddition reactions. Based on the above, herein, we report photocatalytic generation of *o*-quinone methides for [4+2] cycloadditions under irradiation with visible light.
Keywords : o-Quinone methide; Photocatalyst; Visible light; [4+2] Cycloaddition; Chromane

o-キノンメチドは様々な含酸素複素環の合成に広く用いられている有用な反応活性種である。*o*-キノンメチドを発生させる代表的な手法の一つとして、光を用いた手法が知られている。これは酸塩基や金属試薬を必要としない有用な手法であるものの、高エネルギーである紫外光を用いた手法に限られていた。最近になり、低エネルギーの光である可視光とフォトレドックス触媒による新たな発生法が開発されているものの、一例のみであることから更なる手法の開発に興味が持たれる。[1] 発表者らはこれまでに酸触媒による *o*-キノンメチドの発生を利用した環化付加反応の開発に成功している。[2] 更に最近では、独自に設計した有機光触媒と可視光を利用した環化付加反応の開発に取り組んでいる。[3] そこで本研究では、可視光を光源とした *o*-キノンメチドの新たな発生法の開発と[4+2]環化付加反応への応用を目的とし研究を行った。



1) Zhou, F.; Cheng, Y.; Liu, X.-P.; C. J.-R.; X. W.-J., *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 3117.
2) Tanaka, K.; Ueno, K.; Tanaka, Y.; Ohtsuka, N. Asada, Y.; Kishimoto, M.; Sunaga, S.; Hoshino, Y.; Honda, K. *Synlett* **2020**, *52*, 1197.
3) Tanaka, K.; Kishimoto, M.; Tanaka, Y.; Kamiyama, Y.; Asada, Y.; Sukekawa, M.; Ohtsuka, N.; Suzuki, T.; Momiyama, N.; Honda, K; Hoshino, Y. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 3319.

© The Chemical Society of Japan

Efficient mineralization of functional fluoropolymers by use of subcritical water with alkaline reagent

(*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Jin Hamaura, Hisao Hori

Keywords: Subcritical water; Fluoropolymer; Mineralization

Because of their unique properties such as heat-, chemical-, and weather resistances, fluoropolymers have been used in many cutting-edge applications such as optical fibers for 5G communications, binders for lithium-ion batteries and so forth. However, their recycling technologies have not yet been well established owing to their high stability; most of the wastes are disposed of in landfills. Furthermore, the mine production of high-purity fluorite (CaF_2 ore), the raw material for all fluoropolymers, is limited in a few countries. If fluoropolymer waste can be decomposed to F^- ions (i.e., mineralization) under mild conditions, F^- can be converted to CaF_2 by reaction with Ca^{2+} ion, which can contribute the recycling of fluorine element. Herein we report efficient mineralization of poly(vinylidene fluoride) (PVDF), poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer [poly(VDF-*co*-HFP)], and ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) by use of subcritical water in the presence of alkaline reagent.[1)]

Fig. 1 shows the reaction temperature dependence of the amounts of F^- and total organic carbon (TOC) formed in the reaction solution, where PVDF or poly(VDF-*co*-HFP) was reacted in 1.0 M of KOH for 6 h under argon. When the reactions were performed at 250 ºC, the F^- yields of PVDF and poly(VDF-*co*-HFP) reached 95±1 and 98%, respectively. The reactivity of poly(VDF-*co*-HFP) was higher than PVDF: even at 200 ºC, the F^- yield of poly(VDF-*co*-HFP) was 91%. Because the pH of the resulting reaction solution was high (13.3~13.8); most of CO_2 molecules formed were present in the reaction solution as CO_3^{2-}. Consistently, very little CO_2 amount was detected in the gas phase. Furthermore, black colored residue was present.

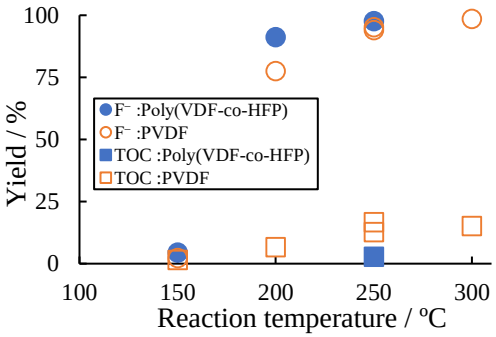


Fig. 1. Effect of temperature on the amounts of F^- and TOC. Each reaction was carried out for PVDF or poly(VDF-*co*-HFP) in 1.0 M of [KOH].

Formation of CaF_2 from these (co)polymers will be reported at the time of the presentation.

1) J. Hamaura, R.Honma, H. Hori, A. Manseri, B. Ameduri, *Eur. Poyml. J.*, **2023**, *182*, 111724.

© The Chemical Society of Japan

ファインバブル分散水中の酸素含量測定方法の確立および酸素運搬体としての物性評価

（早稲田大学[1]・静岡大学[2]・湘南工科大学[3]・山梨大学[4]）○垣内 健太[1]・小塚 智貴[2]・間瀬 暢之[2]・宮坂 武寛[3]・針井 則一[4]・武岡 真司[1]

Establishment of oxygen measurement method for fine bubbles dispersion and evaluation of fine bubbles as oxygen carriers ([1]*Waseda University*, [2]*Shizuoka University,* [3]*Shonan Institute of Technology,* [4]*University of Yamanashi*) ○ Kenta Kakiuchi,[1] Tomoki Kozuka,[2] Nobuyuki Mase,[2] Takehiro Miyasaka,[3] Norikazu Harii,[4] Shinji Takeoka[1]

Fine bubbles (FBs) are tiny bubbles whose sizes are less than 100 μm and have unique properties such as long retention time, large specific surface, and negative surface charge. Furthermore, FBs dispersion received attention as an oxygen supplier because it is in a gas-supersaturated state and is already in industrial applications. However, whether FBs work as oxygen carriers or supersaturated oxygen is dissolved in the dispersion is yet to be revealed. This time, we developed a novel oxygen measurement method for FBs dispersion and evaluated the relationship between oxygen content and FBs concentration to answer the question. The accuracy of the measurement was confirmed by comparing with a chemical titration (Winkler's method). As for the relationship between the two factors, the results showed that there was no correlation between the high oxygen content and the FBs concentration. It means that remained FBs do not work as oxygen carriers in the current concentration (10^7-10^9 particles/mL), and the oxygen-supersaturation comes from the dissolved oxygen prepared during the FBs generation.
Keywords : Fine bubble; Micro-nano bubble, Oxygen carrier; Oxygen measurement method

ファインバブル（FBs）は 100 μm 以下の微小気泡であり、小さな粒子径に由来する特徴（高い滞留性、大きな比表面積、表面負電荷）を有することから、通常の泡とは異なる材料として注目されている。さらに、FB 分散水は過飽和酸素量を有することが知られており、酸素供給体として既に様々な産業（水産業、農業、水処理）で応用されている。しかし、分散している FBs 自体が酸素運搬体として機能しているのか、なぜ FB 分散水に過飽和量の酸素が存在しているのかは解明されていない。今回、我々は FB 分散水中の酸素含量を正確かつ簡便に測定する方法を開発し [1)]、FBs 自体が酸素運搬体として機能するかを検証した [2)]。開発した酸素含量測定方法は、FB 分散液を脱酸素水で希釈することで酸素含量を定量的に測定する方法であり、①酸素電極への FB の付着、②大気中からの酸素流入の課題を解決することで実現可能となった。また、様々な条件下で FB 濃度および酸素含量を同時に計測することで両因子の相関関係を評価し、酸素過飽和度と FB 濃度に相関性がないことを実証した。この結果より、現状の FB 濃度（10^7-10^9 個/mL）では、滞留している FBs 自体は酸素運搬体として機能していないことが分かった。また、FB 分散水中の酸素含量の経時変化が FB を含まない過飽和溶存酸素水と同程度であったことから、FB 分散水中の過飽和酸素は FB に内包された酸素ではなく液中に溶存している酸素であることが示唆された。

1) K. Kakiuchi., *et al*. *PLoS ONE.* **2022**, 17, 2: e0264083.　2)K. Kakiuchi., *et al*. *Langmuir*, in press.

© The Chemical Society of Japan

MOF カラムクロマトグラフィーによる脂肪酸メチルエステルの高精度分離

（東大院工 [1]）○鳥本 明大 [1]・細野 暢彦 [1]・植村 卓史 [1]

High-Precision Separation of Fatty Acid Methyl Esters by MOF Column Chromatography

([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Akihiro Torimoto,[1] Nobuhiko Hosono,[1] Takashi Uemura[1]

Purification of fatty acid methyl esters (FAMEs) is necessary process in food sciences due to concern about health effect of *trans* isomers; however, effective separation based on precise structure recognition of FAMEs has not been achieved by conventional techniques.[1,2] In this study, we have developed a high-precision separation technique for FAMEs using a metal–organic framework (MOF), $[Zn_2(1,4\text{-ndc})_2ted]_n$ (**1**, channel aperture size = 5.7×5.7 Å^2, ndc = naphthalenedicarboxylate, ted = triethylenediamine) (Figure 1a), as the stationary phase of HPLC. The **1**-packed column (Figure 1b) showed precise recognition of the number, *E*/*Z* isomerism, and the position of unsaturated bonds in FAMEs, resulting in different retention time on the HPLC chromatograms (Figure 1c). Based on the comprehensive investigations including adsorption experiments, thermodynamic analyses, and molecular dynamics simulations, we propose a novel recognition mechanism in which structural commensuration between the periodic structure of MOF and the structure of FAME plays a predominant role.

Keywords: Metal-organic frameworks; Column chromatography; Fatty acid methyl esters

脂肪酸は食品業界において重要な化合物であり、トランス脂肪酸の健康への悪影響に対する懸念などから脂肪酸メチルエステル(FAME)の正確かつ効率的な分離技術の開発が望まれている。しかし、既存の結晶化法やクロマトグラフィー法などでは多種多様な FAME の僅かな構造の違いを識別し分離することは困難であった [1,2]。本研究では、直径約 5.7 Å の 1 次元状細孔を有する 多孔性金属錯体(MOF): $[Zn_2(1,4\text{-ndc})_2(ted)]_n$ (**1**) (Figure 1a)を充填したカラムを作成し、MOF HPLC による C18FAME 7 種類の *E*/*Z* 異性や位置異性を認識した分離を達成した。MOF は金属イオンと有機配位子から成る結晶性化合物である。MOF の細孔径および細孔壁（有機配位子）との相互作用の違いにより、FAME の構造が精密に認識された。吸着試験や熱力学的解析、分子動力学シミュレーションを用いた詳細な検討から、FAME の分子形状だけでなく、二重結合-カルボニル間距離までもが周期的に配列した有機配位子との相互作用によって認識され、特異な選択性に関与している可能性が示された。

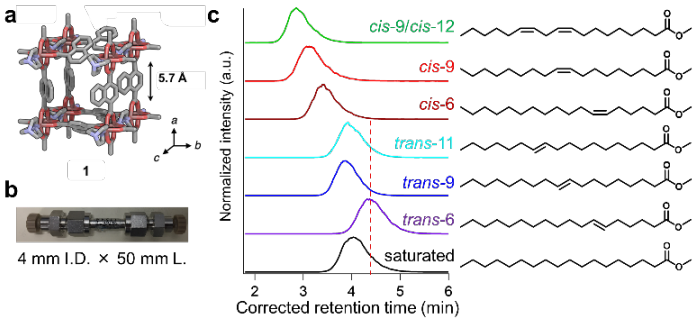


Fig 1. a Crystal structure of **1**, **b** Photograph of **1**-packed column, **c** HPLC patterns of FAMEs on **1**-packed column.

1) W. Tsuzuki, K. Ushida, *Lipids* **2009**, *44*, 373–379.
2) K. Strohmeier, S. Schober, M. Mittelbach, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2014**, *91*, 1217–1224.

© The Chemical Society of Japan

テンプレート法を用いた金属酸化物クラスター/クレイナノシートガス吸着材の開発

（岡大院自然 [1]）○武内 裕城 [1]・黒田 泰重 [1]・大久保 貴広 [1]

Development of metal oxide clusters/clay nanosheets composites for gas adsorption using the template method

([1]*Graduate School of Natural Science & Technology, Okayama University*)
○Yuki Takeuchi,[1] Yasushige Kuroda,[1] Takahiro Ohkubo[1]

In this study, we developed the method of supporting metal oxide clusters on clay nanosheets using the soft-template method. Polyethyleneimine (PEI)-Cu^{2+} complexes were introduced to the surface and between layers of clay nanosheets. Subsequently, both the formation of metal oxides and the removal of PEI (templates) on nanosheets were simultaneously induced with the calcination; metal oxide clusters (CuO_x)/clay nanosheets nanocomposites (CuO_x/C) were developed. The constructed CuO_x/C (PEI-CuO_x/C) had the higher specific surface area, pore volume, and larger pore size than that synthesized without PEI (w/oPEI-CuO_x/C).

Keywords : Nanosheets; Metal oxide clusters; Template methods; Gas adsorption

金属酸化物 (e.g. CuO) は、CO_2 や H_2S といった酸性ガスに対する酸–塩基相互作用による吸着場を形成する [1]。しかし、金属元素の地殻埋蔵量の少なさに加え、多孔性材料の創製が困難で、軽元素から構築される材料 (カーボンやシリカ) よりも重量当たりの性能で不利であるといった課題がある。近年、金属酸化物を活性炭やメソポーラス材料等の多孔体へ担持した CO_2 吸着材の開発が進められている [1),2)]。本研究では、ソフトテンプレート法を用いたクレイナノシートへの金属酸化物クラスター担持法を開発した。ポリエチレンイミン (PEI)-金属イオン (Cu^{2+}) 錯体をクレイナノシートの表面や層間に導入した後、焼成により、ナノシート上で金属酸化物の形成と鋳型の PEI の除去を同時におこない、金属酸化物クラスター (CuO_x)/クレイナノシート (C) ナノ複合体 (CuO_x/C) を開発した。

各サンプルの XRD パターン (**Figure 1a**) から、PEI-Cu^{2+}錯体の層間への導入による層間隔の拡張や焼成後の PEI 除去が誘起されたことが示唆された。比表面積や細孔径分布といった細孔構造を N_2 吸脱着試験を用いて評価した。BET 比表面積および細孔容量は、PEI を用いて調製した PEI-CuO_x/C の方が、PEI を添加せずに調製した w/oPEI-CuO_x/C よりも高い値であった。**Figure 1b** の細孔径分布より、PEI-CuO_x/C の方が、w/oPEI-CuO_x/C よりも細孔径が大きかった。これらの結果から、PEI は、CuO_x/C の細孔構造に影響をおよぼすことが示唆された。

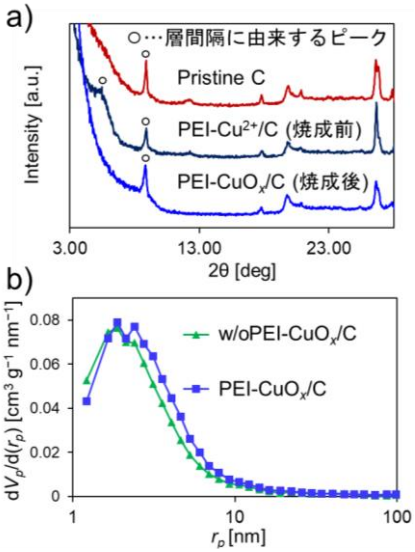


Figure 1. a) XRD patterns and b) BJH pore size distributions.

1) C. Boruban *et al.*, *J. Nanopart. Res.*, **20**, 59 (2018)
2) M. Li *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **249**, 34-41 (2017)

© The Chemical Society of Japan

イオン選択性をもつナノ層状リアクターの分解機構と反応速度解析

（関東学院理工）○佐藤匠[1]・常盤琴美[1]・小岩一郎[1]・友野 和哲[1]
Decomposition mechanism and reaction rate analysis of nano layered reactor with ion selectivity ([1]*Kanto-gakuin University*) ○Takumi Sato,[1] Kotomi Tokiwa,[1] Ichiro Koiwa,[1] Kazuaki Tomono[1]

In this study, we synthesized by inserting functional materials between layered MnO_2 thin films in a one-step reaction. Also, we attempted the adsorption and degradation of various organic dyes using nanolayered reactors in which cohesive and oriented lipid ions were inserted as functional materials. When the nano-stratified reactor was immersed in organic dye solutions, significant differences in the amount of adsorption were observed depending on the ionic nature of the organic dyes. Congo red as an anionic organic dye was also found to be degraded, suggesting that the redox reaction between Mn^{3+} and Mn^{4+} in the nano-stratified reactors is related to the adsorption and degradation of the dye. The reaction rates of the adsorptions and degradations were optimized.

Keywords : MnO_2, Lipid ion, Decomposition, Organic dye, Redox reaction, Ion selectivity

染色産業などで排出される排水の中に残留する有機染料は，難分解性であり，従来の排水処理技術では分解が困難であると報告されており[1)]，水質汚染を進行させている原因のひとつである。

本研究では，難分解性の有機染料の簡便な分解を目指し，層間に脂質イオン($(((C_{18}H_{37})(CH_3)_3NCl);C_{18}$)を挿入した$C_{18}/MnO_2$薄膜による有機染料の分解と反応速度解析を行った。研究結果から，有機染料であるコンゴーレッド(;CR)の分解が確認された。Fig. 1 にC_{18}/MnO_2薄膜の浸漬前後のラマン分光結果を示す。659 cm^{-1} の Mn^{3+}に偏っていた混合原子価状態が浸漬後には 561 cm^{-1} の Mn^{4+}に偏った。[2)]この結果から，CR の分解には，Mn^{3+}と Mn^{4+}の混合原子価状態である MnO_2 の酸化還元反応が関与していると示唆された。

1) S. -L. Chiam, *et al, Environ Sci Pollut* 5762, 27, 2020. 2) M. -C. Bernard, *et al., J. Electrochem. Soc*., 140, 3065, 1993.

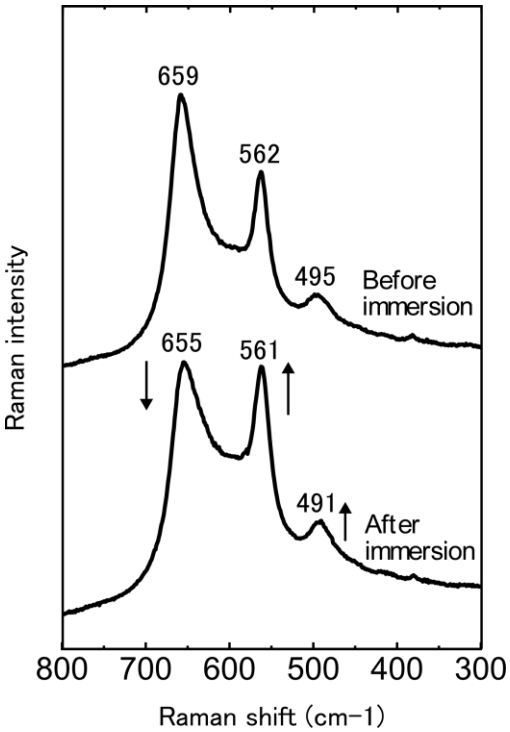


Fig.1 Raman spectroscopy results of C_{18}/MnO_2 thin film immersed in Congo red solution for 2 hours.

© The Chemical Society of Japan

使用済タイヤの低温解重合によるケミカルリサイクル法の開発

（産総研[1]・ブリヂストン[2]）○深谷 訓久[1]・山下 浩[1]・Putro Wahyu[1]・松本 和弘[1]・崔 準哲[1]・羽鳥 真紀子[1]・杉木 誠[1]・Faried Miftah[1]・北條 将広[2]・田原 聖一[2]・本間 正洋[2]

Development of chemical recycling method by low-temperature depolymerization of used tires

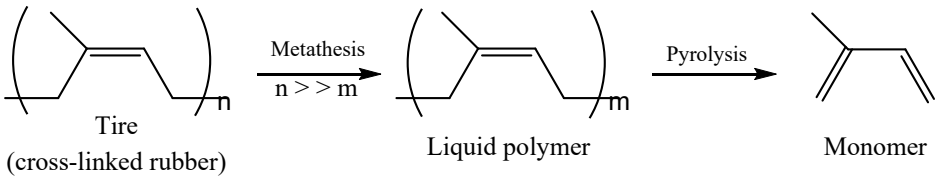
([1]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, [2]*Bridgestone Corporation*)
○Norihisa Fukaya[1], Hiroshi Yamashita[1], Putro Wahyu[1], Kazuhiro Matsumoto[1], Jun-Chul Choi[1], Makiko Hatori[1], Makoto Sugiki[1], Faried Miftah[1], Masahiro Hojo[2], Seichi Tahara[2], Masahiro Homma[2]

Development of tire recycling technologies through chemical recycling is required to ensure the sustainability of tire raw materials. In this study, we developed a method to obtain liquid polymers from tire rubber materials by a depolymerization reaction at low temperature. Furthermore, chemical recycling technology to obtain monomers, mainly isoprene, from the liquid polymers was also developed. The depolymerization reaction was carried out at room temperature in THF in the presence of a second-generation Grubbs catalyst using a tire rubber model material made from sulfur cross-linked natural rubber. The liquid polymer was further pyrolyzed in the presence or in the absence of solid catalysts to result in the formation of isoprene monomer.

Keywords : Chemical recycling; Depolymerization; Metathesis reaction; Rubber; Tire

現在、国内で年間約 100 万 t 発生している使用済タイヤは、その大半が燃料用途等の熱回収処理をしながら焼却され、含有する炭素成分は CO_2 として排出されている。リトレッドタイヤと呼ばれるマテリアルリサイクルの取り組みも行われているものの、タイヤ原材料の持続可能性の確保のためには、ケミカルリサイクルによる性能低下を伴わないタイヤリサイクルの新しい技術が求められている。本研究では、タイヤ用ゴム材料を出発原料として、低温で解重合反応によって液状ポリマーを得る手法と、さらに得られた液状ポリマーからイソプレンを中心としたモノマーを高収率で得るためのケミカルリサイクル技術の開発を行った。

天然ゴムを硫黄架橋したタイヤゴムモデル材料を原料として、第 2 世代グラブス触媒存在下、THF 中室温で反応を行った。生成物の GPC 分析および ^{1}H NMR、^{13}C NMR による構造解析の結果、原料の天然ゴムのイソプレン骨格が保持された構造を持つ液状ポリマーであることがわかった。さらにこの液状ポリマーを固体触媒存在下および非存在下での熱分解解重合を行い、イソプレンモノマーの生成を確認した。



謝辞　この成果は、NEDO「グリーンイノベーション基金事業／CO_2 等を用いたプラスチック原料製造技術開発」の結果得られたものです。

© The Chemical Society of Japan

気体分離膜と融合した光触媒による H_2O 分解反応

（富山大学）○大津岳士・萩原英久

H_2O Splitting Reaction on Photocatalyst Combined with Gas Separation Membrane

(*University of TOYAMA*) ○Takeshi Ohtsu , Hidehisa Hagiwara

Further utilization of hydrogen is being promoted for decarbonization. One method of hydrogen production is H_2O decomposition using inorganic semiconductor photocatalysts. While this method enables the construction of a CO_2-free production system using sunlight, it generates a mixture of H_2 and O_2 gases, which poses a safety issue.

We are aiming to construct a water vapor decomposition system utilizing hydrogen separation membranes[1]. We made ceramic discs of $SrTiO_3$ and α-Al_2O_3 mixture, furthermore hydrogen separation, silica membrane on the ceramic discs. H_2O decomposition was performed by allowing water vapor to permeate through these discs.

The water vapor reaction enables H_2 separation immediately after the H_2O decomposition reaction, which leads to the effective use of sunlight and industrial waste heat. In addition, the separation of hydrogen is expected to improve not only safety but also activity due to the equilibrium shift.

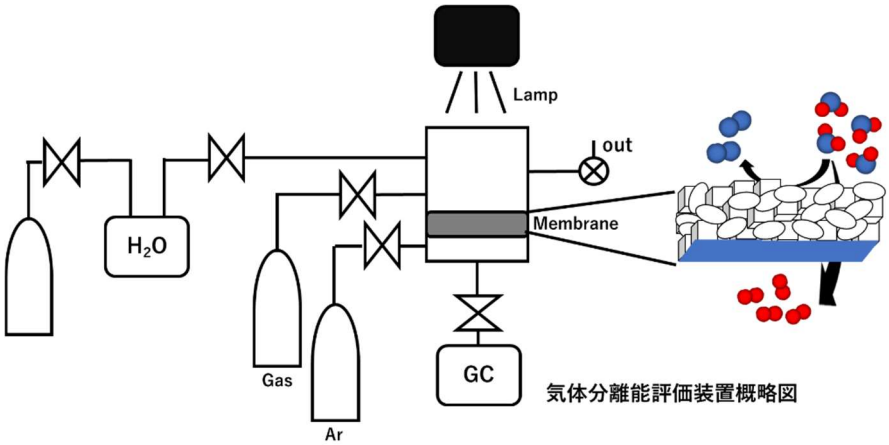
We have been evaluating the activity of H_2O decomposition by hydrogen separation using a light-irradiable gas separation system, and we report on these studies.

Keywords : Photocatalyst; water splitting; gas separation membrane; hydrogen

脱炭素化に向け、水素のさらなる活用が進められている。水素製造法として無機半導体光触媒による H_2O 分解が挙げられる。この方法では太陽光を用いた CO_2 フリーな製造システムの構築が可能な反面、H_2・O_2 混合気体が発生し安全性に課題を抱える。

我々は既存の水素分離膜[1]を活用した水蒸気分解システムの構築を目指している。無機半導体光触媒 $SrTiO_3$ と α-Al_2O_3 を混合したセラミックディスクへ H_2 分離用シリカ膜を作成し、水蒸気を透過させて H_2O 分解を行う。水蒸気反応とすることで、H_2O 分解反応後即時に H_2 分離が可能となり、光触媒が利用できない波長域の太陽光や産業排熱の有効利用へも繋げられる。また水素分離により安全性の向上だけでなく平衡シフトによる活性向上が期待できる。

これまでに光照射可能な気体分離能評価装置を用いた水素分離による H_2O 分解活性の評価を実施してきたため、これらの検討内容について報告する。



気体分離能評価装置概略図

[1] Ockwig, N. W.,Nenoff, T. M., , ***Chem. Rev.*** , 2007,107,4078-4110

© The Chemical Society of Japan

アミノタルク型粘土を用いた金属ナノ粒子の安定化とその性質－２

（広島大院先進理工[1]・広島大 N-BARD[2]）○藤田　大和[1]・バスキ　トリヨノ[2]・中島　覚[1,2]

Stabilization and properties of metal nanoparticles by amino talc-like clay -2

([1]*Grad. Sch. Adv. Sci. Eng., Hiroshima University,* [2]*N-BARD, Hiroshima University*)
○Yamato Fujita[1], Triyono Basuki[2], Satoru Nakashima[1,2]

Metal nanoparticles have a large surface area relative to their volume and are likely to aggregate. Amino talc-like clay (amino clay (AC)) was used as a stabilizer to prevent this aggregation and stabilize the nanoparticles for a long time. The clay used in this study can be used as a stabilizer for nanoparticles by exfoliating the layer structure as shown in Fig. 1. The advantages of amino clay are that it can be easily synthesized because there are few synthesis steps and that it has little bad effect on the environment. Both gold and silver nanoparticles did not aggregate even when stored at room temperature for more than 1 month. We investigated the optimal concentration of the reducing agent to synthesize silver nanoparticles, and evaluated the durability by UV-vis and TEM measurements.

In addition, by using sodium thiosulfate as reducing agent, we synthesized gold nanostructures and silver nanostructures with absorption in the near-infrared region, and tried to stabilize them with amino clay.

金属ナノ粒子は体積に対して表面積が大きいため凝集しやすい。この凝集を防ぎ、ナノ粒子を長期間安定化させるために安定剤としてアミノタルク型粘土（アミノクレイ（AC））を用いた。本研究で用いた粘土は層構造を図 1 のように剥離させることによってナノ粒子の安定剤として用いることができる。アミノクレイの利点として、合成の工程が少ないため容易に合成できる、環境に与える悪影響が少ないなどが挙げられる。金、銀ナノ粒子はともに 1 か月以上、室温下で保存しても凝集はみられなかった。特に、銀ナノ粒子に関しては用いる還元剤の最適な濃度を調査し、UV-vis、TEM 測定によって耐久性の評価を行った。

また、チオ硫酸ナトリウムを還元剤として使用することによって、近赤外域に吸収をもつ金ナノ構造体、銀ナノ構造体の合成を試み、アミノクレイによって安定化を行った。

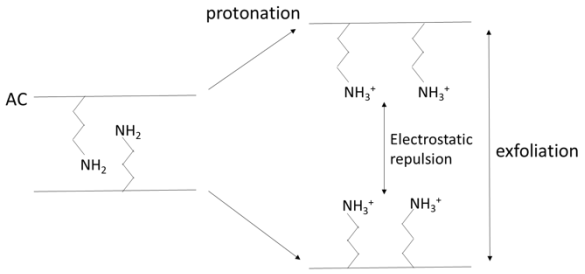


Fig. 1 The mechanism of AC exfoliation

© The Chemical Society of Japan

光増感剤を用いた生分解性樹脂の分解抑制

(産総研[1]・大阪技術研[2]・神戸大内海セ[3]・神戸大国際海事研究セ[4]) ○日野 彰大[1]・増井 昭彦[2]・岡村 秀雄[3,4]・川崎 典起[1]・山野 尚子[1]・中山 敦好[1,4]
Suppression of seawater biodegradation by photosensitizer ([1]AIST, [2]ORIST, [3]KURCIS, Kobe Univ., [4]IMaRC, Kobe Univ.) ○Shodai Hino[1], Akihiko Masui[2], Hideo Okamura[3,4], Norioki Kawasaki[1], Naoko Yamano[1], Atsuyoshi Nakayama[1,4]

In recent years, there has been a need to develop technology to control biodegradability. Since it is extremely difficult to achieve both biodegradability and durability, a method to control the timing of degradation is required. In this study, we developed a biodegradable plastic with a light-triggered biodegradation rate control switch function using a photosensitizer. PCL/PLA copolymers which complexed with porphyrin compound (0.5 wt%) as a photosensitizer were prepared. When this was subjected to BOD testing under light irradiation conditions, biodegradation was significantly suppressed (Fig. b). In this presentation, we report on the photoantimicrobial activity under light irradiation conditions, relationship with reactive oxygen species, and the degradation suppression effect in laboratory.
Keywords : Photosensitizer, Seawater biodegradation, Reactive oxygen species (ROS), Antibacterial activity

近年，生分解性プラスチックの実用性向上を目的として，生分解性を制御する技術開発が求められている。生分解性と耐久性の両立は極めて困難であるため，分解タイミングを制御する方法が必要となる。本研究では，光増感剤を用いて，光をトリガーとした生分解速度抑制スイッチ機能を有する生分解性プラスチックを開発した。PCL/PLA コポリマーをベースに，光増感剤としてポルフィリン化合物を 0.5 wt%含有したコンポジットを作製した。これを光照射条件下で BOD 試験に供したところ，生分解が著しく抑制された(Fig. b)。本発表では，光照射条件下での光抗菌力，活性酸素の関連性，ラボ試験における分解抑制効果の詳細を報告する予定である。

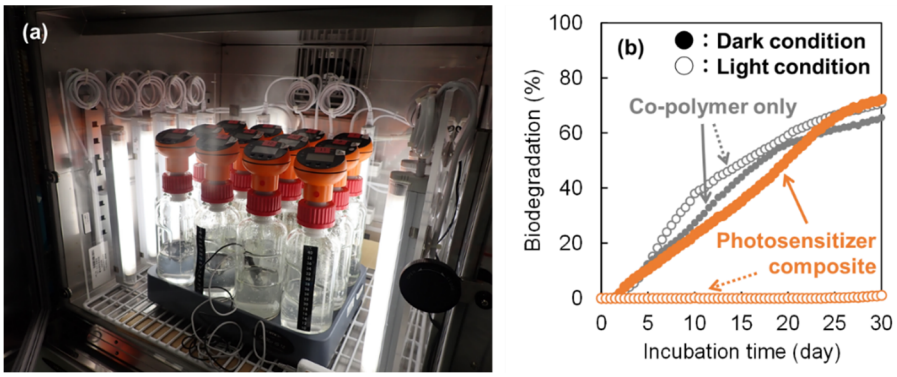


Fig. (a) BOD measuring devices that can be performed under light irradiation conditions. (b) Biodegradation of PCL/PLA composites calculated from BOD method.

謝辞：本研究の成果は，NEDO「光スイッチ型海洋分解性の可食プラスチックの開発研究(Grant No. JPNP18016)」の助成を受け得られたものである。

© The Chemical Society of Japan

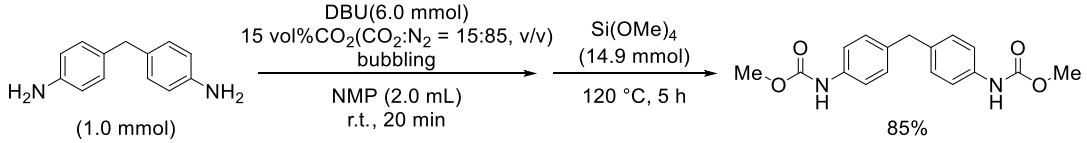
再生可能反応剤を用いた火力発電所排ガスに相当する低濃度 CO_2 からのカルバミン酸エステルの合成

（産総研[1]・東ソー(株)[2]）○小泉 博基[1]・竹内 勝彦[1]・松本 和弘[1]・深谷 訓久[1]・佐藤 一彦[1]・廣田 順哉[2]・中繁 誠人[2]・内田 雅人[2]・松本 清児[2]・羽村 敏[2]・崔 準哲[1]

Synthesis of carbamic acid esters using regenerable reagents from low-concentration CO_2 equivalent to exhaust gas of thermal power plants ([1]*AIST*, [2]*Tosoh Corporation*) ○Hiroki Koizumi,[1] Katsuhiko Takeuchi,[1] Kazuhiro Matsumoto,[1] Norihisa Fukaya,[1] Kazuhiko Sato,[1] Junya Hirota,[2] Makoto Nakashige,[2] Masahito Uchida,[2] Seiji Matsumoto,[2] Satoshi Hamura,[2] Jun-Chul Choi[1]

To achieve emission reduction and recycling of CO_2, the technologies are desired to directly convert low-concentration CO_2 in the exhaust gas of thermal power plant into useful chemicals. Carbamic acid esters have been attracted attentions due to its usability, which is conversion into isocyanates as low materials of polyurethanes. We developed the direct synthesis method of carbamic acid esters from low-concentration CO_2, combining CO_2 capture mechanism using substrate amines with strong organic base DBU, and regenerable reagent tetramethylorthosilicate ($Si(OMe)_4$). This method provided 85% yield of industrially useful aromatic carbamic acid esters from low-concentration CO_2 gas without any metal reagents and metal additives. In addition, this method was applied to the use of simulated exhaust gas containing some impurities such as SO_2 and to the gram scale reactions.
Keywords : CCU; Direct use of low-concentration of CO_2; Synthesis of useful chemicals; Exhaust gas of thermal power plants

CO_2 の排出量削減と再資源化を達成するため、火力発電所等の排ガス中に存在する低濃度の CO_2 を、濃縮等のエネルギーを必要とする工程を経ずに直接的に有用化成品へと変換する技術が求められている。CO_2 を原料として合成可能なカルバミン酸エステルは、ポリウンレタン原料として利用されるイソシアネートへと変換可能であることから注目されている化合物である。本発表では、このカルバミン酸エステルを火力発電所排ガスに相当する低濃度な CO_2 から直接合成するために、基質であるアミンと強塩基 DBU を用いた CO_2 捕集機構と再生可能反応剤であるテトラメチルオルトシリケート($Si(OMe)_4$)を組み合わせる手法を開発した。本手法により、希薄な CO_2 ガス(CO_2:N_2 =15:85, v/v)を用い、金属試薬および金属添加剤を使用せずに、工業的に有用な芳香族カルバミン酸エステルを 85%の収率で合成することに成功した。加えて、SO_2 等の不純物を含む模擬排ガス利用やグラムスケールでの反応へも適応可能であった。



謝辞：この成果は「NEDO 先導研究プログラム／未踏チャレンジ 2050」による委託業務の結果得られたものです。

© The Chemical Society of Japan

電解質による Au アノード溶解反応への影響

（防衛大機能材料）○小澤 真一郎・北郷 萌・宮﨑 尚・岡本 庸一
Effect of electrolyte on Au anode dissolution reaction (*Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy*) ○Shinichiro OZAWA, Moe HOKUGO, Hisashi MIYAZAKI, Yoichi OKAMOTO

The electrolyte solution dissolving inorganic salts (Na_2SiO_3, Na_2CO_3, Na_2SO_3, etc.) as electrolyte was filled into a beaker with electrodes of the same material (Au, Ag, Si, etc.) as anodes and cathodes, and the electrolyte solution was passed between the anode and cathode at 2 A and 10 to 30 V for several hours. We reported that the formation of nanoparticles derived from the electrode material was confirmed[1]. In this study, the effects of electrolyte on the anodic dissolution reaction of Au were investigated by electrochemical methods (CV, CA), UV-visible spectroscopy, and X-ray diffraction. As a result, it was found that the anodic dissolution of Au ions increased with increasing electrolyte concentration, and that the anodic dissolution of Au ions changed depending on the type of electrolyte (Fig. 1). In this study, we also report the effects of changing the electrolyte type (cation and anion species), solution concentration, and pH on Au anodic dissolution.
Keywords : The electric current application; Nanoparticles; Electrochemical methods; Different electrolytes; Au anode dissolution

電解質として無機塩（Na_2SiO_3, Na_2CO_3, Na_2SO_4 など）を溶解した電解質溶液を、同じ材料(Au, Ag, Si など)の電極を陽極と陰極としたビーカーに充填し、電極間に 2 A、10 ～ 30 V 印加し、数時間通電したところ、電極材料に由来するナノ粒子生成を確認し報告した[1]。この液中通電法による金属ナノ粒子の生成過程は、「H_2O の電気分解」、「電極材料のイオン化」、「生成した金属イオンの再還元による粒子成長」の 3 つの反応（いずれか 1 つの反応が律速）が同時に進行すると考えられる。液中通電法で生成する Au ナノ粒子は、粒子径を制御することができれば、様々な分野で有用なナノ材料として応用できる可能性がある。本研究では、Au のアノード溶解反応に及ぼす電解質による影響について、主に電気化学的手法(CV, CA)により、併せて紫外可視分光法、X 線回折法により調査した。その結果、電解質濃度の増加によりアノード溶解する Au が増加し、また、電解質の種類（イオン種）によってもアノード溶解する Au 量が変化することがわかった(Fig.1)。今回、電解質の種類（カチオンおよびアニオン種）、溶液濃度、電解質溶液の pH を変化させ、Au アノード溶解にどのような影響を及ぼすかを併せて報告する。

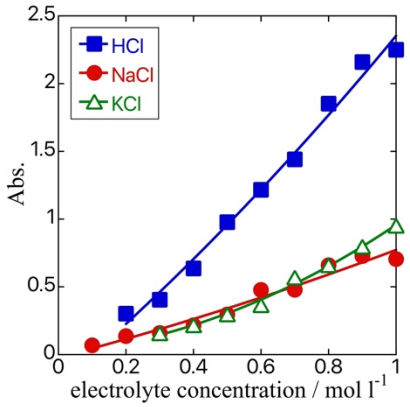


Fig.1 Absorbance change at 215 nm ($[AuCl_4]^-$) vs. electrolyte concentration after electrolysis.

1) Y. Okamoto, K, Kimura, H. Nakatsugawa, H. Miyazaki: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **65**, 548 (2018).

© The Chemical Society of Japan

気水表面におけるゲル微粒子単層膜の圧縮挙動評価

(信州大繊維[1]・信州大先鋭材料研[2]) ○川本 嵩久[1]・野口 哲矢[1]・渡邊 拓巳[1]・湊 遥香[1]・鈴木 大介[1,2]

Evaluation of the compression behavior of microgels monolayer film at the air/water interface

([1]*Grad. Sch. of Textile Sci. & Tech., Shinshu Univ.*, [2]*RISM, Shinshu University*)
○Takahisa Kawamoto,[1] Tetsuya Noguchi,[1] Takumi Watanabe,[1] Haruka Minato,[1] Daisuke Suzuki[1,2]

Hydrogel microparticles (microgels) swell in water and deform largely when adsorbed at the air/water interface. We have focused on the drying process of dispersed droplets of microgels and clarified the adsorption and deformation behavior of microgels at the interface and the drying process. However, the droplet system is a non-equilibrium system, and it was difficult to quantitatively evaluate the compression behavior of microgels. In this study, by combining the Langmuir-Blodgett method and fluorescence microscopy, we have attempted to evaluate the compression behavior of microgels quantitatively and directly at the interface. As a result, it was revealed that the packing density of microgels adsorbed at the air/water interface increased as the air/water interface area decreased, and were compressed while continuously changing the particle-to-particle distances and the array structures. In this presentation, the series of compression processes of microgels at the interface will be discussed.

Keywords : microgels; in-situ observation; colloidal crystals; N-isopropylacrylamide; Langmuir-Blodgett method

ハイドロゲル微粒子は、水中で柔らかく、気水表面に吸着して大きく変形する。我々はこれまで、ゲル微粒子の気水表面への吸着・変形挙動、また乾燥プロセスを液滴観察法により明らかにしてきた[1-4]。しかし、液滴系は非平衡系であり、乾燥に伴い、液滴表面で互いに圧縮されるゲル微粒子の界面挙動について、定量的な評価が困難であった。本研究では、ラングミュアトラフと蛍光顕微鏡を組みわせることで、気水表面におけるゲル微粒子の圧縮挙動を定量的かつ直接的に評価することを試みた。その結果、気水表面に吸着したゲル微粒子は、気水表面積の減少に伴いその充填密度を増加させ、粒子間距離やその配列構造を連続的に変化させながら圧縮されることが明らかとなった。当日は、気水表面におけるゲル微粒子の一連の圧縮プロセスについてより詳細に議論する予定である。

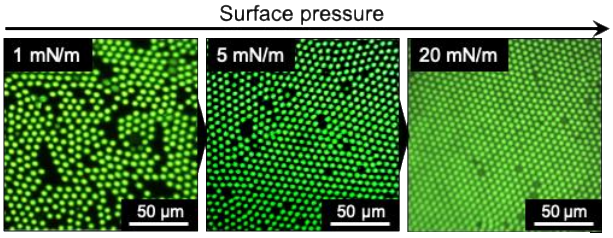


Figure. The array structures of microgels at each surface pressure.

1) H. Minato et al., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 932. 2) K. Horigome et al., *Langmuir* **2012**, *28*, 12962. 3) M. Takizawa et al., *Langmuir* **2018**, *34*, 4515. 4) H. Minato et al., *Langmuir* **2019**, *35*, 10412.

© The Chemical Society of Japan

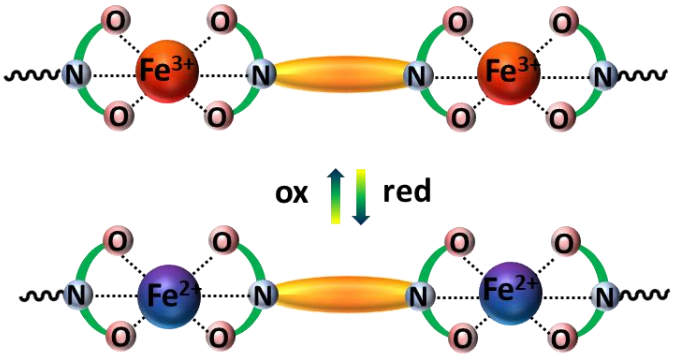
Design and Synthesis of Metallo-Supramolecular Polymer for Electrochromic Smart Window Application

([1]*Electronic Functional Macromolecules Group, Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science (NIMS)*) ○Susmita Roy,[1] Masayoshi Higuchi[1]

Keywords: Metallo-Supramolecular Polymer; Electrochromism; Cathodically Coloring ECMs; Electrochromic Smart Window

Research on smart-electrochromic (EC) materials is currently focused heavily on cathodically colored electrochromic materials (ECMs), which generally reveal transparent-to-dark electrochromism to limit solar-irradiation transfer inside the building and so aid in reducing building energy usage.[1] Metallo-supramolecular polymers (MSPs) are the newest category of ECMs, composed of organic multitopic chelating ligands and metals, exhibit excellent EC behavior over other reported ECMs with respect to different EC property parameters. In most of the reported MSPs, the metal centres have the general [NNN-NNN] coordination environment, responsible for intense coloration at normal state due to strong MLCT transition and exhibiting dark-to-transparent EC on successive redox reaction.[2] However, the reverse transparent-to-dark EC phenomenon is essential but rarely reported. Therefore, we have designed a new Fe(III)-based MSP containing [ONO-ONO] backbone, which is transparent in the general state, displaying the dark EC on reduction of metal centre.

In this regard, first, we prepare the ditopic ligand with [ONO-ONO] backbone followed by coordination with Fe(III) metal salt to get final polymer as shown in the scheme. The ligand and polymer, are both characterized by NMR and mass. The detailed synthetic procedure, characterization, spectrochemical and electrochemical behavior will be shown in our presentation.



1) a) Xiaoyu Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 17, 20237–20246. b) Tomasz Jarosz, *Polymers* **2019**, 2, 2732. 2) F.S. Han, *J. A. C. S.* **2008**, 6, 2073-2081.

© The Chemical Society of Japan

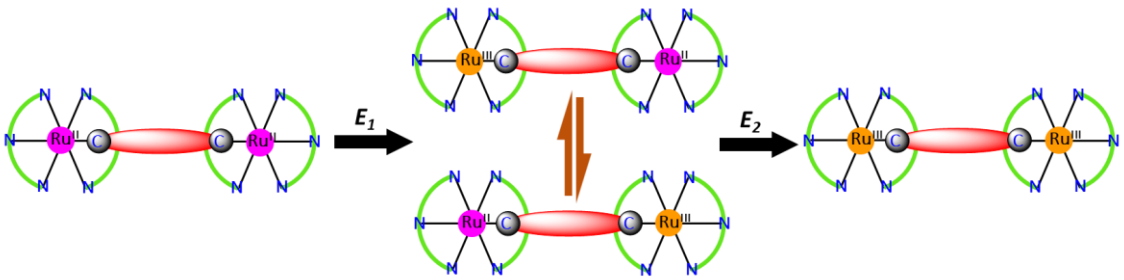
Design and Synthesis of Ruthenium-Based Metallosupramolecular Polymers for Electrochromic Application

Banchhanidhi Prusti[1] and Masayoshi Higuchi[1]

[1]Electronic Functional Macromolecules Group, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan

Metallosupramolecular polymers (MSPs) are composed of metal ions and ditopic organic ligands and well investigated towards the electrochromic (EC) property. The amorphous nature of the polymer materials has been a key factor for the EC device fabrication. In addition, the low voltage application, better coloration and long memory time are major advantages of MSPs as EC materials. In the Ru-based MSPs, the Ru ion coordinated with six nitrogen atoms forming an [NNN-NNN] backbone was investigated so far. However, it is expected that the different coordination backbones cause novel EC functions in Ru-based MSPs. Herein, we have designed a new type of Ru-based MSP containing an [NCN-NCN] backbone. Thus, the Ru ion has formed a direct covalent bond with a carbon atom.

As the model complex of the Ru-based MSP containing an [NCN-NCN] backbone, we synthesized a cyclometalated diruthenium complex to validate the presence of Ru-C covalent bonds (Scheme 1). The binuclear metal complex was synthesized in a 79% yield (column separated) and characterized through multinuclear NMR and mass spectrometry. The detailed synthetic procedure, the characterization data and the electrochemical redox behaviour of the binuclear metal complex will be shown in our presentation.



Scheme 1. An expected redox mechanism in the binuclear Ru complex.

© The Chemical Society of Japan

Design and Synthesis of Metallo-Supramolecular Polymer with an Electrochromic and Conformational Switch at a Junction

○Satya Ranjan Jena,[1] Masayoshi Higuchi[1] ([1]*National Institute of Material science*)

Keywords: Electrochromism; Metallo-Supramolecular Polymers; Dihydrotetrapyridophenazine

Electrochromism recognized as one of the most thriving fields of research in recent years. Thus, there is always room for new materials to be introduced to achieve optimum electrochromic (EC) performances. In those aspects, Metallo-supramolecular polymers (MSPs) have emerged as the most efficient materials for electrochromic (EC) applications.[1] But the properties like colorless to color transition, near-infrared (NIR) switching are still to be explored by the MSPs due to the high industrial demand. Therefore, designing of the MSP backbone plays a crucial role. For example, not only variation of metal ions, but also it is important to design the ligand backbone to address the above requirements. In this regard, importance of a π-extended positively charge dopped dihydrophenazine derivatives in electrochromic switching has been investigated recently.[2,3] But, introduction of a hetero atom into the aromatic backbone has not been explored yet due to its synthetic difficulties. Therefore, in this work, I have designed and synthesized a class of π-extended dihydrotetrapyridophenazine ligand **L1** (Figure 1). The compound was characterized by ^{1}H, ^{13}C NMR and mass spectrometry. Further, taking benefit of the presence of the coordinating phenanthroline moiety, the compound was utilized for the synthesis of Metallo-supramolecular polymer and later, its EC property was investigated.

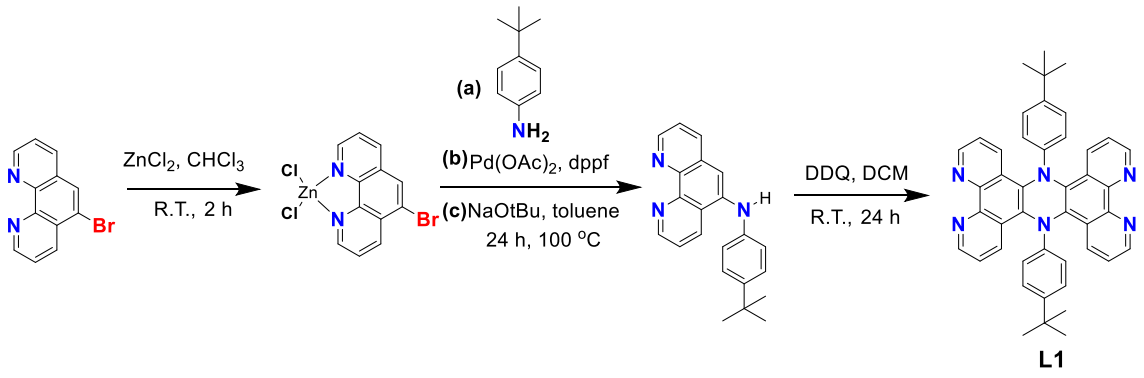


Figure 1. Reaction scheme for the synthesis of ligand **L1.**

1) Schott, M.; Lorrmann, H.; Szczerba, W.; Beck, M.; Kurth, D. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *126*, 68–73. 2) Nagasaki, J.; Hiroto, S.; Shinokubo, H. *Chem. – Asian J.* **2017**, *12*, 2311– 2317. 3) Dosso, J.; Bartolomei, B.; Demitri, N.; Cossío, F. P.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7295–730.

© The Chemical Society of Japan

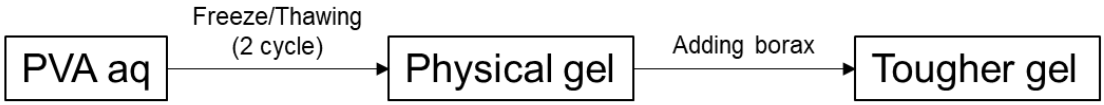
高強度ゲル合成の簡便化を目指したホウ砂処理ポリビニルアルコール物理ゲルの作製と評価

（山形東高[1]）棚村 好彦[1]・○髙橋 真日路[1]
Fabrication and evaluation of poly(vinyl alcohol) physical gels treated with borax for facilitation of high-strength gel synthesis ([1]*Yamagata Prefectural Yamagata East Senior High School*) Yoshihiko Tanamura,[1] ○Mahiro Takahashi[1]

In recent years, methods for obtaining high-strength gels have been developed vigorously. A promising one is to introduce weak bonds called “sacrificial bonds” into a strong structure of a gel[1]. If reversible bonds were used as sacrificial bonds, the gel can show its strength again repeatedly, because destroyed sacrificial bonds will be repaired. We aim to develop a gel with reversible sacrificial bonds using more versatile substances. Therefore, we attempted to introduce reversible cross-linking of borax[3] as sacrificial bonds into the freeze/thawed physical hydrogels of poly(vinyl alcohol) (PVA)[2]. PVA physical gels that immersed in borax aq. showed larger shear strength than ones that immersed in water did. However, specimens that borax aq. was added to at an initial stage of gelation by freeze/thawing did not stand by themselves. This suggests the importance of operating order.
Keywords : Hydrogel; Freezing & Thawing; Reversible Sacrificial Bond; Poly(vinyl alcohol); Borax

近年、アカデミアでは高強度なゲルを得る方法が次々に開発されている。その１つが、強い構造の中に、犠牲結合と呼ばれる弱い結合を導入する方法[1]である。可逆的な結合を犠牲結合とした場合、壊れた犠牲結合は修復されるので、ゲルは何度でも高強度を示せる。我々はこの可逆的犠牲結合によるゲルの高強度化を、より汎用性の高い物質で、より簡便に実現できないかと考えた。そこで、ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液を凍結融解した物理ゲル[2]にホウ砂による可逆架橋[3]を導入し、犠牲結合としようと試みた。

実際に、PVA (クラレポバール 60-98 をそのまま使用、けん化度 98.0~99.0%、重合度 2400 前後) の 10.0 wt%水溶液を 2 回凍結解凍して得た物理ゲルを 5.00 wt%ホウ砂水溶液に 24 時間浸したところ、純水に浸したものと比べて高いせん断強度を示した。しかし、凍結解凍によるゲル化の初期の段階でホウ砂水溶液を加えた試料は自立しなかった。このことから、操作を行う順番の重要性が示唆された。



1) Why are double network hydrogels so tough?. P. J. Gong, *Soft Matter*. **2010**, *6*, 2583-2590.
2) Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future. H. Adelnia, R. Ensandoost, S. S. Moonshi, J. N. Gavgani, E. I. Vasafi, H. T. Ta, *Eur. Polym. J.* **2021**, *185*, 164164.
3) E. Z. Casassa, A. M. Sarquis, C. H. Van Dyke, The Gelation of Polyvinyl Alcohol with Borax: A Novel Class Participation Experiment Involving the Preparation and Properties of a "Slime". *J. Chem. Educ*. **1986**, *63*, 57-60.

© The Chemical Society of Japan

Establishment of Novel Non-Volatile Memory Device with Single-Molecule Electret

([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering,* [2]*Research Institute for Nanodevices,* [3]*Chirality Research Center,* [4]*Institute for Advanced Materials Research of Engineering Hiroshima University*, [5]*JST PRESTO*) ○Masaru Fujibayashi, Yuki Nakano, Chisato Kato, Yoshiteru Amemiya, Akinobu Teramoto, and Sadafumi Nishihara

Keywords: Single Molecule, Transistor, Non-Volatile Memory, Dielectric Material

Recently, with expansion of big data applications and "Internet of things (IoT)" technology, the demand for high-density memory have been desired. Ferroelectric-based memory has much attention because of its unique memory properties such as low power consumption, fast switching speed and long retention time. However, these materials have intrinsic miniaturization limitations below 100 nm, thus it is difficult to fabricate high-density memory. From this point, our group finally overcame the size effect by using single molecule of Preyssler-type polyoxometalates (POM), $[Tb^{3+}\subset P_5W_{30}O_{110}]^{12-}$.[1)] This molecule has cage-like W-O frameworks and one metal ion is encapsulated in either two stable ion sites inside the molecule. By applying external electric field to this molecule, the ion movement between two ion sites were induced and ferroelectric-like polarization hysteresis appeared within a single-molecule manner. This was named single-molecule electret (SME). Thus, the SME are expected to be used for ultra-high-density memory with good memory properties like FeRAM and FeFET. In this work, we fabricated field-effect transistor (FET) with embedded POM and evaluate their memory properties.

We fabricated lateral-type FET to evaluate the memory properties of POM. POM films were coated on the substrate by cast procedure and it filled the gaps between gate electrode and channel moiety. Measurement of V_{GS}-I_{DS} characterization showed FET behavior with wide memory window (Fig. 1). This result clearly indicated that POM work as gate insulator and memory materials.

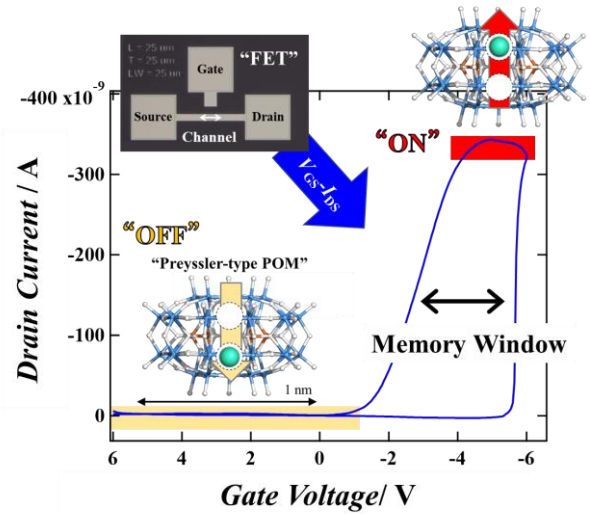


Fig.1. Molecule structure and memory properties of Preyssler-type polyoxometalates.

1) C. Kato, S. Nishihara, *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 13429-13432.

© The Chemical Society of Japan

血中治療薬物モニタリングを可能にする卵殻を母体とした逆相充填剤の開発

（慶大理工）○蛭田 勇樹・吉井 智夏・Daniel Citterio

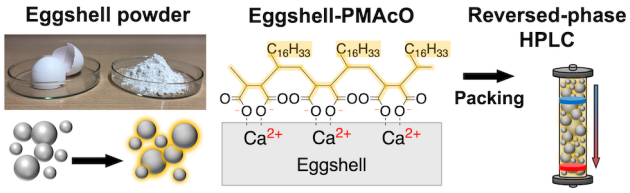
Development of a reversed-phase column packing material based on eggshell for therapeutic drug monitoring in blood (*Faculty of Science and technology, Keio University*)

○Yuki Hiruta, Tomoka Yoshii, Daniel Citterio

Octadecyl silica is most popular stationary phase in HPLC for the separation analysis. The disadvantage of silica gel used as a stationary phase of HPLC is that it is not suitable for separation of basic compounds due to the adsorption between ionized compounds and residual silanol groups on the surface. For this issues, we have developed preparative columns (Eggshell-PMAcO) based on eggshell consisting mainly of calcium carbonate modified with poly(maleic acid-*alt*-1-octadecene).[1,2] Eggshell-PMAcO column was applied to the separation of neutral and basic drugs, and purification of pharmaceutical intermediates were also achieved. However, the separation efficiency was insufficient for application to analytical columns. This study focused on controlling particle size of eggshell powder for the application of Eggshell-PMAcO column to analytical use such as therapeutic drug monitoring (TDM). Finally, the column was applied to the monitoring of voriconazole, an azole antifungal, and imatinib, the first generation of molecularly targeted drug for cancer treatment in spiked whole blood.

Keywords : HPLC; Stationary phase; Eggshell; Amphiphilic polymer; Therapeutic drug monitoring

オクタデシル基修飾シリカゲル（ODS）は逆相充填剤として HPLC 用分析カラムとして最も汎用されている。しかし、残存シラノール基との吸着により、塩基性化合物の分離に不向きである。アルカリ移動相を用いることで塩基性化合物の効率的な分離が期待できるが、基材であるシリカがアルカリ耐性が低いという問題がある。そこで、高いアルカリ耐性を持つ炭酸カルシウムを主成分とする卵殻をポリ（マレイン酸-*alt*-1-オクタデセン）（PMAcO）で修飾した Eggshell-PMAcO 充填剤を開発した[1,2]。このカラムは、中性および塩基性薬物の分離に応用でき、医薬品中間体の精製も可能であった。しかし、分析用カラムに応用するには、分離能が不十分であった。本研究では、卵殻粉末の粒子径を制御し、Eggshell-PMAcO カラムの分離能を高め、治療薬物モニタリング（TDM）への応用を検討した。その結果、全血中のアゾール系抗真菌薬のボリコナゾールおよび、がんの分子標的薬であるイマチニブの定量分析を可能にした。



1) T. Yoshii, Y. Hiruta, et al., *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6949-6957
2) 特願 2020-84901, PCT/JP2021/018442, 蛭田勇樹、持田麻衣、今井宏明、吉井智夏

© The Chemical Society of Japan

DNP-NMR による固体表面における界面活性剤の吸着・ぬれ挙動と分子運動性の解析

（花王株式会社[1]・京都大学化学研究所[2]）○笹原 久武[1]・鈴木 克明[2]・岡村 諭[1]・青野 恵太[1]・鈴木 不律[1]・梶 弘典[2]
DNP-NMR Analysis of Wetting Behavior and Molecular Mobility of Adsorbed Surfactants on Solid Surface ([1]*Kao Corporation*, [2]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○ Hisamu Sasahara[1], Katsuaki Suzuki[2], Satoru Okamura[1], Keita Aono[1], Furitsu Suzuki[1] and Hironori Kaji[2]

Surfactants are widely used in agrochemicals, pharmaceuticals, cosmetics, and other fields to wet surfaces. Sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (2EH) is known to have excellent wetting properties among various surfactants. In this study, the adsorption state of 2EH on hydrophobic solid surface was investigated by DNP-NMR. The resonance lines of 2EH adsorbed on hydrophobic solid surface were shifted compared to those non-adsorbed on solid surfaces. Molecular mobility analysis revealed that 2EH is adsorbed in a higher mobility state than its analogues. 2EH is considered to exhibit excellent wettability by forming such a specific adsorption state on hydrophobic solid surface.
Keywords : DNP-NMR; Wettability; Surfactant; Adsorption structure; Molecular mobility

界面活性剤は物質界面に吸着し、界面エネルギーを低下させるため、表面を濡らす目的で農薬や医薬品、化粧品などで幅広く用いられる[1)]。中でも、ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(2EH)は疎水性固体表面に対して優れたぬれ特性を発揮する。一方、固体表面に吸着した界面活性剤は極微量なため、詳細な分子状態や運動性を調べることは困難であり、ぬれ特性の起源や制御因子は未だ十分に明らかにされていない。本研究では NMR の感度向上手法である DNP-NMR 法を用い、2EH とその類縁体の疎水性固体表面における吸着状態を調べた。Fig.1 に示すように、従来の NMR では観測できなかった共鳴線が DNP-NMR によって明確に観測でき、その構造・運動の解析が可能となった。疎水性固体表面に吸着した 2EH は、疎水性固体に吸着していない場合に比べ、共鳴線のシフトが観察された。さらに、分子運動性解析の結果、2EH は類縁体と比較して運動性の高い状態で吸着していることがわかった。以上の結果から、2EH は疎水性固体表面で特異な吸着状態を形成することで、優れた濡れ性を発揮すると考えられる。

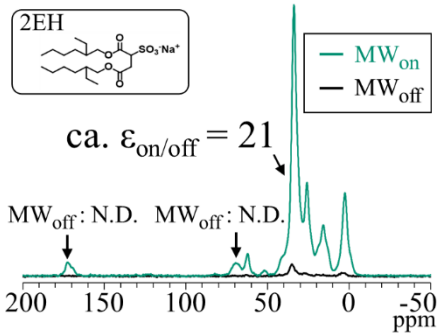


Fig. 1. DNP-NMR spectra of ODS silica adsorbed with 2EH. Black: MW=off. Green: MW=on.

1) Wettability Alteration at a Water-Wet Quartz Surface by a Novel Trimeric Surfactant: Experimental and Theoretical Study. A. Du, J. Mao, D. Wang, C. Hou, C. Lin, X. Yang, H. Cao and J. Mao, *J. Mol. Liq.* **2022**, *354*, 118771.

© The Chemical Society of Japan

細胞サイズリポソームの相分離構造等を利用した香り成分・機能成分の検出法および濃度推定法とその課題

（青森産技八工研[1]）○依田毅[1]・

A detection method and a concentration estimation method for flavors and functional compounds using the phase separation structure of cell-sized liposomes and their problems

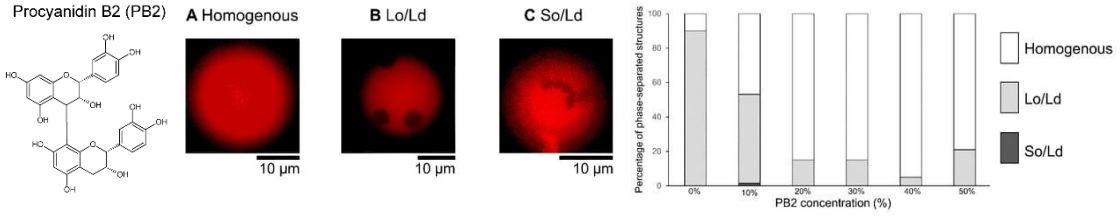
([1]Aomori Prefectural Industrial Technology Research Center, Hachinohe Industrial Research Institute)
○Tsuyoshi Yoda[1]

Using the phase-separated structure of cell-sized liposomes, fluorescence microscopic observation was performed for the purpose of detecting and estimating the concentrations of flavors and functional compounds in beverages. We will discuss the problems and how to solve them when applying it to actual beverages.

Keywords :　Cell-sized Liposome; Flavors; Beverages; Functional Compounds

【背景・方法】酒や飲料中の香り成分は、品質への影響が大きい。近年では、香り豊かな清酒が吟醸酒として売れ行きが好調で注目を浴びている。また、リンゴなどの果物から抽出されたプロシアニジンは、脂質代謝を改善することが示されており、機能性成分として含有量測定の需要があった。しかしながら、これらの香り成分や機能性成分の測定には、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）や高速液体クロマトグラフィー(HPLC)など高価な機器が必要で、測定に時間がかかる課題があった。そこで、細胞サイズリポソームの相分離構造等を利用して、とくに飲料中の香り成分・機能成分の検出および濃度推定を目的として蛍光顕微鏡観察等を行った。

【結果・考察】1,2-ジオレオイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン DOPC/ 1,2-ジパルミトイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン（DPPC）/コレステロール三成分からなる相分離構造(液体秩序相/液体無秩序相, Lo/Ld 等)をする細胞サイズリポソームを用いて研究を行った。香り成分のカプロン酸エチルやプロシアニジン標準物質であるプロシアニジン B2 を添加した時、相分離構造する細胞サイズリポソームの割合が減少し均一な構造(Homogenous)が増えた。この結果を参考に市販酒や市販のリンゴジュースを使用した実験により、香り成分やプロシアニジン含有量測定に適用する可能性を評価した[1)]。実際の飲料へ適用するにあたってその課題や解決に向けた取り組み方などを議論する。



1) The Flavonoid Molecule Procyanidin Reduces Phase Separation in Model Membranes. T. Yoda *Membranes* **2022,** 12(10), 943

© The Chemical Society of Japan

立体配座可変性予測とオミクロン株の季節変動性の相関

（産総研環境創生[1]・シラキュース大[2]・バイオツールス[3]）○和泉 博[1]・青木 寛[1]・Laurence A. Nafie[2,3]・Rina K. Dukor[3]
Correlation between Predicted Conformational Variability and Seasonable Thermal Stability of Omicron Variants ([1]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*, [2]*Syracuse University*, [3]*BioTools Inc.*) ○Hiroshi Izumi,[1] Hiroshi Aoki,[1] Laurence A. Nafie,[2,3] Rina K. Dukor[3]

Over 200 million entries of the predicted protein structures have been released on the AlphaFold database, but the spike protein structure of SARS-CoV-2 has not been registered because of the conformational flexibility. A conformational descriptor for proteins had been applied to a deep neural network-based program for the prediction of conformational variability, and that effect on the Omicron variants in view of thermal stability was verified. The difference of seasonable pandemic variants in summer and those in winter is distinguishable by this conformational stability. The accuracy of conformational variability prediction is enough to complement transformation information of motifs in protein structures to AlphaFold2.
Keywords : Conformation; Deep Neural Network; Multiple Mutation; Thermodynamic Stability; IUPAC Nomenclature

２億を超えるタンパク質予測構造が AlphaFold データベースから公開されているが、SARS-CoV-2 スパイクタンパク質は調べた限り登録されておらず、立体配座の flexibility が影響しているものと考えられる。これまでタンパク質にむけた配座記述子を開発し[1,2]、立体配座可変性を予測するディープラーニングプログラムを構築してきた[3]。そこで、未だ細胞内移行の具体的機構が不明のオミクロン株の立体配座可変性予測結果と cryo-EM 実験データとの比較を行い、熱的安定性の観点から解析を行った。ブラジルで流行したガンマ株の K417T 変異による rigidity を増加させる予測結果[3]から変異株の熱的安定性に着目し、451–457 残基付近でデルタ株では rigid、初期のオミクロン株 BA.1 では flexible、BA.5 では再び rigid に季節的に変化していた（図１）。BQ.1、BQ.1.1 では冬に向けてその前方のアミノ酸配列の flexibility を増加させていた。このことから、立体配座可変性の予測精度は AlphaFold2 にモチーフの変形情報を補完できる程度といえる。

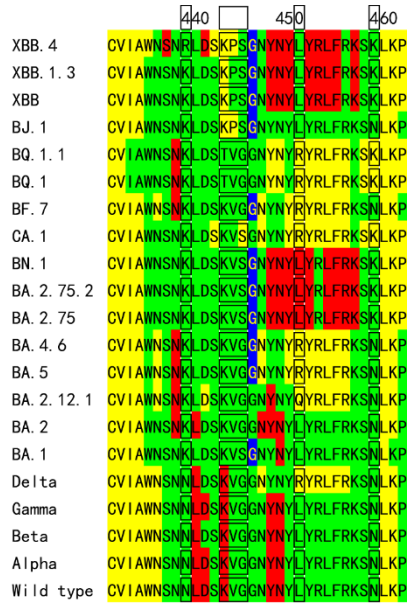


図１．オミクロン株の立体配座可変性

1) H. Izumi, *Methods Mol. Biol.* **2019**, *1958*, 329. 2) H. Izumi, A. Wakisaka, L. A. Nafie, R. K. Dukor, *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 584. 3) H. Izumi, L. A. Nafie, R. K. Dukor, *ACS Omega* **2021**, *6*, 19323.
本研究は JSPS 科研費 JP19K05431, JP22K05073 の助成を受けたものです。

© The Chemical Society of Japan

標的タンパク質阻害する非天然アミノ酸配列を移植した人工チオペプチドの開発

(東京大学 [1]) ○成見 翔 [1]、後藤 佑樹 [1]、菅 裕明 [1]

Development of designer thiopeptides with grafted noncanonical sequences inhibiting a target protein of interest

([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Kakeru Narumi[1], Yuki Goto[1], Hiroaki Suga[1]

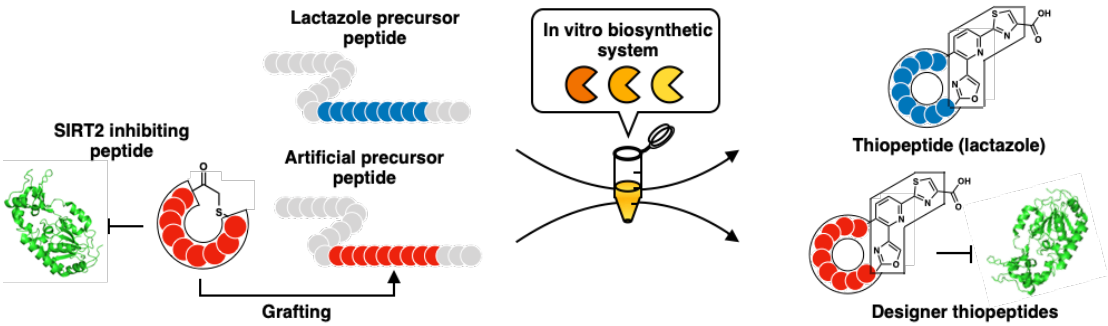
Thiopeptides, a class of peptides isolated from nature, have characteristic hydrophobic structures such as azole rings and pyridine-closed macrocyclic scaffolds. Because of their characteristics, even though a class of peptides, thiopeptides often exhibit membrane permeabilities and interact with intracellular targets[1)]. Therefore, thiopeptides have been utilized as promising candidates for drug discovery. However, the development of thiopeptides with desirable bioactivities is somewhat challenging because the sources of bioactive thiopeptides have been limited to isolation from nature and their derivatization. To develop on-demand thiopeptides, we aim to construct a system for the development of designer thiopeptides with grafted noncanonical sequences inhibiting a target protein of interest.

Our group has previously reconstituted the biosynthetic pathway of a thiopeptide lactazole in vitro and demonstrated the production of various thiopeptide analogs containing artificial sequence compositions[2)]. In this study, several artificial lacazole precursors were designed in which SIRT2-inhibiting sequences are grafted into the loop region. The resulting thiopeptides have the desired inhibitory activity against the target of interest. This result opens a way to develop de novo thiopeptides with the desired bioactivity.

Keywords: Peptidic natural products; Peptide drugs; Posttranslational modification

チオペプチドは天然から単離されたペプチドの一種であり、アゾール環やピリジン環などの疎水性の高い骨格が特徴的である。その特徴から、ペプチドでありながら細胞膜を透過して細胞内標的に作用するものが多く発見されている[1)]ため、創薬候補として期待されている。しかし、現在のチオペプチドの開発方法は天然物の単離とその修飾に限られており、望みの活性をもつチオペプチドを新たに開発することは非常に困難である。我々は、標的タンパク質を阻害する非天然アミノ酸配列をチオペプチドの一つであるラクタゾールの骨格に移植することで、効率的に望みの活性を持つ人工チオペプチドを開発することを目指した。

我々は、これまでにラクタゾール生合成酵素群を試験管内再構成して、様々な人工配列を持つチオペプチドの生産に成功している[2)]。今回、SIRT2 阻害環状ペプチド由来の配列をループ領域に移植した人工前駆体を設計し、この試験管内生合成系を用いて生産を試みた。その結果、阻害活性を持つチオペプチドを単離することに成功した。この成果は望みの生物活性を持つ人工チオペプチドの開発の道を開くものである。



1) Nagaratna S. Hedge *et al. Nat. Chem.* (2011) 2) A. A. Vinogradov *et al. J. Am. Chem. Soc.* (2022)

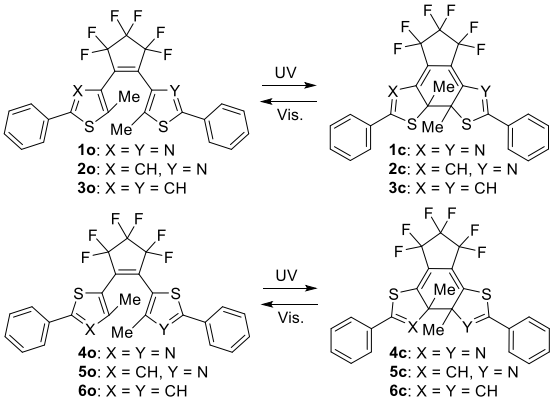
© The Chemical Society of Japan

フォトクロミックジアリールエテンを用いた光調節可能な細胞殺傷技術

（龍谷大[1]・産総研[2]・東薬大[3]・熊本大[4]）○中川 優磨[1]・須丸 公雄[2]・森下 加奈[2]・横島 智[3]・中村 振一郎[4]・内田 欣吾[1]
Phototunable cell killing technique by photochromic diarylethene ([1]*Ryukoku University*, [2]*AIST*, [3]*TUPLS*, [4]*Kumamoto University*) ○Yuma Nakagawa,[1] Kimio Sumaru,[2] Kana Morishita,[2] Satoshi Yokojima,[3] Shinichiro Nakamura[4], Kingo Uchida[1]

One of the main drawbacks of general chemotherapy is the lack of cell selectivity of therapeutic agents, which can have a variety of undesirable effects on normal cells and unpleasant side effects associated with treatment. For this reason, selective cell killing has become a central issue in recent years. Here, we report a unique photo-tunable cell killing technique using diarylethene molecules (Scheme 1). We revealed that UV light irradiation switched the open-ring isomer of the diarylethene, having no DNA intercalation activity, to the closed-ring isomer to induce the intercalation into DNA. This isomer, thus being ready for the action, exerted photocytotoxicity upon another blue light irradiation. The molecular-biological analysis clarified that the photocytotoxicity was due to the double strand break of the DNA. Since the cell death was observed only when irradiated with light that both the open- closed-ring isomers have absorption, the possible mechanism of the cell death was expected to be due to the repeated reactions of photocyclization and photocycloreversion of diarylethene molecules. This unique photo-controllable action in a cell system would provide a novel scheme of phototherapy.

Keywords : Photochromism; Diarylethene; Photoinduced cytotoxicity; DNA double strand break



Scheme 1. Molecular structures of the open- and closed-ring isomers of diarylethenes **1**-**6** used in this study.

一般的な化学療法の主な欠点の 1 つは、治療薬の細胞選択性の欠如である。これは、正常な細胞に様々な望ましくない影響を与え、治療に伴う不快な副作用を引き起こす可能性がある。そのため、近年では細胞の選択的殺傷が中心的な問題となっている。ここでは、ジアリールエテン分子 (Scheme 1)を使用した光調整可能な細胞殺傷技術を報告する。紫外光照射により、DNA インターカレーション活性を持たない開環異性体が閉環異性体に切り替わり、DNA へのインターカレーションが誘導されることが明らかになった。閉環異性体は、青色光照射で光細胞毒性を発揮した。分子生物学的解析により、光細胞毒性は DNA の二本鎖切断によるものであることが明らかになった。細胞死は、開環異性体と閉環異性体の両方に吸収がある光を照射した場合にのみ観察されたため、細胞死のメカニズムは、ジアリールエテン分子の光開環化と光閉環化の繰り返し反応によるものであると予想された。このような細胞系におけるこのユニークな光制御可能な作用は、光線療法の新しいスキームを提供する。

© The Chemical Society of Japan

Development of bioactive prenylated peptides that show enhanced cellular uptake efficiency

(*Graduated school of Science, The University of Tokyo*) ○Sumika Inoue, Rika Okuma, Yuki Goto, Hiroaki Suga

Keywords*:* Macrocyclic peptide; Prenylation

Macrocyclic peptides are promising candidates for bioactive compounds because they can interact with their targets in a robust and specific manner. However, their hydrophilic nature and larger molecular weight make them difficult to be internalized into the cell compared to small organic molecules. To circumvent this problem, increasing hydrophobicity by lipidation is known to be an effective approach to improve affinity with the cell membrane. In this study, we aimed to introduce prenyl moieties into peptides to facilitate their intracellular delivery.

For the method to introduce prenylation, we focused on the enzymatic modification of peptides found in the biosynthetic pathway of a cyanobactin. KgpF catalyzes dimethylallylation of tryptophan and is involved in preparation of kawaguchipeptin[1,2]. We employed KgpF to modify a variety of substrates and constructed a library containing over trillion prenylated peptides. From the resulting library, peptide ligands for Ce-iPGM (independent phosphoglycerate mutase from *C.elegans*) were successfully selected. One of the identified prenylated peptides showed low nM levels of binding affinity and inhibitory activity against Ce-iPGM, depending upon the prenylated structure.

To examine the intracellular localization of the peptide, microscopic and FACS analyses of cells treated with its fluorescent-labeled derivative were conducted. Compared to the control peptide without the prenyl group, the prenylated peptide showed higher cellular translocation efficiency. The labeled peptide overlapped with lysosomes in the microscopic images, suggesting uptake by endocytosis.

This presentation will describe the methodology used to develop the prenylated peptides and the observed functions of the resulting peptide.

[1] Parajuli, A, *et al.* (2016) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 3596-3599.
[2] Okada, M, *et al.* (2016) *Org. Biomol.*, **14**, 9639-9644.

© The Chemical Society of Japan

カルシウムイメージングによるカチオン性リポソームと細胞の相互作用の観察

（早稲田大学 [1]）○早瀬 賢吾 [1]・堀田 盛弘 [1]・Tianshu Li[1]・武岡 真司 [1]
The observation of interaction between cationic liposomes and cells by calcium imaging ([1]*Waseda University*) ○Kengo Hayase,[1] Morihiro Hotta,[1] Tianshu Li,[1] Shinji Takeoka[1]

Liposomes are taken up by cells via endocytosis or membrane fusion. We reported that cationic liposomes, which are composed of lipids (K3C14 or K3C16) with only two carbon differences in fatty acid chains, are taken up by cells via different entry routes by using fluorescence labeling.[1)] However, there is concern that labeling lipid itself changes the physical properties of liposomes as well as interaction with cells.[2)] Thus, we focused on calcium response as the evaluation of non-labeled liposomes and observed the difference.

A calcium indicator (Fura2) was introduced to PMA-differentiated THP-1 cells. Then, liposomes were added to the culture medium and the intracellular calcium concentrations were observed over time. It was found that the stimulation by K3C16 liposomes induced a transient peak just after stimulation; whereas K3C14 liposomes induced intermittent peaks. Moreover, the distribution of labeled liposomes was different; most K3C16 liposomes were observed in the plasma membrane after 5 min stimulation, however, K3C14 liposomes started to be observed in the cytoplasm after 10~30 min stimulation. These results suggest that the calcium response is related to the intracellular localization of liposomes.
Keywords : liposome; membrane fusion; calcium imaging; endocytosis

リポソームの細胞に取り込まれる経路には、エンドサイトーシスと膜融合がある。当研究室では、炭素鎖の長さが 2 炭素のみ異なる 2 種類の脂質（K3C14 または K3C16）からなるリポソームを蛍光標識し、それぞれが異なる経路で取り込まれることを明らかにした。[1)] しかし、蛍光標識を行うと、物性および取り込み経路が変化してしまう懸念があった。[2)] そこで、非ラベル化リポソームの評価方法としてカルシウム応答に着目し、カルシウムイメージングを行った。

Fura2 をカルシウム指示薬として、分化させた THP-1 細胞に導入した。その後、リポソームを添加し、細胞内カルシウム濃度を経時的に観察した。その結果、K3C16 リポソームによる刺激では、刺激直後に一過性のピークが見られたのに対し、K3C14 リポソームによる刺激では、断続的なピークが見られた。また、蛍光標識したリポソームの細胞内局在を観察したところ、K3C16 リポソームは刺激後 5 分以降で細胞膜に局在していたのに対し、K3C14 リポソームでは、刺激後 10 分～30 分に細胞質に局在していたことから、リポソームの局在とカルシウム応答が対応していることが示唆された。

1) J. He, T. Li, T. Próchnicki, G. Horvath, E. Latz, and S. Takeoka, *Biochem. Biophys. Rep.*, 2019, 18, 100623.
2) R. Kolašinac, C. Kleusch, T. Braun, R. Merkel, and A. Csiszár, *Int. J. Mol. Sci.*, 2018, 19(2), 346.

© The Chemical Society of Japan

エクテナサイジン類のマクロ環状骨格多様化による抗腫瘍性中分子群創出と細胞内 DNA 二重鎖切断

(東大院理[1], 東京農工大院工[2], がん研化学療法センター[3]) ○谷藤 涼[1]・細野 絵里奈[2]・村松 由起子[3]・清宮 啓之[3]・大栗 博毅[1]

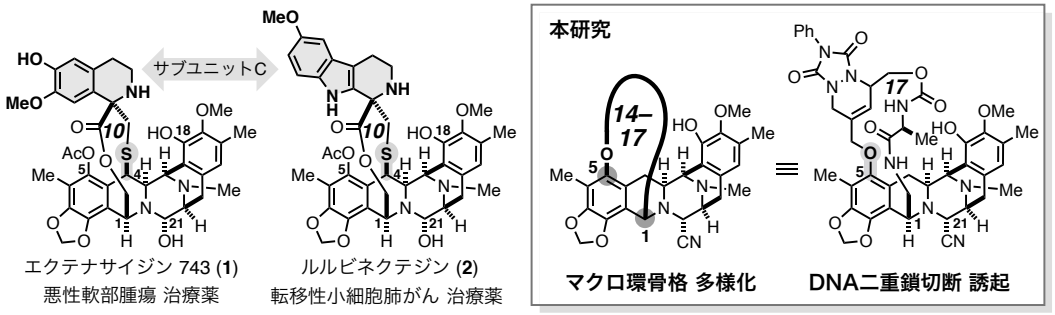
Systematic Diversification of Ecteinascidin Macrocyclic Framework to Generate Potent Anticancer Mid-sized Alkaloidal Compounds Capable of Inducing DNA-double Strand Breaks in Cells ([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*; [2]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*; [3]*Cancer Chemotherapy Center, Japanese Foundation for Cancer Research*)

○Ryo Tanifuji,[1] Erina Hosono,[2] Yukiko Muramatsu,[3] Hiroyuki Seimiya,[3] Hiroki Oguri[1]

Ecteinascidin 743 (**1**) bearing a 10-membered macrocycle is an approved antitumor agent. We are developing a semi-synthetic process that allowed systematic diversification of macrocyclic frameworks of **1** to generate a series of macrocycles ranging from 14 to 17 membered rings with installation of functional groups. The designed mid-sized molecules induced DNA double-strand breaks in cells and exhibited potent cell growth inhibition activity.
Keywords: Tetrahydroisoquinoline Alkaloids; *Macrocycle*; *Antitumor Natural Products*; *Mid-sized Molecules*; *DNA double-strand break*

海洋天然物エクテナサイジン 743 (**1**) と半合成誘導体ルルビネクテジン (**2**) は、悪性軟部腫瘍・転移性小細胞肺がんの治療薬である。これら中分子抗腫瘍薬は 21 位で DNA をアルキル化して共有結合複合体を形成する。更に、サブユニット C を含むマクロラクトン骨格を介して核内タンパク質と相互作用し、DNA 二重鎖切断や細胞死を誘導する。本機構を踏まえたマクロ環の改変により、DNA–タンパク質間相互作用を標的とした抗腫瘍性中分子群の創出が見込まれる。しかし、**1**, **2** の半合成には 20 以上の工程が必要であり、マクロ環の構造展開はスピロ環部位に限定されていた。

本研究では、マクロ環構造の架橋部位を 4 位から 5 位へ改変した 4 系統 (14, 15, 16, 17 員環) の天然物類似中分子群を設計した。分子量 600–850 程度のマクロ環状中分子群を既存薬 **1**, **2** と同一の出発原料から 6–10 工程で骨格多様化合成した。免疫蛍光染色により本中分子群が DNA 二重鎖切断を誘起することを明らかにした。39 種類のがん細胞を用いた活性評価により、抗腫瘍薬 **1**, **2** に比肩する細胞増殖阻害活性を発現することを見出した。さらに、マクロ環サイズや官能基の違いによって活性発現機構が異なることを示唆する結果が得られた。



1) 特願 2021- 33773 (出願日 2021. 3. 3)、PCT/JP2022/008664 (出願日 2022. 3. 1)

© The Chemical Society of Japan

Large-scale analysis of RNA alkylation using OFF-ON type alkylators

([1]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,* [2]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University*, [3]*CiRA, Graduate School of Medicine, Kyoto University*) ○Yutong Chen,[1,2] Kazumitsu Onizuka,[1,2] Kaoru R. Komatsu,[3] Emi Miyashita,[3] Hirohide Saito,[3] Fumi Nagatsugi[1,2]

Keywords: RNA alkylation, Large-scale analysis

RNAs perform versatile functions in cells ranging from carrying genetic information to regulating and catalysis. The functional role of RNAs related intimately to their diverse structures. These structural elements provide unlimited potential for small molecule targeting. Among those types of ligands which can perform chemical modifications on structured RNA can help to understand and regulate the RNA biology. However, it is difficult to develop small molecules that specifically react with RNA due to the similarity of RNA secondary and tertiary structures. Therefore, evaluating the alkylation reactivity and selectivity of alkylators at a large scale enables the rapid and efficient interrogation of RNA alkylation.

In this study, we developed a new system to analyze RNA alkylation on a large scale (Fig. A). We used the reactive OFF-ON type vinyl-quinazolinone (VQ) alkylator as a reactive moiety, which was activated through protonation-accelerated pathway from its precursors ($VQ\text{-}NMe_2$). The N_3-modified $VQ\text{-}NMe_2$ conjugated with berberine was synthesized and applied to a large-scale analysis using RNA structure libraries.[2)] As a result, the reactivity profile was successfully created and validated. We would reveal the detailed analytical procedure and ranking data in the poster.

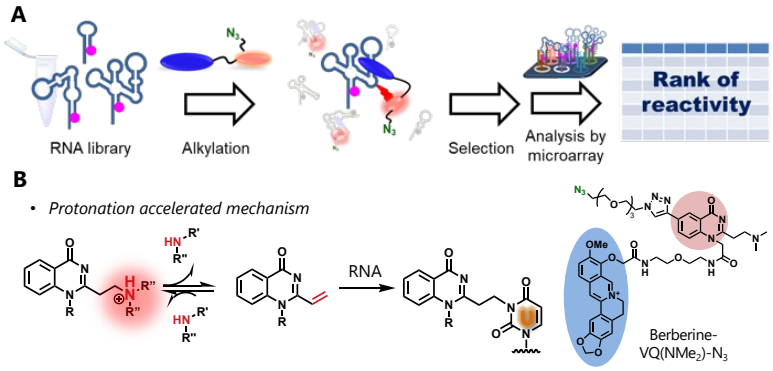


Fig. (A) The overview of large-scale analysis of RNA alkylation. (B) The structure and reaction mechanism of $VQ\text{-}NMe_2$.

1) Y. Chen, K. Onizuka, M. E. Hazemi, F. Nagatsugi, *Bioconjugate Chem.* **2022**, *33*, 2097–2102.

2) K. R. Komatsu, T. Taya, S. Matsumoto, E. Miyashita, S. Kashida, H. Saito, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6275.

© The Chemical Society of Japan

マイクロ光造形ハイドロゲルで形作る骨微細モデル

（横国大院工[1]・横国大院理工[2]）○宮島浩樹[1]・田路弘樹[2]・小島加帆理[2]・向井理[1]・丸尾昭二[1]・飯島一智[1]

Bone-like micro models from micro-fabricated hydrogels by stereolithography ([1]*Faculty of Engineering, Yokohama National University*, [2]*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*) ○Hiroki Miyajima,[1] Hiroki Touji,[2] Kaori Kojima,[2] Masaru Mukai,[1] Shoji Maruo,[1] Kazutoshi Iijima[1]

Bone is a porous organic-inorganic composite material composed of collagen and hydroxyapatite (HAp). In this study, HAp modified micro-sized models were created by stereolithography to develop bone-like micro models. Models of GelMA hydrogel were fabricated by stereolithography with photo-initiator and visible light absorber. Inorganic composites were formed by immersing the fabricated models in 500 mM $CaCl_2$ solution, ultrapure water, and 300 mM K_2PO_4 solution in that order. Morphological observation by optical and electron microscopy (SEM) and characterization by FT-IR and XRD were performed. From the results, precipitates on the surface of the models after alternate soaking process were identified as HAp. With a short immersion time and a small number of cycles, HAp can form on the models without significantly changing the initial size of the fabricated models. Mesenchymal stem cells (MSCs) seeded on the models showed high cell viability, suggesting that the models could be applied as bone micro-models.

Keywords : Bone models; Hydroxyapatite; Stereolithography; Cell scaffold

[緒言] 骨はコラーゲンとヒドロキシアパタイト（HAp）を主成分とし、内部に空隙を有する有機–無機複合多孔質材料である[1]。本研究ではHAp修飾した微細ゲル造形物を作製し、*in vitro*での骨微小環境再現を可能にする骨微細モデルの開発を目指した。

[手順] ゼラチンメタクリレート（GelMA）、光開始剤、可視光吸収剤を混合したゲル前駆溶液に波長405 nmのレーザー光を照射し、微細ゲル造形物を作製した。造形物を任意の時間とサイクル数で500 mM $CaCl_2$水溶液、超純水、300 mM K_2PO_4水溶液の順に浸漬し、造形物の無機複合化を行った。析出物について光学顕微鏡や電子顕微鏡（SEM）での形態観察、FT-IRやXRDによるキャラクタリゼーションを行い、析出物の解析と析出メカニズムについて調査した。得られた無機複合モデル上に間葉系幹細胞（MSCs）を播種し、モデルの細胞毒性についても評価した。

[結果と考察] 線幅100, 300, 600 μmの線状ゲル造形物を光造形し、得られた造形物に無機複合化を行ったところ、造形物表面に白色の析出物が見られた。FT-IRではリン酸基由来のピークが見られ、XRDではHApに特徴的な回折パターンが検出されたため、析出物はHApと同定した。また、短い浸漬時間かつ少ないサイクル数でHAp複合化を行うことで、造形物のサイズを大きく変えることなく、造形物のHAp複合化が可能であった。HAp複合モデル上のMSCsは高い細胞生存率を示したため、今回のモデルはマイクロ構造を有した骨微細モデルとしての応用可能性が示唆された。

1) M. Sadat-Shojai, *et al*., *Acta Biomater*. **2013**, *9*, 7591–7621.

© The Chemical Society of Japan

ジェミニ型界面活性剤を用いたカチオン化ベシクルの構造と性能

(奈良女大院人間文化総合科学 [1]・(株)コスメディアラボラトリーズ [2]・ワミレスコスメティックス(株)[3]) ○矢田 詩歩 [1]・下村 澄愛 [1]・沼崎 英一 [2]・平田 直之 [3]・加藤 暢浩 [2]・川口 春馬 [3]・吉村 倫一 [1]

Structure and Performance of Cationized Vesicles Formed by Addition of Gemini Surfactants

([1]*Graduate School of Humanities and Sciences, Nara Women's University*, [2]*Cosmedia Laboratories Inc.*, [3]*Wamiles Cosmetics Inc.*) ○ Shiho Yada,[1] Toa Shimomura,[1] Eichi Numazaki,[2] Naoyuki Hirata,[3] Nobuhiro Kato, [2] Haruma Kawaguchi,[3] Tomokazu Yoshimura[1]

To improve the stability and greater functionality of cationized vesicles composed of sodium cyclic lysophosphatidic acid and 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine polymer, novel cationized vesicles formed by addition of gemini surfactants were prepared. These structures were investigated using small-angle X-ray/neutron scattering, cryogenic transmission electron microscopy and zeta potential, etc. The effects of presence or absence of the gemini surfactants, their concentration and molecular structure on the structures were discussed.

Keywords : Cationized Vesicle; Gemini Surfactant; Small-Angle X-ray/Neutron Scattering; Cryogenic Transmission Electron Microscopy; Zeta Potential

リン脂質が二分子膜状に会合したベシクルは、内包物のキャリアとして有用である。表面が負に帯電したベシクルにカチオン性の両親媒性物質を加えて調製したカチオン化ベシクルは、負に帯電した皮膚や毛髪に吸着し、高効率で内包物を浸透させることができるため、近年注目されている。本研究では、環状リゾホスファチジン酸ナトリウムと 2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンポリマーから成るカチオン化ベシクルの安定性および機能性の向上を目指して、ジェミニ型カチオン界面活性剤（$2C_{12}$-3）を添加した新規カチオン化ベシクルを調製した。構造は、動的光散乱（DLS）、X 線および中性子小角散乱（SAXS・SANS）、低温透過型電子顕微鏡（cryo-TEM）、ゼータ電位などの測定により調べ、ジェミニ型界面活性剤の有無、濃度、分子構造の影響について検討した。

$2C_{12}$-3（0.10 wt%）を添加して調製したカチオン化ベシクルのサイズは、DLS より 220 nm であり、界面活性剤無添加のカチオン化ベシクル（340 nm）と比べて小さくなった。これより、ジェミニ型界面活性剤の添加は、ベシクルの二分子膜を密に充填できることが考えられる。界面活性剤無添加のカチオン化ベシクルの SAXS プロファイルには、面間隔の比が 1 : 2 のピークが観測され、cryo-TEM 画像よりマルチラメラベシクル（MLV）の形成が認められた（Fig. 1 (a)）。一方、$2C_{12}$-3 を添加したカチオン化ベシクルの SAXS プロファイルには、MLV に特有のピークは見られず、cryo-TEM 画像より、ベシクルの膜の層数は少なく、ほとんどが単層ベシクルであることがわかった（Fig. 1 (b)）。

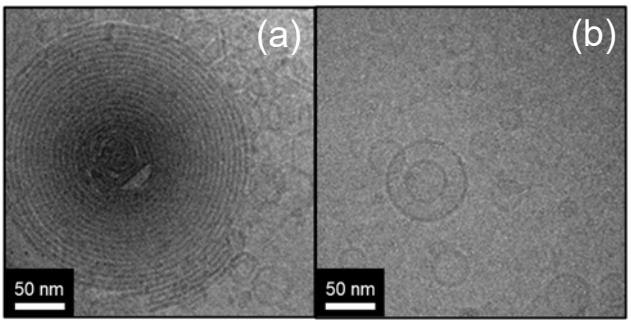


Fig. 1 Cryo-TEM images for (a) cationized vesicle and (b) cationized vesicle containing 0.10 wt% $2C_{12}$-3.

© The Chemical Society of Japan

Electrochemical hydrophilicity switching of tricationic polymer synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) method

([1]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo*)
○Hiromu Moku,[1] Hongyao Zhou[1], Teppei Yamada[1]
Keywords: Electrochemistry; Redox; Hydrophilicity/Hydrophobicity; Atom Transfer Radical Polymerization; Ionic Polymer

Temperature-responsive polymers such as poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) can change their hydrophilicity in response to temperature and are used for cell-sheet engineering, using the ability of altering the biomolecular adhesiveness.[1] However, the local control of the hydrophilicity has been challenging in the conventional cell sheets responsive to the incubation temperature. In this study, we aimed to solve this problem by fabricating a substrate covered with polymer brush whose hydrophilicity can be electrochemically controlled.

First, poly(4-vinyl pyridine) (P(4-VP)) was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) method. Second, a viologen moiety was introduced into the side chains of P(4-VP) according to scheme shown in Figure 1, and a random copolymer, poly(4-vinyl pyridine-*ran*-*N*-1-ethyl-4-vinylpyridinyl-*N'*-ethylviologen) (P(VPyr-Vio)) was synthesized. The structure of the resulting polymer was evaluated by ^{1}H-NMR, and the electrochemical response was measured using electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) method in aqueous solution. The EQCM measurement shows that the polymer precipitated at the reduction step and dissolved at the oxidation step, which was observed as the reversible increase and decrease of the electrode mass (Figure 2). This result suggests that the hydrophilicity of P(VPyr-Vio) can be controlled by the electrochemical redox reaction, which is a desired polymer function for the electrochemical cell-sheet engineering.

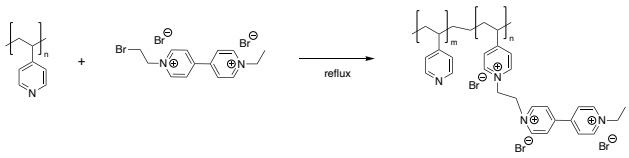


Fig.1 Synthesis scheme of P(VPyr-Vio)

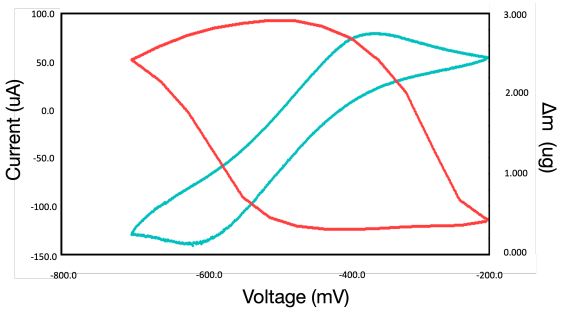


Fig.2 EQCM measurement of P(VPyr-Vio) in aqueous solution (red: QCM, blue: CV)

1) M. Sponchioni, U. Capasso Palmiero, D. Moscatelli, *Mater. Sci. Eng. C* 102 **2019** 589–605

© The Chemical Society of Japan

ミドリイガイ貝殻に含まれる色素ならびにペプチド

(慶大理工) ◯森 信之介・川本 瑛・宮澤 史明・木内 達也・佐藤 未歩・池谷 玲奈・宮崎 翔・中田 雅也・犀川 陽子

New Pigments and Peptides—Potential of the Green Mussel, *Perna viridis* (Faculty of Science and Technology, Keio University) ◯Shinnosuke Mori, Aki Kawamoto, Fumiaki Miyazawa, Tatsuya Kiuchi, Miho Sato, Rena Ikeya, Sho Miyazaki, Masaya Nakata, Yoko Saikawa

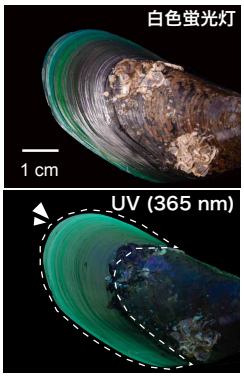
The green mussel (*Perna viridis*), widely distributed in coastal areas in Japan, has bright green shells. We chemically explored into the constituents in the shells. The shell can be separated into an ostracum consisting of calcium carbonate and a periostracum covering the ostracum surface. Chemical analyses of crude extracts from the periostracum revealed that it contains a large amount of tyrosine-containing compounds as its major constituents. We have isolated a blue pigment from the periostraca and proposed it as a novel chromopeptide with phenoxazine as a chromophore[1].

The blue pigment is characterized not only by its blue color but also by its red fluorescence. First, we measured the fluorescence spectrum of the intact periostracum, which revealed that the emission maxima were in the blue-green region, not in the red region as described above. This indicates that the bright green coloration of periostracum is derived from pigments and blue-green fluorescence. In the periostracum extract, several blue-green fluorophores are present, and these are currently undergoing purification and analysis.

Keywords：Perna viridis; Seashell; Blue pigment; Peptide; Phenoxazine

ミドリイガイは、日本海側の沿岸域に広く分布する外来生物で、鮮やかな緑色の貝殻をもっている。原産地である東南アジア諸国をはじめ、海外では食用として養殖もされている貝である。その貝殻から機能性色素や新しい材料への応用を期待して、私たちはミドリイガイの貝殻を有機化学の面から調べている。ミドリイガイの貝殻は炭酸カルシウムからなる殻質層とその表面を覆う殻皮に分離できる。殻皮の抽出物を解析していくと、主要成分として多量の含チロシン成分が含まれていることがわかった。それらの含チロシン成分を除きながら精製を進めると、抽出物を黄色と青色画分に分離できる。これまでに青色色素を単離しており、その構造について、フェノキサジンを発色団にもつ新規の色素ペプチドであると推定している[1)]。

この青色色素には青色であるだけでなく、赤色蛍光を示すという特徴がある。蛍光の観点から、固体殻皮の蛍光スペクトルを測定してみると、蛍光極大は上述の赤色ではなく、青緑色領域にあることがわかった。このことは、殻皮が青色色素や黄色色素による反射光だけではなく、同時に青緑色の蛍光を発することによって、鮮やかな緑色に発色していることを示している。抽出物中には上述の青色色素に由来する赤色蛍光だけではなく、複数の青緑色蛍光色素が存在しており、現在、これらの精製・解析を進めている。



1) 川本瑛、宮澤史明、加藤久美子、高嶋美恵、宮崎翔、中田雅也、犀川陽子、日本化学会第 99 回春季年会、SH4-08 (2019).

© The Chemical Society of Japan